

Principios elementales de los

procesos

químicos

Incluye
CD

• **Felder**
• **Rousseau**

3a.
edición

 **LIMUSA WILEY** 

La última edición de este libro ya clásico de estequiometría refleja los cambios experimentados por la ingeniería química en las últimas décadas. En esta nueva edición totalmente revisada y actualizada se consideran las nuevas áreas de aplicación de la ingeniería, como la ingeniería ambiental, la biotecnología y la microelectrónica.

Principios elementales de los procesos químicos presenta una introducción realista, informativa y positiva al ejercicio de la ingeniería química en el ámbito profesional. Es un libro de texto excelente para comprender conceptos fundamentales de ingeniería química, aprender a formular y resolver balances de materia y de energía en los sistemas de procesos químicos, e iniciar a los estudiantes en la resolución de problemas de termodinámica.

Este libro se destaca por:

- La claridad de exposición.
- Los nuevos problemas y estudios de caso tomados de situaciones reales en la industria.
- El uso de nuevas herramientas de cómputo para la solución de problemas.
- Incluye un CD-ROM con material de apoyo para el texto que ofrece una enciclopedia visual del equipo usado en los procesos químicos, una base de datos de propiedades físicas, un programa para la solución de ecuaciones diferenciales y algebraicas, y otras herramientas de apoyo para el estudio de la materia.

ÁREA: QUÍMICA

ISBN 968-18-6169-8



9 789681 861698

e-mail: limusa@noriega.com.mx

www.noriega.com.mx

PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

TABLAS Y FIGURAS SELECTAS

Diversos

Factores para conversión de unidades	Página de enfrente
Pesos y números atómicos	Penúltima guarda
Diagrama psicrométrico (de humedad): unidades SI	385
Diagrama psicrométrico (de humedad): unidades del Sistema Americano de Ingeniería	386
Datos selectos de propiedades físicas (pesos moleculares, gravedades específicas de sólidos y líquidos, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y vaporización, temperatura y presión crítica, calores estándar de formación y combustión)	632-638

Leyes de los gases (relaciones PVT)

La constante de los gases	Penúltima guarda
Condiciones estándar para los gases	194
Factores acéntricos de Pitzer	201
Gráficas de compresibilidad	208-211

Datos de presión de vapor

Diagrama de Cox de las gráficas de presión de vapor	247
Presión de vapor del agua	642-643
Constantes de la ecuación de Antoine	644-645

Datos termodinámicos

Capacidades caloríficas	639-641
Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas	646-647
Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones	648-653
Propiedades del vapor sobrecalentado	654-655
Entalpías específicas de gases selectos: unidades SI	656
Entalpías específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería	656
Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp	657
Calores integrales de solución y mezcla a 25°C	657

Datos para sistemas específicos

Diagrama triangular de fases para agua-acetona-metil isobutil cetona a 25°C	274
Diagrama de entalpia-concentración para $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	399
Diagrama de entalpia-concentración para $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	403

FACTORES PARA CONVERSIÓN DE UNIDADES

Cantidad	Valores equivalentes
Masa	$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 0.001 \text{ tonelada métrica} = 2.20462 \text{ lb}_m = 35.27392 \text{ oz}$ $1 \text{ lb}_m = 16 \text{ oz} = 5 \times 10^{-4} \text{ toneladas} = 453.593 \text{ g} = 0.453593 \text{ kg}$
Longitud	$1 \text{ m} = 100 \text{ cm} = 1000 \text{ mm} = 10^6 \text{ micrones } (\mu\text{m}) = 10^{10} \text{ angstroms } (\text{\AA})$ $= 39.37 \text{ pulgada} = 3.2808 \text{ pie} = 1.0936 \text{ yarda} = 0.0006214 \text{ milla}$ $1 \text{ pie} = 12 \text{ pulgadas} = \frac{1}{3} \text{ yarda} = 0.3048 \text{ m} = 30.48 \text{ cm}$
Volumen	$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} = 10^6 \text{ cm}^3 = 10^6 \text{ mL}$ $= 35.3145 \text{ pie}^3 = 220.83 \text{ galones imperiales} = 264.17 \text{ gal}$ $= 1056.68 \text{ cuarto}$ $1 \text{ pie}^3 = 1728 \text{ pulgada}^3 = 7.4805 \text{ gal} = 0.028317 \text{ m}^3 = 28.317 \text{ L}$ $= 28,317 \text{ cm}^3$
Fuerza	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 105 \text{ dinas} = 10^5 \text{ g} \cdot \text{cm/s}^2 = 0.22481 \text{ lb}_f$ $1 \text{ lb}_f = 32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{pie/s}^2 = 4.4482 \text{ N} = 4.4482 \times 10^5 \text{ dinas}$
Presión	$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 (\text{Pa}) = 101.325 \text{ kPa} = 1.01325 \text{ bar}$ $= 1.01325 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$ $= 760 \text{ mm Hg a } 0^\circ\text{C (torr)} = 10.333 \text{ m H}_2\text{O a } 4^\circ\text{C}$ $= 14.696 \text{ lb}_f/\text{pulgada}^2 (\text{psi}) = 33.9 \text{ pie H}_2\text{O a } 4^\circ\text{C}$ $= 29.921 \text{ pulgada Hg a } 0^\circ\text{C}$
Energía	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 10^7 \text{ ergs} = 10^7 \text{ dina} \cdot \text{cm}$ $= 2.778 \times 10^{-7} \text{ kW} \cdot \text{h} = 0.23901 \text{ cal}$ $= 0.7376 \text{ pie} \cdot \text{lb}_f = 9.486 \times 10^{-4} \text{ Btu}$
Potencia	$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 0.23901 \text{ cal/s} = 0.7376 \text{ pie} \cdot \text{lb}_f/\text{s} = 9.486 \times 10^{-4} \text{ Btu/s}$ $= 1.341 \times 10^{-3} \text{ hp}$

Ejemplo: El factor para convertir gramos en lb_m es $\left(\frac{2.20462 \text{ lb}_m}{1000 \text{ g}} \right)$

PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

Tercera edición

Richard M. Felder

*Departamento de Ingeniería Química
Universidad Estatal de Carolina del Norte
Raleigh, Carolina del Norte*

Ronald W. Rousseau

*Escuela de Ingeniería Química
Instituto de Tecnología de Georgia
Atlanta, Georgia*

 **LIMUSA WILEY** 

Felder, Richard

Principios elementales de los procesos

químicos = Elementary principles of chemical processes / Richard Felder, -- 3a. ed. -- México : Limusa Wiley, 2004.

686 p. : il. ; 20 cm.

ISBN 968-18-6169-8.

Incluye CD.

Rústica.

I. Procesos químicos

I. Ronald W. Rousseau , coaut II. María Teresa Aguilar
Ortega de Sandoval, tr

LC: TP155.7

Dewey: 660.284'4 - dc21

VERSIÓN AUTORIZADA EN ESPAÑOL DE LA OBRA PUBLICADA EN
INGLÉS CON EL TÍTULO:

**ELEMENTARY PRINCIPLES OF CHEMICAL
PROCESSES**

© JOHN WILEY & SONS, INC., NEW YORK, CHICHESTER,
BRISBANE, SINGAPORE, TORONTO AND WEINHEIM.

COLABORADORA EN LA TRADUCCIÓN:

MARÍA TERESA AGUILAR ORTEGA DE SANDOVAL
QUÍMICA POR LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

REVISIÓN:

ENRIQUE ARRIOLA GUEVARA

DOCTOR. PROFESOR INVESTIGADOR DEL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA DEL CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS
EXACTAS E INGENIERÍAS (CUCEI), DE LA UNIVERSIDAD DE
GUADALAJARA, JALISCO, MÉXICO.

LA PRESENTACIÓN Y DISPOSICIÓN EN CONJUNTO DE

**PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LOS
PROCESOS QUÍMICOS**

SON PROPIEDAD DEL EDITOR. NINGUNA PARTE DE ESTA OBRA
PUEDE SER REPRODUCIDA O TRANSMITIDA, MEDIANTE NINGÚN
SISTEMA O MÉTODO, ELECTRÓNICO O MECÁNICO (INCLUYENDO
EL FOTOCOPIADO, LA GRABACIÓN O CUALQUIER SISTEMA DE
RECUPERACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN), SIN
CONSENTIMIENTO POR ESCRITO DEL EDITOR.

DERECHOS RESERVADOS:

© 2004, EDITORIAL LIMUSA, S.A. DE C.V.

GRUPO NORIEGA EDITORES

BALDERAS 95, MÉXICO, D.F.

C.P. 06040

☎ 8503 8050

01(800) 706 9100

✉ 5512 2903

limusa@noriega.com.mx

✱ www.noriega.com.mx

CANIEM Núm. 121

HECHO EN MÉXICO
ISBN 968-18-6169-8

1.3



Dedicatoria

*Dedicamos este libro a nuestros primeros y más importantes maestros,
nuestros padres: Shirley Felder y el finado Robert Felder; y
Dorothy Rousseau e Ivy John Rousseau.*

Acerca de los autores

Richard M. Felder imparte la cátedra Hoechst Celanese de Ingeniería Química en la Universidad Estatal de Carolina del Norte. Es autor y coautor de más de 100 artículos sobre ingeniería de los procesos químicos y la enseñanza en ingeniería; asimismo, ha impartido seminarios, talleres y cursos breves sobre ambos temas en instituciones industriales y de investigación, así como en universidades de Estados Unidos y el extranjero. Desde 1990 es codirector del National Effective Teaching Institute, auspiciado por la American Society for Engineering Education (ASEE). Ha recibido diversos premios por sus contribuciones a la enseñanza en ingeniería, como el Chemical Manufacturers Association National Catalyst Award de 1989, los Wickenden Awards de 1988, 1989 y 1996 por el artículo más destacado del *Journal of Engineering Education* (ASEE), los Corcoran Awards de 1986 y 1993 por el artículo más destacado del *Chemical Engineering Education* (División de Ingeniería Química de la ASEE), y el Carlson Award de 1997 por sus innovaciones en la enseñanza de ingeniería (ASEE). En 1991 fue designado delegado oficial del AIChE, y en 1996 miembro oficial de la ASEE.

Ronald W. Rousseau es catedrático y miembro del consejo directivo de la Escuela de Ingeniería Química del Instituto de Tecnología de Georgia. Ha publicado más de 140 artículos en revistas e informes técnicos y ha ofrecido más de 170 presentaciones sobre sus investigaciones y actividades relacionadas. Su trabajo, tanto de investigación como de enseñanza, está orientado a la tecnología de procesos de separación. En particular, ha investigado la nucleación y el crecimiento de cristales y el papel de estos fenómenos para determinar la calidad de los cristales. La División de Separaciones del American Institute of Chemical Engineers reconoció sus aportaciones otorgándole el Clarence G. Gerhold Award de 1996. El doctor Rousseau es asesor editorial del *AIChE Journal*, miembro del Comité de Publicaciones de *Chemical Engineering Education* y editor asociado del *Journal of Crystal Growth*; asimismo, ha fungido como miembro del Comité de Asesoría Internacional de *Separations Technology*. Ha proporcionado servicios de consultoría a más de 45 organizaciones e impartido más de 130 cursos cortos para la industria. El doctor Rousseau presidió el Consejo de Investigación Química y también es miembro y ha fungido como director del American Institute of Chemical Engineers. Es egresado de la Universidad Estatal de Louisiana, donde tiene un lugar en el Salón de ingenieros distinguidos de esta institución.

Prefacio de la primera edición

El curso de introducción a la estequiometría tiene diversos papeles de importancia dentro del plan de estudios de ingeniería química. En primer lugar, prepara al estudiante para formular y resolver balances de materia y energía de los sistemas de procesos químicos y establece las bases para cursos posteriores de termodinámica, operaciones unitarias, cinética y dinámica de procesos. Todavía más importante, introduce el enfoque de ingeniería para la solución de problemas relacionados con los procesos, el cual consiste en descomponer estos últimos en sus partes, establecer las relaciones entre las variables conocidas y desconocidas, recabar la información necesaria para resolver las incógnitas empleando una combinación de experimentación, conocimiento empírico y aplicación de leyes naturales y, por último, reunir todas las piezas para obtener la respuesta deseada.

Nuestra intención es que la presente obra cumpla todas estas funciones. Más aún, conscientes de que el curso de estequiometría a menudo constituye el primer encuentro real de los estudiantes con la que creen es su profesión elegida, a través de este texto hacemos una introducción realista, informativa y positiva al ejercicio de la ingeniería química.

Iniciamos la obra con un análisis cualitativo de los distintos problemas que enfrentan los ingenieros al abordar diversos procesos aparentemente diferentes y, tras una breve introducción a las técnicas fundamentales de cálculo en ingeniería, desarrollamos de manera sistemática la estructura del análisis de procesos elementales: cuáles son las variables del proceso y cómo se expresan, miden y calculan; las leyes de la naturaleza que rigen el desempeño de los procesos; y las propiedades físicas de los materiales que deben determinarse para diseñar un proceso nuevo o para analizar otro ya existente.

El proceso químico constituye el contexto estructural y motivacional para la presentación de todo el material en este texto. Los conceptos de fisicoquímica a que se hace referencia —por ejemplo, presión de vapor, solubilidad y compresibilidad— se presentan como cantidades cuyo valor es necesario conocer para determinar las variables de proceso o para llevar a cabo los cálculos del balance de materia y/o energía en el mismo. Las técnicas de cálculo como los métodos de ajuste de curvas, obtención de raíces e integración numérica, se consideran dentro del mismo conjunto de conocimientos básicos para el análisis de procesos.

Una característica importante del libro son los estudios de caso de procesos industriales, los cuales ilustran el papel del cálculo de unidades únicas en el análisis de procesos de unidades múltiples. Los estudios de casos se diseñaron para usarlos como proyectos individuales o (de preferencia) de equipos pequeños de estudiantes, una vez que hayan completado el capítulo introductorio sobre balance de materia (capítulo 4). En cada caso se pide al estudiante que elabore el diagrama de flujo de algún proceso de complejidad moderada, basándose en la descripción que se incluye y se le pide que lleve a cabo los cálculos de balance de materia y energía del proceso; además, se formulan preguntas que le harán pensar cuál es la estructura general del proceso y la razón de ésta.

Al conocer los problemas asociados con el caso de estudio, los alumnos tienden a prestar atención al contenido formal del curso para obtener información que les ayude a llegar a las soluciones requeridas. De este modo, el caso de estudio constituye una motivación para el aprendizaje, y al mismo tiempo permite comprender su importancia contextual. Aún más, introduce la disciplina de ingeniería que consiste en partir de un problema amplio y de múltiples facetas y recabar de manera sistemática la diversidad de información y la técnica necesarias para resolverlo.

Al preparar este texto quisimos evitar la pedantería, sin sacrificar por ello el estudio a conciencia de los aspectos básicos y el rigor científico. El estilo de redacción es informal; todas las técnicas de solución se ilustran con ejemplos, y las preguntas breves de “Autoevaluación” —que se emplean de manera tan eficaz en los métodos de autoenseñanza— ayudan a enfocar la atención del estudiante y a reforzar los puntos principales de cada sección. La mayoría de los problemas hace referencia a pro-

cesos reales y contiene datos realistas; están diseñados para que los estudiantes puedan practicar todos los métodos que se analizan a lo largo de cada capítulo; asimismo, ilustran la gama de actividades que abarca la ingeniería química, desde las áreas tradicionales de procesos químicos hasta otros campos como ciencias ambientales, tecnología y biomedicina.

El sistema internacional de unidades se usa ampliamente a lo largo del texto, pero no de manera exclusiva; en los apéndices se incluyen tablas de datos del sistema SI, como las tablas de vapor. La programación de computadoras no se cubre en forma explícita, pero se tratan algunas aplicaciones de éstas en el análisis de procesos y se incluyen diversos problemas que es adecuado resolver mediante computadora.

Agradecemos profundamente las numerosas contribuciones de colegas y amigos que nos ayudaron en la preparación del libro. Sin proceder en un orden específico, expresamos nuestro agradecimiento a los catedráticos David Marsland, de la Universidad Estatal de Carolina del Norte, y a Richard Seagrave, John Stevens y George Burnet, de la Universidad Estatal de Iowa, quienes leyeron el manuscrito y nos hicieron útiles sugerencias para mejorarlo; a Russ O'Dell, quien preparó las soluciones y corrigió un buen número de errores, aun cuando los autores estábamos convencidos de que no quedaba ninguno; a Jim Ferrel, quien nos proporcionó amplio apoyo moral y financiero durante los aparentemente interminables años que tomó la redacción del texto; a Bobbie y Tess, por más cosas de las que es posible resumir aquí; a Kenneth Felder, quien llevó a cabo con gran diligencia el horrible trabajo de cotejar las tablas de datos; a Ron Jr., David, Brett, Elena y Gary por su simple presencia; y a Thurman Poston, el comprometido editor del área de ingeniería, por sus interesantes perspectivas. También agradecemos a los estudiantes que sirvieron de "conejiillos de Indias" durante las etapas de desarrollo del libro y les pedimos disculpas por todos los problemas que de manera involuntaria resolvieron para nosotros; en particular, deseamos hacer un reconocimiento a la *Lost Generation* (Generación Perdida) del otoño de 1973, que corrió con la mala suerte de tener que usar el primer manuscrito de esta obra como libro de texto para el curso.

Agradecemos en particular la ayuda de los doctores James Fair, de la Compañía Monsanto, Norman Kaplan, de la U.S. Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) y Ray E. Harrison, de Westvaco, Inc., quienes revisaron algunos borradores de los casos de estudio y nos propusieron algunos cambios para que las descripciones de los procesos fueran más cercanas a la práctica industrial. En algunos casos y por motivos pedagógicos, optamos por conservar ciertas desviaciones de la práctica; cualquier desviación de este tipo es responsabilidad nuestra y no de nuestros revisores.

Por último, y de manera muy especial, agradecemos la ayuda de Mary Wade, quien sin quejarse y con una gran dosis de buen humor, pasó en limpio una revisión tras otra del manuscrito, hasta que los autores, incapaces de soportar más, declaramos que el libro estaba terminado.

Richard M. Felder

Ronald W. Rousseau

Prefacio de la tercera edición

La presente edición refleja dos cambios notables en los estudios de ingeniería química a partir de 1986: primero, antes de ese año la mayoría de los egresados buscaba trabajo en la industria química y del petróleo, mientras que en la actualidad un número creciente de ellos encuentra ocupación en campos como ingeniería ambiental, biotecnología y microelectrónica. Segundo, en 1986 la programación de computadoras en lenguajes como Fortran y Pascal aún desempeñaba un papel importante dentro del plan de estudios, mientras que ahora la mayor parte de los cursos de computación que se imparten en ingeniería química incluyen hojas de cálculo, paquetes de matemáticas simbólica y numérica, y simuladores de diagramas de flujo.

La presente edición refleja estos patrones de cambio en la carrera de ingeniería química. Los problemas que aparecen al final de los capítulos incluyen temas de bioquímica, biomedicina, depósito de vapores químicos en las capas de silicio de los chips semiconductores, evaluación y control de los niveles de emisión de contaminantes en las descargas de las fábricas, y seguridad en la planta y el laboratorio. Los problemas estructurados requieren el uso de hojas de cálculo y/o de *software* para resolver ecuaciones.

Se introdujeron cambios adicionales a lo largo del texto. Todos los capítulos incluyen guías de estudio en la forma de objetivos de aprendizaje y resúmenes al final del capítulo, además de una lista de nomenclatura y un glosario de términos comunes relacionados con los procesos descritos a lo largo del texto. Ahora se hace un mayor énfasis en el análisis de los grados de libertad al formular soluciones para los problemas de análisis de procesos. Las conversiones de unidades de fuerza (p. ej., de $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ a newtons) se tratan como todas las demás conversiones de unidades. Se añadió el uso del grado de avance de la reacción para analizar los sistemas de proceso reactivo, en vez de confiar de manera casi exclusiva en los balances de las especies atómicas. Se ofrecen instrucciones explícitas para el uso de hojas de cálculo (como la herramienta *goalseek*), a fin de resolver ecuaciones no lineales como la ecuación de estado SRK y balances de energía en reactores adiabáticos. (Sin embargo, se conservan los apéndices de métodos numéricos iterativos como el *regula-falsi* y la regla de Newton para aquellos profesores que deseen incluir el análisis numérico dentro de los temas de estudio.) Se agregó una sección al capítulo 6 sobre la operación unitaria de importancia comercial llamada adsorción. En muchos de los problemas al final del capítulo se pide al estudiante que explique las operaciones de proceso e interprete los resultados de los cálculos; no que simplemente los resuelva.

En esta edición se hace uso de programas de matemáticas simbólicas como Maple® y Mathematica® para resolver los problemas de balance de materia y energía, pero *no* queremos subrayar este cambio. Apreciamos el potencial de tales programas y comprendemos que son útiles para resolver prácticamente cualquier tipo de problema del texto, una vez que se haya derivado el conjunto correcto de ecuaciones. Sin embargo, consideramos que el objetivo central de un primer curso cuantitativo en análisis de procesos químicos debe ser derivar este tipo de ecuaciones en forma sistemática, es decir, elaborar el diagrama de flujo e introducir cuidadosamente todos los datos en él, llevar a cabo un análisis de los grados de libertad y examinar la estructura del proceso para determinar una estrategia eficaz para resolver el problema. Una vez efectuado este análisis previo, resolver las ecuaciones del sistema de manera algebraica o con *software* será simplemente un aspecto de comodidad. En cualquier caso, no consideramos necesario proporcionar indicaciones explícitas sobre el uso del *software* para resolver ecuaciones: los profesores que deseen hacerlo únicamente necesitan agregar la frase: "Usar _____ (*insertar el nombre del software*)", antes de cualquier enunciado de problema que requiera cálculos.

En la actualidad, la mayoría de los estudiantes cuenta con una computadora personal o tiene fácil acceso a la misma; esto permite ofrecer recursos adicionales en la forma de *software* educacional

a profesores y estudiantes. La presente edición incluye un CD que contiene el paquete de software *Interactive Chemical Process Principles* (Principios Interactivos de los Procesos Químicos) creado por Intellipro, Inc. Este paquete contiene tutoriales con instrucciones elaboradas por Richard Felder, una herramienta poderosa —pero accesible para el estudiante— que ayuda a resolver ecuaciones diferenciales y algebraicas, y la *Encyclopedia of Chemical Process Equipment* (Enciclopedia de Equipo para Procesos Químicos), desarrollada por la doctora Susan Montgomery, de la Universidad de Michigan. (En la página xvi se incluye una descripción más detallada de la misma). Además, periódicamente aparecerán actualizaciones del texto y recursos adicionales para apoyar la enseñanza y el proceso de enseñanza y aprendizaje en www.wiley.com/college/engin/epcp.

Agradecemos a numerosos colegas, alumnos y al personal docente los diversos cambios sugeridos y su ayuda en la preparación de esta edición. Expresamos de antemano una disculpa a las personas cuyos nombres hayan sido omitidos, y manifestamos nuestro agradecimiento a David Allen, Tim Anderson, D. F. Bagster, Mort Barlaz, Stanley Barnett, Ken Beatty, Bob Bird, Brice Carnahan, Paul Chan, Paulette Clancy, Bill Conger, Cam Crowe, Max Deibert, Noel de Nevers, Larry Dodd, Chuck Eckert, Larry Erickson, P. T. Eubank, Ken Felder, Arthur Fontijn, Paul Frymier, Gary Gilleskie, Carole Heath, Debbie Kaufman, Paul Kohl, Joe Lemanski, Octave Levenspiel, Pete Ludovice, Susan Montgomery y sus alumnos, Peter Rasmussen, Mary Rezac, Skip Rochefort, Ken Sampson, Aryn Teja y Hank Van Ness por sus sugerencias; a Gary Huvard, Norm Kaplan, Brian Keyes y Jack Winnick por su ayuda en el desarrollo de los estudios de casos; a Philippe Marchal y sus colegas de Intellipro por sus esfuerzos para desarrollar el software suplementario; y a Matt Burke, Swapnil Chhabra, Jun Gao, Linda Holm, Concepción Jiménez-González, Amit Khandelwal, Stephanie Manfredi, Janette Méndez-Santiago, Amy Michel, Dong Niu, Amitabh Sehgal, Jim Semler, Kai Wang, Esther Wilcox, Tao Wu y Jian Zhou por su valiosa ayuda con el manual de soluciones. Agradecemos también el apoyo y la colaboración de Rebecca y Sandra a lo largo de la presente edición. Por último, deseamos dar las gracias a los alumnos que se tomaron la molestia de señalarnos los errores en las ediciones previas y los primeros borradores de esta edición.

Richard M. Felder

Ronald W. Rousseau

Unas palabras al profesor

La organización del presente texto se planeó para proporcionar suficiente flexibilidad en la enseñanza de su contenido a estudiantes de antecedentes diversos, ya sea durante un semestre o dos trimestres. Anticipamos que los cursos semestrales que por tradición constituyen las bases del primer año de ingeniería, abarcarán la mayor parte de los nueve primeros capítulos y quizá un caso de estudio. El curso trimestral puede abarcar del capítulo 1 al 6. Los estudiantes con nociones de análisis dimensional y correlación de datos podrán pasar por alto o ver con rapidez el capítulo 2, y aquellos alumnos cuyos cursos introductorios de química les hayan proporcionado conocimientos detallados sobre las distintas definiciones de las variables de proceso y el uso sistemático de unidades para describir y analizar los procesos químicos, podrán omitir el capítulo 3. El tiempo ahorrado podrá emplearse para abarcar las secciones adicionales de los capítulos 4 a 9, agregar el capítulo 10 sobre balances con ayuda de computadora o el capítulo 11 sobre balances transitorios, o cubrir el material sobre análisis numérico que se incluye en el apéndice.

Una crítica que suele hacerse a los cursos de estequiometría es su énfasis en los métodos de solución rutinarios, lo cual da al estudiante una idea vaga de la gran diversidad de problemas que pueden encontrar los ingenieros en la práctica y de la creatividad necesaria para resolver algunos de ellos. Por desgracia, la mayor parte del trabajo práctico del curso resulta necesaria. Hemos observado que la única manera de que los alumnos aprendan a aplicar el método ingenieril al análisis de procesos es hacer que lo practiquen a menudo, y muchos problemas de fin de capítulo están estructurados para permitir este tipo de práctica. Dentro de cada tema, la complejidad de los problemas aumenta de manera gradual, de modo tal que permite aplicar las técnicas básicas de resolución en el contexto de situaciones cada vez más realistas.

Por otra parte, en esta edición tratamos de incluir diversos problemas de respuesta abierta, encaminados a propiciar la comprensión de conceptos y el pensamiento creativo, los cuales se incluyen en los problemas al final del capítulo bajo el inciso "Ejercicios de creatividad". Instamos a los profesores a asignar problemas de respuesta abierta con regularidad y quizá incluir problemas similares en los exámenes tras proporcionar amplia práctica a través de las tareas. Los problemas pueden presentarse de diversas maneras: como puntos centrales en sesiones de lluvias de ideas en el salón de clases, como parte de las tareas normales o para obtener puntos adicionales, como proyectos individuales o de equipos ofreciendo alguna recompensa (p. ej., puntos adicionales en exámenes posteriores) a las soluciones que resulten más fecundas (cantidad de soluciones), flexibles (variedad de soluciones) y originales (soluciones novedosas o inteligentes). Más que constituir ejercicios de tipo algorítmico, estos problemas permiten ver las posibilidades y el estímulo intelectual que ofrece la ingeniería química. Transmitir esta percepción es, quizá, la tarea más importante que pueda lograrse en un curso introductorio de ingeniería química.

En el prefacio se señalan los aspectos motivacionales de los casos de estudio y la manera en que complementan el contenido formal del texto. Se obtienen beneficios adicionales cuando estas tareas se asignan a equipos, método que los autores usamos de manera regular en nuestras clases. Invariablemente observamos que los equipos inician su trabajo en un estado semianárquico, pero poco a poco logran integrarse conforme transcurren las semanas. Al finalizar el periodo, los alumnos han aprendido a dividirse las tareas de manera adecuada y aprenden unos de otros, porque saben que en el examen se les puede preguntar sobre cualquier aspecto del proyecto, no sólo sobre el que resolvieron personalmente. Por lo general, ésta es la parte del curso que los alumnos indican disfrutar más. También hemos observado que las juntas periódicas entre los equipos y el profesor para discutir los casos de estudio aportan beneficios educativos adicionales a todos los interesados.

Principios interactivos de los procesos químicos

El CD que acompaña a la presente edición contiene diversos recursos para estudiantes y profesores integrados bajo el título *Interactive Chemical Process Principles* (ICPP, Principios Interactivos de los Procesos Químicos). Algunos componentes de los ICPP son herramientas auxiliares de aprendizaje del curso de estequiometría, y otros son herramientas computacionales y de consulta, que sin duda serán de utilidad para el estudio de la ingeniería química. Una o más de estas herramientas pueden aplicarse de manera eficaz en casi cualquier ejemplo y problema del libro.

Esta sección incluye generalidades sobre los ICPP y algunas sugerencias sobre cómo emplearlos de manera eficaz para apoyar el texto. La presente descripción y el prefacio son las únicas partes del libro donde se mencionan. Si se hiciera referencia explícita al CD en todos los sitios en que es aplicable, habría sido necesario incluir referencias en casi todos los ejemplos y problemas al final de los capítulos.

Le recomendamos leer esta breve descripción y después explorar el CD. Si es estudiante, pronto se dará cuenta de cuándo es posible aplicarlo para resolver los problemas; si es profesor, podrá determinar cuándo es útil sugerir su uso en el salón de clases o para resolver las tareas.

Tutoriales para el aprendizaje

ICPP contiene seis tutoriales interactivos, diseñados para que el alumno trabaje con ellos después de estudiar determinados puntos del texto. Cada tutorial incluye descripciones del proceso y plantea preguntas para que el estudiante las responda y reciba la aprobación o una retroalimentación correctiva, para continuar luego con las preguntas adicionales. Además, incluye simulaciones de procesos, de modo que el alumno pueda anticipar cómo responderán los sistemas de proceso al modificar ciertas variables y después explorar de manera experimental los efectos de dichos cambios. La participación activa y la retroalimentación inmediata que se obtienen con estos ejercicios pueden reforzar el aprendizaje de manera significativa.

Una vez que el alumno sea capaz de resolver con éxito el tutorial de principio a fin, podrá confiar en que domina una porción significativa de los temas que abarca éste. En caso de que tenga problemas constantes en alguna parte del tutorial, podrá identificar las deficiencias en su comprensión del material del curso y solicitar ayuda al respecto.

Los tutoriales son los siguientes y pueden completarse en los puntos del curso que se indican:

1. Cálculos básicos de proceso y variables de proceso del sistema (final del capítulo 3).
2. Balance de materia en procesos no reactivos de unidades únicas (final de la sección 4.3).
3. Balance de materia en procesos reactivos de unidades múltiples (final del capítulo 4).
4. Balance de materia en sistemas multifásicos (final del capítulo 6).
5. Balance de materia y energía en procesos no reactivos (final del capítulo 8).
6. Balance de materia y energía en procesos reactivos (final del capítulo 9).

E-Z Solve

Es un programa poderoso y fácil de usar para resolver ecuaciones, diseñado y construido por Intelli-pro Inc., la compañía que produjo ICPP. Puede emplearse para obtener soluciones numéricas de conjuntos de ecuaciones algebraicas lineales y no lineales como los que aparecen en casi todos los

problemas al final de los capítulos 4 a 10. También permite resolver ecuaciones diferenciales normales de los tipos que se incluyen en el capítulo 11. El CD contiene algunos ejemplos de aplicaciones del E-Z Solve a problemas representativos de estequiometría. Este programa es muy conveniente cuando es necesario resolver tres o más ecuaciones algebraicas lineales simultáneas o cualquier cantidad de ecuaciones algebraicas no lineales y ecuaciones diferenciales ordinarias en el problema.

Enciclopedia visual del equipo de ingeniería química

La mayoría de los ejemplos y problemas en el libro hace referencia a partes de equipo que se utilizan de manera común en los procesos químicos, como reactores, cambiadores de calor, columnas de destilación, torres de absorción, cristalizadores, filtros y centrifugas. En algunos casos se incluyen explicaciones breves sobre estas piezas del equipo, y en otros sólo se menciona el nombre. El equipo que incluye la *Enciclopedia visual del equipo de ingeniería química* (*The Visual Encyclopedia of Chemical Engineering Equipment*), creada por la doctora Susan Montgomery, de la Universidad de Michigan, constituye una referencia que podrá consultarse siempre que se mencione algún equipo específico. Esta enciclopedia incluye fotografías, diagramas de corte, películas y animaciones, y explicaciones sobre la manera en que funcionan los diferentes elementos de equipo. Es muy útil consultarla para entender bien las descripciones de los procesos en este texto y mejorar su comprensión sobre la mayoría de las operaciones unitarias que encontrará como estudiante y como profesional de la ingeniería química.

Base de datos de propiedades físicas

Contiene información de fácil acceso sobre valores de peso molecular, gravedad específica, puntos de transición de fase, constantes críticas, entalpías y calores latentes de numerosas especies. Los valores que se encuentran en la base de datos pueden incorporarse fácilmente a los cálculos de proceso mediante el programa E-Z Solve.

Índice de estilos de aprendizaje

Los estudiantes aprenden de maneras distintas. Por ejemplo, algunos de ellos son concretos y prácticos y, por tanto, aprecian las ilustraciones, ejemplos y aplicaciones del material del curso y se sienten incómodos con las presentaciones abstractas de la matemática. Otros prefieren las abstracciones, y los cálculos y ejemplos repetitivos los aburren con facilidad. Algunos aprenden en forma visual y sacan más provecho de ilustraciones y diagramas que de palabras y fórmulas, mientras que otros se benefician más con las explicaciones verbales que con las representaciones visuales. La lista de diferencias es interminable.

El *estilo de aprendizaje* del estudiante es un conjunto de preferencias para asimilar y procesar la información. El **Índice de estilos de aprendizaje** (*Index of Learning Styles, ILS*) es un instrumento que permite a cada alumno evaluar sus preferencias respecto a su estilo de aprendizaje. Sugerimos que al comenzar a explorar el ICPP el alumno complete, primero que nada, el ILS para determinar su perfil de estilo de aprendizaje, y que después lea el material anexo que sugiere las estrategias de estudio que pueden resultarle más efectivas para el curso de estequiometría y otros estudios posteriores.

Nomenclatura

Las variables de la siguiente lista se expresan en unidades SI con fines ilustrativos, pero también pueden expresarse en cualquier tipo de unidad dimensionalmente consistente.

a, b, c, d

C_p [kJ/(mol·K)],

C_v [kJ/(mol·K)]

E_k (kJ), $\dot{E}_k$ (kJ/s)

E_p (kJ), $\dot{E}_p$ (kJ/s)

g (m/s²)

H (kJ), $\dot{H}$ (kJ/s), $\hat{H}$ (kJ/mol)

m, M (kg), $\dot{m}$ (kg/s)

n (mol), $\dot{n}$ (mol/s)

p_A (N/m²)

$p_A^*(T)$ (N/m²)

P (N/m²)

P_c (K)

Q (kJ), $\dot{Q}$ (kJ/s)

R [kJ/(mol·K)]

Constantes arbitrarias o coeficientes de una expresión polinomial para designar capacidad calorífica, como las que aparecen en el apéndice B.2.

Capacidades caloríficas a presión constante y volumen constante, respectivamente.

Energía cinética, velocidad de transporte de la energía cinética en una corriente que fluye.

Energía potencial, velocidad de transporte de la energía potencial en una corriente que fluye.

Constante de aceleración gravitacional, igual a 9.8066 m/s² o 32.174 ft/s² al nivel del mar.

Entalpia de un sistema (H), velocidad de transporte de la entalpia en una corriente de proceso ($\dot{H}$), entalpia específica ($\hat{H}$), todas ellas determinadas en relación con un estado de referencia específico.

Masa (m o M) o velocidad de flujo de masa ($\dot{m}$) de una corriente de proceso o de un componente de la corriente.

Número de moles (n) o velocidad de flujo molar ($\dot{n}$) de una corriente de proceso o de un componente de la corriente.

Presión parcial de la especie A en una mezcla de especies gaseosas, $= y_A P$.

Presión de vapor de la especie A a la temperatura T

Presión total del sistema. A menos que se indique de manera específica lo contrario, se supone que P es la presión absoluta y no la presión manométrica.

Presión crítica. Los valores de esta propiedad se incluyen en la tabla B.1.

Calor total transferido hacia o desde un sistema (Q), velocidad de transferencia de calor al o por el sistema ($\dot{Q}$). Q se define como positivo cuando se transfiere calor al sistema.

Constante de los gases, que se expresa en diferentes unidades en la cara interna de la cubierta delantera del texto.

SCMH, SCLH, SCFH

GE

 $t(s)$ $T(K)$ $T_{mp}, T_{bp}, T_c (K)$ $U (kJ), \dot{U}(kJ/s), \hat{U} (kJ/mol)$ $V (m^3), \dot{V}, \dot{v} (m^3/s), \hat{V}(m^3/mol)$ $W (kJ), \dot{W}_s(kJ/s)$ x, y, z

Letras griegas

 Δ $\Delta \hat{H}_c, \Delta \hat{H}_f (kJ/mol)$ $\Delta \hat{H}_m, \Delta \hat{H}_v (kJ/mol)$

Abreviaturas de metros cúbicos estándar por hora [$m^3(PTE)/h$], litros estándar por hora [$L(TPE)/h$], y pies cúbicos estándar por hora [$ft^3(TPE)/h$], respectivamente: velocidad de flujo volumétrico de una corriente de gas en caso de que la corriente se llevara de su temperatura y presión reales a la presión y temperatura estándar ($0^\circ C$ y 1 atm).

Gravedad específica (también denominada peso específico) o relación entre la densidad de una especie y la densidad de una especie de referencia. Esta abreviatura siempre se emplea para líquidos y sólidos en el presente texto y por lo general se refiere a especies cuyas gravedades específicas se incluyen en la tabla B.1.

Tiempo.

Temperatura.

Temperatura del punto de fusión, temperatura del punto de ebullición y temperatura crítica, respectivamente. Los valores de estas propiedades se incluyen en la tabla B.1.

Energía interna de un sistema (U), velocidad de transporte de la energía interna por una corriente de proceso ($\dot{U}$), energía interna específica ($\hat{U}$), todas en relación con un estado de referencia dado.

Volumen (V) de un fluido o unidad de proceso, velocidad de flujo volumétrico ($\dot{V}$ o $\dot{v}$) de una corriente de proceso, volumen específico ($\hat{V}$) de un material de proceso.

Trabajo que se transfiere hacia o desde el sistema (W), velocidad de transferencia del trabajo de flecha hacia o desde un sistema de proceso continuo ($\dot{W}_s$). W se define como positivo (en este libro) cuando se transfiere trabajo del sistema a los alrededores.

Fracción másica o fracción molar de una especie en una mezcla. (Generalmente se emplean subíndices para identificar la especie.) En los sistemas líquido-vapor, x por lo general representa la fracción en el líquido y y la fracción en el vapor. z también puede representar el factor de compresibilidad de un gas.

En sistemas intermitentes o por lotes (cerrados), ΔX representa la diferencia $X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$, donde X es cualquier propiedad del sistema. En sistemas continuos (abiertos), $\Delta \dot{X}$ denota la diferencia $\dot{X}_{\text{salida}} - \dot{X}_{\text{entrada}}$.

Calores de combustión y de formación, respectivamente. Los valores de estas propiedades a $25^\circ C$ y 1 atmósfera se incluyen en la tabla B.1.

Calores de fusión y vaporización, respectivamente. Los valores de estas propiedades a los puntos de fusión y ebullición normales se incluyen en la tabla B.1.

ν_A

Coeficiente estequiométrico de la especie A en una reacción química, que se define como positivo para los productos y negativo para los reactivos. Para $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, $\nu_{NH_3} = 2$.

 $\xi(\text{mol})$

Grado de avance de la reacción. Cuando $n_{A0}(\text{mol})$ de la especie reactiva A están presentes al inicio en un reactor y transcurrido cierto tiempo hay $n_A(\text{mol})$, entonces el grado de avance de la reacción en ese tiempo es $\xi = (n_{A0} - n_A)/\nu_A$, donde ν_A es el coeficiente estequiométrico de A en la reacción (vea la definición anterior). El valor de ξ es el mismo sin importar el reactivo o producto que se elija como la especie A.

 $\dot{\xi} \text{ (mol/s)}$

Grado de avance de la reacción para un proceso continuo en estado estacionario (régimen permanente). Si $\dot{n}_{A0}(\text{mol/s})$ de la especie reactiva A entra en el reactor y sale $\dot{n}_A(\text{mol/s})$, entonces el grado de avance de la reacción es $\dot{\xi} = (\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A)/\nu_A$, donde ν_A es el coeficiente estequiométrico de A en la reacción. El valor de $\dot{\xi}$ es el mismo, sin importar qué reactivo o producto se elija como especie A.

 $\rho(\text{kg/m}^3)$

Densidad.

Otros símbolos

(p. ej., $\dot{m}$)

Velocidad de flujo; por ejemplo, velocidad de flujo másico.

(p. ej., $\hat{U}$)

Propiedad específica; por ejemplo, energía interna específica.

()

Los paréntesis se emplean para expresar dependencia funcional; por ejemplo, $p^*(T)$ representa una presión de vapor que depende de la temperatura. También se utilizan para encerrar las unidades de las variables; por ejemplo, $m(\text{g})$ denota una masa expresada en gramos. El propósito generalmente se deduce del contexto con facilidad.

Glosario de términos de los procesos químicos

Absorción Proceso en el cual una mezcla de gases entra en contacto con un solvente (disolvente) líquido y uno o varios componentes del gas se disuelven en dicho líquido. En una *columna de absorción* o *torre de absorción* (llamada también simplemente *absorbedor*), el solvente entra por la parte superior de la columna, fluye hacia abajo y emerge por la parte inferior; el gas entra por la parte inferior, fluye hacia arriba (entrando en contacto con el líquido) y sale por la parte superior.

Adiabático Término que se aplica a un proceso en el cual no hay transferencia de calor entre el sistema de proceso y sus alrededores.

Adsorción Proceso en el cual una mezcla gaseosa o líquida entra en contacto con un sólido (el *adsorbente*) y un componente de la mezcla (el *adsorbato*) se adhiere a la superficie del sólido.

Agotamiento (*Stripping*) Proceso en el cual un líquido que contiene un gas disuelto fluye descendiendo por una columna y un gas (gas de agotamiento) asciende por la misma columna en condiciones tales que el gas disuelto sale de la solución y el gas de agotamiento lo arrastra.

Barómetro Dispositivo para medir la presión atmosférica.

Bomba Dispositivo que se emplea para impulsar un líquido o lodo de un lugar a otro, por lo general a lo largo de una tubería.

Caldera Unidad de proceso constituida por una tubería que pasa a través de un horno de combustión. El *agua de alimentación de la caldera* se introduce a la tubería; el calor que se transfiere de los productos calientes de combustión a las paredes de la tubería transforma el agua de alimentación en vapor.

Calibración (de un instrumento para medir una variable de proceso) Procedimiento en el cual se utiliza un instrumento para medir varios valores independientemente conocidos de una variable de proceso, y se traza una *curva de calibración* usando los valores conocidos de la variable contra las lecturas correspondientes en el instrumento. Una vez calibrado el instrumento, las lecturas que se obtienen con él pueden convertirse en forma directa en valores equivalentes de la variable de proceso a partir de la curva de calibración.

Calor Energía que se transfiere entre un sistema y sus alrededores como consecuencia de una diferencia de temperatura. El calor siempre fluye de la temperatura más alta hacia la más baja.

Catalizador Sustancia que aumenta de manera significativa la velocidad de una reacción química, aunque no es reactivo ni producto de la misma.

Columna de lavado Columna de absorción diseñada para eliminar algún componente indeseable de una corriente de gas.

Compresor Dispositivo para aumentar la presión de un gas.

Condensación Proceso en el cual el gas de entrada se enfría, se comprime, o ambas cosas, lo cual provoca que uno o más de los componentes del mismo se licuen. Los gases no condensados y el *condensado* líquido salen del condensador como corrientes separadas.

Cristalización Proceso en el cual se enfría una solución líquida o se evapora un solvente hasta el punto en que se forman cristales sólidos de soluto. Los cristales del *lodo* (suspensión de sólidos en un líquido) que sale del cristalizador pueden separarse del líquido por filtración o en una centrífuga.

Decantador Dispositivo en el cual se separan por gravedad dos fases líquidas, o una fase líquida de una fase sólida.

Destilación Proceso en el cual una mezcla de dos o más especies se alimenta a una columna vertical, la cual contiene ya sea una serie de platos horizontales con espaciado vertical, o un empaque sólido a través del cual puede correr el fluido. Las mezclas líquidas de los componentes de la alimentación fluyen y bajan por la columna, y las mezclas de vapores fluyen y suben por ella. Al entrar en contacto las fases, el vapor se condensa parcialmente y el líquido se vaporiza también de manera parcial. El vapor que fluye hacia arriba se enriquece de manera progresiva con los componentes más volátiles de la alimentación, mientras que el líquido que fluye hacia abajo se enriquece con los compuestos menos volátiles. El vapor que sale por la parte superior de la columna se condensa: parte del condensado se saca como *destilado ligero* y el resto se recircula al reactor como *reflujo*, transformándose en la corriente líquida que fluye hacia el fondo de la columna. Parte del líquido que sale por abajo de la columna se vaporiza, y el vapor se recircula al reactor como *rehervido*, convirtiéndose en la corriente de vapor que sube por la columna, y el líquido residual sale como *destilado pesado*.

Destilado de cabeza (destilado ligero) Producto que sale por la parte superior de una columna de destilación. El destilado ligero es relativamente rico en los componentes más volátiles de la alimentación a la columna.

Energía interna (*U*) Energía total de las moléculas individuales de un sistema (lo contrario de las energías cinética y potencial del sistema como un todo). *U* depende en gran medida de la temperatura, la fase y la estructura molecular, y poco de la presión (es independiente de la presión para los gases ideales). Es

imposible determinar su valor absoluto, de modo que siempre se expresa en relación con el estado de referencia, en el cual se define como cero.

Entalpía (kJ) Propiedad de un sistema que se define como $H = U + PV$, donde U = energía interna, P = presión absoluta y V = volumen del sistema.

Evaporación (vaporización) Proceso en el cual se evapora un líquido puro, una mezcla de líquidos o el solvente de una solución.

Extracción (extracción con líquido) Proceso en el cual una mezcla líquida de dos especies (el *soluto* y el *portador de la alimentación*) se pone en contacto en un mezclador con un tercer líquido (el *solvente*), el cual es inmiscible o casi inmiscible con el portador de la alimentación. Cuando los líquidos entran en contacto, se transfiere soluto del portador de la alimentación al solvente. A continuación, se permite que la mezcla combinada se divida en dos fases, las cuales se separan por gravedad en un decantador.

Factor de compresibilidad $z = PV/nRT$ para un gas. Si $z = 1$, entonces $PV = nRT$ (ecuación de estado de los gases ideales) y se dice que el gas tiene comportamiento ideal.

Filtración Proceso en el cual se hace pasar un *lodo* de partículas sólidas suspendidas en un líquido a través de un medio poroso. La mayor parte del líquido atraviesa el medio (p. ej., un filtro) y constituye el *filtrado*; los sólidos y parte del líquido atrapado son retenidos por el filtro y forman la torta de *filtración*. La filtración también se emplea para separar sólidos o líquidos de gases.

Gas de chimenea Vea Gas de combustión.

Gas de combustión Productos gaseosos que salen de un horno de combustión.

Grados de libertad Cuando se aplica a un proceso general, la diferencia entre el número de variables desconocidas del proceso y el número de ecuaciones que relacionan a dichas variables; el número de variables desconocidas cuyos valores es necesario especificar para poder calcular los valores restantes. Cuando se aplica a un sistema en equilibrio, el número de variables intensivas del sistema cuyos valores es necesario especificar antes de calcular los valores restantes. Los grados de libertad en la segunda acepción se determinan mediante la regla de las fases de Gibbs.

Intercambiador de calor Unidad de proceso a través de la cual corren dos corrientes fluidas a distintas temperaturas en los extremos de una barrera metálica. El vapor que se encuentra a temperatura más alta transfiere calor a través de la barrera hacia la otra corriente.

Membrana Película delgada, sólida o líquida, a través de la cual pueden pasar una o más especies de una corriente de proceso.

Porcentaje por volumen (% v/v) Para mezclas líquidas, el porcentaje del volumen total que ocupa un componente dado; para gases ideales, es igual al porcentaje molar.

Para gases no ideales, el porcentaje por volumen carece de significado físico.

Precipitador Vea Decantador.

Presión crítica, P_c La presión más alta a la cual pueden coexistir las fases de vapor y líquida de una especie.

Presión de vapor Presión a la cual un líquido A puro puede coexistir con su vapor a una temperatura dada. En el presente texto, las presiones de vapor pueden determinarse a partir de las tablas de datos (p. ej., las tablas B.3 y B.5-B.7 para el agua), la ecuación de Antoine (tabla B.4) o el diagrama de Cox (figura 6.1-4).

Producto de fondos (destilado pesado) Producto que sale por la parte inferior de una columna de destilación. Los productos de fondos son ricos en los componentes menos volátiles de la alimentación de la columna.

Punto de burbuja (de una mezcla de líquidos a una presión dada) Temperatura a la cual aparece la primera burbuja de vapor cuando se calienta la mezcla.

Punto de ebullición (a una presión dada) Para especies puras, la temperatura a la cual el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio a la presión dada. Cuando se aplica al calentamiento de una mezcla de líquidos expuestos a un gas a la presión dada, es la temperatura a la cual la mezcla inicia la ebullición.

Punto de rocío (de una mezcla de gases) Temperatura a la cual aparece la primera gotita de líquido cuando la mezcla se enfría a presión constante.

Secado Proceso en el cual se calienta un sólido húmedo o se pone en contacto con una corriente de gas caliente, lo cual provoca que se evapore parte o todo el líquido que humedece al sólido. El vapor y el gas que se desprenden de él emergen como una corriente de salida única, mientras que el sólido y el líquido residual restantes emergen como segunda corriente de salida.

Temperatura crítica, T_c Temperatura más alta a la cual pueden coexistir las fases de vapor y líquida de una especie. La temperatura y la presión críticas —llamadas en conjunto *constantes críticas*— de diversas especies se incluyen en la tabla B.1.

Trabajo Energía que se transfiere entre un sistema y sus alrededores como consecuencia del movimiento en contra de una fuerza restrictiva, de la electricidad o la radiación, o de cualquier otra fuerza impulsora, con excepción de una diferencia de temperatura.

Trabajo de flecha Todo el trabajo que se transfiere entre un sistema continuo y sus alrededores, con excepción del que se realiza por o sobre el fluido de proceso en la entrada y salida del sistema.

Vaporización ultrarrápida Proceso en el cual una alimentación líquida a alta presión se expone de repente a una presión más baja, la cual provoca cierto grado de vaporización. El vapor que se produce es rico en los componentes más volátiles de la alimentación y el líquido residual es rico en los componentes menos volátiles.

Contenido

Prefacio de la primera edición ix

Prefacio de la tercera edición xi

Unas palabras al profesor xiii

Principios interactivos de los procesos químicos xv

Nomenclatura xvii

Glosario de términos de los procesos químicos xxi

PARTE 1 ANÁLISIS DE LOS PROBLEMAS DE INGENIERÍA 1

Capítulo 1 La labor que desempeñan algunos ingenieros químicos 3

Capítulo 2 Introducción a los cálculos de ingeniería 7

- 2.0 Objetivos de aprendizaje 7
- 2.1 Unidades y dimensiones 8
- 2.2 Conversión de unidades 9
- 2.3 Sistemas de unidades 10
- 2.4 Fuerza y peso 12
- 2.5 Cálculos y estimados numéricos 13
- 2.6 Homogeneidad dimensional y cantidades adimensionales 20
- 2.7 Representación y análisis de los datos de proceso 22
- 2.8 Resumen 30
- Problemas 31

Capítulo 3 Procesos y variables de procesos 43

- 3.0 Objetivos de aprendizaje 43
- 3.1 Masa y volumen 44
- 3.2 Velocidad de flujo 46
- 3.3 Composición química 48
- 3.4 Presión 55
- 3.5 Temperatura 61
- 3.6 Resumen 64
- Problemas 66

PARTE 2 BALANCES DE MATERIA 81

Capítulo 4

Fundamentos de los balances de materia 83

- 4.0 Objetivos de aprendizaje 83
- 4.1 Clasificación de los procesos 84
- 4.2 Balances 85
- 4.3 Cálculos de balances de materia 89
- 4.4 Balances en procesos de unidades múltiples 104
- 4.5 Recirculación y derivación (*bypass*) 110
- 4.6 Estequiometría de las reacciones químicas 116
- 4.7 Balances de procesos reactivos 125
- 4.8 Reacciones de combustión 142
- 4.9 Algunas consideraciones adicionales sobre los procesos químicos 151
- 4.10 Resumen 153
- Problemas 155

Capítulo 5

Sistemas unifásicos 187

- 5.0 Objetivos de aprendizaje 188
- 5.1 Densidades de líquidos y sólidos 189
- 5.2 Gases ideales 191
- 5.3 Ecuaciones de estado para gases no ideales 199
- 5.4 Ecuación de estado del factor de compresibilidad 206
- 5.5 Resumen 213
- Problemas 214

Capítulo 6

Sistemas multifásicos 237

- 6.0 Objetivos de aprendizaje 239
- 6.1 Equilibrio de fases en un sistema de un solo componente 240
- 6.2 La regla de las fases de Gibbs 247
- 6.3 Sistemas gas-líquido: un componente condensable 249
- 6.4 Sistemas multicomponentes gas-líquido 255
- 6.5 Soluciones de sólidos en líquidos 264
- 6.6 Equilibrio entre dos fases líquidas 271
- 6.7 Adsorción en superficies sólidas 275
- 6.8 Resumen 278
- Problemas 280

PARTE 3 BALANCES DE ENERGÍA 311

Capítulo 7

Energía y balances de energía 313

- 7.0 Objetivos de aprendizaje 314
- 7.1 Formas de energía: la primera ley de la termodinámica 315
- 7.2 Energías cinética y potencial 317
- 7.3 Balances de energía en sistemas cerrados 318

7.4	Balances de energía en sistemas abiertos en estado estacionario	320
7.5	Tablas de datos termodinámicos	325
7.6	Procedimientos para el balance de energía	329
7.7	Balances de energía mecánica	333
7.8	Resumen	337
	Problemas	340

Capítulo 8

Balances en procesos no reactivos 357

8.0	Objetivos de aprendizaje	357
8.1	Elementos de los cálculos de balance de energía	358
8.2	Cambios de presión a temperatura constante	365
8.3	Cambios de temperatura	366
8.4	Operaciones con cambio de fase	377
8.5	Mezclas y soluciones	395
8.6	Resumen	406
	Problemas	409

Capítulo 9

Balances en procesos reactivos 441

9.0	Objetivos de aprendizaje	442
9.1	Calores de reacción	443
9.2	Medición y cálculo de los calores de reacción: ley de Hess	446
9.3	Reacciones de formación y calores de formación	448
9.4	Calores de combustión	449
9.5	Balances de energía en procesos reactivos	451
9.6	Combustibles y combustión	465
9.7	Resumen	474
	Problemas	476

Capítulo 10

Cálculo de balances con ayuda de la computadora 505

10.0	Objetivos de aprendizaje	505
10.1	Repaso del análisis de grados de libertad	505
10.2	Simulación modular secuencial	512
10.3	Simulación basada en ecuaciones	523
10.4	Paquetes comerciales para simulación de procesos	534
10.5	Consideraciones finales	534
	Problemas	535

Capítulo 11

Balances de procesos transitorios 545

11.0	Objetivos de aprendizaje	545
11.1	La ecuación general de balance... de nuevo	546
11.2	Balances de materia	550
11.3	Balances de energía para procesos no reactivos de una sola fase	556
11.4	Balances transitorios simultáneos	562
11.5	Resumen	565
	Problemas	566

PARTE 4	CASOS DE ESTUDIO 579
Capítulo 12	Producción de cloruro de polivinilo clorado 581 Química de la reacción de cloración del PVC 582 Descripción del proceso 583 Problemas 586
Capítulo 13	Reformación por vapor del gas natural y síntesis subsecuente de metanol 593 Descripción del proceso 594 Problemas 597
Capítulo 14	Uso del lodo de piedra caliza en el lavado para separar el dióxido de azufre de los gases de combustión en plantas de energía 605 Descripción del proceso 606 Problemas 608
Apéndice A	Técnicas computacionales 611 A.1 El método de los mínimos cuadrados 611 A.2 Solución iterativa de ecuaciones algebraicas no lineales 614 A.3 Integración numérica 626
Apéndice B	Tablas de propiedades físicas 631 B.1 Datos selectos de propiedades físicas 632 B.2 Capacidades caloríficas 639 B.3 Presión de vapor del agua 642 B.4 Constantes de la ecuación de Antoine 644 B.5 Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas 646 B.6 Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones 648 B.7 Propiedades del vapor sobrecalentado 654 B.8 Entalpías específicas de gases selectos: unidades SI 656 B.9 Entalpías específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería 656 B.10 Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp 657 B.11 Calores integrales de solución y mezcla a 25°C 657
	Respuestas a las autoevaluaciones 659
	Respuestas a problemas seleccionados 669
	Índice 673

La labor que desempeñan
algunos ingenieros químicos

Parte uno

Análisis de los problemas de ingeniería

La labor que desempeñan algunos ingenieros químicos

En el pasado mes de mayo, los estudiantes del último año de ingeniería química de cierta universidad importante presentaron su examen final, asistieron a la ceremonia de graduación, lanzaron sus togas y birretes al aire, disfrutaron la fiesta de fin de cursos, se despidieron unos de otros prometiendo con sinceridad mantenerse en contacto, y tomaron direcciones muy diversas, tanto geográficas como profesionales.

Dado que usted compró este libro, es probable que piense seguir los pasos de esos graduados, se preparará para convertirse en ingeniero químico y quizá pasará los próximos 40 años aplicando en su trabajo lo que aprendió en la escuela. No obstante, podemos afirmar con bastante seguridad que, lo mismo que la mayoría de las personas en su posición, tiene una idea limitada de lo que es la ingeniería química o de lo que hacen los ingenieros químicos. Por tanto, una manera lógica de comenzar este libro sería dar una definición de la ingeniería química.

Por desgracia, no hay una definición universal aceptada de lo que es la ingeniería química y casi cualquier trabajo especializado que pueda imaginar es realizado en alguna parte por personas con formación de ingenieros químicos. En consecuencia, dejaremos a un lado la idea de formular una definición simple y, en vez de ello, observaremos más de cerca lo que hicieron esos jóvenes justo después de su graduación o tras unas vacaciones bien merecidas. Analice los siguientes ejemplos y decida si alguno presenta el tipo de carrera que podría seguir y disfrutar.

- Cerca del 45% de los estudiantes entraron a trabajar en importantes empresas fabricantes de productos químicos y petroquímicos, de pulpa y papel, plásticos y de otros materiales, o bien en compañías textiles.
- Otro 35% entró a trabajar en agencias gubernamentales y compañías de diseño y consultoría (muchas de ellas especializadas en regulación ambiental y control de la contaminación), y en compañías de campos como la microelectrónica y biotecnología, las cuales, por tradición, no se asocian con la ingeniería química.
- Casi 10% de los graduados entró directamente a estudiar algún posgrado de ingeniería química. Los candidatos a la maestría realizarán estudios avanzados en áreas tradicionales de la ingeniería química (termodinámica, análisis y diseño de reactores químicos, dinámica de fluidos, transferencia de masa y calor, y diseño y control de procesos químicos). La mayoría se graduará (en unos dos años) y obtendrá empleo en el diseño de sistemas de proceso o en control y desarrollo de productos. Los candidatos al doctorado realizarán estudios avanzados y trabajarán en proyectos importantes de investigación, y en cuatro o cinco años se graduará la mayoría y se dedicará a la investigación y el desarrollo industrial o se unirá al personal académico de alguna universidad.
- El 10% restante de los egresados optó por realizar estudios de posgrado en áreas ajenas a la ingeniería química, como medicina, leyes y negocios.
- Varios graduados comenzaron a trabajar para compañías que fabricaban productos químicos especializados —fármacos, pinturas y tintes, cosméticos, etcétera—. En épocas anteriores, estas compañías contrataban químicos para que diseñaran y supervisaran sus procesos de producción, pero en las últimas décadas descubrieron que para seguir siendo competitivas debían prestar atención a cosas como la eficiencia del mezclado, la transferencia de calor, el control automático de la temperatura y el

nivel de líquidos, control estadístico de calidad y control de emisiones contaminantes. También se dieron cuenta de que los ingenieros químicos reciben capacitación y tienen conocimientos en estas áreas, mientras que los químicos no. A partir de entonces, estas industrias se transformaron en un mercado de trabajo cada vez más importante para los ingenieros químicos.

- Otros entraron a trabajar en compañías que fabrican circuitos semiconductores integrados. Un paso crítico en la producción, por ejemplo, de chips de computadora es recubrir pequeñas obleas de silicio con capas muy delgadas y uniformes de materiales semiconductores que contienen silicio. La técnica que se emplea en este proceso es el *depósito de vapores químicos*, en el cual se forma el material de recubrimiento a través de una reacción en fase gaseosa y después se deposita sobre la superficie de la oblea. Es probable que los jóvenes que elijan este campo deban identificar las reacciones que pueden emplearse para producir las películas deseadas, determinar las mejores condiciones para llevar a cabo las reacciones, diseñar los reactores y continuar mejorando su funcionamiento.
- Otros tomaron cursos optativos en bioquímica y microbiología y obtuvieron trabajo en compañías de biotecnología pequeñas, pero de rápida expansión. Un egresado se dedicó al diseño de procesos de producción farmacéutica que incluyen *enzimas inmovilizadas*, productos biológicos que permiten que determinadas reacciones se realicen con una rapidez mayor en varios órdenes de magnitud a la que alcanzarían en ausencia de las enzimas. Otros más se dedicaron a procesos de *ingeniería genética*, en los cuales se sintetiza y usa el DNA recombinante para producir valiosas proteínas y diversos compuestos medicinales y agrícolas que sería difícil obtener por otros métodos.
- Algunos entraron a compañías que fabrican *polímeros* (plásticos). Uno trabaja en el desarrollo de membranas para desalinizar el agua de mar (el agua dulce las atraviesa, pero retienen la sal) y para separar gases (permiten el paso del hidrógeno e impiden el de los hidrocarburos, o viceversa); otro desarrolla membranas que se emplearán en riñones artificiales de tubos huecos (en ellos, la sangre sale del cuerpo del paciente a través de tubos de paredes delgadas; los desechos metabólicos sanguíneos atraviesan las paredes del tubo, pero las proteínas y otras sustancias importantes para el organismo permanecen en la sangre; después, la sangre purificada se regresa al cuerpo).
- Cuatro de los egresados ingresaron a la escuela de medicina. (En Estados Unidos, los graduados en ingeniería química que toman diversas optativas de ciencias biológicas tienen amplias probabilidades de ser admitidos en la escuela de medicina.) Uno se inscribió en la escuela de leyes y tres se inscribieron en una maestría en Administración de Empresas y es probable que después de graduarse se dediquen a la administración en industrias relacionadas con el campo químico.
- Una de las egresadas se unió al Cuerpo de Paz por dos años para trabajar en África Occidental ayudando a las comunidades locales a desarrollar sistemas sanitarios para el desecho de desperdicios y enseñando ciencias e inglés en una escuela rural. Cuando regrese realizará su posdoctorado, se unirá al personal docente de ingeniería química, escribirá un libro sobre aplicaciones ambientales bien fundamentado en los principios de ingeniería química, ascenderá con rapidez entre las filas docentes hasta ser nombrada profesora titular, renunciará diez años después con el fin de postularse para un puesto en el Senado de Estados Unidos, será reelegida en dos ocasiones, y luego será directora de una fundación privada importante y con mucho éxito dedicada a mejorar la educación en comunidades con carencias económicas. Atribuirá sus éxitos profesionales a la capacidad para resolver problemas adquirida durante su formación como ingeniera química.
- En diversos momentos de su desarrollo profesional, algunos de los graduados trabajarán en laboratorios de química, bioquímica, biomedicina o ciencias de materiales, realizando ingeniería de investigación y desarrollo o control de calidad; en terminales de computación diseñando procesos y productos y sistemas de control en ubicaciones de campo, como gerentes de construcción y arranque de plantas manufactureras; en producción, supervisando y mejorando las operaciones, y resolviendo problemas; como agentes viajeros, llevando a cabo ventas y servicios técnicos; en oficinas ejecutivas realizando funciones administrativas; en dependencias gubernamentales responsables de la salud y la seguridad ambiental y ocupacional; en hospitales y clínicas, practicando medicina o ingeniería biomédica; en oficinas legales especializadas en patentes relacionadas con procesos químicos; y en salones de clase, preparando a las nuevas generaciones de estudiantes de ingeniería química.

Inclusive los egresados de ingeniería química que se dedican a los procesos tradicionales de manufactura química terminan llevando a cabo tareas muy amplias y diversas. A continuación daremos otro

ejemplo que ayudará al lector a considerar si los problemas descritos constituyen el tipo de retos que le agradaría enfrentar y resolver.

EJEMPLO 1

Un químico de la división de desarrollo e investigación de una compañía descubrió que al mezclar dos reactivos en determinada proporción y temperatura elevada, obtiene un producto de un valor mucho mayor que el de los reactivos. La compañía considera la fabricación del producto empleando un proceso basado en dicha reacción. Ahora el asunto se convierte en un problema de ingeniería o, de manera más precisa, en cientos de problemas de ingeniería.

1. ¿Qué tipo de reactor deben emplear? ¿Un tubo largo? ¿Un tanque grande? ¿Varios tanques pequeños? ¿Un tubo de ensayo gigantesco? ¿Qué tan grande? ¿De qué material? ¿Será necesario calentarlo? En caso afirmativo, ¿a qué temperatura y cuánto tiempo? ¿Con un calentador eléctrico en el interior del reactor o fuera de él? ¿Haciendo pasar un fluido caliente a través de un serpentín de calentamiento en el interior del reactor? ¿Calentando los reactivos antes de introducirlos al reactor? ¿Aportará la reacción su propio calor, de manera que sólo se requiera calentamiento en la etapa inicial? Si es así, ¿será posible que el reactor se salga de control y llegue a explotar? ¿Deben aplicarse medidas de control para evitar esto? ¿De qué tipo?
2. ¿Dónde se obtendrán los reactivos? ¿Será mejor comprarlos o fabricarlos? ¿En qué proporción se alimentarán al reactor?
3. ¿Convendrá vender como tal el efluente del reactor, mismo que contiene el producto y los reactivos no consumidos, o será mejor separar el producto de los reactivos y recircular estos últimos? Si es deseable una separación, ¿cómo podría llevarse a cabo? ¿Calentando la mezcla y retirando y condensando el vapor, el cual tendrá una mayor concentración de las sustancias más volátiles que la mezcla original? ¿Añadiendo otra sustancia que extraiga el producto y sea inmiscible con los reactivos, para después separar ambas fases en forma mecánica? Si todos los materiales del proceso son gases a la temperatura de reacción, ¿se podrá enfriar la mezcla a una temperatura a la cual se condense el producto pero no los reactivos, o viceversa? En caso de que sean líquidos, ¿se podrá enfriar la mezcla a una temperatura a la cual cristalice el producto? Si se elige alguna de estas alternativas, ¿qué tipo de equipo se requerirá? ¿De qué dimensiones? ¿Qué material será necesario? ¿Cuáles serán los requisitos de calentamiento o enfriamiento? ¿Se necesitan controles para mantener la operación del proceso dentro de límites bien definidos? ¿Qué tipo de controles? ¿Deberán ser manuales o automáticos?
4. ¿Cómo se desplazarán las corrientes de reactivos y productos y los equipos de calentamiento, enfriamiento y separación requeridos por el proceso, hasta y desde el reactor? ¿Quizá por gravedad, partiendo de un tanque de alimentación elevado? ¿Con bombas, sopladores, compresoras o bandas de transmisión? ¿De qué tipo? ¿Cuáles serán sus dimensiones? ¿Cuál el material de las tuberías?
5. ¿Se sabe lo suficiente con respecto al sistema de reacción como para responder a todas estas preguntas, o será necesario llevar a cabo estudios de laboratorio adicionales? ¿Qué tipo de estudios? ¿Podrán emplearse de manera directa los datos de laboratorio para diseñar la planta industrial, o será preciso construir primero una planta piloto más pequeña para probar el diseño? ¿Qué tan pequeña?
6. ¿Qué podría salir mal durante el proceso y qué se podría hacer si y cuando esto ocurriera?
7. ¿Genera productos de desecho el proceso? ¿En qué cantidades? ¿Son potencialmente dañinos si se liberan al medio sin tratar? En caso afirmativo, ¿qué daños provocarán? ¿Qué se debe hacer para reducir los riesgos de contaminación? ¿Dar tratamiento químico a los desechos? ¿Se podrán envasar los desechos sólidos y líquidos en contenedores, sellarlos y lanzarlos al mar? ¿Se podrán dispersar los gases en la atmósfera con una chimenea alta? ¿Será posible precipitar los sólidos de los gases de combustión por un método electrostático?
8. ¿Qué partes del proceso podrán automatizarse y cómo se hará la automatización?
9. ¿Cuánto costará todo esto? ¿A qué precio podrá venderse el producto, y a quién? ¿Qué utilidades dejará el proceso cada año? ¿Vale la pena llevarlo a cabo? Si es así, ¿dónde convendría construir la planta?
10. Una vez construida la planta, ¿qué procedimiento deberá seguirse para el arranque de la misma?

11. Transcurridos seis meses del arranque de la planta, ¿por qué el producto no es igual al que se obtenía en el laboratorio? ¿Es una falla del equipo, o se modificaron las condiciones en alguna parte entre el proceso de laboratorio y el industrial? ¿Cómo investigarlo? ¿Cómo se puede corregir el problema? ¿Será necesario detener la operación para hacer las modificaciones?
 12. El hecho de que se hayan producido tres explosiones y cuatro incendios en un lapso de seis meses en el reactor, ¿es significativo o una serie de coincidencias? En cualquier caso, ¿cómo evitar que vuelva a ocurrir?
 13. Diversas cosas salen mal en la operación de proceso, ¿por qué no se tuvieron en cuenta en la lista de posibles problemas? ¿Qué se puede hacer al respecto?
 14. Cuando el proceso por fin comienza a funcionar a la perfección, se recibe la orden de modificar las especificaciones del producto, ¿cómo podrá hacerse esto sin rediseñar todo el proceso? ¿Por qué no se pensó en esto antes de construir la planta?
-

Evidentemente los diferentes trabajos y tareas descritos en este capítulo son demasiado diversos como para incluirlos en una misma categoría. Abarcan disciplinas como física, química, ciencias biológicas y ambientales, medicina, matemáticas aplicadas, estadística, ciencias de la computación, economía, ciencias de la administración y la información, investigación, diseño, construcción, ventas y servicio, supervisión de la producción y administración de negocios. Lo único que tienen en común es que los ingenieros químicos pueden realizarlas todas. Algunos de los conocimientos específicos necesarios para llevar a cabo estas tareas se adquirirán más adelante en el programa de estudios de ingeniería química, unos cuantos están contenidos en este libro, y la mayoría serán adquiridos después de la graduación. Sin embargo, se han desarrollado métodos fundamentales, independientes del problema específico bajo consideración, para determinar y atacar los problemas técnicos. Este libro describe algunas de estas técnicas y cuándo aplicarlas.

Introducción a los cálculos de ingeniería

El capítulo 1 esboza la gama de problemas que abarca la ingeniería química, tanto en las áreas tradicionales de procesos químicos como en campos relativamente nuevos, por ejemplo: ciencias e ingeniería del medio ambiente, bioingeniería y manufactura de semiconductores. Son evidentes las diferencias entre los sistemas que se mencionaron en ese capítulo: procesos de manufactura química, laboratorios de ingeniería genética, instalaciones para el control de la contaminación y otros. En este libro analizamos sus semejanzas.

Una de ellas es que todos los sistemas descritos se refieren a los **procesos** diseñados para transformar la materia prima en los productos deseados. Muchos de los problemas que surgen en relación con el diseño de nuevos procesos o el análisis de procesos ya existentes son de un tipo determinado: dadas las cantidades y las propiedades de la materia prima, calcule las cantidades y las propiedades de los productos o viceversa.

El objetivo del libro es presentar un método sistemático para resolver problemas de este tipo. Este capítulo describe las técnicas fundamentales para expresar los valores de las variables del sistema, y plantear y resolver las ecuaciones que relacionan a dichas variables. El capítulo 3 trata sobre las variables de interés especial para el análisis de procesos —temperaturas, presiones, composiciones químicas y proporciones o velocidades de flujo de las corrientes de proceso— y describe cómo se definen, calculan y, en algunos casos, cómo se miden. Las partes dos y tres del libro hablan sobre las leyes de conservación de la masa y la energía, las cuales relacionan las entradas y salidas de los sistemas de manufactura, las plantas de energía y el cuerpo humano. Las leyes de la naturaleza constituyen la estructura fundamental de todo diseño y análisis de procesos; del mismo modo, las técnicas que presentamos en este capítulo son básicas para la aplicación de dichas leyes.

2.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Transformar, mediante las tablas de factores de conversión, una cantidad expresada en un conjunto de unidades en su equivalente en otras unidades dimensionalmente consistentes. [Por ejemplo, convertir un flujo térmico de $235 \text{ kJ/(m}^2 \cdot \text{s)}$ a su equivalente en $\text{Btu/(ft}^2 \cdot \text{h)}$.]
- Identificar las unidades que se emplean de manera común para expresar la masa y el peso en los sistemas SI, CGS y Unidades Americanas de Ingeniería. Calcular pesos a partir de masas dadas, en unidades naturales (p. ej., $\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$ o $\text{lb}_m \cdot \text{ft/s}^2$), o en unidades definidas (N , lb_f).
- Identificar el número de cifras significativas en un valor dado, expresado en notación decimal o científica, e indicar la precisión con la cual se conoce un valor con base en sus cifras significativas. Determinar el número correcto de cifras significativas en el resultado de una serie de operaciones aritméticas (suma, resta, multiplicación y división).
- Validar la solución de un problema cuantitativo aplicando sustitución retrospectiva, estimando el orden de magnitud y probando si la respuesta es lógica.

- Calcular, dado un conjunto de valores medidos, la media, el rango, la varianza y la desviación estándar de la muestra. Explicar en sus propias palabras lo que significa cada una de las cantidades calculadas y por qué es importante.
- Explicar el concepto de homogeneidad dimensional de las ecuaciones. Dadas las unidades de algunos términos de una ecuación, emplear este concepto para asignar unidades a otros términos.
- Emplear, dados los datos tabulados para dos variables (x y y), una interpolación lineal entre dos datos puntuales para estimar el valor de una variable para un valor determinado de la otra variable. Elaborar una gráfica de y contra x , y usarla para ilustrar cómo y cuándo la interpolación lineal puede ocasionar errores significativos en los valores estimados.
- Derivar, dados dos puntos sobre una gráfica lineal de y contra x , la expresión para $y(x)$. Ajustar una línea recta por inspección visual de acuerdo con los datos tabulados para x y y .
- Indicar, dada una expresión de dos parámetros que relacione dos variables [p. ej., $y = a \sin(2x) + b$ o $P = 1/(aQ^3 + b)$ y dos parámetros ajustables (a y b), qué variables sería necesario graficar en cada eje para obtener una línea recta. Dados los datos para x y y , generar una gráfica y estimar los parámetros a y b .
- Indicar, dada una ley de potencias o una expresión exponencial que incluya dos variables (p. ej., $y = ax^b$ o $k = ae^{b/T}$), qué variable habría que graficar en cada eje de coordenadas rectangulares, semi-logarítmicas o logarítmicas para generar una línea recta. Determinar, dada una gráfica lineal que incluya dos variables en cualquiera de los tres tipos de ejes y dos puntos en la línea, la expresión que relaciona las dos variables y los valores de los dos parámetros.

2.1 UNIDADES Y DIMENSIONES

Una cantidad que se mide o se cuenta tiene un **valor numérico** (2.47) y una **unidad** (sin importar qué cosa sea esa cantidad 2.47). Es útil, en la mayoría de los cálculos de ingeniería —y es algo fundamental en muchos de ellos— escribir tanto el valor como la unidad de cada cantidad que aparezca en una ecuación:

$$2 \text{ metros}, \quad \frac{1}{3} \text{ segundo}, \quad 4.29 \text{ kilogramos}, \quad 5 \text{ anillos de oro}$$

Una **dimensión** es aquella propiedad que puede medirse, por ejemplo: longitud, tiempo, masa o temperatura; o calcularse multiplicando o dividiendo otras dimensiones, como longitud/tiempo (velocidad), longitud³ (volumen) o masa/longitud³ (densidad). Las unidades medibles (a diferencia de las unidades contables) son valores específicos de dimensiones definidas por convención, costumbre o ley, por ejemplo, como gramos para la masa, segundos para el tiempo, y centímetros o pies para la longitud.

Las unidades pueden tratarse como variables algebraicas al sumar, restar, multiplicar o dividir cantidades. *Los valores numéricos de dos cantidades pueden sumarse o restarse sólo si sus unidades son iguales.*

$$3 \text{ cm} - 1 \text{ cm} = 2 \text{ cm} \quad (3x - x = 2x)$$

pero

$$3 \text{ cm} - 1 \text{ mm (o 1 s)} = ? \quad (3x - y = ?)$$

Por otra parte, *los valores numéricos y sus unidades correspondientes siempre pueden combinarse al multiplicar o dividir.*

$$3 \text{ N} \times 4 \text{ m} = 12 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$\frac{5.0 \text{ km}}{2.0 \text{ h}} = 2.5 \text{ km/h}$$

$$7.0 \frac{\text{km}}{\text{h}} \times 4 \text{ h} = 28 \text{ km}$$

$$3 \text{ m} \times 4 \text{ m} = 12 \text{ m}^2$$

$$6 \text{ cm} \times 5 \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 30 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\frac{6g}{2g} = 3 \quad (3 \text{ es una cantidad adimensional})$$

$$\left(5.0 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\right) \left/ \left(0.20 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \right. = 25 \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{Convénzase por sí mismo})$$

2.2 CONVERSIÓN DE UNIDADES

Una cantidad medida puede expresarse en términos de cualquier unidad que tenga la dimensión adecuada. Por ejemplo, una velocidad dada puede expresarse en ft/s, millas/h, cm/año o cualquier relación de una unidad de longitud con una unidad de tiempo. Desde luego, el valor numérico de la velocidad dependerá de las unidades que se elijan.

La equivalencia entre dos expresiones de la misma cantidad puede definirse en términos de una proporción:

$$\frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \quad (1 \text{ centímetro por } 10 \text{ milímetros}) \quad (2.2-1)$$

$$\frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} \quad (10 \text{ milímetros por centímetro}) \quad (2.2-2)$$

$$\left[\frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}}\right]^2 = \frac{100 \text{ mm}^2}{1 \text{ cm}^2} \quad (2.2-3)$$

Las relaciones que tienen la forma de las ecuaciones 2.2-1, 2.2-2 y 2.2-3 se denominan **factores de conversión**.

Para convertir una cantidad expresada en términos de una unidad a su equivalente en términos de otra unidad, se multiplica la cantidad dada por el factor de conversión (unidad nueva/unidad anterior). Por ejemplo, para convertir 36 mg a su equivalente en gramos, se escribe

$$(36 \text{ mg}) \times \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) = 0.036 \text{ g} \quad (2.2-4)$$

(Observe cómo se cancelan las unidades anteriores y queda la unidad deseada.) Otra alternativa para escribir esta ecuación es usar una línea vertical en vez del símbolo de multiplicación:

$$\frac{36 \text{ mg}}{1} \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right. = 0.036 \text{ g}$$

Escribir las unidades en los cálculos de este tipo constituye la mejor manera de evitar el error común de multiplicar cuando se desea dividir o viceversa. En el ejemplo dado, se sabe que el resultado es correcto porque los miligramos se cancelan y sólo quedan gramos del lado izquierdo, mientras que el resultado

$$\frac{36 \text{ mg}}{1} \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right. = 36\,000 \text{ mg}^2/\text{g}$$

evidentemente es incorrecto. (De manera más precisa, no es aquéllo que se desea calcular.)

Quando se tiene una cantidad con unidades compuestas [p. ej., millas/h, cal/(g·°C)], y se desea transformarla a su equivalente en términos de otro conjunto de unidades, se plantea una **ecuación dimensional**: se escribe la cantidad dada y sus unidades a la izquierda, se escriben las unidades de los factores de conversión para cancelar las unidades anteriores y reemplazarlas con las deseadas, se anotan los valores de los factores de conversión, y se lleva a cabo la operación indicada para obtener el valor deseado. (Vea el ejemplo 2.2-1.)

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es un factor de conversión?
2. ¿Cuál es el factor de conversión para s/min (s = segundo)?
3. ¿Cuál es el factor de conversión para min²/s²? (Vea la ecuación 2.2-3).
4. ¿Cuál es el factor de conversión para m³/cm³?

EJEMPLO 2.2-1**Conversión de unidades****SOLUCIÓN**

Convierta una aceleración de 1 cm/s^2 a su equivalente en km/año^2 .

$$\frac{1 \text{ cm}}{\text{s}^2} \left| \frac{3600^2 \text{ s}^2}{1^2 \text{ h}^2} \right| \left| \frac{24^2 \text{ h}^2}{1^2 \text{ día}^2} \right| \left| \frac{365^2 \text{ día}^2}{1^2 \text{ año}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ m}}{10^2 \text{ cm}} \right| \left| \frac{1 \text{ km}}{10^3 \text{ m}} \right|$$

$$= \frac{(3600 \times 24 \times 365)^2}{10^2 \times 10^3} \frac{\text{km}}{\text{año}^2} = \boxed{9.95 \times 10^9 \text{ km/año}^2}$$

Este ejemplo ilustra el principio de que, al elevar una cantidad (en particular, un factor de conversión) a una potencia, sus unidades también se elevan a la misma potencia. Por lo tanto, el factor de conversión para $\text{h}^2/\text{día}^2$ es el cuadrado del factor para h/día :

$$\left(\frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \right)^2 = 24^2 \frac{\text{h}^2}{\text{día}^2}$$

2.3 SISTEMAS DE UNIDADES

Un sistema de unidades tiene los siguientes componentes:

1. **Unidades fundamentales** para masa, longitud, tiempo, temperatura, corriente eléctrica e intensidad luminosa.
2. **Unidades múltiplo**, que se definen como múltiplos o fracciones de las unidades fundamentales; por ejemplo, minutos, horas, milisegundos, que se definen en términos de la unidad fundamental: el segundo. Los múltiplos de las unidades se definen por conveniencia más que por necesidad: sencillamente, es más práctico hacer referencia a 3 años que a 94 608 000 s.
3. **Unidades derivadas**, que se obtienen de alguna de las siguientes maneras:
 - (a) Multiplicando y dividiendo las unidades fundamentales o sus múltiplos (cm^2 , ft/min , $\text{kg}\cdot\text{m/s}^2$, etcétera). Las unidades derivadas de este tipo se denominan **unidades compuestas**.
 - (b) Como equivalentes definidos de unidades compuestas (p. ej., $1 \text{ erg} \equiv (1 \text{ g}\cdot\text{cm/s}^2)$, $1 \text{ lb}_f \equiv 32.174 \text{ lb}_m\cdot\text{ft/s}^2$).

El “Système Internationale d’Unités”, cuyas siglas son **SI**, ha ganado amplia aceptación en las comunidades científica y de ingeniería. Dos de las unidades SI fundamentales —el ampere para la corriente eléctrica y la candela para la intensidad luminosa— no se mencionarán en este libro. Una tercera, los kelvin para la temperatura, se analiza más adelante. Las otras son: el metro (m) para la longitud, el kilogramo (kg) para la masa, y el segundo (s) para el tiempo.

El SI emplea prefijos para indicar potencias de 10. Los prefijos más comunes y sus abreviaturas son mega (M) para 10^6 (1 megawatt = $1 \text{ MW} = 10^6 \text{ watts}$), kilo (k) para 10^3 , centi (c) para 10^{-2} , mili (m) para 10^{-3} , micro (μ) para 10^{-6} y nano (n) para 10^{-9} . Los factores de conversión entre, digamos, centímetros y metros son, por tanto, 10^{-2} m/cm y 10^2 cm/m . La tabla 2.3-1 resume las principales unidades SI y sus prefijos.

El **sistema CGS** es casi idéntico al SI; la principal diferencia es que en él se emplean gramos (g) y centímetros (cm), en lugar del kilogramo y el metro, como unidades fundamentales de masa y longitud. La tabla 2.3-1 muestra las principales unidades del sistema CGS.

Las unidades fundamentales del **sistema americano de ingeniería** son el pie (ft) para la longitud, la libra-masa (lb_m) para la masa y el segundo (s) para el tiempo. Este sistema plantea dos dificultades importantes: la primera son sus factores de conversión (p. ej., $1 \text{ ft}/12 \text{ in}$), los cuales, a diferencia de aquellos de los sistemas métricos, no son múltiplos de 10; la segunda se refiere a la unidad de fuerza y se discute en la siguiente sección.

Los factores para convertir de un sistema de unidades a otro se pueden determinar a partir de las razones que aparecen en la tabla de la cara interna de la cubierta delantera de este libro. En las páginas 1-4 a 1-20 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*¹ encontrará una tabla más amplia de factores de conversión.

¹R. H. Perry y D. W. Green, compiladores, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

Tabla 2.3-1 Unidades SI y CGS

<i>Unidades fundamentales</i>			
Cantidad	Unidad	Símbolo	
Longitud	metro (SI)	m	
	centímetro (CGS)	cm	
Masa	kilogramo (SI)	kg	
	gramo (CGS)	g	
Moles	gramo-mol	mol o g-mol	
Tiempo	segundo	s	
Temperatura	Kelvin	K	
Corriente eléctrica	ampere	A	
Intensidad luminosa	candela	cd	

D. Múltiplos preferidos

tera (T) = 10^{12}	centi (c) = 10^{-2}
giga (G) = 10^9	mili (m) = 10^{-3}
mega (M) = 10^6	micro (μ) = 10^{-6}
kilo (k) = 10^3	nano (n) = 10^{-9}

Unidades derivadas

Cantidad	Unidad	Símbolo	Equivalente en términos de unidades fundamentales
Volumen	litro	L	0.001 m^3
			1000 cm^3
Fuerza	newton (SI)	N	$1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$
	dina (CGS)		$1 \text{ g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2$
Presión	pascal (SI)	Pa	$1 \text{ N}/\text{m}^2$
Energía, trabajo	joule (SI)	J	$1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$
	erg (CGS)		$1 \text{ dina} \cdot \text{cm} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2$
	gramo-caloría	cal	$4.184 \text{ J} = 4.184 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$
Potencia	watt	W	$1 \text{ J}/\text{s} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^3$

AUTOEVALUACIÓN

- Diga qué factores (valores numéricos y unidades) se requieren para convertir:
 - metros a milímetros
 - nanosegundos a segundos
 - centímetros cuadrados a metros cuadrados
 - pies cúbicos a metros cúbicos. (Use la tabla de factores de conversión de la cara interna de la cubierta delantera.)
 - caballos de fuerza a unidades térmicas británicas (BTU) por segundo
- ¿Cuál es la unidad derivada para la velocidad en el sistema SI? ¿La unidad para la velocidad en el sistema CGS? ¿Y en el sistema americano de ingeniería?

EJEMPLO 2.3-1

Conversiones entre sistemas de unidades

Transforme $23 \text{ lb}_m \cdot \text{ft}/\text{min}^2$ a su equivalente en $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{s}^2$.

SOLUCIÓN

Como hizo antes, escriba primero la ecuación dimensional, incluyendo las unidades de los factores de conversión (nuevos/anteriores) y luego los valores numéricos de estos factores. Después, realice las operaciones necesarias.

El resultado es:

$$\frac{23 \text{ lb}_m \cdot \text{ft}}{\text{min}^2} \left| \frac{0.453593 \text{ kg}}{1 \text{ lb}_m} \right| \left| \frac{100 \text{ cm}}{3.281 \text{ ft}} \right| \left| \frac{1^2 \text{ min}^2}{(60)^2 \text{ s}^2} \right| \quad (\text{Al cancelar las unidades queda } \text{kg} \cdot \text{cm}/\text{s}^2)$$

$$= \frac{(23)(0.453593)(100)^2}{(3.281)(3600)} \frac{\text{kg} \cdot \text{cm}}{\text{s}^2} = \boxed{0.088 \frac{\text{kg} \cdot \text{cm}}{\text{s}^2}}$$

2.4 FUERZA Y PESO

Según la segunda ley del movimiento de Newton, la fuerza es proporcional al producto de la masa por la aceleración (longitud/tiempo²). Por tanto, las *unidades naturales de fuerza* son $\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$ (SI), $\text{g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2$ (CGS), y $\text{lb}_m \cdot \text{ft}/\text{s}^2$ (sistema americano de ingeniería). Para evitar llevar estas unidades complejas en todos los cálculos que incluyan fuerzas, en cada sistema se han definido *unidades de fuerza derivadas*. En los sistemas métricos, las unidades de fuerza derivadas (el **newton** en el SI y la **dina** en el CGS) se definen para igualar a las unidades naturales:

$$1 \text{ newton (N)} = 1 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2 \quad (2.4-1)$$

$$1 \text{ dina} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2 \quad (2.4-2)$$

En el sistema americano de ingeniería, la unidad de fuerza derivada —llamada **libra-fuerza** (lb_f)— se define como el producto de una masa unitaria (1 lb_m) por la aceleración de la gravedad a nivel del mar y 45° de latitud, que es $32.174 \text{ ft}/\text{s}^2$:

$$1 \text{ lb}_f = 32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft}/\text{s}^2 \quad (2.4-3)$$

Las ecuaciones 2.4-1 a 2.4-3 definen los factores de conversión entre las unidades de fuerza naturales y las derivadas. Por ejemplo, la fuerza en newtons necesaria para acelerar una masa de 4.00 kg a una velocidad de $9.00 \text{ m}/\text{s}^2$ es

$$F = \frac{4.00 \text{ kg}}{1} \left| \frac{9.00 \text{ m}}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2} \right| = 36.0 \text{ N}$$

La fuerza en lb_f que se requiere para acelerar una masa de 4.00 lb_m a una velocidad de $9.00 \text{ ft}/\text{s}^2$ es

$$F = \frac{4.00 \text{ lb}_m}{1} \left| \frac{9.00 \text{ ft}}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ lb}_f}{32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft}/\text{s}^2} \right| = 1.12 \text{ lb}_f$$

En la tabla de la cara interna de la cubierta delantera se incluyen los factores necesarios para hacer conversiones de una a otra unidad de fuerza. El símbolo g_c se usa en ocasiones para denotar el factor de conversión de unidades de fuerza naturales a derivadas; por ejemplo,

$$g_c = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2}{1 \text{ N}} = \frac{32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft}/\text{s}^2}{1 \text{ lb}_f}$$

No emplearemos este símbolo en el texto, pero si llegara a encontrarlo en otra parte, debe recordar que es sólo un factor de conversión (el cual no debe confundirse con la aceleración de la gravedad, que por lo general se representa con la letra g).

El **peso** de un objeto es la fuerza que ejerce sobre éste la atracción gravitacional. Supongamos que un objeto de masa m se somete a una fuerza gravitacional W (por definición, W es el peso del objeto) y que, si este objeto se encontrara en caída libre, su aceleración sería g . La ecuación 2.4-4 relaciona el peso, la masa y la aceleración de caída libre del objeto:

$$W = mg \quad (2.4-4)$$

La aceleración de la gravedad (g) varía en relación directa con la masa del objeto atrayente (la Tierra, en la mayoría de los problemas que tendrá que resolver) y de manera inversa con el cuadrado de la distan-

cia entre el centro de masa del cuerpo atrayente y el del objeto atraído. A continuación se da el valor de g en cada uno de los sistemas de unidades a nivel del mar y a 45° de latitud.

$$\begin{aligned} g &= 9.8066 \text{ m/s}^2 \\ &= 980.66 \text{ cm/s}^2 \\ &= 32.174 \text{ ft/s}^2 \end{aligned} \quad (2.4-5)$$

La aceleración de la gravedad no varía mucho con la posición sobre la superficie de la Tierra y (dentro de límites moderados) con la altitud y, en consecuencia, los valores de la ecuación 2.4-5 pueden emplearse en la mayoría de las conversiones entre masa y peso.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿A cuánto equivale una fuerza de $2 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$ en newtons? ¿A cuánto equivale una fuerza de $2 \text{ lb}_m \cdot \text{ft/s}^2$ en lb_f ?
2. Si la aceleración de la gravedad en un punto es $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ y un objeto se encuentra sobre el suelo en ese punto, ¿se encontrará acelerando a una velocidad de 9.8 m/s^2 ?
3. Suponga que un objeto pesa 9.8 N a nivel del mar. ¿Cuál es su masa? ¿Sería mayor, menor o igual su masa en la Luna? ¿Y su peso?
4. Suponga que un objeto pesa 2 lb_f a nivel del mar. ¿Qué masa tiene? ¿Sería mayor, menor o igual su masa en el centro de la Tierra? ¿Y su peso? (¡Cuidado!)

EJEMPLO 2.4-1

Peso y masa

El agua tiene una densidad de $62.4 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$. ¿Cuánto pesan 2.000 ft^3 de agua: (1) a nivel del mar y 45° de latitud, y (2) en Denver, Colorado, donde la altitud es 5374 ft y la aceleración gravitacional es 32.139 ft/s^2 ?

SOLUCIÓN

La masa del agua es

$$M = \left(62.4 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3} \right) (2 \text{ ft}^3) = 124.8 \text{ lb}_m$$

El peso del agua es

$$W = (124.8 \text{ lb}_m) g \left(\frac{\text{ft}}{\text{s}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ lb}_f}{32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft/s}^2} \right)$$

1. A nivel del mar $g = 32.174 \text{ ft/s}^2$, de modo que $W = 124.8 \text{ lb}_f$.
2. En Denver, $g = 32.139 \text{ ft/s}^2$ y $W = 124.7 \text{ lb}_f$.

Como ilustra este ejemplo, el error en que se incurre al suponer que $g = 32.174 \text{ ft/s}^2$ por lo general es bajo, siempre y cuando el objeto se encuentre sobre la superficie terrestre. En un satélite o en otro planeta la historia sería distinta.

2.5 CÁLCULOS Y ESTIMADOS NUMÉRICOS

2.5a Notación científica, cifras significativas y precisión

En los cálculos de proceso es común emplear números muy grandes y muy pequeños. Una manera conveniente de representar tales números es empleando la **notación científica**, en la cual el número se expresa como el producto de otro número (en general entre 0.1 a 10) por una potencia de 10. Son ejemplos:

$$\begin{aligned} 123\,000\,000 &= 1.23 \times 10^8 \text{ (o } 0.123 \times 10^9) \\ 0.000028 &= 2.8 \times 10^{-5} \text{ (o } 0.28 \times 10^{-4}) \end{aligned}$$

Las **cifras significativas** son los números a partir del primer dígito diferente de cero que se encuentran a la izquierda de: (a) el último dígito (cero o diferente de cero) de la derecha en caso de que haya un

punto decimal, o (b) el último dígito diferente de cero del número en caso de que no haya punto decimal. Por ejemplo,

2300 o 2.3×10^3 tiene dos cifras significativas.
 2300. o 2.300×10^3 tiene cuatro cifras significativas.
 2300.0 o 2.3000×10^3 tiene cinco cifras significativas.
 23,040 o 2.304×10^4 tiene cuatro cifras significativas.
 0.035 o 3.5×10^{-2} tiene dos cifras significativas.
 0.03500 o 3.500×10^{-2} tiene cuatro cifras significativas.

(Nota: al emplear la notación científica el número de cifras significativas se observa y comprende con facilidad.)

El número de cifras significativas en el valor adjudicado a una cantidad medida o calculada, da una indicación de la **precisión** con la cual se conoce dicha cantidad: entre más cifras significativas hay, más preciso es el valor. En general, al reportar el valor de una cantidad medida con tres cifras significativas, se indica que el valor de la tercera de estas cifras puede diferir hasta por media unidad. Así, si se reporta una masa de 8.3 g (con dos cifras significativas), la masa puede encontrarse entre los 8.25 y 8.35 g, mientras que si se da el valor como 8.300 g (con cuatro cifras significativas), la masa se encuentra entre los 8.2995 y 8.3005 g.

No obstante, observe que esta regla sólo se aplica para cantidades medidas o números que se calculan a partir de valores medidos. Cuando una cantidad se conoce con precisión —como un entero puro (2), o una cantidad que se contó en vez de medirse (16 naranjas)—, su valor contiene de manera implícita un número infinito de cifras significativas (5 vacas significa en realidad 5.0000... vacas).

Cuando se combinan dos o más cantidades por multiplicación o división, o por ambas operaciones, el número de cifras significativas en el resultado debe ser igual al número menor de cifras significativas de cualquiera de los multiplicandos o divisores. Si el resultado inicial de un cálculo viola esta regla, es necesario redondear el resultado para reducir el número de cifras significativas a su valor máximo permitido, aunque si se van a realizar varios cálculos en secuencia, es aconsejable mantener cifras significativas adicionales en las cantidades intermedias y efectuar el redondeo únicamente en el resultado final. Por ejemplo:

$$\begin{array}{ccccccc} (3) & (4) & (7) & (3) & & & \\ (3.57)(4.286) = 15.30102 \Rightarrow 15.3 \\ (2) & (4) & (3) & (9) & (2) & (2) & \\ (5.2 \times 10^{-4})(0.1635 \times 10^7)/(2.67) = 318.426966 \Rightarrow 3.2 \times 10^2 = 320 \end{array}$$

(Las cantidades del renglón anterior que se encuentran entre paréntesis denotan el número de cifras significativas del número dado.) *Advertencia:* si calcula, digamos, 3×4 y su calculadora o computadora le da un resultado como 11.99999 y lo copia y entrega como respuesta, ¡sacará al profesor de sus casillas!

La regla para la suma y la resta se refiere a la posición de la última cifra significativa en la suma —es decir, a la ubicación de esta cifra en relación con el punto decimal—. La regla es la siguiente: *al sumar o restar dos o más números, es necesario comparar las posiciones de las últimas cifras significativas de cada número en relación con el punto decimal. De estas posiciones, la que se encuentre en el extremo izquierdo indica la posición de la última cifra significativa permisible en la suma o la resta.*

A continuación se incluyen varios ejemplos de esta regla, en los cuales la flecha (↓) denota la última cifra significativa de cada número.

$$\begin{array}{r} \downarrow \\ 1530 \downarrow \\ - 2.56 \\ \hline 1527.44 \Rightarrow 1530 \\ \uparrow \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ 1.0000 + 0.036 + 0.22 = 1.2560 \Rightarrow 1.26 \\ \downarrow \quad \downarrow \\ 2.75 \times 10^6 + 3.400 \times 10^4 = (2.75 + 0.03400) \times 10^6 \\ \downarrow \\ = 2.784000 \times 10^6 \Rightarrow 2.78 \times 10^6 \end{array}$$

Por último, una regla de la experiencia para redondear los números en los cuales el dígito que se va a retirar es un 5, es hacer que el último dígito del número redondeado sea par:

$$1.35 \Rightarrow 1.4$$

$$1.25 \Rightarrow 1.2$$

AUTOEVALUACIÓN

- Expresar las siguientes cantidades en notación científica e indique cuántas cifras significativas tiene cada una.
(a) 12,200 (b) 12,200.0 (c) 0.003040
- Expresar las siguientes cantidades en forma decimal normal e indique cuántas cifras significativas tiene cada una.
(a) 1.34×10^5 (b) 1.340×10^{-2} (c) 0.00420×10^6
- ¿Cuántas cifras significativas tendría la solución de cada uno de los siguientes problemas? ¿Cuáles son las soluciones del inciso (c) y del inciso (d)?
(a) $(5.74)(38.27)/(0.001250)$ (c) $1.000 + 10.2$
(b) $(1.76 \times 10^4)(0.12 \times 10^{-6})$ (d) 18.76^{-7}
- Redondee cada uno de los siguientes números con tres cifras significativas:
(a) 1465 (b) 13.35 (c) 1.765×10^{-7}
- Cuando se da el valor de un número, las cifras significativas constituyen una indicación de la incertidumbre de dicho valor; por ejemplo, un valor de 2.7 indica que el número se encuentra entre 2.65 y 2.75. Diga dentro de qué rango se encuentra cada uno de los siguientes valores:
(a) 4.3 (d) 2500
(b) 4.30 (e) 2.500×10^3
(c) 2.778×10^{-3}

2.5b Validación de resultados

Cualquier problema que resuelva, ya sea en este curso o en otros, o a lo largo de su carrera profesional, implica dos preguntas críticas: (1) ¿cómo obtener la solución? (2) Una vez obtenida, ¿cómo saber si es correcta? La mayor parte de este libro está dedicado a la primera pregunta —es decir, a los métodos para resolver problemas que surgen en el diseño y análisis de los procesos químicos—. Sin embargo, la segunda pregunta también es importante y pueden surgir problemas graves si no se plantea. Todo ingeniero con éxito tiene el hábito de formularse la al resolver problemas y desarrolla diversas estrategias para responderla.

Entre los métodos que se pueden emplear para validar la solución de un problema cuantitativo se encuentran la *sustitución retrospectiva*, la *estimación del orden de magnitud* y la *comprobación de una respuesta lógica*.

- La sustitución retrospectiva es directa: tras resolver un conjunto de ecuaciones, se sustituye la solución de nuevo en dichas ecuaciones para asegurarse de que funcione.
- La estimación del orden de magnitud significa obtener con facilidad una aproximación gruesa de la respuesta al problema y asegurarse de que la solución más exacta sea bastante cercana a ella.
- Comprobar si la respuesta es lógica significa verificar que la solución tenga sentido. Por ejemplo, si la velocidad calculada del flujo de agua en una tubería es más rápida que la velocidad de la luz, o si la temperatura calculada para un reactor químico es mayor que la temperatura interior del Sol, debe sospechar que cometió algún error.

El procedimiento para verificar un cálculo aritmético mediante la estimación del orden de magnitud es el siguiente:

- Todas las cantidades numéricas se sustituyen con enteros simples usando potencias de 10 (notación científica) para los números muy grandes y muy pequeños.

$$27.36 \rightarrow 20 \text{ o } 30 \text{ (el que facilite más las operaciones subsiguientes)}$$

$$63,472 \rightarrow 6 \times 10^4$$

$$0.002887 \rightarrow 3 \times 10^{-3}$$

2. Realice los siguientes cálculos aritméticos a mano, y luego redondee las respuestas intermedias:

$$\frac{(36,720)(0.0624)}{0.000478} \approx \frac{(4 \times 10^4)(5 \times 10^{-2})}{5 \times 10^{-4}} = 4 \times 10^{(4-2+4)} = 4 \times 10^6$$

La solución correcta (obtenida con una calculadora) es 4.78×10^6 . Si obtiene esta solución, como es de la misma magnitud que la estimación, puede tener la suficiente confianza en que no cometió un error grave en los cálculos.

3. Al sumar un número a otro mucho más pequeño, no incluya el segundo número en la aproximación.

$$\frac{1}{4.13 + 0.04762} \approx \frac{1}{4} = 0.25$$

La solución que da la calculadora es 0.239.

EJEMPLO 2.5-1

Estimación del orden de magnitud

El cálculo de la velocidad de flujo volumétrico de una corriente de proceso condujo a la fórmula siguiente:

$$\dot{V} = \left[\frac{254}{(0.879)(62.4)} + \frac{13}{(0.866)(62.4)} \right] \times \frac{1}{(31.3145)(60)}$$

Estime $\dot{V}$ sin usar calculadora. (La solución exacta es 0.00230.)

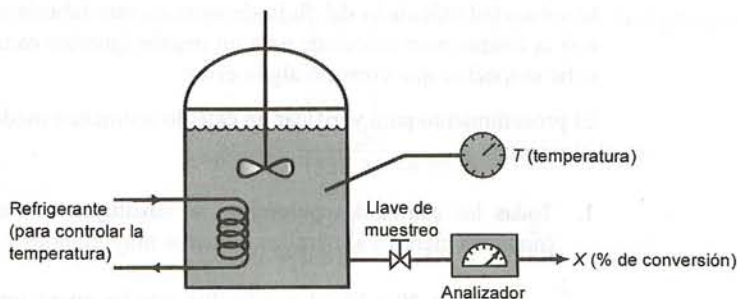
SOLUCIÓN

$$\dot{V} \approx \left[\frac{250}{50} + \frac{10}{60} \right] \times \frac{1}{(4 \times 10^1)(6 \times 10^1)} \approx \frac{5}{25 \times 10^2} \approx 0.2 \times 10^{-2} = 0.002$$

La tercera forma de verificar un resultado numérico —y quizá lo primero que debe hacer al obtener un resultado— es comprobar si la respuesta es razonable. Por ejemplo, calcular que un cilindro contiene 4.23×10^{32} kg de hidrógeno cuando sabe que la masa del Sol es de sólo 2×10^{30} kg, debe motivarle a repetir sus cálculos. También debe preocuparse si calcula que el volumen de un reactor es mayor que el de la Tierra (10^{21} m³) o que la temperatura ambiente es lo bastante alta como para fundir el hierro (1535°C). Si se forma el hábito de preguntarse “¿Es lógica esta respuesta?” cada vez que obtenga la solución de un problema —tanto de ingeniería como de otros aspectos de su vida— se ahorrará muchas penas y dificultades.

2.5c Estimación de los valores medidos: media de la muestra

Suponga que se lleva a cabo una reacción química de la forma $A \rightarrow \text{Productos}$, comenzando con A puro en el reactor y manteniendo la temperatura del reactor constante a 45°C . Transcurridos dos minutos se toma una muestra del reactor y se analiza para obtener X , el porcentaje de A en la alimentación que ha reaccionado.



En teoría, X debería tener un valor único; sin embargo, en un reactor real X es una *variable aleatoria*, y cambia de manera impredecible de una corrida a otra en las mismas condiciones experimentales. Los va-

lores de X obtenidos tras 10 corridas sucesivas podrían ser los siguientes:

Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X(\%)$	67.1	73.1	69.6	67.4	71.0	68.2	69.4	68.2	68.7	70.2

¿Por qué no se obtiene el mismo valor de X en cada corrida? Hay varias razones:

- Es imposible reproducir las condiciones experimentales de manera exacta en los experimentos sucesivos. Un cambio de una corrida a otra, de apenas 0.1 grados, en la temperatura del reactor puede bastar para modificar el valor medido de X .
- Aunque las condiciones fueran idénticas en dos corridas, sería imposible obtener la muestra exactamente en el tiempo $t = 2.000\ldots$ minutos ambas veces, y una diferencia de un segundo podría ocasionar una diferencia medible en X .
- Las variaciones en los procedimientos de muestreo y de análisis químico introducen, siempre, dispersión en los valores medidos.

En este punto se podrían formular dos preguntas sobre el sistema:

1. ¿Cuál es el valor verdadero de X ?

En teoría, debería haber un “valor verdadero” —es decir, el valor que mediríamos si fuera posible fijar la temperatura exactamente a 45.0000... grados, iniciar la reacción, mantener la temperatura y todas las demás variables experimentales que afectan a X perfectamente constantes, y después efectuar el muestreo y el análisis con precisión total y en el tiempo exacto $t = 2.0000\ldots$ minutos. Sin embargo, en la práctica es imposible realizar todo esto. También se podría definir el verdadero valor de X como el valor que se obtendría al efectuar un número infinito de mediciones y promediar los resultados, pero tampoco hay una manera práctica para llevar esto a cabo. Lo más que se puede hacer es *estimar* el valor verdadero de X a partir de un número finito de valores medidos.

2. ¿Cómo se puede estimar el valor verdadero de X ?

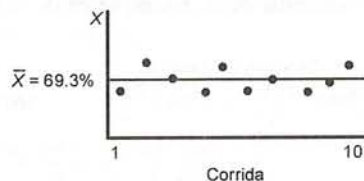
La estimación más común es la *media de la muestra* (o *media aritmética*). Se reúnen N valores medidos de X ($X_1, X_2, \dots, X_N$) y después se calcula

$$\text{Media de la muestra: } \bar{X} = \frac{1}{N}(X_1 + X_2 + \cdots + X_N) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_j \quad (2.5-1)$$

Para los datos, obtendríamos la siguiente estimación:

$$\bar{X} = \frac{1}{10}(67.1\% + 73.1\% + \cdots + 70.2\%) = 69.3\%$$

En forma gráfica, los datos y la media de la muestra tendrían la apariencia que se muestra a continuación. Los valores medidos se encuentran dispersos en torno a la media de la muestra, como es de esperar.



Entre más mediciones se hacen de una variable aleatoria, es mejor el valor estimado con base en la media de la muestra. Sin embargo, incluso con un gran número de mediciones la media de la muestra constituye, cuando mucho, una aproximación del valor verdadero y, de hecho, puede estar muy alejada de éste (p. ej., si los instrumentos o procedimientos que se utilizan para medir X no funcionan bien).

AUTOEVALUACIÓN Los índices semanales de producción de cierto producto farmacéutico en las últimas seis semanas fueron 37, 17, 39, 40, 40 y 40 lotes por semana.

1. Piense en las explicaciones posibles para la variación observada en el índice de producción semanal.
2. Si empleara como base la media de la muestra de los datos proporcionados, ¿qué valor pronosticaría para el siguiente índice de producción semanal?
3. Haga una mejor predicción y explique su razonamiento.

2.5d Varianza de la muestra de datos dispersos

Considere dos conjuntos de mediciones de una variable aleatoria, X —por ejemplo, el porcentaje de conversión en un mismo reactor por lotes medido por dos técnicas experimentales distintas—. En la figura 2.5-1 se muestran diagramas de dispersión de X contra el número de la corrida. La media de la muestra de cada conjunto es 70%, pero los valores medidos se dispersan en un rango mucho más estrecho para el primer conjunto (de 68% a 73%), que para el segundo (de 52% a 95%). En cada caso se determinaría que el verdadero valor de X para las condiciones experimentales dadas es la media de la muestra, 70%, pero es evidente que se tendría más confianza en la estimación para el conjunto (a) que para el conjunto (b).

Se utilizan tres cantidades —el *rango*, la *varianza* y la *desviación estándar de la muestra*— para expresar el grado en el cual están dispersos los valores de una variable aleatoria en torno a su valor medio. El *rango* es simplemente la diferencia entre los valores más alto y más bajo de X dentro del conjunto de datos:

$$\text{Rango:} \quad R = X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}} \quad (2.5-2)$$

En la primera gráfica de la figura 2.5-1 el rango de X es 5% (73% – 68%) y en la segunda gráfica es 43% (95% – 52%).

El rango es la medida más gruesa de la dispersión: incluye sólo dos de los valores medidos y no indica si la mayoría de los valores se agrupan cerca de la media o se dispersan ampliamente alrededor de la misma. La *varianza de la muestra* es una medida mucho mejor. Para definirla se determina la *desviación* de cada valor medido a partir de la media de la muestra, $X_j - \bar{X}$ ($j = 1, 2, \dots, N$), y después se calcula:

$$\text{Varianza de la muestra:} \quad s_X^2 = \frac{1}{N-1} \left[(X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_N - \bar{X})^2 \right] \quad (2.5-3)$$

El grado de dispersión también puede expresarse en términos de la *desviación estándar de la muestra*; por definición, la raíz cuadrada de la varianza de la muestra es:

$$\text{Desviación estándar de la muestra:} \quad s_X = \sqrt{s_X^2} \quad (2.5-4)$$

Entre más se aleja la variable medida (X_j) de la media, ya sea en sentido positivo o negativo, mayor es el valor de $(X_j - \bar{X})^2$, y, por tanto, los valores de la varianza y de la desviación estándar de la muestra aumentan. Si se calculan estas cantidades para los conjuntos de datos de la figura 2.5-1, por ejemplo, se obtienen valores relativamente pequeños para el conjunto: (a) ($s_X^2 = 0.30$, $s_X = 0.55$) y valores grandes para el conjunto (b) ($s_X^2 = 50$, $s_X = 7.1$).

Para variables aleatorias típicas, casi dos terceras partes de los valores medidos caen dentro de una desviación estándar de la media; cerca de 95% caen dentro de dos desviaciones estándar; y aproximada-

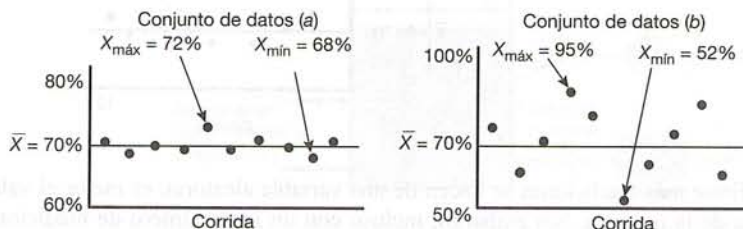


Figura 2.5-1 Gráficas de dispersión para dos conjuntos de datos con distintos niveles de dispersión.

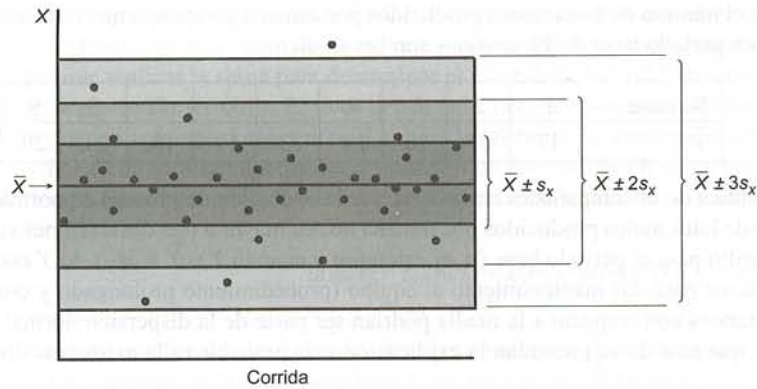


Figura 2.5-2 Dispersión de datos en torno a la media.

mente 99% caen dentro de tres desviaciones estándar.² La figura 2.5-2 es una ilustración gráfica de lo anterior. De los 37 valores medidos de X , 27 están dentro de una desviación estándar de la media, 33 dentro de dos desviaciones estándar y 36 dentro de tres desviaciones estándar.

Los valores de las variables medidas a menudo se reportan con límites de error, por ejemplo: $X = 48.2 \pm 0.6$. Esta igualdad implica que es probable que un solo valor medido de X se encuentre entre 47.6 y 48.8. El punto medio del rango ($X = 48.2$) casi siempre es el valor medio del conjunto de datos empleados para generar este resultado; no obstante, la importancia de los límites de error dados (± 0.6) no es evidente a menos que se proporcione más información. El intervalo entre 47.6 y 48.8 puede representar el rango del conjunto de datos ($X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}}$) o ± 0.6 podría representar $\pm s_X$, $\pm 2s_X$, o $\pm 3s_X$. (Hay otras posibilidades, pero casi nunca ocurren.) Al reportar el valor de una variable de este modo, es necesario aclarar el significado de los límites de error.

AUTOEVALUACIÓN Se mide cinco veces la velocidad de flujo volumétrico de un fluido de proceso $\dot{V}$ (cm³/s), y se obtienen los siguientes resultados:

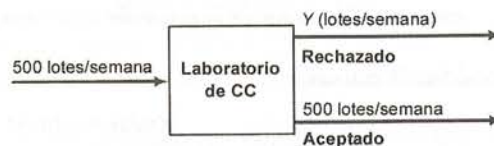
Medida	1	2	3	4	5
$\dot{V}$ (cm ³ /s)	232	248	227	241	239

- Calcule la media ($\bar{V}$), el rango, la varianza (s_V^2), y la desviación estándar de la muestra (s_V).
- Hay una elevada probabilidad (mayor de 90%) de que el valor medido de $\dot{V}$ caiga dentro de dos desviaciones estándar de la media. Reporte el valor de $\dot{V}$ en la forma $\dot{V} = a \pm b$, eligiendo los valores de a y b para definir este rango.

EJEMPLO 2.5-2

Control estadístico de calidad

Se producen 500 lotes de un pigmento cada semana. Según el programa de control de calidad (CC) de la planta, cada lote se somete a una prueba precisa de análisis del color. Si el lote no pasa dicha prueba, es rechazado y se regresa para su reformulación.



² Los porcentajes exactos dependen de la manera en que estén distribuidos los valores medidos en torno a la media —por ejemplo, si siguen una distribución gaussiana o de otro tipo— y del número de puntos del conjunto de datos que se usen para calcular la media y la desviación estándar.

Sea Y el número de lotes malos producidos por semana y suponga que los resultados de la prueba de CC para un periodo base de 12 semanas son los siguientes:

Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\bar{Y}$	17	27	18	18	23	19	18	21	20	19	21	18

La política de la compañía es considerar que la operación de proceso es normal siempre y cuando el número de lotes malos producidos por semana no sea mayor a tres desviaciones estándar por encima del valor medio para el periodo base (p. ej., siempre y cuando $Y \leq \bar{Y} + 3s_Y$). Si Y excede este valor, el proceso se detiene para dar mantenimiento al equipo (procedimiento prolongado y costoso). Estas desviaciones tan grandes con respecto a la media podrían ser parte de la dispersión normal del proceso, pero son tan raras, que cuando se presentan la explicación más probable es la existencia de algún problema.

1. ¿Cuántos lotes malos por semana indicarían la necesidad de detener el proceso?
2. ¿Cuál sería el valor limitante de Y si se emplearan dos desviaciones estándar en vez de tres como criterio de corte? ¿Cuál sería la ventaja y cuál la desventaja de emplear este criterio más estricto?

SOLUCIÓN

1. Aplicando las ecuaciones 2.5-1, 2.5-3 y 2.5-4, se calcula que la media, la varianza de la muestra y su desviación estándar respecto a Y durante el periodo base son

$$\bar{Y} = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} (17 + 27 + \dots + 18) = 19.9 \text{ lotes / semana}$$

$$s_Y^2 = \frac{1}{11} [17 - 19.9)^2 + (27 - 19.9)^2 + \dots + (18 - 19.9)^2] = 7.9 \text{ lotes / semana}$$

$$s_Y = \sqrt{7.9} = 2.8 \text{ lotes / semana}$$

El valor máximo permitido de Y es

$$\bar{Y} + 3s_Y = 19.9 + (3)(2.8) = \boxed{28.3}$$

Si se producen 29 o más lotes malos por semana, el proceso debe detenerse para proporcionar mantenimiento.

2. $\bar{Y} + 2s_Y = 19.9 + (2)(2.8) = \boxed{25.5}$. Si se aplicara este criterio bastarían 26 lotes malos en una semana para detener el proceso. La ventaja es que, si algo *hubiera* fallado dentro del proceso, el problema se corregiría más pronto y se fabricarían menos lotes malos a largo plazo. La desventaja es que podrían realizarse más paros costosos aunque no hubiese ningún problema y el mayor número de lotes malos nada más reflejara la dispersión normal del proceso.

2.6 HOMOGENEIDAD DIMENSIONAL Y CANTIDADES ADIMENSIONALES

Comenzamos la discusión de unidades y dimensiones diciendo que las cantidades pueden sumarse y restarse sólo cuando están expresadas en las mismas unidades. Si las unidades son iguales, se deduce que las dimensiones de cada término también lo son. Por ejemplo, si dos cantidades se pueden expresar en términos de gramos/segundo, ambas deben tener la dimensión (masa/tiempo). Esto sugiere la siguiente regla:

Toda ecuación válida debe ser dimensionalmente homogénea: es decir, todos los términos que se suman en ambos lados de la ecuación deben tener las mismas dimensiones.

Considere la ecuación

$$u(\text{m/s}) = u_0(\text{m/s}) + g(\text{m/s}^2)t(\text{s}) \quad (2.6-1)$$

Esta ecuación es dimensionalmente homogénea, ya que todos los términos u , u_0 y gt tienen las mismas dimensiones (longitud/tiempo). Por otra parte, la ecuación $u = u_0 + g$ no es homogénea respecto a sus dimensiones (¿Por qué?) y, en consecuencia, no puede ser válida.

Las dimensiones de la ecuación 2.6-1 son homogéneas y consistentes, ya que cada término aditivo está expresado en m/s. Si se sustituyen en la ecuación los valores de u_0 , g y t con las unidades indicadas, es posible realizar la suma para determinar el valor de u . Cuando una ecuación es dimensionalmente homogénea pero sus términos aditivos tienen unidades inconsistentes, los términos (y por tanto la ecuación) sólo pueden volverse consistentes al aplicar los factores de conversión adecuados.

Por ejemplo, suponga que en la ecuación de dimensiones homogéneas $u = u_0 + gt$ se desea expresar el tiempo (t) en minutos y las demás cantidades en las unidades indicadas arriba. La ecuación puede escribirse como:

$$u(\text{m/s}) = u_0(\text{m/s}) + g(\text{m/s}^2)t(\text{min}) (60 \text{ s/min}) \\ = u_0 + 60gt$$

Cada término aditivo tiene unidades de m/s (¡verifíquelo!), de modo que la ecuación es consistente.

Lo contrario de la regla mencionada no necesariamente es cierto —una ecuación puede ser homogénea en sus dimensiones e inválida—. Por ejemplo, si M es la masa de un objeto, entonces la ecuación $M = 2M$ es dimensionalmente homogénea, pero es evidente que también es incorrecta, excepto para un valor específico de M .

EJEMPLO 2.6-1

Homogeneidad dimensional

Considere la ecuación

$$D(\text{ft}) = 3t(\text{s}) + 4$$

1. Si la ecuación es válida, ¿cuáles son las dimensiones de las constantes 3 y 4?
2. Si la ecuación es consistente en sus unidades, ¿cuáles son las unidades de 3 y 4?
3. Derive una ecuación para la distancia en metros en términos del tiempo en minutos.

SOLUCIÓN

1. Para que la ecuación sea válida sus dimensiones deben ser homogéneas, de modo que cada término debe tener la dimensión de longitud. Por tanto, la constante 3 debe tener la dimensión longitud/ tiempo y la 4 debe tener la dimensión longitud.
2. Para que haya consistencia, las constantes deben ser 3 ft/s y 4 ft.
3. Definiremos las nuevas variables $D'(\text{m})$ y $t'(\text{min})$. Las relaciones de equivalencia entre las variables antiguas y nuevas son

$$D(\text{ft}) = \frac{D'(\text{m})}{3.2808 \text{ ft}} \cdot \frac{3.2808 \text{ ft}}{1 \text{ m}} = 3.28D'$$

$$t(\text{s}) = \frac{t'(\text{min})}{60 \text{ s}} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 60t'$$

Sustituya estas expresiones en la ecuación dada

$$3.28D' = (3)(60t') + 4$$

y simplifique dividiendo entre 3.28

$$D'(\text{m}) = 55t'(\text{min}) + 1.22$$

Ejercicio: ¿cuáles son las unidades de 55 y 1.22?

El ejemplo 2.6-1 ilustra un procedimiento general para reescribir una ecuación en términos de nuevas variables que tengan las mismas dimensiones pero unidades distintas:

1. Defina nuevas variables (p. ej., añadiendo primas al nombre de las antiguas variables) que tengan las unidades deseadas.

2. Escriba expresiones para la antigua variable en términos de la nueva variable correspondiente.
3. Sustituya estas expresiones en la ecuación original y simplifíquela.

Una **cantidad adimensional** puede ser un número puro (2, 1.3, $\frac{5}{2}$), o una combinación multiplicativa de variables que carezca de dimensiones netas:

$$\frac{M(\text{g})}{M_0(\text{g})} \quad \frac{D(\text{cm})u(\text{cm/s})\rho(\text{g/cm}^3)}{\mu[\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s})]}$$

Una cantidad del tipo de M/M_0 o $Du\rho/\mu$ también se llama **grupo adimensional**.

Los exponentes (como el 2 en X^2), las funciones trascendentales (p. ej., $\log$, $\exp \equiv e$, y sen), y los argumentos de las funciones trascendentales (como la X en $\text{sen } X$) deben ser cantidades adimensionales. Por ejemplo, 10^2 es algo totalmente comprensible, pero 10^2 ft no tiene sentido, como también $\log(20 \text{ s})$ o $\text{sen}(3 \text{ dinas})$.

EJEMPLO 2.6-2

Homogeneidad dimensional y grupos adimensionales

Una cantidad k depende de la temperatura T de la siguiente manera:

$$k \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right) = 1.2 \times 10^5 \exp \left(-\frac{20,000}{1.987T} \right)$$

Las unidades de la cantidad 20,000 son cal/mol, y T se encuentra en K (kelvin). ¿Cuáles son las unidades de 1.2×10^5 y 1.987?

SOLUCIÓN

Como la ecuación debe ser consistente en sus unidades y $\exp$ es adimensional, 1.2×10^5 debe tener las mismas unidades que k , $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$. Más aún, como el argumento de $\exp$ debe ser adimensional, se puede escribir

20,000 cal	1	mol·K
mol	$T(\text{K})$	1.987 cal

(Todas las unidades se cancelan)

En consecuencia, las respuestas son

$1.2 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s}) \quad \text{y} \quad 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una ecuación dimensionalmente homogénea? Una ecuación con dimensiones homogéneas, ¿es válida siempre? Si una ecuación es válida, ¿deben ser homogéneas sus dimensiones?
2. Si $y(\text{m/s}^2) = az(\text{m}^3)$, ¿cuáles son las unidades de a ?
3. ¿Qué es un grupo adimensional? ¿Qué combinación multiplicativa de $r(\text{m})$, $s(\text{m/s}^2)$ y $t(\text{s})$ constituiría un grupo adimensional?
4. Si $z(\text{lb}_f) = a \text{ sen}(Q)$, ¿cuáles son las unidades de a y Q ?

2.7 REPRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS DATOS DE PROCESO

En última instancia, la operación de cualquier proceso químico se basa en medir las variables del proceso —temperaturas, presiones, velocidades de flujo, concentraciones, etcétera—. En ocasiones es posible medir estas variables de manera directa, pero por lo general es necesario recurrir a técnicas indirectas.

Por ejemplo, suponga que se desea medir la concentración, C , de un soluto en una solución. Para ello, casi siempre se mide una cantidad X —como una conductividad térmica o eléctrica, una absorbancia luminosa o el volumen de titulación— que varía de manera conocida con C , y después se calcula C a partir del valor medido de X . La relación entre C y X se determina en un experimento de **calibración** por separado, en el cual se preparan soluciones de concentración conocida y se mide X para cada solución.

Considere un experimento de calibración en el cual se mide una variable y para diferentes valores de otra variable, x :

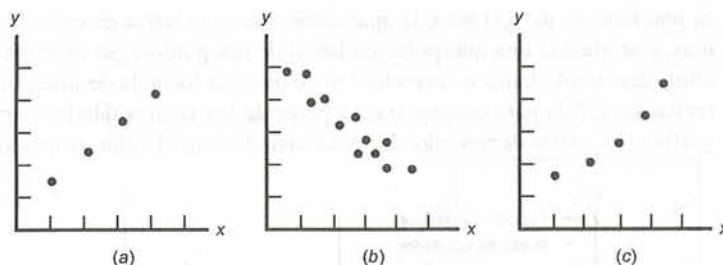


Figura 2.7-1 Gráficas representativas de datos experimentales.

x	1.0	2.0	3.0	4.0
y	0.3	0.7	1.2	1.8

En términos del primer párrafo, y podría ser la concentración de un reactivo o alguna otra variable del proceso, y x podría ser una cantidad fácil de medir (como la conductividad), cuyo valor se correlaciona con el de y . Nuestro objeto es emplear los datos de calibración para estimar el valor de y para un valor dado de x que se encuentre entre los puntos tabulados (**interpolación**), o fuera del rango de éstos (**extrapolación**).

Hay muchos métodos de interpolación y extrapolación de uso común, entre ellos: interpolación lineal de dos puntos, interpolación gráfica y ajuste de curvas. La elección más adecuada depende de la naturaleza de la relación entre x y y .

La figura 2.7-1 muestra varias gráficas ilustrativas de (x, y) . Si la representación de un conjunto de datos tiene la apariencia de las gráficas (a) o (b) de esta figura, es probable que se pueda ajustar una línea recta a los datos y emplearla como base para la interpolación o extrapolación subsecuentes. Por otra parte, si es obvio que el trazo es una curva, como la gráfica (c), es posible dibujar la curva por inspección y emplearla como base de la interpolación, o trazar segmentos de recta uniendo pares sucesivos de puntos, o bien buscar una función no lineal $y(x)$ que se ajuste a los datos.

La técnica para dibujar una línea o una curva a través de los datos mediante inspección es autoexplicativa. Los demás métodos se repasan en la siguiente sección.

2.7a Interpolación lineal de dos puntos

La ecuación de la recta que pasa por (x_1, y_1) y (x_2, y_2) en la gráfica de y contra x es

$$y = y_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}(y_2 - y_1) \quad (2.7-1)$$

(¿Puede demostrarlo?) Es posible emplear esta ecuación para estimar y para un valor de x entre x_1 y x_2 ; también se puede utilizar para calcular y para un valor de x fuera de este rango (es decir, extrapolar los datos), aunque el riesgo de inexactitud es mucho mayor.

Si los puntos de una tabla se encuentran relativamente cercanos, la interpolación lineal debe proporcionar una estimación exacta de y para cualquier valor de x y viceversa; por otra parte, si los puntos se encuentran muy separados, o si se van a extrapolar los datos, es conveniente emplear alguna de las técnicas para adaptación de curvas que se describen en la siguiente sección.

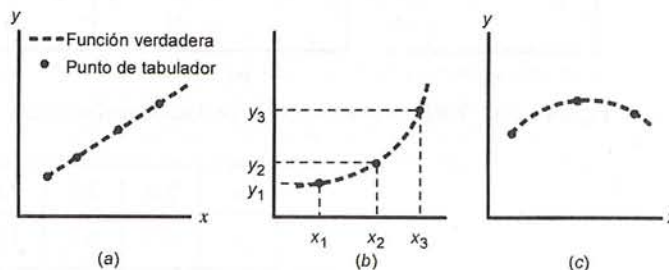
AUTOEVALUACIÓN

1. Se miden los valores de una variable (f) a diferentes tiempos (t):

f	1	4	8
t	1	2	3

Demuestre que si se emplea la interpolación lineal de dos puntos: (a) $f(t = 1.3) \approx 1.9$; (b) $t(f = 5) \approx 2.25$.

2. Si una función de $y(x)$ tiene la apariencia que se muestra en cada uno de los siguientes diagramas, y se efectúa una interpolación lineal de dos puntos, ¿se obtendrían valores de y demasiado altos, demasiado bajos o correctos? Si se usara la fórmula de interpolación lineal de dos puntos (ecuación 2.7-1) para estimar $y(x_3)$ a partir de los valores tabulados para (x_1, y_1) y (x_2, y_2) en la gráfica (b), ¿sería demasiado alto o demasiado bajo el valor estimado?



2.7b Ajuste a una línea recta

Una manera conveniente de indicar la manera en que una variable depende de otra es mediante una ecuación:

$$y = 3x + 4$$

$$y = 4.24(x - 3)^2 - 23$$

$$y = 1.3 \times 10^7 \text{ sen}, (2x)/(x^{1/2} + 58.4)$$

Si se tiene una expresión analítica para $y(x)$ como las anteriores, es posible calcular y para cualquier valor dado de x o determinar (con un poco más de esfuerzo) el valor de x para cualquier valor dado de y , o programar una computadora para que realice estos cálculos.

Suponga que se midieron los valores de la variable dependiente y para diversos valores de la variable independiente x , y que la gráfica de y contra x sobre ejes rectangulares da lo que parece ser una recta. La ecuación que podría emplear para representar la relación entre x y y es

$$y = ax + b \quad (2.7-2)$$

Si los puntos presentan muy poca dispersión, como los de la figura 2.71a, es posible dibujar, mediante inspección, una recta que pase por ellos, y si (x_1, y_1) y (x_2, y_2) son dos puntos —los cuales pueden, o no, ser parte de los datos— sobre la recta, entonces

Pendiente:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (2.7-3)$$

Intersección:

$$\begin{cases} b = y_1 - ax_1 \\ b = y_2 - ax_2 \end{cases} \quad (2.7-4)$$

Una vez que a se calcula mediante la ecuación 2.7-3 y se determina b con cualquiera de las ecuaciones 2.7-4, es conveniente comprobar el resultado verificando que la ecuación 2.7-2 se cumpla en el punto (x_1, y_1) o (x_2, y_2) que no se usó para calcular b .

EJEMPLO 2.7-1

Ajuste de los datos de calibración de un caudalímetro a una recta

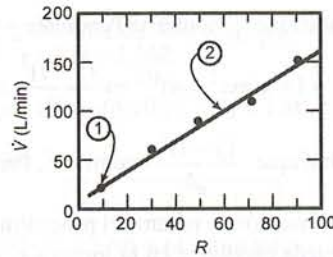
Se obtuvieron los datos siguientes para la calibración de un rotámetro (velocidad de flujo contra lectura del rotámetro):

Velocidad de flujo $\dot{V}(\text{L/min})$	Lectura del rotámetro R
20.0	10
52.1	30
84.6	50
118.3	70
151.0	90

1. Dibuje una curva de calibración y determine una ecuación para $\dot{V}(R)$.
2. Calcule la velocidad de flujo que corresponde a la lectura de 36 en el rotámetro.

SOLUCIÓN

1. La curva de calibración tiene la siguiente apariencia:



La línea trazada por inspección visual a través de los datos cruza los puntos ($R_1 = 10$, $\dot{V}_1 = 20$) y ($R_2 = 60$, $\dot{V}_2 = 101$). Por tanto,

$$\dot{V} = aR + b \quad (\text{Ya que todos los datos caen sobre la línea})$$

$$a = \frac{\dot{V}_2 - \dot{V}_1}{R_2 - R_1} = \frac{101 - 20}{60 - 10} = 1.62 \quad (\text{de la ecuación 2.7-3})$$

$$b = \dot{V}_1 - aR_1 = 20 - (1.62)(10) = 3.8 \quad (\text{de la ecuación 2.7-4})$$

En consecuencia, el resultado es

$$\dot{V} = 1.62R + 3.8$$

Comprobación: En el punto (2),

$$aR_2 + b = (1.62)(60) + 3.8 = 101 = \dot{V}_2$$

$$2. \quad R = 36, \quad \dot{V} = (1.62)(36) + 3.8 = 62.1 \text{ L/min.}$$

2.7c Ajuste de datos no lineales

Durante una semana de estudio en una universidad importante, 423 investigadores efectuaron mediciones por separado y al graficar sus resultados observaron que sus datos puntuales no caían sobre los puntos de una recta; 416 de ellos encogieron los hombros y dijeron: “Están lo bastante cercanos a ella”, y dibujaron una línea de todos modos; pero los otros siete prefirieron buscar una ecuación distinta de $y = ax + b$ para relacionar las variables.

Ajustar una ecuación no lineal (de cualquier tipo, excepto $y = ax + b$) a los datos por lo general es más difícil que ajustar una recta; sin embargo, para algunas ecuaciones no lineales aún puede aplicarse el ajuste de la línea recta si los datos se grafican de manera adecuada. Suponga, por ejemplo, que x y y se relacionan por la ecuación $y^2 = ax^3 + b$. Desde luego, la gráfica de los valores medidos de y contra los datos de x sería una curva; no obstante, la gráfica de y^2 contra x^3 sería una línea recta con pendiente a e intersección b . De modo más general, cuando dos cantidades cualesquiera están relacionadas por una ecuación de la forma

$$(\text{Cantidad 1}) = a (\text{Cantidad 2}) + b$$

entonces, al graficar la primera cantidad (y^2 en el ejemplo anterior) contra la segunda (x^3) en coordenadas rectangulares, se obtiene una línea recta con pendiente a e intersección b .

A continuación se dan varios ejemplos adicionales de gráficas que dan líneas rectas:

1. $y = ax^2 + b$. Gráfica de y contra x^2 .
2. $y^2 = \frac{a}{x} + b$. Gráfica de y^2 contra $\frac{1}{x}$.
3. $\frac{1}{y} = a(x + 3) + b$. Gráfica de $\frac{1}{y}$ contra $(x + 3)$.
4. $\sin y = a(x^2 - 4) + b$. Gráfica de $\sin y$ contra $(x^2 - 4)$. La línea que pasa por los datos debe cruzar por el origen. (¿Por qué?)

Aunque la ecuación original no sea de la forma adecuada para generar una gráfica lineal, en ocasiones es posible reordenarla para obtener una forma de este tipo:

$$5. \quad y = \frac{1}{C_1 x - C_2} \Rightarrow \frac{1}{y} = C_1 x - C_2$$

Grafique $\frac{1}{y}$ contra x . Pendiente = C_1 , intersección = $-C_2$.

$$6. \quad y = 1 + x(mx^2 + n)^{1/2} \Rightarrow \frac{(y-1)^2}{x^2} = mx^2 + n$$

Grafique $\frac{(y-1)^2}{x^2}$ contra x^2 . Pendiente = m , intersección = n .

A continuación se resume el procedimiento. Si se tienen (x, y) datos y se desea ajustarlos a una ecuación que pueda escribirse en la forma $f(x, y) = ag(x, y) + b$:

1. Calcule $f(x, y)$ y $g(x, y)$ para cada punto (x, y) tabulado, y grafique f contra g .
2. Si los puntos trazados caen sobre una recta, la ecuación se ajusta a los datos. Elija dos puntos sobre la línea $-(g_1, f_1)$ y $-(g_2, f_2)$ — y calcule a y b como se describe en la sección anterior.

$$a = \frac{f_2 - f_1}{g_2 - g_1} \quad b = f_1 - ag_1 \quad \text{o bien,} \quad b = f_2 - ag_2$$

EJEMPLO 2.7-2

Ajuste de datos no lineales a una recta

Se mide la velocidad de flujo de la masa $\dot{m}$ (g/s) como función de la temperatura T (°C).

T	10	20	40	80
$\dot{m}$	14.76	20.14	27.73	38.47

Hay motivos para creer que $\dot{m}$ varía linealmente con la raíz cuadrada de T :

$$\dot{m} = aT^{1/2} + b$$

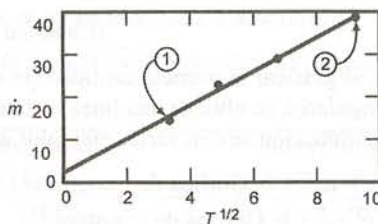
Use una gráfica lineal para verificar esta fórmula y determinar los valores de a y b .

SOLUCIÓN

Si la fórmula es correcta, la gráfica de $\dot{m}$ contra $T^{1/2}$ sería lineal, con pendiente = a e intersección = b . A continuación se agrega la fila de $T^{1/2}$ a la tabla de datos:

T	10	20	40	80
$T^{1/2}$	3.162	4.472	6.325	8.944
$\dot{m}$	14.76	20.14	27.73	38.47

y se grafica $\dot{m}$ contra $T^{1/2}$:



Como se obtiene una línea, se verifica la fórmula propuesta. Al trazar dicha línea a través de los datos puntuales, ésta pasa por el primer y el último puntos, de modo que los puntos pueden emplearse para calcular la pendiente y la intersección:

$$\dot{m} = aT^{1/2} + b$$

$$\begin{aligned} (T_1^{1/2} = 3.162, \dot{m}_1 = 14.76) \\ (T_2^{1/2} = 8.944, \dot{m}_2 = 38.47) \end{aligned}$$

Pendiente: $a = \frac{\dot{m}_2 - \dot{m}_1}{T_2^{1/2} - T_1^{1/2}} = \frac{38.47 - 14.76}{8.944 - 3.162} = 4.10 \text{ g/(s} \cdot \text{°C}^{1/2})$

Intersección: $b = \dot{m}_1 - aT_1^{1/2} = 14.76 - (4.10)(3.162) = 1.80 \text{ g/s}$

(verifique las unidades), de modo que

$$\dot{m} = 4.10T^{1/2} + 1.80$$

Comprobación: en el punto (2), $4.10T_2^{1/2} + 1.80 = (4.10)(8.944) + 1.80 = 38.47 = \dot{m}_2$.

Dos funciones no lineales que a menudo se encuentran en el análisis de proceso son la **función exponencial**, $y = ae^{bx}$ [o $y = a \exp(bx)$], donde $e \approx 2.7182818$, y la **ley de potencia**, $y = ax^b$. Antes de describir cómo se determinan los parámetros de estas funciones por ajuste a una línea recta, repasaremos algunos conceptos de álgebra.

El logaritmo natural (ln) es el inverso de la función exponencial:

$$P = e^Q \Leftrightarrow \ln P = Q \quad (2.7-5)$$

De ahí se deduce que

$$\ln [e^Q] = Q \quad \text{y} \quad e^{\ln P} = P \quad (2.7-6)$$

El logaritmo natural de un número puede calcularse a partir de su logaritmo decimal ($\log_{10}$ o simplemente log) mediante la relación

$$\ln x = 2.302585 \log_{10} x \quad (2.7-7)$$

Las reglas conocidas para obtener logaritmos de productos y potencias se aplican a los logaritmos naturales; si $y = ax$, entonces $\ln y = \ln a + \ln x$; y si $y = x^b$, entonces $\ln y = b \ln x$. Estas propiedades sugieren maneras de ajustar las leyes de las funciones exponenciales y de potencia a los datos (x, y) :

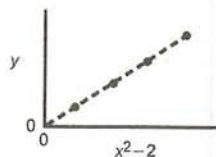
$$\left\{ \begin{array}{l} y = a \exp(bx) \Rightarrow \ln y = \ln a + bx \\ \text{Gráfica de } \ln y \text{ contra } x. \text{ Pendiente} = b, \text{ intersección} = \ln a. \end{array} \right\} \quad (2.7-8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = ax^b \Rightarrow \ln y = \ln a + b \ln x \\ \text{Gráfica de } \ln y \text{ contra } \ln x. \text{ Pendiente} = b, \text{ intersección} = \ln a. \end{array} \right\} \quad (2.7-9)$$

Una vez que se determina que $\ln a$ es la intersección de cualquiera de estas gráficas, se puede calcular a a partir de la ecuación 2.7-6 como $\exp(\ln a)$; por ejemplo, si $\ln a = 3.00$, entonces $a = \exp(3.00) = 20.1$

AUTOEVALUACIÓN

1. La siguiente gráfica se generó a partir de datos experimentales (x, y) :



- ¿Qué ecuación emplearía para relacionar x y y ?
- ¿Cómo graficaría los datos (x, y) para obtener una recta, y cómo determinaría a y b para cada una de las siguientes funciones?
 - (a) $y = a\sqrt{x} + b$
Solución: Graficando y contra $\sqrt{x}$; sea $(\sqrt{x}_1, y_1)$ y $(\sqrt{x}_2, y_2)$ los dos puntos sobre la línea; calcule $a = (y_2 - y_1)/(\sqrt{x}_2 - \sqrt{x}_1)$, $b = y_1 - a\sqrt{x}_1$.

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad & 1/y = a(x-3)^2 + b \\ \text{(c)} \quad & y = (ax^2 - b)^{1/3} \\ \text{(d)} \quad & \text{sen}(y) = x(ax + b)^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(e)} \quad & y = ae^{bx} \\ \text{(f)} \quad & y = ax^b \end{aligned}$$

2.7d Coordenadas logarítmicas

Supongamos que se desea ajustar una función exponencial $y = a \exp(bx)$ a datos (x, y) obtenidos por medición. Se cuenta con muchos datos puntuales, calcular el logaritmo de cada valor y (necesario para graficar $\ln y$ contra x) probablemente requeriría más tiempo que el procedimiento de ajuste en sí mismo. Sin embargo, suponga que se dibuja una escala adicional paralela al eje $\ln y$, sobre la cual se indican los valores de y adyacentes a los valores correspondientes de $\ln y$ sobre la primera escala. (Vea la figura 2.7-2.) Ahora, en vez de tener que calcular $\ln y$ para cada valor tabulado de y con el fin de ubicar los datos puntuales sobre la gráfica, es posible obtener los valores de y en la segunda escala y ubicar los puntos directamente. Si se dibujara el mismo tipo de escala (llamada **escala logarítmica**) en forma paralela al otro eje, también se podrían graficar los valores de $\ln x$ sin tener que calcularlos a partir de los datos tabulados de x . Una gráfica con escalas logarítmicas en ambos ejes se denomina **gráfica logarítmica**, y si tiene un eje logarítmico y otro rectangular (de intervalos iguales) se denomina **gráfica semilogarítmica**. El *papel logarítmico* para hacer trazos tiene escalas logarítmicas en ambos ejes, y el *papel semilogarítmico* tiene un eje logarítmico y otro rectangular. La mayoría de los paquetes para graficar por computadora permiten elegir escalas logarítmicas o semilogarítmicas como alternativa de las escalas rectangulares.

Al graficar los valores de una variable y sobre una escala logarítmica, en realidad se grafica el logaritmo de y sobre una escala rectangular. Supongamos, por ejemplo, que y y x se relacionan por la ecuación $y = a \exp(bx)$ ($\ln y = \ln a + bx$). Para determinar a y b es posible graficar y contra x en una gráfica semilogarítmica, eligiendo dos puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2) sobre la línea resultante, pero también se puede graficar $\ln y$ contra x sobre ejes rectangulares y dibujar la línea a través de los dos puntos correspondientes $(x_1, \ln y_1)$ y $(x_2, \ln y_2)$. En ambos casos, b y a se obtienen como

$$\begin{aligned} b &= \frac{\ln y_2 - \ln y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\ln(y_2 / y_1)}{x_2 - x_1} \\ \ln a &= \ln y_1 - bx_1 \\ &\quad \text{o} \quad \Rightarrow [a = \exp(\ln a)] \\ \ln a &= \ln y_2 - bx_2 \end{aligned}$$

En resumen,

1. Si los datos de y contra x forman una recta en una gráfica semilogarítmica, entonces $\ln y$ contra x sería lineal en una gráfica rectangular, y los datos pueden, en consecuencia, correlacionarse mediante una función exponencial $y = a \exp(bx)$. (Vea la ecuación 2.7-8.)

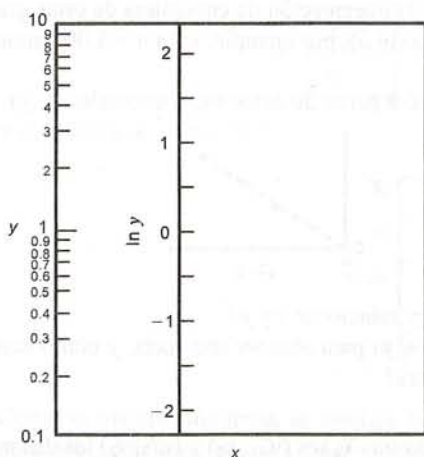


Figura 2.7-2 Construcción de una escala logarítmica.

2. Si los datos de y contra x forman una línea en una gráfica logarítmica, entonces $\ln y$ contra $\ln x$ sería lineal en una gráfica rectangular y, por tanto, los datos pueden correlacionarse mediante la ley de potencias $y = ax^b$. (Vea la ecuación 2.7-9.)
3. Si al graficar valores de una variable z sobre un eje logarítmico se obtiene una línea recta que pasa por dos puntos con los valores de coordenadas z_1 y z_2 , reemplace $z_2 - z_1$ por $\ln(z_2/z_1) = (\ln z_2 - \ln z_1)$ en la fórmula de la pendiente.
4. Si grafica los valores de $\ln z$ en una escala logarítmica, no espere obtener nada de utilidad.

EJEMPLO 2.7-3**Ajuste de curvas en gráficas logarítmicas y semilogarítmicas**

La gráfica de F contra t produce una línea que pasa por los puntos ($t_1 = 15$, $F_1 = 0.298$) y ($t_2 = 30$, $F_2 = 0.0527$) en: (1) una gráfica semilogarítmica, y (2) una gráfica logarítmica. Calcule, para cada caso, la ecuación que relaciona a F y t .

SOLUCIÓN**1. Gráfica semilogarítmica**

$$\ln F = bt + \ln a \quad (\text{pues la gráfica forma una línea})$$

$$\Downarrow$$

$$F = ae^{bt}$$

$$b = \frac{\ln(F_2 / F_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\ln(0.0527 / 0.298)}{(30 - 15)} = -0.1155$$

$$\ln a = \ln F_1 - bt_1 = \ln(0.298) + (0.1155)(15) = 0.5218$$

$$\Downarrow$$

$$a = \exp(0.5218) = 1.685$$

o bien,

$$F = 1.685 \exp(-0.1155t)$$

$$\text{Comprobación: } F(t_2) = 1.685 \exp(-0.1155 \times 30) = 0.0527.$$

2. Gráfica logarítmica

$$\ln F = b \ln t + \ln a \quad (\text{pues la gráfica forma una línea})$$

$$\Downarrow$$

$$F = at^b$$

$$b = \frac{\ln(F_2 / F_1)}{\ln(t_2 / t_1)} = \frac{\ln(0.0527 / 0.298)}{\ln(30 / 15)} = -2.50$$

$$\ln a = \ln F_1 - b \ln t_1 = \ln(0.298) + 2.5 \ln(15) = 5.559$$

$$\Downarrow$$

$$a = \exp(5.559) = 260$$

o bien,

$$F = 260t^{-2.5}$$

$$\text{Comprobación: } F(t_2) = 260(30)^{-2.5} = 0.0527.$$

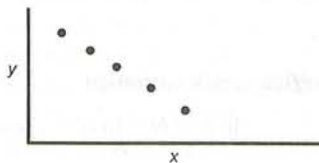
AUTOEVALUACIÓN

1. Las siguientes gráficas dan líneas rectas. ¿Qué ecuaciones relacionan a las variables?
 - (a) P contra t en coordenadas rectangulares.
 - (b) P (eje logarítmico) contra t en una gráfica semilogarítmica.

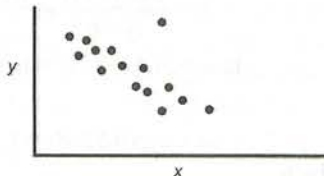
- (c) P contra t en una gráfica logarítmica.
 (d) $y^2 - 3$ (eje logarítmico) contra $1/x^2$ en una gráfica semilogarítmica. (Expresar la respuesta como una función exponencial.)
 (e) $1/F$ contra $t^2 - 4$ sobre una gráfica logarítmica. (Expresar la respuesta como ley de potencias.)
2. En las siguientes relaciones, diga las variables que graficaría una contra otra y el tipo de ejes que usaría para obtener una línea recta (considerando que a y b son constantes).
- (a) $P = a \exp(bt)$ (c) $P^2 = \exp(at^3 + b)$
 (b) $P = at^b$ (d) $1/P = a(t - 4)^{-b}$

2.7e Ajuste de una línea a datos dispersos

Es muy fácil adaptar una línea a datos como los siguientes:



Sin embargo, como la realidad es muy distinta, es mucho más probable que los datos tengan la siguiente apariencia:



Cuando los datos dan puntos tan dispersos como éstos, es posible dibujar muchas líneas diferentes que, en apariencia, se adaptan muy bien a los puntos (o muy mal, dependiendo del punto de vista de lector). Lo importante es decidir cuál usará.

Hay un sinnúmero de técnicas estadísticas para ajustar una función a un conjunto de datos dispersos. La aplicación de la más común —la *regresión lineal* o el *método de los mínimos cuadrados*— para ajustar una línea recta a una serie de datos puntuales y contra x , se describe e ilustra en el Apéndice A.1, y es necesario aplicar dicha técnica para resolver los problemas 2.39 a 2.42 que se encuentran al final del capítulo.

2.8 RESUMEN

Este capítulo presenta algunas herramientas fundamentales para resolver problemas que el lector necesitará durante el resto del curso, en estudios posteriores de ingeniería y ciencias, y casi en todo momento de su vida profesional al realizar cálculos matemáticos. Los principales temas del capítulo son:

- La forma de convertir una cantidad expresada en un tipo de unidades a su equivalente en otras unidades dimensionalmente consistentes empleando factores de conversión, como los de la tabla que se encuentra en la cara interna de la pasta delantera del libro.
- El *peso* es la fuerza que ejerce la atracción gravitacional sobre un objeto. El peso de un objeto de masa m puede calcularse como $W = mg$, donde g es la aceleración de la gravedad en el sitio donde se encuentra el objeto. A nivel del mar y sobre la Tierra, $g = 9.8066 \text{ m/s}^2 = 32.174 \text{ ft/s}^2$. Para transformar un peso (o cualquier fuerza) en unidades naturales, como $\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$ o $\text{lb}_m \cdot \text{ft/s}^2$ a su equivalente en una unidad de fuerza derivada, como N o lb_f , utilice la tabla de factores de conversión.
- Las cifras significativas (c.s.) con las cuales se escribe un número especifican la precisión con la cual se conoce dicho número. Por ejemplo, $x = 3.0$ (2 c.s.) indica que x tiene un valor intermedio en-

tre 2.95 y 3.05, mientras que $x = 3.000$ (4 c.s.) señala que su valor se halla entre 2.9995 y 3.0005. Al multiplicar y dividir cantidades, el número de cifras significativas del resultado es igual al número menor de cifras significativas en cualquiera de los factores. En los cálculos complejos, conserve el mayor número de cifras significativas hasta obtener el resultado final, y después redondee dicho resultado.

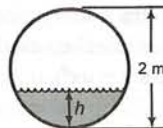
- Si X es una variable de proceso medida, la *media de la muestra* de un conjunto de valores medidos, $\bar{X}$, es el promedio del conjunto (la suma de valores dividida entre el número de éstos). Es una estimación de la media verdadera, el valor que se obtendría calculando el promedio de un número infinito de mediciones. La *varianza de la muestra* del conjunto, s_X^2 , es una medida de la dispersión de los valores medidos en torno a la media de la muestra y se calcula mediante la ecuación 2.5-3. La *desviación estándar de la muestra* s_X es la raíz cuadrada de la varianza de la muestra.
- Si se determinan $\bar{X}$ y s_X a partir de un conjunto de corridas normales de proceso y el valor de X medido en forma subsecuente se encuentra a más de $2 s_X$ de distancia de $\bar{X}$, es muy probable que algo haya cambiado en el proceso, y habrá menos de 10% de probabilidad de que la dispersión normal pueda explicar esta desviación. Si la desviación es mayor de $3s_X$, habrá menos de 1% de probabilidad de que la dispersión normal sea la causa. Los porcentajes exactos dependen de la manera en que los valores medidos se distribuyan en torno a la media —p. ej., si siguen una distribución gaussiana— y del número de puntos que posee el conjunto de datos empleado para calcular la media y la desviación estándar.
- Suponga que le dan un conjunto de valores de una variable dependiente y , los cuales corresponden a los valores de una variable independiente x y desea calcular el valor y para un valor específico de x . Puede suponer dependencia rectilínea de los dos datos que limitan el valor especificado de x y emplear una interpolación lineal de dos puntos (ecuación 2.7-1), o ajustar una función a los datos puntuales y emplearla para el cálculo deseado.
- Si los datos (x, y) parecen estar dispersos en torno a una recta en la gráfica de y contra x , se puede ajustar la línea empleando las ecuaciones (2.7-3) y (2.7-4) o, para mayor precisión y para estimar la exactitud del trazo, se puede emplear el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1). Si la gráfica de y contra x no es lineal, puede intentar ajustar diversas funciones no lineales graficando funciones de x y y de manera que den una recta. Por ejemplo, para adaptar una función $y^2 = a/x + b$ a los datos (x, y) , grafique y^2 contra $1/x$. Si el ajuste es bueno, la gráfica será una recta con pendiente a e intersección b .
- Graficar y (en escala logarítmica) contra x (en escala lineal) en una gráfica semilogarítmica equivale a graficar $\ln y$ contra x en ejes rectangulares. Si la gráfica es lineal en cualquiera de estos casos, x y y estarán relacionadas por una función exponencial $y = ae^{bx}$.
- Graficar y contra x sobre ejes logarítmicos equivale a graficar $\ln y$ contra $\ln x$ en ejes rectangulares. Si la gráfica es lineal en cualquiera de estos casos, x y y estarán relacionados por una función de la ley de potencia $y = ax^b$.

PROBLEMAS

- 2.1. Empleando ecuaciones dimensionales, transforme:
 - (a) Tres semanas a milisegundos.
 - (b) 38.1 ft/s a millas/hora.
 - (c) $554 \text{ m}^4/(\text{día} \cdot \text{kg})$ a $\text{cm}^4/(\text{min} \cdot \text{g})$.
- 2.2. Use la tabla de factores de conversión que está en la cara interna de la cubierta delantera, para transformar:
 - (a) 760 millas/hora a m/s.
 - (b) 921 kg/m^3 a lb_m/ft^3 .
 - (c) $5.37 \times 10^3 \text{ kJ/min}$ a hp.
- 2.3. Utilice una sola ecuación dimensional para calcular el número de pelotas de golf que necesitaría para llenar su salón de clases.
- 2.4. Estime, mediante una sola ecuación dimensional, el número de pasos que requeriría, caminando de manera normal, para llegar desde la Tierra hasta Alfa Centauri, que se encuentra a 4.3 años luz de distancia. La velocidad de la luz es 1.86×10^5 millas/s.
- 2.5. En cierta ocasión, una profesora frustrada dijo que si apilara todos los trabajos escolares que había calificado en su vida profesional, llegarían de la Tierra a la Luna. Suponga que un trabajo promedio tiene un grosor aproximado de 10 hojas de papel para impresora. Emplee una sola ecuación dimensional para calcular el número de trabajos que la profesora tendría que haber calificado para que su aseveración fuera cierta.
- 2.6. Quiere comprar un automóvil y debe escoger entre dos de ellos. El primero fue fabricado en Estados Unidos, cuesta \$14 500 dólares y tiene un rendimiento de 28 millas/gal de gasolina. El segundo

automóvil es europeo, cuesta \$21,700 dólares y rinde 19 km/L. Si el costo de la gasolina es de \$1.25 dólares/gal y si los automóviles realmente tienen el rendimiento indicado, calcule por cuántas millas tendría que manejar el segundo automóvil para que su menor consumo de combustible compensara su mayor costo.

- 2.7. Un avión supersónico consume 5320 galones imperiales de queroseno por hora de vuelo y vuela un promedio de 14 horas diarias. Se requieren casi 7 toneladas de petróleo crudo para producir una tonelada de queroseno. La densidad del queroseno es 0.965 g/cm^3 . ¿Cuántos aviones serían necesarios para consumir toda la producción anual de 4.02×10^9 toneladas métricas de petróleo crudo?
- 2.8. Calcule:
 - (a) El peso en lb_f de un objeto de 25.0 lb_m .
 - (b) La masa en kg de un objeto que pesa 25 newtons.
 - (c) El peso en dinas de un objeto de 10 toneladas (no son toneladas métricas).
- 2.9. Un tanque para tratamiento de desechos mide 50 m de largo por 15 m de ancho, y su profundidad promedio es de 2 m. La densidad de los desechos es $85.3 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$. Calcule el peso del contenido del tanque en lb_f empleando una sola ecuación dimensional.
- 2.10. Se van a cargar 500 lb_m de nitrógeno en un pequeño cilindro metálico a 25°C y bajo una presión tal, que la densidad del gas es 11.5 kg/m^3 . Estime, sin emplear la calculadora, el volumen que debe tener el cilindro. Muestre su trabajo.
- 2.11. Según el principio de Arquímedes, la masa de un objeto flotante es igual a la masa de líquido que dicho objeto desplaza. Aplique este principio para resolver los siguientes problemas:
 - (a) Un cilindro de madera de 30.0 cm de alto flota verticalmente en una tina de agua (densidad = 1.00 g/cm^3). La parte superior del cilindro se encuentra a 14.1 cm por encima de la superficie del líquido. ¿Qué densidad tiene la madera?
 - (b) El mismo cilindro flota verticalmente en un líquido de densidad desconocida. La parte superior del cilindro se encuentra a 20.7 cm por encima de la superficie del líquido. ¿Cuál es la densidad del fluido?
- 2.12. Un cono circular recto con radio de la base R , altura H , y densidad conocida ρ_s , flota con la base hacia abajo en un líquido de densidad desconocida ρ_f . Una porción de altura h del cono asoma sobre la superficie del líquido. Derive una fórmula para ρ_f en términos de ρ_s , R y h/H , simplificándola algebraicamente lo más posible. [Recuerde el principio de Arquímedes, que se menciona en el problema anterior, y observe que el volumen del cono es igual a (área de la base)(altura)/3.]
- 2.13. Un tambor cilíndrico horizontal tiene 2.00 m de diámetro y 4.00 m de largo. Se llena poco a poco con benceno (densidad = 0.879 g/cm^3). Derive una fórmula para W , el peso en newtons del benceno en el tanque, como una función de h , la profundidad del líquido en centímetros.



- 2.14. Un **poundal** es la fuerza necesaria para acelerar una masa de 1 lb_m a la velocidad de 1 ft/s^2 y un **slug** es la masa de un objeto que se acelera a velocidad de 1 ft/s^2 cuando se somete a una fuerza de 1 lb_f .
 - (a) Calcule la masa en slugs y el peso en poundals de un hombre de 175 lb_m (i) en la Tierra y (ii) en la Luna, donde la aceleración de la gravedad es la sexta parte de su valor en la Tierra.
 - (b) Se ejerce una fuerza de 355 poundals sobre un objeto de 25.0 slugs . ¿A qué velocidad (m/s^2) se acelera el objeto?
- 2.15. El **fern** se define como la unidad de fuerza necesaria para acelerar una unidad de masa, llamada el **bung**, con la aceleración gravitacional en la superficie de la Luna, que es un sexto de la aceleración gravitacional normal en la Tierra.
 - (a) ¿Qué factor de conversión debería emplearse para transformar una fuerza de las unidades naturales a las unidades derivadas en este sistema? (Indique tanto su valor numérico como sus unidades.)
 - (b) ¿Cuál es el peso en ferns de un objeto de 3 bungs que se encuentra sobre la Luna? ¿Cuánto pesa el mismo objeto en Lizard Lick, Carolina del Norte?
- 2.16. Haga los siguientes cálculos. En cada caso, estime primero la solución sin usar calculadora, siguiendo el procedimiento que se describe en la sección 2.5b y, después, efectúe el cálculo prestando atención a las cifras significativas.

(a) $(2.7)(8.632)$	(c) $2.365 + 125.2$
(b) $(3.600 \times 10^{-4})/45$	(d) $(4.753 \times 10^4) - (9 \times 10^2)$

- 2.17. Al resolver un problema, se obtuvo la siguiente expresión:

$$R = \frac{(0.6700)(264,980)(6)(5.386 \times 10^4)}{(3.14159)(0.479 \times 10^7)}$$

El factor 6 es un entero puro. Estime el valor de R sin usar calculadora siguiendo el procedimiento que se describe en la sección 2.5b. Después calcule R , expresando su respuesta en notación científica y decimal, asegurándose de que tenga el número correcto de cifras significativas.

- 2.18. Para probar dos termopares (dispositivos para medir la temperatura) se insertaron sus sondas en agua hirviendo, se registraron las lecturas, se retiraron y secaron las sondas, y luego se repitió el proceso. Los resultados de cinco mediciones fueron los siguientes:

T(°C)—Termopar A	72.4	73.1	72.6	72.8	73.0
T(°C)—Termopar B	97.3	101.4	98.7	103.1	100.4

- (a) Calcule, para cada conjunto de lecturas de temperatura, la media, el rango y la desviación estándar de la muestra.
- (b) ¿Qué lecturas del termopar presentan mayor grado de dispersión? ¿Cuál termopar es más exacto?
- 2.19. El control de calidad (CC) es un proceso muy difícil en la industria de fabricación de tintes: cualquier variación leve en las condiciones de reacción produce cambios notorios en el color del producto y, como los clientes siempre requieren alta reproducibilidad de color de un lote al siguiente, hasta el más ligero cambio de tonalidad puede ocasionar que se rechace el producto.

Suponga que los diversos valores de frecuencia e intensidad del color que comprenden el análisis de éste se combinan, para determinado tinte amarillo, en un solo valor numérico llamado C . Durante un periodo de prueba en el cual se controlan cuidadosamente las condiciones del reactor, y éste se limpia a fondo entre lotes sucesivos (lo cual no es un procedimiento usual), el análisis del producto de 12 lotes corridos en días sucesivos da las siguientes lecturas de color:

Lote	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C	74.3	71.8	72.0	73.1	75.1	72.6	75.3	73.4	74.8	72.6	73.0	73.7

- (a) La especificación de CC para la producción de rutina es que un lote que se aleje más de dos desviaciones estándar de la media del periodo de prueba, debe ser rechazado y reprocesado. Determine los valores mínimo y máximo aceptables para C .
- (b) Un experto en estadística que trabaja en control de calidad y un ingeniero de producción discuten: Frank desea aumentar la especificación de CC a tres desviaciones estándar y Joanne desea reducirla a una. Volver a procesar los lotes toma tiempo, es caro y muy poco popular entre los ingenieros que tienen que hacerlo. ¿Quién es más probable que sea el experto en estadística y quién el ingeniero? Explique su respuesta.
- (c) Suponga que en las primeras semanas de operación se producen muy pocos lotes inaceptables, pero después su número comienza a aumentar en forma constante. Proponga cinco causas posibles e indique cómo determinaría cuál de ellas es la responsable de la caída en la calidad.
- *2.20. La compañía donde trabaja fabrica envolturas de plástico para almacenar alimentos. La resistencia al desgarre de la envoltura, que se representa como X , debe controlarse para que ésta pueda desprenderse del rollo sin esfuerzo, pero que, al mismo tiempo, sea difícil romperla con el uso normal.

En una serie de corridas de prueba, se fabrican 15 rollos de envoltura en condiciones controladas con gran cuidado y se mide la resistencia al desgarre de cada rollo. Los resultados se emplean como base de una *especificación de control de calidad* (vea el problema 2.19). Si el valor X para un rollo que se produce después se aleja más de dos desviaciones estándar del promedio correspondiente al periodo de prueba, se declara que el proceso está fuera de la especificación y se suspende la producción para dar mantenimiento de rutina.

*Problema de computadora.

Los datos obtenidos en una serie de prueba son los siguientes:

Rollo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
X	134	131	129	133	135	131	134	130	131	136	129	130	133	130	133

- (a) Alimente en una hoja de cálculo los datos de la serie de prueba y calcule la media de la muestra $\bar{X}$ y la desviación estándar de la muestra (s_X), de preferencia empleando funciones del programa para efectuar los cálculos.
- (b) Se obtienen los siguientes valores de resistencia al desgarre para los rollos producidos en 14 corridas consecutivas de producción subsecuentes a la serie de prueba: 128, 131, 133, 130, 133, 129, 133, 135, 137, 133, 137, 136, 137, 139. En la hoja de cálculo (de preferencia empleando la capacidad de graficar de la misma), elabore una gráfica de control de X contra el número de corrida, indicando con líneas horizontales los valores que correspondan a $\bar{X}$, $\bar{X} - 2s_X$ y $\bar{X} + 2s_X$ del periodo de prueba, e indique qué puntos corresponden a las 14 corridas de producción. (Vea la figura 2.5-2.) ¿Qué mediciones ocasionaron que se suspendiera la producción?
- (c) Tras la última corrida de producción, el ingeniero en jefe de la planta regresa de sus vacaciones, examina el registro diario de la planta y comenta que es evidente que el mantenimiento de rutina no fue suficiente y que debió detenerse el proceso en algún momento de las dos semanas en las cuales estuvo ausente para dar mantenimiento al sistema. ¿Cuándo hubiese sido razonable hacer esto y por qué?
- 2.21. Se reporta que la variable Q tiene el valor de $2.360 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{h}$.
- (a) Escriba una ecuación dimensional para Q' , el valor de la variable equivalente expresada en unidades americanas de ingeniería, empleando a los segundos como unidad de tiempo.
- (b) Estime Q' sin usar calculadora, mediante el procedimiento rápido que se menciona en la sección 2.5b. (Muestre sus cálculos.) Después, determine Q' mediante una calculadora y exprese su respuesta en notación científica y decimal, asegurándose de que tenga el número correcto de cifras significativas.
- 2.22. El **número de Prandtl**, N_{Pr} , es un grupo adimensional importante en los cálculos de transferencia de calor y se define como $C_p \mu / k$, donde C_p es la capacidad calorífica del fluido, μ es la viscosidad del fluido y k es la conductividad térmica. Para un fluido dado, $C_p = 0.583 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$, $k = 0.286 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, y $\mu = 1936 \text{ lb}_m/(\text{ft} \cdot \text{h})$. Estime el valor de N_{Pr} sin emplear calculadora (recuerde: es adimensional), y muestre sus cálculos; después, compruebe con su calculadora.
- 2.23. El **número de Reynolds** es un grupo adimensional que se define como sigue para un líquido que fluye por una tubería:

$$Re = D\rho u/\mu$$

donde D es el diámetro de la tubería, u es la velocidad del fluido, ρ es su densidad y μ su viscosidad. Cuando el valor del número de Reynolds es menor de, aproximadamente, 2100, el flujo es *laminar*—es decir, el líquido se mueve en líneas de flujo suave—. Para números de Reynolds mayores de 2100, el flujo es *turbulento*, caracterizado por considerable agitación.

La metil etil cetona (MEK) líquida fluye a través de una tubería con diámetro interno de 2.067 pulgadas a velocidad promedio de 0.48 ft/s. Si la temperatura del fluido es 20°C , la densidad de la MEK líquida es $0.805 \text{ g}/\text{cm}^3$ y la viscosidad es 0.43 centipoises [$1 \text{ cP} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$]. Sin emplear la calculadora, determine si el flujo es laminar o turbulento. Muestre sus cálculos.

- 2.24. La siguiente ecuación empírica correlaciona los valores de las variables de un sistema que contiene partículas sólidas en suspensión en un gas que fluye:

$$\frac{k_g d_p y}{D} = 2.00 + 0.600 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p \mu \rho}{\mu} \right)^{1/2}$$

Ambos, $(\mu/\rho D)$ y $d_p \mu \rho/\mu$, son grupos adimensionales; k_g es un coeficiente que expresa la velocidad a la cual una especie dada se transfiere del gas a las partículas sólidas; y los coeficientes 2.00 y 0.600 son constantes adimensionales que se obtienen ajustando datos experimentales que abarcan un amplio rango de valores de las variables de la ecuación.

Es necesario conocer el valor de k_g para diseñar un reactor catalítico. Como es difícil determinar este coeficiente en forma directa, los valores de las demás variables se miden o estiman, y se calcula k_g mediante la correlación dada. Los valores de las variables son los siguientes:

$$\begin{aligned} d_p &= 5.00 \text{ mm} \\ y &= 0.100 \quad (\text{adimensional}) \end{aligned}$$

$$D = 0.100 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\mu = 1.00 \times 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$$

$$\rho = 1.00 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$u = 10.0 \text{ m}/\text{s}$$

- (a) ¿Cuál es el valor estimado de k_g ? (Indique su valor y sus unidades.)
- (b) ¿Por qué podría diferir de manera significativa el valor verdadero de k_g del reactor con respecto al valor calculado en el inciso (a)? (Mencione varias posibilidades.)
- * (c) Elabore una hoja de cálculo que contenga hasta cinco conjuntos de valores de las variables dadas (d_p a u) en las columnas y calcule los valores correspondientes de k_g . Pruebe su programa con los siguientes conjuntos de variables: (i) los valores que se dan arriba; (ii) los mismos valores, pero con el doble del diámetro de partícula d_p (de modo que sea 10.00 mm); (iii) los mismos valores, pero con el doble de difusibilidad D ; (iv) los mismos valores, pero con el doble de viscosidad μ ; (v) los mismos valores, pero con el doble de la velocidad u . Reporte los cinco valores calculados de k_g .

- 2.25. Un cristal iniciador de diámetro D (mm) se coloca en una solución de sal disuelta y se observa la nucleación de nuevos cristales (formación) a velocidad constante r (cristales/min). Los experimentos con cristales iniciadores de diferente tamaño indican que la velocidad de nucleación varía, según el diámetro de éstos, como sigue:

$$r(\text{cristales}/\text{min}) = 200D - 10D^2 \quad (D \text{ en mm})$$

- (a) ¿Cuáles son las unidades de las constantes 200 y 10? (Suponga que la ecuación dada es válida y, por tanto, dimensionalmente homogénea.)
- (b) Calcule la velocidad de nucleación en cristales/s que corresponde al diámetro del cristal de 0.050 pulgadas.
- (c) Derive una fórmula para r (cristales/s) en términos de D (pulgadas). (Vea el ejemplo 2.6-1.) Verifique la fórmula con el resultado del inciso (b).

- 2.26. La densidad de un fluido se obtiene mediante la siguiente ecuación empírica:

$$\rho = 70.5 \exp(8.27 \times 10^{-7} P)$$

donde ρ es la densidad (lb_m/ft^3) y P es la presión (lb_f/in^2).

- (a) ¿Cuáles son las unidades de 70.5 y 8.27×10^{-7} ?
- (b) Calcule la densidad en g/cm^3 para una presión de $9.00 \times 10^6 \text{ N}/\text{m}^2$.
- (c) Derive una fórmula para $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ en función de $P(\text{N}/\text{m}^2)$. (Vea el ejemplo 2.6-1.) Compruebe su resultado empleando la solución del inciso (b).

- 2.27. El volumen de un cultivo microbiano aumenta según la fórmula

$$V(\text{cm}^3) = e^t$$

donde t es el tiempo en segundos.

- (a) Calcule la expresión para $V(\text{in}^3)$ en términos de $t(\text{h})$.
- (b) La función exponencial y su argumento deben ser adimensionales. En apariencia, la función dada contradice ambas reglas y, sin embargo, es válida. Explique esta paradoja. [Sugerencia: observe el resultado del inciso (a).]

- 2.28. Cierta concentración C (mol/L) varía con el tiempo (min) según la ecuación

$$C = 3.00 \exp(-2.00t)$$

- (a) ¿Cuáles son las unidades de 3.00 y 2.00?
- (b) Suponga que la concentración se mide en $t = 0$ y $t = 1$ min. Emplee la interpolación o la extrapolación lineal de dos puntos para calcular $C(t = 0.6 \text{ min})$ y $t(C = 0.10 \text{ mol/L})$ a partir de los valores medidos y compare estos resultados con los valores verdaderos de estas cantidades.
- (c) Dibuje una curva de C contra t , y señale en la gráfica los puntos que determinó en el inciso (b).

- *2.29. La siguiente tabla muestra la presión de vapor del 1-clorotetradecano a varias temperaturas:

$T(^{\circ}\text{C})$	98.5	131.8	148.2	166.2	199.8	215.5
p^* (mm Hg)	1	5	10	20	60	100

*Problema de computadora.

- (a) Emplee una interpolación lineal de dos puntos para estimar el valor de p^* a $T = 185^\circ\text{C}$.
- (b) Escriba una subrutina de computación para calcular la presión de vapor del 1-clorotetradecano a cualquier temperatura entre 98.5°C y 215.5°C empleando la interpolación lineal de dos puntos. Dicha subrutina debe determinar las dos temperaturas tabuladas que abarcan la temperatura dada y aplicar una interpolación para estimar $p^*(T)$. A continuación, escriba un programa principal para leer y guardar los valores de p^* y T dados en la tabla y para generar una tabla de presiones de vapor a las temperaturas $T = 100^\circ\text{C}$, 105°C , 110°C , ..., 215°C , empleando la subrutina para estimar p^* a cada temperatura. Compruebe su programa empleando el resultado del inciso (a).

2.30. Construya las gráficas que se describen a continuación y calcule las ecuaciones para $y(x)$ a partir de la información que proporcionamos. Todas las gráficas son líneas rectas. Observe que las coordenadas dadas se refieren a la abscisa y la ordenada, y no a valores de x y y . [La solución del inciso (a) se da como ejemplo.]

- (a) Una gráfica de $\ln y$ contra x en coordenadas rectangulares pasa por $(1.0, 0.693)$ y $(2.0, 0.0)$ (es decir, en el primer punto $x = 1.0$ y $\ln y = 0.693$).

Solución: $\ln y = bx + \ln a \Rightarrow y = ae^{bx}$

$$b = (\ln y_2 - \ln y_1)/(x_2 - x_1) = (0 - 0.693)/(2.0 - 1.0) = -0.693$$

$$\ln a = \ln y_1 - bx_1 = 0.693 + 0.693 \cdot 1.0 = 1.386 \Rightarrow a = e^{1.386} = 4.00$$



$$y = 4.00e^{-0.693x}$$

- (b) Una gráfica semilogarítmica de y (eje logarítmico) contra x atraviesa por $(1,2)$ y $(2,1)$.
- (c) Una gráfica logarítmica de y contra x pasa por $(1,2)$ y $(2,1)$.
- (d) Una gráfica semilogarítmica de xy (eje logarítmico) contra y/x , pasa por $(1.0, 40.2)$ y $(2.0, 807.0)$.
- (e) Una gráfica logarítmica de y^2/x contra $(x - 2)$ pasa por $(1.0, 40.2)$ y $(2.0, 807.0)$.

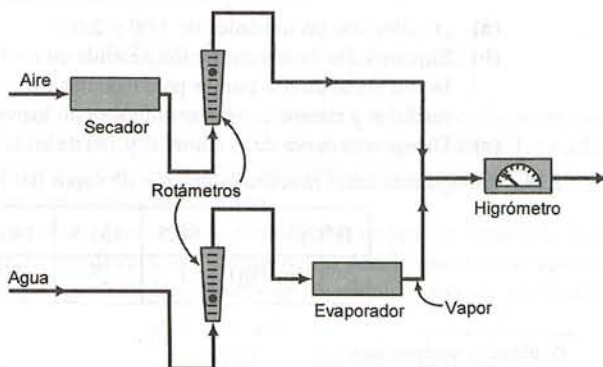
2.31. Diga qué graficaría para obtener una recta si tuviera que correlacionar datos experimentales de (x, y) mediante las siguientes ecuaciones, e indique cuáles serían las pendientes y las intersecciones en términos de los parámetros de las relaciones. Si se pudieran aplicar en forma conveniente dos tipos distintos de gráficas (p. ej., rectangular o semilogarítmica), indique qué graficaría en cada caso. [La solución del inciso (a) se da como ejemplo.]

- (a) $y^2 = ae^{-b/x}$.

Solución: Construya una gráfica semilogarítmica de y^2 contra $1/x$ o una gráfica de $\ln(y^2)$ contra $1/x$ en coordenadas rectangulares. Pendiente = $-b$, intersección = $\ln a$.

- (b) $y^2 = mx^3 - n$
- (c) $1/\ln(y - 3) = (1 + a\sqrt{x})/b$
- (d) $(y + 1)^2 = [a(x - 3)^3]^{-1}$
- (e) $y = \exp(a\sqrt{x} + b)$
- (f) $xy = 10[a(x^2 + y^2) + b]$
- (g) $y = [ax + b/x]^{-1}$

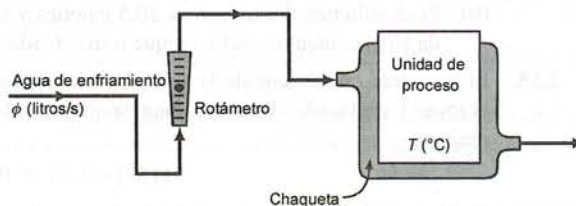
2.32. Un **higrómetro**, el cual mide la humedad en una corriente de gas, se va a calibrar con el aparato que se muestra a continuación:



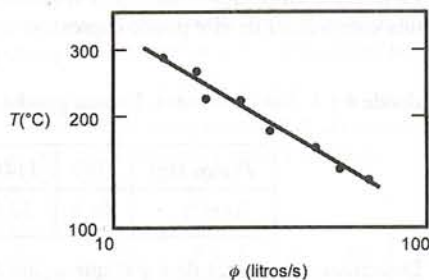
Se alimentan vapor y aire seco a velocidades de flujo conocidas y se mezclan para formar una corriente de gas con contenido de agua conocido. Se anota la lectura del higrómetro. Luego, se modifica la velocidad de flujo, ya sea del agua o del aire, para producir una corriente con diferente contenido de agua y se anota la nueva lectura, y así sucesivamente. Se obtienen los siguientes datos:

Fracción másica del agua, y	Lectura del higrómetro, R
0.011	5
0.044	20
0.083	40
0.126	60
0.170	80

- (a) Dibuje una curva de calibración y determine una ecuación para $y(R)$.
- (b) Suponga que se introduce una muestra de gas de combustión en la cámara del higrómetro y se obtiene una lectura de $R = 43$. Si la velocidad de flujo másico del gas de combustión es 1200 kg/h, ¿cuál es la velocidad de flujo másico del vapor de agua en el gas?
- 2.33. La temperatura de una unidad de proceso se controla haciendo pasar agua a velocidad controlada a través de una chaqueta de enfriamiento que envuelve a dicha unidad.

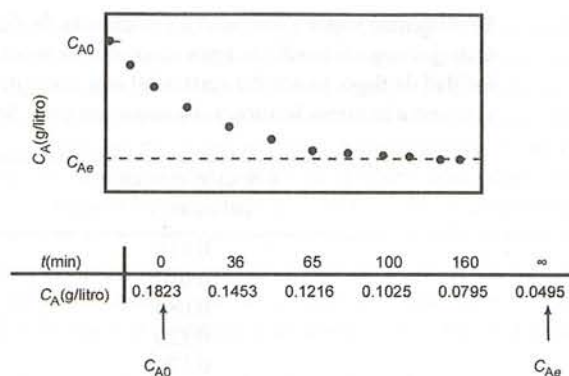


La relación exacta entre la temperatura unitaria $T(^{\circ}\text{C})$ y la velocidad de flujo del agua de enfriamiento $\phi(\text{L/s})$ es muy compleja, y se desea derivar una fórmula empírica simple para aproximar esta relación en un rango limitado de velocidades de flujo y temperaturas. Se toman datos de T contra ϕ . Las gráficas de T contra ϕ en coordenadas rectangulares y semilogarítmicas dan curvas definidas (descartando $T = a\phi + b$ y $T = ae^{b\phi}$ como posibles funciones empíricas), pero la gráfica logarítmica tiene la siguiente apariencia:



Al trazar la línea que pasa por los datos se observa que atraviesa los puntos ($\phi_1 = 25$, $T_1 = 210$) y ($\phi_2 = 40$, $T_2 = 120$).

- (a) ¿Cuál es la relación empírica entre ϕ y T ?
- (b) Empleando la ecuación derivada, calcule las velocidades de flujo del agua de enfriamiento necesarias para mantener la temperatura de la unidad de proceso a 85°C , 175°C y 290°C .
- (c) ¿Cuál de las tres estimaciones del inciso (b) le parece la más confiable y cuál la menos confiable? Explique su razonamiento.
- 2.34. Se lleva a cabo una reacción química $A \rightarrow B$ en un recipiente cerrado y se obtienen los siguientes datos para la concentración de A, $C_A(\text{g/L})$, en función del tiempo, $t(\text{min})$, desde el inicio de la reacción:



El mecanismo de reacción propuesto predice que C_A y t deben estar relacionadas por la expresión

$$\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = -kt$$

donde k es la **constante de la velocidad de reacción**.

- (a) ¿Apoyan los datos esta predicción? En caso afirmativo, determine el valor de k . (Emplee una gráfica semilogarítmica para resolver este problema.)
- (b) Si el volumen del tanque es 30.5 galones y B no existe en el tanque cuando $t = 0$, ¿qué cantidad de B(g) contendrá dicho tanque transcurridas dos horas?
- 2.35. El momento culminante de la película “La berenjena que engulló a Nueva Jersey” se produce cuando el joven y destacado científico anuncia que descubrió la ecuación para determinar el volumen de la berenjena:

$$V(\text{ft}^3) = 3.53 \times 10^{-2} \exp(2t^2)$$

donde t es el tiempo en horas desde el momento en que el vampiro inyectó en la berenjena una solución preparada con la sangre de la hermosa higienista dental.

- (a) ¿Cuáles son las unidades de 3.53×10^{-2} y 2?
- (b) El científico obtuvo la fórmula midiendo V contra t y determinando los coeficientes por regresión lineal. ¿Cuál variable graficó contra cuál otra y en qué tipo de coordenadas? ¿Qué habría obtenido como la pendiente y la intersección en esta gráfica?
- (c) El distribuidor europeo de la película insiste en que la fórmula para el volumen se dé en m^3 en función de $t(\text{s})$. Derive la fórmula.
- 2.36. La relación entre la presión P y el volumen V de aire en un cilindro durante el ascenso de un pistón en una compresora de aire puede expresarse como sigue:

$$PV^k = C$$

donde k y C son constantes. En una prueba de compresión se obtienen los siguientes resultados:

$P(\text{mm Hg})$	760	1140	1520	2280	3040	3800
$V(\text{cm}^3)$	48.3	37.4	31.3	24.1	20.0	17.4

Determine los valores de k y C que se ajusten mejor a los datos. (Indique los valores numéricos y las unidades.)

- 2.37. Al modelar el efecto de una impureza sobre el crecimiento de un cristal, se derivó la siguiente ecuación:

$$\frac{G - G_L}{G_0 - G} = \frac{1}{K_L C^m}$$

donde C es la concentración de la impureza, G_L es la velocidad limitante del crecimiento, G_0 es la velocidad de crecimiento del cristal cuando no hay impureza presente, y K_L y m son parámetros del modelo.

En un experimento dado, $G_0 = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$, y $G_L = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$. Se miden las velocidades de crecimiento a diversas concentraciones de la impureza C (partes por millón, o ppm), con los siguientes resultados:

C (ppm)	50.0	75.0	100.0	125.0	150.0
G (mm/min) $\times 10^3$	2.50	2.20	2.04	1.95	1.90

(Por ejemplo, cuando $C = 50.0$ ppm, $G = 2.50 \times 10^{-3}$ mm/min).

- (a) Determine K_L y m , indicando los valores numéricos y las unidades.
 (b) Se alimenta al cristalizador con una solución cuya concentración de impureza es 475 ppm. Estime la velocidad esperada de crecimiento del cristal en (mm/min). Después, explique por qué tomaría este resultado con mucho escepticismo.
- 2.38. Se cree que la lectura de un instrumento de proceso, Z (volts), se relaciona con la velocidad de flujo de la corriente de proceso $\dot{V}$ (L/s) y la presión P (kPa) por la siguiente expresión:

$$Z = a\dot{V}^b P^c$$

Se obtuvieron datos del proceso en dos conjuntos de corridas —en una se mantuvo $\dot{V}$ constante y en la otra P constante—. Los datos obtenidos fueron:

Punto	1	2	3	4	5	6	7
$\dot{V}$ (L/s)	0.65	1.02	1.75	3.43	1.02	1.02	1.02
P (kPa)	11.2	11.2	11.2	11.2	9.1	7.6	5.4
Z (volts)	2.27	2.58	3.72	5.21	3.50	4.19	5.89

- (a) Suponga que sólo hubiese efectuado las corridas 2, 3 y 5. Calcule a , b y c algebraicamente a partir de los resultados de estas tres corridas.
 (b) Ahora emplee un método gráfico y todos los datos para calcular a , b y c . Comente por qué tendría más confianza en este resultado que en el del inciso (a). (Sugerencia: necesitará por lo menos dos gráficas.)
- 2.39 Ajuste, a los siguientes datos, (a) una línea y (b) una línea que pase por el origen usando el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1):

x	0.3	1.9	3.2
y	0.4	2.1	3.1

Incluya ambas líneas ajustadas y los datos puntuales en una sola gráfica.

- 2.40. Un tanque de almacenamiento se carga con una solución que contiene desechos peligrosos y ésta se somete a un tratamiento químico para descomponer los desechos en productos inofensivos. Se ha visto que la concentración del desecho que se descompone, C , varía con el tiempo de acuerdo con la fórmula

$$C = 1/(a + bt)$$

Cuando ha transcurrido el tiempo suficiente para que la concentración descienda a 0.01 g/L, el contenido del tanque se descarga en un río que pasa junto a la planta.

Se obtienen los siguientes datos para C y t :

t (h)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
C (g/L)	1.43	1.02	0.73	0.53	0.38

- (a) Si la fórmula que se indica es correcta, ¿qué gráfica daría una recta que le permitiera determinar los parámetros a y b ?
 (b) Calcule a y b empleando el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1). Determine la precisión del ajuste generando una gráfica de C contra t que muestre tanto los valores medidos de C como los predichos.
 (c) Empleando los resultados del inciso (b), estime la concentración inicial de desecho en el tanque y el tiempo necesario para que C alcance el nivel de descarga.
 (d) Es probable que tenga muy poca confianza en el tiempo estimado en el inciso (c). Explique por qué.

- (e) Hay otros problemas potenciales en el procedimiento completo para la eliminación de desechos. Indique varios de ellos.

2.41. Se registraron los siguientes datos de (x, y) :

x	0.5	1.4	84
y	2.20	4.30	6.15

- (a) Grafique los datos en ejes logarítmicos.
 (b) Determine los coeficientes de una expresión de ley de potencia $y = ax^b$ por el método de los mínimos cuadrados. (Recuerde lo que en realidad está graficando —en este caso, es imposible evitar el uso de los logaritmos de las coordenadas de los datos puntuales.)
 (c) Dibuje la línea calculada en la misma gráfica de los datos.
- *2.42. El estudio publicado sobre una reacción química, $A \rightarrow P$, indica que cuando el reactor contiene inicialmente A a la concentración $C_{A0}(\text{g/L})$ y la temperatura de reacción, T , se mantiene constante, entonces la concentración de P en el reactor aumenta con el tiempo según la fórmula

$$C_P(\text{g/L}) = C_{A0}(1 - e^{-kt})$$

La constante de velocidad, $k(\text{s}^{-1})$, es, desde luego, sólo una función de la temperatura de reacción.

Para comprobar este hecho, se lleva a cabo la reacción en cuatro laboratorios distintos. Los datos experimentales reportados son los siguientes:

	Laboratorio 1 $T = 275^\circ\text{C}$ $C_{A0} = 4.83$	Laboratorio 2 $T = 275^\circ\text{C}$ $C_{A0} = 12.2$	Laboratorio 3 $T = 275^\circ\text{C}$ $C_{A0} = 5.14$	Laboratorio 4 $T = 275^\circ\text{C}$ $C_{A0} = 3.69$
$t(\text{s})$	$C_P(\text{g/L})$			
0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.287	1.21	0.310	0.245
20	0.594	2.43	0.614	0.465
30	0.871	3.38	0.885	0.670
60	1.51	5.89	1.64	1.20
120	2.62	8.90	2.66	2.06
240	3.91	11.2	3.87	3.03
360	4.30	12.1	4.61	3.32
480	4.62	12.1	4.89	3.54
600	4.68	12.2	5.03	3.59

- (a) ¿Qué gráfica daría una recta si la ecuación dada es correcta?
 (b) Anote los datos proporcionados en una hoja de cálculo. Genere la gráfica del inciso (a) y determine el valor correspondiente de k para cada conjunto de valores (C_P contra t). (Es probable que su programa de hoja de cálculo incluya una función para llevar a cabo una regresión lineal sobre los datos en las dos columnas indicadas.)
 (c) Emplee los resultados del inciso (b) para obtener una buena estimación del valor de k a 275°C . Explique cómo la obtuvo.
 (d) Si realizó los cálculos del inciso (b) de manera correcta, uno de los valores calculados para k estará muy desviado con respecto a los demás. Piense en todas las explicaciones posibles para este resultado (hasta diez).
- 2.43. Suponga que tiene n datos puntuales $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ y desea ajustar a ellos una línea que pase por el origen ($y = ax$) usando el método de los mínimos cuadrados. Derive la ecuación A.1-6 (Apéndice A.1) para la pendiente de la línea escribiendo la expresión para la distancia vertical d_i desde el i -ésimo dato puntual (x_i, y_i) hasta la línea, y después escriba la expresión para $\phi = \sum d_i^2$ y encuentre por diferenciación el valor de a que minimice esta función.

*Problema de computadora.

- *2.44. Escriba un programa de computadora para ajustar una línea recta $y = ax + b$ a datos tabulados (x, y) , suponiendo que no se tomarán más de 100 datos puntuales en cualquier corrida. Su programa debe leer y almacenar los datos, evaluar la pendiente a y la intersección b de la mejor línea que pase por los datos empleando las ecuaciones A.1-3 a A.1-5 del Apéndice A, y después imprimir los valores medidos de x y y ; y los valores calculados de $y (= ax + b)$ por cada valor tabulado de x .

Pruebe su programa ajustando una línea a los datos de la siguiente tabla:

x	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
y	2.35	5.53	8.92	12.15	15.38

- 2.45. La velocidad a la cual una sustancia atraviesa una membrana semipermeable se determina por la difusividad $D(\text{cm}^2/\text{s})$ del gas. D varía con la temperatura de la membrana $T(K)$ según la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \text{Exp}(-E/RT)$$

donde D_0 = factor preexponencial

E = energía de activación por difusión

$R = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Se miden, a diversas temperaturas, las difusividades de SO_2 en un tubo de hule de fluorosilicona, y se obtienen los siguientes resultados:

$T (K)$	$D (\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^6$	
347.0	1.34	←(tanto que $D = 1.34 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$)
374.2	2.50	
396.2	4.55	
420.7	8.52	
447.7	14.07	
471.2	19.99	

- (a) ¿Cuáles son las unidades de D_0 y E ?
- (b) ¿Cómo se deben graficar los datos para obtener una recta en coordenadas rectangulares?
- (c) Grafique los datos como se indica en el inciso (b) y determine D_0 y E a partir de la línea resultante.
- * (d) Escriba un programa de computadora u hoja de cálculo para leer los datos (T, D) y calcular D_0 y E por el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1). Después, corra el programa e imprima los resultados.

Procesos y variables de proceso

Un **proceso** es cualquier operación o serie de operaciones por las cuales se logra un objetivo particular. Este texto habla sobre las operaciones que provocan un cambio físico o químico en una sustancia o mezcla de sustancias. El material que entra en un proceso se denomina **alimentación** o **material de entrada**, y el que sale se denomina **producto** o **material de salida**. A menudo los procesos constan de múltiples pasos, y cada uno de ellos se lleva a cabo en una **unidad de proceso**, cada una de las cuales está asociada a un conjunto de **corrientes de proceso** de entrada y de salida.

Como ingeniero químico, es posible que tenga que *diseñar* u *operar* algún proceso en determinado momento. Este **diseño** incluye la formulación de un diagrama de flujo del proceso (plan), además de la especificación de las unidades individuales del proceso —como reactores, equipo de separación, cambiadores de calor— y las variables operativas asociadas. La **operación** implica el funcionamiento continuo del proceso. Este último y todo el equipo deben generar algún producto a una velocidad determinada y con características específicas. Aún más, quizá en un momento dado tenga que responsabilizarse de preservar la competitividad económica del proceso identificando medidas de abatimiento de costos, para reducir el uso de materia prima o energía. Habrá momentos en que el proceso no funcione bien y tenga que ejercitar su capacidad para *resolver problemas* con el fin de encontrar sus causas. Quizá las condiciones del mercado dicten una velocidad de producción mayor de la que se puede alcanzar con el equipo existente en las condiciones actuales de operación y la eliminación de los *cuellos de botella* estaría a la orden; a veces ocurrirá lo contrario y será necesario reducir la velocidad de producción y la *caída* de esta última será la preocupación.

Todas las actividades y funciones descritas en el párrafo anterior se relacionan mediante las corrientes de proceso que conectan a las unidades de éste y constituyen su diagrama de flujo. Para llevar a cabo estas funciones es necesario conocer las cantidades, composiciones y condiciones de dichas corrientes y de los materiales que se encuentran en el interior de las unidades de proceso. Debe ser capaz de medir o calcular este tipo de información para unidades ya existentes, o de especificar y calcular dicha información para el diseño de unidades.

Este capítulo incluye definiciones, técnicas ilustrativas de medición y métodos para calcular las variables que caracterizan la operación de procesos y unidades individuales de proceso. En capítulos posteriores analizaremos cómo emplear los valores medidos de algunas de estas variables para calcular las cantidades relacionadas con el proceso que no pueden medirse de manera directa, pero que deben conocerse para diseñar o evaluar el proceso en su totalidad.

3.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar con sus propias palabras y sin lenguaje especial: (a) la diferencia entre densidad y gravedad específica; (b) el significado de gramo-mol, lb-mol, mol y kmol; (c) cuando menos dos métodos para medir la temperatura y otros dos para medir la presión de un fluido; (d) el signi-

ficado de los términos presión absoluta y presión manométrica; (e) por qué la presión atmosférica no es necesariamente 1 atm.

- Calcular la densidad en g/cm^3 o lb_m/ft^3 de una especie líquida o sólida a partir de su gravedad específica, y viceversa.
- Calcular dos cantidades de masa (o velocidad de flujo de masa), volumen (o velocidad de flujo volumétrico) y moles (o velocidad de flujo molar), a partir del conocimiento de una tercera para cualquier especie con densidad y peso molecular conocidos.
- Dada la composición de una mezcla expresada en términos de fracción másica, calcular su composición en términos de fracciones molares, y viceversa.
- Determinar el peso molecular promedio de una mezcla a partir de la composición molar o másica de la mezcla.
- Transformar una presión expresada como cabeza de un fluido a la presión equivalente expresada en fuerza por unidad de área, y viceversa.
- Convertir una lectura manométrica a una diferencia de presión para un manómetro de extremo abierto, un manómetro de extremo cerrado y un manómetro diferencial.
- Efectuar conversiones entre temperaturas expresadas en K, $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$ y $^{\circ}\text{R}$.

3.1 MASA Y VOLUMEN

La **densidad** de una sustancia es su masa por unidad de volumen (kg/m^3 , g/cm^3 , lb_m/ft^3 , etcétera). El **volumen específico** de una sustancia es el volumen que ocupa una masa unitaria de esa sustancia; es el inverso de la densidad. La densidades de los sólidos y líquidos puros son básicamente independientes de la presión y varían relativamente poco con la temperatura. La variación de ésta última puede producirse en cualquier sentido; por ejemplo, la densidad del agua líquida aumenta de 0.999868 g/cm^3 a 0°C a 1.00000 g/cm^3 a 3.98°C y después disminuye a 0.95838 g/cm^3 a 100°C . Las densidades de innumerables compuestos puros, soluciones y mezclas pueden encontrarse en referencias estándar (como el *Manual de Perry del Ingeniero Químico*¹, pp. 2-7 a 2-47 y 2-91 a 2-120). El capítulo 5 de este libro proporciona métodos para estimar las densidades de gases y mezclas de líquidos.

La densidad de una sustancia puede emplearse como factor de conversión para relacionar la masa y el volumen de una cantidad determinada de dicha sustancia. Por ejemplo, la densidad del tetracloruro de carbono es 1.595 g/cm^3 : la masa de 20.0 cm^3 de CCl_4 es, por tanto,

$$\frac{20.0 \text{ cm}^3}{1} \times \frac{1.595 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 31.9 \text{ g}$$

y el volumen de 6.20 lb_m de CCl_4 es

$$\frac{6.20 \text{ lb}_m}{1} \times \frac{454 \text{ g}}{1 \text{ lb}_m} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1.595 \text{ g}} = 1760 \text{ cm}^3$$

La **gravedad específica** de una sustancia es la relación entre la densidad ρ de la sustancia y la densidad ρ_{ref} de la sustancia de referencia en condiciones específicas:

$$\text{SG} = \rho / \rho_{\text{ref}} \quad (3.1-1)$$

¹R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

La sustancia de referencia que se emplea con mayor frecuencia para sólidos y líquidos es el agua a 4.0°C, que tiene la siguiente densidad:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{H}_2\text{O}(1)}(4^\circ\text{C}) &= 1.000 \text{ g/cm}^3 \\ &= 1000.0 \text{ kg/m}^3 \\ &= 62.43 \text{ lb}_m/\text{ft}^3\end{aligned}\quad (3.1-2)$$

Observe que la densidad de un líquido o un sólido en g/cm^3 es numéricamente igual a la gravedad específica de esa sustancia. La notación

$$\text{SG} = 0.6 \frac{20^\circ}{4^\circ}$$

significa que la gravedad específica de una sustancia a 20°C con respecto al agua a 4°C es 0.6.

Si conoce la gravedad específica de una sustancia, multiplíquela por la densidad de referencia en cualquier unidad para obtener la densidad de la sustancia en las mismas unidades. Por ejemplo, si la gravedad específica de un líquido es 2.00, su densidad es $2.00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ o 2.00 g/cm^3 o $125 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$. La tabla B.1 presenta las gravedades específicas de algunos sólidos y líquidos selectos.

Nota: En ocasiones se emplean unidades especiales de densidad llamadas grados Baumé (°Bé), grados API (°API) y grados Twaddell (°Tw), en particular en la industria petrolera. Las definiciones y los factores de conversión de estas unidades se dan en las páginas 1-20 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuáles son las unidades de la gravedad específica?
2. La gravedad específica de un líquido es de 0.50. ¿Cuál es su densidad en g/cm^3 ? ¿Cuál es su volumen específico en cm^3/g ? ¿Cuál es su densidad en lb_m/ft^3 ? ¿Cuál es la masa de 3.0 cm^3 de este líquido? ¿Qué volumen ocupan 18 g?
3. Si las sustancias A y B tienen, ambas, una densidad de 1.34 g/cm^3 , ¿tendrán la misma masa 3 cm^3 de A que 3 cm^3 de B?
4. Si las sustancias A y B tienen, ambas, una gravedad específica de 1.34, ¿tendrán 3 cm^3 de A la misma masa que 3 cm^3 de B? ¿Por qué no?
5. Si congela una botella totalmente llena de agua ésta se rompe, pero si congela un recipiente de paredes flexibles perfectamente sellado y lleno de alcohol *n*-butílico, sus paredes se vuelven cóncavas. ¿Qué puede concluir sobre las densidades de las formas líquida y sólida de estas dos sustancias?
6. Diga si la densidad del mercurio líquido aumenta o disminuye al elevarse la temperatura. Justifique su respuesta empleando un termómetro para ilustrarla.

EJEMPLO 3.1-1

Masa, volumen y densidad

Calcule la densidad del mercurio en lb_m/ft^3 a partir de una gravedad específica tabulada, y calcule el volumen en ft^3 que ocupan 215 kg de mercurio.

SOLUCIÓN

La tabla B.1 muestra que la gravedad específica del mercurio a 20°C es 13.546. Por tanto,

$$\rho_{\text{Hg}} = (13.546) \left(62.43 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3} \right) = \boxed{845.7 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3}}$$

$$V = \frac{215 \text{ kg}}{0.454 \text{ kg}} \left| \frac{1 \text{ lb}_m}{0.454 \text{ kg}} \right| \left| \frac{1 \text{ ft}^3}{845.7 \text{ lb}_m} \right| = \boxed{0.560 \text{ ft}^3}$$

Como señalamos antes, la temperatura y la presión no tienen gran influencia sobre la densidad de sólidos y líquidos. Sin embargo, el hecho de que el mercurio del termómetro ascienda o descienda con los cambios de temperatura indica que es posible medir el efecto de la temperatura sobre la densidad del líquido. Los coeficientes de expansión térmica lineal y cúbica (volumétrica) de algunos sólidos y líquidos se dan como funciones polinomiales empíricas de la temperatura en las pp. 2-128 a 2-131 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*. Por ejemplo, este manual señala que el volumen del mercurio depende de la temperatura como sigue

$$V(T) = V_0 (1 + 0.18182 \times 10^{-3}T + 0.0078 \times 10^{-6}T^2) \quad (3.1-3)$$

donde $V(T)$ es el volumen de una masa dada de mercurio a la temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ y V_0 es el volumen de la misma masa de mercurio a 0°C .

EJEMPLO 3.1-2

Efecto de la temperatura sobre la densidad de un líquido

En el ejemplo 3.1-1, se determinó que 215 kg de mercurio ocupaban 0.560 ft^3 a 20°C . (1) ¿Qué volumen ocupará el mercurio a 100°C ? (2) Suponga que el mercurio se encuentra en un cilindro con 0.25 in. de diámetro. ¿Qué cambio se observará en la altura del mercurio al calentarlo de 20°C a 100°C ?

SOLUCIÓN

1. De la ecuación 3.1-3

$$V(100^{\circ}\text{C}) = V_0 [1 + 0.18182 \times 10^{-3}(100) + 0.0078 \times 10^{-6}(100)^2]$$

y

$$V(20^{\circ}\text{C}) = 0.560 \text{ ft}^3 = V_0 [1 + 0.18182 \times 10^{-3}(20) + 0.0078 \times 10^{-6}(20)^2]$$

Despejando V_0 de la segunda ecuación y sustituyéndolo en la primera da

$$V(100^{\circ}\text{C}) = \boxed{0.568 \text{ ft}^3}$$

2. El volumen del mercurio es igual a $\pi D^2 H / 4$, donde D es el diámetro del cilindro y H es su altura. Como D es constante,

$$H(100^{\circ}\text{C}) - H(20^{\circ}\text{C}) = \frac{V(100^{\circ}\text{C}) - V(20^{\circ}\text{C})}{\pi D^2 / 4}$$

$$\Downarrow D = (0.25/12) \text{ ft}$$

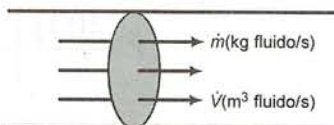
$$= \boxed{23.5 \text{ ft}}$$

3.2 VELOCIDAD DE FLUJO

3.2a Velocidad de flujo másico y flujo volumétrico

La mayoría de los procesos implican el paso de material de un punto a otro —en ocasiones, entre unidades de proceso, o de una instalación de producción a una bodega—. La velocidad a la cual se transporta el material a través de una línea de proceso constituye la **velocidad de flujo** de éste.

La velocidad de flujo de una corriente de proceso puede expresarse como **velocidad de flujo másico** (masa/tiempo), o como **velocidad de flujo volumétrico** (volumen/tiempo). Suponga que un fluido (gas o líquido) se desplaza por la tubería cilíndrica que aparece abajo, donde el área sombreada represen-



ta un corte perpendicular al sentido del flujo. Si la velocidad de flujo másico del fluido es $\dot{m}(\text{kg/s})^2$, entonces cada segundo pasan m kilogramos de éste a través del corte transversal. Si la velocidad de flujo volumétrico del fluido en el corte transversal dado es $\dot{V}(\text{m}^3/\text{s})$, entonces cada segundo pasan V metros cúbicos del fluido a través del corte transversal. No obstante, la masa m y el volumen V del fluido —en este caso del que atraviesa el corte transversal cada segundo— no son cantidades independientes, sino que se relacionan por la densidad del fluido, ρ :

$$\rho = m/V = \dot{m}/\dot{V} \quad (3.2-1)$$

De este modo, la densidad de un fluido puede emplearse para transformar la velocidad de flujo volumétrico conocida de una corriente de proceso en velocidad de flujo másico, o viceversa.

Es preciso conocer las velocidades de flujo másico de las corrientes de proceso para realizar muchos cálculos de dicho proceso, pero con frecuencia es más conveniente medir las velocidades de flujo volumétrico. Por tanto, un procedimiento común consiste en medir $\dot{V}$ y calcular $\dot{m}$ a partir de $\dot{V}$ y la densidad de la corriente de fluido.

AUTOEVALUACIÓN

1. La velocidad de flujo másico del *n*-hexano ($\rho = 0.659 \text{ g/cm}^3$) en una tubería es 6.59 g/s . ¿Cuál es su velocidad de flujo volumétrico?
2. La velocidad de flujo volumétrico del CCl_4 ($\rho = 1.595 \text{ g/cm}^3$) en una tubería es $100.0 \text{ cm}^3/\text{min}$. ¿Cuál es su velocidad de flujo másico?
3. Suponga que un gas fluye a través de una tubería de forma cónica.



¿Cómo se comparan las velocidades de flujo másico del gas en la entrada y en la salida? (Recuerde la ley de conservación de la masa.) Si la densidad del gas es constante, ¿cómo se comparan las velocidades de flujo volumétrico en estos dos puntos? ¿Qué sucedería si la densidad disminuyera de la entrada a la salida?

3.2b Medición de la velocidad de flujo

Un **flujómetro** es un dispositivo que se monta en una línea de proceso para obtener una lectura continua de la velocidad de flujo en dicha línea. La figura 3.2-1 muestra los esquemas de dos flujómetros comunes: el **rotámetro** y el **medidor de orificio**. *El Manual de Perry del Ingeniero Químico*, pp. 5-7 a 5-17, describe muchos otros.

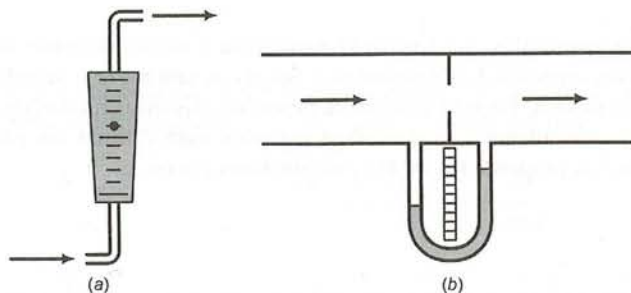


Figura 3.2-1 Flujómetros: (a) rotámetro y (b) medidor de orificio.

²Las variables cuyos símbolos incluyen un punto ($\dot{\cdot}$) son velocidades; por ejemplo, $\dot{m}$ es la velocidad de flujo másico y $\dot{V}$ es la velocidad de flujo volumétrico.

El **rotámetro** es un tubo cónico vertical que contiene un flotador, el cual se va elevando en el interior del tubo al aumentar la velocidad del flujo. El **medidor de orificio** es una obstrucción en el canal de flujo que tiene una abertura angosta a través de la cual pasa el fluido. La presión de dicho fluido desciende (disminuye) desde la parte anterior (aguas arriba) del orificio, hacia la parte posterior (aguas abajo) a éste; la caída de presión (que puede medirse con diversos dispositivos, incluyendo un manómetro diferencial, el cual se describe en la siguiente sección) varía con la velocidad de flujo —al aumentar la velocidad de flujo, es mayor la caída de presión.

Los problemas al final del capítulo ilustran la calibración y el uso de ambos tipos de flujómetros.

AUTOEVALUACIÓN

1. Una corriente de agua de flujo constante se vacía en una probeta graduada exactamente por 30 s. Durante este tiempo se recolectan 50 mL. ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico de la corriente? ¿Y la velocidad de flujo másico?
2. ¿Qué es un rotámetro? ¿Y un medidor de orificio?
3. Se obtiene la curva de calibración de un rotámetro (velocidad de flujo contra posición del flotador) empleando un líquido, y se utiliza por error para medir la velocidad de flujo de un gas. La velocidad de flujo del gas determinada de esta manera, ¿será demasiado alta o demasiado baja?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

El siguiente es el primero de una serie de ejercicios que contiene este libro titulados “Ejercicios de creatividad”, que difieren en forma notoria de los problemas que por lo general se asignan como tareas y exámenes breves. Estos últimos casi siempre proporcionan cierta información y piden una solución correcta para el problema. Los ejercicios de creatividad requieren que el lector proponga tantas respuestas como se le ocurran sin dedicar demasiado tiempo a ello. No existe una respuesta “correcta”, ni siquiera “buenas” o “malas” respuestas. La idea es buscar la cantidad y no la calidad, usar la imaginación (hasta el sentido del humor), en lugar de lo “correcto”. Intente suspender su juicio crítico por completo y proponer el mayor número posible de ideas, sin importar si son eficaces, costables o siquiera si funcionan.

En la situación industrial real, este método de “lluvia de ideas” para la solución creativa de problemas es, con frecuencia, el primer paso para resolver los problemas más difíciles que enfrenta la compañía. Estos ejercicios le ayudarán a incrementar su habilidad para realizar con éxito las lluvias de ideas y, al mismo tiempo, le proporcionarán una comprensión más amplia de los conceptos contenidos en el texto.

Aquí está, entonces, el primer ejercicio: invente todos los dispositivos que crea que podrían emplearse como flujómetros para gases, líquidos o ambos. Describa el dispositivo en cada caso e indique qué medirá. (*Ejemplo:* colocar una propela en una corriente que fluye y medir su velocidad rotacional.)

3.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La mayoría de los materiales que hay en la naturaleza y en los sistemas de procesos químicos son mezclas de diversas especies. Las propiedades físicas de una mezcla dependen en gran medida de la composición de la misma. En esta sección se describen distintos modos de expresar la composición de las mezclas, y más adelante se describen métodos para estimar las propiedades físicas de una mezcla a partir de las propiedades de los componentes puros.

3.3a Moléculas y peso molecular

El **peso atómico** de un elemento es la masa de un átomo en una escala que asigna al ^{12}C (el isótopo del carbono cuyo núcleo contiene 6 protones y 6 neutrones) una masa exacta de 12. Los pesos atómicos de todos los elementos en sus proporciones isotópicas naturales aparecen en la tabla de la cubierta posterior del libro. El **peso molecular** de un compuesto es la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen una molécula del compuesto: el oxígeno atómico (O), por ejemplo,

tiene un peso atómico aproximado de 16 y, por tanto, el oxígeno molecular (O_2) tiene un peso molecular cercano a 32. La tabla B.1 presenta los pesos moleculares de diversos compuestos.

Un **gramo/mol** (g-mol, o **mol** en unidades SI) de una especie, es la cantidad de ésta cuya masa en gramos es numéricamente igual a su peso molecular. (Si la especie es un elemento, es correcto, desde el punto de vista técnico, hacer referencia a un gramo-átomo en vez de a un gramo-mol. En este libro no consideraremos dicha diferencia, y emplearemos los moles para elementos y compuestos.) Otros tipos de moles (es decir, kg-mol o kmol, lb-mol, ton-mol) se definen de manera similar. El monóxido de carbono (CO), por ejemplo, tiene un peso molecular de 28; en consecuencia, 1 mol de CO contiene 28 g, 1 lb-mol contiene 28 lb_m, 1 tonelada-mol contiene 28 toneladas, etcétera.

Si el peso molecular de una sustancia es M , entonces hay M kg/kmol, M g/mol, y M lb_m/lb-mol de esta sustancia. Así, el peso molecular puede emplearse como factor de conversión para relacionar la masa con el número de moles de una cantidad de la sustancia. Por ejemplo, 34 kg de amoníaco (NH_3 ; $M = 17$) es equivalente a

$$\frac{34 \text{ kg } NH_3}{17 \text{ kg } NH_3} \left| \frac{1 \text{ kmol } NH_3}{17 \text{ kg } NH_3} \right. = 2.0 \text{ kmol } NH_3 \quad (3.3-1)$$

y 4.0 lb-mol de amoníaco equivalen a

$$\frac{4.0 \text{ lb-mol } NH_3}{1 \text{ lb-mol } NH_3} \left| \frac{17 \text{ lb}_m \text{ } NH_3}{17 \text{ lb}_m \text{ } NH_3} \right. = 68 \text{ lb}_m \text{ } NH_3 \quad (3.3-2)$$

(En las conversiones entre masa y moles, a menudo resulta útil incluir la fórmula química en la ecuación dimensional, como se ilustra arriba.)

Los mismos factores que se emplean para transformar masas de una unidad a otra pueden utilizarse para convertir unidades molares equivalentes; por ejemplo, 454 g/lb_m equivalen a 454 mol/lb-mol sin importar la sustancia de la cual se trate. (Compruébelo —transforme 1 lb-mol de una sustancia con peso molecular M a gramos-mol.)

Un gramo-mol de cualquier especie contiene aproximadamente 6.02×10^{23} (el número de Avogadro) moléculas de dicha especie.

EJEMPLO 3.3-1

Conversión entre masa y moles

¿Qué cantidad de las siguientes sustancias contienen 100.0 g de CO_2 ($M = 44.01$)? (1) mol CO_2 ; (2) lb-mol CO_2 ; (3) mol C; (4) mol O; (5) mol O_2 ; (6) g O; (7) g O_2 ; (8) moléculas de CO_2 .

SOLUCIÓN

$$1. \quad \frac{100.0 \text{ g } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \left| \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \right. = \boxed{2.273 \text{ mol } CO_2}$$

$$2. \quad \frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{453.6 \text{ mol}} \left| \frac{1 \text{ lb-mol}}{453.6 \text{ mol}} \right. = \boxed{5.011 \times 10^{-3} \text{ lb-mol } CO_2}$$

Cada molécula de CO_2 contiene un átomo de C, una molécula de O_2 y dos átomos de O. Por tanto, cada 6.02×10^{23} moléculas de CO_2 (1 mol) contienen 1 mol de C, 1 mol de O_2 , y 2 mol de O. Entonces,

$$3. \quad \frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} \left| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \right. = \boxed{2.273 \text{ mol C}}$$

$$4. \quad \frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} \left| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol } CO_2} \right. = \boxed{4.546 \text{ mol O}}$$

$$5. \quad \frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} \left| \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } CO_2} \right. = \boxed{2.273 \text{ mol } O_2}$$

$$6. \quad \frac{4.546 \text{ mol O} \mid 16.0 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} = \boxed{72.7 \text{ g O}}$$

$$7. \quad \frac{2.273 \text{ mol O}_2 \mid 32.0 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = \boxed{72.7 \text{ g O}_2}$$

$$8. \quad \frac{2.273 \text{ mol CO}_2 \mid 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} = \boxed{1.37 \times 10^{24} \text{ moléculas}}$$

Nota: la parte 7 también podría haberse realizado observando que, por la fórmula molecular, cada 44.0 g de CO₂ contienen 32.0 g de O₂ o de O, de modo que

$$\frac{100.0 \text{ g CO}_2 \mid 32.0 \text{ g O}_2}{44.0 \text{ g CO}_2} = 72.7 \text{ g O}_2$$

El peso molecular de una especie se puede utilizar para relacionar la velocidad de flujo másico de una corriente continua de dicha especie con la velocidad de flujo molar correspondiente. Por ejemplo, si el dióxido de carbono (CO₂: $M = 44.0$) fluye por una tubería a una velocidad de 100 kg/h, la velocidad de flujo molar del CO₂ es

$$\frac{100 \text{ kg CO}_2}{\text{h}} \mid \frac{1 \text{ kmol CO}_2}{44.0 \text{ kg CO}_2} = 2.27 \frac{\text{kmol CO}_2}{\text{h}} \quad (3.3-3)$$

Si la corriente de salida de un reactor químico contiene CO₂ que fluye a una velocidad de 850 lb-mol/min, la velocidad de flujo másico correspondiente es

$$\frac{850 \text{ lb-moles CO}_2}{\text{min}} \mid \frac{44.0 \text{ lb}_m \text{CO}_2}{\text{lb-mol CO}_2} = 37,400 \frac{\text{lb}_m \text{CO}_2}{\text{min}} \quad (3.3-4)$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuánto es un mol de una especie de peso molecular M , en términos de: (a) el número de moléculas; (b) la masa?
2. ¿Cuánto es una tonelada-mol de una especie?
3. ¿Cuántas lb-mol y lb_m de (a) H₂ y (b) H contiene una lb-mol de H₂O?
4. ¿Cuántos gramos-mol de C₃H₈ contienen 2 kmol de esta sustancia?
5. Se alimenta a un reactor con 100 kilogramos de hidrógeno molecular (H₂) por hora. ¿Cuál es la velocidad de flujo molar de esta corriente en gramos-mol/hora?

3.3b Fracción másica, fracción molar y peso molecular promedio

Algunas veces, las corrientes de proceso contienen una sola sustancia, pero es más frecuente que contengan mezclas de líquidos o gases, o soluciones con uno o más solutos en un solvente líquido.

Los siguientes términos pueden emplearse para definir la composición de una mezcla de sustancias, que incluye a la especie A:

Fracción másica:
$$x_A = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \left(\frac{\text{kg A}}{\text{kg total}} \text{ o } \frac{\text{g A}}{\text{g total}} \text{ o } \frac{\text{lb}_m \text{ A}}{\text{lb}_m \text{ total}} \right) \quad (3.3-5)$$

Fracción molar:
$$y_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{total de moles}} \left(\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol}} \text{ o } \frac{\text{mol A}}{\text{mol}} \text{ o } \frac{\text{lb-moles A}}{\text{lb-mol}} \right) \quad (3.3-6)$$

El **porcentaje por masa** de A es $100x_A$, y el **porcentaje molar** de A es $100y_A$.

EJEMPLO 3.3-2**Conversiones usando fracciones máscas y molares**

Una solución contiene 15% de A por masa ($x_A = 0.15$) y 20 mol% de B ($y_B = 0.20$).

1. Calcule la masa de A en 175 kg de la solución.

$$\frac{175 \text{ kg solución}}{1 \text{ kg solución}} \times \frac{0.15 \text{ kg A}}{1 \text{ kg solución}} = 26 \text{ kg A}$$

2. Calcule la velocidad de flujo másico de A en una corriente de la solución que fluye a una velocidad de 53 lb_m/h.

$$\frac{53 \text{ lb}_m}{\text{h}} \times \frac{0.15 \text{ lb}_m \text{ A}}{1 \text{ lb}_m} = 8.0 \frac{\text{lb}_m \text{ A}}{\text{h}}$$

(Si una unidad de masa o molar —como lb_m en 53 lb_m/h— no va seguida por el nombre de una especie, debe considerarse que la unidad se refiere a la mezcla total o a la solución y no a un componente específico.)

3. Calcule la velocidad de flujo molar de B en una corriente que fluye a una velocidad de 1000 mol/min.

$$\frac{1000 \text{ mol}}{\text{min}} \times \frac{0.20 \text{ mol B}}{1 \text{ mol}} = 200 \frac{\text{mol B}}{\text{min}}$$

4. Calcule la velocidad de flujo total de la solución que corresponde a una velocidad de flujo molar de 28 kmol B/s.

$$\frac{28 \text{ kmol B}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ kmol solución}}{0.20 \text{ kmol B}} = 140 \frac{\text{kmol solución}}{\text{s}}$$

5. Calcule la masa de la solución que contiene 300 lb_m de A.

$$\frac{300 \text{ lb}_m \text{ A}}{1 \text{ lb}_m \text{ A}} \times \frac{1 \text{ lb}_m \text{ solución}}{0.15 \text{ lb}_m \text{ A}} = 2000 \text{ lb}_m \text{ solución}$$

Observe que el valor numérico de una fracción másica o una fracción molar no depende de las unidades de masa del numerador y el denominador, siempre y cuando estas unidades sean las mismas. Si la fracción másica del benceno (C₆H₆) en una mezcla es 0.25, entonces $x_{\text{C}_6\text{H}_6}$ es igual a 0.25 kg C₆H₆/kg totales, 0.25 g C₆H₆/g totales, 0.25 lb_m C₆H₆/lb_m totales, etcétera.

Un conjunto de fracciones másicas puede transformarse en otro equivalente de fracciones molares si: (a) se toma como **base de cálculo** una masa de la mezcla (p. ej., 100 kg o 100 lb_m); (b) se usan las fracciones másicas conocidas para calcular la masa de cada componente en la cantidad base y convirtiendo estas masas a moles; y (c) se determina la proporción de moles de cada componente respecto al número total de moles. Se sigue un procedimiento análogo para transformar fracciones molares a fracciones másicas, el cual sólo difiere en que se toma un número total de moles como base para el cálculo (p. ej., 100 mol o 100 lb-mol).

EJEMPLO 3.3-3**Conversión de una composición por masa a una molar**

Una mezcla de gases tiene la siguiente composición por masa:

O ₂	16%	($x_{\text{O}_2} = 0.16 \text{ g O}_2/\text{g total}$)
CO	4.0%	
CO ₂	17%	
N ₂	63%	

¿Cuál es su composición molar?

SOLUCIÓN**Base: 100 g de la mezcla**

Una manera conveniente de llevar a cabo los cálculos es construyendo una tabla.

Componente <i>i</i>	Fracción másica x_i (g il/ g)	Masa (g) $m_i = x_i m_{\text{total}}$	Peso molecular M_i (g/mol)	Moles $n_i = m_i/M_i$	Fracción molar $y_i = n_i/n_{\text{total}}$
O ₂	0.16	16	32	0.500	0.150
CO	0.04	4	28	0.143	0.044
CO ₂	0.17	17	44	0.386	0.120
N ₂	0.63	63	28	2.250	0.690
Total	1.00	100		3.279	1.000

La masa de una especie es el producto de la fracción másica de dicha especie por la masa total (tomando como base 100 g). El número de moles de una especie es la masa de ésta dividida entre su peso molecular. Por último, la fracción molar de una especie es el número de moles de ésta dividido entre el número total de moles (3.279 mol).

El **peso molecular promedio** (o peso molecular medio) de una mezcla, $\bar{M}$ (kg/kmol, lb_m/lb-mol, etc.), es la relación entre la masa de una muestra de la mezcla (m_i) y el número de moles de todas las especies (n_i) que contiene dicha muestra. Si y_i es la fracción molar del i -ésimo componente de la mezcla y M_i es el peso molecular de este componente, entonces,

$$\bar{M} = y_1 M_1 + y_2 M_2 + \cdots = \sum_{\text{todos los componentes}} y_i M_i \quad (3.3-7)$$

(Ejercicio: derive la ecuación 3.3-7 tomando como base 1 mol de la mezcla y calculando m_i por el procedimiento del ejemplo 3.3-3.) Si x_i es la fracción másica del i -ésimo componente, se tiene

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \cdots = \sum_{\text{todos los componentes}} \frac{x_i}{M_i} \quad (3.3-8)$$

(Compruébelo.)

EJEMPLO 3.3-4**Cálculo del peso molecular promedio**

Calcule el peso molecular promedio del aire partiendo de: (1) su composición molar aproximada de 79% N₂, 21% O₂, y (2) una composición aproximada por masa de 76.7% N₂, 23.3% O₂.

SOLUCIÓN

1. Por la ecuación 3.3-7, si $y_{\text{N}_2} = 0.79$, $y_{\text{O}_2} = 0.21$,

$$\begin{aligned} \bar{M} &= y_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + y_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} \\ &= \frac{0.79 \text{ kmol N}_2}{\text{kmol}} \left| \frac{28 \text{ kg N}_2}{\text{kmol}} \right| + \frac{0.21 \text{ kmol O}_2}{\text{kmol}} \left| \frac{32 \text{ kg O}_2}{\text{kmol}} \right| \\ &= \boxed{29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \left(= 29 \frac{\text{lb}_m}{\text{lb-mol}} = 29 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \end{aligned}$$

2. De la ecuación 3.3-8,

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{0.767 \text{ g N}_2/\text{g}}{28 \text{ g N}_2/\text{mol}} + \frac{0.233 \text{ g O}_2/\text{g}}{32 \text{ g O}_2/\text{mol}} = 0.035 \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$\bar{M} = 29 \text{ g/mol}$

Nota: el aire contiene pequeñas cantidades de dióxido de carbono, argón y otros gases que no se tomaron en cuenta en estos cálculos, ya que su presencia no afecta de manera significativa el valor calculado de $\bar{M}$.

AUTOEVALUACIÓN

1. El peso molecular aproximado del hidrógeno atómico es 1, y el del bromo atómico es 80. Diga cuál es (a) la fracción másica y (b) la fracción molar del bromo en el HBr puro.
2. Si 100 lb_m/min de A ($M_A = 2$) y 300 lb_m/min de B ($M_B = 3$) fluyen por una tubería, ¿cuáles son las fracciones másicas y molares de A y B, la velocidad de flujo másico de A, la velocidad de flujo molar de B, la velocidad de flujo másico total y la velocidad de flujo molar total de la mezcla?

3.3c Concentración

La **concentración másica** de un componente en una mezcla o solución es la masa de este componente por unidad de volumen de la mezcla (g/cm³, lb_m/ft³, kg/in.³,...). La **concentración molar** de un componente es el número de moles de éste por unidad de volumen de la mezcla (kmol/m³, lb-mol/ft³,...). La **molaridad** de una solución es el valor de la concentración molar del soluto expresado en gramos/mol de soluto/litro de solución (por ejemplo, una solución 2 molar de A contiene 2 mol A/litro de solución).

La concentración de una sustancia en una mezcla o solución puede emplearse como factor de conversión para relacionar la masa (o los moles) de un componente en una muestra de la mezcla con el volumen de la muestra, o para relacionar la velocidad de flujo másico (o molar) de un componente de una corriente continua con la velocidad total de flujo volumétrico de la corriente. Considere, por ejemplo, una solución 0.02 molar de NaOH (es decir, una solución que contiene 0.02 mol de NaOH/L): 5 L de esta solución contienen

$$\frac{5 \text{ L}}{1} \times \frac{0.02 \text{ mol NaOH}}{\text{L}} = 0.1 \text{ mol NaOH}$$

y si la corriente de esta solución fluye a una velocidad de 2 L/min, la velocidad de flujo molar del NaOH es

$$\frac{2 \text{ L}}{\text{min}} \times \frac{0.02 \text{ mol NaOH}}{\text{L}} = 0.04 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{min}}$$

AUTOEVALUACIÓN Una solución con volumen $V(\text{L})$ contiene $n(\text{mol})$ de un soluto A con peso molecular $M_A(\text{g A/mol})$. En términos de V , n y M_A :

1. ¿Cuál es la concentración molar de A?
2. ¿Cuál es la concentración másica de A?

En términos de $C_A(\text{mol A/L})$ y $c_A(\text{g A/L})$:

3. ¿Qué volumen de la solución contiene 20 mol de A?
4. ¿Cuál es la velocidad de flujo másico de A en una corriente cuya velocidad de flujo volumétrico es 120 L/h?

EJEMPLO 3.3-5

Conversiones entre las velocidades de flujo másico, molar y volumétrico de una solución

Una solución acuosa 0.50 molar de ácido sulfúrico fluye hacia una unidad de proceso a una velocidad de 1.25 m³/min. La gravedad específica de la solución es 1.03. Calcule: (1) la concentración másica del H₂SO₄ en kg/m³, (2) la velocidad de flujo másico del H₂SO₄ en kg/s, y (3) la fracción másica del H₂SO₄.

SOLUCIÓN

$$1. \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \left(\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{m}^3} \right) = \frac{0.50 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L}} \left| \frac{98 \text{ g}}{\text{mol}} \right| \left| \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right| \left| \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right|$$

$$= \boxed{49 \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{m}^3}}$$

$$2. \quad \dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \left(\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{s}} \right) = \frac{1.25 \text{ m}^3}{\text{min}} \left| \frac{49 \text{ kg H}_2\text{SO}_4}{\text{m}^3} \right| \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| = \boxed{1.0 \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{s}}}$$

3. La fracción másica del H_2SO_4 es igual a la relación entre la velocidad del flujo másico del H_2SO_4 —la cual conocemos— y la velocidad de flujo másico total, la cual puede calcularse a partir de la velocidad de flujo volumétrico total y la densidad de la solución.

$$\rho_{\text{solución}} = (1.03) \left(\frac{1000 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right) = 1030 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_{\text{solución}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) = \frac{1.25 \text{ m}^3 \text{ solución}}{\text{min}} \left| \frac{1030 \text{ kg}}{\text{m}^3 \text{ solución}} \right| \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| = 21.46 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\Downarrow$$

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\dot{m}_{\text{solución}}} = \frac{1.0 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{s}}{21.46 \text{ kg solución/s}} = \boxed{0.048 \frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{\text{kg solución}}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Mencione todos los métodos que se le ocurran para medir la concentración de un soluto en una solución. (Ejemplo: si el soluto absorbe luz de determinada longitud de onda, se puede hacer pasar a través de la solución un rayo luminoso de esta longitud de onda y medir la fracción de éste que se absorbe.)

3.3d Partes por millón y partes por billón

Las unidades llamadas **partes por millón (ppm)** y **partes por billón (ppb)**³ se usan para expresar las concentraciones de *trazas de especies* (especies presentes en cantidades mínimas) en mezclas de gases o líquidos. Las definiciones pueden referirse a relaciones de masa (lo cual es común para líquidos) o relaciones molares (que se utilizan con frecuencia para gases) e indican cuántas partes (gramos, moles) de la especie están presentes por millón o por billón (gramos, moles) de partes de la mezcla. Si y_i es la fracción del componente i , entonces, por definición,

$$\text{ppm}_i = y_i \times 10^6 \quad (3.3-9)$$

$$\text{ppb}_i = y_i \times 10^9 \quad (3.3-10)$$

Por ejemplo, suponga que el aire en las cercanías de una planta de energía contiene 15 ppm de SO_2 (15 partes por millón de dióxido de azufre). Suponiendo que se empleó una base molar (lo cual es común para los gases), lo anterior significa que cada millón de moles de aire contiene 15 moles de SO_2 o, de manera equivalente, que la fracción molar de SO_2 en el aire es 15×10^{-6} . En los últimos años, el uso de unidades como las ppm y ppb se ha hecho más común debido al aumento de la preocupación pública sobre la presencia de trazas de especies potencialmente dañinas en el ambiente.

³Se emplea la definición estándar americana de billón como 10^9 o 1000 millones, en contraste con la definición inglesa de 10^{12} .

AUTOEVALUACIÓN Se reporta que un líquido constituido por agua casi en su totalidad contiene 125 ppb de fenol (con base en masa).

1. ¿Cuál es la fracción másica de fenol en el líquido?
2. ¿Cuántos miligramos de fenol contiene un kilogramo del líquido?
3. ¿Cuál es la concentración aproximada de fenol en el líquido en g/L?

3.4 PRESIÓN

3.4a Presión de un fluido y cabeza hidrostática

La **presión** es la relación entre una fuerza y el área sobre la cual actúa la misma. En consecuencia, las unidades de presión son unidades de fuerza entre unidades de área (p. ej., N/m^2 , dinas/cm² y $\text{lb}_f/\text{in.}^2$ o psi). La unidad de presión SI, N/m^2 , se llama **pascal** (Pa).

Considere un fluido (gas o líquido) contenido en un recipiente cerrado o que fluye por una tubería, y suponga que, como se ve en la figura 3.4-1, se hace un hoyo de área A en la pared de dicho recipiente. La **presión del fluido** puede definirse como la relación F/A , donde F es la fuerza mínima que tendría que ejercerse sobre un tapón sin fricción colocado en el hoyo para impedir que el fluido escape.

Para explicar el concepto de **presión atmosférica** y discutir los métodos comunes para medir las presiones de fluidos en tanques y tuberías, es preciso introducir una definición adicional de presión del fluido. Suponga que una columna vertical del fluido tiene una altura h (m) y un área de corte transversal uniforme A (m²). Suponga, además, que el fluido tiene densidad ρ (kg/m³), y que se ejerce una presión P_0 (N/m²) sobre la superficie superior de la columna. (Vea la figura 3.4-2.) Por definición, la presión P del fluido en la base de la columna —llamada **presión hidrostática** del fluido— es la fuerza F ejercida sobre la base dividida entre el área de la base A . Por tanto, F es igual a la fuerza sobre la superficie superior más el peso del fluido de la columna. Es sencillo demostrar que:

$$P = P_0 + \rho gh \quad (3.4-1)$$

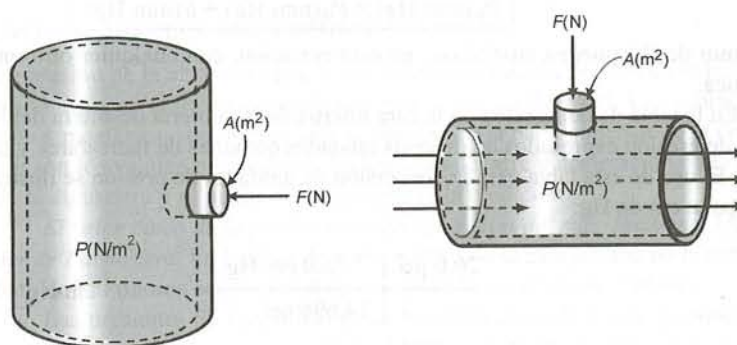


Figura 3.4-1 Presión del fluido en un tanque y en un tubo.

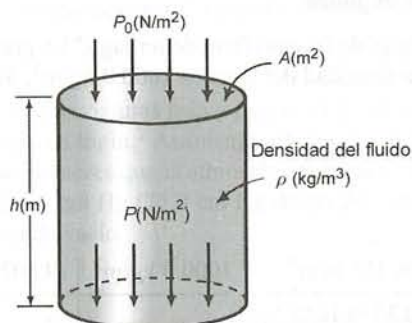


Figura 3.4-2 Presión en la base de una columna de fluido.

(Vea si puede derivar esta ecuación.) Como A no aparece en la ecuación, la fórmula es aplicable para una columna de fluido tan estrecha como un tubo de ensayo o tan amplia como el océano.

Además de expresarse como fuerza por unidad de área, la presión también puede expresarse como la **cabeza** de un fluido dado —es decir, como la altura de una columna hipotética de este fluido que ejercería la presión dada en su base si la presión en la parte superior fuese cero—. Por tanto, es posible hablar de una presión de 14.7 psi o, de manera equivalente, de una presión (o cabeza) de 33.9 ft de agua (33.9 ft H₂O) o 76 cm de mercurio (76 cm Hg). La equivalencia entre una presión P (fuerza/área) y la cabeza correspondiente P_h (altura del fluido) se indica en la ecuación 3.4-1 con $P_0 = 0$:

$$P \left(\frac{\text{fuerza}}{\text{área}} \right) = \rho_{\text{fluido}} g P_h (\text{cabeza del fluido}) \quad (3.4-2)$$

EJEMPLO 3.4-1

Cálculo de la presión como cabeza de fluido

Expresa una presión de 2.00×10^5 Pa en términos de mm Hg.

SOLUCIÓN

Despeje P_h (mm Hg) en la ecuación 3.4-2, suponiendo que $g = 9.807 \text{ m/s}^2$ y observando que la densidad del mercurio es $13.6 \times 1000 \text{ kg/m}^3 = 13\,600 \text{ kg/m}^3$.

$$P_h = \frac{P}{\rho_{\text{Hg}} g}$$

$$= \frac{2.00 \times 10^5 \text{ N}}{\text{m}^2} \left| \frac{\text{m}^3}{13,600 \text{ kg}} \right| \left| \frac{\text{s}^2}{9.807 \text{ m}} \right| \left| \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2}{\text{N}} \right| \left| \frac{10^3 \text{ mm}}{\text{m}} \right| = \boxed{1.50 \times 10^3 \text{ mm Hg}}$$

La relación entre la presión en la base de una columna de fluido de altura h y la presión en la parte superior es muy sencilla si dichas presiones se expresan como cabezas del fluido dado; si la columna fuera de mercurio, por ejemplo, se tendría:

$$P_h (\text{mm Hg}) = P_0 (\text{mm Hg}) + h (\text{mm Hg}) \quad (3.4-3)$$

Los mm de Hg pueden sustituirse, en esta ecuación, con cualquier otra unidad de longitud y especie química.

En la tabla de conversión en la cara interna de la cubierta delantera del libro hay una lista de los valores de presión expresados en diversas unidades comunes de fuerza/área y como cabezas de mercurio y agua. El uso de esta tabla para la conversión de unidades de presión se ilustra mediante la conversión de 20.0 psi a cm de Hg:

$$\frac{20.0 \text{ psi}}{14.696 \text{ psi}} \left| \frac{76.0 \text{ cm Hg}}{1} \right| = 103 \text{ cm Hg}$$

EJEMPLO 3.4-2

Presión por debajo de la superficie de un fluido

¿Cuál es la presión a 30.0 m por debajo de la superficie de un lago? La presión atmosférica (la presión en la superficie) es 10.4 m H₂O, y la densidad del agua es 1000.0 kg/m³. Suponga que g tiene un valor de 9.807 m/s².

SOLUCIÓN

Primero la forma difícil, aplicando la ecuación 3.4-1:

$$P_h = P_0 + \rho g h$$

$$\Downarrow$$

$$P_h = \frac{10.4 \text{ m H}_2\text{O}}{10.33 \text{ m H}_2\text{O}} \left| \frac{1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1} \right| + \frac{1000.0 \text{ kg/m}^3}{1} \left| \frac{9.807 \text{ m}}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{30.0 \text{ m}}{1} \right| \left| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2} \right|$$

$$= \boxed{3.96 \times 10^5 \text{ N/m}^2 (\text{Pa})}$$

o bien,

$$P_h = 396 \text{ kPa}$$

A continuación, el método fácil, con la ecuación 3.4-3:

$$P_h = 10.4 \text{ m H}_2\text{O} + 30.0 \text{ m H}_2\text{O} = 40.4 \text{ m H}_2\text{O}$$

(Compruebe que las dos presiones calculadas sean equivalentes.)

Nota: en adelante, emplearemos una P sin subíndice para denotar la presión expresada como (fuerza/área) o como la cabeza de un fluido.

AUTOEVALUACIÓN

1. Defina (a) la presión de un fluido que corre por una tubería, (b) la presión hidrostática, y (c) la cabeza de un fluido correspondiente a una presión dada.
2. Considere el tanque de la figura 3.4-1. ¿Dependerá la presión sobre el tapón de la altura a la cual se encuentra la abertura en el tanque? (Indicación: Sí.) ¿Por qué? ¿Esperaría que la presión en la parte superior fuese muy distinta de la presión en la parte inferior si el fluido fuera aire? ¿Qué hay del agua? ¿Y del mercurio?
3. Suponga que la presión en el tanque de la figura 3.4-1 es 1300 mm Hg. ¿Indica algo este dato respecto a la altura del tanque? Si le dieran el área del orificio (p. ej., 4 cm²), ¿cómo calcularía la fuerza necesaria para mantener el tapón en el hoyo?
4. Suponga que la presión en un punto dentro de una columna de mercurio en un tubo es 74 mm Hg. ¿Cuál es la presión 5 mm por debajo de este punto? (Si tarda más de un segundo en responder este problema, es probable que lo haya resuelto mal.)

3.4b Presiones atmosférica, absoluta y manométrica

La presión de la atmósfera puede considerarse como la presión en la base de una columna de fluido (aire) ubicada en el punto de medición (p. ej., a nivel del mar). La ecuación 3.4-1 permite calcular la presión atmosférica, suponiendo que la presión en la parte superior de la columna (P_0) es igual a 0 y que ρ y g son los valores promedio de la densidad del aire y aceleración de la gravedad entre la parte superior de la atmósfera y el punto donde se realiza la medición.

El valor típico de la presión atmosférica a nivel del mar, 760.0 mm Hg, se designó como presión estándar de 1 atmósfera. En la tabla de conversiones de la cara interna de la cubierta delantera del libro hay una lista de los valores equivalentes de esta presión en diversas unidades.

Las presiones de fluido mencionadas hasta ahora han sido **presiones absolutas**, ya que la presión cero corresponde a un vacío perfecto. Muchos dispositivos para medir la presión señalan la **presión manométrica** del fluido, o la presión en relación con la presión atmosférica. Una presión manométrica de cero indica que la presión absoluta del fluido es igual a la presión atmosférica. La relación para hacer conversiones entre la presión absoluta y la manométrica es

$$P_{\text{absoluta}} = P_{\text{manométrica}} + P_{\text{atmosférica}} \quad (3.4-4)$$

Las abreviaturas psia y psig se emplean de manera común para denotar la presión absoluta y la manométrica en lb_f/in.² Asimismo, es común referirse a las presiones manométricas negativas (presiones absolutas menores que la atmosférica) como cantidades positivas de vacío: por ejemplo, la presión manométrica de -1 cm Hg (75.0 cm Hg de presión absoluta si la atmosférica es 76.0 cm Hg) también se denomina 1 cm de vacío.

AUTOEVALUACIÓN

1. La presión atmosférica, ¿es siempre igual a 1 atm?
2. ¿Qué es la presión absoluta? ¿Y la manométrica?

3. La presión manométrica de un gas es -20 mm Hg en un punto donde la presión atmosférica es 755 mm Hg. ¿De qué otra manera se puede expresar la presión de un gas en términos de mm Hg? (Mencione dos valores.)
4. Una columna de mercurio está abierta y en contacto con la atmósfera un día en el cual la presión atmosférica es 29.9 in. Hg. ¿Cuál será la presión manométrica 4 pulgadas por debajo de la superficie? ¿Y la presión absoluta? (Dé las respuestas en in. Hg.)

3.4c Medición de la presión de un fluido

El *Manual de Perry del Ingeniero Químico* (pp. 8-47 a 8-48) clasifica los dispositivos para medir la presión como sigue:

- métodos de elemento elástico —calibradores de Bourdon, fuelles o diafragmas
- métodos de columna de líquido —manómetros
- métodos eléctricos —manómetros de tensión, transductores piezorresistivos y transductores piezoeléctricos.

Limitaremos nuestra discusión a los calibradores de Bourdon y los manómetros, pero reconocemos la importancia de otros métodos como los sensores de proceso modernos.

El dispositivo mecánico más común para medir la presión es el **calibrador de Bourdon**, el cual es un tubo hueco cerrado en un extremo y doblado en forma de C. El extremo abierto del tubo queda expuesto al fluido cuya presión se desea medir. Conforme la presión aumenta, el tubo tiende a enderezarse, haciendo girar a una manecilla unida al tubo. La posición de la manecilla sobre una carátula calibrada señala la presión *manométrica* del fluido. La figura 3.4-3 muestra el esquema de un calibrador de Bourdon.

Los calibradores de Bourdon se emplean para medir presiones de fluidos desde el vacío casi perfecto hasta cerca de 7000 atm. Los **manómetros** permiten obtener mediciones más exactas de presiones menores de 3 atm.

El manómetro es un tubo en forma de U parcialmente lleno con un fluido de densidad conocida (el **fluido manométrico**). Al exponer los extremos del tubo a distintas presiones, el nivel de campo descien- de en el brazo de alta presión y aumenta en el de baja presión. La diferencia entre las presiones puede calcularse midiendo la diferencia entre los niveles de líquido en cada brazo.

Los manómetros se usan de distintas maneras, como se muestra en la figura 3.4-4. En cada diagrama, la presión P_1 es mayor que la presión P_2 .

La figura 3.4-4a muestra un **manómetro de extremo abierto**: uno de sus extremos está expuesto a un líquido cuya presión se desea medir, y el otro está en contacto con la atmósfera. La figura 3.4-4b representa un **manómetro diferencial**, el cual se utiliza para medir la diferencia de presión entre dos puntos en una línea de proceso. En la figura 3.4-4c se ve un **manómetro de extremo sellado**, que presenta un cuasivacío en el extremo cerrado. (Parte del líquido se evapora hacia el espacio vacío, evitando así que exista un vacío perfecto.) Al exponer el brazo abierto de un manómetro de extremo sellado a la atmósfera ($P_1 = P_{\text{atm}}$), el dispositivo funciona como **barómetro**.

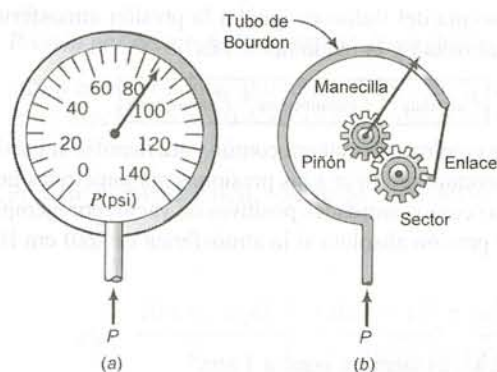


Figura 3.4-3 Calibrador de Bourdon.

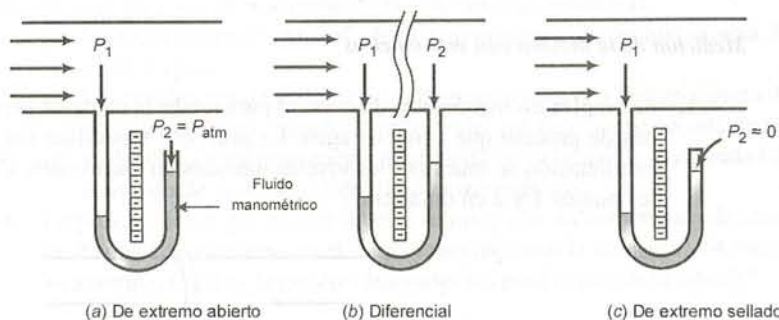


Figura 3.4-4 Manómetros.

La fórmula que relaciona la diferencia de presión $P_1 - P_2$ con la diferencia en los niveles de líquido de un manómetro, se basa en el principio de que la presión de dicho líquido debe ser la misma en dos puntos cualesquiera que se encuentren a la misma altura en un fluido continuo. En particular, *la presión a la altura de la superficie más baja del fluido del manómetro es la misma en ambos brazos*. (Vea la figura 3.4-5.) Al escribir e igualar expresiones para las presiones en los puntos (a) y (b) de la figura 3.4-5, se obtiene la ecuación manométrica general

Ecuación manométrica general:

$$P_1 + \rho_1 g d_1 = P_2 + \rho_2 g d_2 + \rho_f g h \quad (3.4-5)$$

En un manómetro diferencial, los fluidos 1 y 2 son iguales, y en consecuencia $\rho_1 = \rho_2 = \rho$. En este caso, la ecuación manométrica general se reduce a

Ecuación manométrica diferencial:

$$P_1 - P_2 = (\rho_f - \rho) g h \quad (3.4-6)$$

Si cualquiera de los fluidos 1 o 2 es un gas a presión moderada (p. ej., si un brazo está abierto a la atmósfera), la densidad de este fluido es de 100 a 1000 veces menor que la del fluido del manómetro, de modo que el término $\rho g d$ correspondiente en la ecuación 3.4-5 es despreciable. Si *ambos* fluidos son gases, entonces la ecuación se transforma en

$$P_1 - P_2 = \rho_f g h$$

y si P_1 y P_2 se expresan como cabezas del fluido manométrico, entonces

Fórmula manométrica para los gases:

$$P_1 - P_2 = h \quad (3.4-7)$$

Si P_2 es la presión atmosférica, entonces la presión manométrica en el punto 1 es simplemente la diferencia entre los niveles del fluido manométrico.

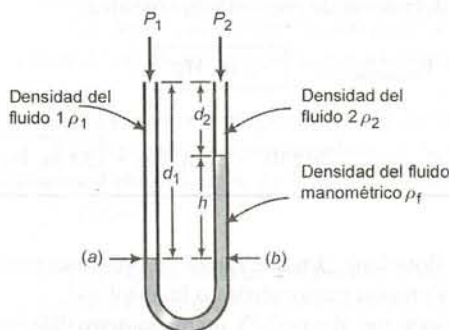
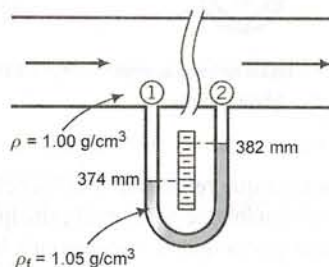


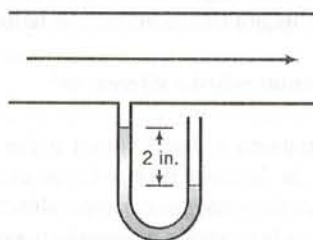
Figura 3.4-5 Variables manométricas.

EJEMPLO 3.4-3**Medición de la presión con manómetros**

1. Se emplea un manómetro diferencial para medir la caída de presión entre dos puntos en una línea de proceso que contiene agua. La gravedad específica del fluido manométrico es 1.05. A continuación se muestran los niveles medidos en cada brazo. Calcule la caída de presión entre los puntos 1 y 2 en dinas/cm².



2. La presión de un gas extraído a través de una tubería mediante una bomba de vacío se mide con un manómetro de mercurio de extremo abierto, y se obtiene una lectura de -2 in. ¿Cuál es la presión manométrica del gas en pulgadas de mercurio? ¿Cuál es su presión absoluta si $P_{\text{atm}} = 30$ in. Hg?

**SOLUCIÓN**

1. $h = (382 - 374) \text{ mm} = 8 \text{ mm}$. Por la ecuación 3.4-6,

$$\begin{aligned}
 P_1 - P_2 &= (\rho_f - \rho)gh \\
 &= \frac{(1.05 - 1.00) \text{ g}}{\text{cm}^3} \times \frac{980.7 \text{ cm}}{\text{s}^2} \times \frac{1 \text{ dina}}{1 \text{ g} \cdot \text{cm/s}^2} \times \frac{8 \text{ mm}}{10 \text{ mm}} \times \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \\
 &= \boxed{\frac{40 \text{ dinas}}{\text{cm}^2}}
 \end{aligned}$$

2. De la ecuación 3.4-7 y la definición de presión manométrica,

$$P_1 - P_{\text{atm}} = P_{\text{manométrica}} = \boxed{-2 \text{ in. Hg}}$$

$$P_1 = P_{\text{atm}} + P_{\text{manométrica}} = (30 - 2) \text{ in. Hg} = \boxed{28 \text{ in. Hg}}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es un calibrador de Bourdon? ¿En qué rango de presiones puede utilizarse? Si se calibra en forma normal, ¿mide la presión manométrica o la absoluta?
2. ¿Qué es un manómetro de extremo abierto? ¿Y un manómetro diferencial? ¿Y un manómetro de extremo sellado?

3. Diga si las siguientes afirmaciones son falsas o verdaderas:
 - (a) Un manómetro de extremo abierto proporciona una lectura directa de la presión manométrica de un gas.
 - (b) Un manómetro de extremo sellado proporciona una lectura directa de la presión absoluta de un gas, siempre y cuando la presión del gas en el extremo sellado sea despreciable.
 - (c) La lectura de un manómetro diferencial no depende de la densidad del líquido en la tubería, sino sólo de la densidad del fluido manométrico.
4. La presión de un gas en una tubería se mide con un manómetro de mercurio de extremo abierto. El nivel de mercurio en el brazo conectado con la tubería es 14 mm *más alto* que el del brazo abierto. ¿Cuál es la presión manométrica para el gas en la tubería?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Piense en varios dispositivos que puedan usarse para medir las presiones de fluidos; sea tan imaginativo como pueda. (*Ejemplo:* llene un globo calibrado con el gas a la presión que se va a medir y mida el diámetro final del globo.)

3.5 TEMPERATURA

La temperatura de una sustancia en determinado estado de agregación (sólido, líquido o gas) es una medida de la energía cinética promedio de sus moléculas. Debido a que es imposible medir esta energía de manera directa, la temperatura debe determinarse en forma indirecta midiendo alguna propiedad física de la sustancia cuyo valor dependa de la temperatura de manera conocida. Estas propiedades, y los dispositivos para medir la temperatura que se basan en ellas, incluyen la resistencia eléctrica de un conductor (**termómetro de resistencia**), el voltaje de la unión de dos metales distintos (**termopar**), los espectros de radiación emitida (**pirómetro**) y el volumen de una masa fija de fluido (**termómetro**).

Las escalas de temperatura pueden definirse en términos de cualquiera de estas propiedades, o con base en fenómenos físicos como la congelación y la fusión, que se dan a temperaturas y presiones dadas. Por ejemplo, se puede hacer referencia a “la temperatura a la cual la resistividad de un alambre de cobre es 1.92×10^{-6} ohms/cm³” o a “la temperatura situada a dos terceras partes de la distancia entre el punto de ebullición del agua a 1 atm y el punto de fusión del NaCl”.

Además de estas escalas físicas, es conveniente contar con una escala simple de temperatura de tipo numérico —entre otros motivos para no tener que usar 25 palabras con el fin de referirse al valor de una sola temperatura—. Una escala definida de temperatura se obtiene asignando en forma arbitraria valores numéricos a dos temperaturas medibles de manera reproducible; por ejemplo, asignan el valor de 0 al punto de congelación del agua y el valor de 100 a su punto de ebullición a 1 atm. Los valores asignados especifican la escala por completo, ya que además de ubicar los dos puntos establecen que la longitud de un intervalo unitario de temperatura (llamado **grado**) es $\frac{1}{100}$ de la distancia entre los dos puntos de referencia en la escala.

Las dos escalas de temperatura más comunes se definen utilizando el punto de congelación (T_f) y el punto de ebullición (T_b) del agua a una presión de 1 atm.

Escala Celsius (o centígrada): A T_f se le asigna un valor de 0°C, y a T_b se le asigna un valor de 100°C.

En esta escala, el **cero absoluto** (en teoría, la temperatura más baja en la naturaleza) es -273.15°C.

Escala Fahrenheit: A T_f se le asigna un valor de 32°F y a T_b un valor de 212°F. El cero absoluto es -459.67°F.

Las escalas **Kelvin** y **Rankine** se definen de manera tal, que el cero absoluto tiene un valor de 0 y el tamaño de un grado es el mismo que el de los grados Celsius (escala Kelvin) o el de los grados Fahrenheit (escala Rankine).

Las siguientes relaciones pueden emplearse para transformar una temperatura expresada en una escala unitaria definida en su equivalente en otra escala:

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \quad (3.5-1)$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459.67 \quad (3.5-2)$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1.8T(K) \quad (3.5-3)$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad (3.5-4)$$

Las expresiones de este tipo siempre tienen la forma de la ecuación lineal ($y = ax + b$). Si ($^{\circ}\text{A}$) y ($^{\circ}\text{B}$) representan dos unidades cualesquiera de temperatura, para derivar la ecuación para $T(^{\circ}\text{B})$ en términos de $T(^{\circ}\text{A})$ es necesario conocer valores equivalentes en cada escala de las dos temperaturas —por ejemplo, T_1 y T_2 —. Entonces,

1. Se escribe $T(^{\circ}\text{B}) = aT(^{\circ}\text{A}) + b$.
2. Se sustituye $T_1(^{\circ}\text{B})$ y $T_1(^{\circ}\text{A})$ en la ecuación —se tiene entonces una ecuación con dos incógnitas (a y b)—. Se sustituye $T_2(^{\circ}\text{B})$ y $T_2(^{\circ}\text{A})$ para obtener una segunda ecuación con estas dos incógnitas y se resuelve para a y b .

EJEMPLO 3.5-1

Derivación de una fórmula para convertir temperaturas

Derive la ecuación 3.5-4 para $T(^{\circ}\text{F})$ en términos de $T(^{\circ}\text{C})$. Use $T_1 = 0^{\circ}\text{C}$ (32°F) y $T_2 = 100^{\circ}\text{C}$ (212°F).

SOLUCIÓN

$$T(^{\circ}\text{F}) = aT(^{\circ}\text{C}) + b$$

$$\text{Sustituyendo } T_1: 32 = (a)(0) + b \Rightarrow b = 32$$

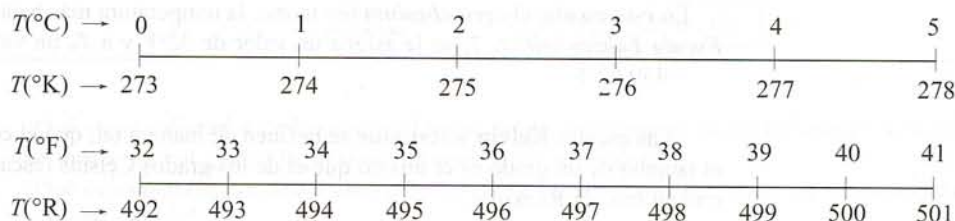
$$\text{Sustituyendo } T_2: 212 = (a)(100) + 32 \Rightarrow a = 1.8$$



$$T(^{\circ}\text{F}) = 1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

Un grado constituye tanto una temperatura como un intervalo de temperatura, hecho que suele provocar confusiones. Considérese el intervalo de temperatura de 0°C a 5°C . Hay nueve grados Fahrenheit y nueve grados Rankine en dicho intervalo y sólo cinco grados Celsius y cinco Kelvin. En consecuencia, un intervalo de un grado Celsius o uno Kelvin contiene 1.8 grados Fahrenheit o Rankine, lo cual conduce a los siguientes factores de conversión:

$$\frac{1.8^{\circ}\text{F}}{1^{\circ}\text{C}}, \frac{1.8^{\circ}\text{R}}{1^{\circ}\text{K}}, \frac{1^{\circ}\text{F}}{1^{\circ}\text{R}}, \frac{1^{\circ}\text{C}}{1^{\circ}\text{K}} \quad (3.5-5)$$



Nota: Estos factores de conversión se refieren a intervalos de temperatura, no a temperaturas.⁴ Por ejemplo, para encontrar el número de grados Celsius entre 32°F y 212°F se puede decir que

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = \frac{(212 - 32)^{\circ}\text{F}}{1.8^{\circ}\text{F}} = 100^{\circ}\text{C}$$

pero para encontrar la temperatura Celsius que corresponde a 32°F se debe usar la ecuación 3.5-4; no es posible decir que

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{32^{\circ}\text{F}}{1.8^{\circ}\text{F}} = 100^{\circ}\text{C}$$

Una temperatura Un intervalo de temperatura

AUTOEVALUACIÓN

1. Suponga que le dan un tubo de vidrio que contiene mercurio pero sin marcas de ninguna escala, y nada más le proporcionan un vaso de precipitados con agua, un congelador, y un mechero de Bunsen para trabajar. ¿Cómo calibraría el termómetro para obtener lecturas en °C?
2. ¿Qué es más caliente, 1°C o 1°F?
3. ¿Qué refleja un mayor cambio de temperatura, un aumento de 1°C o de 1°F?

EJEMPLO 3.5-2

Conversión de temperaturas

Considere el intervalo de 20°F a 80°F.

1. Calcule las temperaturas equivalentes en °C y el intervalo entre ellas.
2. Calcule de modo directo el intervalo en °C entre las temperaturas.

SOLUCIÓN

1. Por la ecuación 3.5-4,

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{1.8}$$

de modo que

$$T_1(20^{\circ}\text{F}) = \left(\frac{20 - 32}{1.8} \right)^{\circ}\text{C} = -6.7^{\circ}\text{C}$$

$$T_2(80^{\circ}\text{F}) = \left(\frac{80 - 32}{1.8} \right)^{\circ}\text{C} = 26.6^{\circ}\text{C}$$

y

$$T_2 - T_1 = (26.6 - (-6.7))^{\circ}\text{C} = 33.3^{\circ}\text{C}$$

2. Por la ecuación 3.5-5,

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = \frac{\Delta T(^{\circ}\text{F})}{1.8^{\circ}\text{F}} = \frac{(80 - 20)^{\circ}\text{F}}{1.8^{\circ}\text{F}} = 33.3^{\circ}\text{C}$$

⁴Algunos autores han propuesto variar la posición del símbolo de grados para indicar si representa una temperatura o un intervalo de temperaturas; es decir, 5°C se refiere a una temperatura de cinco grados Celsius, y 5°C significa un intervalo de cinco grados Celsius. Esta idea, aunque en principio es excelente, no ha tenido mucha aceptación, de modo que cada quien tendrá que hacer la distinción según el contexto en el cual aparezca la unidad.

EJEMPLO 3.5-3**Conversiones de temperatura y homogeneidad dimensional**

La capacidad calorífica del amoníaco, definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa de amoníaco precisamente un grado a presión constante, en un intervalo limitado de temperaturas, está dada por la expresión

$$C_p \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F}} \right) = 0.487 + 2.29 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{F})$$

Determine la expresión para C_p en $\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ en términos de $T(^{\circ}\text{C})$.

SOLUCIÓN

El $^{\circ}\text{F}$ en las unidades de C_p se refiere a un intervalo de temperatura, mientras que la unidad de T es una temperatura. Conviene realizar el cálculo en dos pasos.

1. Sustituir $T(^{\circ}\text{F})$ y simplificar la ecuación resultante:

$$\begin{aligned} C_p \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F}} \right) &= 0.487 + 2.29 \times 10^{-4} [1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32] \\ &= 0.494 + 4.12 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{C}) \end{aligned}$$

2. Convertir la unidad del intervalo de temperatura deseado mediante la ecuación 3.5-5:

$$C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right) = [0.494 + 4.12 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{C})] \frac{(\text{Btu})}{(\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F})} \left| \frac{1.8^{\circ}\text{F}}{1.0^{\circ}\text{C}} \right| \frac{1 \text{ J}}{9.486 \times 10^{-4} \text{ Btu}} \left| \frac{1 \text{ lb}_m}{454 \text{ g}} \right|$$

$$C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right) = 2.06 + 1.72 \times 10^{-3} T(^{\circ}\text{C})$$

EJERCICIOS DE CREATIVIDAD

1. Invente varios dispositivos para medir la temperatura. Describa cada dispositivo y diga lo que medirá. (Ejemplo: coloque en una habitación un conejillo de Indias sobre una caminadora y mida la velocidad a la cual corre para mantenerse caliente.) (Bueno, ¡podría funcionar!)
2. Piense en todas las maneras en que podría usar un bloque sólido como dispositivo para medir la temperatura. (Ejemplo: colóquelo en un horno equipado con una ventana y observe el color con el que brilla.)

3.6 RESUMEN

Este capítulo describe cómo se determinan cantidades de material, velocidades de flujo, composiciones, presiones y temperaturas a partir de mediciones directas, o cómo se calculan con base en mediciones y propiedades físicas. También describe cómo efectuar conversiones entre los diferentes métodos para expresar estas variables. Algunos puntos importantes son:

- La *densidad* de una sustancia es la relación entre su masa y su volumen. Por ejemplo, la densidad de la acetona líquida a 20°C es 0.791 g/cm^3 , de modo que un centímetro cúbico de acetona líquida a 20°C tiene una masa de 0.791 gramos. La densidad puede considerarse como un factor de conversión entre la masa y el volumen, o entre la velocidad de flujo másico y la velocidad de flujo volumétrico.
- La *gravedad específica* de una sustancia es la relación entre la densidad de ésta y la de un material de referencia (por lo general, agua a 4°C). La tabla B.1 indica las gravedades específicas de diversos líquidos y sólidos, empleando como referencia la densidad del agua líquida a 4°C (1.00 g/cm^3 , 1.00 kg/L , $62.43 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$). La densidad de una sustancia es el producto de su gravedad específica por la densidad de referencia en las unidades deseadas.

- El *peso atómico* de un elemento es la masa de un átomo de dicho elemento en una escala en la que se asigna al ^{12}C una masa de exactamente 12. Los pesos atómicos de los elementos en sus proporciones isotópicas naturales se dan en la tabla de la cara interna en la cubierta posterior del libro. El *peso molecular* de un compuesto es la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen una molécula de éste.
- Un *gramo-mol* o un *mol* de un compuesto es el peso molecular de éste en gramos; por ejemplo, 1 mol de H_2O tiene una masa de 18.01 gramos. Una *libra/mol* o *lb/mol* es el peso molecular en libras masa; por ejemplo, 1 lb-mol de H_2O tiene una masa de 18.01 lb_m. En consecuencia, el peso molecular del agua puede expresarse como 18.01 g/mol, 18.01 lb_m/lb-mol, etcétera, y es posible usarlo para transformar masas en moles, o velocidades de flujo másico en velocidades de flujo molar y viceversa.
- La *fracción másica* de un componente en una mezcla es la relación entre la masa del componente y la masa total de la mezcla. Si 100 gramos de una mezcla contienen 30 gramos de nitrógeno, la fracción másica del nitrógeno es 0.30 g N₂/g mezcla. (En general, se omite la palabra “mezcla”.) La fracción másica también es 0.30 kg N₂/kg y 0.30 lb_m N₂/lb_m, y el *porcentaje por masa* o *porcentaje por peso* del nitrógeno es 30%. La *fracción molar* de un componente se define de manera similar. Si 10.0 kmol de una mezcla contienen 6.0 kmol de metanol, la fracción molar de metanol es 0.60 kmol CH₃OH/kmol (= 0.60 lb-mol CH₃OH/lb-mol), y el porcentaje molar del metanol es 60%.
- El *peso molecular promedio* de una mezcla es la relación entre la masa total y el número total de moles de todas las especies.
- La *concentración de un componente* en una mezcla es la relación entre la masa o los moles de éste respecto al volumen total de la mezcla. La *molaridad* del componente de una solución es la concentración del componente expresada en mol/L.
- La *presión* en determinado punto de un fluido (gas o líquido) es la fuerza por unidad de área que el fluido ejercería sobre la superficie de un plano que atravesara dicho punto. Las unidades estándar de presión de los fluidos son N/m², (pascal o Pa) en el sistema SI, dina/cm² en el sistema CGS, y lb_f/ft² en el sistema americano de ingeniería. La unidad lb_f/in.² (psi) también es común en el sistema americano de ingeniería.
- La presión en la base de una columna vertical de fluido con densidad ρ y altura h está dada por la expresión

$$P = P_0 + \rho gh \quad (3.4-1)$$

donde P_0 es la presión que se ejerce sobre la parte superior de la columna y g es la aceleración de la gravedad. Este resultado da lugar a dos formas para expresar la presión de un fluido: como fuerza por unidad de área (p. ej., $P = 14.7 \text{ lb}_f/\text{in.}^2$) o como una *cabeza de presión* equivalente, $Ph = P / \rho g$ (p. ej., $P_h = 760 \text{ mm Hg}$), la altura de una columna del fluido dado con presión cero en la parte superior que ejercería la presión que se especifica en la parte inferior.

- La atmósfera terrestre puede considerarse como una columna de fluido con presión cero en la parte superior. La presión de fluido en la base de esta columna es la *presión atmosférica* o *barométrica*, P_{atm} . Aunque la presión atmosférica varía con la altitud y las condiciones climáticas, su valor a nivel del mar siempre es cercano a $1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (= $14.696 \text{ lb}_f/\text{in.}^2 = 760 \text{ mm Hg}$). Este valor de presión se ha designado como *1 atmósfera*. En la cara interna de la cubierta delantera del libro se incluyen otros equivalentes de 1 atm en diversas unidades.
- La *presión absoluta* de un fluido es su presión con relación a un vacío perfecto ($P = 0$). La *presión manométrica* es la presión en relación con la presión atmosférica: $P_{\text{manométrica}} = P_{\text{abs}} - P_{\text{atm}}$. Los manómetros comunes para determinar la presión, como el de Bourdon y el de extremo abierto, permiten obtener una lectura directa de la presión manométrica. Si la presión atmosférica no puede obtenerse del reporte meteorológico o de una lectura manométrica, por lo general es razonable suponer que $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$ al efectuar conversiones entre la presión absoluta y la manométrica.
- Las *escalas de temperatura* se obtienen asignando valores numéricos a dos temperaturas experimentalmente reproducibles. Por ejemplo, la escala Celsius se obtiene asignando un valor de 0°C al punto de congelación del agua pura a 1 atm y un valor de 100°C al punto de ebullición del agua pura a 1 atm. En consecuencia, al decir 40°C se indica, de manera abreviada, “la temperatura a 40% de distancia entre el punto de congelación del agua a 1 atm y el punto de ebullición del agua a 1 atm”.
- Las cuatro escalas de temperatura más comunes son Celsius ($^\circ\text{C}$), Fahrenheit ($^\circ\text{F}$), y las de temperatura absoluta Kelvin (K) y Rankine ($^\circ\text{R}$). Las temperaturas expresadas en alguna de estas escalas se pueden transformar a las temperaturas equivalentes en otra escala mediante las ecuaciones 3.5-1 a 3.5-4.

- Las temperaturas no deben confundirse con los intervalos de temperatura. Por ejemplo, una temperatura de 10°C equivale a una de 50°F (según la ecuación 3.5-4), pero un intervalo de temperatura de 10°C (p. ej., el intervalo entre $T = 10^{\circ}\text{C}$ y $T = 20^{\circ}\text{C}$), equivale a uno de 18°F (el intervalo entre 50°F y 68°F). Un intervalo de 1 grado Celsius y 1 Kelvin equivale a 1.8 grados Fahrenheit o Rankine.

PROBLEMAS

- Realice las siguientes estimaciones *sin usar calculadora*:
 - Estime la masa de agua (en kg) en una alberca olímpica.
 - Se llena un vaso con agua con una jarra. Estime la velocidad de flujo másico del agua (g/s).
 - Por coincidencia, doce boxeadores de peso pesado suben a un mismo elevador en Gran Bretaña. En la pared del elevador hay un letrero que indica el peso máximo admisible combinado de los pasajeros como $W_{\text{máx}}$ en stones (1 stone = $14 \text{ lb}_m \approx 6 \text{ kg}$). Si usted fuera uno de los boxeadores, calcule el menor valor de $W_{\text{máx}}$ con el cual se sentiría tranquilo de permanecer en el elevador.
 - Un oleoducto que atraviesa Alaska tiene 4.5 ft de diámetro y 800 millas de largo. ¿Cuántos barriles de petróleo se requieren para llenarlo?
 - Estime el volumen de su cuerpo en cm^3 de dos maneras distintas. (Muestre su trabajo.)
 - Un bloque sólido cae dentro del agua y llega al fondo con gran lentitud. Calcule su gravedad específica.
- Determine las densidades de las siguientes sustancias en lb_m/ft^3 :
 - Un líquido con densidad de $995 \text{ kg}/\text{m}^3$. Use (i) los factores de conversión de la tabla que se encuentra en la cara interna de la cubierta delantera del libro, y (ii) la ecuación 3.1-2.
 - Un sólido con gravedad específica de 5.7.
- La gravedad específica aproximada de la gasolina es 0.70.
 - Determine la masa (en kg) de 50.0 litros de gasolina.
 - La velocidad de flujo másico de la gasolina que sale de un tanque de refinería es $1150 \text{ kg}/\text{min}$. Estime la velocidad de flujo volumétrico en litros/s.
 - Calcule la velocidad promedio del flujo másico (lb_m/min) que suministra una bomba de gasolina.
 - Se combinan gasolina y queroseno (gravedad específica = 0.82) para obtener una mezcla con gravedad específica de 0.78. Calcule la relación volumétrica (volumen de gasolina)/volumen de queroseno) de los dos compuestos en la mezcla, suponiendo que $V_{\text{mezcla}} = V_{\text{gasolina}} + V_{\text{queroseno}}$.
- Suponga que el precio aproximado de la gasolina en Francia es de 5 francos franceses por litro y el tipo de cambio es 5.22 francos por dólar estadounidense. ¿Cuánto pagaría, en dólares, por 50.0 kg de gasolina en Francia, suponiendo que la gasolina tiene una gravedad específica de 0.70? ¿Cuánto le costaría la misma cantidad de gasolina en los Estados Unidos a razón de \$1.20 dólares por galón?
- Se mezclan benceno líquido y *n*-hexano líquido para formar una corriente que fluye a una velocidad de $700 \text{ lb}_m/\text{h}$. Un *densitómetro* (instrumento que se utiliza para determinar la densidad) colocado en la línea indica que la corriente tiene una densidad de $0.850 \text{ g}/\text{mL}$. Empleando las gravedades específicas de la tabla B.1, calcule las velocidades de alimentación másica y volumétrica de ambos hidrocarburos hacia el recipiente de mezclado (en unidades americanas de ingeniería). Indique por lo menos dos suposiciones necesarias para obtener una estimación a partir de los datos anteriores.
- Una solución acuosa a 25°C que contiene 35.0% por peso de H_2SO_4 tiene una gravedad específica de 1.2563. Se requiere una cantidad de la solución al 35% que contenga 195.5 kg de H_2SO_4 .
 - Calcule el volumen necesario (L) de la solución utilizando la gravedad específica que se indica.
 - Estime el porcentaje de error que hubiera resultado si se hubieran usado las gravedades específicas de los componentes puros del H_2SO_4 ($GE = 1.8255$) y del agua para el cálculo, en vez de la gravedad específica de la mezcla indicada.
- Un bloque rectangular de carbón sólido (grafito) flota en la interfase de dos líquidos inmiscibles. El líquido de abajo es un aceite lubricante bastante pesado, y el líquido de arriba es agua. El 54.2% del volumen total del bloque está sumergido en el aceite y la parte restante en el agua. En un experimento aparte se pesa un matraz vacío; 35.3 cm^3 del aceite lubricante se vacían al matraz y éste se vuelve a pesar. Si la lectura de la escala es 124.8 g en la primera pesada, ¿cuál sería en la segunda pesada? (Sugerencia: recuerde el principio de Arquímedes y realice el balance de las fuerzas que actúan sobre el bloque.)
- Un bloque rectangular flota en agua pura y 0.5 in. sobresalen de la superficie y 1.5 in. están bajo ella. Al colocarlo en una solución acuosa, el bloque flota con 1 in. bajo la superficie. Estime las gravedades

específicas del bloque y de la solución. (*Sugerencia:* llame A al área de la sección transversal horizontal del bloque. A debe cancelarse en sus cálculos.)

- 3.9. Un objeto de densidad ρ_a , volumen V_a y peso W_a se arroja desde un bote de remos que flota en la superficie de un pequeño estanque y llega al fondo. El peso del bote de remos sin el objeto es W_b . Antes de tirar el objeto, la profundidad del estanque era h_{p1} , y el fondo del bote estaba a una distancia h_{b1} por encima del fondo del estanque. Después de que el objeto se hunde, los valores de estas cantidades son h_{p2} y h_{b2} . El área del estanque es A_p y la del bote es A_b . Se puede suponer que A_b es constante, de modo que el volumen de agua desplazado por el bote es $A_b(h_p - h_b)$.
- Derive una expresión para el cambio de profundidad del estanque ($h_{p2} - h_{p1}$). Diga si el nivel del líquido del estanque aumenta, disminuye o es indeterminado.
 - Derive una expresión para el cambio de altura del fondo del bote por encima del fondo del estanque ($h_{b2} - h_{b1}$). Diga si el bote se eleva o desciende en relación con el fondo del estanque, o si esto es indeterminado.

- 3.10. Se almacenan partículas de piedra caliza (carbonato de calcio) en bolsas de 50 L. La **fracción vacía** de la materia particulada es 0.30 (litros de espacio vacío por litro de volumen total), y la gravedad específica del carbonato de calcio sólido es 2.93.

- Estime la **densidad total** del contenido de la bolsa (kg CaCO_3 /litro del volumen total).
- Calcule el peso (W) de las bolsas llenas. Diga qué dejó de lado en su estimación.
- El contenido de tres bolsas se alimenta en un **molino de bolas**, dispositivo similar a una secadora rotatoria para ropa que contiene bolas de acero. El efecto de tamboreo de las bolas aplasta las partículas de piedra caliza pulverizándolas. (Vea la p. 20-31 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*.) El polvo que sale del molino se coloca de nuevo en bolsas de 50 L. Diga si el producto: (i) llenará las tres bolsas, (ii) no alcanzará a llenar las tres bolsas, o (iii) llenará más de tres bolsas, y explique brevemente su respuesta.

- 3.11. Una medida útil de la condición física de un individuo es la fracción de su cuerpo constituida por grasa. Este problema describe una técnica simple para estimar dicha fracción pesando dos veces al individuo, una vez en aire y otra sumergido en agua.

- Un hombre tiene una masa corporal $m_b = 122.5$ kg. Si se para sobre una báscula calibrada para dar lecturas en newtons, ¿qué lectura obtendrá? Si después se para sobre una báscula mientras está sumergido por completo en agua a 30°C (gravedad específica = 0.996) y la escala da una lectura de 44.0 N, ¿cuál es el volumen de su cuerpo (en litros)? (*Sugerencia:* recuerde que, según el principio de Arquímedes, el peso de un objeto sumergido es igual al peso del aire menos la fuerza de flotación sobre el objeto, lo cual a su vez es igual al peso del agua desplazada por dicho objeto. Ignore la fuerza de flotación del aire.) ¿Cuál es la densidad de su cuerpo en ρ_b (kg/L)?
- Suponga que el cuerpo del hombre se divide en componentes grasos y no grasos, y que X_f (kilogramos de grasa/kilogramos de masa corporal total) es la fracción de masa total del cuerpo que corresponde a grasa:

$$x_f = \frac{m_f}{m_b}$$

Compruebe que

$$x_f = \frac{\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_{nf}}}{\frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_{nf}}}$$

donde ρ_b , ρ_f y ρ_{nf} son las densidades promedio de todo el cuerpo, del componente graso y del no graso, respectivamente. [*Sugerencia:* comience determinando las masas (m_f y m_b) y los volúmenes (V_f y V_b) del componente graso y de todo el cuerpo, y luego escriba expresiones para las tres densidades en términos de estas cantidades. Después, elimine los volúmenes en forma algebraica y obtenga una expresión para m_f/m_b en términos de las densidades.⁵]

- Si la gravedad específica promedio de la grasa corporal es 0.9 y la del tejido no graso es 1.1, ¿qué fracción del cuerpo del hombre corresponde a la grasa en el inciso (a)?
- El volumen corporal calculado en el inciso (a) incluye los volúmenes que ocupa el gas del aparato digestivo, los senos y los pulmones. La suma aproximada de los primeros dos volúmenes es de

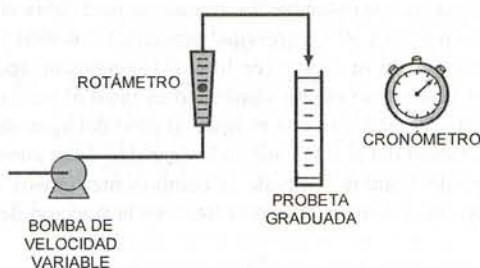
⁵Si no puede demostrar la ecuación, tome la fórmula que se da como válida y proceda a la siguiente parte.

100 mL y el volumen de los pulmones se acerca a los 1.2 litros. La masa del gas es despreciable. Use esta información para mejorar su estimación de x_f .

- 3.12. Se preparan soluciones acuosas del aminoácido L-isoleucina (Ile) colocando 100.0 gramos de agua pura en seis matraces y agregando cantidades distintas, pesadas con precisión, de Ile en cada matraz. A continuación se miden las densidades de las soluciones a $50.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ con un densitómetro de precisión y se obtienen los siguientes resultados:

r (g Ile/100 g H_2O)	0.0000	0.8821	1.7683	2.6412	3.4093	4.2064
ρ (g solución/ cm^3)	0.98803	0.98984	0.99148	0.99297	0.99439	0.99580

- (a) Trace una curva de calibración indicando la relación de la masa, r , en función de la densidad de la solución, ρ , y ajuste una línea recta a los datos para obtener una ecuación de la forma $r = ap + b$.
- (b) La velocidad de flujo volumétrico de una solución acuosa de Ile a 50°C de temperatura es 150 L/h. Se mide la densidad de una muestra de la corriente y se determina que es 0.9940 g/cm^3 . Use la ecuación de calibración para calcular la velocidad de flujo másico de Ile en la corriente (kg de Ile/h).
- (c) Se acaba de descubrir que el termopar que se usó para medir la temperatura de la corriente estaba mal calibrado y que la temperatura era en realidad 47°C . Indique si la velocidad de flujo másico de Ile calculada en el inciso (b) fue demasiado alta o demasiado baja. Describa todas las suposiciones que haga y explique brevemente su razonamiento.
- 3.13. Para que un rotámetro pueda usarse en la medición de una velocidad de flujo desconocida, es necesario preparar una **curva de calibración** de la velocidad de flujo contra la lectura del rotámetro. A continuación se ilustra una técnica de calibración para líquidos. La velocidad de flujo se establece ajustando la velocidad de la bomba; se anota la lectura del rotámetro y se recolecta en una probeta graduada el efluente que sale del rotámetro en un tiempo determinado. El procedimiento se lleva a cabo dos veces para cada velocidad de la bomba.



Lectura del rotámetro	Tiempo de recolección (min)	Volumen recolectado (cm^3)
2	1	297
2	1	301
4	1	454
4	1	448
6	0.5	300
6	0.5	298
8	0.5	371
8	0.5	377
10	0.5	440
10	0.5	453

- (a) Suponiendo que el líquido es agua a 25°C , dibuje una curva de calibración de velocidad de flujo másico, $\dot{m}$ (kg/min), contra la lectura del rotámetro, R , y úsela para calcular la velocidad de flujo de masa de una corriente de agua para la cual la lectura del rotámetro es 5.3.
- (b) La **diferencia media entre duplicados**, D_i , proporciona una estimación de la desviación estándar de una sola medida, a la cual se adjudica el símbolo s_x en la página 18 del capítulo 2.

$$s_x \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \bar{D}_i = 0.8862 \bar{D}_i$$

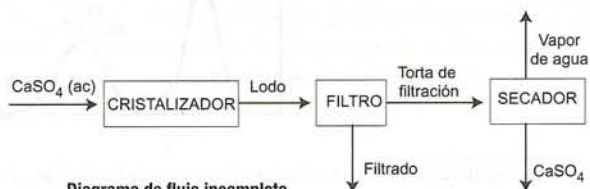
Más aún, es posible determinar con buena aproximación los **límites de confianza** de los valores medidos utilizando la media de la diferencia entre los duplicados. Por ejemplo, si una sola medición de Y da un valor Y_{medida} , entonces hay una probabilidad del 95% de que el valor verdadero de Y caiga dentro de los límites de confianza de 95% ($Y_{\text{medida}} - 1.74\bar{D}_i$) y ($Y_{\text{medida}} + 1.74\bar{D}_i$).⁶ Calcule, para una velocidad de flujo medida de 610 g/min, los límites de confianza de 95% para la velocidad de flujo verdadera.

⁶W. Volk, *Applied Statistics for Engineers*, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 113-115.

- 3.14. ¿Qué cantidades de las siguientes se encuentran en 15.0 kmol de benceno (C_6H_6)? (a) kg C_6H_6 ; (b) mol C_6H_6 ; (c) lb-mol C_6H_6 ; (d) mol (g-átomo) C; (e) mol H; (f) g C; (g) g H; (h) moléculas de C_6H_6 .
- 3.15. El tolueno líquido fluye por una tubería a una velocidad de $175 \text{ m}^3/\text{h}$.
 (a) ¿Cuál es la velocidad de flujo másico de esta corriente en kg/min?
 (b) ¿Cuál es la velocidad de flujo molar en mol/s?
 (c) De hecho, la respuesta al inciso (a) constituye sólo una aproximación y sin duda incluye un ligero error. ¿Qué suposición efectuó para obtener la respuesta?
- 3.16. Una mezcla de metanol y acetato de metilo contiene 15.0% por peso de metanol.
 (a) Use una ecuación dimensional para determinar los g-mol de metanol en 200.0 kg de la mezcla.
 (b) Se requiere que la velocidad de flujo del acetato de metilo en la mezcla sea 100.0 lb-mol/h . ¿Cuál debe ser la velocidad de flujo de la mezcla en lb_m/h ?
- 3.17. La alimentación a un reactor de síntesis de amoníaco contiene 25 mol% de nitrógeno y el hidrógeno necesario en cantidad estequiométrica. La velocidad de flujo de la corriente es 3000 kg/h . Calcule la velocidad de flujo del nitrógeno al reactor en kg/h. (Sugerencia: calcule primero el peso molecular promedio de la mezcla.)
- 3.18. Una suspensión de partículas de carbonato de calcio en agua fluye por una tubería. Le piden que determine la velocidad de flujo y la composición de esta lechada. Procede entonces a tomar una muestra de la corriente en una probeta graduada durante 1.00 min; después, pesa la probeta, evapora el agua recolectada y vuelve a pesar la probeta, obteniendo los siguientes resultados:
 Masa de la probeta vacía: 65.0 g
 Masa de la probeta + la lechada recolectada: 565 g
 Volumen recolectado: 455 mL
 Masa de la probeta tras la evaporación: 215 g
 Calcule:
 (a) las velocidades de flujo volumétrico y másico de la suspensión.
 (b) la densidad de la suspensión.
 (c) la fracción másica de CaCO_3 en la suspensión.
- 3.19. Una mezcla contiene 10.0 mol% de alcohol etílico, 75.0 mol% de acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), y 15.0 mol% de ácido acético. Calcule las fracciones másicas de cada compuesto. ¿Cuál es el peso molecular promedio de la mezcla? ¿Cuál sería la masa (en kg) de una muestra que contuviera 25.0 kmol de acetato de etilo?
- 3.20. Ciertas sustancias sólidas, llamadas compuestos **hidratados**, contienen proporciones moleculares bien definidas de agua unidas a alguna otra especie, que a menudo es una sal. Por ejemplo, el sulfato de calcio dihidratado (cuyo nombre común es *yeso*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tiene 2 moles de agua por mol de sulfato de calcio; asimismo, se puede decir que un mol de yeso consta de 1 mol de sulfato de calcio y 2 moles de agua. El agua que contienen tales sustancias se denomina **agua de hidratación**. (El capítulo 6 incluye más información sobre las sales hidratadas.)

En un cristalizador se forma yeso sólido que sale de la unidad como un *lodo* (una suspensión de partículas sólidas en un líquido) formado por partículas de yeso sólido suspendidas en una solución acuosa de CaSO_4 . El lodo fluye del cristalizador a un filtro en el cual se recolectan las partículas como *torta de filtración*. Dicha torta, que contiene 95.0% por peso de yeso sólido y el resto de solución de CaSO_4 , se alimenta a un secador en el cual se extrae toda el agua (incluyendo el agua de hidratación de los cristales) para dar CaSO_4 anhidro (libre de agua) como producto. Un diagrama de flujo y los datos importantes del proceso aparecen a continuación:

Contenido de sólidos del lodo que sale del cristalizador: $0.35 \text{ kg CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{L}$ de lodo
 Contenido de CaSO_4 en el líquido del lodo: $0.209 \text{ g CaSO}_4/100 \text{ g H}_2\text{O}$
 Gravedades específicas: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$, 2.32; soluciones líquidas, 1.05



- (a) Explique en forma breve y con sus propias palabras las funciones de las tres unidades (cristalizador, filtro y secador).
- (b) Tomando como base un litro de la solución que sale del cristalizador, calcule la masa (kg) y el volumen (L) de yeso sólido, la masa de CaSO_4 en el yeso, y la masa de CaSO_4 en la solución líquida.
- (c) Calcule el porcentaje de recuperación del CaSO_4 —es decir, el porcentaje de CaSO_4 total (precipitado más disuelto) que sale del cristalizador y se recupera como CaSO_4 anhidro sólido.

3.21. Todo iba bien en el turno de la medianoche a las 8.00 a.m. en la planta piloto de Breaux Bridge Drug Co., hasta que Thérèse Lagniappe, la operadora del reactor, dejó la hoja de instrucciones demasiado cerca de la estufa Coleman que empleaba para calentar el agua con la cual preparaba su taza de café cada dos horas. Esto provocó la pérdida total de la hoja de la corrida, del café y de una porción importante de la novela que Lagniappe estaba escribiendo.

Recordando la reacción poco entusiasta de su supervisor la última vez que le habló a medianoche, Lagniappe decidió confiar en su memoria para fijar la velocidad de flujo requerida. Los dos líquidos que se alimentaban al reactor del tanque de agitación eran ácido circuloístico (CSA: PM = 75, GE = 0.90) y flubitol (FB: PM = 90, GE = 0.75). El sistema producía un fármaco popular OTC para curar de manera simultánea la hipertensión y la torpeza. La relación molar de las dos corrientes de alimentación tenía que encontrarse entre 1.05 y 1.10 mol de CSA/mol de FB para evitar que el contenido del reactor formara un tapón sólido. En el momento del accidente, la velocidad de flujo del CSA era 45.8 L/min. Lagniappe ajustó el flujo de flubitol al valor que, según ella, estaba en la hoja de la corrida: 55.2 L/min. ¿Hizo lo correcto? Si no fue así, ¿cómo podría haber aprendido algo de su error? (Nota: el reactor era de acero inoxidable, lo cual impedía ver su contenido.)

3.22. Una mezcla de etanol (alcohol etílico) y agua contiene 60.0% de agua en masa.

- (a) Suponiendo que los componentes tienen aditividad de volumen, calcule la gravedad específica de la muestra a 20°C. ¿Qué volumen (en litros) de esta mezcla se requiere para suministrar 150 mol de etanol?
- (b) Repita el inciso (a) con la información adicional de que la gravedad específica de la muestra a 20°C es 0.93518 (y, en consecuencia, no es necesario suponer aditividad de volumen). ¿Qué porcentaje de error resulta de la suposición de aditividad de volumen?

3.23. Una mezcla de metano y aire sólo puede inflamarse si el porcentaje molar de metano se encuentra entre 5% y 15%. Una mezcla que contiene 9.0 mol% de metano en aire y que fluye a una velocidad de 700.0 kg/h se va a diluir con aire puro para reducir la concentración del metano al límite inferior de inflamabilidad. Calcule la velocidad de flujo de aire necesaria en mol/h y el porcentaje *por masa* del oxígeno en el producto gaseoso. (Nota: considere que el aire está formado por 21 mol% de O_2 y 79% de N_2 y que su peso molecular promedio es de 29.0.)

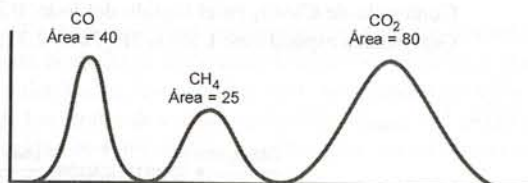
3.24. Se prepara una mezcla líquida combinando N líquidos diferentes con densidades $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N$. El volumen del componente i que se agrega a la mezcla es V_i y la fracción másica de éste en la mezcla es x_i . Los componentes son miscibles por completo.

Determine cuál de las dos fórmulas siguientes debe usarse para estimar la densidad de la mezcla líquida, $\bar{\rho}$, si el volumen de la mezcla es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros.⁷

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^N x_i \rho_i \quad (\text{A}) \quad \frac{1}{\bar{\rho}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_i} \quad (\text{B})$$

Determine si (A) o (B) es la fórmula correcta (muestre su comprobación), y después aplique la ecuación correcta para estimar la densidad (g/cm^3) de una mezcla líquida que contiene 60.0% de acetona por peso, 25.0% de ácido acético por peso, y 15.0% de tetracloruro de carbono por peso.

3.25. Se analiza una mezcla gaseosa de CO , CO_2 , CH_4 y N_2 con un cromatógrafo de gases (vea el problema 3.26) y se obtiene la siguiente gráfica en el registrador:



⁷Esto constituye una aproximación para la mayoría de los líquidos, a diferencia de la declaración exacta de que la masa de la mezcla es la suma de las masas de sus componentes.

Para cada una de las tres especies, el área bajo el pico es proporcional de manera aproximada al número de moles de la sustancia indicada en la muestra. Además, se sabe, por otra información, que la relación molar del metano (CH_4) respecto al nitrógeno es 0.200.

- (a) ¿Cuáles son las fracciones molares de las cuatro especies en el gas?
 (b) ¿Cuál es el peso molecular promedio del gas?

***3.26.** El **cromatógrafo de gases** (CG) es un dispositivo que se emplea para separar los componentes de una muestra, que puede ser una mezcla gaseosa o líquida, y medir su concentración en dicha muestra. Casi siempre el resultado de un análisis cromatográfico toma la forma de una serie de picos en una gráfica trazada en un registrador. (Vea el problema anterior.) Cada pico corresponde a un componente específico, y el área bajo el mismo es proporcional a la cantidad de dicho componente en la muestra [$n_i(\text{mol}) = k_i A_i$, donde A_i es el área del pico correspondiente a la i -ésima especie]. Las constantes de proporcionalidad (k_i) se determinan por separado en experimentos de calibración, inyectando cantidades conocidas de los componentes en la celdilla para la muestra del cromatógrafo y midiendo las áreas de los picos correspondientes.

- (a) Prepare una hoja de cálculo para determinar la composición de una mezcla a partir de un conjunto de áreas de picos obtenidas de un cromatógrafo. La hoja de cálculo debe tener la siguiente apariencia:

Muestra	Especie	P.M.	k	Área del pico	Fracción molar	Fracción másica
1	CH_4	16.04	0.150	3.6	—	—
	C_2H_6	30.07	0.287	2.8	—	—
	C_3H_8	—	0.467	2.4	—	0.353
	C_4H_{10}	—	0.583	1.7	—	—
2	CH_4	16.04	0.150	7.8	—	—
	C_2H_6	—	—	2.4	—	—
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Puede emplear columnas adicionales para anotar cantidades intermedias al calcular la fracción másica y la fracción molar. En la hoja de cálculo real, los guiones (—) se reemplazarían con números.

Pruebe su programa con datos para cinco mezclas de metano, etano, propano y n -butano. Los valores de k para estas especies se dan en la tabla anterior y los picos medidos se dan a continuación. Por ejemplo, el área del pico del metano para la primera mezcla es 3.6, el área del pico del etano para la misma mezcla es 2.8, y así sucesivamente.

Muestra	A_1	A_2	A_3	A_4
1	3.6	2.8	2.4	1.7
2	7.8	2.4	5.6	0.4
3	3.4	4.5	2.6	0.8
4	4.8	2.5	1.3	0.2
5	6.4	7.9	4.8	2.3

- (b) Elabore un programa de computadora (que no sea una hoja de cálculo) para llevar a cabo la misma tarea, es decir, calcular las fracciones molares y las másicas a partir de las áreas medidas de los picos cromatográficos. El programa debe realizar los siguientes pasos:

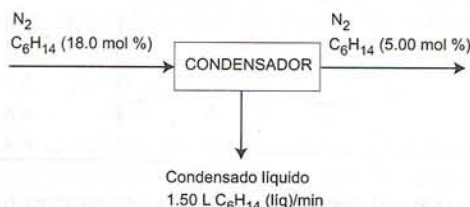
- leer, en N , el número de especies que se van a analizar;
- leer, en $M_1, M_2, M_3, \dots, M_N$ los pesos moleculares de las especies;
- leer, en $k_1, k_2, k_3, \dots, k_N$, las constantes de calibración de las especies;
- leer, en N_d , el número de análisis cromatográficos efectuados;
- para el primer análisis, leer en las áreas medidas de los picos $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$;

- vi. calcular e imprimir el número de la muestra y las fracciones molares y másicas de cada especie en dicha muestra; y
 - vii. repetir los pasos v y vi para cada uno de los análisis restantes. Pruebe su programa con los cinco conjuntos de datos de la muestra del inciso (a).
- 3.27. La *combustión de biomasa* —o la quema de bosques, pastizales, desechos agrícolas y otros tipos de material biológico— se reconoce como una grave amenaza ambiental.⁸ La siguiente tabla muestra la distribución de los compuestos de carbono que las fuentes de combustión liberan a la atmósfera en todo el mundo, y la porción de ellos derivada de la quema de biomasa.

Compuesto	Toneladas métricas de C, de todas las fuentes	Toneladas métricas de C, % procedente de la biomasa
CO ₂	8700	40
CO	1100	26
CH ₄	380	10

Los números de la columna central reflejan las cantidades anuales de carbono liberadas a la atmósfera por el compuesto indicado; por ejemplo, 8700 toneladas métricas de este elemento (8.7×10^6 kg C) se liberaron en forma de dióxido de carbono.

- (a) Determine la liberación anual combinada (en toneladas métricas) de las tres especies resultantes de la combustión de biomasa y el peso molecular promedio de los gases combinados.
 - (b) Encuentre una referencia sobre contaminación atmosférica y elabore una lista de los riesgos ambientales asociados con la liberación de CO y CO₂. ¿Qué otros elementos podrían liberarse en formas peligrosas para el ambiente al quemar la biomasa?
- 3.28. Una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5.00% por peso ($\rho = 1.03$ g/mL) fluye por una tubería de 45 m de longitud y 6.0 cm de diámetro a una velocidad de 87 L/min.
- (a) ¿Cuál es la molaridad del ácido sulfúrico en la solución?
 - (b) ¿Cuánto tiempo (en segundos) tardaría en llenarse un tambor de 55 galones y cuánto ácido sulfúrico (lb_m) contendría dicho tambor? (Debe obtener sus respuestas empleando dos ecuaciones dimensionales.)
 - (c) La velocidad media de un fluido en una tubería es igual a la velocidad de flujo volumétrico dividida entre el área de sección transversal normal al sentido del flujo. Use esta información para estimar cuánto tiempo (en segundos) tarda la solución en fluir desde la entrada hasta la salida de la tubería.
- 3.29. Una corriente gaseosa contiene 18.0 mol% de hexano y el resto de nitrógeno. Dicha corriente fluye hacia un condensador, donde su temperatura se reduce y parte del hexano se licua. La fracción molar de hexano en la corriente de gas que sale del condensador es 0.0500. El condensado de hexano líquido se recupera a una velocidad de 1.50 L/min.



- (a) ¿Cuál es la velocidad de flujo en mol/min de la corriente de gas que sale del condensador? (Sugerencia: calcule primero la velocidad de flujo molar del condensado y observe que las velocidades a las cuales el C₆H₁₄ y N₂ entran a la unidad deben ser iguales a las velocidades totales a las cuales salen en las dos corrientes de salida.)
 - (b) ¿Qué porcentaje del hexano que entra al condensador se recupera como líquido?
- 3.30. El *nauseum*, una tierra rara poco conocida (peso atómico = 172), tiene la interesante propiedad de ser insoluble por completo en todo, excepto en el whiskey añejado 12 años. Este hecho curioso se descubrió en el laboratorio del profesor Ludwig von Schlimazel, el eminente químico alemán cuya invención

⁸Chemical & Engineering News, 68, 4 (marzo 26 de 1990).

del anillo para tinas le valió un Premio Nobel. Tras intentar durante 10 años disolver, sin éxito, el *nauseum* en 7642 solventes distintos, Schlimazel decidió probar por último con 30 mL de la antigua bebida Old Aardvark Bottled-in-Bond, el único líquido que quedaba en su laboratorio. Siempre dispuesto a sufrir pérdidas personales en nombre de la ciencia, Schlimazel calculó la cantidad de *nauseum* necesaria para preparar una solución 0.03 molar: puso la botella de Aardvark sobre el escritorio de su fiel técnico Edgar P. Settera; pesó la cantidad calculada de *nauseum* y la colocó junto a la botella, y luego escribió el mensaje que pasaría a la historia:

“Ed Settera, ¡añade *nauseum*!”

¿Cuántos gramos de *nauseum* pesó? (Desprecie el cambio de volumen líquido producido por la adición de *nauseum*.)

- 3.31. La reacción $A \rightarrow B$ se lleva a cabo en un reactor de laboratorio. Según un artículo publicado, la concentración de A debe variar en el tiempo como sigue:

$$C_A = C_{AO} \exp(-kt)$$

donde C_{AO} es la concentración inicial de A en el reactor y k es una constante.

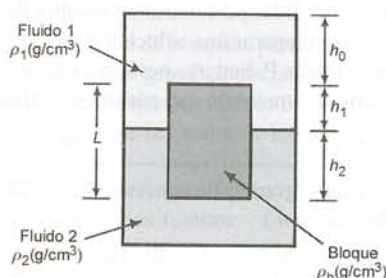
- (a) Si le dan C_A y C_{AO} en lb-mol/ft³ y t en minutos, ¿cuáles son las unidades de k ?
 (b) Se obtuvieron los siguientes datos para $C_A(t)$:

$t(\text{min})$	$C_A \text{ (lb-mol/ft}^3\text{)}$
0.5	1.02
1.0	0.84
1.5	0.69
2.0	0.56
3.0	0.38
5.0	0.17
10.0	0.02

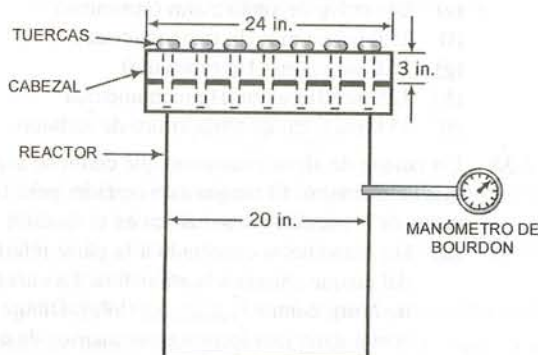
Verifique gráficamente la ley de velocidades propuesta (primero determine qué tipo de gráfica dará una línea recta), y calcule C_{AO} y k .

- (c) Transforme la fórmula, con las constantes calculadas que se incluyen, en una expresión para la molaridad de A en la mezcla de reacción en términos de t (segundos). Calcule la molaridad en $t = 200$ s.
- 3.32. Lleve a cabo las siguientes conversiones de presión suponiendo, si es necesario, que la presión atmosférica es 1 atm. A menos que se indique lo contrario, las presiones dadas son absolutas.
- 2600 mm Hg a psi
 - 275 ft de H₂O a kPa
 - 3.00 atm a N/cm²
 - 280 cm Hg a dinas/m²
 - 20 cm Hg de vacío a atm (absolutas)
 - 25.0 psig a mm Hg (manométrica)
 - 25.0 psig a mm Hg (absoluta)
 - 325 mm Hg a mm Hg manométrica
 - 35.0 psi a cm de tetracloruro de carbono.
- 3.33. Un tanque de almacenamiento que contiene aceite ($GE = 0.92$) tiene 10.0 metros de altura y 16.0 metros de diámetro. El tanque está cerrado, pero la cantidad de aceite que contiene puede determinarse a partir de la presión manométrica en el fondo.
- Un manómetro conectado a la parte inferior del tanque se calibra manteniendo la parte superior del tanque abierta a la atmósfera. La curva de calibración se obtuvo graficando la altura del aceite, $h(\text{m})$, contra $P_{\text{manométrica}}$ (kPa). Dibuje la forma que esperaría de esta gráfica. ¿Qué altura de aceite daría una lectura manométrica de 68 kPa? ¿Cuál sería la masa (kg) de aceite en el tanque correspondiente a esta altura?
 - Un operador observa que la lectura de la presión manométrica es 68 kPa y determina la altura correspondiente del líquido a partir de la curva de calibración. Sin embargo, ignoraba que la presión absoluta sobre la superficie de líquido en el tanque era 115 kPa cuando leyó el manómetro. ¿Cuál es la altura real del aceite? (Suponga que la presión atmosférica es 101 kPa.)

- 3.34. Un bloque rectangular de altura L y área de sección transversal horizontal A flota en la interfase de dos líquidos inmiscibles, como se indica en la figura siguiente:

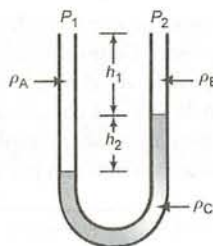


- (a) Derive una fórmula para la densidad del bloque, ρ_b , en términos de las densidades de los fluidos ρ_1 y ρ_2 , las alturas h_0 , h_1 y h_2 , y el área de sección transversal A . (No es necesario que todas estas variables aparezcan en el resultado final.)
- (b) El equilibrio de las fuerzas sobre el bloque puede calcularse de dos maneras; (i) en términos del peso del bloque y las fuerzas hidrostáticas sobre las superficies superior e inferior del mismo; y (ii) en términos del peso del bloque y la fuerza de flotación sobre él expresada según el principio de Arquímedes. Pruebe que ambos métodos son equivalentes.
- 3.35 El visor de un traje de buzo tiene un área aproximada de 65 cm^2 . Si tratara de mantener la presión en el interior del traje a 1 atm, ¿qué fuerza (en N y lb_f) tendría que soportar el visor si el buzo descendiera a una profundidad de 150 m? Considere que la gravedad específica del agua es 1.05.
- 3.36 La gran inundación de melaza en Boston ocurrió el 15 de enero de 1919. En ella, 2.3 millones de galones de melaza cruda fluyeron de un tanque de almacenamiento de 30 pies que se rompió, dando muerte a 21 personas y lesionando a otras 150. La gravedad específica estimada de la melaza cruda es 1.4. ¿Qué masa de melaza había en el tanque en lb_m y cuál era la presión en el fondo del tanque en lb_f/in^2 ? Indique dos posibles causas de la tragedia.
- 3.37 El reactor químico que aparece abajo tiene una tapa (llamada *cabezal*) que se mantiene en su sitio mediante una serie de tuercas. El cabezal es de acero inoxidable (GE = 8.0), tiene 3 in. de grosor y 24 in. de diámetro, y cubre y sella una abertura con diámetro de 20 in. Durante el *ciclo de parada*, cuando el reactor se detiene para su limpieza y reparación, el cabezal fue retirado por un operador, quien pensó que dicho reactor se había despresionizado mediante un procedimiento estándar de ventilación. Sin embargo, el manómetro se había dañado en una alteración del proceso anterior (donde la presión del reactor excedió el límite superior del manómetro) y en vez de despresionizarse por completo, el recipiente estaba bajo una presión manométrica de 30 psi.



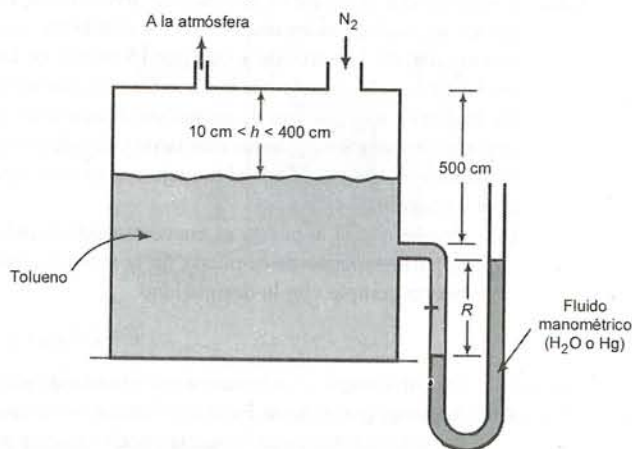
- (a) ¿Qué fuerza (lb_f) ejercían las tuercas sobre el cabezal antes de ser removidas? (Sugerencia: no olvide que la atmósfera ejerce una presión sobre la parte superior del cabezal). ¿Qué ocurrió cuando el operador retiró la última tuerca? Justifique su predicción estimando la aceleración inicial del cabezal al remover la última tuerca.

- (b) Proponga alguna modificación del procedimiento de limpieza para evitar que vuelva a ocurrir un incidente de este tipo.
- 3.38. En la película *El ahogado*, el detective privado Lew Harper (interpretado por Paul Newman) es encerrado por un malhechor en una habitación donde hay una piscina. Puede considerarse que la habitación es rectangular, de 5 metros de ancho por 15 metros de largo, y tiene un tragaluz abierto a 10 metros del piso. Hay una sola entrada a la habitación, a la cual se llega por una escalera: se trata de una puerta cerrada de 2 m de alto por 1 m de ancho, cuya parte inferior se encuentra a 1 m del piso. Harper sabe que su enemigo regresará ocho horas más tarde y decide escapar llenando la habitación con agua y flotando hasta alcanzar el tragaluz. Tapa el drenaje con su ropa, abre las válvulas del agua y se prepara para poner su plan en acción.
- (a) Pruebe que si la puerta se encuentra debajo del agua por completo y h es la distancia que separa la parte superior de la puerta de la superficie del agua, entonces la fuerza neta ejercida sobre la puerta cumple con la desigualdad
- $$F > \rho_{H_2O} g h A_{\text{puerta}}$$
- (No olvide que el aire del exterior también ejerce presión sobre la puerta.)
- (b) Suponga que el agua entra a la habitación a una velocidad casi cinco veces mayor que a una tina de baño normal y que la puerta puede soportar una fuerza máxima de 4500 newtons (cerca de 1000 lb_f). Estime (i) si la puerta se romperá antes de que la habitación se llene y (ii) si Harper tendrá tiempo de escapar suponiendo que la puerta resista. Mencione todas las suposiciones que realice.
- 3.39. Un conjunto habitacional recibe agua de una torre en la cual el nivel de agua se mantiene entre 20 y 30 metros por encima del suelo, dependiendo de la demanda y la disponibilidad de agua. Cuando una vecina se quejó de la baja velocidad de flujo del agua en su cocina, un representante del fraccionador midió la presión del agua en la llave de la cocina y en la unión entre la entrada principal del líquido (una tubería conectada con la parte inferior del tanque de agua) y la tubería de alimentación de la casa. Esa unión se encuentra 5 m por debajo del nivel de la llave de la cocina y todas las válvulas de agua de la casa estaban cerradas.
- (a) Si el nivel de agua en la torre estaba a 25 m por arriba del nivel de la llave, ¿cuáles serían las presiones manométricas (kPa) en la llave y en la unión?
- (b) Suponga que la medición de la presión en la llave de la cocina fuera menor que el cálculo del inciso (a), pero que la medición en la unión fuera la que se predijo. Dé una explicación posible.
- (c) Si las mediciones de presión corresponden a las predicciones del inciso (a), ¿qué otro factor puede influir en la baja velocidad de flujo del agua en la cocina?
- 3.40. Dos manómetros de mercurio, uno de extremo abierto y el otro de extremo sellado, se unen a un ducto de aire. La lectura en el manómetro de extremo abierto es 25 mm y en el de extremo sellado es 800 mm. Determine las presiones absoluta y manométrica en el ducto, y la presión atmosférica, todas en mm Hg.
- 3.41. Se emplean tres líquidos distintos en el manómetro que se muestra a continuación:

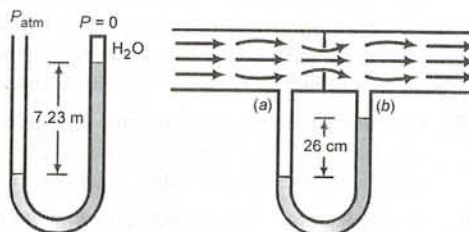


- (a) Derive una expresión para $P_1 - P_2$ en términos de $\rho_A, \rho_B, \rho_C, h_1$, y h_2 .
- (b) Suponga que el fluido A es metanol, B es agua y C es un fluido manométrico con gravedad específica de 1.37; presión $P_2 = 121.0$ kPa; $h_1 = 30.0$ cm; y $h_2 = 24.0$ cm. Calcule P_1 (kPa).
- 3.42. El nivel de tolueno (un hidrocarburo inflamable) en un tanque de almacenamiento fluctúa entre 10 y 400 cm respecto de la parte superior del tanque. Como es imposible ver el interior del mismo, se usa un manómetro de extremo abierto con agua o mercurio como fluido manométrico para determinar el nivel

de tolueno. Se une un brazo del manómetro al tanque, a 500 cm de la parte superior. Se mantiene una capa de nitrógeno a presión atmosférica sobre el contenido del tanque.

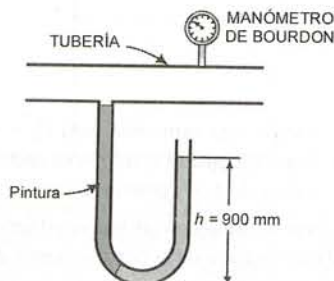


- (a) Cuando el nivel de tolueno en el tanque está 150 cm por debajo de la superficie ($h = 150$ cm), el nivel del fluido en el brazo abierto del manómetro está justo en el lugar donde el manómetro se conecta al tanque. ¿Qué lectura, R (cm), se obtendría si el fluido manométrico es: (i) mercurio, (ii) agua? ¿Qué fluido emplearía en el manómetro? ¿Por qué?
- (b) Describa en forma breve cómo funcionaría el sistema si el manómetro se llenara sólo con tolueno. Indique varias ventajas del fluido que eligió usar en el inciso (a) con respecto al tolueno.
- (c) ¿Cuál es el propósito de la capa de nitrógeno?
- 3.43. Un fluido de densidad desconocida se emplea en dos manómetros, uno de extremo sellado y el otro atravesando un orificio de una tubería de agua. Cierta día que la presión barométrica es 756 mm Hg se obtienen las siguientes lecturas:



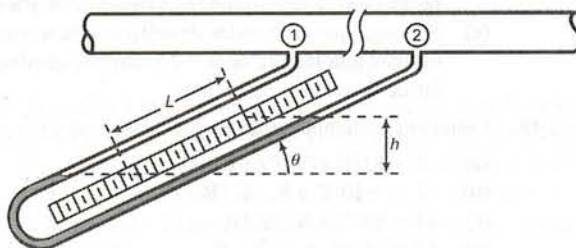
¿Cuál es la caída de presión (mm Hg) del punto (a) al punto (b)?

- 3.44. Un manómetro de mercurio de extremo abierto se conecta a una tubería de baja presión que aporta gas a un laboratorio. Como el brazo conectado a la tubería se manchó con pintura al remodelar el laboratorio, es imposible ver el nivel del líquido manométrico en ese brazo. Durante cierto periodo, cuando el suministro de gas está conectado a la línea pero no hay flujo de gas, un manómetro de Bourdon conectado a la línea aguas abajo respecto al manómetro da una lectura de 7.5 psig. El nivel de mercurio en el brazo abierto está 900 mm por arriba de la parte más baja del manómetro.



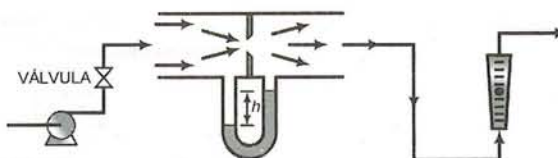
- (a) Si el gas no fluye, la presión es la misma en toda la tubería. ¿A qué distancia con respecto a la parte inferior del manómetro estaría el mercurio en el brazo conectado a la tubería?
- (b) Si el gas fluye, el nivel de mercurio en el brazo visible desciende 25 mm. ¿Cuál es la presión del gas (psig) en ese momento?

3.45. El **manómetro inclinado** es un dispositivo útil para medir pequeñas diferencias de presión.



La fórmula, de la sección 3.4, para la diferencia de presión en términos de la diferencia de niveles de líquido h sigue siendo válida, pues, aunque h sería pequeña y difícil de leer para una caída menor de la presión si el manómetro fuera vertical, L puede hacerse bastante grande para la misma caída de presión reduciendo el ángulo de inclinación, θ .

- (a) Derive una fórmula para h en términos de L y θ .
- (b) Suponga que el líquido manométrico es agua, el fluido de proceso es un gas, la inclinación del manómetro es $\theta = 15^\circ$, y se obtiene una lectura de $L = 8.7$ cm. ¿Cuál es la diferencia de presión entre los puntos ① y ②?
- 3.46. Se va a emplear un manómetro de mercurio de extremo abierto para medir la presión en un aparato que contiene un vapor que reacciona con el mercurio. Se coloca una capa de aceite de silicio ($GE = 0.92$) sobre la parte superior del mercurio en el brazo unido al aparato. La presión atmosférica es 765 mm Hg.
- (a) Si el nivel de mercurio en el extremo abierto es 365 mm por debajo del nivel de mercurio del otro brazo, ¿cuál es la presión (mm Hg) en el aparato?
- (b) La especialista en instrumental tenía que decidir qué líquido poner en el manómetro, para lo cual hizo una lista de varias propiedades que debía tener dicho líquido y eligió el aceite de silicio. ¿Cuáles cree que fueron estas propiedades?
- 3.47. Se desea calibrar un medidor de orificio (vea la figura 3.2-1) para determinar la velocidad de flujo de una corriente de acetona líquida. El fluido del manómetro diferencial tiene una gravedad específica de 1.10.



La calibración se lleva a cabo conectando el medidor de orificio en serie con un rotámetro calibrado previamente con acetona, ajustando una válvula para fijar la velocidad de flujo y anotando la velocidad de flujo (determinada a partir de la lectura del rotámetro y la curva de calibración del mismo) y la lectura diferencial del manómetro, h . El procedimiento se repite para distintos ajustes de la válvula con el fin de generar una curva de calibración para el medidor de orificio usando la velocidad de flujo contra h . Se obtienen los siguientes datos:

Lectura manométrica $h(\text{mm})$	Velocidad de flujo $V(\text{mL/s})$
0	0
5	62
10	87
15	107
20	123
25	138
30	151

- (a) Calcule la caída de presión a través del orificio, para cada una de las lecturas anteriores ΔP (mm Hg).
 (b) La velocidad de flujo por el orificio debe relacionarse con la caída de presión a través de dicho agujero mediante la fórmula

$$\dot{V} = K(\Delta P)^n$$

Verifique, con una gráfica, que los datos dados del calibrador de orificio se correlacionen por esta relación, y determine los valores de K y n que concuerden mejor con los datos.

- (c) Suponga que el medidor de orificio está montado en una línea de proceso que contiene acetona y se obtiene una lectura de $h = 23$ mm. Determine las velocidades de flujo volumétrico, másico y molar de la acetona en la línea.

- 3.48. Convierta las temperaturas de los incisos (a) y (b) y los intervalos de temperatura de los incisos (c) y (d):

- (a) $T = 85^\circ\text{F}$ a $^\circ\text{R}$, $^\circ\text{C}$, K
 (b) $T = -10^\circ\text{C}$ a K, $^\circ\text{F}$, $^\circ\text{R}$
 (c) $\Delta T = 85^\circ\text{C}$ a K, $^\circ\text{F}$, $^\circ\text{R}$
 (d) $\Delta T = 150^\circ\text{R}$ a $^\circ\text{F}$, $^\circ\text{C}$, K

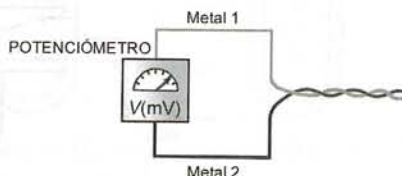
- 3.49 El químico austriaco Johann Sebastian Farblunget formuló una escala de temperatura que tuvo muy poca aceptación. Los puntos de referencia en esta escala eran 0°FB , la temperatura a la cual el escurrimiento nasal de Farblunget comenzaba a molestarlo, y 1000°FB , el punto de ebullición de la cerveza. Se pueden realizar conversiones entre $^\circ\text{C}$ y $^\circ\text{FB}$ con la expresión

$$T(^{\circ}\text{C}) = 0.0940T(^{\circ}\text{FB}) + 4.00$$

Louis Louis, el sobrino francés de Farblunget, intentó seguir los pasos de su tío y formuló su propia escala de temperatura. Definió el grado Louie empleando como condiciones de referencia la temperatura óptima para servir caracoles marinados (100°L , que corresponden a 15°C) y la temperatura a la cual el elástico de su traza comenzaba a relajarse (1000°L , que corresponden a 43°C).

- (a) ¿A qué temperatura en $^\circ\text{F}$ alcanza la ebullición la cerveza?
 (b) ¿A cuánto equivale el intervalo de temperatura de 10.0 grados Farblunget en $^\circ\text{C}$, K, $^\circ\text{F}$ y $^\circ\text{R}$?
 (c) Derive ecuaciones para $T(^{\circ}\text{C})$ en términos de $T(^{\circ}\text{L})$ (vea el ejemplo 3.5-1) y para $T(^{\circ}\text{L})$ en términos de $T(^{\circ}\text{FB})$.
 (d) ¿Cuál es el punto de ebullición del etano a 1 atm (tabla B.1) en $^\circ\text{F}$, K, $^\circ\text{R}$, $^\circ\text{FB}$ y $^\circ\text{L}$?
 (e) ¿A cuánto equivale el intervalo de temperatura de 50.0 grados Louie en grados Celsius, Kelvin, Fahrenheit, Rankine y Farblunget?

- 3.50 El **termopar** es un dispositivo para medir la temperatura que consta de dos alambres metálicos diferentes unidos por uno de sus extremos. A continuación se da un diagrama muy simplificado del mismo.



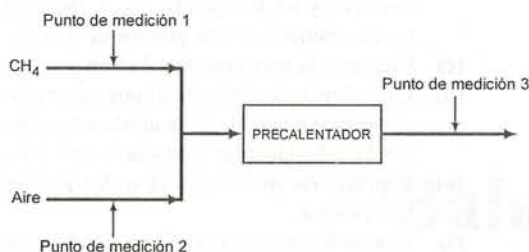
El voltaje generado en la unión metálica se lee en un potenciómetro o milivoltímetro. Al emplear determinados metales, el voltaje varía de modo lineal con la temperatura en la unión de los dos metales:

$$V(\text{mV}) = aT(^{\circ}\text{C}) + b$$

Un termopar de hierro-constantan (el constantan es una aleación de cobre y níquel) se calibra insertando su unión en agua en ebullición y midiendo un voltaje de $V = 5.27$ mV, y después insertando la unión en cloruro de plata a su punto de ebullición y midiendo $V = 24.88$ mV.

- (a) Derive la ecuación lineal para $V(\text{mV})$ en términos de $T(^{\circ}\text{C})$. Después, transfórmela a una ecuación para T en términos de V .
 (b) Si se monta el termopar en un reactor químico y se observa que el voltaje pasa de 10.0 mV a 13.6 mV en 20 s, ¿cuál será el valor promedio de la velocidad de cambio de la temperatura, dT/dt , durante el periodo de medición?
- 3.51 Un control termostático con una perilla graduada de 0 a 100 se emplea para regular la temperatura de un baño de aceite. La gráfica de calibración en coordenadas logarítmicas de la temperatura, $T(^{\circ}\text{F})$, contra una lectura fija en la perilla, R , es una recta que pasa por los puntos ($R_1 = 20.0$, $T_1 = 110.0^\circ\text{F}$) y ($R_2 = 40.0$, $T_2 = 250.0^\circ\text{F}$).

- (a) Derive una ecuación para $T(^{\circ}\text{F})$ en términos de R .
- (b) Estime la lectura del termostato necesaria para obtener una temperatura de 320°F .
- (c) Suponga que fija el termostato en el valor de R calculado en el inciso (b) y la lectura del termopar montado en el baño se equilibra a 295°F , en vez de a 320°F . Sugiera varias explicaciones posibles.
- 3.52. Como se discute en detalle en el capítulo 5, la **ecuación de estado de los gases ideales** relaciona la presión absoluta, $P(\text{atm})$; el volumen, $V(\text{litros})$; el número de moles, $n(\text{mol})$; y la temperatura absoluta, $T(\text{K})$, de un gas:
- $$PV = 0.08206nT$$
- (a) Convierta esta ecuación a otra expresión que relacione $P(\text{psig})$, $V(\text{ft}^3)$, $n(\text{lb-mol})$ y $T(^{\circ}\text{F})$.
- (b) Una mezcla gaseosa con 30.0 mol% de CO y 70.0 mol% de N_2 se almacena en un cilindro con volumen de 3.5 ft^3 a 85°F de temperatura. La lectura en el manómetro de Bourdon unido al cilindro es 500 psi. Calcule la cantidad total del gas (lb-mol) y la masa de CO (lb_m) en el tanque.
- (c) ¿Cuál sería la temperatura ($^{\circ}\text{F}$) aproximada a la que tendría que calentar el cilindro para aumentar la presión del gas a 3000 psig, que es el límite máximo de seguridad? (La estimación sólo constituye una aproximación, porque la ecuación de estado de los gases ideales no es precisa a presiones tan altas.)
- 3.53. Se combinan corrientes de metano y aire (79 mol% de N_2 y el balance de O_2) en la entrada de un precalentador de un horno de combustión. Las presiones de cada corriente se miden con manómetros de mercurio de extremo abierto, las temperaturas se miden con termómetros de resistencia, y las velocidades de flujo volumétrico con medidores de orificio.

**Datos:**Flujómetro 1: $V_1 = 947 \text{ m}^3/\text{h}$ Flujómetro 2: $V_2 = 195 \text{ m}^3/\text{min}$ Manómetro 1: $h_1 = 232 \text{ mm}$ Manómetro 2: $h_2 = 156 \text{ mm}$ Manómetro 3: $h_3 = 74 \text{ mm}$ Termómetro de resistencia 1: $r_1 = 26.159 \text{ ohms}$ Termómetro de resistencia 2: $r_2 = 26.157 \text{ ohms}$ Termómetro de resistencia 3: $r_3 = 44.789 \text{ ohms}$ Presión atmosférica: la lectura en un manómetro de mercurio de extremo sellado es $h = 29.76 \text{ in}$.

Los termómetros de resistencia se calibraron midiendo sus resistencias en los puntos de congelación y ebullición del agua, y se obtuvieron los siguientes resultados:

$$T = 0^{\circ}\text{C}: \quad r = 23.624 \text{ ohms}$$

$$T = 100^{\circ}\text{C}: \quad r = 33.028 \text{ ohms}$$

Por tanto, es posible suponer que la relación entre T y r es una recta.

La relación entre la velocidad total de flujo molar de un gas y su velocidad de flujo volumétrico está dada, con buena aproximación, por una forma de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$\dot{n} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right) = \frac{12.186 P(\text{atm}) \dot{V}(\text{m}^3/\text{s})}{T(\text{K})}$$

donde P es la presión *absoluta* del gas.

- (a) Derive la fórmula de calibración del termómetro de resistencia para $T(^{\circ}\text{C})$ en términos de $r(\text{ohm})$.
- (b) Transforme las expresiones dadas de la ley de los gases a una expresión para $\dot{n}$ (kmol/min) en términos de $P(\text{mm Hg})$, $T(^{\circ}\text{C})$, y $\dot{V}(\text{m}^3/\text{min})$.
- (c) Calcule las temperaturas y presiones de los puntos 1, 2, y 3.
- (d) Calcule la velocidad de flujo molar de la corriente combinada de gases.
- (e) Calcule la lectura del flujómetro 3 en m^3/min .
- (f) Calcule la velocidad total de flujo másico y la fracción másica del metano en el punto 3.

*3.54. Está llevando a cabo un experimento en el cual se mide la concentración, C_A , de una especie reactiva como función del tiempo, t , a varias temperaturas, T . A una temperatura dada, C_A varía con t según la relación

$$1/C_A = 1/C_{A0} + kt \quad (1)$$

donde C_A (mol/litro) es la concentración de A en el tiempo $t(\text{min})$, C_{A0} (mol/litro) es la concentración inicial de A, y $k[\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})]$ es la **constante de velocidad** de reacción. A su vez, la constante de velocidad depende de la temperatura de acuerdo con la fórmula

$$k = k_0 \exp[-E/(8.314T)] \quad (2)$$

donde k_0 es una constante, $T(\text{K})$ es la temperatura del reactor, y $E(\text{J/mol})$ es la energía de *activación de la reacción*.

Escriba un programa de computadora que lleve a cabo las siguientes tareas:

- (a) Leer, en M_A , el peso molecular de A y N_T , el número de temperaturas a las cuales se efectuaron las mediciones.
- (b) Para la primera temperatura, leer el valor de T en $^{\circ}\text{C}$, el número de datos puntuales, N ; las concentraciones y los tiempos (t_1, C_{A1}) , (t_2, C_{A2}) , ..., (t_n, C_{An}) , donde los tiempos aparecen en minutos y las concentraciones en gramos de A/litro.
- (c) Convertir la temperatura a Kelvin y las concentraciones a mol A/L.
- (d) Usar el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1) junto con la ecuación 1 para encontrar el valor de k que mejor se ajuste a los datos. (*Sugerencia*: escribir primero la ecuación en la forma $y = kx + b$.) Guardar los valores de k y T a manera de conjuntos.
- (e) Imprimir en un formato claro los valores de $T(\text{K})$, las concentraciones convertidas (mol/L), los tiempos y k .
- (f) Repetir los incisos (b) a (d) para las demás temperaturas.

[Para obtener un punto adicional: aplique de nuevo el método de los mínimos cuadrados junto con la ecuación 2 para determinar el valor de E que mejor se ajuste a los valores calculados de (T, k) . Comience de nuevo introduciendo la ecuación 2 en la forma $y = ax + b$.] Es conveniente calcular la pendiente de los mínimos cuadrados empleando una subrutina, ya que esto debe realizarse de manera repetida. Pruebe su programa con los siguientes datos:

$$M_A = 65.0 \text{ g/mol}$$

$t(\text{min})$	$T = 94^{\circ}\text{C}$ $C_A(\text{g/L})$	$T = 110^{\circ}\text{C}$ $C_A(\text{g/L})$	$T = 127^{\circ}\text{C}$ $C_A(\text{g/L})$	$T = 142^{\circ}\text{C}$ $C_A(\text{g/L})$
10	8.1	3.5	1.5	0.72
20	4.3	1.8	0.76	0.36
30	3.0	1.2	0.50	0.24
40	2.2	0.92	0.38	0.18
50	1.8	0.73	0.30	0.15
60	1.5	0.61	0.25	0.12

*Problema de computadora.

Parte dos

Balances de materia

Fundamentos de los balances de materia

Al diseñar un nuevo proceso o analizar uno ya existente, es necesario tener en cuenta ciertas restricciones impuestas por la naturaleza. Por ejemplo, no es posible especificar que se alimenten 1000 g de plomo a un reactor y produzca 2000 g de plomo, de oro o de cualquier otra cosa. De igual manera, si sabe que el carbón que se quema a diario en la caldera de una planta de energía contiene 1500 lb_m de azufre, no necesita analizar las cenizas y los gases de combustión para saber que se desprenden, en promedio, 1500 lb_m de azufre por día de la caldera, de una u otra forma.

La base de ambas observaciones es la *ley de la conservación de la masa*, la cual establece que la masa no se crea ni se destruye. (Este libro no se ocupa de las conversiones casi infinitesimales entre masa y energía asociadas con las reacciones químicas.) Las relaciones basadas en la ley de conservación de la masa como “entrada total de masa = salida total de masa” o “(lb_m de azufre/día)_{entra} = (lb_m de azufre/día)_{sale}” son ejemplos de **balances de masa** o **balances de materia**. El diseño de un nuevo proceso o el análisis de uno ya existente no están completos hasta que se establece que las entradas y salidas de todo el proceso, y de cada unidad por separado, satisfacen las ecuaciones de balance.

La Parte Dos de este libro, que se inicia con este capítulo, describe procedimientos para escribir balances de materia de unidades individuales de proceso y de procesos de unidades múltiples. Este capítulo presenta métodos para organizar la información conocida sobre las variables del proceso, plantear ecuaciones de balance de materia y resolver las incógnitas de las mismas. En los capítulos 5 y 6 se introducen diversas propiedades y leyes físicas que rigen el comportamiento de los materiales del proceso y se indica cómo tomar en cuenta, como debe ser, estas leyes y propiedades para formular el balance de materia.

4.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

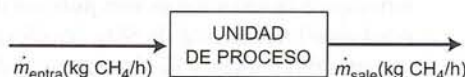
Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras, de manera breve y clara, el significado de los siguientes términos: (a) *proceso intermitente* (por lotes), *semicontinuo*, *continuo*, *transitorio*, y en *estado estacionario*; (b) *recirculación* (y sus propósitos); (c) *purga* (y su objetivo); (d) *grados de libertad*; (e) *fracción de conversión* de algún reactivo limitante; (f) *porcentaje en exceso* de un reactivo; (g) *rendimiento y selectividad*; (h) *composición en base seca* de una mezcla que contenga agua; (i) *aire teórico* y *porcentaje de aire en exceso* en una reacción de combustión.
- Dada la descripción de un proceso, (a) dibujar y marcar en su totalidad el diagrama de flujo; (b) elegir una base de cálculo conveniente; (c) en un proceso de unidades múltiples, identificar aquellos subsistemas para los cuales podrían escribirse balances; (d) llevar a cabo el análisis de grados de libertad del sistema global y de cada posible subsistema; (e) escribir en orden las ecuaciones que emplearía para calcular las variables determinadas del proceso; y (f) realizar estimaciones. Debe ser capaz de realizar estos cálculos para procesos de unidades únicas y unidades múltiples, y para procesos que incluyan corrientes de recirculación, derivación (*bypass*) o purga. Si el sistema implica reacciones, debe ser capaz de utilizar balances de especies moleculares, especies atómicas o del grado de avance de la reacción, tanto para el análisis de grados de libertad como para los cálculos del proceso.

4.2 BALANCES

4.2a La ecuación general de balance

Suponga que el metano es un componente de las corrientes de alimentación y de salida de una unidad de proceso continuo, y que en un esfuerzo por determinar si la unidad se comporta como indica el diseño, se miden las velocidades de flujo másico de metano en ambas corrientes y se observa que son distintas ($\dot{m}_{\text{entra}} \neq \dot{m}_{\text{sale}}$).¹



Hay varias explicaciones posibles para la diferencia observada entre las velocidades de flujo medidas, que:

1. El metano se consume como reactivo o se genera como producto en el interior de la unidad.
2. El metano se acumula en la unidad, quizá por adsorción sobre las paredes.
3. Hay fugas de metano en la unidad.
4. Las mediciones son incorrectas.

Si las mediciones son correctas y no hay fugas, lo único que podría explicar la diferencia entre las velocidades de flujo de entrada y de salida es la generación y consumo en la reacción, y la acumulación en el interior de la unidad de proceso.

El **balance** de una cantidad que se conserva (masa total, masa de una especie determinada, energía, momentum) en un sistema (una sola unidad de proceso, un conjunto de unidades o un proceso completo) se puede escribir de manera general como:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 \text{entrada} & + & \text{generación} & - & \text{salida} & - & \text{consumo} & = & \text{acumulación} \\
 (\text{entra a} & & (\text{se produce} & & (\text{sale a} & & (\text{se consume} & & (\text{se acumula} \\
 \text{través de las} & & \text{dentro del} & & \text{través de las} & & \text{dentro del} & & \text{dentro del} \\
 \text{fronteras} & & \text{sistema)} & & \text{fronteras} & & \text{sistema)} & & \text{sistema)} \\
 \text{del sistema)} & & & & \text{del sistema)} & & & &
 \end{array}$$

(4.2-1)

El siguiente ejemplo ilustra el significado de cada término de la ecuación.

EJEMPLO 4.2-1

La ecuación general de balance

Cada año llegan 50,000 personas a la ciudad, se van 75,000, nacen 22,000 y mueren 19,000. Escriba un balance de la población de la ciudad.

SOLUCIÓN

Representaremos a las personas por la letra P :

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo} = \text{acumulación}$$

$$50,000 \frac{P}{\text{año}} + 22,000 \frac{P}{\text{año}} - 75,000 \frac{P}{\text{año}} - 19,000 \frac{P}{\text{año}} = A \left(\frac{P}{\text{año}} \right)$$



$$A = -22,000 \frac{P}{\text{año}}$$

Cada año la población de la ciudad pierde 22,000 personas.

¹En general, se utilizará el símbolo m para representar una masa, $\dot{m}$ para la velocidad de flujo másico, n para el número de moles y $\dot{n}$ para la velocidad de flujo molar.

Es posible escribir dos tipos de balances:

1. **Balances diferenciales** o que indican lo que ocurre en un sistema en un instante determinado. Cada término de la ecuación de balance es una **velocidad** (de entrada, de generación, etcétera) y se da en las unidades de la cantidad balanceada dividida entre la unidad de tiempo (personas/año, g de SO_2/s , barriles/día). Éste es el tipo de balance que por lo general se aplica a un proceso continuo. (Vea el ejemplo 4.2-1.)
2. **Balances integrales** o que describen lo que ocurre entre dos instantes determinados. Cada término de la ecuación es una **porción** de la cantidad que se balancea y tiene la unidad correspondiente (personas, g de SO_2 , barriles). Este tipo de balance suele aplicarse a procesos intermitentes o por lotes, y los dos instantes determinados son: el momento después de que se realiza la alimentación y el momento anterior al que se retire el producto.

El presente libro trata principalmente sobre balances diferenciales aplicados a sistemas continuos en estado estacionario y balances integrales aplicados a sistemas intermitentes entre sus estados inicial y final. El capítulo 11 considera los balances generales de sistemas en estado no-estacionario y muestra cómo se relacionan los balances integrales y diferenciales —de hecho, cómo se pueden derivar uno del otro.

Las reglas siguientes pueden aplicarse para simplificar la ecuación de balance de materia:

- Si la cantidad balanceada es la masa total, establecer que $\text{generación} = 0$ y $\text{consumo} = 0$. Excepto en las reacciones nucleares, es imposible crear o destruir la masa.
- Si la sustancia balanceada es una especie no reactiva (ni reactivo ni producto), establecer que $\text{generación} = 0$ y $\text{consumo} = 0$.
- Si un sistema se encuentra en estado estacionario, establecer que $\text{acumulación} = 0$, sin importar lo que se esté balanceando. Por definición, en un sistema en estado estacionario nada cambia con el tiempo, incluyendo la cantidad de la variable que se balancea.

4.2b Balances de procesos continuos en estado estacionario

En procesos continuos en estado estacionario, el término de acumulación de la ecuación general de balance, ecuación 4.2-1, es igual a cero, por lo cual la ecuación se simplifica como sigue:

$$\boxed{\text{entrada} + \text{generación} = \text{salidas} + \text{consumo}} \quad (4.2-2)$$

Si se realiza el balance de una especie no reactiva o de la masa total, los términos de generación y consumo son iguales a cero y la ecuación se reduce a $\text{entrada} = \text{salida}$.

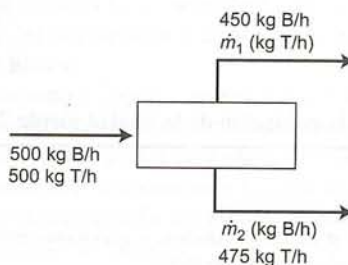
EJEMPLO 4.2-2

Balances de materia en un proceso de destilación continua

Cada hora se separan, por destilación en dos fracciones, 1000 kilogramos de una mezcla de benceno (B) y tolueno (T) que contiene 50% de benceno por masa. La velocidad del flujo másico del benceno en la corriente superior es 450 kg B/h y la del tolueno en la corriente inferior es 475 kg T/h. La operación se encuentra en estado estacionario. Escriba los balances del benceno y del tolueno para calcular las velocidades de flujo desconocidas de los componentes en las corrientes de salida.

SOLUCIÓN

El siguiente esquema ilustra el proceso:



Como el proceso se encuentra en estado estacionario, no se acumula nada en el sistema, de manera que el término de acumulación es igual a cero en todos los balances de materia. Además, como no ocurren reacciones químicas, no puede haber términos de generación o consumo distintos de cero. Por tanto, la ecuación 4.2-2 toma la forma simple *entrada* = *salida* para todos los balances.

Balance de benceno

$$500 \text{ kg B/h} = 450 \text{ kg B/h} + \dot{m}_2$$



$$\dot{m}_2 = 50 \text{ kg B/h}$$

Balance de tolueno

$$500 \text{ kg T/h} = \dot{m}_1 + 475 \text{ kg T/h}$$



$$\dot{m}_1 = 25 \text{ kg T/h}$$

Compruebe sus cálculos:

Balance total de masa

$$1000 \text{ kg/h} = 450 + \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + 475 \text{ (todas en kg/h)}$$



$$\dot{m}_1 = 25 \text{ kg/h}, \dot{m}_2 = 50 \text{ kg/h}$$

$$1000 \text{ kg/h} = 1000 \text{ kg/h}$$

4.2c Balances integrales en procesos intermitentes (por lotes)

Un reactor intermitente produce amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. En el tiempo $t = 0$ hay n_0 mol de NH_3 en el reactor, y en un tiempo posterior t_f finaliza la reacción y se retira el contenido del reactor, el cual incluye n_f mol de amoníaco. Entre t_0 y t_f no entra ni sale amoníaco a través de las fronteras del reactor, de modo que la ecuación general de balance (ecuación 4.2-1) es sólo *generación* = *acumulación*. Más aún, la cantidad de amoníaco que se acumula en el reactor entre t_0 y t_f es simplemente $n_f - n_0$, la cantidad final menos la cantidad inicial.

El mismo razonamiento puede aplicarse a cualquier sustancia que participe en un proceso intermitente para obtener

$$\begin{aligned} \text{acumulación} &= \text{salida final} - \text{entrada inicial} \text{ (por definición)} \\ &= \text{generación} - \text{consumo} \text{ (por la ecuación 4.2-1)} \end{aligned}$$

Igualando estas dos expresiones para determinar la acumulación se obtiene

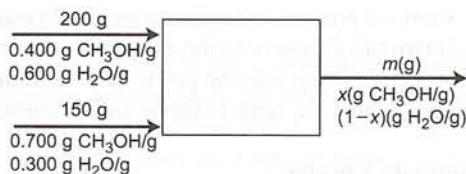
$$\boxed{\text{entrada inicial} + \text{generación} = \text{salida final} + \text{consumo}} \quad (4.2-3)$$

Esta ecuación es idéntica a la ecuación 4.2-2 para procesos continuos en estado estacionario excepto que, en este caso, los términos de entrada y salida denotan las cantidades iniciales y finales de la sustancia balanceada, en vez de las velocidades de flujo de ésta en las corrientes continuas de alimentación y de producto. Las palabras “inicial” y “final” pueden omitirse para abreviar, siempre y cuando se tenga claro el significado de “entrada” y “salida” dentro del contexto de los procesos intermitentes.

EJEMPLO 4.2-3

Balances en un proceso de mezclado intermitente

Se tienen dos mezclas de metanol-agua en matraces distintos. La primera contiene 40.0% por peso de metanol, y la segunda 70.0% por peso de metanol. Si se combinan 200 g de la primera mezcla con 150 g de la segunda, ¿cuáles serán la masa y la composición del producto?

**SOLUCIÓN**

Observe que las “corrientes” de entrada y salida que se muestran en el diagrama señalan los estados inicial y final de este proceso intermitente. Como no se lleva a cabo ninguna reacción, los términos de generación y consumo de la ecuación 4.2-3 pueden omitirse, de modo que todos los balances tienen la forma simple “*entrada = salida*”.

Balance total de masa

$$200 \text{ g} + 150 \text{ g} = m$$

$$m = 350 \text{ g}$$

Balance de metanol

$$\begin{array}{c|c} 200 \text{ g} & 0.400 \text{ g CH}_3\text{OH} \\ \hline & \text{g} \end{array} + \begin{array}{c|c} 150 \text{ g} & 0.700 \text{ g CH}_3\text{OH} \\ \hline & \text{g} \end{array} = \begin{array}{c|c} m(\text{g}) & x(\text{g CH}_3\text{OH}) \\ \hline & (\text{g}) \end{array}$$

$$m = 350 \text{ g}$$

$$x = 0.529 \text{ g CH}_3\text{OH/g}$$

Ahora se sabe todo respecto al producto, incluyendo la fracción másica del agua (¿cuál es?). El balance de agua nada más sirve para verificar la solución.

Balance de agua (Verifique que cada término aditivo tenga las unidades g H₂O.)

entrada = salida

$$(200)(0.600) + (150)(0.300) = (350)(1 - 0.529) \quad (\text{Verifíquelo})$$

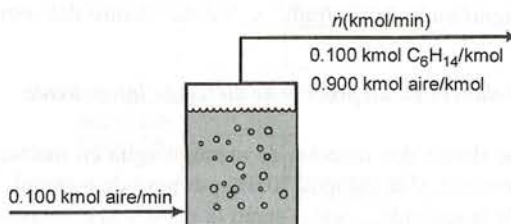
$$165 \text{ g H}_2\text{O} = 165 \text{ g H}_2\text{O}$$

4.2d Balances integrales en procesos semicontinuos y continuos

También es posible escribir balances integrales para procesos semicontinuos y continuos. El procedimiento consiste en escribir un balance diferencial del sistema y después integrarlo entre dos instantes determinados. (El capítulo 11 presenta una discusión general del procedimiento.) En la mayoría de los casos los cálculos necesarios son más complejos que los vistos hasta el momento; no obstante, algunos problemas de este tipo son bastante sencillos, como el del siguiente ejemplo.

EJEMPLO 4.2-4**Balance integral de un proceso semicontinuo**

Se burbujea aire en un tambor de hexano líquido a una velocidad de 0.100 kmol/min. La corriente de gas que sale del tambor contiene 10.0 mol% de vapor de hexano. El aire puede considerarse insoluble en el hexano líquido. Aplique un balance integral para estimar el tiempo requerido para vaporizar 10.0 m³ del líquido.



SOLUCIÓN

Comenzamos con un balance diferencial del aire. Como se supone que el aire no se disuelve en el líquido (*acumulación* = 0) ni reacciona con el hexano de la unidad de proceso (*generación* = *consumo* = 0), el balance se reduce a *entrada* = *salida*:

$$\frac{0.100 \text{ kmol aire}}{\text{min}} = \frac{0.900 \text{ kmol aire}}{\text{kmol}} \left| \frac{\dot{n}(\text{kmol})}{(\text{min})} \right| \Rightarrow \dot{n} = 0.111 \text{ kmol/min}$$

A continuación escribimos un balance integral para el hexano, procediendo desde el tiempo $t = 0$ hasta $t = t_f$ (min), el tiempo que se desea calcular. El balance tiene la forma *acumulación* = -*salidas* (*verifiquelo*). El término de acumulación, que es cambio total de los moles de hexano líquido en el sistema durante el tiempo t_f , debe ser negativo pues el hexano se está perdiendo en el sistema. Dado que el número total de moles de hexano evaporados ocupaban un volumen líquido de 10.0 metros cúbicos y (según la tabla B.1) la gravedad específica del hexano líquido es 0.659, el término de acumulación es igual a

$$\Delta n = \frac{-10.0 \text{ m}^3}{\text{L}} \left| \frac{0.659 \text{ kg}}{\text{L}} \right| \left| \frac{10^3 \text{ L}}{\text{m}^3} \right| \left| \frac{1 \text{ kmol}}{86.2 \text{ kg}} \right| = -76.45 \text{ kmol C}_6\text{H}_{14}$$

El término de salida del balance es la velocidad a la cual el hexano abandona el sistema [$0.100 \dot{n}$ (kmol C_6H_{14} /min)] multiplicada por el tiempo total del proceso, t_f (min). En consecuencia, el balance (*acumulación* = -*salida*) es

$$-76.45 \text{ kmol C}_6\text{H}_{14} = -0.100 \dot{n} t_f$$

$$\Downarrow \dot{n} = 0.111 \text{ kmol/min}$$

$$t_f = 6880 \text{ min}$$

AUTOEVALUACIÓN Se desea escribir los balances para cada una de las cantidades siguientes de un proceso continuo. Indique, en cada caso, las condiciones bajo las cuales la ecuación de balance toma la forma simple "entrada = salida". (Las soluciones de las dos primeras partes se dan como ilustraciones.)

1. Masa total. (Estado estacionario)
2. Masa de la especie A. (Estado estacionario, A no es reactivo)
3. Moles totales.
4. Moles de la especie A.
5. Volumen. (La respuesta indica por qué los volúmenes deben convertirse a masas o moles antes de escribir los balances.)

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

La corriente de alimentación y el efluente de un reactor químico contienen dióxido de azufre, pero este compuesto no es reactivo ni producto. Las velocidades de flujo volumétrico de ambas corrientes (L/min) se miden con rotámetros y se determinan las concentraciones de SO_2 de ambas (mol/L) con un cromatógrafo de gases. La velocidad de flujo molar del SO_2 en el efluente del reactor (definida como el producto de la velocidad de flujo volumétrico por la concentración) es 20% más baja que la velocidad de flujo molar del SO_2 en la alimentación. Piense en todas las explicaciones posibles para esta discrepancia.

4.3 CÁLCULOS DE BALANCES DE MATERIA

Todos los problemas de balance de materia son variaciones de un mismo tema: dados los valores de algunas variables de las corrientes de entrada y salida, derivar y resolver ecuaciones para otras. La resolución de ecuaciones por lo general es un asunto de álgebra simple, pero derivarlas de la descripción de un proceso y de los datos obtenidos de éste quizá plantee dificultades considerables. Quizá no sea obvio, a partir del enunciado del problema, lo que se sabe y lo que es preciso averiguar, por ejemplo, y no es raro ver a los estudiantes (en particular durante los exámenes) rascándose la cabeza y mirando al vacío durante una hora, debido a un problema que sólo debería tomarles diez minutos resolver.

En esta sección se describe un procedimiento para reducir la descripción de un proceso a un conjunto de ecuaciones, el cual puede resolverse para obtener las variables desconocidas del proceso. El método que describiremos no es la única manera de resolver problemas de balance de materia, pero siempre funciona y reduce al mínimo el tiempo dedicado a rascarse la cabeza y mirar el vacío.

4.3a Diagramas de flujo

En este libro y en los años por venir, tendrá que enfrentar problemas del tipo siguiente:

La deshidrogenación catalítica de propano se lleva a cabo en un reactor continuo de lecho empacado. Se precalientan a 670°C mil kilogramos por hora de propano puro antes de introducirlo al reactor. El gas efuente del reactor, que contiene propano, propileno, metano e hidrógeno, se enfría de 800°C a 110°C y se alimenta a una torre de extracción, donde propano y propileno se disuelven en aceite. Después, el aceite pasa a una torre de extracción donde se calienta y libera los gases disueltos; dichos gases se recomprimen y envían a una columna de destilación, en la cual se separan propano y propileno. La corriente de propano se recircula al precalentador del reactor uniéndose con la alimentación. La corriente de producto que procede de la columna de destilación contiene 98% de propileno, y la corriente de recirculación contiene 97% de propano. El aceite de extracción se recircula a la torre de absorción.

Cuando se recibe información de este tipo y se pide determinar algo sobre el proceso, es fundamental organizar los datos de manera conveniente para efectuar los cálculos subsecuentes. Lo más recomendable es dibujar el **diagrama de flujo** del proceso, usando recuadros u otros símbolos para representar las unidades de proceso (reactores, mezcladores, unidades de separación, etcétera) y líneas con flechas para representar las entradas y salidas.²

Por ejemplo, suponga que un gas que contiene N_2 y O_2 se combina con propano en una cámara de combustión intermitente, en la cual parte del oxígeno (pero no todo) reacciona con O_2 y C_3H_8 para formar CO_2 y H_2O ; a continuación, el producto se enfría y el agua se condensa. El diagrama de flujo de este proceso de dos unidades puede representarse como se ve en la figura 4.3-1.

Cuando se emplea de manera adecuada, el diagrama de flujo del proceso ayuda a iniciar los cálculos de balance de materia y a mantenerlos en curso. Para ello, el diagrama debe *marcarse* en su totalidad desde que se dibuja, anotando los valores de las variables de proceso conocidas y los símbolos de las variables desconocidas en cada corriente de entrada y de salida. A partir de esto, el diagrama funciona como tablero de resultados para resolver el problema: a medida que se determina cada variable desconocida se anota su valor en el mismo, de modo que el diagrama proporciona un registro continuo del punto donde se encuentra la solución y de lo que aún debe hacerse.

A continuación se dan diversas sugerencias para marcar el diagrama de flujo a modo de obtener los mayores beneficios posibles del mismo al efectuar cálculos de balance de materia.

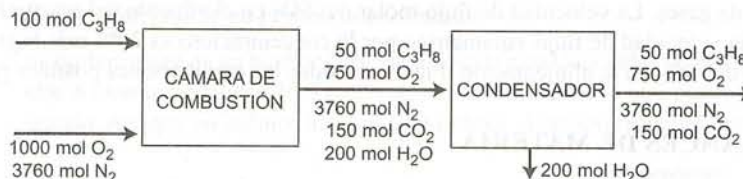


Figura 4.3-1 Diagrama de flujo de un proceso de combustión-condensación.

²En los diagramas de flujo profesionales se usan símbolos especiales para denotar diferentes tipos de unidades de proceso, como columnas de destilación y cambiadores de calor. En general, no usaremos estos símbolos en este libro, pues nuestro principal objetivo es explicar cómo hacer cálculos para balances de materia y energía. Los recuadros simples son muy adecuados para representar las unidades de proceso en los diagramas de flujo que dibuje para dichos cálculos.

1. *Escriba los valores y las unidades de todas las variables de las corrientes conocidas en los sitios del diagrama donde se encuentran las corrientes.* Por ejemplo, si la corriente contiene 21 mol% de O_2 y 79% de N_2 a $320^\circ C$ y 1.4 atm y fluye a una velocidad de 400 mol/h, podría marcarse como sigue:

400 mol/h
 0.21 mol O_2 /mol
 0.79 mol N_2 /mol
 $T = 320^\circ C$, $P = 1.4$ atm

Al hacer esto para todas las corrientes del diagrama, contará con un resumen de la información conocida del proceso y cada variable estará asociada de manera conveniente con la parte del proceso con la cual se relaciona.

Las variables de las corrientes de interés primario en los problemas de balance de materiales son aquellas que indican la proporción de cada componente en la corriente (en procesos intermitentes) o la velocidad de flujo de cada componente (en procesos continuos). Esta información puede darse de dos maneras: como la cantidad total o la velocidad de flujo de la corriente y las fracciones de cada componente, o de manera directa, como la cantidad o velocidad de flujo de cada componente.

60 kmol N_2/min 40 kmol O_2/min	$\longleftrightarrow$	100 kmol/min 0.6 kmol N_2/kmol 0.4 kmol O_2/kmol
3.0 lb_m CH_4 4.0 lb_m C_2H_4 3.0 lb_m C_2H_6	$\longleftrightarrow$	10 lb_m de la mezcla 0.3 lb_m CH_4/lb_m 0.4 lb_m C_2H_4/lb_m 0.3 lb_m C_2H_6/lb_m

Una vez que se marca la corriente de alguna manera, es fácil calcular las cantidades que corresponden a la forma alternativa de marcarlas. (Verifique esto en los dos ejemplos que se acaban de dar.)

2. *Asigne símbolos algebraicos a las variables desconocidas de las corrientes* [por ejemplo, $\dot{m}$ (kg solución/min), x (lb_m N_2 /lb_m), y n (kmol C_3H_8)], *y escriba en el diagrama los nombres de estas variables y las unidades asociadas a ellas.* Por ejemplo, si desconoce la velocidad de flujo de la corriente descrita en la primera ilustración del paso 1, puede marcarla como sigue

$\dot{n}$ (mol/h)
 0.21 mol O_2 /mol
 0.79 mol N_2 /mol
 $T = 320^\circ C$, $P = 1.4$ atm

mientras que, si conoce la velocidad de flujo pero desconoce las fracciones molares, puede marcar la corriente como sigue

400 mol/h
 y (mol O_2 /mol)
 $(1 - y)$ (mol N_2 /mol)
 $T = 320^\circ C$, $P = 1.4$ atm

Por último, quizá tenga que derivar y resolver una ecuación por cada incógnita que aparezca en el diagrama, y en consecuencia le convendrá mantener en el mínimo el número de incógnitas marcadas. Por ejemplo, al marcar el componente másico o las fracciones molares de una corriente, basta asignar nombres a todas las fracciones con excepción de una, ya que esta última debe ser 1 menos la suma de las demás. Si sabe que la masa de la corriente 1 es la mitad de la masa de la corriente 2, marque las masas de estas corrientes como m y $2m$ en lugar de m_1 y m_2 ; si sabe que hay una cantidad tres veces mayor de nitrógeno (por masa) que de oxígeno en la corriente, marque las fracciones de masa de O_2 y N_2 y (g O_2 /g) y $3y$ (g N_2 /g) en vez de y_1 y y_2 .

Cuando se da la velocidad de flujo volumétrico de una corriente, por lo general es útil marcar la velocidad de flujo másico o molar de dicha corriente o calcularla de manera directa, ya que casi nunca se escriben balances sobre características volumétricas.

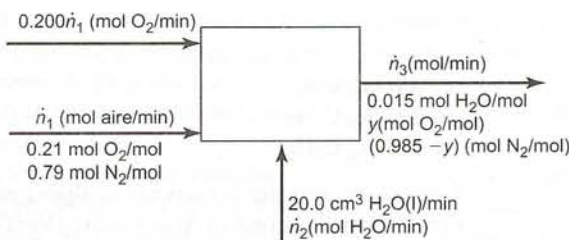
Nota sobre la notación: aunque es posible emplear cualquier símbolo para representar una variable, se facilita la comprensión si se utiliza una notación consistente. En este libro emplearemos en general m para masa, $\dot{m}$ para velocidad de flujo másico, n para moles, $\dot{n}$ para velocidad de flujo molar, V para volumen, y $\dot{V}$ para velocidad de flujo volumétrico. Además, emplearemos x para las fracciones de componentes (de masa o moles) en corrientes líquidas y y para las fracciones en corrientes de gases.

EJEMPLO 4.3-1**Diagrama de flujo de un proceso de humidificación y oxigenación de aire**

Un experimento sobre la velocidad de crecimiento de ciertos organismos requiere un medio de aire húmedo enriquecido con oxígeno. Se alimentan tres corrientes de entrada en una cámara de evaporación para producir una corriente de salida con la composición deseada.

- A: agua líquida que se alimenta a velocidad de $20.0 \text{ cm}^3/\text{min}$
 B: aire (21 mol% de O_2 y el balance de N_2)
 C: oxígeno puro, con velocidad de flujo molar equivalente a la quinta parte de la velocidad de flujo molar de la corriente B

Se analiza el gas de salida y se encuentra que contiene 1.5 mol% de agua. Construya un diagrama de flujo del proceso, indique en él las cantidades conocidas y calcule todas las variables desconocidas de las corrientes.

SOLUCIÓN**Notas sobre la manera de marcar el diagrama:**

- Como la velocidad de flujo conocida ($20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{min}$) se da con el minuto como base, es más conveniente marcar todas las demás velocidades de flujo de las corrientes con esta base.
- Una vez que se elige el nombre de la variable ($\dot{n}_1$) para la velocidad de flujo de aire, la información conocida sobre la relación entre las velocidades de flujo de aire y O_2 se puede emplear para marcar la velocidad de flujo de O_2 como $0.200 \dot{n}_1$.
- Las fracciones molares de los componentes de cualquier corriente deben sumar 1. Como se sabe que la fracción molar del H_2O en la corriente de salida es 0.015, una vez que se marca la fracción molar de O_2 como y , la de N_2 debe ser $1 - (y + 0.015) = (0.985 - y)$ (mol N_2 /mol).

La cantidad $\dot{n}_2$ puede calcularse a partir de la velocidad de flujo volumétrico dada y la densidad del agua líquida:

$$\dot{n}_2 = \frac{20.0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}}{\text{min}} \left| \frac{1.00 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{cm}^3} \right| \left| \frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ g}} \right| \Rightarrow \dot{n}_2 = 1.11 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}}$$

Las tres incógnitas restantes ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_3$, y y) pueden determinarse a partir de los balances, pues todos tienen la forma simple *entrada = salida* para este proceso no reactivo en estado estacionario. Los balances se escriben con facilidad haciendo referencia al diagrama de flujo.

Balance de H_2O

$$\dot{n}_2 \left(\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}} \right) = \dot{n}_3 \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \left| \frac{0.015 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol}} \right|$$

$\Downarrow \dot{n}_2 = 1.11 \text{ mol/min}$

$\dot{n}_3 = 74.1 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$

Balance molar total

$$0.200\dot{n}_1 + \dot{n}_1 + \dot{n}_2 = \dot{n}_3$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= 1.11 \text{ mol/min} \\ \dot{n}_3 &= 74.1 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

$$\dot{n}_1 = 60.8 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Balance de N_2

$$\frac{\dot{n}_1 \text{ (mol)}}{\text{(min)}} \mid \frac{0.79 \text{ mol } N_2}{\text{mol}} = \frac{\dot{n}_3 \text{ (mol)}}{\text{(min)}} \mid \frac{(0.985 - y) \text{ (mol } N_2)}}{\text{(mol)}}$$

$$0.79\dot{n}_1 = \dot{n}_3(0.985 - y)$$

$$\dot{n}_1 = 60.8 \text{ mol/min}$$

$$\dot{n}_3 = 74.1 \text{ mol/min}$$

$$y = 0.337 \text{ mol } O_2/\text{mol}$$

AUTOEVALUACIÓN A continuación se muestran diversas corrientes de proceso conocidas. Calcule las incógnitas indicadas en términos de las variables conocidas de la corriente. La solución del primer problema se da como ilustración.

1. 100 lb-mol³

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{\hspace{2cm}} \text{Calcule } n \text{ (lb-mol } CH_4) \\ 0.300 \text{ lb-mol } CH_4/\text{lb-mol} \\ 0.400 \text{ lb-mol } C_2H_4/\text{lb-mol} \\ 0.300 \text{ lb-mol } C_2H_6/\text{lb-mol} \end{array}$$

$$m \text{ (lb}_m \text{ } C_2H_4)$$

SOLUCIÓN

$$n = (0.300)(100) \text{ lb-mol } CH_4 = 30.0 \text{ lb-mol } CH_4$$

$$m = \frac{(0.400)(100) \text{ lb-mol } C_2H_4}{\text{lb-mol } C_2H_4} \mid \frac{28.0 \text{ lb}_m \text{ } C_2H_4}{\text{lb-mol } C_2H_4} = 1120 \text{ lb}_m \text{ } C_2H_4$$

2. 250 kg/h

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{\hspace{2cm}} \\ x \text{ (kg } C_6H_6/\text{kg)} \\ (1 - x) \text{ (kg } C_7H_8/\text{kg)} \end{array}$$

Calcule $\dot{m}_T$ (kg C_7H_8 /min)
en términos de x 3. 75 ml CCl_4 (líquido)Calcule n (mol CCl_4)

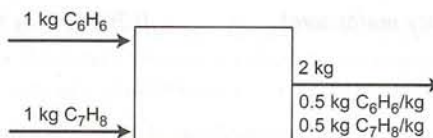
4.

$$\begin{array}{l} 50 \text{ kg } H_2O/s \\ \left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_{dg} \text{ kg gas seco} \\ 0.25 \text{ kg } CO/\text{kg gas seco} \\ 0.75 \text{ kg } CO_2/\text{kg gas seco} \end{array} \right\} \end{array}$$

Calcule $\dot{m}$ (kg total/s), $\dot{m}_{CO}$ (kg CO /s),
y y (kg CO_2 /kg total) en términos de $\dot{m}_{dg}$ **4.3b Escala del diagrama de flujo y base de cálculo**

Suponga que se mezcla 1 kilogramo de benceno con 1 kilogramo de tolueno. Es evidente que las salidas de este proceso simple son 2 kg de una mezcla que contiene 50% de benceno por masa.

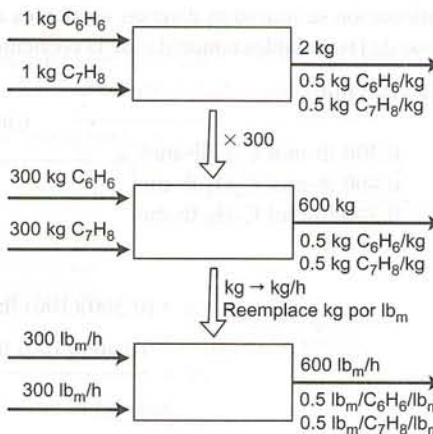
³Siempre que se dé una cantidad redondeada como 100 lb-mol, considérela como una base de cálculo exacta, de modo que tiene un número infinito de cifras significativas.



Se considera que el proceso ilustrado por este diagrama de flujo está **balanceado**, ya que se cumple con el balance de materia de ambos componentes del sistema — C_6H_6 y C_7H_8 . [1 kg entrada = (2×0.5) kg salida en ambos casos.]

Observe ahora que las masas (*pero no las fracciones másicas*) de todas las corrientes podrían multiplicarse por un factor común y el proceso seguiría estando balanceado; además, las masas de las corrientes podrían cambiarse a velocidades de flujo másico y las unidades de masa de todas las variables de las corrientes (incluyendo las fracciones másicas) podrían cambiarse de kg a g o lb_m , o a cualquier otra unidad de masa, y el proceso continuaría estando balanceado.

El procedimiento de cambiar los valores de todas las cantidades o velocidades de flujo de las corrientes por una cantidad proporcional sin que las composiciones de las corrientes cambien, se denomina **ajuste de escala** del diagrama de flujo —se llama **escala aumentada** cuando las cantidades finales de las corrientes son mayores que las cantidades originales y **escala reducida** cuando son menores.

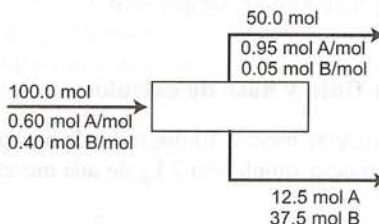


Suponga que tiene un proceso balanceado y la cantidad o velocidad de flujo de una de las corrientes del proceso es n_1 . Puede modificar la escala del diagrama de flujo para que la cantidad o velocidad de flujo de esta corriente sea n_2 multiplicando todas las cantidades o velocidades de flujo de la corriente por la relación n_2/n_1 . Sin embargo, no es posible modificar la escala de las masas o de las velocidades de flujo másico a cantidades molares o viceversa mediante una simple multiplicación; las conversiones de este tipo deben efectuarse aplicando los métodos de la sección 3.3b.

EJEMPLO 4.3-2

Escala aumentada del diagrama de flujo de un proceso de separación

Una mezcla 60-40 (en moles) de A y B se separa en dos fracciones. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso.



Se desea lograr la misma separación con una alimentación continua de 1250 $lb\text{-mol/h}$. Modifique la escala del diagrama de flujo de acuerdo con esto.

SOLUCIÓN

El factor escalar es

$$\frac{1250 \text{ lb-mol/h}}{100 \text{ mol}} = 12.5 \frac{\text{lb-mol/k}}{\text{mol}}$$

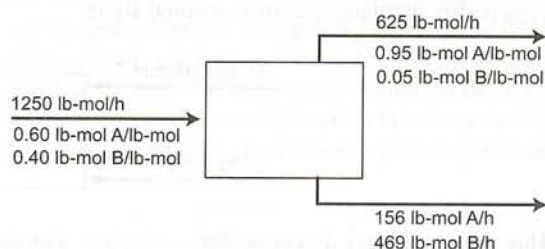
Las masas de todas las corrientes del proceso discontinuo se convierten en velocidades de flujo como sigue:

Alimentación: $\frac{100 \text{ mol}}{100 \text{ mol}} \times 12.5 \frac{\text{lb-mol/h}}{\text{mol}} = 1250 \frac{\text{lb-mol}}{\text{h}}$ (como se especifica)

Corriente de producto ligero: $(50.0)(12.5) = 625 \text{ lb-mol/h}$

Corriente de producto pesado: $(12.5)(12.5) = 156 \text{ lb-mol de A/h}$
 $(37.5)(12.5) = 469 \text{ lb-mol de B/h}$

Las unidades de las fracciones molares de la corriente de producto ligero pueden cambiarse de mol/mol a lb-mol/lb-mol, pero sus valores siguen siendo los mismos. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso en escala aumentada:



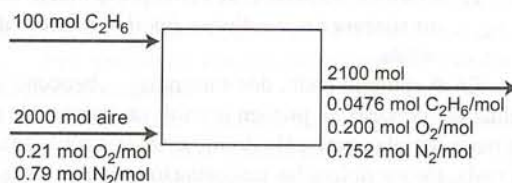
Como la escala de un proceso balanceado siempre puede modificarse, es posible llevar a cabo los cálculos de balance de materia basándose en cualquier conjunto conveniente de cantidades o velocidades de flujo de las corrientes y después realizar el ajuste a escala en el sentido que se desee. Una **base de cálculo** es una cantidad (en masa o moles), o velocidad de flujo (máscico o molar), de una corriente o de un componente de la corriente de un proceso. El primer paso para balancear un proceso es elegir una base de cálculo; a continuación se determina si todas las incógnitas son consistentes con esta base.

Si el enunciado del problema indica la cantidad o velocidad de flujo de una corriente, por lo general es más conveniente emplear dicha cantidad como base de cálculo. Cuando se desconocen las cantidades o velocidades de flujo de las corrientes, se supone una de ellas, de preferencia aquella de la corriente de composición conocida. Si se conocen las fracciones máscicas, se elige la masa total o velocidad de flujo máscico de esa corriente (p. ej., 100 kg o 100 kg/h) como base; si se conocen las fracciones molares, se elige el número total de moles o la velocidad de flujo molar.

AUTOEVALUACIÓN

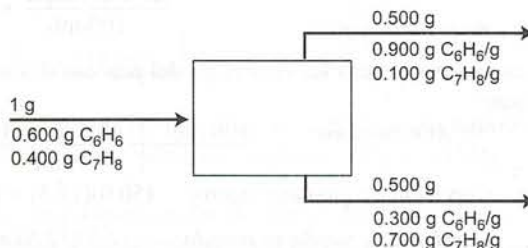
1. ¿Qué es un proceso balanceado? ¿Cómo se ajusta la escala de un diagrama de flujo? ¿Qué es una base de cálculo?
2. Los procesos que se muestran a continuación se balancearon utilizando las bases de cálculo que se indican. Modifique la escala como se pide y dibuje los diagramas de flujo de los procesos cuya escala se modificó.

(a) Mezcla de C_2H_6 con aire. Base de cálculo: 100 mol C_2H_6 .



Aumente la escala a una alimentación de 1000 kmol $\text{C}_2\text{H}_6/\text{h}$.

(b) Destilación de una mezcla de benceno-tolueno. Base: 1 g de alimentación.



Incremente la escala a una velocidad de flujo de 100 lb_m/min de la corriente de producto superior.

4.3c Balance de un proceso

Suponga que se mezclan 3.0 kg/min de benceno y 1.0 kg/min de tolueno. El diagrama de flujo del proceso podría dibujarse y marcarse como sigue:



Hay dos cantidades desconocidas — $\dot{m}$ y x — asociadas con el proceso, de modo que se requieren dos ecuaciones para calcularlas.

Las ecuaciones de balance de materia para este proceso no reactivo tienen todas la forma simple entrada = salida. Es posible escribir tres tipos de balances —de masa total, de benceno y de tolueno— y dos de ellos proporcionarán las ecuaciones necesarias para determinar $\dot{m}$ y x . Por ejemplo,

Balance de masa total: $3.0 \frac{\text{kg}}{\text{min}} + 1.0 \frac{\text{kg}}{\text{min}} = \dot{m} \Rightarrow \boxed{\dot{m} = 4.0 \text{ kg/min}}$

Balance de benceno: $3.0 \frac{\text{kg C}_6\text{H}_6}{\text{min}} = \frac{\dot{m}(\text{kg})}{(\text{min})} \times \frac{x(\text{kg C}_6\text{H}_6)}{(\text{kg})}$

$\Downarrow$
 $\dot{m} = 4.0 \text{ kg/min}$

$\boxed{x = 0.75 \text{ kg C}_6\text{H}_6/\text{kg}}$

Una pregunta lógica que surge en este punto es hasta dónde puede aplicarse este procedimiento: por ejemplo, si tampoco se conociera una de las velocidades de flujo de entrada, ¿se podría haber escrito otro balance (el del tolueno) para calcularla? También es necesario considerar cuáles balances deben emplearse cuando hay varias opciones y el orden en que deben escribirse éstos.

Las respuestas a estas interrogantes no son obvias en forma alguna cuando el proceso incluye reacciones químicas, por lo cual pospondremos el tema por el momento. Las siguientes reglas se aplican para procesos no reactivos:

1. **El número máximo de ecuaciones independientes que pueden derivarse escribiendo balances en un sistema no reactivo es igual al número de especies químicas en las corrientes de entrada y de salida.**

En el ejemplo dado, dos sustancias —benceno y tolueno— constituyen las corrientes de entrada y de salida del proceso; se pueden escribir un balance de masa o molar para cada compuesto y un balance total de masa o molar, pero sólo dos de estas tres ecuaciones son independientes —escribir la tercera no sirve para nada. (Si escribiera las tres ecuaciones en un esfuerzo por determinar tres variables desconocidas, realizaría un ejercicio algebraico bastante elaborado para comprobar que $1 = 1$, o cualquier otro resultado poco informativo.)

2. *Escriba primero aquellos balances que incluyan el menor número de variables desconocidas.*

En el ejemplo, el balance total de masa incluye sólo una incógnita, m , mientras que los balances del benceno y tolueno incluyen m y x . Al escribir primero el balance total y después el del benceno, es posible resolver primero una ecuación con una incógnita y después una segunda ecuación también con una incógnita. Si en vez de ello se emplearan los balances del benceno y del tolueno, sería necesario resolver dos ecuaciones simultáneas con dos incógnitas; se hubieran obtenidos las mismas respuestas, pero con mayor esfuerzo.

EJEMPLO 4.3-3

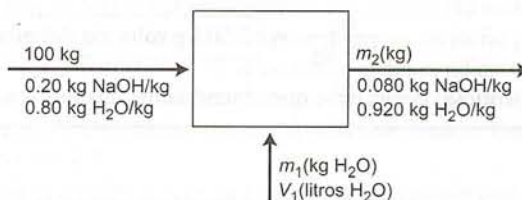
Balances de una unidad de mezclado

Una solución acuosa de hidróxido de sodio contiene 20.0% de NaOH por masa. Se desea producir una solución de NaOH al 8.0% diluyendo la corriente de la solución al 20% con una corriente de agua pura. Calcule las proporciones (litros $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ solución de alimentación) y (kg solución del producto/kg solución de alimentación).

SOLUCIÓN

- **Elija la base de cálculo** —una cantidad o velocidad de flujo de alguna de las corrientes de alimentación o de producto— **y después dibuje y marque el diagrama de flujo.**

Elegiremos de manera arbitraria como base 100 kg de solución de alimentación al 20% (también podría elegir una velocidad de flujo de 100 lb_m/min de la solución de producto al 8%, o 10 toneladas de agua de dilución. Los resultados finales no dependen de la base que se elija, porque sólo se pide encontrar las proporciones de las cantidades en las corrientes). El diagrama de flujo es el siguiente:



- **Expresa lo que el problema le pide determinar, en términos de las variables marcadas en el diagrama de flujo.** Las cantidades deseadas son $V_1/100$ (litros $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ solución de alimentación) y $m_2/100$ (kg solución de producto/kg solución de alimentación). Por tanto, es necesario calcular las variables V_1 y m_2 .
- **Cuenta las variables desconocidas y las ecuaciones que las relacionan.**

Si el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones independientes que las relacionan, el problema tiene solución; de lo contrario, o bien olvidó algunas relaciones o el problema no está bien definido. En el segundo caso, no tiene objeto perder el tiempo dedicándose a cálculos prolongados.

(a) **Incógnitas.** Examinando el diagrama de flujo se ve que hay tres variables desconocidas — m_1 , m_2 y V_1 .

(b) **Ecuaciones.** En un proceso no reactivo que incluya N especies, es posible escribir hasta N ecuaciones independientes de balance de materia. Como hay dos especies en este proceso (hidróxido de sodio y agua) es posible escribir dos balances. Se podrían escribir balances para el hidróxido de sodio, el agua, la masa total, el sodio atómico, el hidrógeno atómico, etcétera; lo importante es que una vez que se hayan escrito dos de ellos, ya no se podrá obtener información adicional escribiendo un tercero.

Como sólo podemos escribir dos balances de materiales, necesitaremos una tercera ecuación para resolver las tres incógnitas (m_1 , m_2 y V_1). Por fortuna contamos con ella: la masa y el volumen del agua de dilución, m_1 y V_1 , se relacionan mediante la densidad del agua líquida, dato conocido. Por tanto, se tienen ya tres ecuaciones con tres incógnitas y es posible resolver el problema.

- **Describe el procedimiento de solución.**

Todos los balances para este sistema tienen la forma *entrada = salida*. Por ejemplo, el balance de masa total es $100 \text{ kg} + m_1 = m_2$. En el diagrama de flujo se observa que los balances de masa total y agua incluyen, cada uno, dos incógnitas (m_1 y m_2); el balance del hidróxido de sodio sólo presenta una incógnita (m_2); y la relación de densidad del agua incluye dos incógnitas (m_1 y V_1). En consecuencia, comenzaremos a resolver el problema escribiendo el balance del NaOH para m_2 , y

después escribiendo el balance de masa total o de agua para despejar m_1 ; por último, se determinará V_1 a partir de m_1 y la densidad.

- **Balance de NaOH** (entrada = salida).

$$(0.20 \text{ kg NaOH/kg})(100 \text{ kg}) = (0.080 \text{ kg NaOH/kg})m_2 \Rightarrow m_2 = 250 \text{ kg NaOH}$$

Es muy conveniente escribir las variables calculadas en el diagrama de flujo tan pronto se conozcan, para poder emplearlas con facilidad en cálculos posteriores. Por tanto, en este momento escribiríamos 250 como valor de m_2 en el diagrama de flujo.

- **Balance de masa total** (entrada = salida).

$$100 \text{ kg} + m_1 = m_2 \xRightarrow{m_2 = 250 \text{ kg}} m_1 = 150 \text{ kg H}_2\text{O}$$

- **Volumen del agua de dilución.** Aunque no se indica la temperatura o presión a la cual se realiza la mezcla, la densidad del agua líquida es una cantidad casi constante de 1.00 kg/litro (vea la ecuación 3.1-2). Conforme a esto, podemos calcular:

$$V_1 = \frac{150 \text{ kg}}{1.00 \text{ kg/litro}} = 150 \text{ litros}$$

- **Proporciones que pide el enunciado del problema.**

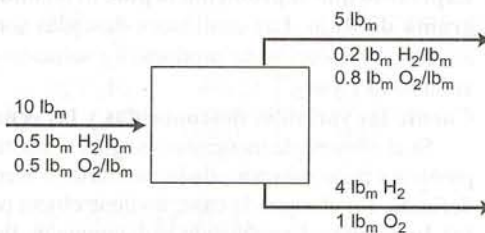
$$\frac{V_1}{100 \text{ kg}} = \boxed{1.50 \text{ litros H}_2\text{O/kg solución de alimentación}}$$

$$\frac{m_2}{100 \text{ kg}} = \boxed{2.50 \text{ kg solución del producto/kg solución de alimentación}}$$

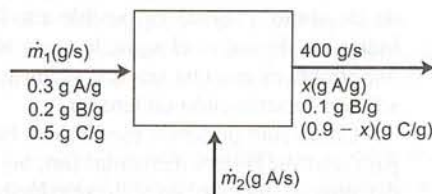
Ejercicio: compruebe que obtendría los mismos resultados con una base de cálculo distinta.

AUTOEVALUACIÓN

1. Compruebe que el siguiente diagrama de flujo ilustra un proceso balanceado escribiendo tres balances.



2. Indique qué balances escribiría y en qué orden, para despejar las variables desconocidas de las corrientes del siguiente proceso:



4.3d Análisis de los grados de libertad

Cualquiera que haya realizado cálculos de balance de materia ha tenido la frustrante experiencia de invertir demasiado tiempo en derivar e intentar resolver ecuaciones para variables desconocidas del proceso, sólo para descubrir que no cuenta con suficiente información. Antes de realizar cálculos prolongados, puede usar un diagrama de flujo bien elaborado y marcado para determinar si cuenta con suficiente información para resolver un problema dado. El procedimiento para ello se denomina **análisis de los grados de libertad**.

Para llevar a cabo un análisis de los grados de libertad, dibuje el diagrama de flujo y márkelo en su totalidad, cuente las variables desconocidas del diagrama y luego cuente las ecuaciones independientes que las relacionan,⁴ y reste el segundo número del primero. El resultado es el número de *grados de libertad del proceso*, $n_{df} (= n_{incógnitas} - n_{ec. indep.})$. Hay tres posibilidades:

1. Si $n_{df} = 0$, hay n ecuaciones independientes con n incógnitas y el problema, en principio, puede resolverse.
2. Si $n_{df} > 0$, hay más incógnitas que ecuaciones independientes que las relacionen, y por lo menos deben especificarse n_{df} valores de variables adicionales antes de poder calcular los valores de las variables restantes. Puede ser que se hayan pasado por alto algunas relaciones o que el problema está *subespecificado* y tenga una cantidad infinita de soluciones; en cualquier caso, es muy probable que hacer cálculos resulte una pérdida de tiempo.⁵
3. Si $n_{df} < 0$, hay más ecuaciones independientes que incógnitas. Puede ser que el diagrama de flujo no esté marcado por completo, o que el problema tenga un exceso de especificaciones con relaciones redundantes y quizá inconsistentes. De nuevo, no tiene caso intentar resolverlo hasta balancear las ecuaciones y las incógnitas.

Las ecuaciones para relacionar las variables desconocidas de las corrientes de proceso pueden derivarse de lo siguiente:

1. **Balances de materia.** Para un proceso no reactivo se pueden escribir sólo n_{ms} balances de materia independientes, donde n_{ms} es el número de especies moleculares (es decir, CH_4 , O_2) que participan en el proceso. Por ejemplo, si el benceno y el tolueno son las especies en las corrientes que entran y salen de una columna de destilación, es posible escribir balances para benceno, tolueno, masa total, carbono atómico, hidrógeno atómico, etcétera; pero, cuando mucho, dos de estos balances serán independientes. Si se escriben balances adicionales, no serán independientes de los primeros y, por consiguiente, no aportarán nueva información.
En un proceso reactivo el procedimiento es más complicado. Este punto se discute más ampliamente en la sección 4.7.
2. **Balance de energía** (capítulos 7 a 9). Si la cantidad de energía que se intercambia entre el sistema y sus alrededores se especifica, o si es una de las variables desconocidas del proceso, el balance de energía provee una relación entre los flujos y las temperaturas de los materiales de entrada y de salida.
3. **Especificaciones del proceso.** El enunciado del problema puede especificar cómo se relacionan las diferentes variables del proceso. Por ejemplo, puede indicar que de la acetona que se alimenta a un condensador [con velocidad de flujo = $\dot{m}_1$ (kg de acetona/s)], 40% aparece en una corriente de condensado [velocidad de flujo = $\dot{m}_2$ (kg de acetona/s)]. Por lo tanto, una ecuación para este sistema sería $\dot{m}_2 = 0.40 \dot{m}_1$.
4. **Propiedades y leyes físicas.** Dos de las variables desconocidas pueden ser la masa y el volumen de una corriente de material, en cuyo caso la tabla de gravedad específica para líquidos y sólidos o la ecuación de estado de los gases (capítulo 5) proporcionaría una ecuación para relacionar esas variables. En otros casos, las condiciones de saturación o equilibrio de una o más de las corrientes del proceso (capítulo 6), pueden dar las relaciones necesarias.
5. **Restricciones físicas.** Por ejemplo, si las fracciones molares de tres componentes de un sistema se marcan como x_A , x_B y x_C , entonces una relación entre estas variables sería $x_A + x_B + x_C = 1$. (Si en vez de x_C la última fracción se marca como $1 - x_A - x_B$, entonces se tiene una variable menos y una ecuación menos por la cual preocuparse.)

⁴Las ecuaciones son independientes si no puede derivar una sumando y restando combinaciones de las demás. Por ejemplo, sólo dos de las tres ecuaciones $x = 3$, $y = 2$ y $x + y = 5$ son independientes; cualquiera se puede obtener de las otras dos mediante una suma o resta.

⁵Cuando el proceso propuesto tiene un número positivo de grado de libertad, n_{df} , es posible efectuar una *optimización del proceso*. El ingeniero elige n_{df} variables de diseño y les asigna valores, calcula los valores de las variables restantes del sistema mediante las ecuaciones para este último, y calcula una *función objetiva* a partir del conjunto completo de variables del sistema. La función objetiva puede ser un costo, una utilidad o una tasa de rendimiento sobre la inversión. El objetivo es encontrar el conjunto de valores de variables de diseño que rinda el valor máximo o mínimo de la función objetiva.

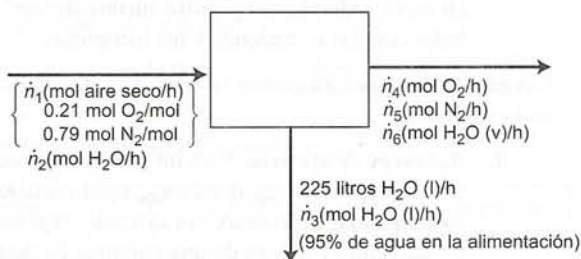
6. **Relaciones estequiométricas.** Si se presentan reacciones químicas en un sistema, las ecuaciones estequiométricas de éstas (p. ej., $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) proporcionan relaciones entre las cantidades de los reactivos que se consumen y los productos que se generan. En la sección 4.7 veremos cómo se incorporan estas relaciones al análisis de grados de libertad.

EJEMPLO 4.3-4**Análisis de los grados de libertad**

Una corriente de aire húmedo entra a un condensador en el cual se condensa 95% del vapor de agua del aire. Se mide la velocidad de flujo del condensado (el líquido que sale del condensador) y se determina que es 225 L/h. Es posible considerar que el aire seco contiene 21 mol% de oxígeno, y que el resto es nitrógeno. Calcule la velocidad de flujo de la corriente de gas que sale del condensador y las fracciones molares de oxígeno, nitrógeno y agua en esa corriente.

SOLUCIÓN

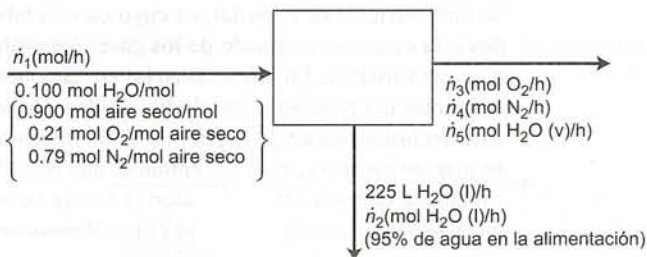
Base: 225 L/h de condensado



Primero realizaremos el análisis de los grados de libertad. Hay seis incógnitas en el diagrama de flujo: $\dot{n}_1$ a $\dot{n}_6$. Se pueden realizar tres balances de materia —uno para cada especie—. En consecuencia, es preciso encontrar tres relaciones adicionales para resolver todas las incógnitas. Una es la relación entre la velocidad de flujo volumétrico y molar del condensado: podemos determinar $\dot{n}_3$ a partir de la velocidad de flujo volumétrico dada y la gravedad específica y el peso molecular conocido del agua líquida. La segunda es el hecho de que 95% del agua se condensa. Esta especificación proporciona una relación entre $\dot{n}_3$ y $\dot{n}_2$ ($\dot{n}_3 = 0.95 \dot{n}_2$).

No obstante, ninguna información del enunciado del problema constituye una base para establecer una sexta relación, de modo que hay un grado de libertad. Por consiguiente, el problema está subespecificado y no tiene objeto intentar resolverlo. Sin el diagrama de flujo hubiese sido difícil ver esto y se hubiese perdido mucho tiempo realizando un esfuerzo fútil.

Suponga ahora que nos proporcionan más información —por ejemplo, que el aire de entrada contiene 10.0 mol% de agua—. Entonces, el diagrama de flujo sería como sigue:



El análisis de los grados de libertad indica que hay cinco incógnitas y se cuenta con cinco ecuaciones para despejarlas [tres balances molares, la relación de densidad entre $\dot{V}_2$ ($= 225 \text{ L/h}$) y $\dot{n}_2$, y la condensación fraccionaria], entonces hay cero grados de libertad. En principio, el problema sí puede resolverse. A continuación se plantea la solución —antes de realizar cualquier cálculo algebraico o numérico— escribiendo las ecuaciones en un orden de solución eficiente (primero las de una sola incógnita, y después los pares de ecuaciones simultáneas, etcétera) y encerrando en un círculo las variables para las cuales se resolverá cada ecuación o conjunto de ecuaciones simultáneas. Para resolver este pro-

blema, es posible encontrar un procedimiento que no incluya ecuaciones simultáneas. (Verifique que las unidades sean correctas en cada ecuación.)

● **Relación de densidad.**

$$\dot{n}_2 \left(\frac{\text{mol H}_2\text{O(l)}}{\text{h}} \right) = \frac{225 \text{ L H}_2\text{O(l)}}{\text{h}} \left| \frac{1.00 \text{ kg H}_2\text{O(l)}}{\text{L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.0 \times 10^{-3} \text{ kg}} \right|$$

● **Condensación de 95%.** $\dot{n}_2 = 0.95 (0.100 \dot{n}_1)$

● **Balance de O₂.** $\dot{n}_1(0.900)(0.21) = \dot{n}_3$

● **Balance de N₂.** $\dot{n}_1(0.900)(0.79) = \dot{n}_4$

● **Balance de H₂O.** $\dot{n}_1(0.100) = \dot{n}_2 + \dot{n}_5$

● **Velocidad total del flujo de gas de salida.** $\dot{n}_{\text{total}} = \dot{n}_3 + \dot{n}_4 + \dot{n}_5$

● **Composición del gas de salida.** $y_{\text{O}_2} = \dot{n}_3 / \dot{n}_{\text{total}}$, $y_{\text{N}_2} = \dot{n}_4 / \dot{n}_{\text{total}}$, $y_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_5 / \dot{n}_{\text{total}}$

Realice las operaciones algebraicas y numéricas necesarias como ejercicio.

4.3e Procedimiento general para calcular el balance de materia en procesos de unidades únicas

A continuación se resume el método para resolver problemas que se explicó en las secciones anteriores y varias sugerencias de procedimiento adicionales. Dada la descripción de un proceso, los valores de una serie de variables de proceso y una lista de las cantidades que se determinarán:

1. **Elija como base de cálculo una cantidad o velocidad de flujo de una de las corrientes de proceso.**

- En general, si el enunciado del problema indica una cantidad o la velocidad de flujo de una corriente, es conveniente emplearla como base de cálculo. De este modo, las cantidades que se calculen después corresponderán a la escala correcta.
- Si se indican varias cantidades o velocidades de flujo de corrientes, úselas siempre de manera colectiva como base.
- Cuando el enunciado del problema no especifica ninguna cantidad ni velocidad de flujo de una corriente, tome como base una cantidad o velocidad de flujo de una corriente de composición conocida arbitrarias (p. ej., 100 kg o 100 kg/h si se conocen todas las fracciones másicas, o 100 mol o 100 mol/h si se conocen todas las fracciones molares).

2. **Dibuje un diagrama de flujo y anote en él los valores de todas las variables conocidas, incluyendo la base de cálculo. Después marque en el diagrama todas las variables desconocidas de las corrientes.**

- El diagrama de flujo está marcado por completo si es posible expresar la masa o la velocidad de flujo másico (o bien los moles o la velocidad de flujo molar) de cada componente de cada corriente en términos de las cantidades marcadas. Las variables que se marcan para cada corriente de proceso deben incluir, en consecuencia, alguno de los siguientes factores:
 - (a) la masa total [p. ej., $m_1(\text{kg})$] o la velocidad de flujo másico [$\dot{m}_1(\text{kg/s})$] y las fracciones másicas de todos los componentes de la corriente [p. ej., $y_{\text{CH}_4}(\text{kg CH}_4/\text{kg})$], o
 - (b) los moles totales [p. ej., $n_1(\text{kmol})$] o la velocidad de flujo molar [$\dot{n}_1(\text{kmol/s})$] y las fracciones molares de todos los componentes de la corriente [p. ej., $y_{\text{CH}_4}(\text{kmol CH}_4/\text{kmol})$], o
 - (c) para cada componente de la corriente, la masa [p. ej., $m_{\text{H}_2}(\text{kg H}_2)$], la velocidad de flujo másico [$\dot{m}_{\text{H}_2}(\text{kg SO}_2/\text{s})$], mol [$n_{\text{CO}}(\text{kmol CO})$], o la velocidad de flujo molar [$\dot{n}_{\text{CO}}(\text{kmol CO/s})$].
- Si el problema indica (o es fácil determinar) la cantidad o la velocidad de flujo o cualquiera de las fracciones componentes de una corriente, marque la cantidad total de la corriente o la velocidad de flujo y las fracciones componentes (categorías de los incisos (a) y (b) de la lista precedente). Si sólo conoce las especies presentes, pero carece de información cuantitativa, marque las cantidades de componentes o las velocidades de flujo (categoría (c) en la lista precedente). Cualquier tipo de sistema de marcado funcionará para cualquier corriente, pero los cálculos algebraicos suelen simplificarse al seguir estas reglas generales.
- Trate de incorporar las relaciones dadas entre las cantidades desconocidas en el marcado. Por ejemplo, si usted sabe que la velocidad de flujo molar de la Corriente 2 es el doble que aquella de la Corriente 1, marque las velocidades de flujo como $\dot{n}_1$ y $2\dot{n}_1$ en vez de $\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$.

- Marque las cantidades volumétricas sólo si se dan en el enunciado del problema o si le piden que las calcule. Escriba balances de masa o molares, pero no balances de volumen.
- 3. **Expresé lo que el enunciado del problema pide en términos de las variables marcadas.** Así sabrá cuáles incógnitas debe despejar para resolver el problema.
- 4. **Si le dan unidades mixtas de masa y molares para una corriente** (p. ej., velocidad de flujo másico total y fracciones molares de los componentes, o viceversa), **transforme todas las cantidades a una misma base aplicando los métodos de la sección 3.3.**
- 5. **Haga el análisis de grados de libertad.** Cuento las incógnitas e identifique las ecuaciones que las relacionen. Las ecuaciones pueden ser de cualquiera de los seis tipos que se mencionan en la sección 4.3d: balances de materia, un balance de energía, especificaciones de proceso, relaciones entre propiedades y leyes físicas, restricciones físicas y relaciones estequiométricas. Si observa que hay más variables desconocidas que ecuaciones o viceversa, determine qué está mal (p. ej., quizá no marcó todo el diagrama de flujo, o hay una relación adicional que no tomó en cuenta, o una o más de sus ecuaciones no son independientes de las demás, o el problema está subespecificado o tiene exceso de especificaciones). En caso de que el número de incógnitas no sea igual al número de ecuaciones, no tiene objeto que pierda el tiempo intentando resolver el problema.
- 6. **Si el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones que las relacionan** (es decir, si el sistema tiene cero grados de libertad), **escriba las ecuaciones en un orden eficiente (minimizando las ecuaciones simultáneas) y encierre en un círculo las variables que despejará** (como en el ejemplo 4.3-4). Comience por ecuaciones que sólo incluyan una variable desconocida, luego por pares de ecuaciones simultáneas que contengan dos variables desconocidas, etcétera. *No realice operaciones algebraicas o aritméticas en este paso.*
- 7. **Resuelva las ecuaciones**, ya sea a mano o con *software* para resolver ecuaciones. La solución a mano debe ser fácil, puesto que ya planteó un procedimiento eficiente.
- 8. **Calcule las cantidades que se solicitan en el enunciado del problema en caso de que no las haya calculado con anterioridad.**
- 9. **Si se dio una cantidad o velocidad de flujo n_g de una corriente en el enunciado del problema, y otro valor n_c se eligió como base de cálculo o se determinó para esta corriente, modifique la escala del proceso balanceado tomando en cuenta la relación n_g/n_c para obtener el resultado final.**

Este procedimiento se ilustra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 4.3-5

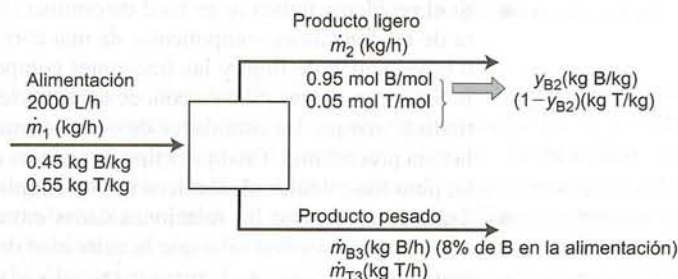
Balances de materia en una columna de destilación

Una mezcla líquida que contiene 45.0% de benceno (B) y 55.0% de tolueno (T) por masa se alimenta a una columna de destilación. La corriente de producto que sale por la parte superior de la columna (*producto ligero*) contiene 95.0 mol% de B y la corriente de producto que sale por la parte inferior contiene 8.0% del benceno alimentado a la columna (lo cual implica que el 92% del benceno sale con el producto ligero). La velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación es 2000 L/h y la gravedad específica de la mezcla de alimentación es 0.872. Determine la velocidad de flujo másico de la corriente de producto ligero, y la velocidad de flujo másico y la composición (fracciones másicas) de la corriente de producto que sale por la parte inferior.

SOLUCIÓN

Ilustraremos de manera explícita la implementación de los pasos del procedimiento que se acaba de describir.

1. **Elija una base.** Como no hay motivo para hacer lo contrario, se elige la velocidad de flujo de la corriente de alimentación dada (2000 L/h) como base de cálculo.
2. **Dibuje y marque un diagrama de flujo.**



Observe varias cosas sobre la manera de marcar el diagrama de flujo:

- Se indica una velocidad de flujo volumétrico para la corriente de alimentación, pero se necesitarán velocidades de flujo y fracciones másicas para los balances. Por consiguiente, la velocidad de flujo másico de la corriente debe considerarse como una variable desconocida del proceso y marcarse como tal en el diagrama. Su valor se determinará a partir de la velocidad de flujo volumétrico conocida y la densidad de la corriente de alimentación.
 - Como se escribirán balances de masa, las fracciones molares dadas de los componentes de la corriente de producto ligero deberán convertirse en fracciones de masa. En consecuencia, las fracciones másicas se marcan como incógnitas.
 - Podría haber marcado la velocidad de flujo másico y las fracciones másicas de la corriente inferior como se hizo con la superior. No obstante, como se carece de información sobre la velocidad de flujo o la composición de esta corriente, se procedió a marcar las velocidades de flujo de los componentes (siguiendo la regla general del paso 2 del procedimiento general).
 - Las velocidades de flujo másico de cada componente de todas las corrientes de proceso pueden expresarse en términos de las cantidades anotadas y las variables. (Verifique esto.) Por ejemplo, las velocidades de flujo del tolueno (kg T/h) en las corrientes de alimentación, producto ligero y producto pesado, son, en forma respectiva, $0.55\dot{m}_1$, $\dot{m}_2(1 - y_{B2})$, y $\dot{m}_{T3}$. Por tanto, el diagrama de flujo se encuentra marcado en su totalidad.
 - La división 8%-92% de benceno entre las corrientes de producto no constituye una velocidad de flujo ni una variable de composición de una corriente; sin embargo, se escribe en el diagrama para recordar que es una relación adicional entre las variables de las corrientes y, en consecuencia, debe incluirse en el análisis de grados de libertad.
3. **Escriba expresiones para las cantidades que se solicitan en el enunciado del problema.** En términos de las cantidades marcadas en el diagrama de flujo, las cantidades a determinar son $\dot{m}_2$ (la velocidad de flujo másico del producto ligero), $\dot{m}_3 = \dot{m}_{B3} + \dot{m}_{T3}$ (la velocidad de flujo másico del producto pesado), $x_B = \dot{m}_{B3}/\dot{m}_3$ (fracción másica del benceno en el producto pesado), y $x_T = 1 - x_B$ (fracción másica del tolueno). Una vez que se determinen $\dot{m}_2$, $\dot{m}_{B3}$ y $\dot{m}_{T3}$, el problema casi se habrá resuelto.
4. **Transforme las unidades mixtas de la corriente de producto ligero** (vea el procedimiento en el ejemplo 3.3-3 del capítulo anterior).

Base: 100 kmol de producto ligero $\Rightarrow$ 95.0 kmol B, 5.00 kmol T

$$\Rightarrow (95.0 \text{ kmol B}) \times (78.11 \text{ kg B/kmol B}) = 7420 \text{ kg B}, (5.00 \times 92.13) = 461 \text{ kg T}$$

$$\Rightarrow (7420 \text{ kg B}) + (461 \text{ kg T}) = 7881 \text{ kg mezcla}$$

$$\Rightarrow y_{B2} = (7420 \text{ kg B}) / (7881 \text{ kg mezcla}) = 0.942 \text{ kg B/kg (anótelos en el diagrama)}$$

Los pesos moleculares del benceno (78.11) y el tolueno (92.13) se tomaron de la tabla B.1.

5. **Lleve a cabo un análisis de grados de libertad.**

Hay 4 incógnitas ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\dot{m}_{B3}$, $\dot{m}_{T3}$)

– 2 balances de materia (porque hay dos especies moleculares en este proceso no reactivo)

– 1 relación de densidad (que relaciona la velocidad de flujo másico con la velocidad de flujo volumétrico dada de la alimentación)

– 1 división especificada del benceno (8% en el producto pesado y 92% en el ligero)

Hay 0 grados de libertad

De modo que el problema puede resolverse.

6. **Escriba las ecuaciones del sistema y describa un procedimiento para obtener la solución.** Se encierran en un círculo las variables que se despejarán de cada ecuación.
- **Conversión de velocidad de flujo volumétrico.** A partir de la gravedad específica dada, la densidad de la corriente de alimentación es 0.872 kg/L. (Verifíquelo.) En consecuencia,

$$\dot{m}_1 = \left(2000 \frac{\text{L}}{\text{h}} \right) \left(0.872 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right)$$

- **Fracción dividida del benceno.** El benceno en la corriente de producto pesado es un 8% del benceno en la corriente de alimentación. Esto puede expresarse de manera directa mediante la siguiente ecuación:

$$\dot{m}_{B3} = 0.08(0.45 \dot{m}_1)$$

En el diagrama de flujo quedan dos incógnitas ($\dot{m}_2$ y $\dot{m}_{T3}$), y está permitido escribir dos balances. Los dos balances, el de masa total y el de tolueno, incluyen ambas incógnitas, pero el balance del benceno sólo incluye a $\dot{m}_2$ (convéñase recordando que ahora se conoce $\dot{m}_{B3}$); así es que comenzamos con éste.

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Balance de benceno} & \quad 0.45\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_{B3} \\ \bullet \text{ Balance de tolueno} & \quad 0.55\dot{m}_1 = (1 - y_{B2})\dot{m}_2 + \dot{m}_{T3} \end{aligned}$$

7. **Efectúe las operaciones algebraicas.** Las cuatro ecuaciones pueden resolverse a mano o con *software* para resolver ecuaciones. Si se obtiene una solución a mano, el valor recién calculado de cada variable deberá escribirse en el diagrama de flujo para consultarlo como referencia y facilitar la obtención de las soluciones restantes. Los resultados son $\dot{m}_1 = 1744 \text{ kg/h}$, $\dot{m}_{B3} = 62.8 \text{ kg benceno/h}$, $\dot{m}_2 = 766 \text{ kg/h}$, y $\dot{m}_{T3} = 915 \text{ kg tolueno/h}$. (Verifíquelo.) Se puede escribir un balance de masa total (que es la suma de los balances de benceno y tolueno) para confirmar esta solución:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_{B3} + \dot{m}_{T3} \Rightarrow 1744 \text{ kg/h} = (766 + 62.8 + 915) \text{ kg/h} = 1744 \text{ kg/h}$$

8. **Calcule las cantidades adicionales que solicite el enunciado del problema.**

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_{B3} + \dot{m}_{T3} = 62.8 \text{ kg/h} + 915 \text{ kg/h} = 978 \text{ kg/h}$$

$$y_{B3} = \frac{\dot{m}_{B3}}{\dot{m}_3} = \frac{62.8 \text{ kg B}}{978 \text{ kg/h}} = 0.064 \text{ kg B/kg}$$

$$y_{T3} = 1 - y_{B3} = 0.936 \text{ kg T/kg}$$

Si hubiésemos elegido una base de cálculo distinta de una cantidad o velocidad de flujo reales de la corriente, sería necesario ajustar la escala del proceso a partir del valor de base calculado, con el valor real de esta variable. Como en este caso la base fue la velocidad de flujo real de la corriente de alimentación, la resolución está completa.

4.4 BALANCES EN PROCESOS DE UNIDADES MÚLTIPLES

En las secciones anteriores nos referimos de manera amplia “al sistema”, por ejemplo, al decir: “En estado estacionario, la velocidad a la cual el benceno entra al sistema es igual a aquella a la cual sale de él”. No se explicó mucho sobre “el sistema”. Hasta ahora, sin embargo, no era necesario, ya que sólo hablamos sobre procesos que incluían unidades únicas —un mezclador, una columna de destilación o un reactor— y, en cada caso, dicha unidad constituía el sistema.

Los procesos químicos industriales casi nunca incluyen una sola unidad de proceso. A menudo hay uno o más reactores químicos, y también unidades para mezclar reactivos, combinar productos, calentar y enfriar corrientes de proceso, separar un producto de otro y de los reactivos sin consumir, y eliminar de la corriente contaminantes que podrían ser peligrosos antes de descargarla al medio circundante. Antes de analizar este tipo de procesos es preciso examinar con mayor cuidado el significado del sistema.

En términos generales, un “sistema” es cualquier porción de un proceso que pueda encerrarse en una caja hipotética (frontera). Puede ser todo el proceso, una combinación interconectada de algunas unidades de proceso, una sola unidad, o un punto en el cual se junten dos o más corrientes de proceso o aquel donde una corriente se ramifique. Las entradas y salidas al sistema son las corrientes del proceso que intersectan a las fronteras del sistema.

En la figura 4.4-1 se muestra un diagrama de flujo para un proceso de dos unidades. Las cinco fronteras dibujadas en torno a las porciones del proceso definen aquellos sistemas para los cuales pueden escribirse balances.

La frontera **A** encierra al proceso entero; el sistema definido por esta frontera tiene como entradas las corrientes de alimentación 1, 2 y 3 y las corrientes de producto 1, 2 y 3. (Convéñase.) Los balances para este sistema se denominan **balances generales**. La corriente que conecta a las unidades 1 y 2 es interna en este sistema, de modo que no participaría en los balances generales de éste.

La frontera **B** encierra un punto de mezcla de la corriente de alimentación. Las corrientes de alimentación 1 y 2 constituyen entradas a este sistema y la corriente que fluye hacia la unidad 1 es una salida. La frontera **C** abarca a la unidad 1 (una corriente de entrada y dos de salida), la frontera **D** delimita un punto de división de la corriente (una corriente de entrada y dos de salida), y la frontera **E** encierra a la unidad 2 (dos corrientes de entrada y una de salida).

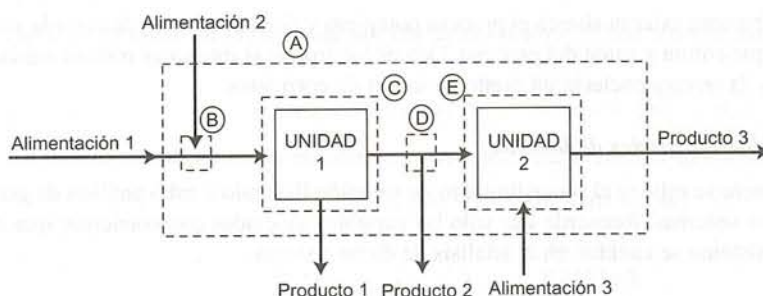


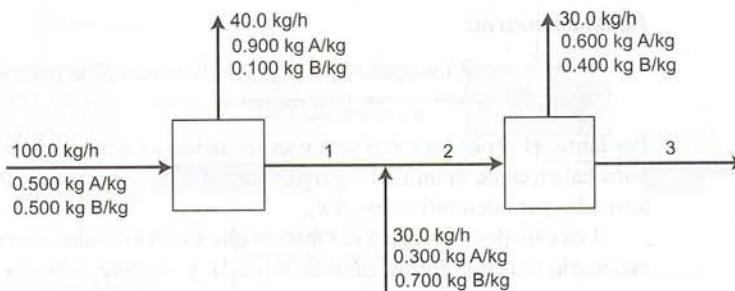
Figura 4.4-1 Diagrama de flujo de un proceso de dos unidades. Las líneas punteadas representan las fronteras de los sistemas para los cuales pueden escribirse balances.

El procedimiento para efectuar cálculos de balance de materia en procesos de unidades múltiples es casi el mismo que el descrito en la sección 4.3. La diferencia es que en los procesos de unidades múltiples quizá sea necesario aislar varios subsistemas del proceso y escribir sus balances para obtener suficientes ecuaciones y despejar todas las variables desconocidas de las corrientes. Al analizar procesos de unidades múltiples, determine los grados de libertad sobre el proceso total y para cada subsistema, tomando en cuenta sólo las corrientes que se intersectan con la frontera del sistema bajo consideración. No comience a escribir y resolver ecuaciones para un subsistema hasta que haya verificado que tiene cero grados de libertad.

EJEMPLO 4.4-1

Procesos de dos unidades

A continuación se muestra un diagrama de flujo marcado de un proceso continuo y en estado estacionario de dos unidades. Cada corriente contiene dos componentes, A y B, en diferentes proporciones. Las tres corrientes cuyas velocidades de flujo y/o composiciones se desconocen, se marcaron como 1, 2 y 3.

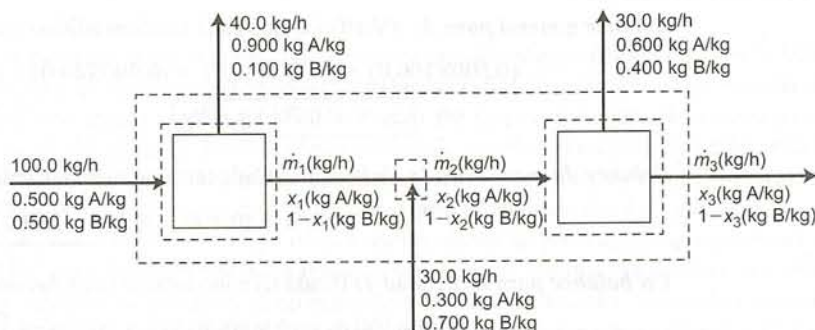


SOLUCIÓN

Calcule las velocidades de flujo desconocidas y las composiciones de las corrientes 1, 2 y 3.

Base —dadas las velocidades de flujo

Los sistemas para los cuales pueden escribirse balances se muestran en la siguiente representación del diagrama de flujo:



La frontera externa abarca el proceso completo y tiene corrientes de entrada y salida de todas las corrientes que entran y salen del proceso. Dos de las fronteras interiores rodean unidades individuales de proceso, y la tercera encierra un punto de unión de corrientes.

Análisis de grados de libertad

Primero se esboza el procedimiento de solución llevando a cabo análisis de grados de libertad de los distintos sistemas. Recuerde que sólo las variables asociadas con corrientes que intersectan alguna frontera del sistema se cuentan en el análisis de dicho sistema.

Sistema general (frontera externa de línea punteada):

$$2 \text{ incógnitas } (\dot{m}_3, x_3) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 0 \text{ grados de libertad} \\ \Rightarrow \text{Determinar } \dot{m}_3 \text{ y } x_3$$

En análisis subsecuentes, podemos considerar que se conocen estas dos variables. Suponga que decidimos considerar el punto de mezcla intermedio de las corrientes como el siguiente sistema.

Punto de mezcla:

$$4 \text{ incógnitas } (\dot{m}_1, x_1, \dot{m}_2, x_2) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 2 \text{ grados de libertad}$$

Hay demasiadas incógnitas para el número de ecuaciones disponibles. Veamos la unidad 1.

Unidad 1:

$$2 \text{ incógnitas } (\dot{m}_1, x_1) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 0 \text{ grados de libertad} \\ \Rightarrow \text{Determine } \dot{m}_1 \text{ y } x_1$$

Ahora podemos analizar el punto de mezcla o la unidad 2, cada uno de los cuales tiene dos variables desconocidas asociadas.

Punto de mezcla:

$$2 \text{ incógnitas } (\dot{m}_2, x_2) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 0 \text{ grados de libertad} \\ \Rightarrow \text{Determinar } \dot{m}_2 \text{ y } x_2$$

Por tanto, el procedimiento será escribir balances generales del sistema para determinar $\dot{m}_3$ y x_3 , y después balances de la unidad 1 para determinar $\dot{m}_1$ y x_1 , y, por último, balances en el punto de mezcla intermedio para determinar $\dot{m}_2$ y x_2 .

Los cálculos son directos. Observe que todos los balances en estos procesos no reactivos en estado estacionario tienen la forma *entrada* = *salida*, y observe, además, que los balances se escriben en un orden que no requiere resolución de ecuaciones simultáneas (cada ecuación sólo tiene una variable desconocida).

Cálculos

Balance general de masa:

$$(100.0 + 30.0) \frac{\text{kg}}{\text{h}} = (40.0 + 30.0) \frac{\text{kg}}{\text{h}} + \dot{m}_3 \Rightarrow \boxed{\dot{m}_3 = 60.0 \text{ kg/h}}$$

Balance general para A: (Verifique que cada término aditivo tenga las unidades de kg A/h.)

$$(0.500)(100.0) + (0.300)(30.0) = (0.900)(40.0) + (0.600)(30.0) + x_3(60.0) \\ \Rightarrow \boxed{x_3 = 0.0833 \text{ kg A/kg}}$$

Balance de masa para la Unidad 1: (Cada término tiene las unidades kg/h)

$$100 = 40 + \dot{m}_1 \Rightarrow \boxed{\dot{m}_1 = 60.0 \text{ kg/h}}$$

Un balance para la Unidad 1: (Cada término aditivo tiene las unidades kg A/h.)

$$(0.500)(100.0) = (0.900)(40.0) + x_1(60.0) \Rightarrow \boxed{x_1 = 0.233 \text{ kg A/kg}}$$

Balance de masa en el punto de mezcla de corrientes: (Cada término tiene las unidades kg/h.)

$$\dot{m}_1 + 30.0 = \dot{m}_2 \quad \xrightarrow{\dot{m}_1 = 60.0 \text{ kg/h}} \quad \boxed{\dot{m}_2 = 90.0 \text{ kg/h}}$$

Un balance en el punto de mezcla de corrientes: (cada término aditivo tiene las unidades kg A/h.)

$$x_1 \dot{m}_1 + (0.300)(30.0) = x_2 \dot{m}_2$$

$$\dot{m}_1 = 60.0 \text{ kg/h}$$

$$x_1 = 0.233 \text{ kg A/kg}$$

$$\dot{m}_2 = 90.0 \text{ kg/h}$$

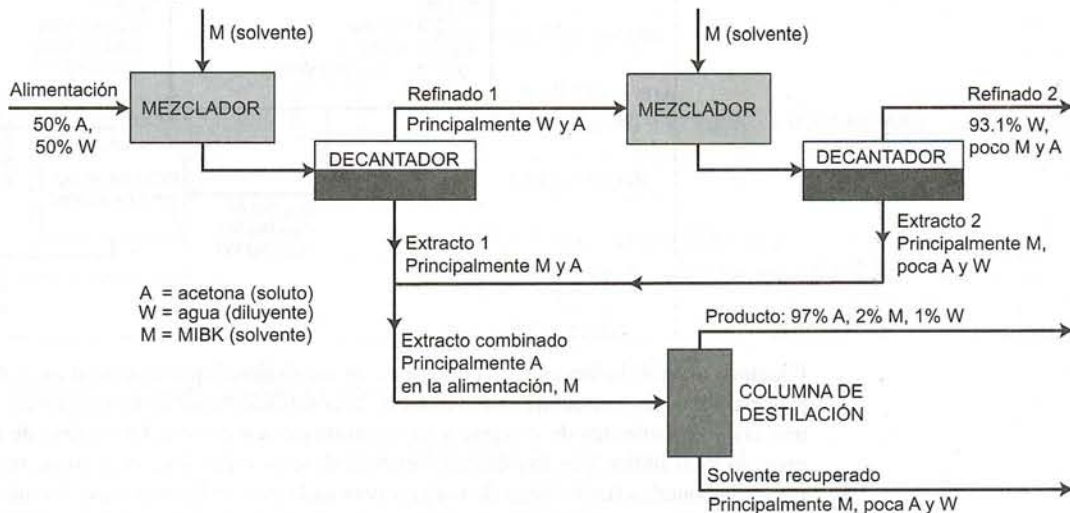
$$\boxed{x_2 = 0.255 \text{ kg A/kg}}$$

La situación se complica aún más cuando participan tres o más unidades de proceso. En estos casos, no sólo es posible escribir balances para el proceso total y las unidades de proceso individuales, sino también para combinaciones de unidades. Encontrar las combinaciones adecuadas puede significar una eficiencia mucho mayor de los cálculos.

EJEMPLO 4.4-2

Proceso de extracción-destilación

Se desea separar una mezcla que contiene 50.0% en peso de acetona y 50.0% en peso de agua en dos corrientes —una enriquecida con acetona y la otra con agua—. El proceso de separación consiste en extraer la acetona del agua usando metil isobutil cetona (MIBK), la cual disuelve la acetona pero es casi inmisible con el agua. La siguiente descripción presenta algunos términos de uso común para referirse a los procesos de extracción de líquidos. El siguiente es un esquema del proceso:



Primero se pone en contacto la mezcla de acetona (**solute**) y agua (**diluyente**) con la MIBK (**solvente**) en un mezclador que proporciona buen contacto entre las dos fases líquidas. Una porción de la acetona de la alimentación se transfiere de la fase acuosa (agua) a la fase orgánica (MIBK) en este paso. La mezcla pasa a un tanque de decantación, donde las fases se disocian y retiran por separado. La fase rica en diluyente (agua, en este proceso) se denomina **refinado** y la fase rica en solvente (MIBK) es el **extracto**. La combinación mezclador-precipitador constituye la primera **etapa** de este proceso de separación.

El refinado pasa a la segunda etapa de extracción, donde se pone en contacto con una segunda corriente de MIBK pura, lo cual permite la transferencia de más acetona. Se permite que ambas fases se separen en un segundo decantador y el refinado de esta etapa se desecha. Se combinan los extractos de las dos etapas de mezclador-precipitador y se alimentan a una columna de destilación. El producto lige-

ro de la columna es rico en acetona y es el producto del proceso. El efluente pesado es rico en MIBK y en un proceso real se trataría más adelante y se recircularía para devolverlo a la primera etapa de la extracción, pero no consideraremos la recirculación en este ejemplo.

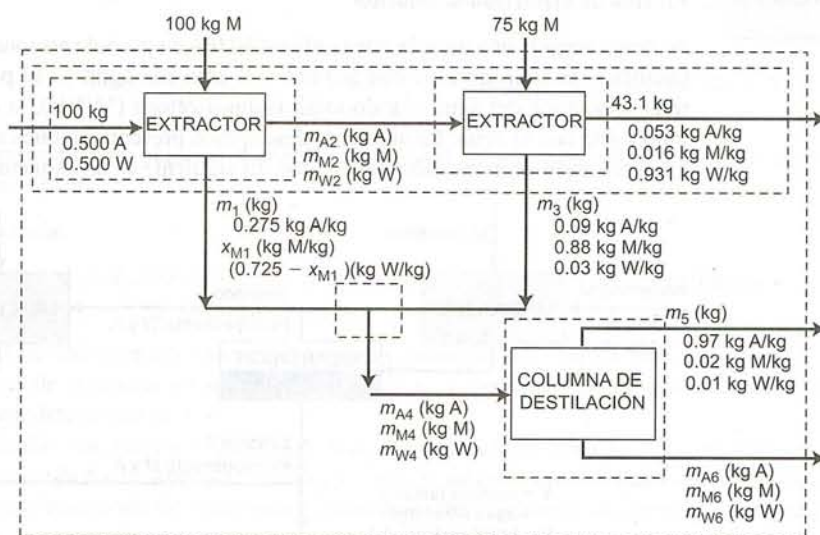
En un estudio en una planta piloto, por cada 100 kg de acetona-agua que se alimentan a la primera etapa de extracción, se alimentan 100 kg de MIBK a la primera etapa y 75 kg a la segunda etapa. Se observa que el extracto de la primera etapa contiene 27.5% en peso de acetona. (Todos los porcentajes en el resto del párrafo son por peso.) El refinado de la segunda etapa tiene una masa de 43.1 kg y contiene 5.3% de acetona, 1.6% de MIBK y 93.1% de agua; y el extracto de la segunda etapa contiene 9.0% de acetona, 88.0% de MIBK y 3.0% de agua. El producto ligero de la columna de destilación contiene 2.0% de MIBK, 1.0% de agua y el balance de acetona.

Tomando como base de cálculo la alimentación de 100 kg de acetona-agua, calcule las masas y composiciones (porcentajes en peso de los componentes) del refinado y el extracto de la etapa 1, el extracto de la etapa 2, el extracto combinado y los productos ligero y pesado de la destilación.

SOLUCIÓN

Éste es un problema “engañoso” porque no se cuenta con suficiente información para calcular todas las cantidades que se solicitan. Mostraremos la manera en que el análisis de grados de libertad permite averiguar con bastante rapidez cuáles variables es posible determinar y cómo hacerlo con eficiencia; además, ayuda a evitar que se desperdicie el tiempo intentando resolver un problema con información insuficiente.

Como siempre, comenzaremos por dibujar el diagrama de flujo. Para mayor simplicidad, trataremos cada combinación de mezclador-precipitador como una sola unidad de extracción o “extractor”.



Podemos escribir balances para cualquiera de los sistemas que se muestran en el diagrama, incluyendo el proceso total, los extractores individuales, la combinación de dos extractores, el punto donde se combinan las dos corrientes de extracto y la columna de destilación. El análisis de grados de libertad para el proceso total indica que hay cuatro variables desconocidas (m_5 , m_{A6} , m_{M6} , m_{W6}) y sólo tres ecuaciones para relacionarlas (un balance de materia para cada una de las tres especies independientes que participan en el proceso); por tanto, hay un grado de libertad. De manera similar, cada extractor tiene un grado de libertad, el punto de mezcla del extracto tiene tres, y la columna de destilación cuatro. (Verifique estas cifras.) No obstante, el sistema formado por las dos unidades de extracción sólo incluye tres incógnitas (m_1 , x_{M1} , m_3) y tres balances que las relacionan, y por lo tanto tiene cero grados de libertad. A continuación se da el procedimiento para resolver el problema:

- **Analice el subsistema de dos extractores.** Escriba un balance de masa total y un balance para la acetona; resuelva en forma simultánea las ecuaciones para determinar m_1 y m_3 . Escriba un balance para MIBK para despejar x_{M1} .
- **Analice el punto de mezcla de los extractos.** Escriba los balances para acetona, MIBK y agua; resuelva las ecuaciones para determinar m_{A4} , m_{M4} , y m_{W4} , respectivamente.
- **Analice el primer (o el segundo) extractor.** Escriba los balances para acetona, MIBK y agua; resuelva las ecuaciones para determinar m_{A2} , m_{M2} , y m_{W2} .

En este punto vemos con facilidad que es imposible avanzar. Aún quedan cuatro incógnitas — m_5 , m_{A6} , m_{M6} y m_{W6} —. Sin importar que se escoja al proceso general o a la columna de destilación como sistema, sólo tendremos tres ecuaciones independientes y, en consecuencia, un grado de libertad, por lo cual es imposible resolver el problema. Además, como en ambas corrientes de salida aparecen la acetona, la MIBK y el agua, no es posible despejar ninguna de estas incógnitas individuales. (Por ejemplo, si no hubiera agua en el producto ligero de la columna de destilación, se podría deducir que $m_{W6} = m_{W4}$). Por consiguiente, el problema está subespecificado; a menos que se cuente con otro tipo de información, las cantidades y las composiciones de los productos de la columna de destilación son indeterminadas.

A continuación se muestran los cálculos que es posible efectuar. Todos los balances tienen la forma *entrada = salida* (¿por qué?) y los términos aditivos de cada balance tienen como unidades los kilogramos de la especie balanceada.

Balances en torno al subsistema de dos extractores

$$\text{Masa total: } (100 + 100 + 75)\text{kg} = 43.1\text{ kg} + m_1 + m_3$$

$$\text{A: } 100(0.500)\text{ kg A} = (43.1)(0.053)\text{ kg A} + m_1(0.275) + m_3(0.09)$$

⇓ Resolver de manera simultánea

$$m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}$$

$$\text{M: } (100 + 75)\text{kg M} = (43.1)(0.016)\text{ kg M} + m_1 x_{M1} + m_3(0.88)$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}$

$$x_{M1} = 0.675\text{ kg MIBK/kg}$$

Balances en torno al punto de mezcla de los extractos

$$\text{A: } m_1(0.275) + m_3(0.09) = m_{A4}$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}$

$$m_{A4} = 47.7\text{ kg acetona}$$

$$\text{M: } m_1 x_{M1} + m_3(0.88) = m_{M4}$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 87\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$$m_{M4} = 174\text{ kg MIBK}$$

$$\text{W: } m_1(0.725 - x_{M1}) + m_3(0.03) = m_{W4}$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$$m_{W4} = 9.9\text{ kg agua}$$

Balances en torno al primer extractor

$$\text{A: } 100(0.500)\text{kg A} = m_{A2} + m_1(0.275)$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}$

$$m_{A2} = 10.1\text{ kg acetona}$$

$$\text{M: } 100\text{ kg M} = m_{M2} + m_1 x_{M1}$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$$m_{M2} = 2.3\text{ kg MIBK}$$

$$\text{W: } (100)(0.500) = m_{W2} + m_1(0.725 - x_{M1})$$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$$m_{W2} = 42.6\text{ kg agua}$$

Si se conociera (o fuera posible determinar de manera independiente) cualquiera de las variables m_5 , m_{A6} , m_{M6} o m_{W6} , se podrían calcular las tres restantes. Como no se conocen, es necesario dar por terminados los cálculos en este punto.

4.5 RECIRCULACIÓN Y DERIVACIÓN (BYPASS)

Es raro que una reacción química $A \rightarrow B$ proceda hasta completarse en un reactor. Sin importar lo pequeña que sea la cantidad de A en la alimentación o el tiempo que permanezca la mezcla de reacción en el reactor, por lo general queda algo de A en el producto.

Por desgracia, es necesario pagar por *todo* el reactivo que se alimenta al proceso, no sólo por la fracción que reacciona y, en consecuencia, cualquier parte de A que salga con el producto representa desperdicio de recursos. Supongamos, no obstante, que encuentra un método para separar la mayor parte o todo el reactivo sin consumir de la corriente de producto. Podría vender entonces el producto resultante casi puro y recircular el reactivo sin consumir de vuelta al reactor. Por supuesto, sería necesario adquirir el equipo de separación y recirculación, pero este costo se compensaría al tener que comprar menos reactivo nuevo y vender un producto purificado a mayor precio.

En la figura 4.5-1 se muestra el diagrama de flujo marcado de un proceso químico que incluye la reacción, separación de producto y recirculación. Observe la diferencia entre la alimentación fresca al proceso y la alimentación al reactor, la cual es la suma de la alimentación fresca y la corriente de recirculación. Si no se conocieran algunas variables de las corrientes de la figura 4.5-1, podría determinarlas escribiendo balances para el proceso total y en torno al reactor, el separador y el punto de mezcla.

A menudo los estudiantes tienen dificultades, en un principio, para comprender el concepto de recirculación, porque es difícil captar de qué manera puede circular material en un sistema sin acumulación de masa. Si tiene este problema, quizá le sea útil consultar de nuevo el diagrama de flujo de la figura 4.5-1. Observe que aunque el material circula dentro del sistema, no hay acumulación neta: 110 kg de material entran al sistema por minuto, y sale del sistema la misma masa por minuto. Dentro del sistema hay una velocidad de circulación neta de 120 kg/min, pero dicha circulación no tiene efecto sobre el balance de materia del proceso general.

EJEMPLO 4.5-1

Balances de materia y de energía para un acondicionador de aire

Se desea enfriar aire fresco que contiene 4.00 mol% de vapor de agua y deshumidificarlo hasta que contenga 1.70 mol% de H_2O . Se combina una corriente de aire fresco con una corriente de aire recirculado previamente deshumidificado y se hace pasar por el enfriador. La corriente de la mezcla que entra a la unidad contiene 2.30 mol% de H_2O . En el acondicionador de aire, parte del agua en la corriente de alimentación se condensa y se elimina como líquido. Una fracción del aire deshumidificado que sale del enfriador se recircula, y el resto sale hacia una habitación. Tomando como base de cálculo 100 mol del aire deshumidificado que sale hacia la habitación, calcule los moles de alimentación fresca, los moles de agua condensada y los moles de aire deshumidificado que se recirculan.

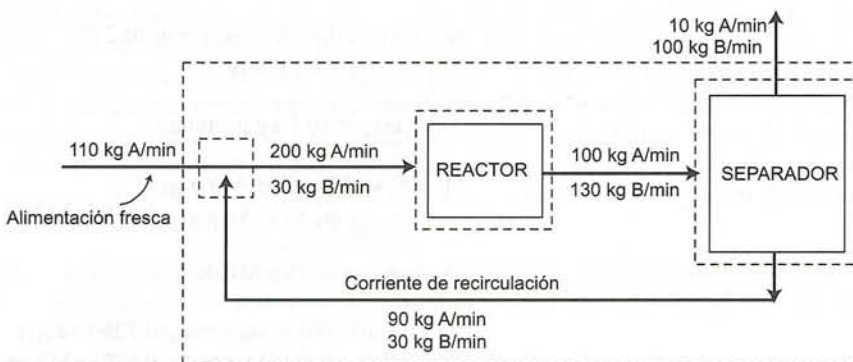
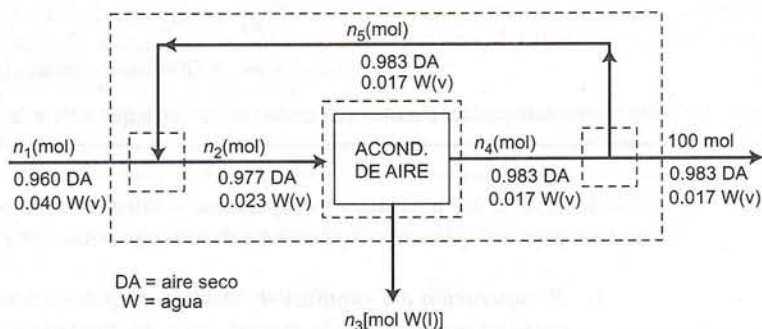


Figura 4.5-1 Diagrama de flujo de un reactor con separación y recirculación del reactivo sin consumir.

SOLUCIÓN

A continuación se muestra el diagrama de flujo marcado de este proceso, incluyendo la base de cálculo. Las líneas punteadas ilustran los cuatro subsistemas en torno a los cuales sería posible escribir balances —el proceso total, el punto de mezcla de la recirculación y la alimentación fresca, el acondicionador de aire, y el punto de separación de la recirculación y el gas producido—. Las cantidades que se van a determinar son n_1 , n_3 y n_5 .



Cuando los estudiantes intentan resolver problemas con recirculación por primera vez, tienden a comenzar a escribir balances de inmediato, y al hacerlo dedican *demasiado* tiempo al problema y a menudo no obtienen la solución. Si dedicaran primero algunos minutos a realizar un análisis de grados de libertad, es probable que lograrán aplicar un método eficaz para resolver el problema antes de realizar ningún cálculo, ahorrando al final mucho más tiempo que el invertido en realizar el análisis. Observe el procedimiento:

Sistema total

2 variables (n_1 , n_3)	(Considere sólo las corrientes que se intersectan con las fronteras del sistema.)
−2 ecuaciones de balance	(Dos especies —aire seco y agua— que están en las corrientes.)
0 grados de libertad	

Por tanto, es posible determinar n_1 y n_3 mediante los balances generales del sistema. Primero escribiremos el balance del aire seco, pues sólo incluye una incógnita (n_1), mientras que los balances molar total y del agua incluyen ambas incógnitas. Una vez determinada n_1 , el segundo balance dará n_3 . No se puede hacer más con el sistema total, de modo que pasamos a otros subsistemas:

Punto de mezcla	Enfriador	Punto de separación
2 variables (n_2 , n_5)	2 variables (n_2 , n_4)	2 variables (n_4 , n_5)
−2 balances	−2 balances	−1 balance (ver abajo)
0 grados de libertad	0 grados de libertad	1 grado de libertad

Sólo es posible escribir un balance independiente para el punto de separación porque las corrientes que entran y salen de este subsistema están marcadas como de composición idéntica, de modo que la mezcla aire seco/agua en las tres corrientes se comporta como una especie única. (Convénzase: escriba un balance molar total y un balance de aire seco o de agua en torno al punto de separación y observe que siempre obtiene la misma ecuación.)

En este punto podríamos escribir balances en torno al punto de mezcla para determinar n_2 y n_5 , o alrededor del enfriador para determinar n_2 y n_4 (pero no en torno al punto de separación, que tiene un grado de libertad). El punto de mezcla es el subsistema que se atacaría por lógica, ya que el enunciado del problema pide n_5 , pero no n_4 . En consecuencia, al escribir y resolver balances en torno al punto de mezcla se completará la solución.

Por último, realizamos los cálculos. Todos los balances tienen la forma *entrada* = *salida*, y cada término aditivo de cada ecuación tiene las unidades (moles de la cantidad balanceada).

$$\text{Balance total de aire seco: } 0.960n_1 = 0.983(100 \text{ mol}) \Rightarrow n_1 = 102.4 \text{ mol alimentación fresca}$$

$$\text{Balance molar total: } n_1 = n_3 + 100 \text{ mol} \xrightarrow{n_1 = 102.4 \text{ mol}} n_3 = 2.4 \text{ mol H}_2\text{O condensado}$$

Balance molar en el punto de mezcla: $n_1 + n_5 = n_2$

Balance de agua en el punto de mezcla: $0.04n_1 + 0.017n_5 = 0.023n_2$

$n_1 = 102.4 \text{ mol}$
 Resolver de manera simultánea

$$n_2 = 392.5 \text{ mol}$$

$$n_5 = 290 \text{ moles recirculados}$$

Se recirculan casi tres moles por cada mol de aire que sale a la habitación.

Además de los anteriores (recuperación y utilización de los reactivos no consumidos), hay varios motivos para usar la recirculación en un proceso químico, entre los que están:

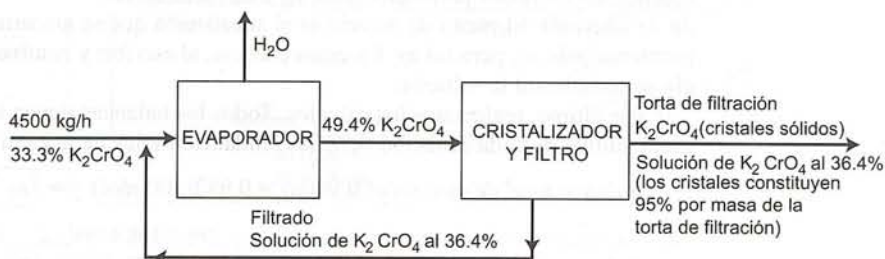
1. **Recuperación del catalizador.** Muchos reactores emplean catalizadores para aumentar la velocidad de reacción. Por lo general, éstos son muy caros, por lo cual los procesos casi siempre incluyen provisiones para recuperarlos de la corriente de producto y recircularlos al reactor. Pueden recuperarse con los reactivos sin consumir o por separado en instalaciones especiales diseñadas con este fin.
2. **Dilución de una corriente de proceso.** Suponga que se alimenta un lodo (una suspensión de sólidos en un líquido) a un filtro. Si la concentración de sólidos en el lodo es demasiado alta, es difícil manejarla y el filtro no funcionará de manera adecuada. En vez de diluir la alimentación con líquido fresco, se puede recircular una porción del filtrado para diluir la alimentación a la concentración de sólidos deseada.
3. **Control de una variable del proceso.** Suponga que una reacción libera una cantidad enorme de calor, por lo cual es difícil y costoso controlar el reactor. La velocidad de generación de calor puede reducirse disminuyendo la concentración de reactivo, lo cual a su vez se logra recirculando una porción del efluente del reactor hacia la entrada. Además de actuar como diluyente para los reactivos, el material recirculado sirve como capacitancia para el calor liberado: entre mayor es la masa de la mezcla de reacción, menor es la temperatura a la cual se eleva dicha masa con una cantidad fija de calor.
4. **Circulación de un fluido de trabajo.** El ejemplo más común de esta aplicación es el ciclo de refrigeración que se emplea en los refrigeradores y acondicionadores de aire domésticos. En estos dispositivos se emplea un solo material de manera indefinida, y nada más se agregan al sistema las cantidades necesarias para reponer el fluido de trabajo que se pierda por fugas.

La parte 1 del siguiente ejemplo presenta un cálculo detallado del balance de materia para un proceso de separación que incluye recirculación. La parte 2 del problema indica lo que ocurriría si se omitiera la recirculación y, al hacerlo, se ilustra uno de los motivos para realizarla.

EJEMPLO 4.5-2

Proceso de cristalización evaporativa

A continuación se muestra el diagrama de flujo de un proceso en estado estacionario para recuperar cromato de potasio cristalino (K_2CrO_4) de una solución acuosa de esta sal.



Cuatro mil quinientos kilogramos por hora de una solución que contiene un tercio en masa de K_2CrO_4 se unen a una corriente de recirculación que contiene 36.4% de K_2CrO_4 , y se alimenta la corriente combinada a un evaporador. La corriente concentrada que sale del evaporador contiene 49.4% de K_2CrO_4 ; dicha corriente se alimenta a un cristizador en el cual se enfría (haciendo que los cristales de K_2CrO_4 se separen de la solución) y después se filtra. La torta de filtración consta de cristales de K_2CrO_4 y una solución que contiene 36.4% de K_2CrO_4 por masa; los cristales constituyen 95% de la masa total de la torta de filtración. La solución que atraviesa el filtro, que también contiene 36.4% de K_2CrO_4 , constituye la corriente de recirculación.

1. Calcule la velocidad de evaporación, la velocidad de producción de K_2CrO_4 cristalino, las velocidades de alimentación a las que el evaporador y el cristizador deben estar diseñados para soportar y la relación de recirculación (masa recirculada)/(masa de alimentación fresca).
2. Suponga que el filtrado se descarta en vez de recircularlo. Calcule la velocidad de producción de los cristales. ¿Cuáles son los beneficios y costos de la recirculación?

SOLUCIÓN

1. Base: 4500 kg/h de alimentación fresca.

Representaremos a K_2CrO_4 como K y al agua como W. A continuación se muestra el diagrama de flujo, el cual incluye recuadros punteados que denotan el sistema total y los subsistemas sobre los cuales se pueden escribir balances.



En términos de las variables marcadas, las cantidades que se solicitan en el enunciado del problema son $\dot{m}_2$ (kg de W evaporados/h), $\dot{m}_4$ [kg K(s)/h], $\dot{m}_1$ (kg/h alimentados al evaporador), $\dot{m}_3$ (kg/h alimentados al cristizador), y $(\dot{m}_6/4500)$ (kg recirculados/kg de alimentación fresca).

Observe la manera de marcar la corriente de producto para aprovechar al máximo lo que se sabe sobre su composición. La torta de filtración es una mezcla de cristales sólidos de K y una solución líquida con fracciones másicas conocidas de K y W. En vez de marcar como siempre la velocidad de flujo másico y las fracciones de masa de los componentes o las velocidades de flujo másico individuales de K y W, se marcan las velocidades de flujo de los cristales y la solución, junto con las fracciones de masa del componente en la solución. Para confirmar que la corriente se marcó por completo, es necesario verificar que todas las velocidades de flujo de los componentes se puedan expresar en términos de las cantidades marcadas. En este caso, la velocidad de flujo total del cromato de potasio es $\dot{m}_4 + 0.364\dot{m}_5$ (kg K/h) y la velocidad de flujo del agua es $0.636\dot{m}_5$ (kg W/h), de modo que el marcado está completo.

Análisis de grados de libertad

El análisis de grados de libertad se inicia con el sistema total y procede como sigue:

● Sistema total

- 3 variables desconocidas ($\dot{m}_2, \dot{m}_4, \dot{m}_5$)
- 2 balances (2 especies que participan)
- 1 relación adicional ($\dot{m}_4 = 95\%$ de la masa total de la torta de filtración)
- 0 grados de libertad

Por tanto, podremos determinar $\dot{m}_2, \dot{m}_4$, y $\dot{m}_5$ analizando el sistema total.

● **Punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca**

$$\begin{array}{r} 3 \text{ variables desconocidas } (\dot{m}_6, \dot{m}_1, x_1) \\ -2 \text{ balances} \\ \hline 1 \text{ grado de libertad} \end{array}$$

Como no tenemos suficientes ecuaciones para despejar las incógnitas asociadas con este subsistema, pasamos al siguiente:

● **Evaporador**

$$\begin{array}{r} 3 \text{ variables desconocidas } (\dot{m}_1, x_1, \dot{m}_3) \\ -2 \text{ balances} \\ \hline 1 \text{ grado de libertad} \end{array}$$

De nuevo, no tuvimos suerte. Tenemos una última esperanza.

● **Cristalizador/filtro**

$$\begin{array}{r} 2 \text{ variables desconocidas } (\dot{m}_3, \dot{m}_6) \\ -2 \text{ balances} \\ \hline 0 \text{ grados de libertad} \end{array}$$

En consecuencia, es posible determinar $\dot{m}_3$ y $\dot{m}_6$ escribiendo y resolviendo balances en el cristalizador/filtro y después analizando el punto de mezcla o el evaporador para determinar las dos incógnitas restantes ($\dot{m}_1$ y x_1), completando así la solución. (*Sugerencia:* intente reproducir este análisis por su cuenta antes de seguir leyendo.) Los cálculos son los siguientes, comenzando por el análisis del sistema total.

El problema dice que los sólidos constituyen 95% en masa de la torta de filtración. Esta información se traduce en forma directa en la ecuación siguiente:

$$\begin{aligned} \dot{m}_4 &= 0.95(\dot{m}_4 + \dot{m}_5) \\ \Downarrow \\ \dot{m}_5 &= 0.05263 \dot{m}_4 \end{aligned} \quad (1)$$

A continuación escribimos los dos balances generales permitidos para el sistema total. ¿Cuáles escribiremos y en qué orden?

- Un balance general de masa incluye las tres variables del sistema — $\dot{m}_2$, $\dot{m}_4$, y $\dot{m}_5$.
- El balance de K incluye $\dot{m}_4$ y $\dot{m}_5$ —las mismas dos variables que aparecen en la ecuación 1.
- El balance de W incluye $\dot{m}_2$ y $\dot{m}_5$.

Por consiguiente, el procedimiento consiste en escribir un balance de K_2CrO_4 , resolverlo junto con la ecuación 1 para determinar $\dot{m}_4$ y $\dot{m}_5$, y luego escribir el balance general de masa para determinar $\dot{m}_2$. Los términos aditivos de cada ecuación contienen las unidades de kg/h de la especie balanceada.

Balance general de K_2CrO_4

$$(0.333)(4500) \text{ kg K/h} = \dot{m}_4 + 0.364\dot{m}_5$$

↓ Resolverlo junto con la ecuación 1

$$\dot{m}_4 = \boxed{1470 \text{ K}_2\text{CrO}_4 \text{ cristales/h}}$$

$$\dot{m}_5 = 77.5 \text{ kg solución arrastrada/h}$$

Balance general de masa

$$4500 \text{ kg/h} = \dot{m}_2 + \dot{m}_4 + \dot{m}_5$$

↓ $\dot{m}_4 = 1470 \text{ kg/h}$, $\dot{m}_5 = 77.5 \text{ kg/h}$

$$\dot{m}_2 = \boxed{2950 \text{ kg H}_2\text{O evaporada/h}}$$

Balance de masa en torno al cristalizador

$$\begin{aligned}\dot{m}_3 &= \dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6 \\ \Downarrow \quad \dot{m}_4 &= 1470 \text{ kg/h}, \dot{m}_5 = 77.5 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_3 &= 1550 \text{ kg/h} + \dot{m}_6\end{aligned}\quad (2)$$

Balance de agua en torno al cristalizador

$$\begin{aligned}0.506\dot{m}_3 &= 0.636\dot{m}_5 + 0.636\dot{m}_6 \\ \Downarrow \quad \dot{m}_5 &= 77.5 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_3 &= 97.4 \text{ kg/h} + 1.257\dot{m}_6\end{aligned}\quad (3)$$

Al resolver al mismo tiempo las ecuaciones 2 y 3 se obtiene

$$\dot{m}_3 = 7200 \text{ kg/h alimentados al cristalizador}$$

$$\dot{m}_6 = 5650 \text{ kg/h}$$

y entonces

$$\frac{\dot{m}_6 (\text{kg recirculados/h})}{4500 \text{ kg alimentación fresca/h}} = \frac{5650}{4500} = 1.26 \frac{\text{kg recirculados}}{\text{kg alimentación fresca}}$$

Balance de masa en torno al punto donde se mezclan la recirculación y la alimentación fresca

$$\begin{aligned}4500 \text{ kg/h} + \dot{m}_6 &= \dot{m}_1 \\ \Downarrow \quad \dot{m}_6 &= 5650 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_1 &= 10,150 \text{ kg/h alimentados al evaporador}\end{aligned}$$

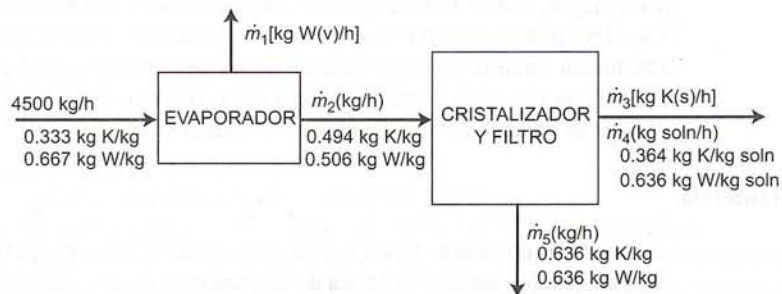
Verificación: el balance de masa en torno al evaporador da

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

$\Rightarrow 10,150 \text{ kg/h entran al evaporador} = (2950 + 7200) \text{ kg/h} = 10,150 \text{ kg/h salen del evaporador.}$

2. Base: 4500 kg/h de alimentación fresca.

El siguiente es el diagrama de flujo para un sistema sin recirculación:



No analizaremos la solución en detalle, sino que nada más la resumiremos. El análisis de grados de libertad señala que el sistema total tiene un grado de libertad, el evaporador tiene cero y el cristalizador-filtro tiene uno. (Verifique esto.) En consecuencia, la estrategia es comenzar por el evaporador y resolver las ecuaciones de balance para $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$. Una vez que se conoce $\dot{m}_2$, el cristalizador tiene cero grados de libertad y es posible despejar $\dot{m}_3$, $\dot{m}_4$ y $\dot{m}_5$ en sus ecuaciones. La velocidad de producción de cristales es

$$\dot{m}_3 = 622 \text{ kg K(s)/h}$$

Con recirculación se obtuvieron 1470 kg/h, una diferencia dramática. La velocidad de flujo másico del filtrado desechado es

$$\dot{m}_5 = 2380 \text{ kg/h}$$

El filtrado (que se descarta) contiene $0.364 \times 2380 = 866 \text{ kg/h}$ de cromato de potasio, más de lo que la torta de filtración contiene. Al recircular el filtrado se puede recuperar la mayor parte de esta sal. El beneficio evidente de la recirculación es el ingreso que se obtendrá al vender el cromato de potasio adicional. Los costos incluyen la adquisición y el gasto de instalación de la tubería y la bomba para la recirculación y por la energía que consuma la bomba. Es probable que en poco tiempo los beneficios igualen a los costos y, a partir de entonces, la recirculación seguirá incrementando la rentabilidad del proceso.

Un procedimiento que tiene varias características en común con la recirculación es la **derivación** (*bypass*), en la cual una fracción de la alimentación para una unidad de proceso se desvía rodeándola y se combina con la corriente de salida de la misma unidad. (Los problemas 4.32 y 4.33 al final de este capítulo dan ejemplos de procesos donde se emplea la derivación.) Variando la fracción de la alimentación que se desvía, es posible modificar la composición y las características del producto.



Los cálculos de derivación y recirculación se realizan exactamente del mismo modo: se dibuja el diagrama de flujo y se marca, y se emplean los balances generales y los balances en torno a la unidad de proceso o el punto de mezcla de las corrientes después de la unidad de proceso para determinar las variables desconocidas.

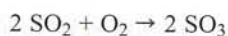
4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Cuando se lleva a cabo una reacción química dentro de un proceso, se complican los procedimientos de balance de materia descritos en la sección anterior. La ecuación estequiométrica de la reacción impone restricciones sobre las cantidades relativas de reactivos y productos en las corrientes de entrada y salida (por ejemplo, si $A \rightarrow B$, no es posible comenzar con un mol de A puro y terminar con 2 mol de B). Además, el balance de materia de una sustancia reactiva no tiene la forma sencilla *entrada* = *salida*, sino que debe incluir un término de generación o uno de consumo, o ambos.

Esta sección revisa la terminología de las reacciones y describe los procedimientos para efectuar los cálculos de balance de materia en sistemas reactivos.

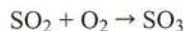
4.6a Estequiometría

La **estequiometría** es la teoría acerca de las proporciones en las cuales se combinan las especies químicas. La **ecuación estequiométrica** de una reacción química indica el número relativo de moléculas o moles de reactivos y productos que participan en la reacción. Por ejemplo, la ecuación estequiométrica

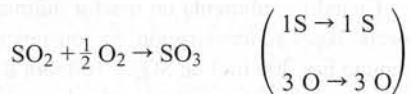


indica que por cada dos moléculas (g-mol, lb-mol) de SO_2 que reaccionan, también reacciona una molécula (g-mol, lb-mol) de O_2 para dar dos moléculas (g-mol, lb-mol) de SO_3 . Los números que anteceden a las fórmulas de cada especie son los coeficientes estequiométricos de los componentes de la reacción.

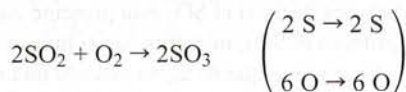
Una ecuación estequiométrica válida debe estar *balanceada*; es decir, el número de átomos de cada especie atómica debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación, ya que los átomos no se crean ni se destruyen en las reacciones químicas. Por ejemplo, la ecuación



no puede ser válida, ya que indica que se producen tres átomos de oxígeno atómico (O) por cada cuatro átomos que entran a la reacción, con la pérdida neta de un átomo, pero

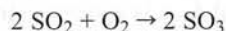


y



sí están balanceadas.

La **relación estequiométrica** de dos especies moleculares que participan en una reacción es la relación entre sus coeficientes estequiométricos en la ecuación balanceada de la reacción. Esta relación puede emplearse como factor de conversión para calcular la cantidad de algún reactivo (o producto) determinado que se consume (o produce), dada una cantidad de otro reactivo o producto que participó en la reacción. Para la reacción



es posible escribir las relaciones estequiométricas

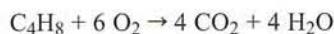
$$\frac{2 \text{ mol SO}_3 \text{ generado,}}{1 \text{ mol O}_2 \text{ consumido}} \quad \frac{2 \text{ lb-mol SO}_2 \text{ consumido}}{2 \text{ lb-mol SO}_3 \text{ generado}}$$

etcétera. Por ejemplo, si sabe que se van a producir 1600 kg/h de SO_3 , puede calcular la cantidad de oxígeno como sigue:

$$\begin{aligned} & \frac{1600 \text{ kg SO}_3 \text{ generado}}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol SO}_3}{80 \text{ kg SO}_3} \right| \left| \frac{1 \text{ kmol O}_2 \text{ consumido}}{2 \text{ kmol SO}_3 \text{ generado}} \right| = 10 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{h}} \\ & \Rightarrow 10 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{h}} \left| \frac{32 \text{ kg O}_2}{1 \text{ kmol O}_2} \right| = 320 \text{ kg O}_2/\text{h} \end{aligned}$$

Resulta práctico incluir los términos “consumido” y “generado” al llevar a cabo conversiones de ese tipo: si sólo escribe $1 \text{ mol O}_2/2 \text{ mol SO}_3$ se podría considerar que esto significa que 2 mol de SO_3 contienen 1 mol de O_2 , lo cual es falso.

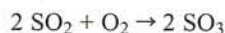
AUTOEVALUACIÓN Considere la reacción



1. ¿Está balanceada la ecuación estequiométrica?
2. ¿Cuál es el coeficiente estequiométrico del CO_2 ?
3. ¿Cuál es la relación estequiométrica de H_2O y O_2 ? (Incluya unidades.)
4. ¿Cuántas lb-mol de O_2 reaccionan para formar 400 lb-mol de CO_2 ? (Use una ecuación dimensional.)
5. Se alimentan 100 mol/min de C_4H_8 al reactor, y 50% reacciona. ¿Cuál es la velocidad de formación de agua?

4.6b Reactivos limitantes y en exceso, fracción de conversión y grado de avance de la reacción

Se dice que dos reactivos, A y B, están presentes en **proporciones estequiométricas** cuando la relación (moles de A presentes)/(moles de B presentes) es igual a la relación estequiométrica obtenida de la ecuación balanceada de la reacción. Para que los reactivos en la reacción



estén presentes en proporción estequiométrica, debe haber 2 mol de SO_2 por cada mol de O_2 (de modo que $n_{\text{SO}_2}/n_{\text{O}_2} = 2:1$) presentes en la alimentación del reactor.

Cuando se alimenta un reactor químico con reactivos en proporciones estequiométricas y la reacción procede hasta su terminación, se consumen todos los reactivos. En la reacción anterior, por ejemplo, si en un inicio hay 200 mol de SO_2 y 100 mol de O_2 y la reacción procede hasta el final, el SO_2 y el O_2 desaparecerían en el mismo instante. De ahí se deduce que si comienza con 100 mol de O_2 y menos de 200 mol de SO_2 (es decir, si el SO_2 está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica), se agotaría primero el SO_2 , mientras que si hubiera más de 200 mol de SO_2 al principio, se agotaría el O_2 .

El reactivo que se agota cuando una reacción procede hasta completarse se llama **reactivo limitante**, y los demás reactivos se llaman **reactivos en exceso**. *Un reactivo es limitante cuando está presente en una proporción menor a la estequiométrica en relación con los demás reactivos.* Si todos los reactivos están presentes en proporciones estequiométricas, entonces no hay ninguno limitante (o todos lo son, dependiendo de cómo se considere el caso).

Suponga que $(n_A)_{\text{alimentación}}$ es el número de moles del reactivo A en exceso presentes en la alimentación a un reactor y que $(n_A)_{\text{esteq.}}$ es el **requerimiento estequiométrico** de A, o la cantidad necesaria para que reaccione en su totalidad con el reactivo limitante. Entonces $(n_A)_{\text{alimentado}} - (n_A)_{\text{esteq.}}$ es la cantidad por la cual A en la alimentación excede a la cantidad necesaria para reaccionar en su totalidad si la reacción se completa. La fracción en exceso de un reactivo es la relación entre el exceso y el requerimiento estequiométrico.

$$\text{Fracción en exceso de A} = \frac{(n_A)_{\text{alimentado}} - (n_A)_{\text{esteq.}}}{(n_A)_{\text{esteq.}}} \quad (4.6-1)$$

El **porcentaje en exceso de A** es la fracción en exceso multiplicada por 100.

Considere, por ejemplo, la hidrogenación de acetileno para formar etano:



y suponga que se alimentan a un reactor 20.0 kmol/h de acetileno y 50.0 kmol/h de hidrógeno. La relación estequiométrica del hidrógeno con el acetileno es 2:1 (la relación entre los coeficientes en la ecuación estequiométrica), y como la relación entre H_2 y C_2H_2 en la alimentación es 2.5:1 (50:20), el hidrógeno se alimenta en una proporción mayor que la estequiométrica respecto del acetileno. En consecuencia, este último es el reactivo limitante. (Convénzase.) Como se requerirían 40.0 kmol H_2 /h para reaccionar por completo con todo el acetileno que se alimenta al reactor, $(n_{\text{H}_2})_{\text{esteq.}} = 40.0$ kmol/h, y por la ecuación 4.6-1,

$$\text{Fracción en exceso de H}_2 = \frac{(50.0 - 40.0)\text{kmol/h}}{40.0 \text{ kmol/h}} = 0.25$$

Se dice que hay 25% en *exceso de hidrógeno* en la alimentación.

Las reacciones químicas no se llevan a cabo de manera instantánea y a menudo proceden con bastante lentitud. En estos casos, no es práctico diseñar un reactor para la conversión total del reactivo limitante; en vez de ello, el efluente del reactor emerge con algo del reactivo limitante que aún queda y por lo general se le somete a un proceso de separación para retirar el reactivo no transformado del producto. El reactivo separado se recircula entonces hacia la entrada del reactor. La **fracción de conversión** de un reactivo es la relación:

$$f = \frac{\text{moles que reaccionaron}}{\text{moles alimentados}} \quad (4.6-2)$$

En consecuencia, la fracción que no reaccionó es $1 - f$. Si se alimentan 100 mol de un reactivo y reaccionan 90 mol, la fracción de conversión es 0.90 (el **porcentaje de conversión** es 90%) y la fracción sin reaccionar es 0.10. Si se alimentan 20 mol/min de un reactivo y el porcentaje de conversión es 80%, entonces reaccionaron $(20)(0.80) = 16$ mol/min y quedaron sin reaccionar $(20)(1 - 0.80) = 4$ mol/min.

Considerando la reacción que analizamos antes, ($\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$), suponga que se carga un reactor por lotes con 20.0 kmol de acetileno, 50.0 kmol de hidrógeno, y 50.0 kmol de etano. Más aún, suponga que transcurrido cierto tiempo han reaccionado 30.0 kmol de hidrógeno. ¿Qué cantidad de cada especie habrá en el reactor en ese instante?

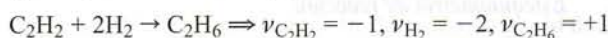
Es evidente que si comienza con 50.0 kmol de H_2 y reaccionan 30.0 kmol, quedan 20.0 kmol H_2 . Además, si 30.0 kmol de H_2 reaccionan, también reaccionan 15.0 kmol de C_2H_2 (¿Por qué?), lo cual deja $(20.0 - 15.0)$ kmol $\text{C}_2\text{H}_2 = 5.0$ kmol C_2H_2 . Por último, los 30.0 kmol de H_2 que reaccionan forman 15.0 kmol de C_2H_6 , los cuales al sumarse a los 50.0 kmol iniciales dan 65.0 kmol C_2H_6 .

De manera más general, si ξ (kmol de H_2) reaccionan, se puede seguir el mismo razonamiento y escribir

$$\begin{aligned}n_{\text{H}_2} &= (n_{\text{H}_2})_0 - \xi \\n_{\text{C}_2\text{H}_2} &= (n_{\text{C}_2\text{H}_2})_0 - \frac{1}{2}\xi \\n_{\text{C}_2\text{H}_6} &= (n_{\text{C}_2\text{H}_6})_0 + \frac{1}{2}\xi\end{aligned}$$

Una vez que se conoce la cantidad de hidrógeno (o acetileno) que reacciona o cuánto etano se forma, se puede determinar ξ de alguna de estas ecuaciones y luego calcular las cantidades de los componentes restantes mediante las otras dos ecuaciones.

A continuación podemos generalizar este resultado para cualquier reacción química. Para empezar, definiremos la cantidad v_i como el coeficiente estequiométrico de la i -ésima especie en una reacción química, haciéndolo negativo para los reactivos y positivo para los productos. Por ejemplo,

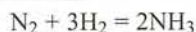


Entonces, si n_{i0} (o $\dot{n}_{i0}$) son los moles (proceso intermitente o por lotes) o la velocidad de flujo molar (proceso continuo) de la especie i en la alimentación a un proceso en estado estacionario intermitente o continuo,

$$n_i = n_{i0} + v_i \xi \quad \text{o bien,} \quad \dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + v_i \dot{\xi} \quad (4.6-3)$$

(Verifique que esta expresión dé las fórmulas que aparecen antes para la reacción del acetileno.) La cantidad ξ (o $\dot{\xi}$), que tiene las mismas unidades que n (o $\dot{n}$), se llama **grado de avance de la reacción**. Si conoce las cantidades alimentadas (n_{i0} para todas las i) y también conoce cualquiera de los valores n_i , es posible calcular ξ aplicando la ecuación 4.6-3 al componente para el cual se conoce n_i . A continuación puede calcular los valores n_i restantes aplicando la ecuación 4.6-3 a las otras especies y sustituyendo los valores conocidos de ξ .

Por ejemplo, considere la reacción de formación del amoníaco:

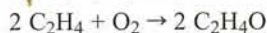


Suponga que la alimentación a un reactor continuo consta de 100 mol/s de nitrógeno, 300 mol/s de hidrógeno y 1 mol/s de argón (un gas inerte). Por la ecuación 4.6-3 es posible escribir las velocidades de flujo de salida del reactor

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{N}_2} &= 100 \text{ mol/s} - \dot{\xi} \\ \dot{n}_{\text{H}_2} &= 300 \text{ mol/s} - 3\dot{\xi} \\ \dot{n}_{\text{NH}_3} &= 2\dot{\xi} \\ \dot{n}_{\text{A}} &= 1 \text{ mol/s}\end{aligned}$$

Si conoce la velocidad de flujo de salida de cualquier componente o la fracción de conversión del nitrógeno o del hidrógeno, puede calcular $\dot{\xi}$ y después las otras dos velocidades de flujo de salida desconocidas. Inténtelo: para una fracción de conversión de 0.60, calcule la velocidad de flujo de salida del hidrógeno, el grado de avance de la reacción, y las velocidades de flujo de salida del nitrógeno y el amoníaco. El último de estos valores debe ser 120 mol/s.

AUTOEVALUACIÓN La oxidación del etileno para producir óxido de etileno ocurre según la ecuación



La alimentación al reactor contiene 100 kmol de C_2H_4 y 100 kmol de O_2 .

1. ¿Cuál es el reactivo limitante?
2. ¿Cuál es el porcentaje en exceso del otro reactivo?
3. Si la reacción procede hasta completarse, ¿cuánto quedará del reactivo en exceso, cuánto C_2H_4O se formará y cuál es el grado de avance de la reacción?
4. Si la reacción procede hasta un punto donde la fracción de conversión del reactivo limitante es 50%, ¿cuánto quedará al final de cada reactivo y producto, y cuál es el grado de avance de la reacción?
5. Si la reacción procede hasta un punto donde quedan 60 kmol de O_2 , ¿cuál es la fracción de conversión de C_2H_4 ? ¿Y la del O_2 ? ¿Y el grado de avance de la reacción?

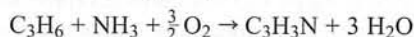
EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Se lleva a cabo una sola reacción química $A \rightarrow 2B$, en un reactor intermitente, con cantidades iniciales conocidas de A y B. Piense en todas las variables de proceso que podrían modificarse según el grado de avance de la reacción; después sugiera un método por medio del cual se podrían medir estas variables en un experimento para determinar el grado de avance de la reacción contra el tiempo. Por ejemplo, el índice de refracción de la mezcla de reacción podría variar con la composición de la mezcla; entonces, el experimento consistiría en hacer pasar un haz de luz a través del recipiente de reacción y medir el ángulo de refracción en función del tiempo.

EJEMPLO 4.6-1

Estequiometría de reacción

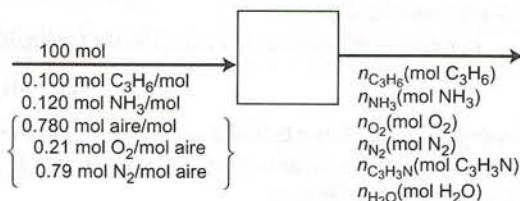
La reacción del propileno con amoníaco y oxígeno produce acrilonitrilo:



La alimentación contiene 10.0 mol% de propileno, 12.0% de amoníaco y 78.0% de aire. Se logra una fracción de conversión de 30.0% del reactivo limitante. Tomando 100 mol de alimentación como base, determine cuál es el reactivo limitante, el porcentaje en exceso de los demás reactivos y las cantidades molares de todos los constituyentes gaseosos producidos en una conversión de 30% del reactivo limitante.

SOLUCIÓN

Base: alimentación de 100 mol



La alimentación al reactor contiene

$$(n_{C_3H_6})_0 = 10.0 \text{ mol}$$

$$(n_{NH_3})_0 = 12.0 \text{ mol}$$

$$(n_{O_2})_0 = \frac{78.0 \text{ mol aire}}{\text{mol aire}} \left| \frac{0.210 \text{ mol } O_2}{\text{mol aire}} \right. = 16.4 \text{ mol}$$

$$\left. \begin{aligned} (n_{NH_3}/n_{C_3H_6})_0 &= 12.0/10.0 = 1.20 \\ (n_{NH_3}/n_{C_3H_6})_{\text{esteq}} &= 1/1 = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{NH}_3 \text{ en exceso } (1.20 > 1)$$

$$\left. \begin{aligned} (n_{O_2}/n_{C_3H_6})_0 &= 16.4/10.0 = 1.64 \\ (n_{O_2}/n_{C_3H_6})_{\text{esteq}} &= 1.5/1 = 1.5 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{O}_2 \text{ en exceso } (1.64 > 1.5)$$

Como el propileno se alimenta en una proporción menor que la estequiométrica en relación con los otros dos reactivos, *el propileno es el reactivo limitante*.

Para determinar el porcentaje en exceso de amoníaco y oxígeno es necesario determinar primero las cantidades estequiométricas de estos reactivos correspondientes a la cantidad de propileno en la alimentación (10 mol) y después aplicar la ecuación 4.6-1.

$$(n_{\text{NH}_3})_{\text{esteq}} = \frac{10.0 \text{ mol C}_3\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6} \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6} = 10.0 \text{ mol NH}_3$$

$$(n_{\text{O}_2})_{\text{esteq}} = \frac{10.0 \text{ mol C}_3\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6} \times \frac{1.5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6} = 15.0 \text{ mol O}_2$$

$$(\% \text{ exceso})_{\text{NH}_3} = \frac{(n_{\text{NH}_3})_0 - (n_{\text{NH}_3})_{\text{esteq}}}{(n_{\text{NH}_3})_{\text{esteq}}} \times 100\% = \frac{(12.0 - 10.0)}{10.0} \times 100\% = \boxed{20\% \text{ en exceso de NH}_3}$$

$$(\% \text{ en exceso})_{\text{O}_2} = \frac{(16.4 - 15.0)}{15.0} \times 100\% = \boxed{9.3\% \text{ en exceso de O}_2}$$

Si la fracción de conversión del C_3H_6 es de 30%, entonces

$$(n_{\text{C}_3\text{H}_6})_{\text{salida}} = 0.700(n_{\text{C}_3\text{H}_6})_0 = \boxed{7.0 \text{ mol C}_3\text{H}_6}$$

Pero por la ecuación 4.6-3, $n_{\text{C}_3\text{H}_6} = 10.0 \text{ mol C}_3\text{H}_6 - \xi$. Por tanto, el grado de avance de la reacción es $\xi = 3.0 \text{ mol}$. En consecuencia, también, según la ecuación 4.6-3,

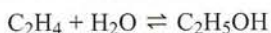
$n_{\text{NH}_3} = 12.0 \text{ mol NH}_3 - \xi$	$=$	9.0 mol NH_3
$n_{\text{O}_2} = 16.4 \text{ mol O}_2 - 1.5 \xi$	$=$	11.9 mol O_2
$n_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}} = \xi$	$=$	$3.00 \text{ mol C}_3\text{H}_3\text{N}$
$n_{\text{N}_2} = (n_{\text{N}_2})_0$	$=$	61.6 mol N_2
$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \xi$	$=$	$9.0 \text{ mol H}_2\text{O}$

4.6c Equilibrio químico

Dos aspectos fundamentales de la ingeniería de las reacciones químicas consisten en determinar, dado un conjunto de especies reactivas y condiciones de reacción, (a) cuál será la composición final (en el equilibrio) de la mezcla de reacción, y (b) cuánto tardará el sistema en alcanzar un estado específico justo antes del equilibrio. La **termodinámica del equilibrio químico** se ocupa del primer aspecto y la **cinética química** del segundo.

Algunas reacciones son esencialmente **irreversibles**; es decir, la reacción se lleva a cabo en un solo sentido (de los reactivos hacia los productos) y al final la concentración del reactivo limitante se acerca a cero (aunque "al final" podría significar segundos para algunas reacciones y años para otras). Por consiguiente, la composición en el equilibrio de una reacción de este tipo es la composición que corresponde al consumo total del reactivo limitante.

Otras reacciones (o las anteriores en diferentes condiciones) son **reversibles**; los reactivos forman productos y éstos sufren la transformación inversa para volver a formar los reactivos. Por ejemplo, considere la reacción en la cual el etileno se *hidroliza* a etanol:

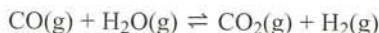


Si comienza con etileno y agua se produce la reacción hacia la derecha; entonces, una vez que está presente el etanol, se inicia la reacción inversa. Conforme disminuyen las concentraciones de C_2H_4 y H_2O , también se reduce la velocidad de la reacción hacia la derecha, y al aumentar la concentración de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, también se incrementa la velocidad de la reacción inversa. Llega un momento en el cual la velocidad de la reacción hacia la derecha es igual a la velocidad de la reacción hacia la izquierda. En este punto ya no se producen cambios de composición y la mezcla de reacción alcanza el equilibrio químico.

El estudio completo de las relaciones que pueden usarse para determinar las composiciones en el equilibrio de las mezclas de reacción está fuera del alcance de este texto; sin embargo, en este momento ya cuenta con suficientes conocimientos para poder calcular las composiciones en equilibrio si le proporcionan las relaciones necesarias. El siguiente ejemplo ilustra un cálculo de este tipo.

EJEMPLO 4.6-2**Cálculo de una composición en equilibrio**

Si la reacción de desplazamiento agua-gas,



procede hasta el equilibrio a la temperatura $T(\text{K})$, las fracciones molares de las cuatro especies reactivas satisfacen la relación:

$$\frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = K(T)$$

donde $K(T)$ es la **constante de equilibrio** de la reacción. A $T = 1105 \text{ K}$, $K = 1.00$.

Suponga que la alimentación a cierto reactor contiene 1.00 mol de CO, 2.00 mol de H_2O y nada de CO_2 ni H_2 , y la mezcla de reacción alcanza el equilibrio a 1105 K. Calcule la composición en equilibrio y la fracción de conversión del reactivo limitante.

SOLUCIÓN

La estrategia consiste en expresar todas las fracciones molares en términos de una sola variable (ξ_e , el grado de avance de la reacción en equilibrio), sustituir en la relación de equilibrio, despejar ξ_e , y sustituir de nuevo para calcular las fracciones molares de cualquier otra cantidad que se desee.

Según la ecuación 4.6-3,

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 1.00 \text{ mol} - \xi_e \text{ (número de gramos-mol de CO presentes en el equilibrio)} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= 2.00 \text{ mol} - \xi_e \\ n_{\text{CO}_2} &= \xi_e \\ n_{\text{H}_2} &= \xi_e \\ \hline n_{\text{total}} &= 3.00 \text{ mol} \end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned} y_{\text{CO}} &= (1.00 \text{ mol} - \xi_e) / 3.00 \text{ mol} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} &= (2.00 \text{ mol} - \xi_e) / 3.00 \text{ mol} \\ y_{\text{CO}_2} &= \xi_e / 3.00 \text{ mol} \\ y_{\text{H}_2} &= \xi_e / 3.00 \text{ mol} \end{aligned}$$

Sustituyendo estas expresiones en la relación en el equilibrio (con $K = 1.00$) se obtiene

$$\frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\xi_e^2}{(1.00 \text{ mol} - \xi_e)(2.00 \text{ mol} - \xi_e)} = 1.00$$

Esto puede reescribirse como una ecuación cuadrática estándar (*verifíquelo*) y resolverse para obtener $\xi_e = 0.667 \text{ mol}$. A su vez, esta cantidad puede sustituirse de nuevo en la expresión de y_i para obtener

$$y_{\text{CO}} = 0.111, \quad y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.444, \quad y_{\text{CO}_2} = 0.222, \quad y_{\text{H}_2} = 0.222$$

En este caso el reactivo limitante es el CO (*verifíquelo*). En el equilibrio

$$n_{\text{CO}} = (1.00 - 0.667) \text{ mol} = 0.333 \text{ mol}$$

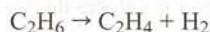
En consecuencia, la fracción de conversión del CO en equilibrio es

$$f_{\text{CO}} = (1.00 - 0.333) \text{ mol CO que reaccionaron} / (1.00 \text{ mol CO alimentados}) = \boxed{0.667}$$

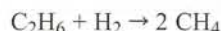
4.6d Reacciones múltiples, rendimiento y selectividad

En la mayoría de los procesos químicos, los reactivos se ponen en contacto para generar determinado producto en una sola reacción. Por desgracia, los reactivos casi siempre se combinan en más de una forma y el producto, una vez formado, puede reaccionar para dar algo menos deseable. Estas reacciones secundarias ocasionan pérdidas económicas, pues se obtiene menor cantidad del producto deseado a partir de una cantidad determinada de materia prima, o es necesario alimentar mayor cantidad de dicha materia al reactor para obtener un rendimiento específico de producto.

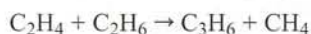
Por ejemplo, el etileno puede producirse por deshidrogenación del etano:



Una vez que se produce algo de hidrógeno, éste puede reaccionar con el etano y producir metano:



Más aún, el etileno puede reaccionar con el etano formando propileno y metano:



Como la finalidad del proceso es obtener etileno, sólo la primera de estas reacciones es deseable; la segunda consume el reactivo sin dar el producto requerido y la tercera consume tanto el reactivo como el producto deseado. El ingeniero que diseñe el reactor y especifique las condiciones de operación del mismo debe considerar no sólo cómo maximizar la generación del producto deseado (C_2H_4), sino cómo minimizar la producción de los subproductos indeseables (CH_4 , C_3H_6).

Los términos **rendimiento** y **selectividad** se usan para describir en qué grado predomina la reacción deseada sobre las reacciones secundarias indeseables.

$$\text{Rendimiento:} \quad \frac{\text{moles formados del producto deseado}}{\text{moles que se hubieran formado si no existieran reacciones secundarias y todo el reactivo limitante reaccionara}} \quad (4.6-4)$$

$$\text{Selectividad:} \quad \frac{\text{moles formados del producto deseado}}{\text{moles formados del producto indeseable}} \quad (4.6-5)$$

El rendimiento definido por la ecuación 4.6-4 siempre es una fracción. También puede expresarse como porcentaje multiplicando por 100%. Si A es el producto deseado y B el indeseable, se hace referencia a la *selectividad de A en relación con B*. Los valores altos de rendimiento y selectividad significan que se logró suprimir las reacciones secundarias indeseables en relación con la reacción deseada.

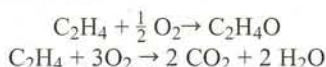
Además de ser definido por la ecuación 4.6-4, el rendimiento también suele definirse como los moles del producto deseado divididos entre los moles de reactivo alimentado o los moles de reactivo consumido en el reactor. Para composiciones dadas de la alimentación y el producto, los rendimientos definidos de estas tres maneras pueden tener valores distintos por completo, de modo que al encontrar una referencia sobre algún rendimiento es importante estar consciente de la definición del mismo.

El concepto de grado de avance de la reacción puede ampliarse a reacciones múltiples, sólo que en este caso, cada reacción independiente tiene su propio grado de avance. Cuando se lleva a cabo un conjunto de reacciones en un reactor intermitente o por lotes o en uno continuo en estado estacionario y ν_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la sustancia i en la reacción j (negativo para los reactivos y positivo para los productos), se puede escribir

$$n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \quad (4.6-6)$$

Para una sola reacción, esta expresión se reduce a la ecuación 4.6-3.

Por ejemplo, considere el par de reacciones en las cuales el etileno se oxida ya sea a óxido de etileno (deseable) o a dióxido de carbono (indeseable):



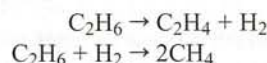
Los moles (o las velocidades de flujo molar) de cada una de las cinco especies que participan en estas reacciones se pueden expresar en términos de los valores de la alimentación y del grado de avance de la reacción mediante la ecuación 4.6-6:

$$\begin{aligned}(n_{\text{C}_2\text{H}_4})_{\text{salida}} &= (n_{\text{C}_2\text{H}_4})_0 - \xi_1 - \xi_2 \\(n_{\text{O}_2})_{\text{salida}} &= (n_{\text{O}_2})_0 - 0.5\xi_1 - 3\xi_2 \\(n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}})_{\text{salida}} &= (n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}})_0 + \xi_1 \\(n_{\text{CO}_2})_{\text{salida}} &= (n_{\text{CO}_2})_0 + 2\xi_2 \\(n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{salida}} &= (n_{\text{H}_2\text{O}})_0 + 2\xi_2\end{aligned}$$

Si se conocen los valores de dos cantidades cualesquiera de la salida, será posible determinar los valores ξ_1 y ξ_2 a partir de las dos ecuaciones correspondientes, y calcular después las cantidades restantes utilizando las otras tres ecuaciones. El siguiente ejemplo ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 4.6-3**Rendimiento y selectividad de un reactor de deshidrogenación**

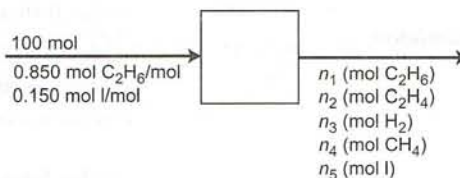
Las reacciones



se llevan a cabo en un reactor continuo en estado estacionario. La alimentación contiene 85.0 mol% de etano (C_2H_6) y el balance son productos inertes (I). La fracción de conversión del etano es 0.501, y el rendimiento fraccionario de etileno es 0.471. Calcule la composición molar del gas producido y la selectividad del etileno para la producción de metano.

SOLUCIÓN

Base: 100 mol de alimentación



Por la ecuación 4.6-6, las cantidades de componente en las salidas en términos de grado de avance de la reacción son las siguientes:

$$\begin{aligned}n_1 (\text{mol C}_2\text{H}_6) &= 85.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_2 (\text{mol C}_2\text{H}_4) &= \xi_1 \\ n_3 (\text{mol H}_2) &= \xi_1 - \xi_2 \\ n_4 (\text{mol CH}_4) &= 2\xi_2 \\ n_5 (\text{mol I}) &= 15.0 \text{ mol I}\end{aligned}$$

Conversión del etano

Si la fracción de conversión del etano es 0.501, la fracción *sin* convertir (y por tanto la que sale del reactor) debe ser $(1 - 0.501)$.

$$\begin{aligned}n_1 &= \frac{(1 - 0.501) \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ sin reaccionar}}{\text{mol C}_2\text{H}_6 \text{ alimentado}} \times 85.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ alimentados} \\ &= 42.4 \text{ mol C}_2\text{H}_6 = 85.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6 - \xi_1 - \xi_2\end{aligned}$$

Rendimiento del etileno

$$\text{Cantidad máxima posible formada de etileno} = \frac{85.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ alimentado}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 85.0 \text{ mol}$$

$$\Downarrow \\ n_2 = 0.471(85.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6) = 40.0 \text{ mol C}_2\text{H}_4 = \xi_1$$

Sustituyendo 40.0 mol por ξ_1 en la ecuación 1, se obtiene $\xi_2 = 2.6$ mol. Entonces

$$\begin{aligned} n_3 &= \xi_1 - \xi_2 = 37.4 \text{ mol H}_2 \\ n_4 &= 2\xi_2 = 5.2 \text{ mol CH}_4 \\ n_5 &= 15.0 \text{ mol I} \\ n_{\text{total}} &= (42.4 + 40.0 + 37.4 + 5.2 + 15.0) \text{ mol} = 140.0 \text{ mol} \end{aligned}$$

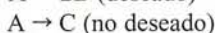
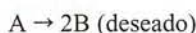
Producto:

30.3% C ₂ H ₆ ,	28.6% C ₂ H ₄ ,	26.7% H ₂ ,	3.7% CH ₄ ,	10.7% I
---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------	------------------------	---------

$$\text{selectividad} = (40.0 \text{ mol C}_2\text{H}_4) / (5.2 \text{ mol CH}_4)$$

$$= 7.7 \frac{\text{mol C}_2\text{H}_4}{\text{mol CH}_4}$$

AUTOEVALUACIÓN Considere el siguiente par de reacciones:



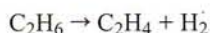
Suponga que se alimentan 100 mol de A en un reactor intermitente y el producto final contiene 10 mol de A, 160 mol de B y 10 mol de C. Calcule:

1. La fracción de conversión de A.
2. El porcentaje de rendimiento de B.
3. La selectividad de B en relación con C.
4. Los grados de avance de la primera y de la segunda reacciones.

4.7 BALANCES DE PROCESOS REACTIVOS

4.7a Balances de especies atómicas y moleculares

La figura 4.7-1 es el diagrama de flujo de la deshidrogenación de etano en un reactor continuo en estado estacionario. La reacción es



Se alimentan al reactor 100 kmol/min de etano. La velocidad de flujo molar de H₂ en la corriente de producto es 40 kmol/min.

Sería posible escribir varios balances distintos para este proceso, incluyendo los balances de masa total, C₂H₆, C₂H₄ y H₂. De ellos, sólo el primero tiene la forma simple *entrada = salida*: como las tres especies dadas participan en la reacción, la ecuación de balance para cada una debe incluir un término de generación (de C₂H₄ y H₂) o un término de consumo (de C₂H₆).

Sin embargo, observe que también es posible escribir ecuaciones de balance para el hidrógeno atómico y el carbono atómico, sin importar la especie molecular de la cual formen parte los átomos de carbono e hidrógeno. Los balances de las especies atómicas *pueden* escribirse como *entrada = salida*, ya que los átomos no se crean (generación = 0) ni se destruyen (consumo = 0) en una reacción química.

Antes de ilustrar estos balances, aclaremos una ambigüedad. Hablar de un balance de hidrógeno podría significar dos cosas totalmente distintas: el balance del hidrógeno molecular (H₂), el cual existe como especie independiente, o el balance del hidrógeno total (H), enlazado y no enlazado. Por tanto, en adelante emplearemos los términos **balance de hidrógeno molecular** y **balance de hidrógeno atómico** para representar a cada tipo.

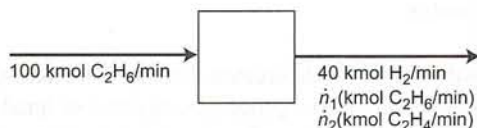


Figura 4.7-1 Deshidrogenación del etano.

Los siguientes son algunos balances que es posible escribir para el proceso de la figura 4.7-1. (Recuerde que la ecuación general de balance para un proceso en estado estacionario es entrada + generación = salida + consumo.)

Balance de H_2 molecular: generación = salida

$$\text{Gen}_{H_2} \left(\frac{\text{mol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}} \right) = 40 \text{ mol } H_2 / \text{min}$$

Balance de C_2H_6 : entrada = salida + consumo

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} = \dot{n}_1 \left(\frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \right) + \text{Cons}_{C_2H_6} \left(\frac{\text{mol } C_2H_6 \text{ consumido}}{\text{min}} \right)$$

Balance de C_2H_4 : generación = salida

$$\text{Gen}_{C_2H_4} \left(\frac{\text{mol } C_2H_4 \text{ generado}}{\text{min}} \right) = \dot{n}_2 \left(\frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}} \right)$$

Balance de C atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 2 \text{ mol C} \\ 1 \text{ mol } C_2H_6 \end{array} \right| = \dot{n}_1 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 2 \text{ mol C} \\ 1 \text{ mol } C_2H_6 \end{array} \right| + \dot{n}_2 \frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 2 \text{ mol C} \\ 1 \text{ mol } C_2H_4 \end{array} \right|$$

$$\Downarrow$$

$$100 \text{ mol C/min} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2$$

Balance de H atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 6 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol } C_2H_6 \end{array} \right| = \frac{40 \text{ mol } H_2}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 2 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol } H_2 \end{array} \right|$$

$$+ \dot{n}_1 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 6 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol } C_2H_6 \end{array} \right| + \dot{n}_2 \frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}} \left| \begin{array}{l} 4 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol } C_2H_4 \end{array} \right|$$

$$\Downarrow$$

$$600 \text{ mol H/min} = 80 \text{ mol H/min} + 6\dot{n}_1 + 4\dot{n}_2$$

Se podrían despejar $\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$ en forma directa a partir de los dos balances atómicos o usando los balances de las tres especies moleculares junto con la ecuación estequiométrica para la reacción.

En general, los sistemas que implican reacciones químicas pueden analizarse usando (a) balances de las especies moleculares (método que se usa siempre en sistemas no reactivos), (b) balances de especies atómicas y (c) grados de avance de la reacción. Cada método conduce a los mismos resultados, pero cualquiera puede ser el más conveniente para un cálculo determinado, de manera que es recomendable familiarizarse con los tres.

Para llevar a cabo el análisis de grados de libertad en sistemas reactivos, primero es necesario comprender los conceptos de *ecuaciones*, *especies* y *reacciones químicas independientes*. En la siguiente sección explicamos estos conceptos y a continuación se esbozan e ilustran los tres métodos para efectuar los cálculos de balances en sistemas reactivos.

4.7b Ecuaciones, especies y reacciones independientes

Al describir el análisis de grados de libertad en la sección 4.3d, se mencionó que el número máximo de balances de materia que es posible escribir para un proceso no reactivo es igual al número de *especies independientes* incluidas en el proceso. Es el momento de examinar más de cerca lo que esto significa y de ver cómo extender el análisis a los procesos reactivos.

Un concepto fundamental es el de las *ecuaciones independientes*. Las ecuaciones algebraicas son independientes cuando no se puede obtener ninguna de ellas sumando o restando múltiplos de cualquiera de las otras. Por ejemplo, las ecuaciones

$$\begin{aligned} [1] \quad & x + 2y = 4 \\ [2] \quad & 3x + 6y = 12 \end{aligned}$$

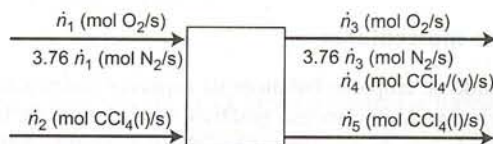
no son independientes porque $[2] = 3 \times [1]$. De hecho, son en realidad la misma ecuación. (Convénzase observando lo que ocurre al intentar despejar x y y en ambas ecuaciones.) De igual manera, las ecuaciones

$$\begin{aligned} [1] \quad & x + 2y = 4 \\ [2] \quad & 2x - z = 2 \\ [3] \quad & 4y + z = 6 \end{aligned}$$

no son independientes porque $[3] = 2 \times [1] - [2]$. (Compruébelo.)

Cuando dos especies moleculares guardan la misma proporción entre sí siempre que aparecen en un proceso y esta proporción se incorpora al marcar el diagrama de flujo, los balances de esas especies no serán ecuaciones independientes. En forma similar, si dos especies atómicas se encuentran en la misma proporción siempre que aparecen en un proceso, los balances de esas especies no serán ecuaciones independientes.

Por ejemplo, considere un proceso en el cual se vaporiza una corriente de tetracloruro de carbono líquido con una corriente de aire.

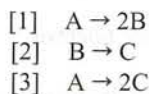


Como se indica que el nitrógeno y el oxígeno guardan la misma proporción siempre que aparecen en el diagrama de flujo (3.76 mol de N_2 /mol de O_2) no es posible contarlas como dos especies independientes y, por tanto, sólo se pueden contar dos balances independientes de especies moleculares en el análisis de grados de libertad —uno para el O_2 o el N_2 y otro para el CCl_4 . (Intente escribir balances separados para el O_2 y el N_2 y vea qué obtiene.)

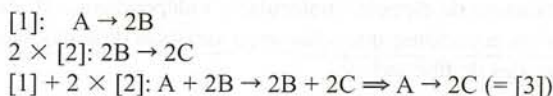
De igual manera, el nitrógeno atómico (N) y el oxígeno atómico (O) siempre guardan la misma proporción entre sí en el proceso (de nuevo, 3.76:1) lo mismo que el cloro atómico y el carbono atómico (4 mol de Cl/1 mol C). En consecuencia, aunque participan cuatro especies atómicas en este proceso, sólo es posible contar dos balances de especies atómicas independientes en el análisis de grados de libertad —uno para el O o el N y el otro para el C o el Cl. (De nuevo, verifique que los balances de O y N dan la misma ecuación, lo mismo que los balances de C y Cl.)

Por último, al utilizar balances de especies moleculares o grados de avance de la reacción para analizar un sistema reactivo, el análisis de grados de libertad debe dar cuenta del número de reacciones químicas independientes entre las especies que entran y salen del sistema. *Las reacciones químicas son independientes cuando la ecuación estequiométrica de cualquiera de ellas no puede obtenerse sumando y restando múltiplos de las ecuaciones estequiométricas de las demás.*

Por ejemplo, considere las reacciones



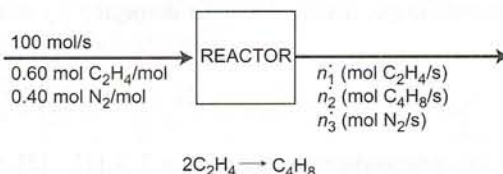
Estas tres reacciones no son independientes, ya que $[3] = [1] + 2 \times [2]$.



Sin embargo, un par cualquiera de estas reacciones es independiente. (Deben serlo, pues cada una incluye por lo menos una especie que no aparece en la otra.)

AUTOEVALUACIÓN

1. Se alimenta una mezcla de etileno y nitrógeno a un reactor donde parte del etileno se dimeriza a buteno.



- ¿Cuántas especies moleculares independientes participan en el proceso? ¿Cuántas especies atómicas independientes participan? Compruebe esto último escribiendo los balances de C, H y N.
2. Escriba las ecuaciones estequiométricas para la combustión de metano con oxígeno para formar (a) CO_2 y H_2O , y (b) CO y H_2O ; y para la combustión de etano con oxígeno para formar (c) CO_2 y H_2O , y (d) CO y H_2O . Después compruebe que sólo tres de estas cuatro reacciones son independientes.

4.7c Balances de especies moleculares

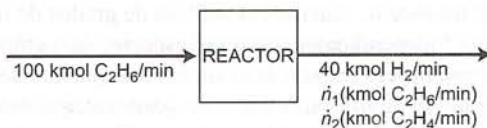
Cuando se emplean balances de especies moleculares para determinar las variables desconocidas de las corrientes de un proceso reactivo, los balances de las especies reactivas deben contener términos de generación y/o de consumo. El análisis de grados de libertad es el siguiente:

Número de variables desconocidas marcadas

- + Número de reacciones químicas independientes (como se definen en la sección 4.7b)
- Número de balances de especies moleculares independientes (como se definen en la sección 4.7b)
- Número de otras ecuaciones que relacionan variables desconocidas
- = Número de grados de libertad

Una vez que se calcula el término de generación o de consumo para una especie en una reacción dada, es posible determinar en forma directa los términos de generación y consumo de las demás especies en dicha reacción mediante la ecuación estequiométrica. (Pronto ilustraremos esta determinación.) Por tanto, se debe especificar o calcular un término de generación o consumo por cada reacción independiente, de ahí que cada reacción agregue un grado de libertad al sistema.

Emplearemos la deshidrogenación del etano (figura 4.7-1) para ilustrar los procedimientos necesarios. Presentamos de nuevo aquí el diagrama de flujo para facilitar su consulta.



Análisis de grados de libertad

- 2 variables desconocidas marcadas (n_1 , n_2)
- + 1 reacción química independiente
- 3 balances de especies moleculares independientes (C_2H_6 , C_2H_4 y H_2)
- 0 otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas
- = 0 grados de libertad

El balance de hidrógeno se usará para determinar la velocidad de generación de hidrógeno, y la velocidad de flujo de salida del etano y el etileno se calculará a partir de los balances de esas especies. Observe cómo se determinan en forma directa los términos de generación del etileno y consumo del etano a partir del término de generación de hidrógeno.

Balance de H_2 : generación = salida

$$\text{Gen}_{H_2} \left(\frac{\text{kmol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}} \right) = 40 \text{ kmol } H_2 / \text{min}$$

Balance de C_2H_6 : entrada = salida + consumo

$$100 \frac{\text{kmol } C_2H_6}{\text{min}} = \dot{n}_1 \left(\frac{\text{kmol } C_2H_6}{\text{min}} \right) + \frac{40 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ kmol } C_2H_6 \text{ consumido}}{1 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}} \Rightarrow \boxed{\dot{n}_1 = 60 \text{ kmol } C_2H_6 / \text{min}}$$

Balance de C_2H_4 : generación = salida

$$\frac{40 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ kmol } C_2H_4 \text{ generado}}{1 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}} = \dot{n}_2 \left(\frac{\text{kmol } C_2H_4}{\text{min}} \right) \Rightarrow \boxed{\dot{n}_2 = 40 \text{ kmol } C_2H_4 / \text{min}}$$

4.7d Balances de especies atómicas

Todos los balances de especies atómicas (C, H, O, etcétera) toman la forma de “entrada = salida”, ya que no se generan ni se consumen especies atómicas en las reacciones (a diferencia de las reacciones nucleares). El número de grados de libertad se determina en forma directa restando las ecuaciones que contienen a las incógnitas marcadas: las reacciones no aportan grados adicionales de libertad.

Número de variables marcadas desconocidas

- Número de balances de especies atómicas independientes (como se definen en la sección 4.7b)
 - Número de balances moleculares de especies independientes no reactivas
 - Número de otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas
- = Número de grados de libertad

En el proceso de deshidrogenación del etano se determinarán las dos velocidades de flujo desconocidas a partir de los balances para carbono atómico e hidrógeno atómico.

Análisis de grados de libertad

- 2 variables desconocidas marcadas
 - 2 balances de especies atómicas independientes (C y H)
 - 0 balances moleculares de especies no reactivas independientes
 - 0 otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas
-
- = 0 grados de libertad

Balance de C: entrada = salida

$$\begin{array}{c|c} 100 \text{ kmol } C_2H_6 & 2 \text{ kmol C} \\ \hline \text{min} & 1 \text{ kmol } C_2H_6 \end{array} = \frac{\dot{n}_1 (\text{kmol } C_2H_6)}{(\text{min})} \left| \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol } C_2H_6} + \frac{\dot{n}_2 (\text{kmol } C_2H_4)}{(\text{min})} \left| \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol } C_2H_4} \right. \right.$$

↓

$$100 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 \quad (1)$$

Balance de H: entrada = salida

$$\begin{array}{c|c} 100 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 & 6 \text{ kmol H} \\ \hline \text{min} & 1 \text{ kmol C}_2\text{H}_6 \end{array} = \begin{array}{c|c} 40 \text{ kmol H}_2 & 2 \text{ kmol H} \\ \hline \text{min} & 1 \text{ kmol H}_2 \end{array}$$

$$+ \frac{\dot{n}_1 (\text{kmol C}_2\text{H}_6)}{(\text{min})} \left| \frac{6 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_6} \right. + \frac{\dot{n}_2 (\text{kmol C}_2\text{H}_4)}{(\text{min})} \left| \frac{4 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_4} \right.$$

$$\Downarrow$$

$$600 \text{ mol H/min} = 80 \text{ mol H/min} + 6\dot{n}_1 + 4\dot{n}_2 \quad (2)$$

Al resolver las ecuaciones (1) y (2) de manera simultánea se obtienen las mismas soluciones que con los balances de especies atómicas:

$$\dot{n}_1 = 60 \text{ kmol C}_2\text{H}_6/\text{min}$$

$$\dot{n}_2 = 40 \text{ kmol C}_2\text{H}_4/\text{min}$$

4.7e Grado de avance de la reacción

Una tercera forma para determinar las velocidades de flujo molar desconocidas en un proceso reactivo consiste en escribir expresiones para la velocidad de flujo de cada especie de producto (o cantidad molar) en términos de grados de avance de la reacción usando la ecuación 4.6-3 (o la ecuación 4.6-6 para reacciones múltiples), sustituir las velocidades de flujo conocidas de la alimentación y el producto, y despejar el grado de avance de la reacción y las velocidades de flujo de las especies reactivas restantes. El análisis de grados de libertad es el siguiente:

$$\begin{array}{l} \text{Número de variables desconocidas marcadas} \\ + \text{Número de reacciones independientes (un grado de avance de la reacción para cada una)} \\ - \text{Número de especies reactivas independientes (una ecuación para cada especie en términos del grado de avance de la reacción)} \\ - \text{Número de especies no reactivas independientes (una ecuación de balance para cada una)} \\ - \text{Número de otras ecuaciones que relacionan a las variables desconocidas} \\ \hline = \text{Número de grados de libertad} \end{array}$$

En el proceso de deshidrogenación (consulte de nuevo el diagrama de flujo), $GL = 2$ variables desconocidas ($\dot{n}_1, \dot{n}_2$) + 1 reacción independiente – 3 especies reactivas independientes ($\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{H}_2$) = 0. Para el mismo proceso, la ecuación 4.6-2 ($\dot{n}_1 = \dot{n}_{i0} + \nu_i \xi$) para las tres especies del proceso se transforma en

$$\text{H}_2(\nu = 1): 40 \text{ kmol H}_2/\text{min} = \xi \Rightarrow \xi = 40 \text{ kmol/min}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6(\nu = -1): \dot{n}_1 = 100 \text{ kmol C}_2\text{H}_6/\text{min} - \xi \xrightarrow{\xi = 40 \text{ kmol/min}} \boxed{\dot{n}_1 = 60 \text{ kmol C}_2\text{H}_6/\text{min}}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4(\nu = 1): \dot{n}_2 = \xi \xrightarrow{\xi = 40 \text{ kmol/min}} \boxed{\dot{n}_2 = 40 \text{ kmol C}_2\text{H}_4/\text{min}}$$

Dado que los tres métodos para efectuar balances de materia en sistemas reactivos —balances de especies moleculares y de especies atómicas, y grados de avance de la reacción— por necesidad dan los mismos resultados, la pregunta es cuál usar en un proceso determinado. No hay reglas infalibles para ello, pero sugerimos los siguientes lineamientos:

- En general, los balances de especies atómicas conducen al procedimiento más directo para obtener una solución, en especial cuando se lleva a cabo más de una reacción.
- Los grados de avance de la reacción son convenientes para problemas de equilibrio químico y cuando se utilizará software para resolver las ecuaciones.

- *Los balances de especies moleculares requieren cálculos más complejos que los otros dos métodos y sólo deben emplearse para sistemas simples que incluyan una sola reacción.*

El siguiente ejemplo ilustra los tres métodos aplicados a un sistema donde se efectúan dos reacciones.

EJEMPLO 4.7-1

Combustión incompleta del metano

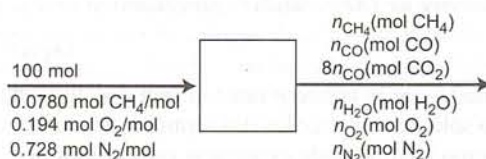
Se quema metano con aire en un reactor de combustión continua en estado estacionario y se obtiene una mezcla de monóxido y dióxido de carbono y agua. Las reacciones que se efectúan son



La alimentación del reactor contiene 7.80 mol% de CH_4 , 19.4% de O_2 y 72.8% de N_2 . El porcentaje de conversión del metano es 90.0% y el gas que sale del reactor contiene 8 mol de CO_2 /mol CO . Realice el análisis de grados de libertad del proceso y después calcule la composición molar de la corriente de producto usando balances de especies moleculares, balances de especies atómicas y grados de avance de la reacción.

SOLUCIÓN

Base = 100 mol de alimentación



Análisis de grados de libertad

El análisis puede basarse en cualquiera de los tres métodos de solución:

- **Balances de especies moleculares** (sección 4.7c). 5 variables desconocidas + 2 reacciones independientes – 6 balances de especies moleculares independientes (CH_4 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O) – 1 conversión especificada de metano = 0 grados de libertad.
- **Balances de especies atómicas** (sección 4.7d). 5 variables desconocidas – 3 balances de especies atómicas independientes (C, H, O) – 1 balance de especie molecular no reactiva (N_2) – 1 conversión especificada del metano = 0 grados de libertad.
- **Grados de avance de la reacción** (sección 4.7e). 5 variables desconocidas marcadas + 2 reacciones independientes – 5 expresiones para $n_i(\xi)$ ($i = \text{CH}_4$, O_2 , CO , CO_2 , H_2O) – 1 balance de especie molecular no reactiva (N_2) – 1 conversión especificada de metano = 0 grados de libertad.

Antes de escribir los balances, la conversión especificada de metano puede emplearse para determinar n_{CH_4} .

Conversión de 90% del CH_4 : (10% permanece sin conversión)

$$n_{\text{CH}_4} = 0.100(7.80 \text{ mol } \text{CH}_4 \text{ alimentado}) = 0.780 \text{ mol } \text{CH}_4$$

En los tres métodos es necesario escribir el balance de nitrógeno (la especie no reactiva del proceso), así que procedemos a hacerlo:

Balance de N_2 : entrada = salida

$$n_{\text{N}_2} = 72.8 \text{ mol } \text{N}_2$$

Aún es necesario determinar n_{CO} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ y n_{O_2} . Aplicaremos cada uno de los métodos descritos.

Balances de especies moleculares

Como mencionamos antes, este método es el más difícil cuando se llevan a cabo reacciones múltiples, por lo cual no recomendamos su utilización. Lo incluimos sólo con fines ilustrativos (sobre todo para ilustrar por qué no recomendamos su aplicación).

Cada balance de una especie reactiva contendrá un término de generación o consumo. Emplearemos la notación, $C_{CH_4,1}$ (mol CH_4) para denotar el consumo de metano en la Reacción 1. $G_{H_2O,2}$ (mol H_2O) para denotar la generación de agua en la Reacción 2, etcétera. Observe que cualquier término G y C para una reacción determinada puede expresarse en términos de cualquier otro término G o C para la misma reacción partiendo en forma directa de la ecuación estequiométrica. Por ejemplo, la generación de agua en la Reacción 1 puede expresarse en términos del consumo de oxígeno en esa reacción como sigue

$$G_{H_2O,1} \text{ (mol } H_2O \text{ generados en la Reacción 1)} \\ = C_{O_2,1} \text{ (mol } O_2 \text{ consumidos en la Reacción 1)} \times \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{1.5 \text{ mol } O_2 \text{ consumido}} \right) \quad (\text{¡Verifíquelo!})$$

Como los balances de CO y CO_2 incluyen, cada uno, la misma cantidad molar desconocida (n_{CO}), comenzaremos por ellos. Asegúrese de comprender la forma de cada balance (como el del CO , que se simplifica a “salida = generación”).

Balance de CO : salida = generación

$$n_{CO} = G_{CO,1} \quad (3)$$

Balance de CO_2 : salida = generación

$$8n_{CO} = G_{CO_2,2} \quad (4)$$

Puesto que se conocen tanto la cantidad alimentada de metano como la de la salida, el balance de metano sólo debe incluir los dos términos de consumo de metano (uno para cada reacción) como incógnitas. Como $C_{CH_4,1}$ puede expresarse en términos de $G_{CO,1}$ y $C_{CH_4,2}$ puede expresarse en términos de $G_{CO_2,2}$, los balances de CO , CO_2 y CH_4 darán tres ecuaciones con tres incógnitas — n_{CO} , $G_{CO,1}$, y $G_{CO_2,2}$.

Balance de CH_4 : entrada = salida + consumo

$$\begin{aligned} 7.80 \text{ mol } CH_4 &= 0.780 \text{ mol } CH_4 + C_{CH_4,1} + C_{CH_4,2} \\ &\Downarrow \begin{aligned} C_{CH_4,1} &= G_{CO,1} \times (1 \text{ mol } CH_4 \text{ consumido/1 mol } CO \text{ generado}) \\ C_{CH_4,2} &= G_{CO_2,2} \times (1 \text{ mol } CH_4 \text{ consumido/1 mol } CO_2 \text{ generado}) \end{aligned} \\ 7.02 \text{ mol } CH_4 &= G_{CO,1} + G_{CO_2,2} \\ &\Downarrow \text{Ecuaciones 3 y 4} \\ 7.02 \text{ mol } CH_4 &= n_{CO} + 8n_{CO} = 9n_{CO} \\ &\Downarrow \\ \boxed{n_{CO} &= 0.780 \text{ mol } CO} \end{aligned}$$

$$\boxed{n_{CO_2} = (8 \times 0.780) \text{ mol } CO_2 = 6.24 \text{ mol } CO_2}$$

Las ecuaciones 3 y 4 nos dan ahora

$$G_{CO,1} = n_{CO} = 0.780 \text{ mol } CO \text{ generado} \quad (5)$$

$$G_{CO_2,2} = 8n_{CO} = 6.24 \text{ mol } CO_2 \text{ generado} \quad (6)$$

Los balances de agua y oxígeno completan el cálculo de las velocidades de flujo desconocidas.

Balance de H_2O : salida = generación

$$\begin{aligned} n_{H_2O} &= G_{H_2O,1} + G_{H_2O,2} \\ &= G_{CO,1} \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{1 \text{ mol } CO \text{ generado}} \right) + G_{CO_2,2} \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{1 \text{ mol } CO_2 \text{ generado}} \right) \\ &\Downarrow G_{CO,1} = 0.780 \text{ mol } CO \text{ generado, } G_{CO_2,2} = 6.24 \text{ mol } CO_2 \text{ generado} \end{aligned}$$

$$\boxed{n_{H_2O} = 14.0 \text{ mol } H_2O}$$

Balance de O₂: salida = entrada – consumo

$$\begin{aligned}
 n_{O_2} &= 19.4 \text{ mol O}_2 - C_{O_2,1} - C_{O_2,2} \\
 &= 19.4 \text{ mol O}_2 - G_{CO,1} \left(\frac{1.5 \text{ mol O}_2 \text{ consumido}}{1 \text{ mol CO generado}} \right) - G_{CO_2,2} \left(\frac{2 \text{ mol O}_2 \text{ consumido}}{1 \text{ mol CO}_2 \text{ generado}} \right) \\
 \Downarrow G_{CO,1} &= 0.780 \text{ mol CO generado, } G_{CO_2,2} = 6.24 \text{ mol CO}_2 \text{ generado}
 \end{aligned}$$

$$n_{O_2} = 5.75 \text{ mol O}_2$$

En resumen, el gas de combustión contiene 0.780 mol CH₄, 0.780 mol CO, 6.24 mol CO₂, 14.0 mol H₂O, 5.75 mol O₂ y 72.8 mol N₂. Por tanto, la composición molar del gas es

$$0.78\% \text{ CH}_4, 0.78\% \text{ CO}, 6.2\% \text{ CO}_2, 14.0\% \text{ H}_2\text{O}, 5.7\% \text{ O}_2, \text{ y } 72.5\% \text{ N}_2$$

Balances de especies atómicas

Haciendo referencia al diagrama de flujo, se observa que el balance del carbono atómico incluye sólo una incógnita (n_{CO}) y el balance del hidrógeno atómico también incluye una sola incógnita (n_{H_2O}), pero el balance del oxígeno atómico incluye tres incógnitas. En consecuencia, escribiremos primero los balances de C y H y después el del O para determinar la variable desconocida restante, n_{O_2} . Todos los balances atómicos tienen la forma *entrada* = *salida*. Sólo determinaremos las cantidades de los componentes; a continuación se hace el cálculo de las fracciones molares, como se hizo antes.

Balance de C

$$\begin{aligned}
 \frac{7.8 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} \Big| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_4} &= \frac{0.78 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} \Big| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_4} \\
 &+ \frac{n_{CO}(\text{mol CO})}{1 \text{ mol CO}} \Big| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}} + \frac{8n_{CO}(\text{mol CO}_2)}{1 \text{ mol CO}_2} \Big| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2}
 \end{aligned}$$

Despejando n_{CO}

$$n_{CO} = 0.780 \text{ mol CO}$$

$$n_{CO_2} = 8n_{CO} = (8 \times 0.780) \text{ mol CO}_2 = 6.24 \text{ mol CO}_2$$

Balance de H

$$\begin{aligned}
 \frac{7.8 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} \Big| \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol CH}_4} &= \frac{0.78 \text{ mol CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} \Big| \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol CH}_4} \\
 &+ \frac{n_{H_2O}(\text{mol H}_2\text{O})}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \Big| \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \Rightarrow n_{H_2O} = 14.0 \text{ mol H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

Balance de O

$$\begin{aligned}
 \frac{19.4 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \Big| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol O}_2} &= \frac{n_{O_2}(\text{mol O}_2)}{1 \text{ mol O}_2} \Big| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol O}_2} + \frac{0.78 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol CO}} \Big| \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol CO}} \\
 &+ \frac{6.24 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \Big| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol CO}_2} + \frac{14.0 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \Big| \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\
 \Rightarrow n_{O_2} &= 5.75 \text{ mol O}_2
 \end{aligned}$$

Las velocidades de flujo son las mismas que las calculadas en los balances moleculares (como debe ser), sólo que este cálculo es mucho más sencillo.

Grado de avance de la reacción

Para las reacciones



La ecuación 4.6-6 ($n_i = n_{i0} + \sum \nu_{ij} \xi_j$) para la especie reactiva que participa en el proceso da las siguientes cinco ecuaciones con cinco incógnitas ($\xi_1, \xi_2, n_{\text{CO}}, n_{\text{H}_2\text{O}}, n_{\text{O}_2}$):

$$n_{\text{CH}_4} (= 0.78 \text{ mol}) = 7.80 \text{ mol} - \xi_1 - \xi_2 \Rightarrow 7.02 \text{ mol} = \xi_1 + \xi_2 \quad (3)$$

$$n_{\text{CO}} = \xi_1 \quad (4)$$

$$n_{\text{CO}_2} (= 8n_{\text{CO}}) = \xi_2 \quad (5)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi_1 + 2\xi_2 \quad (6)$$

$$n_{\text{O}_2} = 19.4 \text{ mol} - \frac{3}{2}\xi_1 - 2\xi_2 \quad (7)$$

Por la ecuación 4, $\xi_1 = n_{\text{CO}}$, y por la ecuación 5, $\xi_2 = 8n_{\text{CO}}$. Al sustituir estas dos expresiones en la ecuación 3, se puede resolver la ecuación resultante para obtener

$$n_{\text{CO}} = 0.78 \text{ mol CO} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 8n_{\text{CO}} = (8 \times 0.780) \text{ mol CO}_2 = 6.24 \text{ mol CO}_2$$

↓ ecuaciones 4 y 5

$$\xi_1 = n_{\text{CO}} = 0.78 \text{ mol}$$

$$\xi_2 = n_{\text{CO}_2} = 6.24 \text{ mol}$$

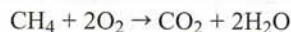
↓ Sustituyendo ξ_1 y ξ_2 en las ecuaciones 6 y 7

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 14.0 \text{ mol H}_2\text{O}$$

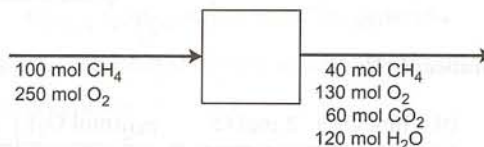
$$n_{\text{O}_2} = 5.75 \text{ mol O}_2$$

De nuevo se obtuvieron las mismas velocidades de flujo, de modo que la composición molar del gas producido también debe ser la misma. Los balances de las especies atómicas proporcionan la solución menos complicada.

AUTOEVALUACIÓN Se quema metano en un reactor intermitente para formar dióxido de carbono y agua:



La alimentación al reactor y los productos obtenidos se muestran en el siguiente diagrama de flujo:



1. ¿Cuánto metano se consumió? ¿Cuál es la fracción de conversión del metano?
2. ¿Cuánto oxígeno se consumió? ¿Cuál es la fracción de conversión del oxígeno?
3. Escriba la ecuación del grado de avance de la reacción (4.6-3) para el metano, oxígeno y CO_2 . Use cada ecuación para determinar el grado de avance de la reacción, ξ , sustituyendo los valores de entrada y salida que se indican en el diagrama de flujo.

4. ¿Cuántos balances de especies moleculares independientes es posible escribir? ¿Cuántos balances de especies atómicas independientes es posible escribir?
5. Escriba los siguientes balances y verifique que se cumplan. La solución del primero se da como ejemplo.
 - (a) Metano. ($I = O + C$. 100 mol CH_4 entrada = 40 mol CH_4 salida + 60 mol CH_4 consumidos)
 - (b) Oxígeno atómico (O).
 - (c) Oxígeno molecular (O_2).
 - (d) Agua.
 - (e) Hidrógeno atómico.

4.7 Separación de productos y recirculación

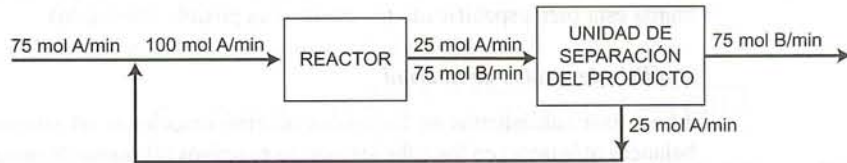
Se utilizan dos definiciones de conversión de reactivos para efectuar el análisis de reactores químicos cuando hay separación de productos y recirculación de reactivos sin consumir:

$$\text{Conversión total: } \frac{\text{entrada de reactivos al proceso} - \text{salida de reactivos del proceso}}{\text{entrada de reactivos al proceso}} \quad (4.7-1)$$

$$\text{Conversión en un paso: } \frac{\text{entrada de reactivos al reactor} - \text{salida de reactivos del reactor}}{\text{entrada de reactivos al reactor}} \quad (4.7-2)$$

Como siempre, se obtienen los porcentajes de conversión correspondientes multiplicando estas cantidades por 100%.

Por ejemplo, considere el siguiente diagrama de flujo marcado para un proceso químico simple que se base en la reacción $A \rightarrow B$:



La conversión total de A, según la ecuación 4.7-1, es

$$\frac{(75 \text{ mol A/min})_{\text{entra}} - (0 \text{ mol/min})_{\text{sale}}}{(75 \text{ mol A/min})_{\text{entra}}} \times 100\% = 100\%$$

La conversión en un paso, según la ecuación 4.7-2, es

$$\frac{(100 \text{ mol A/min})_{\text{entra}} - (25 \text{ mol A/min})_{\text{sale}}}{(100 \text{ mol A/min})_{\text{entra}}} \times 100\% = 75\%$$

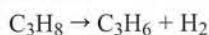
Este ejemplo constituye otra ilustración del objetivo de la recirculación. Se logró el uso total del reactivo por el cual pagamos —la alimentación fresca—, aunque sólo 75% del reactivo que entra al reactor se consume antes de salir. La conversión total es de 100% debido a que se supuso una separación perfecta: cualquier cantidad de A que no reacciona se envía de nuevo al reactor. Si se lograra una separación menor a la perfecta y quedara algo de A en la corriente del producto, la conversión total sería menor de 100%, aunque siempre sería mayor que la conversión en un paso.

AUTOEVALUACIÓN ¿Cuáles son las conversiones totales y en un paso para el proceso que se muestra en la figura 4.5-1 de la página 110?

EJEMPLO 4.7-2

Deshidrogenación del propano

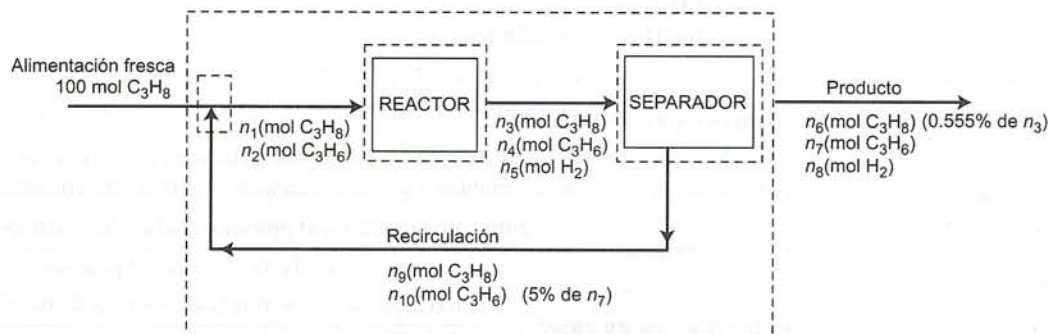
En un reactor se deshidrogena propano para dar propileno:



El proceso se va a diseñar para una conversión total de 95% del propano. Los productos de reacción se separan en dos corrientes: la primera, que contiene H_2 , C_3H_6 , y 0.555% del propano que sale del reactor, se considera como producto; la segunda corriente, que contiene el balance del propano sin reaccionar y 5% del propileno de la primera corriente, se recircula al reactor. Calcule la composición del producto, la relación (moles recirculados)/(moles de alimentación fresca), y la conversión en un paso.

SOLUCIÓN

Base: 100 mol de alimentación fresca



En términos de las variables marcadas, las cantidades a calcular son las fracciones molares de los componentes de la corriente de producto $[n_6/(n_6 + n_7 + n_8)]$,..., la relación de recirculación $[(n_9 + n_{10})/100 \text{ mol}]$, y la conversión en un paso $[100\% \times (n_1 - n_3)/n_1]$. Por consiguiente, es necesario calcular n_1 , n_3 y de n_6 a n_{10} . Como siempre, comenzamos con el análisis de grados de libertad para determinar si el problema está bien especificado (es decir, si es posible resolverlo).

Análisis de grados de libertad

Al analizar subsistemas en los cuales ocurren reacciones (el sistema total y el reactor), se contarán los balances atómicos; en los subsistemas no reactivos (el punto de mezcla de la recirculación y la unidad de separación) contaremos los balances de especies moleculares.

- **Sistema total** (el cuadro más grande en líneas punteadas del diagrama de flujo). Tres variables desconocidas (n_6 , n_7 , n_8) – 2 balances atómicos independientes (C y H) – 1 relación adicional (95% de conversión total de propano) $\Rightarrow 0$ grados de libertad. Por tanto, podremos determinar n_6 , n_7 y n_8 analizando el sistema total. De momento consideraremos que estas tres variables son conocidas.
- **Punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca.** Cuatro variables desconocidas (n_9 , n_{10} , n_1 , n_2) – 2 balances (C_3H_8 , C_3H_6) $\Rightarrow 2$ grados de libertad. Como no tenemos suficientes ecuaciones para despejar las incógnitas asociadas a este subsistema, analizaremos al siguiente.
- **Reactor.** Cinco variables desconocidas (n_1 a n_5) – 2 balances atómicos (C y H) $\Rightarrow 3$ grados de libertad. Esto no ayuda; por consiguiente, consideraremos la unidad restante.
- **Separador.** Cinco variables desconocidas (n_3 , n_4 , n_5 , n_9 , n_{10}) (n_6 a n_8 se conocen por el análisis del sistema total) – 3 balances (C_3H_8 , C_3H_6 , H_2) – 2 relaciones adicionales ($n_6 = 0.00555n_3$, $n_{10} = 0.05n_7$) $\Rightarrow 0$ grados de libertad.

En consecuencia, podemos determinar las cinco variables dadas que se asocian con el separador y luego volver para analizar ya sea el punto de mezcla o el reactor; en cualquier caso, es posible escribir dos balances atómicos para despejar las dos incógnitas restantes (n_1 y n_2), completando así la solución. (De hecho, el enunciado no solicita todas las variables del sistema, de modo que no es necesario realizar un análisis completo.) A continuación se incluyen los cálculos, comenzando por el análisis del sistema total.

Conversión total de 95% del propano ($\Rightarrow$ 5% sin convertir)

$$n_6 = 0.05(100 \text{ mol}) = 5 \text{ mol } C_3H_8$$

Quedan dos balances atómicos del sistema total por escribir. El balance de H incluye las dos incógnitas restantes (n_7 y n_8), pero el balance de C sólo incluye a n_7 ; por consiguiente, comenzaremos por este último.

Balance general de C

$$(100 \text{ mol C}_3\text{H}_8)(3 \text{ mol C/mol C}_3\text{H}_8) = [n_6(\text{mol C}_3\text{H}_8)](3 \text{ mol C/mol C}_3\text{H}_8) + [n_7(\text{mol C}_3\text{H}_6)](3 \text{ mol C/mol C}_3\text{H}_6)$$

$$\xrightarrow{n_6 = 5 \text{ mol}} \boxed{n_7 = 95 \text{ mol C}_3\text{H}_6}$$

Balance general de H (escribir las unidades)

$$(100)(8) = n_6(8) + n_7(6) + n_8(2) \xrightarrow{n_6 = 5 \text{ mol}, n_7 = 95 \text{ mol}} \boxed{n_8 = 95 \text{ mol H}_2}$$

Por tanto, el producto contiene

5 mol C ₃ H ₈	⇒	2.6 mol% C ₃ H ₈
95 mol C ₃ H ₆		48.7 mol% C ₃ H ₆
95 mol H ₂		48.7 mol% H ₂

Relaciones dadas entre las variables del separador

$$n_6 = 0.00555n_3 \xrightarrow{n_6 = 5 \text{ mol}} \boxed{n_3 = 900 \text{ mol C}_3\text{H}_8}$$

$$n_{10} = 0.0500n_7 \xrightarrow{n_7 = 95 \text{ mol}} \boxed{n_{10} = 4.75 \text{ mol C}_3\text{H}_6}$$

Balance de propano en torno a la unidad de separación

$$n_3 = n_6 + n_9 \xrightarrow{n_3 = 900 \text{ mol}, n_6 = 5 \text{ mol}} \boxed{n_9 = 895 \text{ mol C}_3\text{H}_8}$$

Podríamos seguir escribiendo balances en torno a la unidad de separación para determinar los valores de n_4 y n_5 , pero no es necesario, pues el enunciado del problema no lo solicita. El único valor por determinar es n_1 , el cual puede calcularse mediante un balance de propano en torno al punto de mezcla.

Balance de propano en torno al punto de mezcla

$$100 \text{ mol} + n_9 = n_1 \xrightarrow{n_9 = 895 \text{ mol}} \boxed{n_1 = 995 \text{ mol C}_3\text{H}_8}$$

Ahora se cuenta con todas las variables necesarias. Las cantidades deseadas son

$$\text{Proporción de recirculación} = \frac{(n_9 + n_{10}) \text{ mol recirculado}}{100 \text{ mol alimentación fresca}} \xrightarrow{n_9 = 895 \text{ mol}, n_{10} = 4.75 \text{ mol}} 9.00 \quad \boxed{\frac{\text{moles recirculados}}{\text{mol de alimentación fresca}}}$$

$$\text{Conversión en un paso} = \frac{n_1 - n_3}{n_1} \times 100\% \xrightarrow{n_1 = 995 \text{ mol}, n_3 = 900 \text{ mol}} \boxed{9.6\%}$$

Considere lo que ocurre en el proceso que se acaba de analizar. Sólo cerca de 10% del propano que entra al reactor se transforma en propileno en un paso; sin embargo, más de 99% del propano no consumido en el efluente del reactor se recupera en la unidad de separación y se recircula al reactor, donde tiene otra oportunidad de reaccionar. El resultado neto es que 95% del propano que entra al proceso se transforma y 5% sale junto con el producto final.

En general, se logran altas conversiones totales de dos maneras: (a) diseñando el reactor para dar una conversión alta en un paso, o (b) diseñando el reactor para dar una conversión baja en un paso (p. ej., 10% como en el ejemplo anterior), y colocando después de éste una unidad de separación para recuperar y recircular el reactivo sin consumir. Si se sigue el segundo método, el reactor debe manejar un cau-

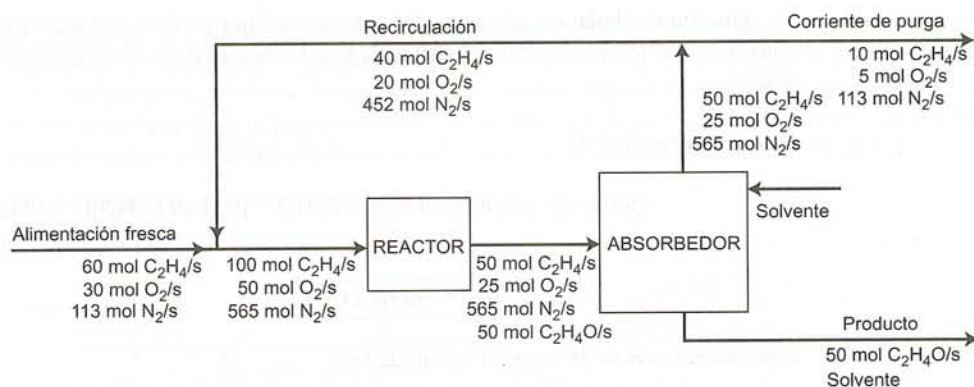


Figura 4.7-2 Proceso con recirculación y purga.

dal mayor, pero se requiere un volumen de reacción *mucho* más grande para alcanzar una conversión de 95% que para obtener una de 10% en un paso. En consecuencia, la conversión menor en un paso conduce a una disminución en el costo del reactor. Por otra parte, quizá el ahorro se contrarreste con el costo de la unidad de proceso de separación y la bomba, la tubería y las conexiones en la línea de recirculación. El diseño final debe basarse en un análisis económico detallado de las alternativas.

4.7g Purga

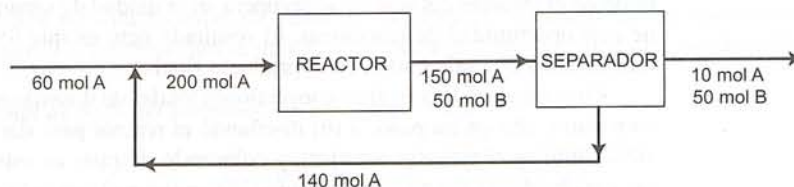
En los procesos que incluyen la recirculación puede surgir un problema. Suponga que un material que entra con la alimentación fresca o se produce en una reacción, permanece en su totalidad en una corriente de recirculación en vez de salir a través de un producto del proceso. Si no se hiciera nada respecto a esta situación, la sustancia entraría de manera continua al proceso y no tendría forma de salir y, por consiguiente, se acumularía en forma constante, haciendo imposible alcanzar el estado estacionario. Para evitar esta acumulación, debe retirarse una porción de la corriente de recirculación como **corriente de purga** para liberar al proceso de la sustancia en cuestión.

Este caso se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 4.7-2 para la producción de óxido de etileno a partir de etileno. La reacción es $2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$. La alimentación fresca al proceso es una mezcla de etileno y aire. El efluente del reactor pasa a un absorbedor y entra en contacto con un solvente líquido. El solvente absorbe todo el óxido de etileno. La corriente de gas que sale del absorbedor, la cual contiene nitrógeno, etileno sin reaccionar y oxígeno, se recircula al reactor.

Si no hubiera nitrógeno (ni cualquier otra sustancia inerte e insoluble) en la alimentación, no sería necesaria la corriente de purga. La recirculación contendría sólo etileno y oxígeno; la alimentación fresca contendría la cantidad justa de estas sustancias para compensar la cantidad perdida en la reacción, y el sistema estaría en estado estacionario. Sin embargo, está el nitrógeno, el cual entra al sistema a razón de 113 mol/s y sale de él a la misma velocidad en la corriente de purga. Si no se purgara el sistema, se acumularía nitrógeno en esta proporción hasta que ocurriera algo —quizá desagradable— que detuviera el proceso.

En los cálculos de balance de materia para sistemas que incluyan recirculación y purga se siguen los procedimientos señalados en las secciones previas. Al marcar el diagrama de flujo, observe que las corrientes de purga y recirculación, antes y después de realizar la purga, tengan la misma composición.

AUTOEVALUACIÓN Se lleva a cabo una reacción con estequiometría $A \rightarrow B$, con el siguiente diagrama de flujo:



- **Sistema total.** Siete incógnitas ($n_0, x_{0C}, n_3, n_4, n_p, x_{5C}, x_{5H}$) + 1 reacción – 5 balances independientes ($\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{I}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$) $\Rightarrow$ 3 grados de libertad. Como no tenemos suficientes ecuaciones para despejar todas las incógnitas del sistema total, examinaremos los subsistemas para ver si hay alguno que tenga cero grados de libertad.
- **Punto de mezcla de la recirculación y la alimentación fresca.** 5 incógnitas ($n_0, x_{0C}, n_r, x_{5C}, x_{5H}$) – 3 balances independientes ($\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{I}$) $\Rightarrow$ 2 grados de libertad.
- **Reactor.** 4 incógnitas (n_1, n_2, n_3, n_4) + 1 reacción – 4 balances independientes ($\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$) – 1 conversión en un paso $\Rightarrow$ 0 grados de libertad. En consecuencia, es posible determinar n_1, n_2, n_3 y n_4 y proceder partir de aquí.

Observe que sólo se restaron cuatro balances y no uno por cada una de las cinco especies. El motivo es que, al marcar la corriente de salida de I como 2.0 mol, usamos de manera implícita el balance en I (*entrada = salida*) y, por consiguiente, ya no podemos contarlos en el análisis de grados de libertad. Utilizaremos el mismo razonamiento para el análisis del condensador.

- **Condensador.** 3 incógnitas (n_5, x_{5C}, x_{5H}) – 3 balances independientes ($\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{I}$) $\Rightarrow$ 0 grados de libertad. Ahora podemos suponer que se conocen n_5, x_{5C} y x_{5H} .

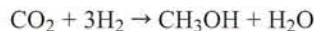
En este análisis supusimos que se conocían n_1, n_2, n_3 , y n_4 por el análisis del reactor, y como usamos los balances de metanol y agua al marcar la corriente de producto de la parte inferior, sólo contamos tres balances disponibles en el análisis de grados de libertad.

- **Punto de separación de la recirculación y la purga.** 2 incógnitas (n_r, n_p) – 1 balance independiente $\Rightarrow$ 1 grado de libertad. Como las fracciones molares componentes marcadas son las mismas en las tres corrientes de este subsistema, los balances de las tres especies se reducen a la misma ecuación (compruébelo).
- **Punto de mezcla de la alimentación fresca y la recirculación (repaso).** 3 incógnitas (n_0, x_{0C}, n_r) – 3 balances independientes $\Rightarrow$ 0 grados de libertad. Ahora podemos determinar (n_0, x_{0C} , y n_r)
- **Punto de separación de la recirculación y la purga (repaso).** 1 incógnita (n_p) – 1 balance independiente $\Rightarrow$ 0 grados de libertad. Ahora se puede calcular la última variable desconocida.

Por tanto, el procedimiento de solución será escribir balances para el reactor, después para el condensador, luego para el punto de mezcla de la recirculación y la alimentación fresca y, por último, para el punto de separación de la recirculación y la purga. Ahora es posible ajustar en escala aumentada el diagrama de flujo en la cantidad requerida para obtener una velocidad de producción de metanol de 155 kmol/h. Se efectúan los siguientes cálculos:

Análisis del reactor

Emplearemos balances moleculares. Recuerde que la reacción estequiométrica es



Conversión en un paso de 60% del H_2 : ($\Rightarrow$ 40% no se convierte y emerge en la salida del reactor)

$$n_2 = 0.40(70.0 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ alimentado}) = 28.0 \text{ mol } \text{H}_2$$

Balance de H_2 : consumo = entrada – salida

$$\text{Cons}_{\text{H}_2} = (70.0 - 28.0) \text{ mol } \text{H}_2 = 42.0 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumidos}$$

Balance de CO_2 : salidas = entradas – consumo

$$n_1 = 28.0 \text{ mol } \text{CO}_2 - \frac{42.0 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}}{3 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}} \left| \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2 \text{ consumido}}{3 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}} \right. = 14.0 \text{ mol } \text{CO}_2$$

Balance de CH_3OH : salida = generación

$$n_3 = \frac{42.0 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}}{3 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}} \left| \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3 \text{ OH generado}}{3 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}} \right. = 14.0 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}$$

Balance de H_2O : salida = generación

$$n_4 = \frac{42.0 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}}{3 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}} \left| \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O generado}}{3 \text{ mol } \text{H}_2 \text{ consumido}} \right. = 14.0 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$$

Análisis del condensador**Balance molar total:** entrada = salida

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + 2.0 \text{ mol} = n_3 + n_4 + n_5$$

$$\Downarrow n_2 = 28.0 \text{ mol}, n_1 = n_3 = n_4 = 14.0 \text{ mol}$$

$$n_5 = 44.0 \text{ mol}$$

Balance de CO₂: entrada = salida

$$n_1 = n_5 x_{5C}$$

$$\Downarrow n_1 = 14.0 \text{ mol}, n_5 = 44.0 \text{ mol}$$

$$x_{5C} = 0.3182 \text{ mol CO}_2/\text{mol}$$

Balance de H₂: entrada = salida

$$n_2 = n_5 x_{5H}$$

$$\Downarrow n_2 = 28.0 \text{ mol}, n_5 = 44.0 \text{ mol}$$

$$x_{5H} = 0.6364 \text{ mol CO}_2/\text{mol}$$

$$\Downarrow$$

$$x_1 = 1 - x_{5C} - x_{5H} = 0.04545 \text{ mol I/mol}$$

Análisis del punto de mezcla de la alimentación fresca y la recirculación**Balance molar total:** entrada = salida

$$n_0 + n_r = 100 \text{ mol}$$

Balance de I: entrada = salida

$$n_0(0.00400) + n_r(0.04545) = 2.0 \text{ mol I}$$

Resolviendo estas dos ecuaciones de manera simultánea se obtiene

$$n_0 = 61.4 \text{ mol de alimentación fresca}, n_r = 38.6 \text{ moles recirculados}$$

Balance de CO₂: entrada = salida

$$n_0 x_{0C} + n_r x_{5C} = 28.0 \text{ mol CO}_2$$

$$\Downarrow$$

$$n_0 = 61.4 \text{ mol}, n_r = 38.6 \text{ mol}, x_{5C} = 0.3182 \text{ mol CO}_2/\text{mol}$$

$$x_{0C} = 0.256 \text{ mol CO}_2/\text{mol}$$

$$\Downarrow$$

$$x_{0H} = (1 - x_{0C} - x_{0I}) = 0.740 \text{ mol H}_2/\text{mol}$$

Análisis del punto de separación de la recirculación y la purga**Balance molar total:** entrada = salida

$$n_5 = n_r + n_p$$

$$\Downarrow$$

$$n_5 = 44.0 \text{ mol}, n_r = 38.6 \text{ mol}$$

$$n_p = 5.4 \text{ moles purgados}$$

Ajuste de la escala del diagrama de flujo

Para la base supuesta de 100 mol de alimentación al reactor, la velocidad de producción de metanol es $n_3 = 14.0 \text{ mol CH}_3\text{OH}$. Para ajustar la escala del proceso con el fin de obtener una velocidad de producción de metanol de $155 \text{ kmol CH}_3\text{OH/h}$, se multiplica cada velocidad de flujo molar total y de los componentes por el factor

$$\left(\frac{155 \text{ kmol CH}_3\text{OH/h}}{14.0 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \right) = \frac{11.1 \text{ kmol/h}}{\text{mol}}$$

Las fracciones molares no se modifican al cambiar la escala. A continuación se incluyen los resultados.

Variable	Valor de base	Valor a escala
<i>Alimentación fresca</i>	<u>61.4 mol</u>	<u>681 kmol/h</u>
	25.6 mol% CO ₂	25.6 mol% CO ₂
	74.0 mol% H ₂	74.0 mol% H ₂
	0.400 mol% I	0.400 mol% I
<i>Alimentación al reactor</i>	<u>100 mol</u>	<u>1110 kmol/h</u>
	28.0 mol% CO ₂	28.0 mol% CO ₂
	70.0 mol% H ₂	70.0 mol% H ₂
	2.0 mol% I	2.0 mol% I
<i>Recirculación</i>	<u>38.6 mol</u>	<u>428 kmol/h</u>
	31.8 mol% CO ₂	31.8 mol% CO ₂
	63.6 mol% H ₂	63.6 mol% H ₂
	4.6 mol% I	4.6 mol% I
<i>Purga</i>	<u>5.4 mol</u>	<u>59.9 kmol/h</u>
	31.8 mol% CO ₂	31.8 mol% CO ₂
	63.6 mol% H ₂	63.6 mol% H ₂
	4.6 mol% I	4.6 mol % I

4.8 REACCIONES DE COMBUSTIÓN

La **combustión** —la reacción rápida de un combustible con el oxígeno— es, quizá, más importante que cualquier otra reacción química industrial, a pesar de que los productos de combustión (CO₂, H₂O y posiblemente CO y SO₂) valen mucho menos que los combustibles que se queman para obtenerlos. La importancia de estas reacciones reside en la tremenda cantidad de energía que liberan —la cual se usa para hervir agua con el fin de producir vapor, que, a su vez, se usa para impulsar las turbinas que generan la mayor parte de la energía eléctrica en el mundo.

La tarea de diseñar equipo para generar electricidad recae en los ingenieros mecánicos, pero el análisis de las reacciones de combustión y de los reactores, y el abatimiento y control de la contaminación ambiental causada por los productos de combustión como CO, CO₂ y SO₂, son problemas en los que participan de manera activa los ingenieros químicos. Por ejemplo, el capítulo 14 presenta un caso de estudio sobre la generación de electricidad de la combustión del carbón y la eliminación del SO₂ (un contaminante) de los productos de combustión.

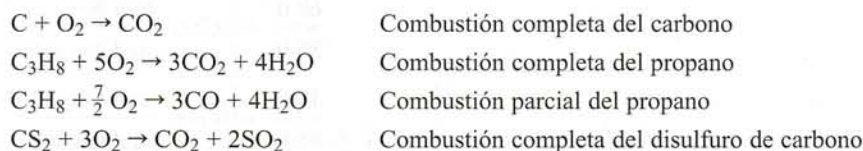
En las siguientes secciones presentamos la terminología de uso común en el análisis de los reactores de combustión y se discuten los cálculos de balance de materia para tales reactores. El capítulo 9 incluye métodos para determinar la energía que puede obtenerse de las reacciones de combustión.

4.8a Química de la combustión

La mayor parte del combustible que se emplea en los hornos de combustión de las plantas de energía es carbón (el cual contiene carbono, algo de hidrógeno y azufre, y varios materiales incombustibles), aceite combustible (sobre todo hidrocarburos de alto peso molecular y un poco de azufre), combustible gaseoso (como el *gas natural*, cuyo componente principal es el metano), o *gas licuado de petróleo*, que por lo general es propano y/o butano.

Al quemar un combustible, el carbono del mismo reacciona para formar CO_2 o CO , el hidrógeno forma H_2O , y el azufre genera SO_2 . A temperaturas mayores de aproximadamente 1800°C , parte del hidrógeno de la atmósfera reacciona para formar ácido nítrico (NO). La reacción de combustión que forma CO a partir de un hidrocarburo se denomina **combustión parcial** o **combustión incompleta** del hidrocarburo.

Ejemplos:



El *Manual de Perry del Ingeniero Químico* proporciona una discusión completa sobre los combustibles y la combustión.⁶

Por motivos económicos obvios, el aire se emplea como fuente de oxígeno en la mayoría de los reactores de combustión. El aire seco tiene la siguiente composición molar promedio:

N_2	78.03%	} Peso molecular promedio = 29.0
O_2	20.99%	
Ar	0.94%	
CO_2	0.03%	
$\text{H}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{Kr}, \text{Xe}$	0.01%	
	100.00%	

En la mayoría de los cálculos de combustión es aceptable simplificar esta composición a 79% N_2 , 21% $\text{O}_2 \Rightarrow 79 \text{ mol } \text{N}_2 / 21 \text{ mol } \text{O}_2 = 3.76 \text{ mol } \text{N}_2 / \text{mol } \text{O}_2$.

El término **composición en base húmeda** se emplea con frecuencia para denotar las fracciones molares componentes de un gas que contiene agua, y **composición en base seca** indica las fracciones molares de los componentes del mismo gas sin el agua. Por ejemplo, si un gas contiene 33.3 mol% de CO_2 , 33.3% de N_2 y 33.3% de H_2O (en base húmeda), contiene 50% de CO_2 y 50% de N_2 en base seca.

El gas que se produce y sale del horno de la combustión se llama **gas de combustión**. Cuando se mide la velocidad de flujo de un gas en una chimenea, se trata de la velocidad total de flujo del gas incluyendo agua; por otra parte, las técnicas comunes para analizar los gases de combustión nos dan las composiciones en base seca. En consecuencia, es necesario que sea capaz de transformar una composición en base seca a la composición correspondiente en base húmeda, antes de escribir los balances de materia del reactor de combustión. El procedimiento para convertir una composición de una base a otra es similar al que se utiliza en el capítulo 3 para transformar fracciones másicas en molares y viceversa: se supone que hay una cantidad dada del gas de combustión (p. ej., 100 mol de gas húmedo si se conoce la composición en base húmeda o 100 mol de gas seco si se conoce en base seca), se calcula la cantidad de cada componente en el gas, y se usa esta información para calcular las fracciones molares en la base deseada.

EJEMPLO 4.8-1

Composición en base húmeda y base seca

1. Base húmeda $\Rightarrow$ base seca.

Un gas de combustión contiene 60.0 mol% de N_2 , 15.0% de CO_2 , 10.0% de O_2 , y el balance de H_2O . Calcule la composición molar del gas en base seca.

⁶R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 27-3 a 27-51.

SOLUCIÓN**Base: 100 mol de gas húmedo**

$$\begin{array}{r}
 60.0 \text{ mol N}_2 \\
 15.0 \text{ mol CO}_2 \\
 10.0 \text{ mol O}_2 \\
 \hline
 85.0 \text{ mol gas seco}
 \end{array}$$



$\frac{60.0}{85.0}$	$= 0.706$	$\frac{\text{mol N}_2}{\text{mol gas seco}}$
$\frac{15.0}{85.0}$	$= 0.176$	$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol gas seco}}$
$\frac{10.0}{85.0}$	$= 0.118$	$\frac{\text{mol O}_2}{\text{mol gas seco}}$

2. Base seca $\Rightarrow$ Base húmeda.

El análisis de Orsat (técnica para analizar los gases de combustión) da la siguiente composición en base seca:

N ₂	65%
CO ₂	14%
CO	11%
O ₂	10%

La determinación de humedad indica que la fracción molar de H₂O en el gas de combustión es 0.0700. Calcule la composición del gas de combustión en base húmeda.

SOLUCIÓN**Base: 100 lb-mol de gas seco**

$$0.0700 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol gas húmedo}} \Leftrightarrow 0.930 \frac{\text{lb-mol gas seco}}{\text{lb-mol gas húmedo}}$$



$$\frac{0.0700 \text{ lb-mol H}_2\text{O/lb-mol gas húmedo}}{0.930 \text{ lb-mol gas seco/lb-mol gas húmedo}} = 0.0753 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol gas seco}}$$

Por tanto, el gas en la base supuesta contiene

$$\frac{100 \text{ lb-mol gas seco}}{1} \times \frac{0.0753 \text{ lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol gas seco}} = 7.53 \text{ lb-mol H}_2\text{O}$$

$$\frac{100 \text{ lb-mol gas seco}}{1} \times \frac{0.650 \text{ lb-mol N}_2}{\text{lb-mol gas seco}} = 65.0 \text{ lb-mol N}_2$$

$$(100)(0.140) \text{ lb-mol CO}_2 = 14.0 \text{ lb-mol CO}_2$$

$$(100)(0.110) \text{ lb-mol CO} = 11.0 \text{ lb-mol CO}$$

$$(100)(0.110) \text{ lb-mol O}_2 = 10.0 \text{ lb-mol O}_2$$

$$\hline 107.5 \text{ lb-mol gas húmedo}$$

Ahora es posible calcular con facilidad las fracciones molares de cada componente del gas de combustión:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7.53 \text{ lb-mol H}_2\text{O}}{107.5 \text{ lb-mol gas húmedo}} = 0.070 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol gas húmedo}}, \dots$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es la composición molar aproximada del aire? ¿Cuál es la relación molar aproximada de N_2 y O_2 en el aire?
2. Un gas contiene 1 mol de H_2 , 1 mol de O_2 y 2 mol de H_2O . ¿Cuál es la composición molar de este gas en base húmeda? ¿Y en base seca?
3. Un gas de combustión contiene 5 mol% de H_2O . Calcule las siguientes proporciones
 - (a) kmol de gas de combustión/mol de H_2O .
 - (b) kmol de gas de combustión seco/kmol de gas de combustión.
 - (c) kmol de H_2O /kmol de gas de combustión seco.

4.8b Aire teórico y aire en exceso

Si dos reactivos participan en una reacción y uno de ellos es bastante más caro que el otro, la práctica común es alimentar el reactivo más barato en exceso con respecto al más caro. Esto tiene el efecto de aumentar la conversión del reactivo caro a expensas del costo del reactivo en exceso y los costos adicionales de bombeo.

El caso extremo de un reactivo no costoso es el aire, el cual es gratuito. En consecuencia, las reacciones de combustión siempre se llevan a cabo con más aire del necesario para aportar oxígeno al combustible en proporción estequiométrica. Los siguientes términos se emplean con frecuencia para describir las cantidades de combustible y aire que se alimentan al reactor.

Oxígeno teórico: los moles (proceso intermitente o por lotes) o la velocidad de flujo molar (proceso continuo) de O_2 requeridos para quemar por completo el combustible que se alimenta al reactor, suponiendo que todo el carbono del combustible se oxide a CO_2 y que todo el hidrógeno se oxide a H_2O .

Aire teórico: la cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico.

Aire en exceso: la cantidad por la cual el aire que se alimenta al reactor excede al aire teórico.

$$\text{Por ciento de aire en exceso: } \frac{(\text{moles de aire})_{\text{alimentado}} - (\text{moles de aire})_{\text{teórico}}}{(\text{moles de aire})_{\text{teórico}}} \times 100\% \quad (4.8-1)$$

Si conoce la velocidad de alimentación de combustible y la o las ecuaciones estequiométricas para la combustión total del mismo, es posible calcular las velocidades de alimentación del aire y el O_2 teórico. Además, si conoce la velocidad real de alimentación del aire, se puede calcular el porcentaje de aire en exceso mediante la ecuación 4.8-1. También es fácil calcular la velocidad de alimentación de aire a partir del aire teórico y un valor dado de porcentaje en exceso: por ejemplo, si se usa un 50% de aire en exceso, entonces,

$$(\text{moles de aire})_{\text{alimentado}} = 1.5 (\text{moles de aire})_{\text{teórico}}$$

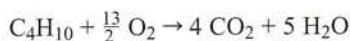
EJEMPLO 4.8-2

Aire teórico y aire en exceso

Se alimentan 100 mol/h de butano (C_4H_{10}) y 5000 mol/h de aire a un reactor de combustión. Calcule el porcentaje de aire en exceso.

SOLUCIÓN

Primero, calcule el aire teórico a partir de la velocidad de alimentación de combustible y la ecuación estequiométrica para la combustión completa del butano:



$$(\dot{n}_{O_2})_{\text{teórico}} = \frac{100 \text{ mol } C_4H_{10}}{h} \left| \frac{6.5 \text{ mol } O_2 \text{ requerido}}{\text{mol } C_4H_{10}} \right.$$

$$= 650 \frac{\text{mol } O_2}{h}$$

$$(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}} = \frac{650 \text{ mol } O_2}{h} \left| \frac{4.76 \text{ mol aire}}{\text{mol } O_2} \right. = 3094 \frac{\text{mol aire}}{h}$$

Por tanto,

$$\% \text{ de aire en exceso} = \frac{(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{alimentado}} - (\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}}}{(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}}} \times 100\% = \frac{5000 - 3094}{3094} \times 100\% = \boxed{61.6\%}$$

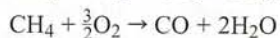
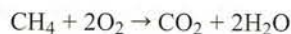
Si en vez de ello le hubiesen *dado* 61.6% de aire en exceso, podría determinar la velocidad de alimentación de aire como

$$(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{alimentado}} = 1.616(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}} = 1.616(3094 \text{ mol/h}) = 5000 \text{ mol/h.}$$

Con frecuencia surgen dos puntos de confusión al calcular el aire teórico y el aire en exceso, ambos provocados por ignorar las definiciones de estos términos.

1. *El aire teórico necesario para quemar una cantidad dada de combustible no depende de la cantidad real que se quema.* Quizá el combustible no reaccione en su totalidad, y pueda reaccionar para formar tanto CO como CO₂, pero el aire teórico sigue siendo el necesario para reaccionar con todo el combustible para formar únicamente CO₂.
2. *El valor del porcentaje de aire en exceso depende sólo del aire teórico y de la velocidad de alimentación de aire, y no de la cantidad de O₂ que se consume en el reactor ni de que la combustión sea completa o parcial.*

AUTOEVALUACIÓN La combustión de metano se da en las reacciones:



Se alimentan 100 mol/h de metano al reactor.

1. ¿Cuál es la velocidad teórica de flujo de O₂ si se lleva a cabo una combustión completa en el reactor?
2. ¿Cuál es la velocidad teórica de flujo de O₂ suponiendo que sólo reacciona 70% del metano? (¡Cuidado!)
3. ¿Cuál es la velocidad teórica del flujo de aire?
4. Si se aporta 100% de aire en exceso, ¿cuál será la velocidad de flujo del aire que entra al reactor?
5. Si la velocidad de flujo real de aire es tal que entran 300 mol de O₂/h al reactor, ¿cuál es el porcentaje de aire en exceso?

EJERCICIOS DE CREATIVIDAD

1. Hace años era común que las calderas operaran con 20% en exceso de alimentación de aire o más, mientras que en la actualidad el mejor diseño de las calderas permite usar de 5 a 10% de aire en exceso. Cite todas las posibles consecuencias negativas de que la relación de alimentación aire-combustible sea (a) demasiado baja y (b) demasiado alta.
2. Los costos del petróleo y el gas natural han aumentado en forma dramática desde el inicio de la década de 1970, y se duda que su disponibilidad se mantenga a largo plazo. Mencione todas las fuentes alternativas de energía que se le ocurran. Sea lo más creativo que pueda. Después, diga los posibles inconvenientes de cada una.

4.8c Balances de materia en reactores de combustión

El procedimiento para escribir y resolver balances de materia para un reactor de combustión es el mismo que para cualquier otro sistema reactivo. Sin embargo, conviene tener presentes estos puntos:

1. Al dibujar y marcar el diagrama de flujo, asegúrese de que la corriente de salida (el gas de combustión) incluya (a) los combustibles sin reaccionar, a menos que se indique que todo el combustible se consume, (b) el oxígeno sin reaccionar, (c) agua y dióxido de carbono, además de monóxido de carbono si el enunciado del problema indica que está presente, y (d) el nitrógeno, si el combustible se quema con aire y no con oxígeno puro.

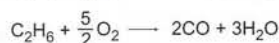
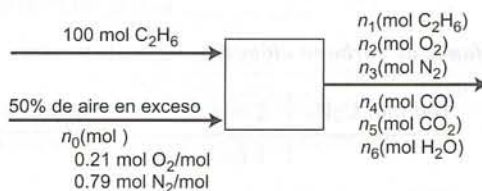
- Para calcular la velocidad de alimentación de oxígeno a partir de un porcentaje en exceso específico de oxígeno o un porcentaje en exceso de aire (ambos porcentajes tienen el mismo valor, así que no importa cuál se emplee), calcule primero el O_2 teórico a partir de la velocidad de alimentación de combustible y la estequiometría de la reacción para la combustión completa y después calcule la velocidad de alimentación de oxígeno multiplicando el oxígeno teórico por $(1 + \text{la fracción en exceso de oxígeno})$.
- Si sólo se realiza una reacción, los tres métodos de balanceo (balances de especies moleculares, balances de especies atómicas y grado de avance de la reacción) resultan igualmente convenientes. No obstante, cuando se realizan diversas reacciones al mismo tiempo —por ejemplo, quemar un combustible para formar CO y CO_2 — por lo general los balances de especies atómicas resultan más convenientes.

EJEMPLO 4.8-3**Combustión de etano**

Se quema etano con 50% de aire en exceso. El porcentaje de conversión del etano es 90%; del etano que se quema, 25% reacciona para formar CO y el balance reacciona para formar CO_2 . Calcule la composición molar de los gases de combustión en base seca y la relación molar de agua con respecto al gas de combustión seco.

SOLUCIÓN

Base: 100 mol de alimentación de C_2H_6

**Notas**

- Como se desconocen las fracciones molares de la corriente de producto, los cálculos posteriores se facilitan si se marcan las cantidades de los componentes individuales en vez de una cantidad total y las fracciones molares.
- Se considera que la composición aproximada del aire es 21 mol% de O_2 y 79 mol% de N_2 .
- Si el etano reaccionara en su totalidad, se omitiría n_1 . Como se aporta exceso de aire, el O_2 debe aparecer en la corriente de producto.
- Para efectuar cálculos de balance de materia en procesos de combustión es razonable suponer que el nitrógeno es inerte —es decir, despreciar las trazas de NO , NO_2 y N_2O_4 (llamadas en conjunto NO_x) que podrían formarse en el quemador—. Por otra parte, en los estudios de impacto ambiental el NO_x no puede despreciarse de manera automática, pues aunque las trazas de óxidos de nitrógeno tengan poco impacto en el balance de nitrógeno, pueden presentar un efecto contaminante serio si se liberan a la atmósfera.

Análisis de grados de libertad

- 7 incógnitas ($n_0, n_1, \dots, n_6$)
- 3 balances atómicos (C, H, O)
- 1 balance de N_2
- 1 especificación de aire en exceso (que relaciona n_0 con la cantidad de combustible alimentado)
- 1 especificación de conversión de etano
- 1 especificación de la relación CO/CO_2
- = 0 grados de libertad

50% de aire en exceso

$$(n_{O_2})_{\text{teórico}} = \frac{100 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{3.50 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \right| = 350 \text{ mol O}_2$$

⇓ 50% aire en exceso

$$0.21n_0 = 1.50(350 \text{ mol O}_2) \Rightarrow n_0 = 2500 \text{ mol aire alimentado}$$

90% de conversión de etano: ($\Rightarrow$ 10% sin reaccionar)

$$n_1 = 0.100(100 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ alimentado}) = \boxed{10.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6}$$

$$0.900(100 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ alimentado}) = 90.0 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ reaccionan}$$

25% de conversión a CO

$$n_4 = \frac{(0.25 \times 90.0) \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ reacción para formar CO}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ reaccionan}} \left| \frac{2 \text{ mol CO generado}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \text{ reaccionan}} \right| = \boxed{45.0 \text{ mol CO}}$$

Balance de nitrógeno: entrada = salida

$$n_3 = 0.79(2500 \text{ mol}) = \boxed{1975 \text{ mol N}_2}$$

Balance de carbono atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \right| = \frac{n_1(\text{mol C}_2\text{H}_6)}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \right| + \frac{n_4(\text{mol CO})}{1 \text{ mol CO}} \left| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}} \right| + \frac{n_5(\text{mol CO}_2)}{1 \text{ mol CO}_2} \left| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \right|$$

$$\begin{aligned} \Downarrow n_1 &= 10 \text{ mol} \\ \Downarrow n_4 &= 45 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\boxed{n_5 = 135 \text{ mol CO}_2}$$

Balance de hidrógeno atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \right| = \frac{10 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \left| \frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \right| + \frac{n_6(\text{mol H}_2\text{O})}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \left| \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right|$$

⇓

$$\boxed{n_6 = 270 \text{ mol H}_2\text{O}}$$

Balance de oxígeno atómico: entrada = salida

$$\frac{525 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \left| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol O}_2} \right| = \frac{n_2(\text{mol O}_2)}{1 \text{ mol O}_2} \left| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol O}_2} \right| + \frac{45 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol CO}} \left| \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol CO}} \right| + \frac{135 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \left| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol CO}_2} \right| + \frac{270 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \left| \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right|$$

⇓

$$\boxed{n_2 = 232 \text{ mol O}_2}$$

El análisis de los gases de combustión está completo. Resumiendo:

$$\begin{array}{rcl}
 n_1 & = & 10 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \\
 n_2 & = & 232 \text{ mol O}_2 \\
 n_3 & = & 1974 \text{ mol N}_2 \\
 n_4 & = & 45 \text{ mol CO} \\
 n_5 & = & 135 \text{ mol CO}_2 \\
 & & \hline
 & & 2396 \text{ mol gas seco} \\
 + n_6 & = & 270 \text{ mol H}_2\text{O} \\
 & & \hline
 & & 2666 \text{ mol total}
 \end{array}$$

Por tanto, la composición de los gases de combustión en base seca es

$$\begin{array}{l}
 y_1 = \frac{10 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.00417 \frac{\text{mol C}_2\text{H}_6}{\text{mol}} \\
 y_2 = \frac{232 \text{ mol O}_2}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.0970 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol}} \\
 y_3 = \frac{1974 \text{ mol N}_2}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.824 \frac{\text{mol N}_2}{\text{mol}} \\
 y_4 = \frac{45 \text{ mol CO}}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.019 \frac{\text{mol CO}}{\text{mol}} \\
 y_5 = \frac{135 \text{ mol CO}_2}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.0563 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol}}
 \end{array}$$

y la relación molar de agua respecto al gas de combustión seco es

$$\frac{270 \text{ mol H}_2\text{O}}{2396 \text{ mol gas de combustión seco}} = 0.113 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol gas de combustión seco}}$$

Al quemar un combustible de composición desconocida, quizá pueda deducir algo sobre su composición analizando los productos de combustión y escribiendo y resolviendo los balances de las especies atómicas. El siguiente ejemplo ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 4.8-4

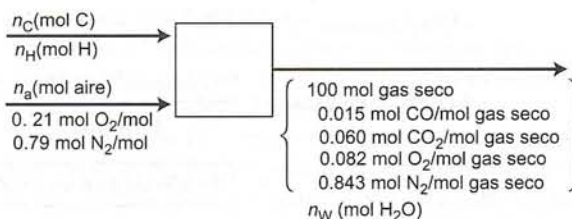
Combustión de hidrocarburos de composición desconocida

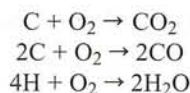
Un gas de hidrocarburos se quema con aire. La composición en base seca del producto gaseoso es 1.5 mol% de CO, 6.0% de CO₂, 8.2% de O₂ y 84.3% de N₂ y no hay oxígeno atómico en el combustible. Calcule la proporción de hidrógeno respecto al carbono en el gas combustible y especule sobre qué combustible podría ser. Después, calcule el porcentaje en exceso de aire alimentado al reactor.

SOLUCIÓN

Base: 100 mol de producto gaseoso

Como la composición molecular del combustible es desconocida, marcamos la composición de sus especies atómicas. También reconocemos que, como el combustible es un hidrocarburo, uno de los productos de combustión debe ser agua.



**Análisis de grados de libertad**

$$\begin{aligned} &4 \text{ incógnitas } (n_{\text{H}}, n_{\text{C}}, n_{\text{a}}, n_{\text{w}}) \\ &- 3 \text{ balances atómicos independientes (C, H, O)} \\ &- 1 \text{ balance de N}_2 \\ \hline &= 0 \text{ grados de libertad} \end{aligned}$$

A continuación se da un procedimiento de solución que no requiere ecuaciones simultáneas.

Balance de N₂ $0.79n_{\text{a}} = (100)(0.843) \text{ mol N}_2 \Rightarrow n_{\text{a}} = 106.7 \text{ mol aire}$

Balance C atómico
$$n_{\text{C}} = \frac{100 \text{ mol}}{\text{mol}} \left| \frac{0.015 \text{ mol CO}}{\text{mol}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}} \right| + (100)(0.060)(1) \text{ mol C}$$

 $\Rightarrow n_{\text{C}} = 7.5 \text{ mol C}$

Balance de O atómico
$$0.21n_{\text{a}}(2) = n_{\text{w}}(1) + 100 \left[\overbrace{(0.015)(1)}^{\text{CO}} + \overbrace{(0.060)(2)}^{\text{CO}_2} + \overbrace{(0.082)(2)}^{\text{O}_2} \right] \text{ mol O}$$

$$\xrightarrow{n_{\text{a}} = 106.7 \text{ mol}} n_{\text{w}} = 14.9 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Balance de H atómico
$$n_{\text{H}} = \overbrace{n_{\text{w}}(2)}^{\text{H}_2\text{O}} \xrightarrow{n_{\text{w}} = 14.9 \text{ mol}} n_{\text{H}} = 29.8 \text{ mol H}$$

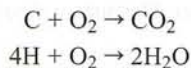
Relación C/H en el combustible
$$\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{C}}} = \frac{29.8 \text{ mol H}}{7.5 \text{ mol C}} = \boxed{3.97 \text{ mol H/mol C}}$$

Por tanto, la composición del combustible puede describirse por la fórmula $(\text{CH}_{3.97})_{\text{N}}$.

Como sólo hay un hidrocarburo para el cual la proporción entre H y C es cercana a 3.95 —es decir, CH_4 —, podemos concluir en este caso que el combustible es metano casi puro, quizá con trazas de otros hidrocarburos. [Si hubiéramos obtenido, digamos, $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} \approx 2$, sólo se podría haber marcado el combustible como $(\text{CH}_2)_n$, pues con la información dada no habría manera de diferenciar entre C_2H_4 , C_3H_6 , una mezcla de CH_4 y C_2H_2 , etcétera.]

Porcentaje de aire en exceso

Primero es preciso determinar el oxígeno teórico necesario para consumir al carbono e hidrógeno del combustible. Las reacciones pueden escribirse como:



$$(n_{\text{O}_2})_{\text{teórico}} = \frac{7.5 \text{ mol C}}{\text{mol}} \left| \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}} \right| + \frac{29.8 \text{ mol H}}{\text{mol}} \left| \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol H}} \right| = 14.95 \text{ mol O}_2$$

$$(n_{\text{O}_2})_{\text{alimentado}} = 0.21(106.7 \text{ mol aire}) = 22.4 \text{ mol O}_2$$

$$\begin{aligned} \% \text{ de aire en exceso} &= \frac{(n_{\text{O}_2})_{\text{alimentado}} - (n_{\text{O}_2})_{\text{teórico}}}{(n_{\text{O}_2})_{\text{teórico}}} \times 100\% = \frac{(22.4 - 14.95) \text{ mol O}_2}{14.95 \text{ mol O}_2} \times 100\% \\ &= \boxed{49.8\% \text{ de aire en exceso}} \end{aligned}$$

4.9 ALGUNAS CONSIDERACIONES ADICIONALES SOBRE LOS PROCESOS QUÍMICOS

Los métodos presentados en este capítulo y en el resto del libro se aplican de manera universal en la industria de procesos químicos. No obstante, hay varias características de los procesos industriales que rara vez aparecen en los libros de texto. Sabrá de ellas tan pronto comience a trabajar como ingeniero químico, pero sería útil que las conociera de antemano.

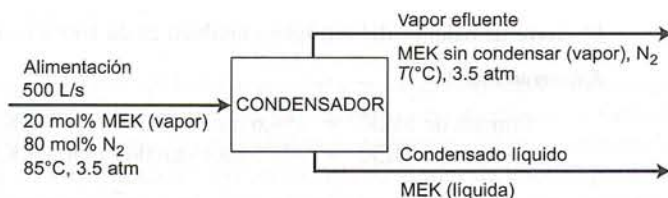
- En los libros de texto, los procesos siempre están diseñados para funcionar de una manera determinada. En la práctica, lo inesperado es común, sobre todo en las corridas iniciales de los procesos.
- Las variables de proceso se miden con bastante precisión en los libros de texto, pero en la práctica toda medida presenta cierto grado de error.
- Las gente invisible que realiza los procesos en los libros de texto nunca se equivoca. No obstante, en la realidad los operadores y gerentes de proceso, por ser humanos, suelen cometer errores.
- Los libros de texto siempre incluyen los datos exactos necesarios para determinar aquello que se desea saber, sin importar qué tan complejo sea el problema. En la práctica quizá no cuente con todos los datos requeridos y deba utilizar correlaciones aproximadas y efectuar suposiciones basándose en el sentido común y la experiencia.
- En los libros de texto, el *cierre* de todo balance de materia en estado estacionario [definido como (entrada/salida) $\times$ 100%] es 100%. En la práctica, la imprecisión en las mediciones y las suposiciones inexactas pueden ocasionar cierres que difieran —quizá en forma significativa— de 100%. Además, en la práctica no existe un verdadero estado estacionario: los valores de las variables *siempre* fluctúan o se desplazan en cierto grado.
- Los problemas de los libros de texto por lo general sólo tienen una respuesta correcta, y su trabajo es seguir los procedimientos prescritos para encontrarla. En la práctica puede tener dificultades hasta para definir el problema real y, una vez definido éste, casi siempre es posible encontrar diversas soluciones, cada una con ventajas y desventajas. La toma de decisiones incluye realizar consideraciones sobre capacidad tecnológica, utilidades a corto y a largo plazos, seguridad, protección ambiental y ética. Los libros de texto proporcionan poca ayuda para resolver este tipo de problemas.

Como nuestro objetivo en este texto es ayudarle a desarrollar su capacidad para aplicar ciertos métodos básicos para el análisis de procesos químicos, con toda intención omitimos la mayoría de las complicaciones que pueden hacer que los procesos industriales sean tan difíciles de manejar. Una vez que domine los fundamentos, puede comenzar a aprender cómo realizar ajustes para enfrentar las complicaciones.

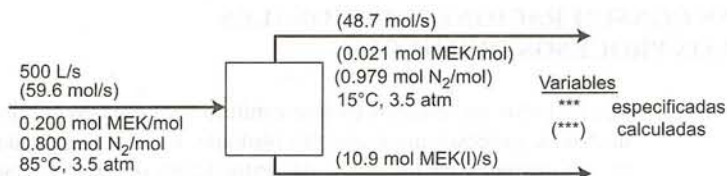
EJEMPLO 4.9-1

Balances de materia en el diseño y operación de procesos

Se desea recuperar metil etil cetona (MEK) de una mezcla gaseosa que contiene 20.0 mol% de MEK y 80.0 mol% de N_2 a 85°C y 3.5 atm. En el diseño de proceso propuesto, se alimenta una corriente de esta mezcla a un condensador a velocidad de 500 L/s y se enfría a presión constante, provocando que la mayor parte de la MEK se condense.

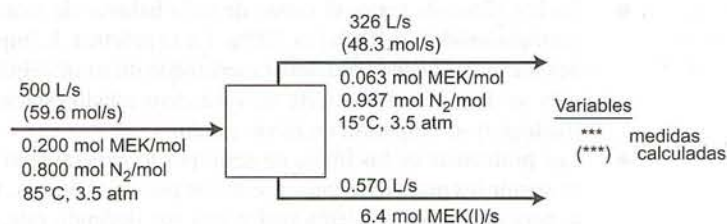


El ingeniero de diseño (a) transforma la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación a velocidad de flujo molar aplicando la *ecuación de estado de los gases ideales*, la cual es una relación aproximada entre presión, temperatura y velocidades de flujo volumétrico y de flujo molar del gas (capítulo 5); (b) especifica una temperatura de 15°C en el condensador; (c) calcula la fracción molar de MEK en el vapor producido aplicando la *ley de Raoult* —una relación aproximada entre las composiciones de las fases líquida y de vapor que se encuentran en equilibrio entre sí a determinadas temperatura y presión (capítulo 6)—; y (d) calcula las velocidades de flujo molar de los productos de vapor y líquido de los balances de nitrógeno y MEK (entrada = salida). Los resultados son los siguientes:



Los valores sin paréntesis son cantidades especificadas y los que están entre paréntesis son calculados.

A continuación se instala un condensador y se corre el proceso a la temperatura y presión de diseño. Las velocidades de flujo volumétrico de las corrientes de alimentación, de vapor y de líquido que se producen se miden con rotámetros (vea la p. 46), y las fracciones molares de MEK en las corrientes de alimentación y de vapor effluente se miden con un cromatógrafo de gases. La velocidad de flujo de alimentación de vapor se fija en 500 litros/s y se deja que transcurra suficiente tiempo para que las lecturas del rotámetro del vapor producido alcancen niveles estables. Después se transforman las velocidades de flujo de la alimentación y del producto gaseoso en velocidades de flujo molares aplicando la ecuación de estado de los gases ideales; y la velocidad de flujo del producto líquido se convierte a velocidad de flujo molar usando la densidad tabulada de la MEK y el peso molecular de la misma. Éstos son los resultados:



1. Calcule los balances de cierre de MEK para el diseño del condensador y el condensador experimental.
2. Enumere los posibles motivos para las diferencias entre las predicciones de diseño y los valores experimentales de las variables de la corriente de salida y para que no se logre cerrar el balance del sistema experimental.

SOLUCIÓN

1. Cierres de balance de materia.

Diseño

$$\text{Entrada de MEK} = (59.6 \text{ mol/s})(0.200 \text{ mol MEK/mol}) = 11.9 \text{ mol MEK/s}$$

$$\text{Salida de MEK} = (48.7 \text{ mol/s})(0.021 \text{ mol MEK/mol}) + 10.9 \text{ mol MEK/s} = 11.9 \text{ mol MEK/s}$$

$$\text{Cierre} = \frac{\text{MEK sale}}{\text{MEK entra}} \times 100\% = \frac{11.9 \text{ mol/s}}{11.9 \text{ mol/s}} \times 100\% = 100\% \text{ de cierre}$$

El cierre de balance del nitrógeno también es de 100% (*verifíquelo*).

Experimento

$$\text{Entrada de MEK} = (59.6 \text{ mol/s})(0.200 \text{ mol MEK/mol}) = 11.9 \text{ mol MEK/s}$$

$$\text{Salida de MEK} = (48.3 \text{ mol/s})(0.063 \text{ mol MEK/mol}) + 6.4 \text{ mol MEK/s} = 9.44 \text{ mol MEK/s}$$

$$\text{Cierre} = \frac{\text{MEK sale}}{\text{MEK entra}} \times 100\% = \frac{9.44 \text{ mol/s}}{11.9 \text{ mol/s}} \times 100\% = 79\% \text{ de cierre}$$

El cierre de balance del nitrógeno es de 95% (*verifíquelo*).

2. Posibles motivos para las diferencias entre los valores de diseño y los experimentales.

- **Errores humanos e instrumentales, y dispersión aleatoria de datos.** El personal de la planta o del laboratorio es el responsable de fijar y mantener las condiciones de operación del proceso, de leer los flujómetros de las corrientes de alimentación y de producto, y de obtener y analizar las muestras nece-

sarias del gas producido. Cualquier equivocación cometida por uno de ellos puede ocasionar errores en los valores de las variables medidas y en aquellos calculados a partir de ellas. Más aún, cualquier valor medido (p. ej., la velocidad de flujo volumétrico de una corriente de entrada o de salida, la fracción molar de MEK en la corriente de alimentación o del vapor producido, cualquier temperatura o presión) está sujeto a errores por mal funcionamiento de algún instrumento (p. ej., mal funcionamiento o mala calibración del flujómetro o del cromatógrafo de gases) o dispersión aleatoria de datos.

- **Impurezas en la alimentación.** Los cálculos de diseño se basaron en la suposición de que la alimentación sólo contiene vapor de MEK y nitrógeno. Las impurezas presentes en la alimentación podrían reaccionar con la MEK, o condensarse y afectar la distribución del equilibrio vapor-líquido de la MEK en los productos.
- **Suposición incorrecta de estado estacionario.** El cierre sólo debe esperarse después de que el sistema alcanza el estado estacionario, de modo que entrada = salida. En la corrida experimental el estado estacionario se declaró cuando el operador dejó de ver cambios en las lecturas del rotámetro de la corriente de salida. Quizá las velocidades de flujo aún sufrían transformaciones, pero el rotámetro no era lo bastante sensible como para registrar los cambios. También es posible que la MEK todavía se estuviera acumulando en el sistema —por ejemplo, por adsorción sobre las paredes del recipiente— y se necesitaría un tiempo mucho mayor para que dicha acumulación fuera completa.
- **Suposición incorrecta de que la MEK no reacciona.** Si la MEK tiene una reacción en el sistema —una descomposición, por ejemplo, o reacción con algo en la pared de reactor—, entonces entrada = salida + consumo. La salida, entonces, será por necesidad menor que la entrada y el balance no podrá cerrarse.
- **Errores debidos a aproximaciones en el análisis de datos experimentales.** Se introdujeron varios errores potenciales al transformar las velocidades medidas de flujo volumétrico a velocidades de flujo molar. Las velocidades de flujo volumétrico del gas se convirtieron aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, la cual es aproximada, y la velocidad de flujo volumétrico se transformó usando una densidad tabulada que quizá no se haya medido a la temperatura del sistema. Además, el hecho de que se haya publicado el valor de una propiedad física no garantiza que éste sea correcto.
- **Aproximaciones en el análisis del diseño.** Lo mismo que la ecuación de estado de los gases ideales, la ley de Raoult es una aproximación que puede resultar excelente o causar errores muy graves, dependiendo de las condiciones experimentales del proceso.

Hay otras posibilidades, pero éstas nos dan la idea. Lo importante es que, a pesar del cuidado con que se diseñe un proceso, es imposible predecir con exactitud cómo se comportará en realidad. En todo diseño de proceso deben hacerse aproximaciones y suposiciones; los cierres de los balances de materia de procesos reales nunca son exactamente 100%; nada puede medirse con total exactitud; y todos cometemos errores alguna vez.

Los ingenieros de diseño experimentados saben esto y lo resuelven aplicando *factores de sobrediseño*. Si calculan que requieren un reactor de 2500 litros, pedirán uno de 3000 o 3500 litros para asegurarse de que tenga suficiente capacidad para cubrir las demandas de producto actual y anticipada. Entre más incertidumbre haya en el diseño o en la demanda proyectada del producto, mayor debe ser el sobrediseño. Gran parte de la actividad de los ingenieros consiste en reducir la incertidumbre y disminuir así el sobrediseño necesario, generando reducciones importantes en los costos de adquisición y mantenimiento del equipo.

4.10 RESUMEN

Todo análisis de procesos químicos incluye escribir y resolver balances de materia para dar cuenta de todas las especies del proceso en las corrientes de alimentación y de producto. Este capítulo esboza e ilustra un método sistemático para el cálculo de balances de materia. El procedimiento consiste en dibujar y marcar el diagrama de flujo, llevar a cabo un análisis de grados de libertad para verificar que sea posible escribir suficientes ecuaciones para determinar todas las variables desconocidas del proceso, y escribir y resolver dichas ecuaciones.

- La **ecuación general de balance** es

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo} = \text{acumulación}$$

El **balance diferencial** se aplica a un instante dado y cada término es una velocidad (masa/tiempo o moles/tiempo). El **balance integral** se aplica a un intervalo y cada término es una cantidad (masa o moles). Los balances pueden aplicarse a la masa total, a las especies individuales o a la energía. (También pueden aplicarse al momentum, pero los balances de momentum no se considerarán en este libro.)

- En el balance diferencial de un proceso continuo (el material entra y sale durante todo el proceso) que se encuentra en estado estacionario (las variables de proceso no cambian con el tiempo), el término de acumulación en el balance (la velocidad de acumulación o agotamiento de la especie balanceada) es igual a cero. En el balance integral de un proceso por lotes o intermitente (no entra ni sale material durante el proceso), los términos de entrada y salida son iguales a cero y $\text{acumulación} = \text{entrada inicial} - \text{salida final}$. En ambos casos, se simplifica el balance a:

$$\text{entrada} + \text{generación} = \text{salida} + \text{consumo}$$

Si el balance es de masa total o de una especie no reactiva, la ecuación se simplifica aún más:

$$\text{entrada} = \text{salida}$$

- La corriente de proceso en un diagrama de flujo se encuentra *totalmente marcada* cuando se asignan valores o nombres a las variables para uno de los siguientes conjuntos de variables de las corrientes: (a) velocidad total de flujo másico, masa total y fracciones másicas de los componentes; (b) velocidades de flujo másico o masas de cada componente de la corriente; (c) velocidad total de flujo molar o moles totales y fracciones molares de los componentes; y (d) velocidades de flujo molar o moles de cada componente de la corriente. Si se conoce la cantidad total o la velocidad de flujo de una o más fracciones de los componentes de la corriente, use el inciso (a) o (c) para incorporar los valores conocidos en el marcado. Si se desconocen el total y las fracciones, el uso de los incisos (b) o (d) (cantidades de los componentes o velocidades de flujo) a menudo simplifica los cálculos. Las cantidades volumétricas deben marcarse sólo si se dan o se solicitan en el enunciado. El diagrama de flujo está completo cuando todas las corrientes se marcan.
- La **base de cálculo** para un proceso es una cantidad o la velocidad de flujo de una de las corrientes de proceso. Si el enunciado del problema da dos o más velocidades de flujo de las corrientes o cantidades, éstas constituirán la base de cálculo. Si se da una, se puede tomar como base, pero también puede ser conveniente tomar otra base y después ajustar la escala del diagrama de flujo al valor especificado. Si no se dan velocidades de flujo ni cantidades, tome una como base, de preferencia una cantidad de alguna corriente de composición conocida.
- Para llevar a cabo el **análisis de grados de libertad en un proceso no reactivo de una sola unidad**, cuente las variables desconocidas en el diagrama de flujo, luego reste las relaciones independientes entre ellas. La diferencia, que es igual al número de grados de libertad del proceso, debe ser igual a cero para que se pueda determinar una solución única para el problema. Las relaciones incluyen balances de materia (tantos como especies independientes haya en las corrientes de alimentación y producto), especificaciones de proceso, relaciones de densidad entre masas y volúmenes marcados, y restricciones físicas (p. ej., la suma de las fracciones másicas o molares de los componentes de una corriente debe ser igual a 1).
- Para llevar a cabo el **análisis de grados de libertad en un proceso de unidades múltiples**, se lleva a cabo el análisis por separado del proceso total, de cada unidad de proceso, de cada punto de mezcla o separación de las corrientes y, en caso necesario, de combinaciones de las unidades de proceso. Cuando encuentre algún sistema con cero grados de libertad, suponga que puede resolver todas las variables desconocidas en las corrientes de alimentación y de salida para dicho sistema; después, considerando estas variables como conocidas, intente encontrar otro sistema con cero grados de libertad. Este procedimiento le ayudará a encontrar una solución eficaz antes de enfrascarse en cálculos prolongados.
- Una vez que escriba los sistemas de ecuaciones para un proceso, puede resolverlos a mano o mediante algún programa de computadora. Si resuelve las ecuaciones a mano, escribalas en un orden que minimice el número de ecuaciones que deban resolverse de manera simultánea, comenzando por aquellas que tengan una sola variable desconocida.
- La **recirculación** es una característica común de los procesos químicos. Su aplicación más frecuente es enviar la materia prima sin usar que sale de la unidad de proceso de regreso a la misma. Los balances generales del sistema casi siempre son puntos iniciales convenientes para analizar procesos con recirculación. La **corriente de purga** se retira de un proceso cuando una especie entra a la alimentación del proceso y se recircula en su totalidad. Si dicha especie no se eliminara con la purga, continuaría acumulándose en el sistema de proceso y llegaría un momento en que provocaría una parada.
- El **reactivo limitante** en un proceso reactivo es aquél que se consumiría en su totalidad si la reacción procediera hasta un 100%. Todos los demás reactivos deben alimentarse en **proporciones estequiométricas** respecto al reactivo limitante (las velocidades de alimentación guardan la proporción

de los coeficientes estequiométricos) o en **exceso** respecto al reactivo limitante (en proporción mayor de la estequiométrica respecto a él).

- El **requerimiento teórico** de un reactivo en exceso es la cantidad necesaria para que éste reaccione en su totalidad con el reactivo limitante. El **porcentaje en exceso** del reactivo es

$$\% \text{ en exceso} = \frac{\text{cantidad alimentada} - \text{cantidad requerida en teoría}}{\text{cantidad requerida en teoría}}$$

El porcentaje en exceso depende nada más de las velocidades de alimentación del reactivo en exceso y del limitante y de sus coeficientes estequiométricos, y *no* de la cantidad que reacciona en realidad ni de otras cosas que ocurran en el reactor.

- La **fracción de conversión** de un reactivo es la relación entre la cantidad de éste que reacciona y la cantidad que se alimenta. Las fracciones de conversión de diferentes reactivos por lo general difieren, a menos que dichos reactivos se alimenten en proporción estequiométrica.
- El **grado de avance de la reacción**, ξ (o $\dot{\xi}$ para un proceso continuo), es una cantidad independiente de la especie que satisface la ecuación:

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad \text{o} \quad \dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + \nu_i \dot{\xi}$$

donde n_{i0} ($\dot{n}_{i0}$) es el número de moles (velocidad de flujo molar) de la especie i en la alimentación del reactor, n_i ($\dot{n}_i$) es el número de moles (velocidad de flujo molar) de la especie i en la corriente que sale del reactor, y ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i (negativo para los reactivos, positivo para los productos y cero para especies no reactivas). Las unidades de ξ ($\dot{\xi}$) son las mismas que las de n ($\dot{n}$). Si se conocen las cantidades o velocidades de flujo de entrada y de salida de cualquier especie reactiva, es posible determinar ξ o $\dot{\xi}$ aplicando esta ecuación a dicha especie. Entonces se puede sustituir el valor calculado en las ecuaciones para las otras especies en la corriente que sale del reactor, para determinar las cantidades o velocidades de flujo de dichas especies.

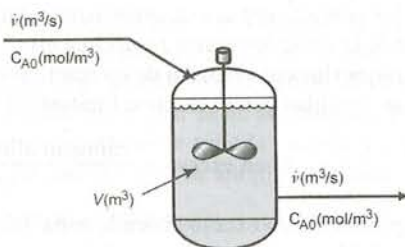
- Los procesos reactivos pueden analizarse mediante (a) *balances de especies moleculares* (el único método utilizado en procesos no reactivos), (b) *balances de especies atómicas*, o (c) *grados de reacción*. Los balances de especies moleculares en procesos reactivos a menudo son tediosos: deben incluir términos de generación y consumo para cada especie y se debe agregar un grado de libertad por cada reacción independiente. Los balances de especies atómicas tienen la forma simple *entrada = salida* y casi siempre son más directos que los otros dos métodos. Los grados de avance de la reacción son convenientes, en particular, para cálculos de equilibrio de reacción.
- La **combustión** es una reacción rápida entre un combustible y el oxígeno. El carbono del combustible se oxida a CO_2 (**combustión completa**) o a CO (**combustión parcial**) y el hidrógeno del combustible se oxida a agua. Otras especies del combustible, como el azufre y nitrógeno, se transforman de manera parcial o total en sus óxidos. Se llevan a cabo reacciones de combustión de tipo comercial para generar calor o para consumir productos de desecho.

PROBLEMAS

- 4.1. Se introduce agua a un tanque de 2.00 m^3 a una velocidad de 6.00 kg/s y se retira a una velocidad de 3.00 kg/s . En el inicio, el tanque está lleno hasta la mitad.
 - (a) Indique si este proceso es continuo, intermitente o semicontinuo. ¿Se encuentra en estado transitorio o estacionario?
 - (b) Escriba el balance de masa para el proceso (vea el ejemplo 4.2-1). Identifique los términos de la ecuación general de balance (ecuación 4.2-1) presentes en su ecuación e indique el motivo para omitir cualquier término.
 - (c) ¿Cuánto tardará el tanque en rebosar?
- 4.2. Se lleva a cabo una reacción química en fase líquida $A \rightarrow B$ en un tanque bien agitado. La concentración de A en la alimentación es C_{A0} (mol/m^3), y en el tanque y la corriente de salida es C_A (mol/m^3). Ninguna concentración varía con el tiempo. El volumen del contenido del tanque es V (m^3) y la velocidad de flujo volumétrico de las corrientes de entrada y salida es $\dot{V}$ (m^3/s). La **velocidad de reacción** (la velocidad a la cual se consume A en la reacción del tanque) está dada por la expresión

$$r(\text{mol A consumidos/s}) = kVC_A$$

donde k es una constante.



- Diga si el proceso es continuo, intermitente o semicontinuo, y si su estado es estacionario o transitorio.
- ¿Cuál sería la probable concentración C_A del reactivo si $k = 0$ (no hay reacción)? ¿Cuál sería la concentración en caso de que $k \rightarrow \infty$ (reacción infinitamente rápida)?
- Escriba un balance diferencial para A, indicando qué términos de la ecuación general de balance (*acumulación = entrada + generación - salida - consumo*) descartó y por qué. Use el balance para derivar la siguiente relación entre las concentraciones de reactivo en la entrada y la salida.

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + kV / \dot{v}}$$

Verifique que esta relación prediga los resultados del inciso (b).

- Una mezcla líquida de benceno y tolueno contiene 55.0% de benceno en masa. Parte de la mezcla se va a evaporar para generar un vapor que contenga 85.0% de benceno y un líquido residual con 10.6% de benceno en masa.
 - Suponga que el proceso se va a efectuar de manera continua y en estado estacionario, con una velocidad de alimentación de 100.0 kg/h de la mezcla al 55%. Sean $\dot{m}_v$ (kg/h) y $\dot{m}_l$ (kg/h) las velocidades de flujo másico de las corrientes de producto gaseoso y líquido, respectivamente. Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, y después escriba y resuelva el balance de masa total y del benceno para determinar los valores esperados de $\dot{m}_v$ y $\dot{m}_l$. Para cada balance, indique los términos de la ecuación general de balance (*acumulación = entrada + generación - salida - consumo*) que descartó y por qué. (Vea el ejemplo 4.2-2.)
 - Luego, suponga que el proceso se va a efectuar en un recipiente cerrado, el cual contiene al inicio 100.0 kg de la mezcla líquida. Sean m_v (kg) y m_l (kg) las masas respectivas de las fases finales gaseosa y líquida. Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, y después escriba y resuelva los balances integrales de masa total y del benceno para determinar m_v y m_l . Para cada balance, indique los términos de la ecuación general de balance (*acumulación = entrada + generación - salida - consumo*) que descartó y por qué.
 - Regresando al proceso continuo, suponga que el evaporador se construye, se pone a funcionar y se miden las velocidades de flujo de la corriente y las composiciones de producto. El porcentaje medido de benceno en la corriente de vapor es 85% y las velocidades de flujo de la corriente de producto tienen los valores calculados en el inciso (a), pero se observa que la corriente de producto líquido contiene 7% de benceno en vez de 10.6%. Una posible explicación es que se haya cometido un error en las mediciones. Dé por lo menos cinco explicaciones más. [Piense en las suposiciones que hizo al resolver el inciso (a).]
- Dibuje y marque las corrientes dadas y derive expresiones para las cantidades que se indican en términos de las variables marcadas. La solución del inciso (a) se da como ilustración.
 - Una corriente continua contiene 40.0 mol% de benceno y el balance de tolueno. Escriba expresiones para las velocidades de flujo molar y másico del benceno, $\dot{n}_B$ (mol C_6H_6 /s) y $\dot{m}_B$ (kg C_6H_6 /s), en términos de la velocidad total de flujo molar de la corriente, $\dot{n}$ (mol/s).

Solución

$$\dot{n} \text{ (mol/s)}$$

$$0.400 \text{ mol } C_6H_6/\text{mol}$$

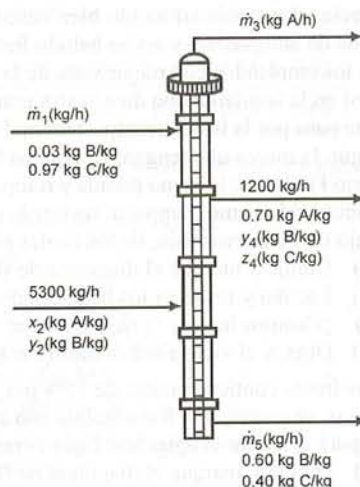
$$0.600 \text{ mol } C_7H_8/\text{mol}$$

$$\dot{n}_B = 0.400 \dot{n} \text{ (mol } C_6H_6/\text{s)}$$

$$\dot{m}_B = \frac{0.400 \dot{n} \text{ (mol } C_6H_6)}{1 \text{ mol}} \left| \frac{78.1 \text{ g } C_6H_6}{\text{mol}} \right| = 31.2 \dot{n} \text{ (g } C_6H_6/\text{s})$$

- (b) La alimentación a un proceso intermitente o por lotes contiene cantidades equimolares de nitrógeno y metano. Escriba una expresión para los kilogramos de nitrógeno en términos de los moles totales n (mol) de esta mezcla.
- (c) Una corriente que contiene etano, propano y butano tiene una velocidad de flujo másico de 100.0 g/s. Escriba una expresión para la velocidad de flujo molar del etano, $\dot{n}_E$ (lb-mol C_2H_6 /h), en términos de la fracción másica de esta especie, x_E .
- (d) Una corriente continua de aire húmedo contiene vapor de agua y aire seco, y este último contiene cerca de 21 mol% de O_2 y 79% de N_2 . Escriba expresiones para la velocidad de flujo molar del O_2 y para las fracciones molares de H_2O y O_2 en el gas, en términos de $\dot{n}_1$ (lb-mol H_2O /s) y $\dot{n}_2$ (lb-mol aire seco/s).
- (e) El producto de un reactor intermitente contiene NO , NO_2 , y N_2O_4 . La fracción molar de NO es 0.400. Escriba una expresión para los gramos-mol de N_2O_4 en términos de n (mol de mezcla) y y_{NO_2} (mol NO_2 /mol).
- 4.5. (a) Dibuje un diagrama de flujo para la deshidrogenación catalítica de propano a partir de la descripción de este proceso que se inicia en la sección 4.3a. Marque todas las corrientes de alimentación, producto e interconexión entre las unidades.
- (b) Escriba descripciones claras del objetivo general del proceso y las funciones de cada unidad de proceso (precalentador, reactor, torres de absorción y agotamiento, y columna de destilación).
- 4.6. Una *columna de destilación* es una unidad de proceso en la cual la mezcla de alimentación se separa mediante múltiples vaporizaciones y condensaciones parciales para formar dos o más corrientes de producto. La corriente de producto ligero es rica en los componentes más volátiles de la mezcla de alimentación (aquellos que se vaporizan con mayor facilidad) y la corriente de producto pesado es rica en los componentes menos volátiles.

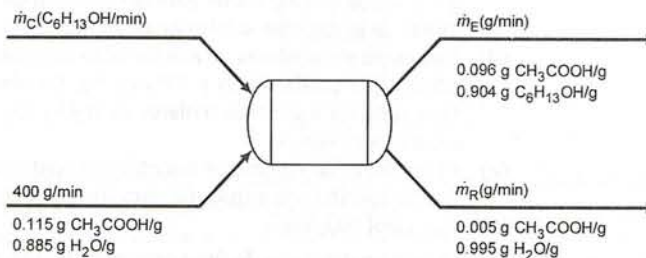
El siguiente diagrama de flujo muestra una columna de destilación con dos corrientes de alimentación y tres de producto:



- (a) ¿Cuántos balances de materia independientes pueden escribirse para este sistema?
- (b) ¿Cuántas velocidades de flujo y/o fracciones molares desconocidas deben especificarse para poder calcular las demás? (Vea el ejemplo 4.3-4. Además, recuerde lo que sabe acerca de las fracciones molares de los componentes de una mezcla —por ejemplo, la relación entre x_2 y y_2 .) Explique brevemente su respuesta.
- (c) Suponga que se dan valores para $\dot{m}_1$ y x_2 . Plantee una serie de ecuaciones, con una incógnita cada una, para las variables restantes. Encierre en un círculo la variable que despejaría. (Una vez que se calcula una variable en alguna de estas ecuaciones, ésta puede aparecer en ecuaciones subsecuentes sin considerarse como incógnita.)
- 4.7. La *extracción líquida* es una operación que se usa para separar los componentes de una mezcla formada por dos o más especies de líquidos. En el caso más simple, la mezcla contiene dos componentes: un soluto (A) y un solvente líquido (B). La mezcla se pone en contacto, en un recipiente con agitación, con un segundo solvente líquido (C), el cual tiene dos propiedades fundamentales: A se disuelve en él y B es inmisible o casi inmisible en él. (Por ejemplo, B puede ser agua, C puede ser un aceite de hidrocarburo y A una especie soluble en agua o en aceite.) Parte de A se transfiere de B a C, y después la fase rica en B (el refinado) se separa de la fase rica en C (el extracto) en un tanque de decantación. Si, en

otra etapa, el refinado se pone en contacto con C fresco, se transferirá más A hacia él. Este proceso puede repetirse hasta que se extrae casi toda la sustancia A de la B.

A continuación aparece el diagrama de flujo de un proceso en el cual se extrae ácido acético (A) de una mezcla de este ácido y agua (B), usando 1-hexanol (C), un líquido inmiscible con agua.



- ¿Cuál es el número máximo de balances independientes de materia que pueden escribirse para este proceso?
 - Calcule $\dot{m}_C$, $\dot{m}_E$ y $\dot{m}_R$ empleando como base la velocidad de alimentación dada de la mezcla y escribiendo los balances en orden tal que nunca tenga una ecuación que incluya más de una incógnita.
 - Calcule la diferencia entre la cantidad de ácido acético en la mezcla de alimentación y en la mezcla al 0.5%, y demuestre que es igual a la cantidad que sale en la mezcla al 9.6%.
 - Separar totalmente al ácido acético del agua por destilación es bastante difícil (vea el problema 4.6), y se separa con relativa facilidad del hexanol por destilación. Dibuje el diagrama de flujo de un proceso de dos unidades que podría emplearse para recuperar ácido acético casi puro de una mezcla de ácido acético y agua.
- 4.8 En la Granja del Pollo Feliz los huevos se clasifican en dos tamaños (grande y extra grande). Por desgracia, el negocio no ha ido bien desde que se descompuso la máquina clasificadora de huevos de 40 años de antigüedad, y no ha habido fondos para comprar una nueva. En vez de ello, el viejo Fred, uno de los empleados con mejor vista de la granja, porta en la mano derecha un sello que dice “grande”, y otro en la izquierda que dice “extra grande”, y debe marcar cada huevo con el letrero adecuado cuando éste pasa por la banda transportadora. Línea abajo, otro empleado coloca los huevos en dos recipientes, según la marca que tengan. El sistema funciona bastante bien, considerando las circunstancias, pero el viejo Fred tiene la mano pesada y rompe, en promedio, 30% de los 120 huevos que pasan frente a él por minuto. Al mismo tiempo, al revisar la corriente de huevos “extra grandes” se observa una velocidad de flujo de 70 huevos/min, de los cuales se rompen 25 huevos/min.
- Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso.
 - Escriba y resuelva los balances de huevos totales y huevos rotos de este clasificador de huevos.
 - ¿Cuántos huevos “grandes” salen de la planta por minuto y qué fracción se rompe?
 - Diga si el viejo Fred es diestro o zurdo.
- 4.9. Las fresas contienen cerca de 15% por peso de sólidos y 85% por peso de agua. Para fabricar jalea de fresas, se combina la fruta molida con azúcar en una proporción 45:55% en masa y la mezcla se calienta para evaporar el agua hasta que el residuo contiene un tercio de agua en masa.
- Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso.
 - Realice el análisis de grados de libertad y demuestre que el sistema tiene cero grados de libertad (es decir, el número de variables de proceso desconocidas es igual al número de ecuaciones que las relacionan). En caso de que tenga demasiadas incógnitas, piense qué olvidó hacer.
 - Calcule cuántas libras de fresa se requieren para hacer una libra de jalea.
- 4.10. Trescientos galones de una mezcla que contiene 75.0% por peso de etanol (alcohol etílico) y 25% de agua (gravedad específica de la mezcla = 0.877) y cierta cantidad de una mezcla de 40.0% por peso de etanol-60% de agua ($GE = 0.952$) se combinan para producir una mezcla que contiene 60.0% por peso de etanol. El objeto de este problema es determinar V_{40} , el volumen necesario de la mezcla al 40%.
- Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso de mezclado y realice el análisis de grados de libertad.
 - Calcule V_{40} .
- 4.11. Si el porcentaje de combustible en una mezcla de combustible y aire cae por debajo de cierto valor llamado *límite inferior de inflamabilidad (LII)*, la mezcla no puede encenderse. Por ejemplo, el LII del propano en aire es 2.05 mol% C_3H_8 . Si el porcentaje de propano en una mezcla de propano y aire es mayor a 2.05 mol%, la mezcla gaseosa puede encenderse al exponerse a una flama o chispa; si el porcentaje es menor al LII, la mezcla no encenderá. (También hay un *límite superior de inflamabilidad*, y para propano en aire es de 11.4%.)

Una mezcla de propano en aire que contiene 4.03 mol% de C_3H_8 (gas combustible) se alimenta a un horno de combustión. Si hay problemas en el horno, se añade una corriente de aire puro (aire de dilución) a la mezcla combustible antes de introducirla al horno para asegurarse de que la ignición sea imposible.

- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de la unidad de mezclado de gas combustible y aire de dilución, suponiendo que el gas que entra al horno contiene propano en el LII y haga el análisis de grados de libertad.
 - (b) Si el propano fluye a una velocidad de 150 mol C_3H_8 /s en la mezcla original combustible-aire, ¿cuál es la velocidad mínima de flujo molar del aire de dilución?
 - (c) ¿Cómo se compararía la velocidad real de alimentación del aire de dilución con el valor calculado en el inciso (b)? (>, <, =) Explique.
- 4.12. Se destilan 1000 kilogramos por hora de una mezcla que contiene partes iguales en masa de metanol y agua. Las corrientes de producto salen por las partes inferior y superior de la columna de destilación. Se mide la velocidad de flujo del destilado pesado y se ve que es 673 kg/h, y se analiza la corriente de destilado ligero y se encuentra que contiene 96.0% por peso de metanol.
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso y haga el análisis de grados de libertad.
 - (b) Calcule las fracciones másica y molar del metanol y las velocidades de flujo molar de metanol y agua en la corriente del producto pesado.
 - (c) Suponga que se analiza la corriente de destilado pesado y se determina que la fracción molar de metanol es mucho mayor que el valor calculado en el inciso (b). Mencione todas las razones que se le ocurran para esta discrepancia. Incluya en su lista las posibles violaciones a las suposiciones efectuadas en el inciso (b).
- 4.13. Un producto farmacéutico, P, se fabrica en un reactor por lotes. El efluente del reactor pasa por un proceso de purificación para dar una corriente de producto final y otra de desecho. La carga inicial (alimentación) del reactor y el producto final se pesan por separado y también se analiza el contenido de P en el efluente del reactor, el producto final y la corriente de desecho. La calibración del analizador es una serie de lecturas de medición, R , que corresponden a fracciones másicas conocidas de P, x_p .

x_p	0.08	0.16	0.25	0.45
R	105	160	245	360

- (a) Grafique los datos de calibración del analizador en ejes logarítmicos y determine una expresión para $x_p(R)$.
- (b) La siguiente es la hoja de datos de una corrida:

Lote #: 23601 Fecha: 4/10

Masa cargada al reactor: 2253 kg

Masa de producto purificado: 1239 kg

Análisis del efluente del reactor: $R = 388$

Análisis del producto final: $R = 583$

Análisis de la corriente de desecho: $R = 140$

Calcule las fracciones másicas de P en las tres corrientes. Después, calcule el porcentaje de rendimiento del proceso de purificación.

$$Y_P = \frac{\text{kg P en el producto final}}{\text{kg P en el efluente del reactor}} \times 100\%$$

- (c) Suponga que es el ingeniero a cargo del proceso. Revisa esta hoja de datos y los cálculos del inciso (b), realiza cálculos adicionales de balance y se da cuenta de que es imposible que todos los datos registrados para la corrida sean correctos. Indique cómo lo sabe, señale las posibles causas del problema, diga cuál de ellas es la más probable y sugiera un paso para corregirla.
- 4.14. Una corriente de aire húmedo que contiene 1.00 mol% de $H_2O(v)$ y el balance de aire seco, se va a humidificar para que adquiera un contenido 10.0 mol% de H_2O . Con este fin, se alimenta agua líquida a través de un flujómetro y se evapora hacia la corriente de aire. La lectura del flujómetro, R , es 95. Los únicos datos de calibración disponibles para el flujómetro son dos puntos garabateados en una hoja de papel que indican que las lecturas $R = 15$ y $R = 50$ corresponden a las velocidades de flujo $\dot{V} = 40.0 \text{ ft}^3/\text{h}$ y $\dot{V} = 96.9 \text{ ft}^3/\text{h}$, respectivamente.
- (a) Suponiendo que el proceso esté funcionando como debe, dibuje y marque el diagrama de flujo, realice el análisis de grados de libertad y estime la velocidad de flujo molar (lb-mol/h) del aire humidificado (de salida).

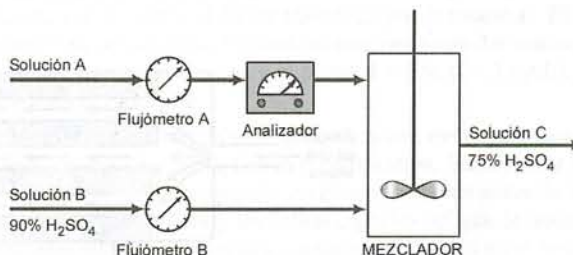
- (b) Suponga que se analiza el aire de salida y se determina que contiene sólo 7% de agua en vez del 10% que se desea. Mencione todos los motivos que se le ocurran para esta discrepancia. Concéntrese en las suposiciones que se efectuaron en el inciso (a) que pudieran haberse violado en el proceso real.
- 4.15. Una mezcla líquida contiene 60.0% por peso de etanol (E), 5.0% por peso de un soluto disuelto (S) y el balance de agua. Se alimenta una corriente de esta mezcla a una columna de destilación continua que opera en estado estacionario. De ella salen corrientes de producto ligero y pesado. El diseño de la columna requiere que las corrientes de producto tengan velocidades de flujo iguales y que la corriente de producto ligero contenga 90.0% por peso de etanol y nada de S.
- (a) Elija una base de cálculo, dibuje y marque el diagrama completo del proceso, realice el análisis de grados de libertad y verifique que las incógnitas de los flujos de las corrientes y las composiciones puedan calcularse. (No realice cálculos todavía.)
- (b) Calcule (i) la fracción másica de S en la corriente de destilado pesado y (ii) la fracción del etanol en la alimentación que sale en la corriente de producto pesado (es decir, kg E en la corriente de producto pesado/kg E en la alimentación) si el proceso funciona de acuerdo con el diseño.
- (c) Se dispone de un analizador para determinar la composición de las mezclas etanol-agua. La curva de calibración del analizador es una *línea recta en ejes logarítmicos* de la fracción másica del etanol x (kg E/kg mezcla), contra la lectura del analizador, R . La línea pasa por los puntos ($R = 15$, $x = 0.100$) y ($R = 38$, $x = 0.400$). Derive una expresión para x en función de R ($x = \dots$) basándose en la calibración, y úsela para determinar el valor de R que se obtendría al analizar la corriente de destilado ligero.
- (d) Suponga que toma y analiza una muestra de la corriente de destilado ligero, y la lectura que obtiene no es la calculada en el inciso (c). Suponga que el cálculo del inciso (c) es correcto y que el operador de la planta sigue el procedimiento adecuado al hacer el análisis. Indique cinco causas posibles y muy distintas para la desviación entre R_{medida} y R_{predicha} , incluyendo diversas suposiciones efectuadas al escribir los balances del inciso (c). En cada caso, sugiera qué podría hacer el operador para comprobar si se trata en realidad de ese problema.
- 4.16. Dos soluciones acuosas de ácido sulfúrico que contienen 20.0% por peso de H_2SO_4 ($\text{GE} = 1.139$) y 60.0% en peso de H_2SO_4 ($\text{GE} = 1.498$) se mezclan para formar una solución 4.00 molar ($\text{GE} = 1.213$).
- (a) Calcule la fracción másica del ácido sulfúrico en la solución de producto.
- (b) Tomando como base 100 kg de la solución de alimentación al 20%, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, marcando masas y volúmenes y haga el análisis de grados de libertad. Calcule la proporción de alimentación (litros de solución al 20%/litro de solución al 60%).
- (c) ¿Qué velocidad de alimentación de la solución al 60% (L/h) se requeriría para dar 1250 kg/h del producto?
- 4.17. Una mezcla de pintura que contiene 25.0% de un pigmento y el balance de agua se vende en \$18.00/kg, y otra que contiene 12.0% de pigmento se vende en \$10.00/kg. Si un minorista produce una mezcla de pintura con 17.0% de pigmento, ¿en qué precio (\$/kg) deberá venderla para obtener una ganancia de 10%?
- 4.18. Se hace pasar azúcar húmeda, que contiene la quinta parte en masa de agua, por un evaporador en el cual se evapora 85.0% del agua de entrada.
- (a) Tomando como base 100 kg de alimentación calcule: (i) x_w , la fracción másica de agua en el azúcar húmedo que sale del evaporador, y (ii) la proporción (kg H_2O evaporada/kg de azúcar húmedo que sale del evaporador).
- (b) Si se alimentan 1000 ton/día de azúcar húmedo al evaporador, ¿qué cantidad adicional de agua deberá retirarse del azúcar de salida para secarla en su totalidad, y qué ingresos anuales podrán esperarse si el azúcar seco se vende a \$0.15/lb_m?
- (c) Se construye el evaporador para alcanzar la velocidad de producción del inciso (b), se instala y arranca, y se mide el contenido de agua del azúcar parcialmente seca en días sucesivos de operación. Se obtienen los siguientes resultados:

Día	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_w	0.0513	0.0486	0.0500	0.0507	0.0541	0.0498	0.0512	0.0474	0.0511	0.0494

En corridas subsecuentes, es necesario parar el evaporador para darle mantenimiento cuando x_w descende más de tres desviaciones estándar respecto a la media de esta serie de corridas. Calcule los puntos finales de este rango.

- (d) Considerando en conjunto los resultados de los incisos (a) y (c), ¿Qué puede concluir respecto al evaporador recién instalado?

- 4.19. Un proceso de sedimentación se usará para separar carbón pulverizado de pizarra. Se prepara una suspensión en agua de partículas de galena finamente divididas (sulfuro de plomo, $GE = 7.44$). La gravedad específica general de la suspensión es 1.48.
- Se cargan 400 kg de galena y una cantidad de agua en un tanque y se agita para obtener una suspensión uniforme con la gravedad específica requerida. Dibuje y marque el diagrama de flujo (marque las masas y los volúmenes de galena y agua), realice el análisis de grados de libertad y calcule qué cantidad de agua (m^3) debe alimentarse al tanque.
 - Se agrega una mezcla de carbón y pizarra a la suspensión. El carbón flota y se retira, mientras que la pizarra se hunde. ¿Qué puede concluir de la gravedad específica del carbón y de la pizarra?
 - El proceso de separación trabaja bien varias horas, pero luego comienza a formarse una región de líquido claro en la parte superior de la suspensión turbia y el carbón queda en el fondo de esta región, y es más difícil retirarlo. ¿Qué podría estar causando este comportamiento y qué acción correctiva podría tomarse? ¿Qué puede decir ahora sobre la gravedad específica del carbón?
- 4.20. Se hace pasar aire con 4.0 mol% de vapor de agua por una columna de bolitas de cloruro de calcio, las cuales absorben 97.0% del agua y ningún otro constituyente del aire. El empacamiento de la columna estaba seco al principio y tenía una masa de 3.40 kg. Tras 5.0 horas de operación, se vuelven a pesar las bolitas y se ve que tienen una masa de 3.54 kg.
- Calcule la velocidad de flujo molar (mol/h) del gas de alimentación y la fracción molar de vapor de agua en el gas producido.
 - Se vigila la fracción molar de agua en el gas producido y se determina que tiene el valor calculado en el inciso (a) durante las 10 primeras horas de operación, pero después comienza a incrementarse. ¿Cuál es la causa más probable del aumento? Si el proceso continúa, ¿cuál llegará a ser la fracción molar de agua en el gas producido?
- 4.21. Una solución acuosa diluida de H_2SO_4 (Solución A) se va a mezclar con otra que contiene 90.0% por peso de H_2SO_4 (Solución B) para obtener una solución al 75.0% por peso (Solución C).



La velocidad de flujo y la concentración de la Solución A cambian en forma periódica, de modo que es necesario ajustar la velocidad de flujo de la Solución B para mantener constante la concentración del H_2SO_4 producido.

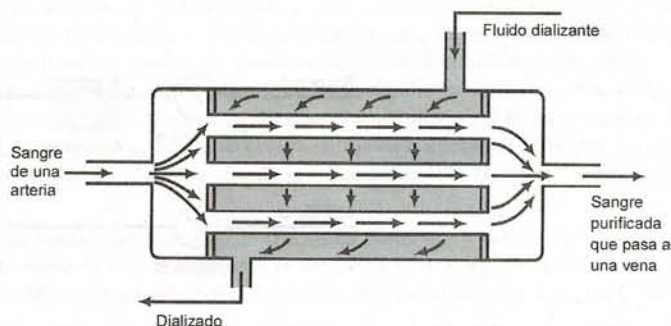
Los flujómetros A y B presentan gráficas de calibración lineales de velocidad de flujo másico ($\dot{m}$) contra la lectura del medidor (R) que atraviesan por los siguientes puntos:

Flujómetro A:	$\dot{m}_A = 150 \text{ lb}_m/\text{h}$,	$R_A = 25$
	$\dot{m}_A = 500 \text{ lb}_m/\text{h}$,	$R_A = 70$
Flujómetro B:	$\dot{m}_B = 200 \text{ lb}_m/\text{h}$,	$R_B = 20$
	$\dot{m}_B = 800 \text{ lb}_m/\text{h}$,	$R_B = 60$

La calibración del analizador es una línea recta en una gráfica semilogarítmica de $\%H_2SO_4(x)$ en escala logarítmica contra la lectura del medidor (R_x) en escala lineal. La línea pasa por los puntos ($x = 20\%$, $R_x = 4.0$) y ($x = 100\%$, $R_x = 10.0$).

- Calcule la velocidad de flujo de la Solución B necesaria para procesar 300 lb_m/h de H_2SO_4 al 55% (Solución A), y la velocidad de flujo resultante de la Solución C. (No se requieren datos de calibración para esta parte.)
- Derive las ecuaciones de calibración para $\dot{m}_A(R_A)$, $\dot{m}_B(R_B)$ y $x(R_x)$. Calcule los valores de R_A , R_B y R_x correspondientes a las velocidades de flujo y concentraciones del inciso (a).
- El técnico de proceso lee en forma periódica el flujómetro A y el analizador, y después ajusta la velocidad de flujo de la Solución B al valor necesario. Derive una fórmula que el técnico pueda usar para R_B en términos de R_A y R_x , y luego verifíquela sustituyendo en ella los valores del inciso (a).

- *4.22. Se producen sobre pedido corrientes de gas que contienen hidrógeno y nitrógeno en diferentes proporciones, mezclando gases de dos tanques de alimentación: el Tanque A (fracción molar de hidrógeno = x_A) y el Tanque B (fracción molar de hidrógeno = x_B). Los pedidos especifican la fracción molar de hidrógeno deseada, x_P , y la velocidad de flujo *másico* de la corriente de producto $\dot{m}_P$ (kg/h).
- Suponga que las composiciones de la alimentación del tanque son $x_A = 0.10$ mol H_2 /mol y $x_B = 0.50$ mol H_2 /mol, y la fracción molar mezcla-corriente deseada y la velocidad de flujo *másico* son $x_P = 0.20$ mol H_2 /mol y $\dot{m}_P = 100$ kg/h. Dibuje y marque el diagrama de flujo y calcule las velocidades de flujo *molar* necesarias de las mezclas de alimentación $\dot{n}_A$ (kmol/h) y $\dot{n}_B$ (kmol/h).
 - Derive una serie de fórmulas para $\dot{n}_A$ y $\dot{n}_B$ en términos de x_A , x_B , x_P y $\dot{m}_P$ y pruébelas empleando los valores del inciso (a).
 - Escriba una hoja de cálculo que tenga como encabezados de las columnas x_A , x_B , x_P , $\dot{m}_P$, $\dot{n}_A$ y $\dot{n}_B$. La hoja debe calcular los valores para las dos últimas columnas correspondientes a los datos de las primeras cuatro. En las primeras seis filas de datos de la hoja haga los cálculos para $x_A = 0.10$, $x_B = 0.50$, y $x_P = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ y 0.60 , todos para $\dot{m}_P = 100$ kg/h. Luego, repita en las seis filas siguientes los cálculos para los mismos valores de x_A , x_B y x_P para $\dot{m}_P = 250$ kg/h. Explique cualquier resultado que parezca extraño o imposible.
 - Introduzca las fórmulas del inciso (b) a un programa para resolver ecuaciones. Corra el programa para determinar $\dot{n}_A$ y $\dot{n}_B$ para los 12 conjuntos de valores de las variables de entrada que se dan en el inciso (c) y explique cualquier resultado físicamente imposible.
- 4.23. El **riñón artificial** es un dispositivo que retira agua y metabolitos de desecho de la sangre. En el **hemodializador de fibras huecas**, un dispositivo de este tipo, la sangre fluye desde una arteria hacia el interior de un haz de fibras huecas de acetato de celulosa, y el **fluido de diálisis**, que contiene agua y varias sales en solución, fluye por el exterior de las fibras. El agua y los metabolitos de desecho —sobre todo urea, creatinina, ácido úrico e iones fosfato— pasan a través de las paredes de las fibras hacia el fluido dializante de diálisis y la sangre purificada regresa a una vena.



En cierto momento durante una diálisis, las condiciones en la sangre arterial y venosa son las siguientes:

	Sangre arterial (entra)	Sangre venosa (sale)
Velocidad de flujo	200.0 mL/min	195.0 mL/min
Concentración de urea (H_2NCONH_2)	1.90 mg/mL	1.75 mg/mL

- Calcule las velocidades a las cuales se retiran agua y urea de la sangre.
- Si el fluido de diálisis entra a una velocidad de 1500 mL/min y la solución de salida (*dializado*) sale casi a la misma velocidad, calcule la concentración de urea en el dializado.
- Suponga que se desea reducir el nivel de urea del paciente de un valor inicial de 2.7 mg/mL a un valor final de 1.1 mg/mL. Si el volumen sanguíneo total es 5.0 litros y la velocidad promedio de eliminación de urea es la obtenida en el inciso (a), ¿cuánto tiempo debe someterse a diálisis el paciente? (Ignore la pérdida en el volumen sanguíneo total debida a la eliminación de agua en el dializador.)

*Problema de computadora.

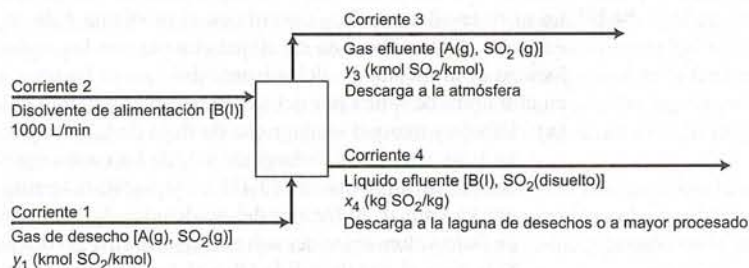
- 4.24. El método de *dilución del rastreador* es una técnica que se emplea para determinar las velocidades de flujo de los fluidos en canales donde no pueden usarse dispositivos como rotámetros y medidores de orificio (p. ej., ríos, vasos sanguíneos y tuberías de gran diámetro). Una corriente de una sustancia fácil de medir (el rastreador) se inyecta al canal a una velocidad conocida y se mide la concentración de dicho rastreador en un punto suficientemente lejano corriente abajo del punto de inyección, como para que el rastreador se haya mezclado por completo con el fluido en movimiento. A mayor velocidad de flujo del fluido, menor concentración del rastreador en el punto de medición.

Una corriente de gas que contiene 1.50 mol% de CO_2 fluye por una tubería. Se inyectan 20 kilogramos de CO_2 por minuto a dicha tubería. Se toma una muestra del gas en un punto de la línea a 150 metros corriente abajo del punto de inyección, y se ve que contiene 2.3 mol% de CO_2 .

- (a) Estime la velocidad de flujo del gas (kmol/min) corriente arriba respecto al punto de inyección.
 (b) Transcurren 18 segundos desde el instante en que se inyecta por primera vez el CO_2 adicional hasta el momento en que la concentración de CO_2 comienza a aumentar en el punto de medición. Suponga que el rastreador viaja a la velocidad promedio del gas en la tubería (es decir, ignorando la difusión del CO_2), y calcule su velocidad promedio (m/s). Si la densidad molar del gas es 0.123 kmol/m^3 , ¿qué diámetro tiene la tubería?
- 4.25. Se aplica una variación del método de dilución del rastreador (vea el problema anterior) para medir el volumen sanguíneo total. Una cantidad conocida de un rastreador se inyecta al torrente sanguíneo y se dispersa de manera uniforme en todo el sistema circulatorio. Después se toma una muestra de sangre, se mide la concentración de rastreador en ella y se utiliza la concentración medida [que es igual a (rastreador inyectado)/(volumen sanguíneo total) si no se pierde rastreador a través de las paredes de los vasos sanguíneos] para determinar el volumen total de sangre.
- En un experimento como éste, 0.60 cm^3 de una solución que contiene 5.00 mg/L de tinte se inyecta a la arteria de un adulto. Cerca de diez minutos después, cuando el rastreador ha tenido tiempo suficiente para distribuirse de manera uniforme en el torrente sanguíneo, se toma una muestra de sangre y se coloca en la celdilla de la muestra de un espectrofotómetro. Un haz de luz pasa por la cámara y el espectrofotómetro mide la intensidad del haz transmitido e indica el valor de absorbancia de la solución (cantidad que aumenta con la cantidad de luz absorbida por la muestra). El valor que aparece es 0.18. La curva de calibración de absorbancia A contra la concentración del rastreador C (mg de tinte/litro de sangre) es una recta que pasa por el origen y el punto $A = 0.9$, $C = 3 \text{ } \mu\text{g/L}$. Con estos datos, estime el volumen sanguíneo total del paciente.

- 4.26. La *absorción o lavado de gases* es un método que se usa con frecuencia para retirar, de los gases de desecho de los procesos de manufactura química y combustión, las especies indeseables desde el punto de vista ecológico. El gas de desecho se pone en contacto con un solvente líquido en el cual son muy solubles los contaminantes potenciales y las demás especies del gas de desecho son casi insolubles. La mayoría de los contaminantes quedan en la solución y salen de la torre lavadora con el efluente líquido, y el gas limpio se descarga a la atmósfera. El efluente líquido puede descargarse a una laguna de desechos o someterse a otros tratamientos para recuperar el solvente y/o transformar al contaminante a una especie que pueda liberarse de manera segura al ambiente.

Un gas de desecho que contiene SO_2 (un precursor de la lluvia ácida) y otras especies (que se designarán de manera colectiva como A) se alimenta a una torre lavadora, donde se pone en contacto con el solvente (B), que absorbe el SO_2 . La velocidad de alimentación del solvente a la torre es 1000 L/min . La gravedad específica del solvente es 1.30. La absorción de A y la evaporación de B en la torre lavadora pueden ignorarse.



El gas de la torre se eleva a través de una serie de *platos* (placas metálicas perforadas con muchos orificios pequeños) y el solvente fluye sobre los platos y a través de los *bajantes* a los platos inferiores. De las perforaciones de cada plato emergen burbujas de gas y se elevan a través del líquido que los cubre, y esto permite que el SO_2 se difunda de las burbujas pasando a la solución.

La velocidad de flujo volumétrico del gas de alimentación se determina con un medidor de orificio, y un manómetro diferencial de mercurio se utiliza para medir la caída del presión a través del orificio. Los datos de calibración del medidor son los siguientes:

$h(\text{mm})$	$\dot{V}(\text{m}^3/\text{min})$
100	142
200	204
300	247
400	290

La densidad molar del gas de alimentación puede determinarse por la fórmula

$$\rho \left(\frac{\text{mol}}{\text{litros}} \right) = \frac{12.2P(\text{atm})}{T(\text{K})}$$

donde P y T son la presión absoluta y la temperatura del gas. Un detector electroquímico se emplea para medir la concentración de SO_2 en las corrientes de gas de entrada y salida: el SO_2 del gas muestreado se absorbe en una solución a la cual se aplica un voltaje fijo, y la fracción molar de SO_2 en el gas se determina a partir de la corriente resultante. La curva de calibración del analizador es una recta en una gráfica semilogarítmica de y (mol SO_2 /moles totales) contra R (lectura del analizador), la cual pasa por los siguientes puntos:

y (escala de log)	R (escala rectangular)
0.00166	20
0.1107	90

Se obtienen los siguientes datos:

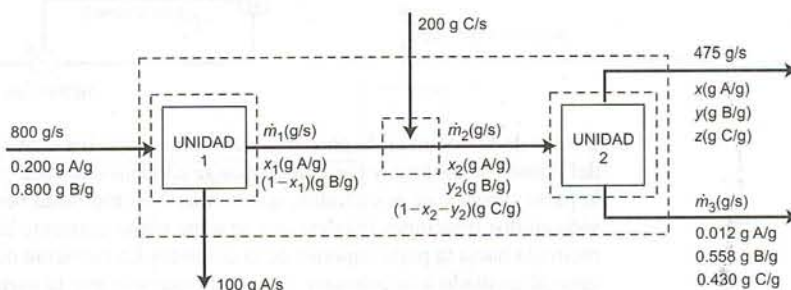
$$\left. \begin{array}{l} T = 75^\circ\text{F} \\ P = 150 \text{ psig} \\ h(\text{medidor de orificio}) = 210 \text{ mm} \\ R(\text{SO}_2 \text{ analizador}) = 82.4 \\ R(\text{SO}_2 \text{ analizador}) = 11.6 \text{ (gas de salida)} \end{array} \right\} \text{gas de alimentación}$$

- (a) Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo del proceso. Incluya en el marcado las velocidades de flujo molar y las fracciones molares de SO_2 de las corrientes de gas, y las velocidades de flujo másico y las fracciones de masa de SO_2 en las corrientes de líquido. Demuestre que la torre lavadora tiene cero grados de libertad.
 - (b) Determine (i) la fórmula para calibrar el medidor de orificio graficando $\dot{V}$ contra h en ejes logarítmicos y (ii) la fórmula para calibrar el analizador de SO_2 .
 - (c) Calcule (i) la fracción másica de SO_2 en la corriente de efluente líquido y (ii) la velocidad a la cual se retira el SO_2 del gas de alimentación (kg SO_2 /min).
 - (d) Los diámetros de los platos de la columna lavadora por lo general miden de 1 a 5 metros y los de las perforaciones de 4 a 12 mm, lo cual causa la formación de muchas burbujas diminutas en el líquido de cada plato. Piense en las ventajas de que las burbujas sean lo más pequeñas posible.
- *4.27. La torre lavadora de SO_2 descrita en el problema 4.26 se usará para reducir la fracción molar de SO_2 en el gas de desecho a un nivel que cumpla con los reglamentos de control de calidad del aire. La velocidad de alimentación del solvente debe ser lo bastante alta para mantener la fracción másica de SO_2 en el líquido de salida por debajo de un valor máximo determinado.
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de la torre. Marque, junto con las velocidades de flujo molar y las fracciones molares de SO_2 de las cuatro corrientes del proceso, la temperatura y la presión del gas de alimentación [$T_1(^{\circ}\text{F})$, $P_1(\text{psig})$], la lectura del medidor de orificio de alimentación del gas [$h_1(\text{mm})$], la lectura del analizador de SO_2 para el gas de alimentación (R_1), la velocidad de flujo volumétrico del solvente que entra a la columna [$\dot{V}_2(\text{m}^3/\text{min})$], y la lectura del analizador de SO_2 para el gas de salida (R_3). (Las unidades de temperatura y presión se toman de las curvas de calibración de los manómetros empleados para medir estas variables.)

- (b) Derive una serie de ecuaciones que relacione todas las variables marcadas en el diagrama de flujo. Estas ecuaciones deben incluir las fórmulas de calibración calculadas en el inciso (b) del problema 4.26. Determine cuántos grados de libertad tiene el sistema de proceso.

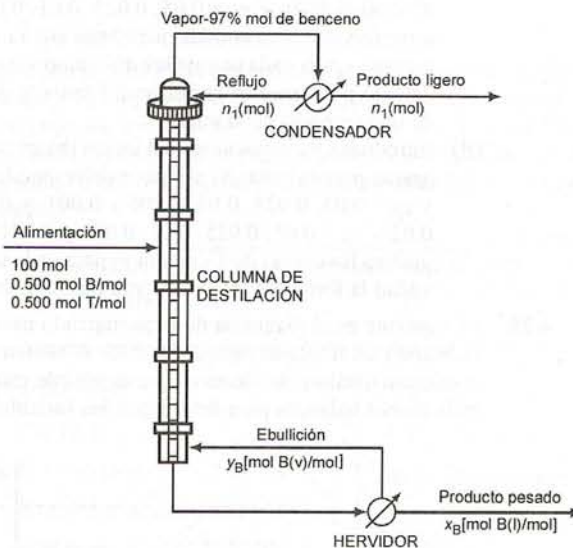
En el resto del problema se le proporcionarán valores de las variables medidas de la corriente de alimentación de gas [$T_1(^{\circ}\text{F})$, $P_1(\text{psig})$, $h_1(\text{mm})$ y R_1], la fracción molar máxima permitida de SO_2 en la solución de salida [x_4], y la fracción molar de SO_2 especificada en el gas de salida (y_3), y se le pedirá que calcule la lectura esperada del analizador de SO_2 para el gas de salida (R_3) y la velocidad mínima de flujo volumétrico del solvente ($\dot{V}_2$). En el inciso (c) se utilizará una hoja de cálculo para las estimaciones necesarias, y en el (d) se pide un cálculo independiente aplicando un programa para resolver ecuaciones.

- (c) Haga una hoja de cálculo para almacenar los valores de entrada de T_1 , P_1 , h_1 , R_1 , x_4 y y_3 , y para calcular R_3 y $\dot{V}_2$. En las cuatro primeras filas inserte los valores $T_1 = 75$, $P_1 = 150$, $h_1 = 210$, $R_1 = 82.4$, $x_4 = 0.10$, y $y_3 = 0.05, 0.025, 0.01, 0.005$ y 0.001 . En las cinco filas siguientes inserte los mismos valores de entrada, pero haga que $x_4 = 0.02$. En una misma gráfica, dibuje las curvas de $\dot{V}_2$ contra y_3 para cada uno de los dos valores dados de x_4 (de preferencia, use el programa de hoja de cálculo para generar la gráfica). Explique de manera breve la forma de las curvas y la posición de una respecto de la otra.
- (d) Introduzca las ecuaciones del inciso (b) en un programa para resolver ecuaciones. Use dicho programa para calcular R_3 y $\dot{V}_2$ que corresponden a $T_1 = 75$, $P_1 = 150$, $h_1 = 210$, $R_1 = 82.4$, $x_4 = 0.10$ y $y_3 = 0.05, 0.025, 0.01, 0.005$ y 0.001 , y después $T_1 = 75$, $P_1 = 150$, $h_1 = 210$, $R_1 = 82.4$, $x_4 = 0.02$ y $y_3 = 0.05, 0.025, 0.01, 0.005$ y 0.001 . Si no lo hizo en el inciso (c), dibuje en una misma gráfica las curvas de $\dot{V}_2$ contra y_3 para cada uno de los dos valores dados de x_4 y explique con brevedad la forma de las curvas y la posición de una respecto de la otra.
- 4.28. El siguiente es el diagrama de flujo marcado para un proceso de dos unidades en estado estacionario, indicando las fronteras para denotar los subsistemas sobre los cuales pueden hacerse balances. Indique el número máximo de balances que es posible escribir para cada subsistema y el orden en el cual escribiría dichos balances para determinar las variables desconocidas del proceso. (Vea el ejemplo 4.4-1.)



- 4.29. Una mezcla líquida que contiene 30.0 mol% de benceno (B), 25.0% de tolueno (T), y el resto de xileno (X) se alimenta a una columna de destilación. El producto pesado contiene 98.0 mol% de X y nada de B, y 96.0% de X en la alimentación se recupera en esta corriente. El producto ligero se alimenta a una segunda columna. El destilado ligero de la segunda columna contiene 97.0% de B en la alimentación a esta columna. La composición de esta corriente es 94.0 mol% de B y el balance de T.
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo para este proceso y haga el análisis de grados de libertad para probar que, para una base de cálculo supuesta, es posible determinar las velocidades de flujo molar y las composiciones de todas las corrientes del proceso a partir de la información dada. Escriba en orden las ecuaciones que resolvería para calcular las variables desconocidas del proceso. En cada ecuación (o par de ecuaciones simultáneas), encierre en un círculo la(s) variable(s) que despejaría. No realice los cálculos.
- (b) Calcule (i) el porcentaje de benceno en la alimentación del proceso (es decir, la alimentación a la primera columna) que emerge en el producto ligero de la segunda columna y (ii) el porcentaje de tolueno en la alimentación del proceso que emerge en el producto pesado de la segunda columna.
- 4.30. Se hace pasar, por una serie de 10 evaporadores, agua de mar que contiene 3.50% por peso de sal. En cada una de las 10 unidades se evaporan cantidades casi iguales de agua y después se condensan y combinan para obtener una corriente de producto de agua dulce. La salmuera que sale de cada evaporador, excepto del décimo, se alimenta al evaporador siguiente. La salmuera que sale del décimo evaporador contiene 5.00% por peso de sal.

- (a) Dibuje un diagrama de flujo del proceso que muestre el primer, cuarto y décimo evaporadores. Marque todas las corrientes que entran y salen de estas tres unidades.
- (b) Escriba en orden el conjunto de ecuaciones que resolvería para determinar el rendimiento fraccionario de agua dulce del proceso ($\text{kg H}_2\text{O}$ recuperada/ $\text{kg H}_2\text{O}$ en la alimentación del proceso) y el porcentaje por peso de sal en la solución que sale del cuarto evaporador. No debe haber más de una variable previamente indeterminada en cada ecuación que escriba. Encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación. No haga los cálculos.
- (c) Resuelva las ecuaciones derivadas en el inciso (b) para obtener las dos cantidades que se especifican.
- 4.31. Una mezcla líquida equimolar de benceno y tolueno se separa por destilación en dos corrientes de producto. El diagrama del flujo del proceso y una descripción muy simplificada de lo que ocurre en el mismo se dan a continuación:



Dentro de la columna, la corriente de líquido fluye hacia abajo y la corriente de vapor asciende. Parte del líquido se evapora y parte del vapor se condensa en cada punto de la columna. El vapor que sale por la parte superior de la columna, que contiene 97 mol% de benceno, se condensa por completo y se divide en dos fracciones iguales: una se toma como corriente de producto ligero y la otra (el **reflujo**) se recircula hacia la parte superior de la columna. La corriente de producto ligero contiene 89.2% del benceno alimentado a la columna. El líquido que sale por la parte inferior de la columna se alimenta a un recalentador parcial, donde se vaporiza 45% del mismo. El vapor generado en el recalentador (el **recalentado**) se recircula para que se transforme en la corriente ascendente de vapor en la columna, y el líquido residual del recalentador se toma como corriente de producto pesado. Las composiciones de las columnas que salen del recalentador cumplen la siguiente relación:

$$\frac{y_B / (1 - y_B)}{x_B / (1 - x_B)} = 2.25$$

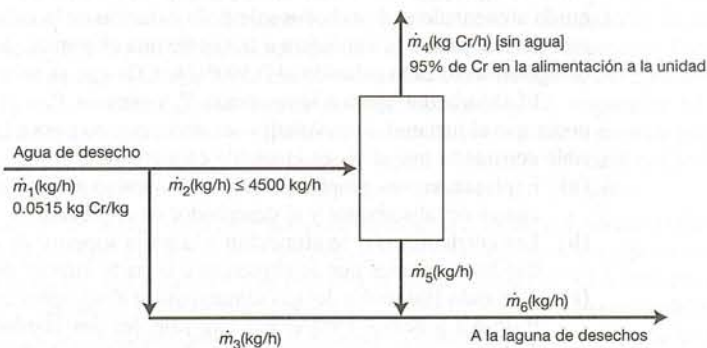
donde y_B y x_B son, respectivamente, las fracciones molares de benceno en las corrientes de vapor y líquido.

- (a) Tomando como base una alimentación de 100 moles a la columna, dibuje y marque el diagrama de flujo en su totalidad. Haga el análisis de grados de libertad para cada uno de los cuatro sistemas (proceso total, columna, condensador y recalentador), e identifique un sistema con el cual podría iniciar en forma adecuada el análisis del proceso (uno que tenga cero grados de libertad).
- (b) Escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas del diagrama de flujo, y encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación. No haga cálculos todavía.
- (c) Calcule el contenido molar de los productos ligero y pesado, la fracción molar de benceno en el producto pesado, y el porcentaje de recuperación de tolueno en este último ($100 \times$ moles de tolueno recuperados/mol de tolueno en la alimentación).
- 4.32. El jugo de naranja fresco contiene 12.0% por peso de sólidos y el resto es agua, y el jugo de naranja concentrado contiene 42.0% por peso de sólidos. Al principio se usaba un solo proceso de evaporación para concentrarlo, pero los constituyentes volátiles del jugo escapaban con el agua, y el concentrado

perdía sabor. El proceso actual resuelve este problema derivando (*bypass*) una fracción del jugo fresco antes del evaporador. El jugo que entra al evaporador se concentra hasta 58% por peso de sólidos y la corriente de producto del evaporador se mezcla con la corriente derivada de jugo fresco hasta que se logra la concentración final deseada.

- Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso, ignorando la vaporización de cualquier otro componente del jugo que no sea agua. Primero compruebe que el subsistema que contiene el punto donde se separa la corriente de derivación de la alimentación del evaporador tiene un grado de libertad. (Si piensa que tiene cero grados, trate de determinar las variables desconocidas asociadas con este sistema). Después, haga el análisis de grados de libertad para el sistema total, el evaporador y el punto de mezcla de la corriente derivada y el producto del evaporador, y escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes. Encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación, pero no haga ningún cálculo.
- Estime la cantidad de producto (concentrado al 42%) obtenido por cada 100 kg de jugo fresco alimentados al proceso y la fracción de la alimentación que se desvía del evaporador.
- La mayoría de los ingredientes volátiles que dan sabor al concentrado están en el jugo fresco que se desvía del evaporador. Se podrían obtener más de estos ingredientes en el producto final evaporando (digamos) hasta 90% de sólidos en lugar de 58%; entonces se podría hacer una derivación mayor de jugo fresco y lograr así un producto aun más sabroso. Sugiera los posibles inconvenientes de esta propuesta.

- 4.33** El agua de desecho de una planta de acabado de metales contiene un corriente con 5.15% por peso de cromo, Cr. La corriente de desecho se alimenta a una unidad de tratamiento que elimina 95% del cromo en la alimentación y lo recircula a la planta. La corriente de líquido residual que sale de la unidad de tratamiento se envía a una laguna de desechos. La unidad de tratamiento tiene una capacidad máxima de 4500 kg de agua de desecho/h. Si el agua de desecho sale de la planta de acabado a mayor velocidad que la capacidad de la unidad de tratamiento, el exceso (cualquier cantidad superior a 4500 kg/h) se deriva de la unidad, se mezcla con el líquido residual que sale de la unidad, y la corriente combinada pasa a la laguna de desechos.



- Sin suponer una base de cálculo, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso.
- El agua de desecho sale de la planta de acabados a una velocidad de $\dot{m}_1 = 6000$ kg/h. Calcule la velocidad de flujo del líquido hacia la laguna, $\dot{m}_6$ (kg/h), y la fracción másica de Cr en este líquido, x_6 (kg Cr/kg).
- Calcule la velocidad de flujo del líquido hacia la laguna y la fracción másica de Cr en este líquido para $\dot{m}_1$ variando desde 1000 kg/h hasta 10,000 kg/h por incrementos de 1000 kg/h. Trace una gráfica de x_6 contra $\dot{m}_1$. (Sugerencia: utilice una hoja de cálculo.)
- La compañía lo contrata como consultor para ayudarles a determinar si deben aumentar la capacidad de la unidad de tratamiento para incrementar la recuperación de cromo. ¿Qué necesitaría saber para hacer esta determinación?

- 4.34.** Se emplea el proceso de evaporación y cristalización descrito en el ejemplo 4.5-2 para obtener sulfato de potasio sólido de una solución acuosa de esta sal. La alimentación fresca al proceso contiene 19.6% por peso de K_2SO_4 . La torta de filtración húmeda consta de cristales sólidos de K_2SO_4 y una solución de K_2SO_4 de 40.0% por peso, con una proporción de 10 kg de cristales/kg de solución. El filtrado, que también es una solución al 40.0%, se recircula para unirlo con la alimentación fresca. Un 45% del agua que se alimenta al evaporador se evapora. El evaporador tiene una capacidad máxima de 175 kg de agua evaporada/s.

- (a) Suponga que el proceso opera a su capacidad máxima. Dibuje y marque el diagrama de flujo y haga el análisis de grados de libertad para el sistema total, el punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca, el evaporador y el cristizador. Después escriba, en un orden eficiente (reduciendo al mínimo las ecuaciones simultáneas), las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes. Encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación, pero no haga los cálculos.
- (b) Estime la velocidad máxima de producción del K_2SO_4 sólido, la velocidad a la cual debe proporcionarse la alimentación fresca para alcanzar esa velocidad de producción, así como la relación kg recirculados/kg de alimentación fresca.
- (c) Calcule la composición y la velocidad de alimentación de la corriente que entra al cristizador si la escala del proceso se ajusta a 75% de su capacidad máxima.
- (d) La torta de filtración húmeda se somete a otra operación después de salir del filtro. Sugiera cuál podría ser. Además, haga una lista de los que cree serían los costos de operación principales de este proceso.
- *(e) Emplee un programa de computadora para resolver las ecuaciones derivadas en el inciso (a). Compruebe que obtiene las mismas soluciones determinadas en el inciso (b).

4.35. En una **torre de absorción** (o **absorbedor**) se pone en contacto un gas con un líquido en condiciones tales, que una o más especies del gas se disuelven en el líquido. En la **torre de agotamiento** (o **desorbedor**) también se pone en contacto un gas con un líquido, pero en condiciones tales que uno o más componentes de la alimentación líquida se desprenden de la solución y salen de la torre junto con el gas.

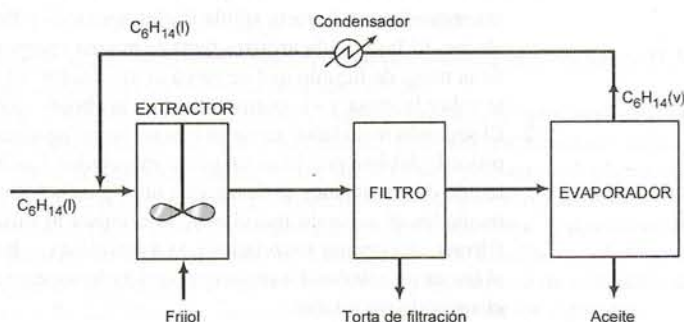
Un proceso, compuesto por una torre de absorción y otra de agotamiento, se utiliza para separar los componentes de un gas que contiene 30.0 mol% de dióxido de carbono y el resto de metano. Una corriente de este gas se alimenta a la parte inferior del absorbedor. Un líquido que contiene 0.500 mol% de CO disuelto y el balance de metanol se recircula de la parte inferior del desorbedor y se alimenta a la parte superior del absorbedor. El gas producido que sale por la parte superior del absorbedor contiene 1.00 mol% de CO_2 y casi todo el metano alimentado a la unidad. El solvente líquido rico en CO_2 que sale de la parte inferior del absorbedor se alimenta a la parte superior del desorbedor y una corriente de nitrógeno gaseoso se alimenta por la parte inferior del mismo. Noventa por ciento del CO_2 del líquido alimentado al desorbedor sale de la solución en la columna, y la corriente de nitrógeno/ CO_2 que sale de ésta pasa a la atmósfera a través de una chimenea. La corriente de líquido que sale de la torre de agotamiento es la solución al 0.500% de CO_2 que se recircula al absorbedor.

El absorbedor opera a temperatura T_a y presión P_a y el desorbedor opera a T_s y P_s . Se puede suponer que el metanol no es volátil —es decir, que no pasa a la fase de vapor en las columnas— y es posible considerar que el N_2 es insoluble en metanol.

- (a) Explique, en sus propias palabras, el objetivo general de este proceso de dos unidades y las funciones del absorbedor y el desorbedor en el proceso.
- (b) Las corrientes que se alimentan a la parte superior de cada torre tienen algo en común, al igual que las corrientes que se alimentan a la parte inferior de éstas. ¿Qué tienen en común y por qué?
- (c) Tomando 100 mol/h del gas alimentado al absorbedor como base, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso. Para el gas que sale del desorbedor, marque las velocidades de flujo molar de los componentes en vez de la velocidad total de flujo y las fracciones molares. Haga el análisis de grados de libertad y escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes, *exceptuando la velocidad de flujo del nitrógeno que entra y sale del desorbedor*. Encierre en un círculo la(s) variable(s) que resolvería en cada ecuación (o conjunto de ecuaciones simultáneas), pero todavía no haga cálculos.
- (d) Determine la eliminación fraccionaria de CO_2 en el absorbedor (moles absorbidos/moles en la alimentación gaseosa) y la velocidad de flujo molar y composición del líquido alimentado a la torre de agotamiento.
- (e) Calcule la velocidad de alimentación molar de gas al absorbedor necesaria para producir en el absorbedor una velocidad de flujo de producto gaseoso de 1000 kg/h.
- (f) ¿Podría decir si T_s es mayor o menor que T_a ? Explique por qué. (*Sugerencia:* piense en lo que ocurre cuando se calienta una bebida carbonatada y lo que desea que ocurra en el desorbedor.) ¿Qué relación guardan P_s y P_a ?
- (g) ¿Qué propiedades del metanol supone que lo hacen el solvente de elección para este proceso? (En términos más generales, ¿qué buscaría para elegir un solvente para un proceso de absorción-agotamiento destinado a separar un gas de otro?)

*Problema de computadora.

- 4.36. En la producción de un aceite de frijol, que contiene 13.0% por peso de aceite y 87.0% de sólidos, se muelen las semillas y se alimentan a un tanque con agitación (el *extractor*) junto con una corriente de recirculación de *n*-hexano líquido. La proporción de alimentación es 3 kg de hexano/kg de frijol. Las semillas molidas se suspenden en el líquido y casi todo el aceite de éstas se extrae con hexano. El efluente del reactor pasa a un filtro. La torta de filtración contiene 75.0% por peso de sólidos de frijol y el resto de aceite de semilla y hexano, estos dos últimos en la misma proporción a la cual emergen del extractor. La torta de filtración se desecha y el filtrado líquido se alimenta a un evaporador con calentamiento, en el cual se vaporiza el hexano y el aceite permanece como líquido. El aceite se almacena en tambores y se embarca. A continuación, se enfría y condensa el vapor de hexano, y el condensado de hexano líquido se recircula al extractor.



- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, haga el análisis de grados de libertad y escriba en un orden eficiente las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes, y encierre en un círculo las variables que despejaría.
- (b) Calcule el rendimiento obtenido de aceite de frijol (kg de aceite/kg de frijol alimentado), la alimentación necesaria de hexano fresco (kg de C_6H_{14} /kg de frijol alimentado), y la relación entre la recirculación y la alimentación fresca (kg de hexano recirculado/kg de alimentación fresca).
- (c) Se sugiere la posibilidad de agregar un *cambiador de calor* al proceso. Esta unidad de proceso constaría de un paquete de tubos metálicos paralelos contenidos en una coraza externa. El filtrado líquido pasaría del filtro hacia el interior de estos tubos y luego al evaporador. El vapor caliente de hexano fluiría, en su camino del evaporador al extractor, por la coraza, pasando por el exterior de los tubos y calentando el filtrado. ¿Cómo podría reducir los costos de operación el hecho de incluir esta unidad?
- (d) Sugiera pasos adicionales para mejorar la economía del proceso.
- 4.37. El siguiente es el diagrama de proceso del lavado de camisas del Servicio “Burbujas”, Su Ropa Limpia en 24 Horas, Inc. Las camisas se remojan en una tina con agitación que contiene el detergente Whizzo (Wh), y después se exprimen y se envían a la fase de enjuague. El detergente sucio se envía a un filtro que retira la mayor parte de la mugre y, una vez limpio, se recircula para unirlo a una corriente de Whizzo puro, y la corriente combinada sirve como alimentación para la tina de lavado.



Datos:

1. Cada 100 lb_m de camisas sucias contienen 2.0 lb_m de suciedad.
2. El lavado elimina 95% de la mugre en las camisas sucias.
3. Por cada 100 lb_m de camisas sucias, salen 25 lb_m de Whizzo con las camisas limpias y se devuelven 22 lb_m a la tina por el proceso de exprimido.
4. El detergente que entra a la tina contiene 97% de Whizzo y el que entra al filtro contiene 87%. La mugre húmeda que sale del filtro contiene 8.0% de Whizzo.

- (a) ¿Qué cantidad de Whizzo puro debe proporcionarse por cada 100 lb_m de camisas sucias?
- (b) ¿Cuál es la composición de la corriente de recirculación?

4.38. Un fármaco (D) se produce a partir de las hojas de una planta tropical por un proceso de extracción en tres etapas. Se requieren cerca de 1000 kg de hojas para producir 1 kg del fármaco. El solvente para la extracción (S) es una mezcla que contiene 16.5% por peso de etanol (E) y el balance de agua (W). El siguiente proceso se lleva a cabo para extraer el fármaco y recuperar el solvente.

1. Un tanque de mezclado se carga con 3300 kg de S y 620 kg de hojas. Esta mezcla se agita varias horas, durante las cuales una porción del fármaco contenido en las hojas pasa a la solución. Luego, el contenido del mezclador se descarga a través de un filtro. El filtrado líquido, que lleva cerca del 1% de las hojas alimentadas al mezclador, se bombea a través de un tanque de almacenamiento y la torta sólida (hojas agotadas y líquido de arrastre) se envía a un segundo mezclador. El líquido de arrastre tiene la misma composición que el filtrado y una masa igual a 15% de la masa de líquido que se carga al mezclador. El fármaco extraído tiene un efecto insignificante sobre la masa y el volumen total de las hojas agotadas y el filtrado.
2. El segundo mezclador se carga con las hojas agotadas en el primer mezclador y con el filtrado que procede del lote previo en un tercer mezclador. Las hojas se extraen por varias horas más, y el contenido del mezclador se descarga a un segundo filtro. El filtrado, que contiene 1% de las hojas alimentadas al segundo mezclador, se bombea al mismo tanque de almacenamiento que recibió el filtrado del primer mezclador y la torta sólida —hojas agotadas y líquido de arrastre— se envía al tercer mezclador. La masa del líquido de arrastre es 15% de la masa del líquido que se cargó en el segundo mezclador.
3. El tercer mezclador se carga con las hojas agotadas en el segundo mezclador y con 2720 kg del solvente S. El contenido del mezclador se filtra; el filtrado, que contiene 1% de las hojas alimentadas al tercer mezclador, se recircula al segundo mezclador y la torta de filtración sólida se descarta. Como antes, la masa del líquido de arrastre de la torta de filtración sólida es 15% de la masa del líquido que se cargó en el mezclador.
4. El contenido del filtrado del tanque de almacenamiento se filtra para retirar las hojas agotadas que contiene, y la torta de filtración húmeda se comprime para recuperar el líquido de arrastre, el cual se combina con el filtrado. Una cantidad insignificante de líquido queda en la torta húmeda. El filtrado, que contiene D, E y W, se bombea a una unidad de extracción (otro mezclador).
5. En la unidad de extracción, la solución de alcohol-agua-fármaco se pone en contacto con otro solvente (F), que es casi, aunque no del todo, inmisible con etanol y agua. Básicamente, se extrae todo el fármaco (D) con el segundo solvente, y se separa luego de éste mediante un proceso que no viene al caso describir. El extracto contiene poco etanol y nada de agua. La solución de la cual se extrae el fármaco (el **refinado**) contiene 13.0% por peso de E, 1.5% de F, y 85.5% de W. Se alimenta a una columna de agotamiento para recuperar el etanol.
6. Las alimentaciones a la columna de agotamiento son la solución que se acaba de describir y vapor. Ambas corrientes se alimentan en proporción tal, que la corriente del producto ligero de la columna contiene 20.0% por peso de E y 2.6% de F, y la corriente del producto pesado contiene 1.3% por peso de E y el balance de W.

Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, tomando como base un lote de hojas procesado. Después calcule:

- (a) las masas de los componentes del tanque de almacenamiento del filtrado.
- (b) las masas de los componentes D y E en la corriente de extracto que sale de la unidad de extracción.
- (c) la masa de la corriente alimentada a la columna de agotamiento y las masas de los productos ligero y pesado de la columna.

4.39. Se hidrogena acetileno para obtener etano. La alimentación al reactor contiene 1.50 mol H₂/mol C₂H₂.

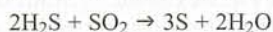
- (a) Calcule la proporción estequiométrica de reactivos (mol H₂ que reaccionan/mol C₂H₂ que reaccionan) y la proporción de rendimiento (kmol C₂H₆ formados/kmol H₂ que reacciona).
- (b) Determine el reactivo limitante y calcule el porcentaje en exceso del otro reactivo.
- (c) Calcule la velocidad másica de alimentación de hidrógeno (kg/s) necesaria para producir 4×10^6 toneladas métricas de etano al año, suponiendo que la reacción es completa y que el proceso opera 24 horas al día, 300 días del año.
- (d) Colocar un reactivo en exceso en vez de alimentar los reactivos en proporción estequiométrica tiene una ventaja definida, ¿cuál es? [Sugerencia: en el proceso del inciso (c), ¿qué contiene el efluente del reactor y qué debería hacerse antes de vender o usar el etano producido?]

4.40. El amoníaco se quema para formar óxido nítrico en la siguiente reacción:



- Calcule la relación (lb-mol de O_2 que reaccionan/lb-mol de NO formado).
- Si se alimenta el amoníaco a un reactor continuo a una velocidad de 100.0 kmol de NH_3/h , ¿qué velocidad de alimentación de oxígeno (kmol/h) correspondería a 40.0% de O_2 en exceso?
- Si se alimentan 50.0 kg de amoníaco y 100.0 kg de oxígeno a un reactor intermitente, determine cuál es el reactivo limitante, el porcentaje en exceso del otro reactivo, el grado de avance de la reacción (mol) y la masa de NO producido (kg) si la reacción es completa.

4.41. Una corriente que contiene H_2S y gases inertes y una segunda corriente de SO_2 puro se alimentan a un reactor para recuperación de azufre, donde se lleva a cabo la reacción:

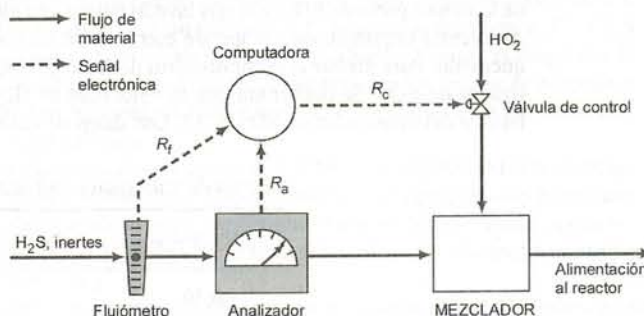


Las velocidades de alimentación se ajustan de tal modo que la proporción de H_2S respecto al SO_2 en la alimentación combinada siempre sea estequiométrica.

Durante el funcionamiento normal del reactor fluctúan la velocidad de flujo y la composición de la corriente de alimentación de H_2S . En el pasado, cada vez que cualquier variable cambiaba, era necesario reajustar la velocidad de alimentación de SO_2 mediante una válvula en la línea de alimentación. Un sistema de control fue instalado para automatizar este proceso. La corriente de alimentación de H_2S pasa a través de un flujómetro electrónico que transmite una señal R_f directamente proporcional a la velocidad de flujo molar de la corriente, $\dot{n}_f$. Cuando $\dot{n}_f = 100$ kmol/h, la señal transmitida $R_f = 15$ mV. La fracción molar de H_2S en esta corriente se mide con un detector de conductividad térmica, que transmite una señal R_a . Los datos de calibración del analizador son los siguientes:

R_a (mV)	0	25.4	42.8	58.0	71.9	85.1
x (mol H_2S /mol)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

El controlador toma como entrada los valores transmitidos de R_f y R_a y calcula y transmite una señal de voltaje R_c a una válvula de control de flujo en la línea de SO_2 , la cual se abre y cierra en un grado que depende del valor de R_c . La gráfica de la velocidad de flujo del SO_2 , $\dot{n}_c$, contra R_c en coordenadas rectangulares es una línea recta que pasa por los puntos ($R_c = 10.0$ mV, $\dot{n}_c = 25.0$ kmol/h) y ($R_c = 25.0$ mV, $\dot{n}_c = 60.0$ kmol/h).



- ¿Por qué sería importante alimentar los reactivos en proporción estequiométrica? (Sugerencia: el SO_2 y en particular el H_2S causan contaminación grave.) ¿Cuáles serían varios motivos posibles para automatizar el ajuste de la velocidad de alimentación del SO_2 ?
- Si la primera corriente contiene 85.0 mol% de H_2S y entra a la unidad a una velocidad de $\dot{n}_f = 3.00 \times 10^2$ kmol/h, ¿cuál debe ser el valor de $\dot{n}_c$ (kmol SO_2/h)?
- Ajuste una función a los datos de calibración del analizador de H_2S para derivar una expresión de x en función de R_a . Compruebe el ajuste graficando la función y los datos de calibración en la misma gráfica.
- Derive una fórmula para R_c a partir de los valores especificados de R_f y R_a , utilizando el resultado del inciso (c) en la derivación. (Esta fórmula debe integrarse al controlador.) Pruebe la fórmula con la velocidad de flujo y los datos de composición del inciso (a).
- El sistema se instala y se hace operativo y, en determinado momento, la concentración de H_2S en la corriente de alimentación cambia de repente. Se toma una muestra de la mezcla de gas, la cual se analiza poco después y se observa que la relación molar $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ no guarda la proporción 2:1 necesaria. Señale todas las causas posibles de esta falla aparente del sistema de control.

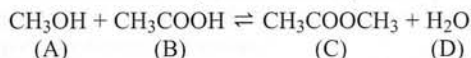
- 4.42. La reacción entre el etileno y el bromuro de hidrógeno para formar bromuro de etilo se lleva a cabo en un reactor continuo. Se analiza la corriente de producto y se determina que contiene 51.7 mol% de C_2H_5Br y 17.3% de HBr . La alimentación al reactor sólo contiene etileno y bromuro de hidrógeno. Calcule la fracción de conversión del reactivo limitante y el porcentaje en exceso del otro reactivo. Si la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación es 165 mol/s, ¿cuál es el grado de avance de la reacción? (Indique valor numérico y unidades.)
- 4.43. En el proceso Deacon para fabricar cloro se hacen reaccionar HCl y O_2 para formar Cl_2 y H_2O . Se alimenta suficiente aire (21 mol% de O_2 , 79% de N_2) para dar 35% de oxígeno en exceso y la fracción de conversión del HCl es 85%.
- Estime las fracciones molares de los componentes de la corriente de producto usando los balances de especies atómicas en sus cálculos.
 - Determine de nuevo las fracciones molares de los componentes de la corriente de producto, pero esta vez emplee el grado de avance de la reacción en los cálculos.
 - Una alternativa para el uso de aire como fuente de oxígeno sería alimentar oxígeno puro al reactor. La corrida con oxígeno impondría un costo adicional significativo al proceso en comparación con la corrida usando aire, pero también ofrece un potencial de ahorro considerable. Especule sobre los posibles costos y ahorros. ¿Qué factor determinaría la mejor manera de realizar el proceso?
- 4.44. El dióxido de titanio (TiO_2) tiene gran aplicación como pigmento blanco. Se produce a partir de un mineral que contiene ilmenita ($FeTiO_3$) y óxido férrico (Fe_2O_3). El mineral se digiere con una solución acuosa de ácido sulfúrico para producir una solución acuosa de sulfato de titanilo [$(TiO)SO_4$] y sulfato ferroso ($FeSO_4$). Se agrega agua para hidrolizar el sulfato de titanilo a H_2TiO_3 , el cual se precipita, y H_2SO_4 . A continuación, se tuesta el precipitado para eliminar el agua y dejar un residuo de dióxido de titanio puro. (En esta descripción se omitieron varios pasos usados para retirar el hierro, en forma de sulfato, de las soluciones intermedias.)
- Suponga que un mineral que contiene 24.3% de Ti por masa se digiere con una solución de H_2SO_4 al 80%, suministrada en exceso 50% de la cantidad necesaria para transformar toda la ilmenita en sulfato de titanilo y todo el óxido férrico en sulfato férrico [$Fe_2(SO_4)_3$]. Suponga, además, que en realidad se descompone 89% de la ilmenita. Calcule las masas (kg) de mineral y solución de ácido sulfúrico al 80% que deben alimentarse para producir 1000 kg de TiO_2 puro.
- 4.45. En una caldera se quema carbón que contiene 5.0% por peso de S a una velocidad de 1250 lb_m/min . Todo el azufre del carbón se oxida a SO_2 . El gas producido se envía a una torre lavadora donde se elimina la mayor parte de SO_2 , y el gas lavado pasa a una chimenea. Las normas de la Agencia de Protección Ambiental requieren que el gas de combustión no contenga más de 0.018 lb_m de SO_2/lb_m de carbón quemado. Para probar el cumplimiento de la norma, se montan en la chimenea un flujómetro y un analizador de SO_2 . Se determina que la velocidad de flujo volumétrico del gas lavado es 2867 ft^3/s , y la lectura del analizador de SO_2 es 37. Los datos de calibración del analizador son los siguientes:

Datos de calibración del analizador de SO_2

$C(gSO_2/m^3 \text{ gas})$	Lectura (escala 0-100)
0.30	10
0.85	28
2.67	48
7.31	65
18.2	81
30.0	90

- Determine la ecuación que relaciona la concentración de SO_2 en lb_m/ft^3 con la lectura del analizador.
- ¿Cumple el proceso con las normas de la APA?
- ¿Qué porcentaje del SO_2 producido en el horno se retira en la torre lavadora?
- Una antigua norma de la APA fijó un límite en la fracción molar de SO_2 del gas que emerge de la chimenea (al contrario de la cantidad de SO_2 emitida por masa de carbón quemado), pero se encontró un método para liberar grandes cantidades de SO_2 de las chimeneas sin violar este reglamento. Especule sobre cuál fue el método para evadir los reglamentos anteriores. (Sugerencia: implicaba una segunda corriente de alimentación a la base de la chimenea.) ¿Por qué dejó de funcionar este método cuando las nuevas normas entraron en vigor?

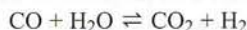
- 4.46. La reacción de fase gaseosa entre metanol y ácido acético para formar acetato de metilo y agua



se lleva a cabo en un reactor intermitente y procede hasta el equilibrio. Cuando la mezcla de reacción alcanza el equilibrio, las fracciones molares de las cuatro especies reactivas satisfacen la relación:

$$\frac{y_C y_D}{y_A y_B} = 4.87$$

- (a) Suponga que la alimentación al reactor consiste en n_{A0} , n_{B0} , n_{C0} , n_{D0} y n_{I0} gramos-mol de A, B, C, D y un gas inerte, I, respectivamente. Sea ξ (mol) el grado de avance de la reacción. Escriba expresiones para los gramos-mol de cada especie reactiva en el producto final, $n_A(\xi)$, $n_B(\xi)$, $n_C(\xi)$ y $n_D(\xi)$. Después, use estas expresiones y la relación de equilibrio dada y derive una ecuación para ξ_e , el grado de avance de la reacción en el equilibrio, en términos de $n_{A0}, \dots, n_{I0}$. (Vea el ejemplo 4.6-2.)
- (b) Si la alimentación al reactor contiene cantidades equimolares de metanol y ácido acético y ninguna otra especie, calcule la fracción de conversión en el equilibrio.
- (c) Se desea producir 70 mol de acetato de metilo comenzando con 80 mol de ácido acético. Si la reacción procede hasta el equilibrio, ¿cuánto metanol debe alimentarse? ¿Cuál es la composición del producto final?
- (d) Si deseara efectuar el proceso del inciso (b) o del (c) a nivel comercial, ¿qué necesitaría saber además de la composición en el equilibrio para determinar si el proceso sería redituable? (Mencione varios factores.)
- 4.47. A presiones bajas o moderadas, el estado de equilibrio de la reacción del cambio agua-gas



se describe en forma aproximada por la relación

$$\frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = K_e(T) = 0.0247 \exp[4020/T(K)]$$

donde T es la temperatura del reactor, K_e es la constante de equilibrio de la reacción y y_i es la fracción molar de la especie i del contenido del reactor en el equilibrio.

La alimentación a un reactor de cambio por lotes contiene 20.0 mol% de CO, 10.0% de CO₂, 40.0% de agua, y el balance es un gas inerte. El reactor se mantiene a $T = 1123$ K.

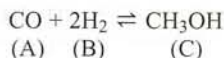
- (a) Tome como base 1 mol de alimentación, y dibuje y marque el diagrama de flujo. Haga el análisis de grados de libertad para el reactor, basándose en los grados de reacción y úselo para probar que tiene suficiente información para determinar la composición de la mezcla de reacción en el equilibrio. No haga cálculos.
- (b) Calcule los moles totales de gas en el reactor en el equilibrio (si tarda más de 5 segundos quizá no ha comprendido) y después la fracción molar en el equilibrio del hidrógeno en el producto. (Sugerencia: comience por escribir expresiones para los moles de cada especie en el gas producido en términos del grado de avance de la reacción y luego escriba expresiones para las fracciones molares de las especies.)
- (c) Suponga que se toma una muestra de gas del reactor, se analiza poco después del arranque, y la fracción molar de hidrógeno es muy diferente del valor calculado. Sobre la base de que no se cometieron errores de cálculo ni de medición, ¿cuál sería una explicación probable para la discrepancia entre el rendimiento de hidrógeno calculado y el medido?
- *(d) En una hoja de cálculo escriba como entradas la temperatura del reactor y las fracciones molares de los componentes de la alimentación x_{CO} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$, y x_{CO_2} (suponga que no se alimenta hidrógeno) y calcule la fracción molar y_{H_2} en el gas producido cuando se alcanza el equilibrio. Los encabezados de las columnas de la hoja de cálculo deben ser

T $x(\text{CO})$ $x(\text{H}_2\text{O})$ $x(\text{CO}_2)$ K_e ... $y(\text{H}_2)$

Las columnas entre K_e y $y(\text{H}_2)$ pueden contener cantidades intermedias en el cálculo de y_{H_2} . Pruebe primero su programa para las condiciones del inciso (a) y verifique que sea correcto. Después pruebe diversos valores de las variables de entrada y saque conclusiones sobre las condiciones (temperatura del reactor y composición de la alimentación) que maximizan el rendimiento de hidrógeno en el equilibrio.

*Problema de computadora.

- 4.48. El metanol se forma a partir de monóxido de carbono e hidrógeno mediante la reacción en fase gaseosa



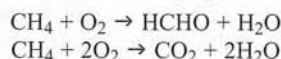
Las fracciones molares de las especies reactivas en el equilibrio satisfacen la relación

$$\frac{y_C}{y_A y_B^2} \frac{1}{P^2} = K_e(T)$$

donde P es la presión total (atm), K_e es la constante de equilibrio de la reacción (atm^{-2}) y T es la temperatura (K). La constante de equilibrio K_e es 10.5 a 373 K y 2.316×10^{-4} a 573 K. La gráfica semi-logarítmica de K_e (en escala logarítmica) contra $1/T$ (en escala rectangular) es casi lineal entre $T = 300$ K y $T = 600$ K.

- (a) Derive una fórmula para $K_e(T)$, y úsela para demostrar que $K_e(450\text{K}) = 0.0548 \text{ atm}^{-2}$.
- (b) Escriba expresiones para n_A , n_B y n_C (gramos-mol de cada especie) y luego para y_A , y_B y y_C en términos de n_{A0} , n_{B0} , n_{C0} y ξ , el grado de avance de la reacción molar. Después, derive una ecuación donde sólo aparezcan n_{A0} , n_{B0} , n_{C0} , P , T y ξ_e , donde ξ_e (mol) es el valor del grado de avance de la reacción en el equilibrio.
- (c) Suponga que comienza con cantidades equimolares de CO y H_2 y nada de CH_3OH , y la reacción procede hasta el equilibrio a 423 K y 2.00 atm. Calcule la composición molar del producto (y_A , y_B y y_C) y la fracción de conversión de CO.
- *(d) Escriba un conjunto de ecuaciones para y_A , y_B , y_C y f_A (la fracción de conversión de CO) en términos de y_{A0} , y_{B0} , T y P (la temperatura y presión del reactor en el equilibrio). Introduzca las ecuaciones a un programa de computadora para resolverlas. Pruebe el programa corriendolo con las condiciones del inciso (c) y después empleélo para determinar los efectos sobre f_A (aumento, disminución o ninguno) de incrementar, por separado, (i) la fracción de CO en la alimentación, (ii) la fracción de CH_3OH en la alimentación, (iii) la temperatura, y (iv) la presión.
- *(e) Escriba un programa de computadora tomando como entrada y_{A0} , y_{B0} , T y P (la temperatura y presión del reactor en el equilibrio) y para calcular e imprimir y_A , y_B , y_C y f_A (la fracción de conversión del CO). Pruebe su programa con los datos del inciso (c). [Sugerencia: escriba las relaciones de equilibrio derivadas en el inciso (b) como una ecuación cúbica en ξ_e y aplique la regla de Newton —Apéndice A.2— para obtener la solución.]

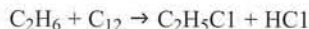
- 4.49. Metano y oxígeno reaccionan en presencia de un catalizador para dar formaldehído. En una reacción paralela, el metano se oxida a dióxido de carbono y agua:



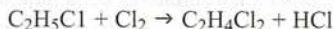
La alimentación del reactor contiene cantidades equimolares de metano y oxígeno. Suponga como base una alimentación de 100 mol/s.

- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo. Use el análisis de grados de libertad basado en el grado de avance de la reacción para determinar cuántas variables de proceso deben especificarse para calcular los valores de las variables restantes.
- (b) Use la ecuación 4.6-6 para derivar las expresiones de las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto en términos de los dos grados de avance de la reacción, ξ_1 y ξ_2 .
- (c) La fracción de conversión del metano es 0.900 y la fracción de rendimiento del formaldehído es 0.855. Calcule la composición molar de la corriente de salida del reactor y la selectividad de producción de formaldehído en relación con la producción de dióxido de carbono.

- 4.50. El etano se clora en un reactor continuo:



Parte del monocloroetano que se produce se clora aún más por una reacción secundaria indeseable:

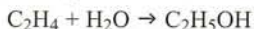


- (a) Suponiendo que el objetivo principal sea maximizar la selectividad de producción de monocloroetano respecto de la producción de dicloroetano, ¿diseñaría el reactor para que realizara una conversión alta o baja de etano? Explique su respuesta. (Sugerencia: si el contenido del reactor permaneciera en éste el tiempo suficiente para que se consumiera la mayor parte de etano en la alimentación, ¿cuál sería el principal constituyente del producto?) ¿Qué pasos adicionales con seguridad se llevarían a cabo para que el proceso fuera razonable desde el punto de vista económico?

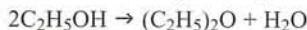
*Problema de computadora.

- (b) Tome como base una producción de 100 mol de C_2H_5Cl . Suponga que la alimentación contiene sólo etano y cloro, y que se consume todo el cloro. Haga un análisis de grados de libertad basado en los balances de las especies atómicas.
- (c) El reactor está diseñado para dar una conversión de 15% de etano y una selectividad de 14 mol C_2H_5Cl /mol $C_2H_4Cl_2$, con una cantidad insignificante de cloro en el gas producido. Calcule la proporción de alimentación (mol Cl_2 /mol C_2H_6) y la fracción de rendimiento del monocloroetano.
- (d) Suponga que el reactor se construye y arranca, y la conversión es sólo de 14%. El análisis cromatográfico muestra que no hay Cl_2 en el producto, sino otra especie de mayor peso molecular que el del dicloroetano. Dé una explicación posible para estos resultados.

4.51. El etanol se produce en forma comercial por la hidratación de etileno



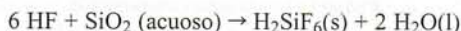
Parte del producto se transforma en éter dietílico por la siguiente reacción secundaria:



La alimentación al reactor contiene etileno, vapor y un gas inerte. Se analiza una muestra del gas efluente del reactor y se determina que contiene 43.3 mol% de etileno, 2.5% de etanol, 0.14% de éter, 9.3% de productos inertes, y el balance de agua.

- (a) Tome como base 100 mol de gas efluente, dibuje y marque el diagrama de flujo, y haga el análisis de grados de libertad basado en las especies atómicas para probar que el sistema tiene cero grados de libertad.⁷
- (b) Calcule la composición molar de la alimentación al reactor, el porcentaje de conversión del etileno, la fracción de rendimiento del etanol, y la selectividad de producción de este último en relación con la producción de éter.
- (c) El porcentaje de conversión del etileno que calculó debe ser muy bajo. ¿Por qué cree que el reactor debe diseñarse para que consuma tan poco reactivo? (*Sugerencia:* si la mezcla de reacción permaneciera el tiempo suficiente en el reactor como para consumir casi todo el etileno, ¿cuál cree que probablemente sería el principal constituyente producido?) ¿Qué pasos adicionales del proceso es posible que se lleven a cabo corriente abajo del reactor?

4.52. El fluoruro de calcio sólido (CaF_2) reacciona con ácido sulfúrico para formar sulfato de calcio sólido y fluoruro de hidrógeno gaseoso. Después, el HF se disuelve en agua para formar ácido fluorhídrico. El mineral de fluorita es una fuente de fluoruro de calcio, que contiene 96.0% por peso de CaF_2 y 4.0% de SiO_2 . En un proceso típico de manufactura de ácido fluorhídrico se hace reaccionar al mineral fluorita con 93% por peso de ácido sulfúrico acuoso, el cual se suministra en exceso del 15% respecto a la cantidad estequiométrica. Noventa y cinco por ciento del mineral se disuelve en el ácido. Parte del HF formado reacciona con el sílice disuelto en la reacción



El fluoruro de hidrógeno que sale del reactor se disuelve después en suficiente agua para producir ácido fluorhídrico al 60.0% por peso. Calcule la cantidad de mineral de fluorita necesario para producir una tonelada métrica de ácido. *Nota:* algunos de los datos proporcionados no son necesarios para resolver el problema.

4.53. El clorobenceno (C_6H_5Cl), un solvente e intermediario importante en la producción de muchos otros productos químicos, se obtiene burbujando cloro gaseoso en benceno líquido en presencia de un catalizador de cloruro férrico. En una reacción secundaria indeseable, el producto se clora aún más para dar diclorobenceno, y en una tercera reacción, el diclorobenceno se clora hasta triclorobenceno.

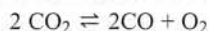
La alimentación a un reactor de cloración consiste en benceno casi puro y cloro gaseoso de grado técnico (98% por peso de Cl_2 y el balance de impurezas gaseosas con peso molecular promedio de 25.0). El líquido que sale del reactor contiene 65.0% por peso de C_6H_6 , 32.0% por peso de C_6H_5Cl , 2.5% por peso de $C_6H_4Cl_2$ y 0.5% por peso de $C_6H_3Cl_3$. El gas de salida sólo contiene HCl y las impurezas que entraron con el cloro.

- (a) Desea determinar (i) el porcentaje en exceso de benceno que se alimenta, (ii) la fracción de conversión del benceno, (iii) la fracción de rendimiento de monoclorobenceno, y (iv) la relación de masa de gas de alimentación respecto del líquido de alimentación. Compruebe, sin realizar cálculos, que tiene suficiente información sobre el proceso para determinar estas cantidades.

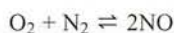
⁷Es probable que su primer intento dé $GL = -1$, lo cual significa que: (i) contó un balance independiente de más, o (ii) olvidó marcar alguna variable desconocida, o (iii) el enunciado del problema contiene una especificación redundante —y quizá inconsistente— de una variable de proceso. Compruebe que en realidad el inciso (i) es el acertado. (Repase la definición de balances independientes en la sección 4.7b.)

- (b) Lleve a cabo los cálculos.
- (c) ¿Por qué se alimenta benceno en exceso y se mantiene baja la fracción de conversión?
- (d) ¿Qué se podría hacer con el effluente gaseoso?
- (e) Es posible usar cloro 99.9% puro ("grado reactivo") en lugar del de grado técnico que se usa en el proceso. ¿Por qué es probable que no se haga esto? ¿En qué condiciones sería necesario emplear reactivos de pureza extrema para un proceso comercial? (*Sugerencia:* considere los posibles problemas asociados con las impurezas de los reactivos de grado técnico.)

*4.54. Las dos reacciones siguientes se llevan a cabo en un reactor en fase gaseosa:



(A) (B) (C)



(C) (D) (E)

Si el sistema alcanza el equilibrio a 3000 K y 1 atm, las fracciones molares de los gases producidos cumplen con las relaciones

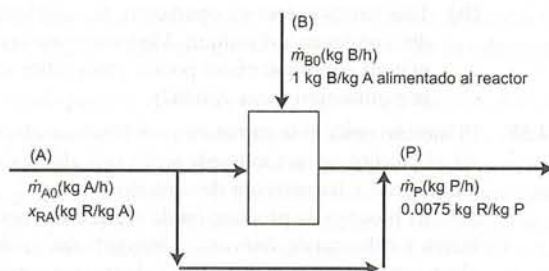
$$\frac{y_B^2 y_C}{y_A^2} = 0.1071 \quad \frac{y_E^2}{y_C y_D} = 0.01493$$

- (a) Sea $n_{A0}, \dots, n_{E0}$ el número inicial de gramos-mol de cada especie y ξ_{e1} y ξ_{e2} los grados de las reacciones 1 y 2, respectivamente, en el equilibrio (vea la ecuación 4.6-6). Derive expresiones para las fracciones molares $y_A, y_B, \dots, y_E$ en términos de $n_{A0}, n_{B0}, \dots, n_{E0}, \xi_{e1}$ y ξ_{e2} . Después, sustitúyalas en las relaciones de equilibrio para derivar dos ecuaciones simultáneas para los dos grados de avance de la reacción.
- (b) Un tercio de un gramo-mol de CO_2 , de O_2 y de N_2 se carga a un reactor intermitente y el contenido de éste se equilibra a 3000 K y 1 atm. Sin efectuar cálculos, compruebe que cuenta con suficientes datos para determinar las fracciones molares de los componentes del contenido del reactor en el equilibrio.
- (c) Haga los cálculos del inciso (b) usando (i) un programa para resolver ecuaciones o (ii) una hoja de cálculo que implemente el método de Newton-Raphson descrito en la sección A.2i del Apéndice A. Si emplea la hoja de cálculo, suponga valores iniciales de 0.1 para ξ_{e1} y ξ_{e2} y efectúe iteraciones hasta que los estimados sucesivos de estos valores difieran por menos de 0.1%.
- (d) Escriba un programa de computadora para implementar el procedimiento de Newton-Raphson del inciso (c) para una composición inicial arbitraria. El programa debe tomar los valores de entrada $n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}, n_{D0}$ y n_{E0} , y calcular los moles totales y las fracciones molares de cada especie en el equilibrio, deteniéndose cuando los valores de ξ_{e1} y ξ_{e2} cambien cada uno menos de 0.001% de una iteración a la siguiente. Corra el programa con las siguientes mezclas de alimentación:

n_{A0}	n_{B0}	n_{C0}	n_{D0}	n_{E0}
$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

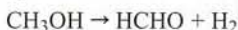
- 4.55. El intermediario (A) de un proceso farmacéutico continuo de manufactura contiene hasta 10% por peso del ingrediente R [fracción másica $x_{RA}(\text{g R/g A})$]. El intermediario se somete a un paso de reacción en el cual la conversión de R es 99%. El producto final (P) debe contener 0.75% por peso de R. Para lograr esto, una fracción del A que se alimenta al proceso se deriva del reactor y se combina con la corriente de producto que sale de éste para dar P. Una segunda corriente de alimentación (B), sin R, entra al reactor junto con el A que no se deriva. Las velocidades de flujo másico de A y B que entran al reactor (no al proceso) son iguales.

*Problema de computadora.



- Sin tomar una base de cálculo, dibuje y marque el diagrama de flujo y pruebe que el proceso tiene dos grados de libertad. (Tenga cuidado al contar los balances permitidos en el punto de separación de la corriente antes del reactor.)
- Suponga que se conocen la velocidad de producción del producto final, $\dot{m}_P$, y la fracción másica de R en la alimentación de proceso, x_{RA} . Escriba un conjunto de ecuaciones que puedan resolverse para las velocidades $\dot{m}_{A0}$ (kg/h) y $\dot{m}_{B0}$ (kg/h) a las cuales deben alimentarse A y B al proceso (no al reactor), y para la fracción de la alimentación de proceso, f (kg derivados/kg de alimentación fresca), que debe derivarse para lograr la fracción másica deseada de R en el producto final (0.0075 kg R/kg P). No realice cálculos numéricos.
- Suponga que $\dot{m}_P = 4850$ kg P/h y $x_{RA} = 0.0500$ kg R/kg A. Calcule $\dot{m}_{A0}$, $\dot{m}_{B0}$ y f .
- * (d) La velocidad de producción deseada ($\dot{m}_P$) y la fracción másica de R en la alimentación (x_{RA}) varían de un día para otro. Emplee un programa de resolución de ecuaciones como E-Z Solve para definir. Aplíquelo para generar una gráfica de f contra x_{RA} para $\dot{m}_P = 4850$ kg/h y valores de x_{RA} que varíen entre 0.002 y 0.10. Pruebe que se obtendrá la misma curva sin importar el valor de $\dot{m}_P$.

4.56. Se emplea un reactor catalítico para producir formaldehído a partir de metanol por la reacción



Se logra una conversión en un paso de 60.0% en el reactor. El metanol del producto del reactor se separa del formaldehído y el hidrógeno por un proceso de unidades múltiples. La velocidad de producción del formaldehído es 900.0 kg/h,

- Calcule la velocidad de alimentación de metanol que se requiere en el proceso (kmol/h) si no hay recirculación.
 - Suponga que el metanol recuperado se recircula al reactor y la conversión en un paso sigue siendo de 60%. Compruebe, sin realizar cálculos, que posee suficiente información para determinar la velocidad de alimentación fresca de metanol que se requiere (kmol/h) y las velocidades (kmol/h) a las cuales este alcohol entra y sale del reactor. Después haga los cálculos.
 - La conversión en un paso en el reactor, X_{sp} , afecta el costo del reactor (C_r) y el proceso de separación y de la línea de recirculación (C_s). ¿Qué efecto esperaría que tuviera un incremento de X_{sp} en cada uno de estos costos para obtener una velocidad de producción fija de formaldehído? (Sugerencia: para lograr una conversión de 100% en un solo paso se necesitaría un reactor infinitamente grande, y al reducir la conversión en un solo paso surge la necesidad de procesar mayores cantidades del fluido a través de las unidades de proceso y la línea de recirculación.) ¿Qué forma esperaría de una gráfica de $(C_r + C_s)$ contra X_{sp} ? ¿Qué cree que significa la especificación de diseño $X_{sp} = 60\%$?
- 4.57. Se produce metanol haciendo reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno. La corriente de alimentación fresca que contiene CO y H_2 se une a la corriente de recirculación y la corriente combinada se alimenta a un reactor. La corriente de salida del reactor fluye a velocidad de 350 mol/min y contiene 10.6% por peso de H_2 , 64.0% por peso de CO y 25.4% por peso de CH_3OH . (Observe que éstos son porcentajes en masa, no porcentajes molares.) Esta corriente entra a un enfriador donde la mayor parte del metanol se condensa. El metanol líquido condensado se retira como producto, y la corriente de gas que sale del condensador —la cual contiene CO, H_2 y 0.40 mol% de vapor de CH_3OH sin condensar— se recircula y combina con la alimentación fresca.
- Sin hacer cálculos, pruebe que tiene suficiente información para determinar (i) las velocidades de flujo molar de CO y H_2 en la alimentación fresca, (ii) la velocidad de producción del metanol líquido, y (iii) la conversión en un paso y la conversión total de monóxido de carbono. Después realice los cálculos.

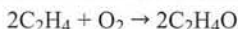
- (b) Tras varios meses de operación, la velocidad de flujo del metanol líquido que sale del condensador comienza a disminuir. Mencione por lo menos tres posibles explicaciones para este comportamiento e indique cómo podría comprobar su validez. (¿Qué mediría y qué esperaría encontrar si la explicación fuera válida?)

- 4.58. El metano reacciona con cloro para producir cloruro de metilo y cloruro de hidrógeno. Una vez formado, el cloruro de metilo puede sufrir una cloración más amplia para dar cloruro de metileno (CH_2Cl_2), cloroformo y tetracloruro de carbono.

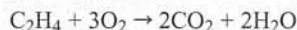
El proceso de producción de cloruro de metilo consta de reactor, condensador, columna de destilación y columna de absorción. Una corriente gaseosa que contiene 80.0 mol% de metano y el balance de cloro se alimenta al reactor, donde logra una conversión cercana a 100% de cloro en un paso; la proporción molar entre cloruro de metilo y cloruro de metileno en el producto es 5:1, y se forman cantidades despreciables de cloroformo y tetracloruro de carbono. La corriente de producto fluye al condensador. De éste emergen dos corrientes: el condensado líquido, que contiene casi todo el cloruro de metilo y el cloruro de metileno del efluente del reactor, y un gas que contiene metano y cloruro de hidrógeno. El condensado pasa a la columna de destilación donde se separan las dos especies componentes. El gas que sale del condensador fluye a la columna de absorción donde entra en contacto con una solución acuosa. La solución absorbe prácticamente todo el HCl y nada de CH_4 de la alimentación. El líquido que sale del absorbedor se bombea a otro sitio de la planta para seguirlo procesando, y el metano se recicla y se une con la alimentación fresca (una mezcla de metano y cloro). La corriente combinada se alimenta al reactor.

- (a) Elija una cantidad de alimentación del reactor como base de cálculo, dibuje y marque el diagrama de flujo y determine los grados de libertad para el proceso total, cada unidad y los puntos de mezcla de corrientes. Después escriba en orden las ecuaciones que emplearía para calcular la velocidad de flujo molar y la composición molar de la alimentación fresca, la velocidad a la cual se debe retirar el HCl en el absorbedor, la velocidad de producción del cloruro de metilo y la velocidad de flujo molar del sistema de reciclado. No haga cálculos.
- (b) Determine las cantidades que se especifican en el inciso (a), ya sea a mano o con un programa para resolver ecuaciones.
- (c) ¿Cuáles son las velocidades de flujo molar, las composiciones de la alimentación fresca y la corriente de recirculación que se requieren para lograr una velocidad de producción de cloruro de metilo de 1000 kg/h?

- 4.59. El óxido de etileno se produce por oxidación catalítica del etileno:



Una reacción indeseable que compete con ella es la combustión del etileno:

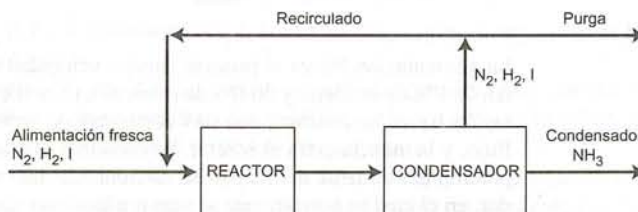


La alimentación al reactor (no la alimentación fresca al proceso) contiene 3 moles de etileno por mol de oxígeno. La conversión de etileno en un paso es de 20% y por cada 100 moles de etileno consumidos en el reactor, salen de éste 90 moles de óxido de etileno como producto. Un proceso de unidades múltiples se usa para separar los productos: el etileno y el oxígeno se reciclan al reactor, el óxido de etileno se vende como producto, y el dióxido de carbono y el agua se desechan.

- (a) Suponga como base de cálculo una cantidad de la corriente de alimentación al reactor, dibuje y marque el diagrama de flujo, haga el análisis de grados de libertad, y escriba las ecuaciones que emplearía para calcular (i) las velocidades de flujo molar del etileno y el oxígeno en la alimentación fresca, (ii) la velocidad de producción del óxido de etileno, y (iii) la conversión total del etileno. No realice cálculos.
- (b) Determine las cantidades que se especifican en el inciso (a), ya sea a mano o con un programa para resolver ecuaciones.
- (c) Calcule las velocidades de flujo molar del etileno y oxígeno en la alimentación fresca que se requieren para producir 1 ton por hora de óxido de etileno.

- 4.60. Se sintetiza metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en un reactor catalítico. La alimentación fresca al proceso contiene 32.0 mol% de CO, 64.0% de H_2 y 4.0% de N_2 . Esta corriente se mezcla con una de recirculación en una proporción de 5 mol de recirculación/1 mol de alimentación fresca para producir la alimentación al reactor, la cual contiene 13.0 mol% de N_2 . En el reactor se logra una conversión baja en un paso. El efluente de dicho reactor pasa a un condensador del cual emergen dos corrientes: una de producto líquido que contiene casi todo el metanol formado en el reactor, y otra de gas que contiene todo el CO, H_2 y N_2 que salen de este último. La corriente de gas se divide en dos fracciones: una se retira del proceso como purga, y la otra es la recirculación que se combina con la alimentación fresca al reactor.

- (a) Para una base de alimentación fresca de 100 mol/h, calcule la velocidad de producción del metanol (mol/h), la velocidad de flujo molar y la composición del gas de purga, y las conversiones en un paso y total.
- (b) Explique, en forma breve y con sus propias palabras, el motivo para incluir (i) la corriente de recirculación y (ii) la corriente de purga en el diseño del proceso.
- 4.61. La alimentación fresca a un proceso para producir amoníaco contiene nitrógeno e hidrógeno en proporción estequiométrica, y un gas inerte (I). La alimentación se combina con una corriente de recirculación que contiene las mismas tres especies, y esta corriente combinada se alimenta a un reactor donde se logra una conversión baja del nitrógeno en un paso. El efluente del reactor pasa a un condensador. La corriente líquida que contiene casi todo el amoníaco formado en el reactor y la de gas compuesta por los productos inertes y el nitrógeno sin reaccionar salen del condensador. La corriente de gas se divide en dos fracciones de la misma composición: una se retira del proceso como corriente de purga y la otra es la de recirculación que se combina con la alimentación fresca. En todas las corrientes que contienen nitrógeno e hidrógeno, ambas especies se encuentran en proporción estequiométrica.



- (a) Sea x_{I0} la fracción molar de productos inertes en la alimentación fresca, f_{sp} la conversión en un paso de nitrógeno (e hidrógeno) en el reactor, y y_p la fracción de gas que sale del condensador que se purga (mol purgados/mol totales). Tomando como base 1 mol de alimentación fresca, dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo, incorporando, en el mayor grado posible, x_{I0} , f_{sp} y y_p en el marcado. Después, suponiendo que se conocen los valores de estas tres variables, escriba un conjunto de ecuaciones para los moles totales que se alimentan al reactor (n_r), los moles de amoníaco producidos (n_p) y la conversión total de nitrógeno (f_{ov}). Cada ecuación sólo debe incluir una variable desconocida, la cual debe encerrarse en un círculo.
- (b) Resuelva las ecuaciones del inciso (a) para encontrar $x_{I0} = 0.01$, $f_{sp} = 0.20$, y $y_p = 0.10$.
- (c) Explique brevemente con sus propias palabras, el motivo de incluir (i) la corriente de recirculación y (ii) la de purga en el diseño de proceso.
- * (d) Escriba un programa de hoja de cálculo para hacer los cálculos del inciso (a) para valores dados de x_{I0} , f_{sp} y y_p . Pruébela con los valores del inciso (b). Después, en las filas sucesivas de la hoja de cálculo, varíe dos o tres veces cada una de las tres variables de alimentación, manteniendo las otras dos constantes. Las seis primeras columnas y las cinco primeras filas de la hoja de cálculo deben tener la siguiente apariencia:

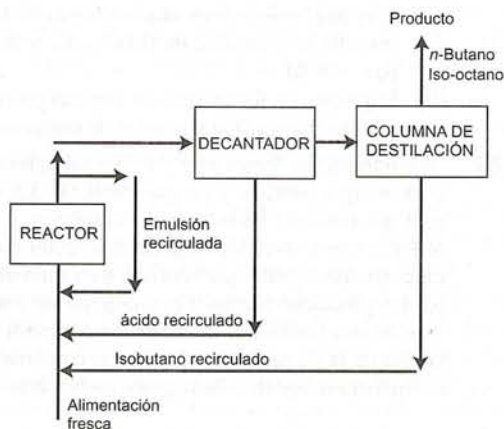
xio	fsp	yp	nr	np	fov
0.01	0.20	0.10			
0.05	0.20	0.10			
0.10	0.20	0.10			
0.01	0.30	0.10			

Resuma los efectos de cambiar cada una de las tres variables de entrada sobre la producción de amoníaco (n_p) y la alimentación al reactor (n_r).

- 4.62. El isoctano se produce por la reacción de isobutano y butileno en una emulsión con ácido sulfúrico concentrado:



*Problema de computadora.

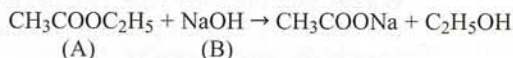


La alimentación fresca al proceso fluye a velocidad de 60,000 kg/h y contiene 25.0 mol% de isobutano, 25.0% de butileno y 50.0% de *n*-butano, el cual es químicamente inerte en este proceso. La alimentación fresca se combina con tres corrientes de recirculación distintas, como se ve en el diagrama de flujo, y la mezcla entra al reactor. Se consume casi todo el butileno que se alimenta a este último. Una porción del efluente del reactor se recicla de nuevo a la entrada de éste y el resto pasa a un decantador, en el cual se permite que se separen las fases acuosa (ácido sulfúrico) y de hidrocarburo. El ácido se recicla al reactor, y el hidrocarburo pasa a una columna de destilación. El destilado ligero de la columna contiene isooctano y *n*-butano, y el destilado pesado que se recicla al reactor sólo contiene isobutano. La corriente que entra al reactor contiene 200 mol de isobutano por mol de butileno y 2 kg de H_2SO_4 (acuoso) al 91% por peso por kg de hidrocarburo. La corriente que se obtiene combinando la alimentación fresca y la recirculación de isobutano contiene 5.0 moles de isobutano por mol de butileno.

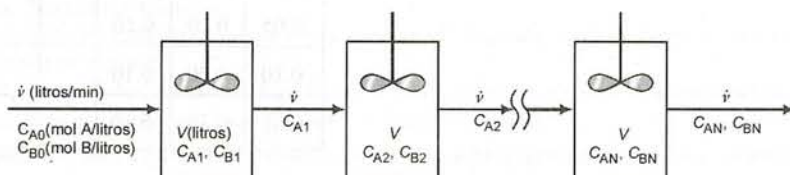
Desea determinar la velocidad de flujo molar (kmol/h) de cada componente de la alimentación fresca y de las corrientes de producto, de la emulsión, del isobutano y de la recirculación ácida.

- Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo del proceso, haga el análisis de grados de libertad del proceso total y de los subprocesos, y escriba las ecuaciones que utilizaría para determinar las velocidades de flujo necesarias. (*Sugerencia:* comience calculando la velocidad de flujo molar total de la corriente de alimentación fresca.)
- Lleve a cabo los cálculos.
- Mencione las suposiciones de este problema que quizá no se cumplan por completo en la práctica.

*4.63. El acetato de etilo (A) reacciona con hidróxido de sodio (B) formando acetato de sodio y alcohol etílico:



La reacción se efectúa en estado estacionario en una serie de reactores con tanque de agitación. La salida del *i*-ésimo reactor es la entrada al reactor (*i* + 1). La velocidad de flujo volumétrico entre los reactores es constante, a $\dot{V}$ (L/min), y el volumen de cada tanque es V (L).



Las concentraciones de A y B en la alimentación al primer tanque son C_{A0} y C_{B0} (mol/L). Los tanques tienen suficiente agitación para que su contenido sea uniforme, de modo que C_A y C_B en un tanque son iguales a C_A y C_B en la corriente que sale de él. La velocidad de reacción está dada por la expresión

$$r \left(\frac{\text{mol A o B que reacciona}}{\text{min} \cdot \text{L}} \right) = k C_A C_B$$

donde $k[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{min})]$ es la *constante de velocidad de reacción*.

- (a) Escriba el balance de materia para A en el i -ésimo tanque; demuestre que el resultado es

$$C_{A,i-1} = C_{Ai} + k\tau C_{Ai} C_{Bi}$$

donde $\tau = V/\dot{v}$ es el *tiempo promedio de residencia* en cada tanque. Después, escriba el balance para B en el i -ésimo tanque y reste los dos balances empleando el resultado para probar que

$$C_{Bi} - C_{Ai} = C_{B0} - C_{A0}, \text{ todas las } i$$

- (b) Use las ecuaciones derivadas en el inciso (a) para probar que

$$C_{A,i-1} = C_{Ai} + k\tau C_{Ai}(C_{Ai} + C_{B0} - C_{A0})$$

y a partir de esta relación, derive una ecuación de la forma

$$\alpha C_{Ai}^2 + \beta C_{Ai} + \gamma = 0$$

donde α , β y γ son funciones de k , C_{A0} , C_{B0} , $C_{A,i-1}$, y τ . Luego, escriba la solución de esta ecuación para C_{Ai} .

- (c) Elabore una hoja de cálculo o un programa de computadora para calcular N , el número de tanques necesarios para lograr una fracción de conversión $x_{AN} \geq x_{Af}$ en la salida del reactor final. Su programa debe implementar el procedimiento siguiente:

- Tomar como entradas los valores de k , $\dot{v}$, V , C_{A0} (mol/L), C_{B0} (mol/L), y x_{Af} .
- Usar la ecuación para C_{Ai} derivada en el inciso (b) para calcular C_{A1} ; después, calcular la fracción de conversión de x_{A1} .
- Repetir el procedimiento para calcular C_{A2} , x_{A2} , y luego C_{A3} y x_{A3} , y continuar hasta $x_{Ai} \geq x_{Af}$.

Pruebe el programa suponiendo que la reacción se realizará a una temperatura a la cual $k = 36.2$ L/(mol·min), y las demás variables del proceso tendrán los valores siguientes:

Concentración de la alimentación: $C_{A0} = 5.0$ g/L (= ??? mol/L)

$C_{B0} = 0.10$ molar (= ??? mol/L)

Paso del producto: $\dot{v} = 5000$ L/min

Volumen del tanque: $V = 2000$ L

Use el programa para calcular el número de tanques que necesita y la fracción de conversión final para los siguientes valores de la fracción de conversión mínima final deseada: x_{Af} : 0.50, 0.80, 0.90, 0.95, 0.99, 0.999. Describa en forma breve la naturaleza de la relación entre N y x_{Af} y lo que quizá ocurra con el costo del proceso a medida que la fracción de conversión final requerida se aproxime a 1.0. *Sugerencia*: si hace una hoja de cálculo, tendría, en parte, el siguiente aspecto:

Hoja de cálculo del problema 4-63						
k =	36.2		N	gamma	CA(N)	xA(N)
v =	5000		1	-5.670E-02	2.791E-02	0.5077
V =	2000		2	-2.791E-02	1.512E-02	0.7333
CA0 =	0.0567		3	:	:	:
CB0 =	0.1000		:	:	:	:
alfa =	14.48		:	:	:	:
beta =	1.6270		:	:	:	:
			:	:	:	:

- (d) Suponga que se desea una conversión de 95%. Use su programa para determinar cómo varía el número de tanques necesarios conforme aumenta (i) la constante de velocidad, k ; (ii) el paso de producto, τ ; y (iii) el volumen del reactor individual, V . Después, explique en forma breve por qué los resultados obtenidos resultan lógicos desde el punto de vista físico.
- 4.64. Un gas contiene 80.0% por peso de propano, 15.0% por peso de *n*-butano y el balance de agua.
- (a) Calcule la composición molar de este gas en base húmeda y en base seca, así como la relación (mol H_2O /mol gas seco).
- (b) Si se van a quemar 100 kg/h de este combustible con 30% de aire en exceso, ¿qué velocidad de alimentación de aire se requiere (kmol/h)? ¿Cómo cambiaría su respuesta si la combustión sólo se completara en un 75%?
- 4.65. Cinco litros de *n*-hexano líquido se mezclan con 4 litros de *n*-heptano líquido y se queman con 4000 gramos-mol de aire. No todos los hidrocarburos se queman en el horno y se forman CO y CO_2 . Calcule, si es posible hacerlo sin información adicional, el porcentaje de aire en exceso suministrado al horno. Si requiere más datos, indique cuáles son y diga cómo calcularía el porcentaje de aire en exceso.
- 4.66. Un gas combustible producido por gasificación de carbón se va a quemar con 20% de aire en exceso. El gas contiene 50.0 mol% de nitrógeno y el balance de monóxido de carbono e hidrógeno. Una muestra del gas se hace pasar por un espectrómetro de infrarrojo, el cual registra una señal R que depende de la fracción molar de monóxido de carbono en la muestra, y se obtiene la lectura $R = 38.3$. Los datos de calibración del analizador son los siguientes:

x (mol CO/mol)	0.05	0.10	0.40	0.80	1.00
R	10.0	17.0	49.4	73.6	99.7

La ley de potencias ($x = aR^b$) debe ser adecuada para ajustar los datos de calibración. Derive la ecuación que relaciona a x y R (usando el método gráfico), y después calcule la velocidad de flujo molar de aire necesaria para una velocidad de alimentación de combustible de 175 kmol/h, suponiendo que el CO y el H_2 se oxidan, pero el N_2 no.

- 4.67. Un gas natural que contiene una mezcla de metano, etano, propano y butano se quema en un horno con exceso de aire.
- (a) Cien kmol/h de un gas que contiene 94.4 mol% de metano, 3.40% de etano, 0.60% de propano y 0.50% de butano se quemará con 17% de aire en exceso. Calcule la velocidad de flujo molar de aire que se requiere.
- (b) Sea

$\dot{n}_f$ (kmol/h) = velocidad molar del gas combustible

x_1, x_2, x_3, x_4 = las respectivas fracciones molares de metano, etano, propano y butano en el combustible

P_{xs} = porcentaje de aire en exceso

$\dot{n}_a$ (kmol/h) = velocidad de flujo molar del aire alimentado al horno

Derive una expresión para $\dot{n}_a$ en términos de las otras variables. Pruebe su fórmula con los resultados del inciso (a).

- *(c) Suponga que la velocidad de alimentación y la composición del gas combustible se someten a variaciones periódicas, y que se va a usar una computadora de control de proceso para ajustar la velocidad de flujo de aire y mantener así un porcentaje constante en exceso. En la línea de gas combustible, un flujómetro electrónico calibrado transmite una señal R_f que es directamente proporcional a la velocidad de flujo ($\dot{n}_f = aR_f$), y una velocidad de flujo de 75.0 kmol/h da una señal $R_f = 60$. La composición del gas combustible se determina mediante un cromatógrafo de gases en línea. Se inyecta una muestra de gas al cromatógrafo (CG) y se registran las señales A_1, A_2, A_3 y A_4 , que son directamente proporcionales a los moles respectivos de metano, etano, propano y butano en la muestra. (Suponga la misma constante de proporcionalidad para todas las especies.) La computadora de control procesa estos datos para determinar la velocidad de flujo de aire necesaria y después envía una señal R_a a una válvula de control que está en la línea de aire. La relación entre R_a y la velocidad de flujo de aire resultante, $\dot{n}_a$, es otra proporcionalidad directa, con una señal $R_a = 25$ que da lugar a una velocidad de flujo de aire de 550 kmol/h.

*Problema de computadora.

Haga una hoja de cálculo o un programa de computadora para llevar a cabo las siguientes tareas:

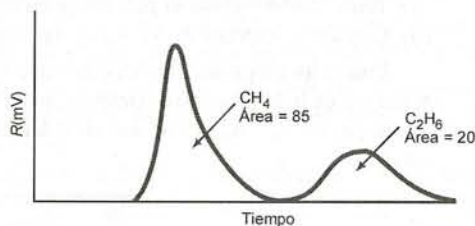
- (i) Tomar como entrada el porcentaje en exceso que se desea de los valores de R_f , A_1 , A_2 , A_3 y A_4 .
- (ii) Calcular e imprimir $\dot{n}_f$, x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , $\dot{n}_a$ y R_a .

Pruebe su programa con los datos que se dan más abajo, suponiendo que se requiere 15% de aire en exceso en todos los casos. Después, explore los efectos de las variaciones de P_{xs} y R_f sobre $\dot{n}_a$ para los valores de $A_1 - A_4$ que se dan en la tercera línea de la tabla de datos. Explique brevemente sus resultados.

R_f	A_1	A_2	A_3	A_4
62	248.7	19.74	6.35	1.48
83	305.3	14.57	2.56	0.70
108	294.2	16.61	4.78	2.11

- (d) Por último, suponga que cuando el sistema opera como se describe, el análisis de los gases de combustión indica que la velocidad de alimentación de aire es siempre demasiado alta para alcanzar el porcentaje en exceso especificado. Dé varias explicaciones posibles.
- 4.68. Se quema butano con aire. No hay monóxido de carbono en los productos.
- (a) Haga un análisis de grados de libertad para comprobar que si se especifican los porcentajes de aire en exceso y de conversión del butano es posible determinar la composición molar del gas producido.
 - (b) Calcule la composición molar del gas producido en cada uno de los tres casos siguientes: (i) se suministra el aire teórico, y hay 100% de conversión de butano; (ii) 20% de aire en exceso y 100% de conversión de butano; y (iii) 20% de aire en exceso y 90% de conversión de butano.
- 4.69. Una mezcla de 75 mol% de propano y 25 mol% de hidrógeno se quema con 25% de aire en exceso. Se alcanzan fracciones de conversión de 90% del propano y 85% de hidrógeno; del propano que reacciona, 95% da lugar a CO_2 y el balance forma CO. El gas caliente, producto de la combustión, pasa por una caldera donde el calor que se desprende de él convierte en vapor el agua de alimentación de la misma.
- (a) Calcule la concentración de CO (ppm) en el gas de combustión.
 - (b) El CO en el gas de combustión es un contaminante. Su concentración puede reducirse aumentando el porcentaje de aire en exceso que se alimenta al horno. Piense por lo menos en dos costos de hacerlo. (*Sugerencia:* el calor liberado por la combustión se usa para calentar los productos de ésta y entre mayor es la temperatura del producto, más vapor se produce).
- 4.70. Se quema *n*-pentano con exceso de aire en una cámara de combustión continua.
- (a) Un técnico realiza un análisis e informa que el gas producido contiene 0.270 mol% de pentano, 5.3% de oxígeno, 9.1% de dióxido de carbono y el balance de nitrógeno en *base seca*. Tome como base de cálculo 100 mol de gas seco producido, dibuje y marque el diagrama de flujo, realice el análisis de grados de libertad basado en balances de especies atómicas, y demuestre que el sistema tiene -1 grado de libertad. Interprete este resultado.
 - (b) Use balances para probar que es imposible que los porcentajes reportados sean correctos.
 - (c) El técnico vuelve a realizar el análisis y reporta nuevos valores de 0.304 mol% de pentano, 5.9% de oxígeno, 10.2% de dióxido de carbono y el balance de nitrógeno. Verifique si este resultado podría ser correcto y, suponiendo que lo es, calcule el porcentaje de aire en exceso que se alimenta al reactor y la fracción de conversión del pentano.
- 4.71. Se alimenta metanol líquido a un sistema de calefacción a razón de 12.0 L/h y se quema con exceso de aire. Se analiza el gas producido y se determinan los siguientes porcentajes molares en base seca: $\text{CH}_3\text{OH} = 0.45\%$, $\text{CO}_2 = 9.03\%$, y $\text{CO} = 1.81\%$.
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo y verifique que el sistema tenga cero grados de libertad.
 - (b) Calcule la fracción de conversión del metanol, el porcentaje de aire en exceso que se alimenta, y la fracción molar de agua en el gas producido.
 - (c) Suponga que los productos de la combustión se liberan directamente a una habitación. ¿Qué problemas potenciales ve en esto y qué soluciones propone?
- 4.72. Un gas que contienen metano, etano y dióxido de carbono se analiza en un cromatógrafo de gases (CG) y detector de ionización de flama (FID): el CG separa los componentes del gas, y el FID registra señales proporcionales a la cantidad de cada hidrocarburo (excepto el CO_2) en la cámara de la muestra.

Los resultados del FID son los siguientes:



El área debajo de cada pico es proporcional al número de átomos de carbono en la muestra, de modo que 1 mol de etano daría un pico con el doble del área que el que corresponde a 1 mol de metano.

Este combustible se quema con aire en una cámara de combustión continua. Se supone que la relación entre la alimentación molar de aire con respecto al combustible debería ser 7:1, pero sospecha que el flujómetro de aire no funciona bien. Para verificarlo, toma una muestra de 0.50 mol del gas producido y la hace pasar por un condensador, donde se condensa casi toda el agua de la muestra. El condensado (que puede considerarse como agua pura) se pesa y se determina que tiene una masa de 1.134 g. El gas seco que sale del condensador se analiza y se ve que no contiene hidrocarburos ni CO, y que 11.9% es CO₂.

- Calcule la composición molar (fracciones molares de los componentes) del gas combustible y el porcentaje de aire en exceso deseado.
- Calcule la relación real de alimentación molar de aire respecto al combustible y el porcentaje real de aire en exceso.

4.73. Una mezcla de aire y propano se quema con oxígeno puro. Los productos de combustión contienen 47.4 mol% de H₂O. Después de retirar toda el agua de los productos, el gas residual contiene 69.4 mol% de CO₂ y el balance de O₂.

- ¿Cuál es el porcentaje molar de propano en el combustible?
- Ahora se sabe que la mezcla combustible puede contener no sólo propano y butano, sino otros hidrocarburos. Lo único seguro es que el combustible no contiene oxígeno. Emplee balances atómicos para calcular la composición molar elemental del combustible a partir del análisis dado de los productos de combustión (es decir, determine los porcentajes molares de C y de H). Pruebe que su solución es consistente con el resultado del inciso (a).

4.74. Se analiza un aceite combustible y se determina que contiene 85.0% por peso de carbono, 12.0% de hidrógeno elemental (H), 1.7% de azufre y el resto de materia no combustible. El aceite se quema con 20.0% de aire en exceso, basándose en la combustión completa del carbono a CO₂, de hidrógeno a H₂O, y de azufre a SO₂. El aceite se quema en su totalidad, pero sólo el 8% del carbono forma CO. Calcule la composición molar del gas de combustión.

4.75. El análisis de cierto carbón indica que contiene 75% por peso de C, 17% de H, 2% de S y el balance de cenizas no combustibles. El carbón se quema a razón de 5000 kg/h, y la velocidad de alimentación de aire al horno es 50 kmol/min. Toda la ceniza y 6% del carbono del combustible salen del horno en forma de escoria fundida; el resto del carbono sale en el gas de combustión como CO y CO₂; el hidrógeno del carbón se oxida a agua, y el azufre sale como SO₂. La selectividad de producción de CO₂ respecto a la de CO es 10:1.

- Calcule el porcentaje de aire en exceso alimentado al reactor.
- Calcule las fracciones molares de los contaminantes gaseosos —CO y SO₂— en el gas de combustión.
- El dióxido de azufre emitido constituye un riesgo para la salud, pero es un riesgo aún más grave para el ambiente como precursor de la **lluvia ácida**. Bajo la acción catalítica de la luz solar, el dióxido se oxida a trióxido de azufre, el cual, a su vez, se combina con vapor de agua para formar ácido sulfúrico, que tarde o temprano regresa a la Tierra como lluvia. La lluvia ácida que se forma de este modo ha causado daños extensos en selvas, bosques, campos y lagos en todo el mundo. Calcule, para el horno descrito antes, la velocidad de formación de ácido sulfúrico (kg/h) si todo el SO₂ emitido se transforma como se indica.

4.76. La composición de cierto carbón se determina por un **análisis aproximado**. Primero se muele finamente el carbón y se seca con aire. Después, las muestras de carbón seco se someten a diversas operaciones, anotando los pesos de la muestra antes y después de ellas. Se determina el **contenido de humedad** como la pérdida de peso cuando la muestra se mantiene a 105°C en una atmósfera libre de oxígeno durante casi 2 h, y se suma a la pérdida de peso en la etapa inicial de secado. La **materia volátil** (sobre todo alquitranes orgánicos) se determina manteniendo la muestra a 925°C en una atmósfera libre de oxígeno por

7 minutos y restando las pérdidas de humedad de la pérdida total de peso. Las **cenizas** (o **materia mineral**, la cual consta de óxidos y sulfatos de silicio, aluminio, hierro, calcio, azufre y trazas minerales) queda como residuo después de calentar la muestra a 800°C en una atmósfera que contiene oxígeno hasta que toda la materia orgánica se quema. El **carbono fijo** es lo que está presente en el carbón además de humedad, materia volátil y cenizas.

- (a) Use los siguientes datos de análisis aproximado para determinar los porcentajes por masa de humedad, el carbono fijo, la materia volátil y las cenizas en el carbón:

$$1.207 \text{ g} \xrightarrow[25^\circ\text{C, 12h}]{\text{aire seco}} 1.147 \text{ g}$$

Las pruebas restantes se realizan en las muestras que se secaron con aire.

$$1.234 \text{ g} \xrightarrow[2 \text{ h}]{105^\circ\text{C, N}_2} 1.204 \text{ g}$$

$$1.347 \text{ g} \xrightarrow[7 \text{ min}]{925^\circ\text{C, N}_2} 0.811 \text{ g}$$

$$1.175 \text{ g} \xrightarrow[1 \text{ h}]{800^\circ\text{C, N}_2} 0.111 \text{ g}$$

- (b) Si la relación de masa de C respecto al H en la materia volátil es 6:1, calcule los gramos-mol de aire que se requieren, en teoría, para la combustión de 1 tonelada métrica de este carbón.

- 4.77. El gas producido por la reacción de combustión de un combustible sólido tiene la siguiente composición molar en base seca: 72.0% CO₂, 2.57% CO, 0.0592% SO₂ y 25.4% de O₂. Se alimenta oxígeno puro al horno un 20% en exceso respecto al necesario para quemar el combustible en su totalidad. El combustible no contiene oxígeno. Calcule la composición elemental del combustible (mol% de los diversos elementos), *indicando las suposiciones que deba hacer para llegar a su respuesta*.

- 4.78. Un aceite combustible se alimenta a un horno y se quema con 25% de aire en exceso. El aceite contiene 87.0% por peso de C, 10.0% de H y 3.0% de S. El análisis de los gases de combustión de la chimenea sólo indica N₂, O₂, CO₂, SO₂ y H₂O. La velocidad de emisión de dióxido de azufre debe controlarse haciendo pasar el gas de combustión por una torre lavadora, en la cual una solución alcalina absorbe la mayor parte del SO₂. Los gases que salen de la torre (todo el N₂, O₂ y CO₂, y parte del H₂O y SO₂ que entran a la unidad) pasan a una chimenea. No obstante, la torre tiene una capacidad limitada, de modo que una fracción del gas de combustión del horno debe derivarse directamente a la chimenea.

En cierto punto durante la operación del proceso, la torre retira 90% del SO₂ en el gas que se alimenta a ella, y el gas de combustión combinado contiene 612.5 ppm (partes por millón) de SO₂ en base seca; es decir, cada millón de moles de gas de combustión seco contienen 612.5 moles de SO₂. Calcule la fracción de gas de combustión que se deriva de la torre en ese momento.

- 4.79. La Agencia de Protección Ambiental lo envió a medir las emisiones de SO₂ de una pequeña planta industrial de energía. Toma una muestra de gas de la caldera, la analiza y obtiene la siguiente composición: 75.66% N₂, 10.24% CO₂, 8.27% H₂O, 5.75% O₂ y 0.0825% de SO₂. Al día siguiente, muestra estas cifras a la superintendente de la planta y ella insiste en que deben estar equivocadas, pues el combustible era gas natural que contenía metano y etano, y no azufre. Le pregunta si suelen quemar otro tipo de combustible y ella contesta que a veces usan un aceite combustible, pero el diario de la planta indica que no lo utilizaron cuando se realizaron las mediciones. Usted hace algunos cálculos y prueba que el aceite, y no el gas, fue el combustible; la superintendente revisa otros factores y descubre que el diario de la planta está equivocado y que usted tenía razón.

- (a) Calcule la relación molar de carbono respecto al hidrógeno del combustible y use el resultado para probar que el combustible no pudo haber sido gas natural.

- (b) Calcule la *relación de masas* de carbono respecto al hidrógeno y el porcentaje por peso de azufre en el combustible, suponiendo que los únicos elementos presentes son C, H y S. Después, use estos resultados junto con los análisis finales de aceite combustible de la tabla 27-6 de la p. 27-10 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*, para deducir la clasificación más probable del aceite combustible.

- 4.80. Los integrantes principales de los aceites combustibles son compuestos orgánicos y azufre. La composición molar de la fracción orgánica de un aceite combustible puede representarse por la fórmula C_pH_qO_r; la fracción másica de azufre en el combustible es x_s (kg de S/kg de combustible); y el porcentaje de aire en exceso, P_{xs}, se define en términos del aire teórico necesario para quemar nada más al carbono e hidrógeno del combustible.

- (a) Para cierto aceite combustible del Núm. 6, rico en azufre, $p = 0.71$, $q = 1.1$, $r = 0.003$ y $x_s = 0.02$. Calcule la composición del gas de combustión en base seca si este combustible se quema con 18% de aire en exceso, suponiendo que el combustible se quema por completo para formar CO_2 , SO_2 y H_2O , y exprese la fracción de SO_2 como ppm (mol de $\text{SO}_2/10^6$ mol de gas seco).
- *(b) Elabore una hoja de cálculo para calcular las fracciones molares de los componentes del gas de combustión en base seca para los valores específicos de p , q , r , x_s , y P_{xs} . El resultado debe ser el siguiente:

Solución del problema 4-80			
Corrida	1	2	...
p	0.71	0.71	...
q	1.1	1.1	...
r	0.003	0.003	...
x_s	0.02	0.02	...
P_{xs}	18%	36%	...
y(CO_2)	13.4%	...	...
y(O_2)	...	...	...
y(N_2)	...	...	...
ppm SO_2	1165	...	...

(Las filas debajo de la última que aparece en la ilustración pueden usarse para calcular cantidades intermedias.) Ejecute suficientes corridas (incluyendo las dos que se muestran en la tabla) para determinar el efecto de cada uno de los cinco parámetros de entrada sobre la composición del gas de combustión. Después, para los valores de p , q , r y x_s que se dan en el inciso (a), encuentre el porcentaje mínimo de aire en exceso necesario para mantener la composición de SO_2 en base seca por debajo de 700 ppm. (Que ésta sea la última corrida en la tabla de salidas.)

El resultado debe indicar que, para determinada composición del aceite combustible, el incremento del porcentaje de aire en exceso reduce la concentración de SO_2 en el gas de combustión. Explique el motivo.

- (c) Alguien le propone usar la relación entre P_{xs} y ppm de SO_2 como base de una estrategia para control de la contaminación. La idea es determinar la concentración mínima aceptable de SO_2 en el gas de combustión, después hacer una corrida con el porcentaje de aire en exceso lo suficientemente alto para alcanzar este valor. Indique varias razones por las cuales esta idea no es buena.

Sistemas unifásicos

La mayoría de los problemas de balance de materia del capítulo 4 podrían resolverse del todo mediante la información que proporcionan sus enunciados. Pero, como lo descubrirá usted mismo, los problemas de análisis de proceso rara vez se presentan en forma tan conveniente; antes de poder llevar a cabo un balance completo de materia del proceso, por lo general deberá determinar diversas propiedades físicas de los materiales del proceso y usarlas para derivar relaciones adicionales entre las variables del sistema. Los siguientes métodos son útiles para determinar las propiedades físicas de un material de proceso:

Consulte los libros. Si necesita el valor de alguna propiedad física de una sustancia —como densidad, presión de vapor, solubilidad o capacidad calorífica— es muy probable que alguien, en algún sitio, haya medido dicha propiedad y publicado el resultado. Como los experimentos suelen ser caros y toman tiempo, una fuente confiable de datos sobre las propiedades físicas constituye un activo valioso para el análisis de procesos. A continuación damos cuatro fuentes de datos excelentes:

Manual de Perry del Ingeniero Químico (Perry's Chemical Engineers' Handbook), 7ª edición en inglés, R. H. Perry y D. W. Green, eds., McGraw-Hill, Nueva York. (En adelante, *Manual de Perry*.)

Manual CRC de Química y Física (CRC Handbook of Chemistry and Physics), 79ª edición en inglés, D. Lide, ed., Chemical Rubber Company, Boca Raton, FL.

Bases de Datos TRC de Química e Ingeniería (TRC Databases in Chemistry and Engineering). Tablas de Termodinámica TRC Versión 1.0. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas. Ésta es la continuación del Proyecto 44 del American Petroleum Institute: "Selected Values of the Properties of Hydrocarbons and Related Compounds" (Valores selectos de propiedades de hidrocarburos y compuestos relacionados).

T. E. Daubert y R. P. Danner, *Propiedades físicas y Termodinámicas de Productos Químicos Puros: Recopilación de Datos (Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation)*, Hemisphere Publishing Corporation, Nueva York. Ésta es una versión de pasta dura del Design Institute of Physical Properties Research (DIPPR) Data Compilation (Recopilación de Datos del Instituto de Diseño de Investigaciones de Propiedades Físicas [DIPPR]).

En caso de que la información deseada no pueda obtenerse de estas referencias, la especie en cuestión se puede buscar en el índice del *Chemicals Abstracts* para localizar los datos disponibles en la bibliografía general.

Haga cálculos. El número de elementos atómicos es bastante pequeño, y la cantidad de especies moleculares de interés para los ingenieros químicos es mucho mayor, pero no incontable. No obstante, las especies químicas pueden combinarse de formas infinitas, y desde luego es imposible tabular los datos de las propiedades físicas de la más pequeña fracción de las combinaciones posibles. Más aún, incluso cuando se cuente con datos, es probable que se hayan determinado en condiciones distintas de las que se requieren. Reid, Prausnitz y Poling¹ resumen gran número de correlaciones empíricas que expresan las propiedades físicas de una mezcla en términos de las propiedades de los componentes puros y la composición de la mezcla. Estas correlaciones pueden usarse para estimar las propiedades físicas cuando no se dispo-

¹R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y B. E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

ne de información, y extrapolar los datos disponibles en condiciones distintas de aquellas en las cuales fueron obtenidos.

Efectúe una medición. Cuando no pueda encontrar información en la bibliografía sobre alguna propiedad física de una sustancia o cuando dicha propiedad debe conocerse con mayor precisión de la que permiten las fórmulas generales para calcularla, el único recurso es determinar la propiedad en forma experimental. Cualquiera de los numerosos textos sobre química física, orgánica y analítica experimentales proporciona información sobre las técnicas de experimentación para medir las propiedades físicas.

La densidad de los fluidos del proceso es una propiedad que se requiere con frecuencia. Por ejemplo, los ingenieros a menudo determinan las velocidades de flujo volumétrico ($\dot{V}$) de las corrientes de proceso mediante flujómetros, pero necesitan conocer las velocidades de flujo másico ($\dot{m}$) o las velocidades de flujo molar ($\dot{n}$), para efectuar los cálculos de balance de materia. El factor que se requiere para calcular $\dot{m}$ o $\dot{n}$ a partir de $\dot{V}$ es la densidad de la corriente. Este capítulo ilustra el uso de las tablas de datos tabulados y de fórmulas de estimación para calcular densidades. La sección 5.1 trata sobre sólidos y líquidos; la sección 5.2 cubre los gases ideales, cuya ecuación de estado ($PV = nRT$) es una buena aproximación; y la sección 5.3 extiende la discusión a los gases no ideales.

5.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras y sin términos especiales: (a) las tres maneras de obtener los valores de las propiedades físicas; (b) por qué se dice que algunos fluidos son incompresibles; (c) la "suposición de aditividad de volumen de los líquidos" y las especies para las cuales es más probable que ésta sea válida; (d) el término "ecuación de estado"; (e) lo que significa suponer que un gas se comporta en forma ideal; (f) el significado de decir que el volumen específico de un gas ideal a temperatura y presión estándar es 22.4 L/mol; (g) el significado de la presión parcial; (h) por qué las fracciones de volumen y molar son idénticas para los gases ideales; (i) qué representa el factor de compresibilidad, z , y lo que indica su valor sobre la validez de la ecuación de estado de los gases ideales; (j) por qué algunas ecuaciones de estado se denominan como cúbicas; y (k) el significado físico de la temperatura y presión críticas (explicado en términos de lo que ocurre cuando se comprime un vapor que se encuentra por encima o por debajo de su temperatura crítica).
- Para una mezcla de líquidos de composición conocida, determinar V (o $\dot{V}$) a partir de una m (o $\dot{m}$) conocida o viceversa, usando (a) datos de densidad tabulados para la mezcla y (b) las densidades de los componentes puros y la suposición de la aditividad del volumen. Derivar la fórmula para estimar las densidades en el segundo caso (ecuación 5.1-1).
- Dadas tres cantidades cualesquiera P , V (o $\dot{V}$), n (o $\dot{n}$) y t para un gas ideal, (a) calcular la cuarta de ellas, de manera directa mediante la ecuación de estado de los gases ideales o por conversión partiendo de las condiciones estándar; (b) calcular la densidad del gas; y (c) probar la suposición de idealidad, ya sea mediante una regla general sobre volumen específico o estimando un factor de compresibilidad y viendo cuánto difiere de la unidad.
- Explicar el significado de "37.5 SCFH" (37.5 pies cúbicos estándar por hora) y de afirmar que la velocidad de flujo de una corriente de gas a 120°F y 2.8 atm es 37.5 SCFH. (¿Por qué esto no especifica la condición imposible de que el gas se encuentre al mismo tiempo bajo dos conjuntos de temperaturas y presiones?) Calcular la velocidad de flujo volumétrico verdadera de ese gas.
- Dadas las presiones parciales de los componentes de una mezcla de gases ideales y la presión total de gas, determinar la composición de la mezcla expresada en fracciones molares (o porcentajes molares), fracciones de volumen (o % v/v) o fracciones másicas (o % w/w).
- Llevar a cabo cálculos de PVT para un gas empleando (a) la ecuación virial de estado trunca, (b) la ecuación de estado de Van der Waals, (c) la ecuación de estado SRK, y (d) la ecuación de estado del factor de compresibilidad, utilizando factores de compresibilidad tabulados o un diagrama generalizado de compresibilidad para especies únicas y la regla de Kay para mezclas de gases no ideales.

- Dada la descripción de un sistema de proceso en el cual la velocidad de flujo volumétrico se especifica o se solicita para cualquier corriente de proceso, (a) realizar el análisis de grados de libertad, incluyendo estimaciones de las densidades de las corrientes líquidas y sólidas y ecuaciones de estado para las corrientes de gas; (b) escribir las ecuaciones del sistema y describir el procedimiento que seguiría para obtener todas las cantidades solicitadas; (c) llevar a cabo los cálculos; (d) elaborar una lista de todas las suposiciones (p. ej., aditividad de volumen de los líquidos o comportamiento de gas ideal) y explicar si son o no razonables para las condiciones de proceso dadas.

5.1 DENSIDADES DE LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Las gravedades específicas de sólidos y líquidos se trataron en las secciones 3.1 y 3.2. La tabla B.1 del Apéndice B incluye los valores de diversas sustancias a una temperatura única y en las pp. 2-7 a 2-47 y 2-91 a 2-120 del *Manual de Perry*² pueden encontrarse tablas más extensas.

Al calentar un líquido o un sólido, lo normal es que se expanda (es decir, su densidad disminuye). Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones de proceso se puede suponer, sin un gran error, que las densidades de sólidos y líquidos son independientes de la temperatura. De igual manera, los cambios de presión no provocan cambios significativos en las densidades de sólidos y líquidos; por tanto, estas sustancias se denominan **incompresibles**.

El *Manual de Perry* (pp. 2-91 a 2-93) incluye una lista de densidades del agua líquida y el mercurio a diferentes temperaturas, y en las pp. 2-128 a 2-131 indica expresiones que pueden emplearse para calcular las densidades de muchas otras sustancias a distintas temperaturas. Reid, Prausnitz y Poling (ver nota de pie de página 1) presentan diversos métodos para estimar la densidad de un líquido cuando no se dispone de densidades tabuladas. El *Manual de Perry*, pp. 2-358 y 2-361, también incluye algunas de estas fórmulas de cálculo.

La manera más precisa para determinar la densidad de una mezcla de líquidos o de la solución de un sólido en un líquido es a partir de datos experimentales. El *Manual de Perry* proporciona datos para mezclas y soluciones de muchas sustancias en las pp. 2-99 a 2-118 y menciona fuentes adicionales de información en la p. 2-99.

Si se carece de datos, la densidad $\bar{\rho}$ de una mezcla de n líquidos ($A_1, A_2, \dots, A_n$) puede estimarse de dos maneras a partir de las fracciones másicas de los componentes [x_i] y las densidades de los componentes puros [ρ_i]. Primero, se puede suponer *aditividad de volumen* —es decir, si se mezclan 2 mL del líquido A y 3 mL del B, el volumen exacto resultante será 5 mL. Al hacer esta suposición y reconocer que las masas de los componentes siempre son aditivas, se obtiene la fórmula

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \quad (5.1-1)$$

Segundo, se podría obtener simplemente el promedio de las densidades de los componentes puros, ponderando cada uno de ellos según la fracción másica del componente:

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i \quad (5.1-2)$$

(La ecuación 5.1-1 calcula el recíproco de la densidad de una mezcla, o el *volumen específico* de ésta, como el promedio ponderado de los volúmenes específicos de los componentes puros.)

Una de estas fórmulas de estimación podría funcionar mejor para algunas especies y la otra para las demás. Por ejemplo, la figura 5.1-1 muestra las densidades de mezclas metanol-agua y ácido sulfúrico-agua a 20°C. La densidad para cada par de componentes se obtiene de tres maneras: mediante los datos experimentales del *Manual de Perry* (pp. 2-107 a 2-111), usando las ecuaciones 5.1-1 y 5.1-2. La ecuación 5.1-1 permite obtener una estimación un poco mejor (es decir, valores más cercanos a los datos experimentales) para metanol y agua, y la ecuación 5.1-2 proporciona una estimación mucho mejor para ácido sulfúrico y agua.

²R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

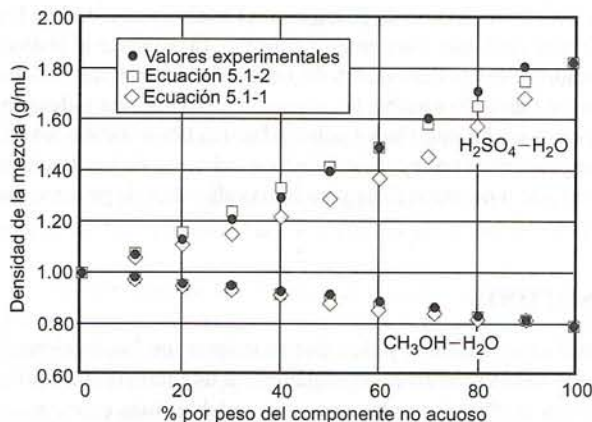


Figura 5.1-1 Densidades experimentales y estimadas de mezclas. Los valores experimentales se tomaron del *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, p. 2-107, para ácido sulfúrico-agua, y p. 2-111, para metanol-agua, ambos a 20°C.

¿Qué método conviene emplear? La ecuación 5.1-1 y la suposición de que la aditividad de volumen funcionan mejor para mezclas de especies líquidas con estructuras moleculares similares (p. ej., todos los hidrocarburos de cadena lineal de peso molecular casi igual, como *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano). No hay reglas generales para saber en qué casos funciona mejor la ecuación 5.1-2 —lo único que podemos hacer es basarnos en las observaciones empíricas (experimentales).

AUTOEVALUACIÓN

1. La gravedad específica del agua es 1.0000 a 4.0°C. Una corriente de agua a 4°C tiene velocidad de flujo másico de 255 g/s. ¿Cuál es su velocidad de flujo volumétrico? Si la temperatura de la corriente se eleva a 75°C, ¿cambia la velocidad del flujo másico? ¿Cómo esperaría que variara la velocidad de flujo volumétrico? ¿Cómo calcularía la velocidad de flujo volumétrico a 75°C sin medirla?
2. La equivalencia de presiones $14.696 \text{ lb}_f/\text{in}^2 \Leftrightarrow 760 \text{ mm Hg}$ no está completa. Debe formularse como

$$14.696 \text{ lb}_f/\text{in}^2 \Leftrightarrow 760 \text{ mm Hg a } 0^\circ\text{C}$$

¿Por qué es necesario, desde el punto de vista técnico, indicar la temperatura? ¿Por qué no constituye un error grave el hecho de omitir la temperatura?

3. Suponga que se mezclan $m_1(\text{g})$ del líquido A_1 de densidad $\rho_1 (\text{g}/\text{cm}^3)$, $m_2(\text{g})$ del líquido A_2 de densidad ρ_2 ..., y $m_n(\text{g})$ del líquido A_n de densidad ρ_n . Suponiendo aditividad de volumen, demuestre que la densidad de la mezcla se obtiene mediante la ecuación 5.1-1.

EJEMPLO 5.1-1

Determinación de la densidad de una solución

Determine la densidad en g/cm^3 de una solución acuosa de H_2SO_4 al 50% por peso a 20°C, (1) consultando el valor tabulado y (2) suponiendo aditividad de volumen de los componentes de la solución.

SOLUCIÓN

1. **Busque el dato.** El *Manual de Perry*, pp. 2-107 y 2-108, contiene tablas de gravedades específicas de soluciones de ácido sulfúrico. Según esta tabla,

$$\rho(50\% \text{ H}_2\text{SO}_4, 20^\circ\text{C}) = 1.3951 \text{ g}/\text{cm}^3$$

2. **Calcúlelo.** Las densidades de los componentes puros son

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}) = 0.998 \text{ g/cm}^3 \text{ (Manual de Perry, p. 2-91)}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4, 18^\circ\text{C}) = 1.834 \text{ g/cm}^3 \text{ (Manual de Perry, p. 2-25)}$$

El cambio de densidad para el H_2SO_4 de 18°C a 20°C es despreciable, aunque el *Manual de Perry*, p. 2-131, indica los datos de expansión térmica para el H_2SO_4 , que podrían usarse para hacer esta corrección mínima. Después se realiza una estimación aplicando la ecuación 5.1-1:

$$1/\bar{\rho} = (0.500/0.998 + 0.500/1.834) \text{ cm}^3/\text{g} = 0.7736 \text{ cm}^3/\text{g}$$



$$\bar{\rho} = 1.29 \text{ g/cm}^3$$

Suponiendo aditividad de volumen, la densidad calculada difiere, por tanto, de la densidad verdadera dada en el inciso (1), por $[(1.29 - 1.3951)/1.3951] \times 100\% = -7.3\%$. Como alternativa, se podría estimar la densidad aplicando la ecuación 5.1-2:

$$\bar{\rho} = (0.500 \times 0.998 + 0.500 \times 1.834) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1.42 \text{ g/cm}^3$$

Esto conduce a un error de estimación de $[(1.42 - 1.3951)/1.3951] \times 100\% = 1.5\%$. Desde luego, la exactitud de la ecuación 5.1-2 es mejor en este caso que la de la ecuación 5.1-1.

5.2 GASES IDEALES

Buscar una densidad o volumen específico a temperatura y presión determinadas y usarlos a temperatura y presión diferentes, por lo general funciona bien para sólidos o líquidos, pero de ninguna manera funciona para los gases. Se requiere una expresión para gases que relacione el volumen específico con temperatura y presión, de modo que, cuando se conocen dos de estas cantidades, es posible calcular la tercera.

Los siguientes son algunos problemas típicos que requieren de la relación *PVT* para su solución:

1. El propano a 120°C y 2.3 bars pasa por un flujómetro que indica una lectura de 250 L/min. ¿Cuál es la velocidad de flujo másico del gas?
2. Un recipiente de dos litros se llena con un hidrocarburo gaseoso puro a 30°C con una presión absoluta de 25 atm. ¿Cuántos gramos-mol de gas contiene el recipiente? Si la masa del gas es 60 g, ¿de qué gas se trata?
3. Un cilindro de gas de laboratorio de 20 ft^3 puede soportar presiones hasta de 400 atm. Cierta mañana, cuando la temperatura es 55°F , el manómetro de Bourdon del cilindro indica 380 atm. ¿Cuánto puede aumentar la temperatura antes de que sea necesario cambiarse a otro laboratorio?

Una **ecuación de estado** relaciona la cantidad molar y el volumen de un gas con la temperatura y la presión. La relación más simple y usada de éstas es la **ecuación de estado de los gases ideales** (la conocida $PV = nRT$), la cual, aunque es aproximada, resulta adecuada para muchos cálculos de ingeniería donde participan gases a baja presión. Sin embargo, algunos gases se desvían del comportamiento ideal en casi todas las condiciones, y todos ellos se desvían en forma notoria en determinadas condiciones (sobre todo a altas presiones y/o bajas temperaturas). En tales casos es necesario aplicar ecuaciones de estado más complejas para los cálculos de *PVT*.

En esta sección discutimos la ecuación de estado de los gases ideales y mostramos cómo se aplica a sistemas que contienen sustancias gaseosas y mezclas de gases. La sección 5.3 describe métodos que se utilizan para un solo gas no ideal (por definición, un gas para el cual no funciona bien la ecuación de estado de los gases ideales) y para mezclas de gases no ideales.

5.2a La ecuación de estado de los gases ideales

La ecuación de estado de los gases ideales puede derivarse de la teoría cinética de los gases suponiendo que las moléculas de gas tienen volumen insignificante, no ejercen fuerza una sobre otra y presentan choques elásticos con las paredes del recipiente.

Esta ecuación por lo general aparece en la forma

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{o} \quad \boxed{P\dot{V} = \dot{n}RT} \quad (5.2-1)$$

donde

- P = presión *absoluta* de un gas
 $V(\dot{V})$ = volumen (velocidad de flujo volumétrico) del gas
 $n(\dot{n})$ = número de moles (velocidad de flujo molar) del gas
 R = *constante de los gases*, cuyo valor depende de las unidades de P , V , n y T
 T = temperatura *absoluta* del gas

La ecuación también puede escribirse como

$$P\hat{V} = RT \quad (5.2-2)$$

donde $\hat{V} = V/n$ (o $\dot{V}/\dot{n}$) es el **volumen molar específico** del gas.

Cuando la ecuación 5.2-1 describe bien el comportamiento PVT de un gas, se dice que éste se comporta como **gas ideal o perfecto**. No es necesario conocer la especie gaseosa para aplicar esta ecuación: *1 mol de un gas ideal a 0°C y 1 atm ocupa 22.415 litros*, sin importar si es argón, nitrógeno, una mezcla de propano y aire o cualquier otra especie única o mezcla de gases.

La constante R de los gases tiene las unidades (presión $\times$ volumen)/(mol $\times$ temperatura); más aún, como la presión multiplicada por el volumen tiene unidades de energía (compruébelo), R también se puede expresar en las unidades (energía)/(mol $\times$ temperatura). La cubierta delantera del libro incluye las constantes de los gases expresados en diversas unidades.

La ecuación de estado de los gases ideales es una *aproximación*. Funciona bien bajo ciertas condiciones —en general, a temperaturas superiores a 0°C y presiones inferiores pero cercanas a 1 atm—, pero en otras condiciones su uso puede conducir a errores considerables. La siguiente es una regla general muy útil para saber cuándo es razonable suponer que los gases tienen comportamiento ideal. Sea X_{ideal} una cantidad calculada aplicando la ecuación de estado de los gases ideales [$X = P$ (absoluta), T (absoluta), n o V] y sea ϵ el error en el valor estimado,

$$\epsilon = \frac{X_{\text{ideal}} - X_{\text{verdadera}}}{X_{\text{verdadera}}} \times 100\%$$

Es posible esperar un error no mayor del 1% cuando la cantidad RT/P (el *volumen molar específico ideal*) cumple con el siguiente criterio:³

$$|\epsilon| < 1\% \quad \text{si} \quad \hat{V}_{\text{ideal}} = \frac{RT}{P} > 5 \text{ L/mol (80 ft}^3\text{/lb-mol)} \quad (\text{gases diatómicos}) \quad (5.2-3a)$$

$$> 20 \text{ L/mol (320 ft}^3\text{/lb-mol)} \quad (\text{otros gases}) \quad (5.2-3b)$$

EJEMPLO 5.2-1

La ecuación de estado de los gases ideales

Se almacenan 100 gramos de nitrógeno en un recipiente a 23.0°C y 3.00 psig.

1. Suponiendo que el gas tiene comportamiento ideal, calcule el volumen del recipiente en litros.
2. Verifique si la ecuación de estado de los gases ideales constituye una buena aproximación para las condiciones dadas.

SOLUCIÓN

1. La ecuación de estado de los gases ideales relaciona la temperatura absoluta con la presión absoluta y la cantidad de un gas en moles. En consecuencia, calculamos en primer término

$$n = \frac{100.0 \text{ g}}{28.0 \text{ g/mol}} = 3.57 \text{ mol}$$

$$T = 296 \text{ K}$$

³ O. A. Hougen, K. M. Watson, y R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles*. Parte I. Material and Energy Balances. 2a. edición, John Wiley & Sons, Nueva York, p. 67.

y (suponiendo que $P_{\text{atm}} = 14.7$ psia) $P = 17.7$ psia. Entonces, según la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V(\text{litros}) = \frac{nRT}{P} = \frac{(3.57 \text{ mol})(296 \text{ K})}{17.7 \text{ psia}} \left| \frac{R \text{ litro} \cdot \text{psia}}{(\text{mol} \cdot \text{K})} \right|$$

Por desgracia, la tabla de constantes de los gases que se encuentra al final de este libro no menciona el valor de R para este conjunto específico de unidades. A falta de éste, emplearemos un valor disponible y realizaremos las conversiones necesarias de las unidades adicionales.

$$V = \frac{(3.57 \text{ mol})(296 \text{ K})}{17.7 \text{ psi}} \left| \frac{0.08206 \text{ litro} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right| \left| \frac{14.7 \text{ psi}}{\text{atm}} \right| = \boxed{72.0 \text{ litros}}$$

2. Para verificar la suposición del comportamiento ideal del N_2 (un gas diatómico), aplicamos el criterio 5.3a. Como ya determinamos n y V_{ideal} , podemos calcular $\hat{V}_{\text{ideal}} = V_{\text{ideal}}/n$ en vez de RT/P . (Ambos cálculos dan el mismo valor, el cual quizá desee verificar por sí mismo.)

$$\hat{V}_{\text{ideal}} = \frac{V}{n} = \frac{72.0 \text{ L}}{3.57 \text{ mol}} = 20.2 \text{ L/mol} > 5 \text{ L/mol}$$

Como el valor calculado para $\hat{V}_{\text{ideal}}$ excede al valor de criterio de 5 L/mol, es probable que la ecuación de estado de los gases ideales produzca un error inferior al 1%.

AUTOEVALUACIÓN

- ¿Qué es una ecuación de estado? ¿Cuál es la ecuación de estado de los gases ideales? ¿En qué condiciones (temperaturas y presiones altas o bajas) proporciona estimaciones más exactas la ecuación de los gases ideales?
- Dos cilindros de gas tienen volúmenes idénticos y contienen gases a la misma temperatura y presión. El cilindro A contiene hidrógeno y el B contiene dióxido de carbono. Suponiendo que los gases tienen comportamiento ideal, diga cuáles de las siguientes variables diferirán para los dos gases: (a) número de gramos-mol, (b) número de moléculas, (c) masas, (d) volumen molar específico (L/mol), (e) densidades de masa (g/L)? Indique cuál de cada una de las cantidades que difieren será mayor y por cuánto. (Suponga que se comportan como gases ideales.)
- Por una tubería fluyen 100 gramos de etileno (C_2H_4) por hora a 1.2 atm y 70°C y 100 g/h de buteno (C_4H_8) fluyen por una segunda tubería a las mismas temperatura y presión. ¿Cuáles de las siguientes cantidades difieren para los dos gases: (a) velocidad de flujo volumétrico, (b) volumen molar específico (L/mol), (c) densidad másica (g/L)? Para cada una de las cantidades que difieren, ¿cuál es mayor y por cuánto? (Suponga que se comportan como gases ideales.)
- Un gas se almacena a $T = 200 \text{ K}$ y $P = 20 \text{ atm}$. Indique si la ecuación de estado de los gases ideales proporcionaría una estimación del volumen específico del gas, $\hat{V}$ (L/mol), con diferencia de 1% respecto al valor verdadero.

La relación entre la densidad ρ (masa/volumen), la temperatura y la presión de un gas ideal puede obtenerse relacionando primero el volumen molar específico $\hat{V}$ (volumen/mol) con la densidad. Empleando un conjunto específico de unidades como ilustración,

$$\hat{V} \left(\frac{\text{litros}}{\text{mol}} \right) = \frac{\bar{M} (\text{g/mol})}{\rho (\text{g/litro})}$$

donde $\bar{M}$ es el peso molecular promedio del gas (el peso molecular si el gas está constituido por una sola especie o aplicando la ecuación 3.3-7 para una mezcla). Sustituyendo, $\hat{V} = \bar{M}/\rho$ en la ecuación 5.2-2 y despejando ρ se obtiene

$$\rho = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (5.2-4)$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Un cilindro de gas sin etiqueta cuenta con un manómetro sensible. Diseñe varios experimentos que podrían usarse para estimar el peso molecular del gas, utilizando sólo el equipo y los materiales que por lo general encontramos en cualquier hogar normal o podemos comprar en la ferretería del barrio. (Puede tener una balanza sensible si la necesita, pero no puede suponer que el hogar promedio cuenta con un laboratorio de química.)

5.2b Temperatura y presión estándar

Los cálculos de PVT sustituyendo los valores de las variables dadas en la ecuación de estado de los gases ideales son directos, pero para aplicar este método es necesario tener a la mano una tabla de valores de R en diferentes unidades o buena memoria. Una forma de evitar estos requisitos es hacer una *conversión a partir de condiciones estándar*.

Para un gas ideal a temperatura T y presión P arbitrarias,

$$PV = nRT \quad (5.2-1)$$

y para el mismo gas ideal a una temperatura de referencia T_s y una presión P_s específica (que se denominan *temperatura y presión estándar*, o TPE), la ecuación 5.2-2 puede escribirse como:

$$P_s \hat{V}_s = RT_s$$

Al dividir la primera ecuación entre la segunda se obtiene

$$\frac{PV}{P_s \hat{V}_s} = n \frac{T}{T_s} \quad (5.2-5)$$

(Para una corriente que fluye, $\dot{n}$ y $\dot{V}$ reemplazarían a n y V en esta ecuación.) Como se conocen las condiciones estándar (P_s , T_s , $\hat{V}_s = RT_s/P_s$) se puede aplicar la ecuación 5.2-5 para determinar V para un valor dado de n o viceversa. Observe que cuando se emplea ese método, no es necesario conocer el valor de R .

Las condiciones estándar de uso más frecuente se indican en la tabla 5.2-1. La temperatura estándar ($T_s = 0^\circ\text{C} \Rightarrow 273 \text{ K}$) y la presión estándar ($P_s = 1 \text{ atm}$) son fáciles de recordar. También debe memorizar los siguientes valores de volumen molar específico estándar:

$$\hat{V}_s = 22.4 \frac{\text{m}^3(\text{TPE})}{\text{kmol}} \Leftrightarrow 22.4 \frac{\text{L}(\text{TPE})}{\text{mol}} \Leftrightarrow 359 \frac{\text{ft}^3(\text{TPE})}{\text{lb-mol}} \quad (5.2-6)$$

El término **metros cúbicos estándar** (por sus siglas en inglés, **SCM**) se utiliza a menudo para denotar $\text{m}^3(\text{TPE})$ y **pies cúbicos estándar** (por sus siglas en inglés, **SCF**) representa $\text{ft}^3(\text{TPE})$. Una velocidad de flujo volumétrico de 18.2 SCMh significa $18.2 \text{ m}^3/\text{h}$ a 0°C y 1 atm .

Precaución: Aunque la temperatura y la presión estándar son 0°C y 1 atm para la mayoría de los cálculos de las ecuaciones de estado, algunas industrias especializadas han adoptado valores distintos. Si ve alguna referencia a las temperatura y presión estándar, intente determinar qué valores se usaron. (En este libro siempre se usará 0°C y 1 atm .)

Tabla 5.2-1 Condiciones estándar para los gases

Sistema	T_s	P_s	$\hat{V}_s$	n_s
SI	273 K	1 atm	0.022415 m^3	1 mol
CGS	273 K	1 atm	22.415 L	1 mol
De ingeniería americano	492°R	1 atm	359.05 ft^3	1 lb-mol

EJEMPLO 5.2-2**Conversión a partir de condiciones estándar**

El butano (C_4H_{10}) a 360°C y 3.00 atm absolutas fluye a un reactor a velocidad de 1100 kg/h. Calcule la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente utilizando una conversión a partir de las condiciones estándar.

SOLUCIÓN

Como siempre, deben emplearse cantidades molares y la temperatura y presión absolutas.

$$\dot{n} = \frac{1100 \text{ kg/h}}{58.1 \text{ kg/kmol}} = 19.0 \text{ kmol/h}$$

$$T = 633 \text{ K}, \quad P = 3.00 \text{ atm}$$

De la ecuación 5.2-5

$$\frac{P\dot{V}}{P_s\dot{V}_s} = \dot{n} \frac{T}{T_s} \Rightarrow \dot{V} = \dot{n} \hat{V}_s \frac{T}{T_s} \frac{P_s}{P}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{V} = \frac{19.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{22.4 \text{ m}^3 \text{ (TPE)}}{\text{kmol}} \right| \left| \frac{633 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right| \left| \frac{1.00 \text{ atm}}{3.00 \text{ atm}} \right| = \boxed{329 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}$$

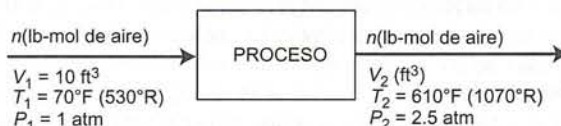
Con frecuencia encontrará problemas que incluyen gases en dos estados distintos (conjuntos de condiciones diferentes) —por ejemplo, en la entrada y la salida de una unidad de proceso—. Una manera conveniente de determinar una variable desconocida (P , V , n o T) del gas en uno de los estados, es escribir la ley de los gases para ambos estados y dividir una ecuación entre otra. Aquellas variables que sean iguales en ambos puntos se cancelarán, y quedará una ecuación que contenga sólo la variable que se desea determinar y las cantidades conocidas.

EJEMPLO 5.2-3**Efecto de T y P sobre la velocidad de flujo volumétrico**

Diez pies cúbicos de aire a 70°F y 1.00 atm se calientan hasta 610°F comprimiéndolos a 2.50 atm. ¿Qué volumen ocupará el gas en su estado final?

SOLUCIÓN

Sean 1 el estado inicial del gas y 2 su estado final. Observe que $n_1 = n_2$ (el número de moles del gas no cambia). Suponiendo un comportamiento de gas ideal:



$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{n R T_2}{n R T_1} \Rightarrow \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{10.0 \text{ ft}^3}{1} \left| \frac{1.00 \text{ atm}}{2.50 \text{ atm}} \right| \left| \frac{1070^\circ\text{R}}{530^\circ\text{R}} \right| = \boxed{8.08 \text{ ft}^3}$$

En ocasiones, el problema indica que la velocidad de flujo de una corriente de gas es, digamos, 23.8 SCMH [o $\text{m}^3(\text{TPE})/\text{h}$] a 150°C y 2.5 atm. Esto parece una contradicción: ¿cómo puede encontrarse un gas a temperatura y presión estándar (0°C y 1 atm) y también a 150°C y 2.5 atm?

La respuesta es que no puede —el gas *no* se encuentra a temperatura y presión estándar—. Una velocidad de flujo especificada de la manera anterior (23.8 SCMH) no constituye la velocidad de flujo volumétrico verdadera de la corriente a su temperatura y presión reales (150°C y 2.5 atm), sino la velocidad de flujo que tendría *si* la corriente pasara de sus condiciones reales a las temperatura y presión estándar.

A partir del valor dado de 23.8 SCMH, es posible (a) calcular la velocidad de flujo molar (kmol/h) dividiendo $23.8 \text{ m}^3/\text{h}$ entre $22.4 \text{ m}^3(\text{TPE})/\text{kmol}$, o (b) calcular la velocidad de flujo volumétrico verdadera (m^3/h) multiplicando $23.8 \text{ m}^3/\text{h}$ por $(323 \text{ K}/273 \text{ K})(1 \text{ atm}/2.5 \text{ atm})$. (Verifique ambas afirmaciones.)

EJEMPLO 5.2-4**Velocidades de flujo volumétrico verdadera y estándar**

Se mide la velocidad de flujo de una corriente de metano a 285°F y 1.30 atm con un medidor de orificio. El diagrama de calibración del medidor indica que la velocidad de flujo es $3.95 \times 10^5 \text{ SCFH}$. Calcule la velocidad de flujo molar y la velocidad de flujo volumétrico verdadera de la corriente.

SOLUCIÓN

Recuerde que SCFH significa $\text{ft}^3(\text{TPE})/\text{h}$.

$$\dot{n} = \frac{3.95 \times 10^5 \text{ ft}^3 (\text{TPE})}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ lb-mol}}{359 \text{ ft}^3 (\text{TPE})} \right| = \boxed{1.10 \times 10^3 \text{ lb-mol/h}}$$

Observe que para calcular la velocidad de flujo molar a partir de la velocidad de flujo volumétrico estándar, no es necesario conocer la temperatura y presión reales del gas.

La velocidad de flujo volumétrico verdadera del metano se calcula por el método que se ilustra en el ejemplo 5.2-3, sólo que en este caso el gas pasa de las condiciones estándar ($T_1 = 492^\circ\text{R}$, $P_1 = 1.0 \text{ atm}$, $\dot{V}_1 = 3.95 \times 10^5 \text{ ft}^3/\text{h}$) a las condiciones reales ($T_2 = 745^\circ\text{R}$, $P_2 = 1.30 \text{ atm}$, $\dot{V}_2 = ?$). Por lo tanto, se obtiene

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = (3.95 \times 10^5 \text{ ft}^3 / \text{h}) \left(\frac{745^\circ\text{R}}{492^\circ\text{R}} \right) \left(\frac{1.00 \text{ atm}}{1.30 \text{ atm}} \right) = 4.60 \times 10^5 \text{ ft}^3 / \text{h}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué son la temperatura y presión estándar? ¿Cuáles son los valores de $\hat{V}_s$ en los sistemas SI, CGS y americano de ingeniería?
2. ¿Qué ocurre con el volumen de un gas ideal al duplicar la presión a temperatura constante? ¿Y al duplicar la temperatura a presión constante?
3. ¿Qué ocurre con la densidad de una cantidad fija de gas al aumentar la temperatura a presión constante? ¿Y al incrementar la temperatura a volumen constante?
4. La velocidad de flujo volumétrico de un gas ideal se da como 35.8 SCMH. La temperatura y presión del gas son -15°C y 1.5 atm . Diga si la velocidad de flujo volumétrico real del gas es (a) $< 35.8 \text{ m}^3/\text{h}$, (b) $35.8 \text{ m}^3/\text{h}$, (c) $> 35.8 \text{ m}^3/\text{h}$, o (d) es indeterminada en caso de carecer de información adicional.

5.2c Mezclas de gases ideales

Suponga que n_A moles de la sustancia A, n_B moles de la sustancia B, n_C moles de la sustancia C, etcétera, están contenidos en un volumen V a temperatura T y presión total P . La **presión parcial** p_A y el **volumen del componente puro** v_A de A en la mezcla se definen como sigue:

p_A : presión que ejercerían n_A moles de A si estuvieran solos en el mismo volumen total V a la misma temperatura T .

v_A : volumen que ocuparían n_A moles de A solos a la presión total P y la temperatura T de la mezcla.

Ahora suponga que cada uno de los componentes individuales de la mezcla y que la mezcla como un todo, se comportan de manera ideal. (Ésta es la definición de una **mezcla de gases ideales**.) Si hay n moles de todas las especies en el volumen V a presión P y temperatura T , entonces

$$PV = nRT$$

Además, por la definición de presión parcial,

$$p_A V = n_A RT$$

Dividiendo la segunda ecuación entre la primera se obtiene

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n} = y_A \quad (\text{la fracción molar de A en el gas})$$

o

$$p_A = y_A P \quad (5.2-7)$$

Es decir, *la presión parcial de un componente en una mezcla de gases ideales es la fracción molar de dicho componente multiplicada por la presión total.*⁴ Más aún, como $y_A + y_B + \dots = 1$,

$$p_A + p_B + \dots = (y_A + y_B + \dots)P = P \quad (5.2-8)$$

esto es, *la suma de las presiones parciales de los componentes de una mezcla de gases ideales da la presión total (ley de Dalton).*

Una serie de cálculos similares se puede realizar para los volúmenes de los componentes puros:

$$Pv_A = n_A RT$$

↓ Dividiendo entre $PV = nRT$

$$\frac{v_A}{V} = \frac{n_A}{n} = y_A$$

o bien,

$$v_A = y_A V \quad (5.2-9)$$

y

$$v_A + v_B + \dots = V \quad (\text{Ley de Amagat})$$

La cantidad v_A/V es la **fracción volumétrica** de A en la mezcla, y multiplicando esta cantidad por 100 se obtiene el **porcentaje en volumen** (% v/v) de este componente. Como se demostró antes, *la fracción volumétrica de una sustancia en una mezcla de gases ideales es igual a la fracción molar de dicha sustancia*. Por ejemplo, decir que una mezcla de gases ideales contiene 30% de CH₄ y 70% de C₂H₆ por volumen (o 30% v/v de CH₄ y 70% v/v de C₂H₆), equivale a especificar 30 moles% de CH₄ y 70 moles% de C₂H₆.

AUTOEVALUACIÓN

1. Un cilindro que contiene una mezcla de N₂ y O₂ se lleva desde el sótano hasta el piso más alto de un edificio de 50 pisos. Suponiendo que la temperatura permanezca constante, ¿cuáles de las siguientes propiedades del gas variarán durante el traslado: (a) la masa, (b) el peso, (c) la presión absoluta, (d) la presión manométrica, (e) la presión parcial de N₂, (f) el volumen de O₂ como componente puro, (g) la densidad, (h) el volumen molar específico?
2. Una mezcla de gases ideales a 10 bar absolutos y 200°C en un tanque de 100 m³ contiene 50 mol% de H₂ y 50 mol% de N₂. ¿Cuál es la presión parcial del H₂? ¿Cuál es el volumen del H₂ como componente puro? ¿Qué ocurrirá con p_{H_2} y v_{H_2} al aumentar la temperatura?
3. Una mezcla de gases ideales a presión de 10 atm absolutas contiene 50% por peso de H₂ y 50% por peso de N₂. Diga si la presión parcial del H₂ será menor, igual o mayor de 5 atm.

EJEMPLO 5.2-5

Balances de materia para un evaporador-compresor

Se alimenta acetona líquida (C₃H₆O) a velocidad de 400 L/min a una cámara con calentamiento, donde se evapora incorporándose a una corriente de nitrógeno. El gas que sale del calentador se diluye por medio de otra corriente de nitrógeno que fluye a una velocidad medida de 419 m³(TPE)/min. Los gases combinados se comprimen después hasta una presión total $P = 6.3$ atm manométricas a una temperatura de 325°C. La presión parcial de la acetona en esta corriente es $p_a = 501$ mm Hg y la presión atmosférica es 763 mm Hg.

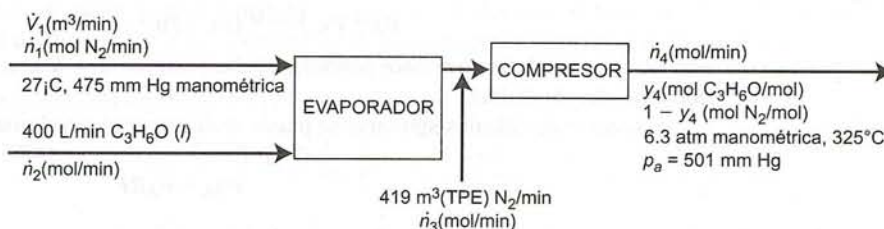
⁴La ecuación 5.2-7 a menudo se emplea como definición de la presión parcial. Para una mezcla de gases ideales, la definición dada y la ecuación 5.2-7 son equivalentes; para un gas no ideal el concepto de presión parcial tiene poca utilidad.

- ¿Cuál es la composición molar de la corriente que sale del compresor?
- ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico del nitrógeno que entra al evaporador, si la temperatura y la presión de esta corriente son 27°C y 475 mm Hg manométricos?

SOLUCIÓN

Base: dadas las velocidades de alimentación

Suponga un comportamiento de gas ideal. Sea $\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dots$ (mol/min) las velocidades de flujo molar de cada corriente.



Es necesario examinar el diagrama de flujo para determinar con exactitud cómo se comportará la solución.

- Calcule $\dot{n}_2$ (a partir de la velocidad de flujo volumétrico dada y la densidad tabulada para la acetona líquida), $\dot{n}_3$ (por la ecuación de estado de los gases ideales), y y_4 ($= p_a/P$).
- Calcule $\dot{n}_4$ (balance total de acetona), $\dot{n}_1$ (balance total de masa) y $\dot{V}_1$ (ecuación de estado de los gases ideales).

Calcule la velocidad de flujo molar de la acetona

De la tabla B.1 del Apéndice B, la densidad de la acetona líquida es 0.791 g/cm³ (791 g/L), de modo que:

$$\dot{n}_2 = \frac{400 \text{ L}}{\text{min}} \left| \frac{791 \text{ g}}{\text{L}} \right| \frac{1 \text{ mol}}{58.08 \text{ g}} = 5450 \frac{\text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{min}}$$

Determine las fracciones molares a partir de las presiones parciales

En la corriente que sale del compresor,

$$\frac{p_a}{P} = y_4 \left(\frac{\text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{mol}} \right)$$

$$P = P_{\text{manométrico}} + P_{\text{atm}} = \frac{6.3 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \left| \frac{760 \text{ mm Hg}}{1 \text{ atm}} \right| + 763 \text{ mm Hg} = 5550 \text{ mm Hg}$$

de modo que

$$y_4 = \frac{501 \text{ mm Hg}}{5550 \text{ mm Hg}} = 0.0903 \frac{\text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{mol}}$$

$$1 - y_4 = 0.9097 \frac{\text{mol N}_2}{\text{mol}}$$

Calcule $\dot{n}_3$ a partir de los datos PVT $\dot{n}_3 = \frac{419 \text{ m}^3 \text{ (TPE)}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ mol}}{0.0224 \text{ m}^3 \text{ (TPE)}} \right| = 18,700 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$

Balance molar total de acetona $\dot{n}_2 = \dot{n}_4 y_4$

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= 5450 \text{ mol/min} \\ y_4 &= 0.0903 \end{aligned}$$

$$\dot{n}_4 = 60,400 \text{ mol/min}$$

$$\text{Balance molar total} \quad \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 = \dot{n}_4$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= 5450 \text{ mol/min} \\ \dot{n}_3 &= 18,700 \text{ mol/min} \\ \dot{n}_4 &= 60,400 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

$$\dot{n}_1 = 36,200 \text{ mol/min}$$

$$\begin{aligned} &\text{Ecuación de estado de los gases ideales} \\ T_1 &= 27^\circ\text{C} \text{ (300 K)} \\ P_1 &= 475 \text{ mm Hg manométrica (1238 mm Hg)} \end{aligned}$$

$$\dot{V}_1 = \dot{n}_1 \frac{V_s}{n_s} \frac{T_1}{T_s} \frac{P_s}{P_1}$$

= 36,200 mol/min	0.0224 m ³	300 K	760 mm Hg
	1 mol	273 K	1238 mm Hg

$$\dot{V}_1 = 550 \text{ m}^3 \text{ N}_2/\text{min}$$

5.3 ECUACIONES DE ESTADO PARA GASES NO IDEALES

El gas ideal es la base de la ecuación de estado más sencilla y conveniente: resolverla es trivial sin importar cuál sea la variable desconocida y los cálculos son independientes de la especie del gas, y lo mismo pasa con las especies únicas y mezclas. La desventaja es que puede ser muy inexacta. A temperatura lo bastante baja y/o presión suficientemente alta, el valor de $\dot{V}$ predicho por la ecuación de los gases ideales podría estar desviado por un factor de dos, tres o más en cualquier sentido. Para empeorar las cosas, el valor predicho para una especie a temperatura y presión dadas podría ser demasiado elevado, y el de otra especie a las mismas T y P podría ser demasiado bajo, mientras que para una tercera especie podría estar muy cercano al valor verdadero.

En esta sección presentamos varias ecuaciones de estado más complejas pero también más exactas para especies únicas: la *ecuación virial*, la *de Van der Waals* y la *de Soave-Redlich-Kwong*. La sección 5.4 incluye otro método para el análisis de gases no ideales que utiliza *factores de compresibilidad*, y describe la *regla de Kay*, un método para hacer cálculos de PVT para mezclas gaseosas.

5.3a Temperatura y presión críticas

El grado en que se adapta la ecuación de estado de los gases ideales a los datos PVT para una especie, a menudo depende de los valores de temperatura y presión del sistema en relación con dos propiedades físicas de la especie —la **temperatura crítica** (T_c) y la **presión crítica** (P_c)—. Los valores de estas *constantes críticas* se incluyen en la tabla B.1 y en la mayoría de los manuales estándar de referencia de química. Primero consideraremos su importancia física, y después veremos cómo se emplean en los cálculos para gases no ideales.

Suponga que se mantiene cierta cantidad de agua en un cilindro cerrado con un pistón.



Primero se fija la temperatura del cilindro a un valor específico manteniendo la presión suficientemente baja para que toda el agua se convierta en vapor; después se comprime el agua a temperatura constante bajando el pistón hasta que aparece una gota de agua líquida (es decir, hasta que se produce la condensación). Se anotan la presión a la cual se inicia la condensación (P_{cond}) y las densidades del vapor (ρ_v) y del líquido (ρ_l) en ese punto, y se repite el experimento a temperaturas cada vez más altas. Los siguientes resultados podrían obtenerse (observe el patrón de las tres variables estudiadas al aumentar T):

Corrida	$T(^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{cond}}(\text{atm})$	$\rho_v(\text{kg/m}^3)$	$\rho_l(\text{kg/m}^3)$
1	25.0	0.0329	0.0234	997.0
2	100.0	1.00	0.5977	957.9
3	201.4	15.8	8.084	862.8
4	349.8	163	113.3	575.0
5	373.7	217.1	268.1	374.5
6	374.15	218.3	315.5	315.5
7	>374.15	¡No hay condensación!		

Observe lo que ocurre. A 25°C el agua se condensa a presión muy baja y la densidad del líquido es mayor en más de cuatro órdenes de magnitud que la del vapor. A temperaturas más altas, la presión de condensación aumenta y las densidades del vapor y del líquido en la condensación se aproximan una a otra. A 374.15°C , las densidades de ambas fases son casi iguales y por arriba de esa temperatura no se observa separación de fases, sin importar cuánto se eleve la presión.

En general, la temperatura más alta a la cual una especie puede coexistir en dos fases (líquido y vapor), es la **temperatura crítica** de esa especie, T_c , y la presión correspondiente es la **presión crítica**, P_c . Una sustancia a T_c y P_c está en su **estado crítico**. El experimento anterior demuestra, y la tabla B.1 confirma, que para el agua, $T_c = 374.15^{\circ}\text{C}$ y $P_c = 218.3 \text{ atm}$.

Los términos “gas” y “vapor” a menudo se emplean de manera indistinta, pero existe una diferencia técnica entre ellos que ahora está en posición de comprender. Un **vapor** es una especie gaseosa por debajo de su temperatura crítica, y un gas es una especie por encima de su temperatura crítica a una presión lo bastante baja para que dicha especie sea más un vapor que un líquido (es decir, una densidad más cercana a 1 g/L que a 1000 g/L). El vapor puede condensarse comprimiéndolo en forma isotérmica; por otra parte, aunque un gas se hace cada vez más denso al comprimirlo a temperatura constante, nunca se logra separarlo en dos fases. Las sustancias a temperaturas superiores a T_c y presiones mayores de P_c se denominan **fluidos supercríticos**.

AUTOEVALUACIÓN Las temperatura y presión críticas del isopropanol (alcohol isopropílico) son $T_c = 508.8 \text{ K}$ y $P_c = 53.0 \text{ atm}$.

1. Si el isopropanol se encuentra en estado gaseoso a $T = 400 \text{ K}$ y $P = 1 \text{ atm}$, ¿se clasifica como vapor o como gas?
2. El isopropanol se comprime en forma isotérmica a 400 K hasta que, a presión P_a , se forma una fase líquida. Las respectivas densidades del vapor y del líquido en ese punto son ρ_{va} y ρ_{la} . En un segundo experimento, el isopropanol se comprime a 450 K hasta que ocurre la condensación, punto en el cual la presión y las densidades del vapor y del líquido son P_b , ρ_{vb} y ρ_{lb} . ¿Cuáles son las relaciones ($>$, $=$, $<$, o $?$) entre (a) P_a y P_b , (b) ρ_{va} y ρ_{vb} , y (c) ρ_{la} y ρ_{lb} ?
3. Si el isopropanol a 550 K y 1 atm se comprime en forma isotérmica hasta 100 atm , ¿se formará un condensado? ¿Qué término usaría para referirse al fluido en su estado inicial? ¿Y en su estado final?

5.3b Ecuaciones viriales de estado

Una **ecuación virial de estado** expresa la cantidad $P\hat{V}/RT$ como una serie de potencias del inverso del volumen específico:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^3} + \dots \quad (5.3-1)$$

donde B , C y D son funciones de la temperatura y se conocen, de manera respectiva, como segundo, tercer y cuarto **coeficientes viriales**. Esta ecuación de estado tiene su fundamento teórico en la mecánica estadística, pero aún no se han desarrollado bien los procedimientos para estimar los coeficientes, en particular aquellos más allá de B . Observe que esta expresión se transforma en la ecuación de estado de los gases ideales si $B = C = D = \dots = 0$.

Al truncar la ecuación virial de estado después del segundo término, se obtiene:

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} \quad (5.3-2)$$

Reid *et al.* (ver la nota de pie de página 1) advierten que se debe evitar el uso de esta ecuación para compuestos polares (sustancias asimétricas con momento dipolar diferente de cero, como el agua). Puede utilizar el siguiente procedimiento para estimar $\hat{V}$ o P a una T dada de una especie no polar (que tenga momento dipolar cercano a cero, como el hidrógeno y el oxígeno y todos los compuestos con simetría molecular).

- Consulte la temperatura y la presión críticas (T_c y P_c) para la especie en cuestión en la tabla B.1 o en otro sitio. Además, investigue el **factor acéntrico de Pitzer**, ω , parámetro que refleja la geometría y polaridad de la molécula. La tabla 5.3-1 da una lista de los valores de ω para compuestos selectos, y en Reid *et al.* puede encontrar una lista más completa.

Tabla 5.3-1 Factores acéntricos de Pitzer

Compuesto	Factor acéntrico, ω
Agua	0.344
Amoniaco	0.250
Argón	-0.004
Cloro	0.073
Dióxido de azufre	0.251
Dióxido de carbono	0.225
Etano	0.098
Metano	0.008
Metanol	0.559
Monóxido de carbono	0.049
Nitrógeno	0.040
Oxígeno	0.021
Propano	0.152
Sulfuro de hidrógeno	0.100

FUENTE: R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

- Calcule la **temperatura reducida**, $T_r = T/T_c$.
- Estime B con las siguientes ecuaciones:

$$B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (5.3-3)$$

$$B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (5.3-4)$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) \quad (5.3-5)$$

- Sustituya, en la ecuación 5.3-2, los valores de B y de cualquiera de las variables P y $\hat{V}$ que conozca, y despeje la otra variable. Resuelva en forma directa para P . Si va a determinar $\hat{V}$, la ecuación puede reordenarse en forma cuadrática y resolverse aplicando la fórmula para este tipo de ecuaciones. Por lo general, una de las dos soluciones es razonable y la otra no, y debe descartarse; en caso de duda, estime $\hat{V}$ mediante la ecuación de estado de los gases ideales y acepte la solución de la ecuación virial más cercana a $\hat{V}_{\text{ideal}}$.

EJEMPLO 5.3-1**La ecuación virial trunca**

Se colocan 2 gramos-mol de nitrógeno en un tanque de 3 litros a -150.8°C . Estime la presión del tanque aplicando la ecuación de estado de los gases ideales y después usando la ecuación de estado virial trunca hasta el segundo término. Tomando la segunda estimación como la correcta, calcule el porcentaje de error que se produce al usar la ecuación de los gases ideales en las condiciones del sistema.

SOLUCIÓN

$T = (-150.8 + 273.2) \text{ K} = 122.4 \text{ K}$ y $\hat{V} = 3.00 \text{ L}/2.00 \text{ mol} = 1.50 \text{ L/mol}$. Por la ecuación de estado de los gases ideales,

$$P_{\text{ideal}} = \frac{RT}{\hat{V}} = \frac{0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left| \frac{123 \text{ K}}{1.50 \text{ L}} \right| = \boxed{6.73 \text{ atm}}$$

El procedimiento para resolver la ecuación virial es como sigue:

- Tabla B.1 $\Rightarrow (T_c)_{\text{N}_2} = 126.2 \text{ K}$, $(P_c)_{\text{N}_2} = 33.5 \text{ atm}$
Tabla 5.3-1 $\Rightarrow \omega_{\text{N}_2} = 0.040$
- $T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{122.4 \text{ K}}{126.2 \text{ K}} = 0.970$
- Ecuación 5.3-3 $\Rightarrow B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{0.970^{1.6}} = -0.36$
Ecuación 5.3-4 $\Rightarrow B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{0.970^{4.2}} = -0.056$
Ecuación 5.3-5 $\Rightarrow B = \frac{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(126.2 \text{ K})}{33.5 \text{ atm}} [-0.36 + 0.040(-0.056)]$
 $= -0.113 \text{ L/mol}$
- Ecuación 5.3-2 $\Rightarrow P = \frac{RT}{\hat{V}} \left(1 + \frac{B}{\hat{V}}\right)$
 $= \frac{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(122.4 \text{ K})}{1.50 \text{ L/mol}} \left(1 + \frac{-0.113 \text{ L/mol}}{1.50 \text{ L/mol}}\right) = \boxed{6.19 \text{ atm}}$

El error en la presión calculada aplicando la ecuación de estado de los gases ideales es

$$\epsilon = \frac{P_{\text{ideal}} - P}{P} \times 100\% = \boxed{8.7\% \text{ error}}$$

Se han desarrollado otras formas de la ecuación virial de estado para compuestos y mezclas específicos. Por ejemplo, la **ecuación de Benedict-Webb-Rubin** (BWR), que tiene ocho constantes empíricas, se ha empleado de manera extensa para hidrocarburos ligeros y otros gases no polares. *El Manual de Perry* (ver la nota de pie de página 2) describe la ecuación de estado BWR y da las ocho constantes para diversos gases en las pp. 3-270 a 3-272.

5.3c Ecuaciones cúbicas de estado

Diversas relaciones analíticas de PVT se denominan **ecuaciones cúbicas de estado** porque, cuando se expanden, dan ecuaciones de tercer orden para el volumen específico. La **ecuación de estado de Van der Waals** fue la primera de estas expresiones, y sigue siendo útil para discutir desviaciones del comportamiento ideal.

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}^2} \quad (5.3-6)$$

donde

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

En la derivación de Van der Waals el término $a/\hat{V}^2$ se refiere a las fuerzas de atracción entre las moléculas y b es una corrección que toma en cuenta el volumen que ocupan las propias moléculas.⁵

Reid, Prausnitz y Poling (vea la nota de pie de página 1) discuten otras ecuaciones de estado cúbicas importantes, incluyendo las ecuaciones de **Redlich-Kwong**, **Soave-Redlich-Kwong** (SRK) y **Peng Robinson**. Dichas ecuaciones son empíricas, pero han probado ser muy acertadas para describir gran variedad de sistemas. A continuación emplearemos la expresión SRK para ilustrar las características generales de las ecuaciones de estado cúbicas.

La ecuación de estado SRK es

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)} \quad (5.3-7)$$

donde los parámetros a , b y α son funciones empíricas de la temperatura y la presión críticas (T_c y P_c de la tabla B.1), el factor acéntrico de Pitzer (ω de la tabla 5.3-1), y la temperatura del sistema. Las siguientes correlaciones se emplean para estimar estos tres parámetros:

$$a = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (5.3-8)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (5.3-9)$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2 \quad (5.3-10)$$

$$T_r = T / T_c \quad (5.3-11)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (5.3-12)$$

EJEMPLO 5.3-2**La ecuación de estado SRK**

Un cilindro de gas con volumen de 2.50 m³ contiene 1.00 kmol de dióxido de carbono a $T = 300$ K. Emplee la ecuación de estado SRK para estimar la presión del gas en atm.

SOLUCIÓN

El volumen molar específico se calcula como

$$\hat{V} = \frac{V}{n} = \frac{2.5 \text{ m}^3}{1.00 \text{ kmol}} \left| \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right| \left| \frac{1 \text{ kmol}}{10^3 \text{ mol}} \right| = 2.50 \text{ L/mol}$$

⁵B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 2a. edición, Prentice Hall, Englewood Cliffs, p. 41.

De la tabla B.1, $T_c = 304.2 \text{ K}$ y $P_c = 72.9 \text{ atm}$, y de la tabla 5.3-1, $\omega = 0.225$. Los parámetros de la ecuación de estado SRK se evalúan empleando las ecuaciones 5.3-7 a 5.3-12:

$$\begin{aligned} \text{Ecuación 5.3-8} \quad \Rightarrow a &= 0.42747 \frac{\{[0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})](304.2 \text{ K})\}^2}{72.9 \text{ atm}} \\ &= 3.654 \text{ L}^2 \cdot \text{atm}/\text{mol}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ecuación 5.3-9} \quad \Rightarrow b &= 0.08664 \frac{[0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})](304.2 \text{ K})}{72.9 \text{ atm}} \\ &= 0.02967 \text{ L}/\text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{Ecuación 5.3-10} \quad \Rightarrow m = 0.8263$$

$$\text{Ecuación 5.3-11} \quad \Rightarrow T_r = 0.986$$

$$\text{Ecuación 5.3-12} \quad \Rightarrow \alpha = 1.0115$$

Ahora, la ecuación SRK (5.3-7) puede resolverse para determinar la presión del tanque:

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)} \\ &= \frac{[0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})](300 \text{ K})}{[(2.50 - 0.02967) \text{ L}/\text{mol}]} - \frac{1.0115(3.654 \text{ L}^2 \cdot \text{atm}/\text{mol}^2)}{(2.50 \text{ L}/\text{mol})[(2.50 + 0.02967) \text{ L}/\text{mol}]} \\ &= \boxed{9.38 \text{ atm}} \end{aligned}$$

El uso de la ecuación de estado de los gases ideales conduce a una presión estimada de 9.85 atm (*verifique-lo*), una desviación de 5% respecto al valor determinado con mayor exactitud mediante la expresión SRK.

Para evaluar el volumen de un sistema a una temperatura y presión dadas mediante una ecuación de estado cúbica, se requiere un procedimiento de prueba y error. Una hoja de cálculo resulta ideal para resolver problemas de este tipo. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento.

EJEMPLO 5.3-3

Cálculo de volúmenes mediante la ecuación de estado SRK

Una corriente de propano a temperatura $T = 423 \text{ K}$ y presión P (atm) fluye a una velocidad de 100.0 kmol/h. Emplee la ecuación de estado SRK para estimar la velocidad de flujo volumétrico de la corriente cuando $P = 0.7 \text{ atm}$, 7 atm y 70 atm. En cada caso, calcule las diferencias en porcentajes entre las predicciones de la ecuación SRK y la ecuación de estado de los gases ideales.

SOLUCIÓN

El cálculo de $\hat{V}$ (L/mol) se hace como sigue: la ecuación de estado SRK se escribe en la forma

$$f(\hat{V}) = P - \frac{RT}{\hat{V} - b} + \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)} = 0$$

se buscan los valores de T_c , P_c y ω ; se calculan a , b y α a partir de las fórmulas dadas; se sustituyen los valores dados de T y P ; y se obtiene el valor de $\hat{V}$ para el cual $f(\hat{V}) = 0$ se encuentra por prueba y error. La diferencia en porcentaje entre $\hat{V}_{\text{SRK}}$ y $\hat{V}_{\text{ideal}} (= RT/P)$ es

$$D(\%) = \frac{\hat{V}_{\text{ideal}} - \hat{V}_{\text{SRK}}}{\hat{V}_{\text{SRK}}} \times 100\%$$

Una vez que se conoce $\hat{V}$ para una P dada, la velocidad de flujo volumétrico correspondiente a la velocidad de flujo molar de 100.0 kmol/h se obtiene como

$$\dot{V}(\text{m}^3/\text{h}) = \frac{\hat{V}(\text{L})}{(\text{mol})} \left| \frac{10^3 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \right| \left| \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right| \left| \frac{100.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \right| = 100.0 \hat{V}(\text{l}/\text{mol})$$

	A	B	C	D	E	F
1	Hoja de cálculo para el ejemplo 5.3-3					
2						
3	$T_c =$	369.9	$P_c =$	42.0	$\omega =$	0.152
4	$a =$	9.3775	$b =$	0.06262	$m =$	0.7173
5	$T =$	423	$T_r =$	1.14355	$\alpha =$	0.903
6						
7	P	$\hat{V}_{ideal}$	$\hat{V}$	$f(\hat{V})$	D	$\dot{V}$
8	(atm)	(L/mol)	(L/mol)	(atm)	(%)	(m ³ /h)
9	0.7	49.59	49.41	1.6E-5	0.37%	4941
10	7	4.959	4.775	9.9E-6	3.9%	478
11	70	0.4959	0.2890	9.2E-5	72%	28.9

$$[B4] = 0.42747 * (0.08206 * B3)^{**2} / D3$$

$$[D4] = 0.08664 * 0.08206 * B3 / D3$$

$$[F4] = 0.48508 + 1.55171 * F3 - 0.1561 * F3^{**2}$$

$$[D5] = B5 / B3$$

$$[F5] = (1 + F4 * (1 - \text{SQRT}(D5)))^{**2}$$

$$[B9] = 0.08206 * B5 / A9$$

$$[C9] = 49.588$$

$$[D9] = A9 - 0.08206 * B5 / (C9 - D5) + F5 * B5 / (C9 * (C9 + D5))$$

$$[E9] = 100 * (B9 - C9) / C9$$

$$[F9] = 100 * C9$$

Figura 5.3-1 Hoja de cálculo para el ejemplo 5.3-3.

Estos cálculos se efectúan con facilidad empleando una hoja de cálculo. La figura 5.3-1 muestra una de las numerosas configuraciones de la hoja de cálculo que podrían crearse con este fin, junto con las fórmulas que se introducirían a celdas selectas. Las constantes críticas del propano ($T_c = 369.9$ K y $P_c = 42.0$ atm) se toman de la tabla B.1 y el factor acéntrico de Pitzer ($\omega = 0.152$) de la tabla 5.3-1. En las fórmulas de hojas de cálculo, el doble asterisco significa exponenciación. (En muchas de estas hojas se emplea el símbolo de diamante para este fin.) Observe que la ecuación de estado de los gases ideales funciona muy bien a 0.7 atm y bastante bien a 7 atm, pero a 70 atm las diferencias entre las dos estimaciones de $\hat{V}$ son considerables.

Al construir la hoja de cálculo se introducen los contenidos de las Filas 1, 3-5, 7 y 8 de la manera exacta en que se indica, excepto por las fórmulas dadas en las Celdas B4, D4, F4, D5 y F5. Después de introducir los contenidos de las celdas de la Fila 9, se copian en las Filas 10 y 11, y las presiones de la Columna A se cambian luego a los valores deseados. Las entradas de las Celdas C9-C11 (las suposiciones iniciales para $\hat{V}$) son los valores copiados de las celdas adyacentes en la Columna B (los valores obtenidos empleando la ecuación de estado de los gases ideales). Después se obtienen los valores correctos por prueba y error; por ejemplo, variando el valor de la Celda C9 hasta que el valor de la Celda C9 sea lo bastante cercano a cero, y lo mismo para las Filas 10 y 11. La búsqueda se realiza de manera conveniente con la herramienta *goalseek* de la hoja de cálculo. Si no es experto en el uso de hojas de cálculo, es recomendable que construya ésta e intente reproducir los resultados que se dan.

Recuerde que la ecuación de estado SRK (y cualquier otra ecuación de estado) constituye en sí una aproximación. Volviendo al ejemplo anterior, un estudio publicado proporciona datos experimentales para el comportamiento *PVT* del propano.⁶ Los datos indican que a 423 K y 70 atm, el valor de $\hat{V}$ es 0.2579

⁶R. D. Gray, N. H. Rent, y D. Zudkevitch, *AIChE Journal*, **16**, 991.

L/mol. El porcentaje de error en la estimación SRK ($\hat{V} = 0.2890$ L/mol) es 12%, y es bastante significativo y el de la estimación de los gases ideales ($\hat{V} = 0.4959$ L/mol) es 92%.

Todas las ecuaciones de estado tienen parámetros que se obtienen ajustando expresiones empíricas a datos PVT experimentales. El ajuste puede ser excelente en los rangos de temperatura y presión donde se obtuvieron los datos, pero puede resultar muy malo para otras condiciones. Intente siempre determinar la región de validez de cualquier ecuación de estado que desee usar. Si las condiciones se alejan mucho de esta región, no hay garantía de la exactitud de la ecuación.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Por qué la ecuación de estado SRK se denomina *ecuación cúbica de estado*?
2. ¿Qué propiedades físicas de una especie es necesario consultar para emplear la ecuación de estado SRK? ¿En qué parte de este libro puede encontrar los valores de estas propiedades?
3. La ecuación de estado SRK se usará para determinar una de las variables T , P y $\hat{V}$ a partir de los valores dados de las otras dos. Clasifique los siguientes problemas del más sencillo al más difícil: (a) dadas T y P , encontrar $\hat{V}$; (b) dadas T y $\hat{V}$, encontrar P ; y (c) dadas P y $\hat{V}$, encontrar T .
4. Explique en sus propias palabras por qué las estimaciones que se obtienen empleando una ecuación de estado pueden ser inexactas y cuándo es necesario tener especial cuidado al interpretarlas.

5.4 ECUACIÓN DE ESTADO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

El **factor de compresibilidad** de una especie gaseosa se define como la relación

$$z = \frac{P\hat{V}}{RT} \quad (5.4-1)$$

Si se comporta como gas ideal, $z = 1$. El grado en que z difiere de 1 es una medida del grado en el que el gas se aleja del comportamiento ideal.

La ecuación 5.4-1 puede reordenarse para formar la **ecuación de estado del factor de compresibilidad**,

$$P\hat{V} = zRT \quad (5.4-2a)$$

o como $\hat{V} = V/n$ para una cantidad fija de gas y $\dot{V}/\dot{n}$ para una corriente que fluye,

$$PV = znRT \quad (5.4-2b)$$

$$P\dot{V} = z\dot{n}RT \quad (5.4-2c)$$

Una alternativa al uso de la ecuación de estado de los gases no ideales, como las descritas en la sección 5.3, es determinar z y sustituirla en las ecuaciones 5.4-2a, 5.4-2b o 5.4-2c. La siguiente sección describe una aplicación de este método a un sistema para el cual se dispone de valores tabulados de z . Las siguientes secciones presentan métodos para estimar z en ausencia de tablas de datos.

5.4a Tablas del factor de compresibilidad

El *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 2), pp. 2-140 a 2-150, da valores de $z(T, P)$ para aire, argón, CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , vapor y un número limitado de otros compuestos. Una vez que se conoce z , se puede sustituir en la ecuación de estado del factor de compresibilidad, y a su vez despejar cualquier incógnita.

EJEMPLO 5.4-1

Factores de compresibilidad tabulados

Cincuenta metros cúbicos por hora de metano fluyen por una tubería a 40.0 bar absolutos y 300.0 K. Busque z en la página 2-144 del *Manual de Perry* y úsela para estimar la velocidad del flujo másico en kg/h.

SOLUCIÓN

Por la referencia dada, $z = 0.934$ a 40.0 bar y 300.0 K. Reordenando la ecuación 5.4-2c se obtiene

$$\dot{n} = \frac{P\dot{V}}{zRT} = \frac{(40.0 \text{ bar})(50.0 \text{ m}^3/\text{h})}{(0.934)(300.0 \text{ K})} \cdot \frac{\text{kmol} \cdot \text{K}}{8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{kPa}} \cdot \frac{101.325 \text{ kPa}}{1.01325 \text{ bar}} = 85.9 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m} = \frac{85.9 \text{ kmol}}{\text{h}} \cdot \frac{16.04 \text{ kg}}{\text{kmol}} = \boxed{1370 \text{ kg/h}}$$

5.4b Ley de estados correspondientes y gráficas de compresibilidad

Sería conveniente si el factor de compresibilidad a determinadas temperatura y presión fuera el mismo para todos los gases, de modo que una sola gráfica o tabla de $z(T, P)$ pudiera emplearse para todos los cálculos PVT . Por desgracia, la naturaleza no es tan complaciente; por ejemplo, z para el nitrógeno a 0°C y 100 atm es 0.9848, mientras que z para el dióxido de carbono a las mismas temperatura y presión es 0.2020. En consecuencia, para emplear los valores tabulados de z para todos los cálculos PVT , como en el ejemplo anterior, sería necesario medir por separado las compresibilidades en función de la temperatura y presión para cada especie química. Las ecuaciones de estado como las de Van der Waals y Soave-Redlich-Kwong se desarrollaron para evitar el tener que reunir la enorme cantidad de datos de z que se requerirían en este caso.

Esta sección presenta un método alternativo. Demostraremos que z puede estimarse para una especie a una temperatura dada, T , y una presión, P , con este procedimiento:

1. Busque (p. ej., en la tabla B.1) la *temperatura crítica*, T_c , y la *presión crítica*, P_c , de la especie.
2. Calcule la *temperatura reducida*, $T_r = T/T_c$, y la *presión reducida*, $P_r = P/P_c$.
3. Consulte el valor de z en una **gráfica general de compresibilidad** donde se grafica z contra P_r para valores específicos de T_r .

La base para calcular z de este modo es la **ley de los estados correspondientes** empírica, la cual dice que *los valores de ciertas propiedades físicas de un gas —como el factor de compresibilidad— dependen en gran medida de la proximidad del gas a su estado crítico. La temperatura y la presión reducidas constituyen una medida de esta proximidad; entre más se acercan T_r y P_r a 1 más cercano está el gas a su estado crítico.* Esta observación sugiere que la gráfica de z contra T_r y P_r debería ser casi igual para todas las sustancias y, de hecho, éste es el caso. Este tipo de diagrama se denomina **gráfica general de compresibilidad**.⁷

La figura 5.4-1 muestra una gráfica general de compresibilidad para los fluidos que tienen un factor de compresibilidad crítico de 0.27.⁸ Se ilustran condiciones para gases y líquidos, aunque en las siguientes discusiones sólo consideraremos la estimación de z para gases. Observe las desviaciones cada vez mayores respecto al comportamiento de gas ideal a medida que las presiones se aproximan a P_c (es decir, cuando $P_r \rightarrow 1$).

Las figuras 5.4-2 a 5.4-4 son expansiones de diversas regiones de la figura 5.4-1. El parámetro V_r^{ideal} se introduce en estas figuras para eliminar la necesidad de efectuar cálculos de prueba y error en problemas donde se desconoce la temperatura o la presión. Este parámetro se define en términos del volumen crítico ideal⁹ como

$$V_r^{\text{ideal}} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c^{\text{ideal}}} = \frac{\hat{V}}{RT_c/P_c} = \frac{P_c \hat{V}}{RT_c} \quad (5.4-3)$$

⁷L. C. Nelson y E. F. Obert, *Trans. ASME*, 76, 1057.

⁸Una extensión de las gráficas generales que proporciona una exactitud un poco mayor también considera la dependencia de $z(T, P)$ respecto a z_c , el factor de compresibilidad en el punto crítico, que casi siempre varía entre 0.25 y 0.29.

⁹ $V_c^{\text{ideal}} = RT_c/P_c$ es el volumen molar específico que se calcularía mediante la ecuación de estado de los gases ideales para la temperatura T_c y la presión P_c . No tiene importancia física para el gas en cuestión, a diferencia de T_c , P_c y el *volumen crítico* $\hat{V}_c$, otra propiedad del gas.

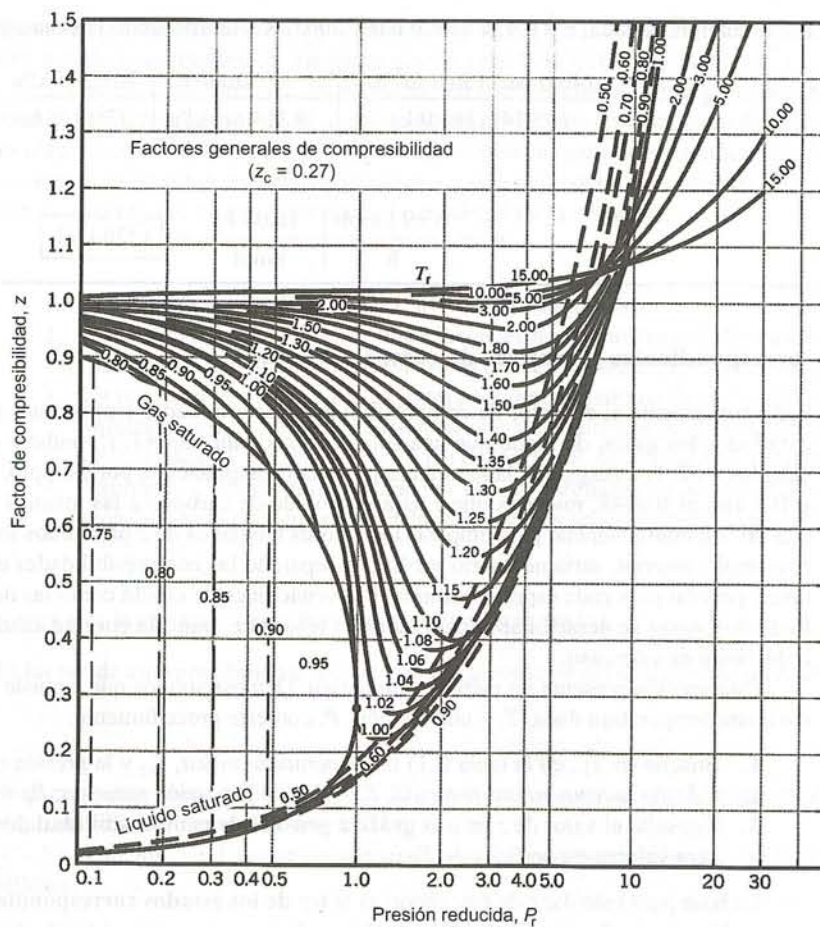


Figura 5.4-1 (Reproducida con autorización de *Chemical Process Principles Charts*, 2ª edición, por O. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, John Wiley & Sons, Nueva York).

El procedimiento para emplear la gráfica general de compresibilidad para cálculos de PVT es el siguiente:

1. Busque o calcule la temperatura y la presión críticas, T_c y P_c , de la sustancia de interés (tabla B.1).
2. Si el gas es hidrógeno o helio, determine las constantes críticas ajustadas mediante las fórmulas empíricas

$$T_c^a = T_c + 8 \text{ K} \quad (5.4-4)$$

$$P_c^a = P_c + 8 \text{ atm} \quad (5.4-5)$$

Estas ecuaciones se conocen como **correcciones de Newton**.

3. Estime los valores reducidos de las dos variables conocidas (temperatura y presión, temperatura y volumen, o presión y volumen) usando las definiciones

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (5.4-6)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (5.4-7)$$

$$V_r^{\text{ideal}} = \frac{P_c \hat{V}}{RT_c} \quad (5.4-8)$$

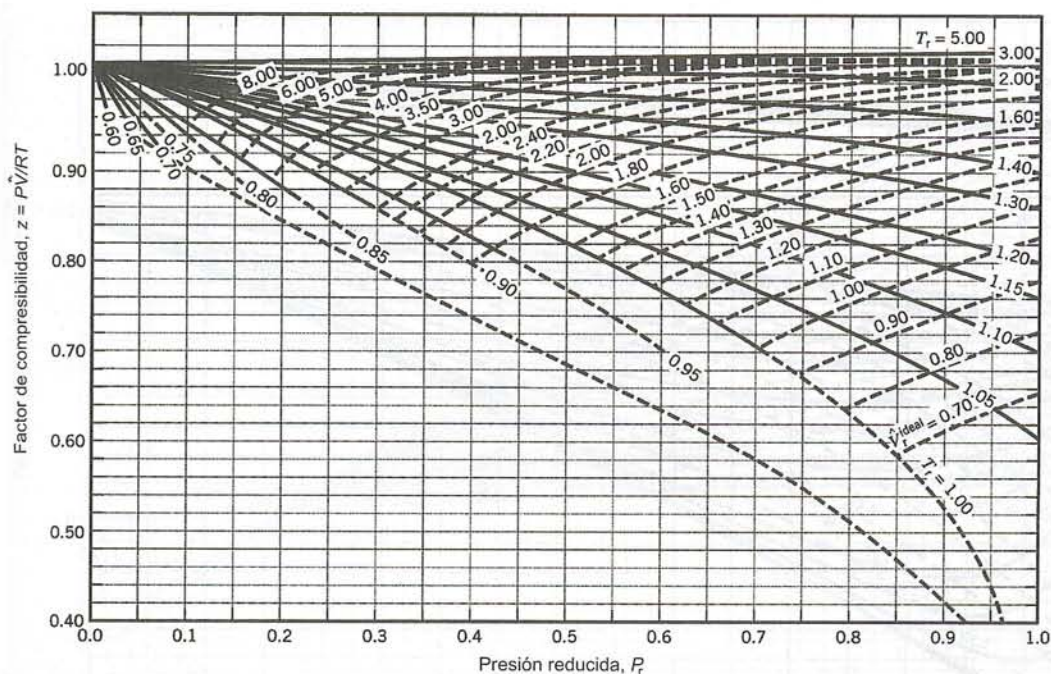


Figura 5.4-2 Gráfica general de compresibilidad a bajas presiones. (Tomado de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3ª edición, p. 175. Reproducido con autorización de Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

No olvide llevar a cabo las conversiones necesarias de unidades para que las variables reducidas calculadas sean adimensionales. Si el gas es H_2 o He , sustituya en T_c y P_c los valores ajustados de estas cantidades estimados en el paso 2. *Todas las temperaturas y presiones que se empleen en estos cálculos deben ser absolutas.*

4. Emplee las gráficas de compresibilidad para determinar el factor de compresibilidad, y después despeje la variable desconocida de la ecuación de estado del factor de compresibilidad (ecuación 5.4-2).

Esta última expresión, que se usa con la gráfica general de compresibilidad, no es tan exacta como los cálculos realizados con la ecuación de estado de constantes múltiples para PVT en condiciones muy alejadas de lo ideal. Más aún, carece de precisión y no puede ajustarse con facilidad a los cálculos de computadora. Sus ventajas incluyen la relativa simplicidad de las operaciones y (como se demostrará) adaptabilidad a mezclas de gases de componentes múltiples.

EJEMPLO 5.4-2

La gráfica general de compresibilidad

Un recipiente de 5 litros a -20.6°C contiene 100 gramos-mol de nitrógeno. Estime la presión en el cilindro.

SOLUCIÓN

En la tabla B.1 se ve que la presión y la temperatura críticas del nitrógeno son

$$T_c = 126.2 \text{ K}, \quad P_c = 33.5 \text{ atm}$$

La temperatura y el volumen reducidos se calculan a partir de las ecuaciones 5.4-6 y 5.4-7 como

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(-20.6 + 273.2) \text{ K}}{126.2 \text{ K}} = 2.00$$

$$V_r^{\text{ideal}} = \frac{\hat{V} P_c}{RT_c} = \frac{5 \text{ L}}{100 \text{ mol}} \left| \frac{33.5 \text{ atm}}{126.2 \text{ K}} \right| \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}} = 0.161$$

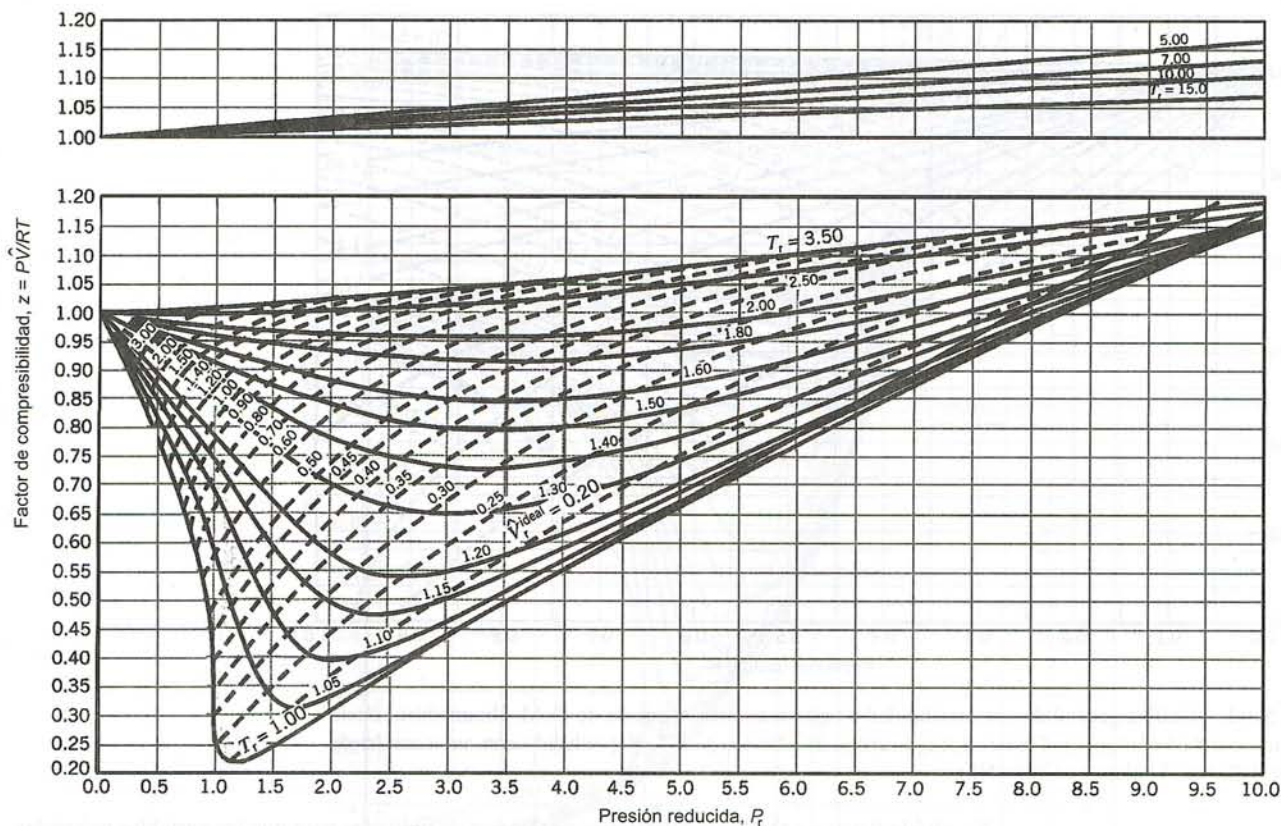


Figura 5.4-3 Gráfica general de compresibilidad a presiones medias. (Tomado de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3ª edición, p. 176. Reproducido con autorización de Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

En la figura 5.4-4 se ve que la intersección de $T_r = 2$ y $V_r^{\text{ideal}} = 0.161$ ocurre muy cerca de $z = 1.77$. Por la ecuación 5.4-2a es posible calcular ahora:

$$P = \frac{zRT}{\hat{V}} = \frac{1.77}{0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{252.4 \text{ K}}{0.05 \text{ l/mol}} = \boxed{733 \text{ atm}}$$

Nota: También puede leer el valor de P_r en la intersección y calcular $P = P_r P_c$; sin embargo, por lo general es más exacto calcular las variables desconocidas determinando z primero y después empleando la ecuación de estado, como se hizo antes.

AUTOEVALUACIÓN

1. Suponga que necesita saber el volumen que ocuparían 10 kmol de H_2 a -190°C y 300 atm. ¿Sería razonable emplear un valor calculado a partir de la ecuación de estado de los gases ideales? ¿Cómo usaría la gráfica general de compresibilidad para estos cálculos?
2. ¿Por qué sería inútil una gráfica como la de la figura 5.4-1 si T y P fueran los parámetros?
3. ¿Cuál es la ley de estados correspondientes y por qué proporciona una base para la gráfica general de compresibilidad?

5.4c Mezclas de gases no ideales

Sin importar que se emplee una correlación analítica o gráfica para describir el comportamiento no ideal de un gas, surgen dificultades cuando el gas contiene más de una especie. Consideremos, por ejemplo, la

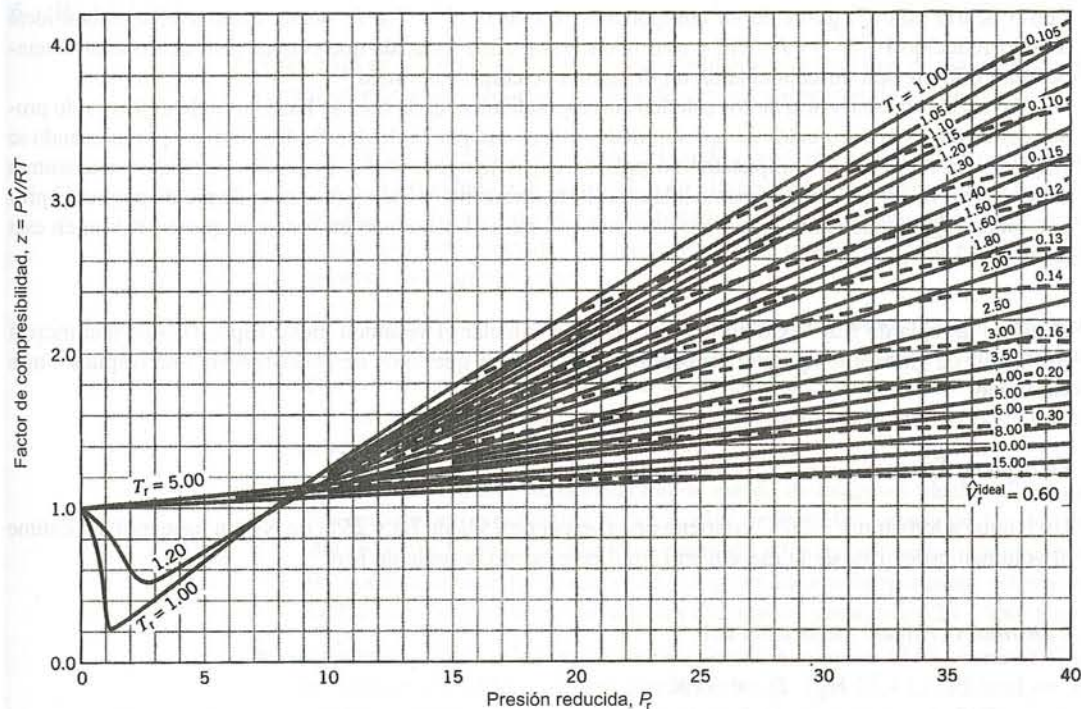


Figura 5.4-4 Gráfica general de compresibilidad a presiones altas. (Tomado de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3a. edición, p. 177. Reproducido con autorización de Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

ecuación de estado SRK (ecuación 5.3-7): ¿cómo estimaría los parámetros a , b y α si el gas estuviera formado por metano, dióxido de carbono y nitrógeno? Reid, Prausnitz y Poling (ver nota de pie de página 1) resumen las **reglas de mezclas** desarrolladas para estas circunstancias. Ilustraremos los cálculos PVT para mezclas con una regla simple desarrollada por Kay¹⁰, la cual emplea gráficas generales de compresibilidad.

La **regla de Kay** calcula las *propiedades pseudocríticas* de las mezclas como promedios simples de las constantes críticas de los componentes puros:¹¹

$$\text{Temperatura pseudocrítica:} \quad T'_c = y_A T_{cA} + y_B T_{cB} + y_C T_{cC} + \dots \quad (5.4-9)$$

$$\text{Presión pseudocrítica:} \quad P'_c = y_A P_{cA} + y_B P_{cB} + y_C P_{cC} + \dots \quad (5.4-10)$$

donde $y_A, y_B, \dots$, son las fracciones molares de las especies A, B, ..., de la mezcla. Suponiendo que se conocen la temperatura T y presión P del sistema, las propiedades pseudocríticas también pueden emplearse para estimar la *temperatura* y la *presión pseudorreducidas* de la mezcla:

$$\text{Temperatura pseudorreducida:} \quad T'_r = T/T'_c \quad (5.4-11)$$

$$\text{Presión pseudorreducida:} \quad P'_r = P/P'_c \quad (5.4-12)$$

Ahora puede calcular el factor de compresibilidad para una mezcla de gases, z_m , a partir de las gráficas de compresibilidad y estimar las propiedades pseudorreducidas y $\hat{V}$ de la mezcla como

$$\hat{V} = \frac{z_m RT}{P} \quad (5.4-13)$$

¹⁰W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1014.

¹¹Las constantes pseudocríticas son simplemente parámetros empíricos que han sido de utilidad para correlacionar las propiedades físicas de una mezcla. A diferencia de T_c y P_c para un componente único, T'_c y P'_c carecen de significado físico.

Como ocurre con los gases de un componente, si conoce $\hat{V}$ y T o P , puede estimar el volumen ideal pseudorreducido $\hat{V}_r^{\text{ideal}} = \hat{V}P'_c/RT'_c$ y usar la otra propiedad reducida que conoce para determinar la temperatura o la presión desconocida en un diagrama de compresibilidad.

Lo mismo que la teoría de los estados correspondientes, en la cual se basa, la regla de Kay sólo proporciona valores aproximados de las cantidades que se usa para calcular. Su función es óptima cuando se emplea para mezclas de compuestos no polares cuyas temperaturas y presiones críticas se encuentran dentro de un factor de 2 una respecto a la otra. Reid, Prausnitz y Poling (ver nota de pie de página 1) proporcionan reglas más complejas, pero más exactas, para el mezclado en sistemas que no entran en esta categoría.

AUTOEVALUACIÓN ¿Cuál es la regla de Kay? ¿Cómo la aplicaría para calcular el volumen molar específico de una mezcla equimolar de gases a temperatura y presión dadas? ¿Para qué tipos de gases tendría una respuesta más confiable?

EJEMPLO 5.4-3

La regla de Kay

Un tanque a 800 atm y -70°C contiene una mezcla de 75% de H_2 y 25% de N_2 (en base molar). Estime el volumen específico de la mezcla en L/mol empleando la regla de Kay.

SOLUCIÓN

Constantes críticas: de la tabla B.1:

$$\text{H}_2: T_c = 33 \text{ K}$$

$$T_c^a = (33 + 8) \text{ K} = 41 \text{ K (corrección de Newton: ecuación 5.4-4)}$$

$$P_c = 12.8 \text{ atm}$$

$$P_c^a = (12.8 + 8) \text{ atm} = 20.8 \text{ atm (corrección de Newton: ecuación 5.4-5)}$$

$$\text{N}_2: T_c = 126.2 \text{ K}$$

$$P_c = 33.5 \text{ atm}$$

Constantes pseudocríticas: de las ecuaciones 5.4-9 y 5.4-10:

$$T'_c = y_{\text{H}_2}(T_c^a)_{\text{H}_2} + y_{\text{N}_2}(T_c)_{\text{N}_2} = 0.75 \times 41 \text{ K} + 0.25 \times 126.2 \text{ K} = 62.3 \text{ K}$$

$$P'_c = y_{\text{H}_2}(P_c^a)_{\text{H}_2} + y_{\text{N}_2}(P_c)_{\text{N}_2} = 0.75 \times 20.8 \text{ atm} + 0.25 \times 33.5 \text{ atm} = 24.0 \text{ atm}$$

Condiciones reducidas:

$$T = (-70 + 273) \text{ K} = 203 \text{ K}, P = 800 \text{ atm}$$

$$T'_r = \frac{T}{T'_c} = \frac{203 \text{ K}}{62.3 \text{ K}} = 3.26$$

$$P'_r = \frac{P}{P'_c} = \frac{800 \text{ atm}}{24.0 \text{ atm}} = 33.3$$

Compresibilidad de la mezcla: de la figura 5.4-4:

$$z_m(T'_r = 3.26, P'_r = 33.3) = 1.86$$

Cálculo del volumen específico:

$$P\hat{V} = z_mRT$$



$$\begin{aligned} \hat{V} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) &= \frac{z_m T (\text{K})}{P (\text{atm})} \times R \left(\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = \frac{(1.86)(203)(0.08206)}{800} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \\ &= \boxed{0.0387 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} \end{aligned}$$

5.5 RESUMEN

A menudo en los problemas se pide determinar el valor de una de las cuatro variables P , T , V y n (o $\dot{V}$ y $\dot{n}$) para un material de proceso a partir de valores conocidos de las otras tres.

- Cuando el material es un sólido o líquido y consta de una sola especie, busque la gravedad específica o la densidad en la tabla B.1 o en alguna de las referencias de la p. 187. Como primera aproximación, se asume que el valor tabulado es independiente de la temperatura y presión. Para una estimación más refinada, encuentre y aplique una correlación para la dependencia de la densidad respecto de la temperatura.
- Si el material es una mezcla de líquidos, puede encontrar una tabla de densidad de las mezclas en función de la composición o suponer aditividad de volumen y estimar la densidad de la mezcla mediante la ecuación 5.1-1 o la 5.1-2. Si el material es una solución de líquidos diluidos, puede encontrar una tabla de densidad de las mezclas en función de la composición o considerar que la densidad es la del solvente puro.
- Si el material es un gas, la ecuación de estado de los gases ideales ($PV = nRT$) puede proporcionar una aproximación razonable para cálculos de PVT . Esta ecuación funciona mejor a presiones bajas (del orden de 1 atm o menos) y temperaturas altas (en general no mucho menores que 0°C). Una regla práctica es que la ecuación de los gases ideales proporciona estimaciones razonables cuando RT/P es mayor de 5 L/mol para gases diatómicos y mayor de 20 L/mol para otros gases.
- Es normal definir a la *temperatura* y la *presión estándar* (TPE) como 0°C y 1 atm. Estos valores y el *volumen específico estándar* correspondiente, $\hat{V}_s = 22.4 \text{ L(TPE/mol)} \Rightarrow 359 \text{ ft}^3 - (\text{TPE})/\text{lb-mol}$, pueden emplearse junto con la ecuación 5.2-5 para cálculos de PVT en gases ideales.
- La *presión parcial* de un componente de una mezcla de gases ideales es $y_i P$, donde y_i es la fracción molar del componente y P es la presión total absoluta. La suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total.
- El por ciento en volumen de un componente en una mezcla de gases ideales (%v/v), es el mismo que el porcentaje molar de ese componente. Cuando la mezcla de gases no es ideal, el por ciento en volumen carece de significado útil.
- La *temperatura crítica* T_c de una especie es la temperatura más alta a la cual la compresión isotérmica del vapor de la especie da lugar a la formación de una fase líquida aparte, y la *presión crítica* es la presión a la cual se forma esa fase. En la compresión isotérmica de una especie por arriba de su temperatura crítica —un gas (al contrario de un vapor) o fluido supercrítico— da lugar a un fluido de densidad creciente, pero no a una fase líquida aparte.
- Si las condiciones del proceso son tales que la ecuación de estado de los gases ideales constituye una mala aproximación, debe usarse una ecuación de estado específica más compleja para la especie. La mayoría de dichas ecuaciones, incluyendo la de *Soave-Redlich-Kwong* (SRK), contienen parámetros ajustables que dependen de las temperatura y presión críticas de la especie, y quizá de otros factores que dependen de la geometría molecular y polaridad de la especie.
- Una alternativa al uso de ecuaciones de estado cuadráticas (como la ecuación virial trunca) y cúbicas (como la de SRK), es utilizar la *ecuación de estado del factor de compresibilidad*: $PV = znRT$. El factor de compresibilidad, z , se define como la proporción $P\hat{V}/RT$, y es igual a 1 cuando el gas se comporta de manera ideal. Para algunas especies puede consultarse en tablas (p. ej., en el *Manual de Perry*) o, de manera más general, estimarse a partir de gráficas generales de compresibilidad (figuras 5.4-1 a 5.4-4).
- La base de las gráficas generales de compresibilidad es la ley de los *estados correspondientes*, una regla empírica que señala que el factor de compresibilidad de una especie a temperatura y presión dadas depende, ante todo, de la *temperatura y presión reducidas*, $T_r = T/T_c$ y $P_r = P/P_c$. Una vez que se determinan estas cantidades es posible usar las gráficas para determinar z y después sustituir el valor en la ecuación de estado del factor de compresibilidad y despejar la variable desconocida.

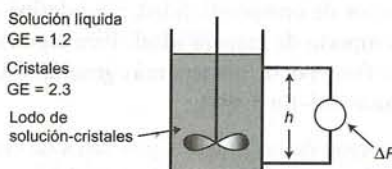
- Para realizar cálculos de *PVT* para mezclas de gases no ideales, puede aplicar la *regla de Kay*. Determine las *constantes pseudocríticas* (temperatura y presión) ponderando las constantes críticas para cada componente de la mezcla por la fracción molar de dicho componente en esta última; después calcule, igual que antes, las temperatura y presión reducidas y el factor de compresibilidad.
- Recuerde que toda ecuación de estado para gases no ideales es una aproximación, basada con frecuencia en adecuar las constantes ajustables a los datos *PVT* experimentales. Sea escéptico con cualquier valor estimado, en particular si emplea una ecuación de estado fuera del rango de condiciones para la cual fue derivada.
- Si algún cálculo de *PVT* forma parte de un problema de balance de materia y se da o pide un volumen (o una velocidad de flujo volumétrico) para una corriente de proceso, marque n (o $\dot{n}$) y V (o $\dot{V}$) en el diagrama de flujo y considere a una relación de densidad (para sólidos y líquidos) o una ecuación de estado (para gases) como adicional al realizar el análisis de grados de libertad.

PROBLEMAS

Nota: A menos que se especifique lo contrario, todas las presiones que se dan en estos problemas son absolutas.

- 5.1. Una mezcla de líquidos que contiene 40.0% por peso de *n*-octano y el balance de *n*-decano, fluye hacia un tanque montado sobre una balanza. La masa en kg que indica la balanza se grafica contra el tiempo. Los datos caen en una línea recta que atraviesa los puntos ($t = 3$ min, $m = 150$ kg) y ($t = 10$ min, $m = 250$ kg).
 - (a) Estime la velocidad de flujo volumétrico de la mezcla líquida.
 - (b) ¿Cuánto pesa el tanque vacío?
- 5.2. Cuando un líquido o un gas ocupan cierto volumen, se puede suponer que lo llenan en su totalidad. Por otra parte, cuando son partículas sólidas las que ocupan el volumen, siempre quedan espacios (vacíos) entre éstas. La **porosidad** o **fracción vacía** de un lecho de partículas es la proporción (volumen vacío)/(volumen total del lecho). La **densidad total** de los sólidos es la proporción (masa de sólidos)/(volumen total del lecho), y la **densidad absoluta** de los sólidos tiene la definición acostumbrada, (masa de sólidos)/(volumen de sólidos).

Suponga que se colocan 600.0 g de un mineral molido en una probeta graduada, la cual se llena hasta el nivel de 184 cm³. Después se agregan 100 cm³ de agua a la probeta y se observa que el nivel asciende hasta la marca de 233.5 cm³. Calcule la porosidad del lecho de partículas secas, la densidad total del mineral en este lecho, y la densidad absoluta del mineral.
- 5.3. Dos corrientes de líquido fluyen a velocidad constante hacia una mezcladora. Una es de benceno, que corre a una velocidad medida de 20.0 L/min, y la otra es tolueno. La mezcla entra a un tanque de almacenamiento (diámetro interno = 5.5 m) equipado con un indicador visual de nivel. En un intervalo durante el cual no sale líquido del tanque, se observa que el nivel de líquido en éste se eleva 0.15 m en 1 hora. Calcule la velocidad de flujo del tolueno hacia la mezcladora (L/min) y la composición del contenido del tanque (% por peso de benceno).
- 5.4. Un lodo contiene cristales de sulfato de cobre pentahidratado [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, gravedad específica = 2.3] suspendidos en una solución acuosa de sulfato de cobre (GE del líquido = 1.2). Se emplea un transductor sensible para medir la diferencia de presión, $\Delta P(\text{Pa})$, entre dos puntos en el recipiente de la muestra, separados por una distancia vertical de h metros. A su vez esta lectura se emplea para determinar la fracción másica de cristales en el lodo, $x_c(\text{kg de cristales/kg de lodo})$.



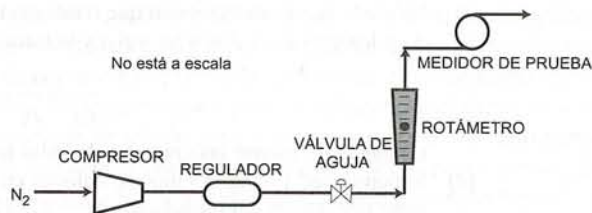
- (a) Derive una expresión para la lectura del transductor, $\Delta P(\text{Pa})$, en términos de la densidad total del lodo, $\rho_{s1}(\text{kg/m}^3)$, suponiendo que la fórmula para la cabeza de presión del capítulo 3 ($P = P_0 + \rho gh$) es válida para este sistema bifásico.

- (b) Valide la siguiente expresión que relaciona la densidad total del lodo con las densidades del líquido y los cristales sólidos (ρ_l y ρ_c) y la fracción másica de los cristales en el lodo:

$$\frac{1}{\rho_{sl}} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{(1-x_c)}{\rho_l}$$

(Sugerencia: inserte las unidades de todas las variables.)

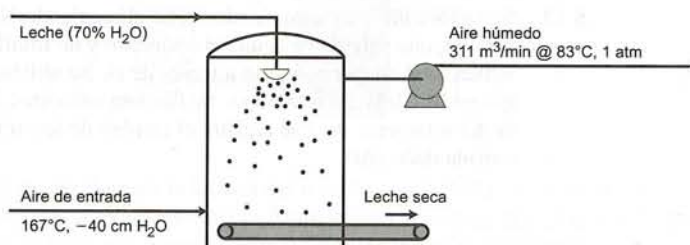
- (c) Suponga que 175 kg del lodo se colocan en el recipiente de la muestra con $h = 0.200$ m, y se obtiene una lectura del transductor $\Delta P = 2775$ Pa. Calcule (i) ρ_{sl} , (ii) x_c , (iii) el volumen total del lodo, (iv) la masa de cristales en el lodo, (v) la masa de sulfato de cobre anhidro (CuSO_4 sin agua de hidratación) en los cristales, (vi) la masa de solución líquida, y (vii) el volumen de solución líquida.
- *(d) Elabore un programa de hoja de cálculo para generar una curva de calibración de x_c contra ΔP para este dispositivo. Tome como entradas ρ_c (kg/m^3), ρ_l (kg/m^3) y h (m), y calcule ΔP (Pa) para $x_c = 0.0, 0.05, 0.10, \dots, 0.60$. Corra el programa con los valores de los parámetros en este problema ($\rho_c = 2300$, $\rho_l = 1200$, y $h = 0.200$). Después, grafique x_c contra ΔP (de ser posible, use un programa de hoja de cálculo para ello), y verifique que el valor de x_c correspondiente a $\Delta P = 2775$ Pa en la curva de calibración concuerde con el valor calculado en el inciso (c).
- (e) Derive la expresión del inciso (b). Tome como base 1 kg de lodo [x_c (kg), V_c (m^3) cristales, $(1 - x_c)$ (kg), V_l (m^3) líquido], y aplique el hecho de que los volúmenes de los cristales y del líquido son aditivos.
- 5.5. Emplee la ecuación de estado de los gases ideales para estimar el volumen molar en m^3/mol y la densidad del aire en kg/m^3 a 40°C y una presión manométrica de 3.0 atm.
- 5.6. Un recipiente contiene un gramo-mol de cloruro de metilo en forma de vapor a 100°C y 10 atm.
- (a) Utilice la ecuación de estado de los gases ideales para estimar el volumen del sistema.
- (b) Suponga que el volumen real del recipiente es 2.8 litros. ¿Cuál es el porcentaje de error si supone un comportamiento de gas ideal?
- 5.7. La presión manométrica de un tanque de nitrógeno de 20.0 m^3 a 25°C indica 10 bar. Estime la masa de nitrógeno en el tanque por: (a) solución directa de la ecuación de estado de los gases ideales, y (b) conversión a partir de condiciones estándar. (Vea el ejemplo 5.2-2.)
- 5.8. Basándose en las condiciones estándar dadas en la tabla 5.2-1, calcule el valor de la constante de los gases, R , en (a) $\text{atm}\cdot\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{K})$, y (b) $\text{torr}\cdot\text{ft}^3/(\text{lb}\cdot\text{mol}\cdot^\circ\text{R})$.
- 5.9. El volumen de una **caja seca** (una cámara cerrada a través de la cual fluye nitrógeno seco) es 2.0 m^3 . Ésta se mantiene a una presión manométrica positiva ligera de 10 cm H_2O y a temperatura ambiente (25°C). Si desea reemplazar el contenido de la caja cada 5 minutos, calcule la velocidad de flujo másico de nitrógeno en g/min que se requiere por: (a) solución directa de la ecuación de estado de los gases ideales, y (b) conversión a partir de las condiciones estándar.
- 5.10. Una corriente de aire entra a una tubería con DI de 7.50 cm a 27°C y 1.80 bar y una velocidad de 60.0 m/s (de calibrador). En un punto corriente abajo, el aire fluye por una tubería con DI de 5.00 cm a 60°C y 1.53 bar (manométrico). ¿Cuál es la velocidad del gas en este punto?
- 5.11. Un cilindro de gas de su laboratorio perdió su etiqueta. Sabe que contiene una sola especie de gas, pero ignora si es hidrógeno, oxígeno o nitrógeno. Para determinarlo, evacua un matraz de 5 litros, lo sella y lo pesa, y después permite que se llene con gas del cilindro hasta que la presión manométrica es igual a 1.00 atm. Vuelve a pesar el matraz y determina que la masa de gas agregado es 13.0 g. La temperatura ambiente es 27°C y la presión barométrica es 1.00 atm. ¿De qué gas se trata?
- 5.12. Un cilindro de gas lleno de nitrógeno a temperatura y presión estándar tiene masa de 37.289 g. El mismo recipiente lleno con dióxido de carbono a TPE tiene masa de 37.440 g. Cuando se llena con un gas desconocido a TPE, la masa del recipiente es 37.062 g. Calcule el peso molecular del gas desconocido y después indique su probable identidad.
- 5.13. Se calibra un rotámetro de nitrógeno alimentando N_2 de una compresora a través de un regulador de presión, una válvula de aguja, el rotámetro y un **medidor de prueba seca**, dispositivo que mide el volumen total de gas que pasa a través de él. Se utiliza un manómetro de agua para medir la presión del gas en la salida del rotámetro. Se fija una velocidad de flujo con la válvula de aguja, se anota la lectura del rotámetro, ϕ , y se registra el cambio de lectura del medidor de gas seco (ΔV) para un tiempo de corrida dado (Δt).



Un día en que la temperatura es 23°C y la presión barométrica 763 mm Hg se obtienen los siguientes datos de calibración:

ϕ	$\Delta t(\text{min})$	$\Delta V(\text{litros})$
5.0	10.0	1.50
9.0	10.0	2.90
12.0	5.0	2.00

- (a) Prepare un diagrama de calibración de ϕ contra $\dot{V}_{\text{std}}$, la velocidad de flujo en cm^3 estándar/min equivalente a la velocidad de flujo real a las condiciones de medición.
- (b) Suponga que se va a usar la combinación rotámetro-válvula para fijar la velocidad de flujo a 0.010 mol N_2/min . ¿Qué lectura del rotámetro debe mantenerse por ajuste de la válvula?
- 5.14.** La velocidad de flujo necesaria para dar una lectura específica en un medidor de orificio varía de manera inversa como la raíz cuadrada de la densidad del fluido; es decir, si el fluido tiene densidad $\rho_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ y fluye a velocidad $\dot{V}_1(\text{cm}^3/\text{s})$, se obtiene una lectura de medidor ϕ , y la velocidad de flujo del fluido con densidad ρ_2 que se requiere para dar la misma lectura es
- $$\dot{V}_2 = \dot{V}_1(\rho_1/\rho_2)^{1/2}$$
- (a) Suponga que usa un medidor de orificio calibrado con nitrógeno a 25°C y 758 mm Hg para determinar la velocidad de flujo de una corriente de proceso de hidrógeno a 50°C y 1800 mm Hg, y el valor que lee en el diagrama de calibración es 350 cm^3/s . Calcule la velocidad de flujo volumétrico verdadera del gas.
- (b) Repita el inciso (a), pero ahora suponga que el fluido de proceso contiene 25 mol% de CH_4 y el balance de C_3H_8 .
- 5.15.** Se diseñó un dispositivo para medir la velocidad de flujo del dióxido de carbono que se desprende de un reactor de fermentación. El reactor está sellado, excepto por un tubo que permite que el dióxido de carbono que se genera burbujee en una solución de jabón y pase a un tubo de vidrio vertical con diámetro interno de 1.2 cm. Al salir de la solución de jabón, el gas hace que delgadas películas del jabón que atraviesan en forma transversal al tubo viajen a todo lo largo del mismo. La temperatura ambiente es 28°C y la presión es 755 mm Hg. Las películas tardan 7.4 s en recorrer la distancia de 1.2 m entre las dos marcas de calibración del tubo.
- (a) Dibuje el aparato.
- (b) ¿Cuál es la velocidad de generación de CO_2 en mol/min?
- 5.16.** Una corriente de aire (con 21 mol% de O_2 y el resto de N_2) que fluye a velocidad de 10.0 kg/h se mezcla con una corriente de CO_2 . El CO_2 entra a la mezcladora a una velocidad de 20.0 m^3/h , a 150°C y 1.5 bar. ¿Cuál es el porcentaje molar de CO_2 en la corriente de producto?
- 5.17.** El **secado por aspersión** es un proceso en el cual un líquido que contiene sólidos disueltos o en suspensión se inyecta a una cámara, a través de una boquilla de aspersión o atomizador de disco centrífugo. La atomización resultante se pone en contacto con aire caliente, el cual evapora la mayor parte o todo el líquido, y los sólidos secos caen sobre una banda transportadora que se encuentra en el fondo de la cámara.



Se produce leche en polvo en un secador por aspersión de 6 m de diámetro por 6 m de alto. El aire entra a 167°C y $-40\text{ cm H}_2\text{O}$. La leche que se alimenta al atomizador contiene 70% de aire por masa, y se evapora toda. El gas de salida contiene 12 mol% de agua y sale de la cámara a 83°C y 1 atm (absoluta), a velocidad de $311\text{ m}^3/\text{min}$.

- (a) Calcule la velocidad de producción de la leche seca y la velocidad de flujo volumétrico del aire de entrada. Estime la velocidad del aire ascendente (m/s) en la parte inferior del secador.
 - (b) ¿Qué problema esperaría si la velocidad fuera demasiado alta?
- 5.18. Muchas referencias indican la gravedad específica de los gases con respecto al aire. Por ejemplo, la gravedad específica del dióxido de carbono es 1.52, relativa al aire a las mismas temperatura y presión. Demuestre que este valor es correcto siempre y cuando sea aplicable la ecuación de estado de los gases ideales.
- 5.19. Sax y Lewis¹² describen los riesgos de respirar aire que contenga cantidades apreciables de un *asfixiante* (gas que carece de toxicidad específica, pero que al ser inhalado excluye al oxígeno de los pulmones). Cuando el porcentaje molar del asfixiante en el aire alcanza 50%, se dan síntomas notorios de insuficiencia respiratoria, a 75% se produce la muerte en pocos minutos.
- Un pequeño cuarto de almacenamiento de $2\text{ m} \times 1.5\text{ m} \times 3\text{ m}$ contiene diversos productos químicos caros y peligrosos. Para evitar la entrada sin autorización, el cuarto se mantiene cerrado todo el tiempo y la puerta puede abrirse por ambos lados con una llave. Hay un cilindro de dióxido de carbono líquido en el cuarto. La válvula del cilindro está defectuosa y parte del contenido escapa durante el fin de semana. La temperatura de la habitación es 25°C .
- (a) Si la concentración de CO_2 alcanza el nivel mortal de 75 mol%, ¿cuál sería el porcentaje molar de O_2 ?
 - (b) ¿Cuánto CO_2 (kg) habrá en la habitación cuando se alcance la concentración mortal? ¿Por qué sería necesario que escapara del cilindro una cantidad mayor que ésta para alcanzar dicha concentración?
 - (c) Describa un conjunto de sucesos que podrían provocar una fatalidad en la situación descrita. Sugiera por lo menos dos medidas para reducir los riesgos de almacenamiento de esta sustancia aparentemente inocua.
- 5.20. Un tanque que se encuentra en una habitación a 19°C , se abre de inicio a la atmósfera un día en que la presión barométrica es de 102 kPa. Se introduce en él un bloque de hielo seco (CO_2 sólido) con masa de 15.7 kg y después se sella. La lectura del manómetro del tanque aumenta al principio con rapidez y después con mayor lentitud, hasta llegar a un valor de 3.27 MPa. Suponga que $T_{\text{final}} = 19^{\circ}\text{C}$.
- (a) ¿Cuántos moles de aire había en el tanque al inicio? Desprecie el volumen que ocupa el CO_2 en estado sólido y suponga que escapó una cantidad despreciable de CO_2 antes de que se sellara el tanque.
 - (b) ¿Cuál es la densidad final (g/litro) del gas en el tanque?
 - (c) Explique la variación de presión observada con el tiempo. De manera más específica, ¿qué ocurre en el tanque durante el aumento inicial rápido de presión, y durante el aumento posterior de presión, más lento?
- 5.21. En el **proceso de flotación con espuma**, se burbujea aire en una solución acuosa o lodo donde se agrega un agente espumante (jabón). Las burbujas de aire llevan a los sólidos finamente dispersos y los materiales hidrófobos como grasa y aceite a la superficie, donde pueden eliminarse junto con la espuma.
- Un lodo que contiene cierto mineral se va a procesar en un tanque de flotación con espuma a razón de 300 ton/h. El lodo consta de 20.0% por peso de sólidos (GE del mineral = 1.2) y el resto es una solución acuosa con densidad cercana a la del agua. El aire se *asperja* (se hace pasar por una boquilla diseñada para producir burbujas pequeñas) en el lodo a razón de $40.0\text{ ft}^3\text{ (TPE)}/1000\text{ gal}$ de lodo. El punto de entrada del aire es 10 pies por debajo de la superficie de dicho lodo. El contenido del tanque se encuentra a 75°F y la presión barométrica es de 28.3 in. Hg. El diseño del aspersor es tal, que el diámetro promedio de burbuja en la entrada es 2.0 mm.
- (a) ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico del aire en estas condiciones de entrada?
 - (b) ¿En qué porcentaje cambia el diámetro promedio de burbuja desde el punto de entrada hasta la superficie del lodo?
- 5.22.¹³ Hace varias décadas se consideraba que el benceno era un compuesto inocuo con olor agradable y se empleaba en general como solvente de limpieza. Más tarde, se determinó que la exposición crónica a él provoca problemas de salud como anemia y quizá leucemia. El benceno tiene un *nivel permisible de exposición* (NPE) de 1.0 ppm (partes por millón en base molar, que equivalen a una fracción molar de 1.0×10^{-6}) en promedio durante 8 horas.

¹²N. I. Sax y R. J. Lewis, *Hazardous Chemicals Desk Reference*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, p. 183.

¹³Tomado de D. A. Crowl, D. W. Hubbard y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, Center for Chemical Process Safety, Nueva York.

La ingeniera de seguridad de la planta desea determinar si la concentración de benceno en el laboratorio excede al NEP. Un lunes a las 9 a.m., 1 p.m. y 5 p.m., obtiene muestras del aire de la habitación (33°C, 99 kPa) en recipientes de acero inoxidable evacuados de 2 litros. Para tomar la muestra, abre la válvula del recipiente y permite que el aire de la habitación entre en éste hasta que la presión del recipiente se iguale con la atmosférica, y después carga el recipiente con helio seco limpio hasta alcanzar una presión de 500 kPa. A continuación, lleva los recipientes al laboratorio analítico, donde la temperatura es de 23°C, los deja ahí un día y después alimenta el gas de cada recipiente a un cromatógrafo de gases (CG), hasta que la presión del recipiente se reduce a 400 kPa. En el orden en que fueron recolectadas, se observa que las muestras que pasan por el CG contienen 0.656 μg (microgramos), 0.788 μg y 0.910 μg de benceno, cada una.

- ¿Cuáles eran las concentraciones de benceno (en ppm en base molar) en el aire original de la habitación en los tres momentos de recolección? (Suponga comportamiento de gas ideal.) Diga si la concentración promedio se encuentra por debajo del NEP.
- ¿Por qué agregó helio al recipiente la ingeniera tras recolectar la muestra de aire de la habitación? ¿Por qué esperó un día antes de analizar el contenido del recipiente?
- ¿Por qué el hecho de determinar que la concentración promedio del benceno se encuentra por debajo del NEP no necesariamente significaría que el laboratorio es seguro en lo que respecta a la exposición al benceno? Indique varios motivos, incluyendo posibles fuentes de error en los procedimientos de muestreo y análisis. (Entre otras cosas, observe el día en que se tomaron las muestras.)

5.23 Un globo de 20 m de diámetro se llena con helio a presión manométrica de 2.0 atm. Un hombre se encuentra parado en la canastilla suspendida debajo del globo y un cable de restricción unido a la canastilla impide que éste se eleve. El globo (sin incluir el gas que contiene), la canastilla y el hombre tienen una masa combinada de 150 kg. Ese día la temperatura es de 24°C y se obtiene una lectura barométrica de 760 mm Hg.

- Calcule la masa (kg) y el peso (N) del helio en el globo.
- ¿Cuánta fuerza ejerce sobre el globo el cable de restricción? (Recuerde: la fuerza de flotación sobre un objeto sumergido es igual al peso del líquido —en este caso, aire— que desplaza el objeto. Desprecie el volumen de la canastilla y su contenido.)
- Calcule la aceleración inicial del globo cuando se libera del cable de restricción.
- ¿Por qué dejará de elevarse el globo tarde o temprano? ¿Qué datos serían necesarios para calcular la altitud a la cual se detendrá?
- Suponga que se calienta el globo en su punto de suspensión en el aire, de modo que la temperatura del helio aumenta. ¿Qué ocurrirá y por qué?

5.24. La Compañía de Gas Cookenwythe bombea gas propano a una planta de producción de polipropileno cercana llamada Químicos Noxivos, Inc. El gas se recibe en la planta de Noxivos a 400 m³/h, a 4.7 atm manométricas y 30°C. La presión en la compañía Cookenwythe es 8.5 atm manométricas y la temperatura es también 30°C. Noxivos paga a Cookenwythe \$0.60/kg de C₃H₈.

Cierta noche oscura, Sebastián Goniff, ingeniero de Noxivos, quien es en realidad un espía de la Corporación de Plásticos Rancios —principal competidora de Químicos Noxivos y un grupo de chicos muy malos— pone en marcha su plan para desviar el propano de la línea de Cookenwhythe-Noxivos, hacia una tubería subterránea que conduce a una estación secreta de carga de pipas de Rancios, ubicada en medio de un basurero abandonado cercano. Para cubrir la operación, Goniff obtiene un manómetro descompuesto, que quedó atorado a 4.7 atm, y sustituye el de la planta de Noxivos. Ajusta el regulador de presión del gas de modo que la presión manométrica real sea 1.8 atm, da instrucciones por radio a su asociado en el campo para que abra la tubería de Rancios poco a poco, y le dice que se detenga cuando el flujómetro de Noxivos dé una lectura de 400 m³/h. En consecuencia, la velocidad de flujo y la presión parecerán normales para el lector del medidor de Noxivos, quien no sospecha nada.

El plan procede según está programado, hasta que el asociado percibe el olor del gas, sospecha que hay un fuga cerca de la válvula, y enciende un cerillo para ver si puede ubicarla.

- ¿Cuál debe ser la lectura del flujómetro en el extremo de la tubería que se encuentra en Cookenwythe?
- ¿Cuánto paga Noxivos a Cookenwythe al mes?
- ¿A qué velocidad de flujo de propano (kg/h) deben estar preparados para manejar los camiones de Rancios?
- ¿Qué ocurrió?

- 5.25. Una mezcla de gases ideales contiene 35% de helio, 20% de metano y 45% de nitrógeno por volumen a 2.00 atm absoluta y 90°C. Calcule: (a) la presión parcial de cada componente, (b) la fracción másica de metano, (c) el peso molecular promedio del gas, y (d) la densidad del gas en kg/m³.
- 5.26. Hay un porcentaje de combustible en las mezclas combustible-aire denominado *límite inferior de inflamabilidad* (LII), por debajo del cual la mezcla no experimenta ignición. El *límite superior de inflamabilidad* (LSI) es el porcentaje de combustible por encima del cual la ignición no tiene lugar. El LII y el LSI se conocen, juntos, como los *límites de inflamabilidad* del combustible.
- Los valores de LII y LSI del propano en aire a 1 atm son, de manera respectiva, 2.05 mol% de C₃H₈ y 11.4 mol% de C₃H₈. Si el porcentaje molar de propano en una mezcla de propano y aire se encuentra entre 2.05% y 11.4%, la mezcla de gas arderá en forma explosiva al exponerse a una flama o chispa; si el porcentaje se encuentra fuera de estos límites, la mezcla es segura —se podría encender un cerillo en ella, pero la flama no se extendería—. Si el porcentaje de propano se encuentra por debajo del LII, se dice que la mezcla es demasiado *pobre* para incendiarse; y si se encuentra por arriba del LSI, se dice que la mezcla es demasiado *rica* para encenderse.
- (a) ¿Qué sería más seguro liberar a la atmósfera: una mezcla de aire y combustible demasiado pobre o demasiado rica para encenderse? Explique su respuesta.
- (b) Una mezcla de propano y aire que contiene 4.03 mol% de C₃H₈ se alimenta a un horno de combustión. Si hay problemas en el horno, la mezcla se diluye con una corriente de aire puro para asegurar que no se encienda por accidente. Si el propano entra al horno a velocidad de 150 mol C₃H₈/s en la mezcla original de combustible-aire, ¿cuál es la velocidad mínima de flujo molar del aire de dilución?
- (c) Se especifica que la velocidad real de flujo molar de aire es 130% del valor mínimo. Suponiendo que la mezcla de combustible (4.03 mol% de C₃H₈) entra al horno a la misma velocidad que en el inciso (b), a 125°C y 131 kPa, y que el aire de dilución entra a 25°C y 110 kPa, calcule la proporción de m³ de aire de dilución/m³ de gas combustible y el porcentaje molar de propano en la mezcla diluida.
- (d) Dé varios motivos para alimentar aire a una velocidad mayor que el mínimo calculado.
- 5.27. Un adulto respira cerca de 12 veces por minuto, e inhala casi 500 mL de aire por vez. A continuación se incluyen las composiciones molares del aire que inhala y exhala:

Especie	Gas inhalado (%)	Gas exhalado (%)
O ₂	20.6	15.1
CO ₂	0.0	3.7
N ₂	77.4	75.0
H ₂ O	2.0	6.2

El gas inhalado se encuentra a 24°C y 1 atm, y el exhalado a la temperatura y presión del organismo, 37°C y 1 atm. El nitrógeno no entra a la sangre en los pulmones, de modo que $(N_2)_{entra} = (N_2)_{sale}$.

- (a) Calcule las masas de O₂, CO₂ y H₂O transferidas de los gases pulmonares a la sangre, o viceversa (especifique cuál), por minuto.
- (b) Calcule el volumen de aire exhalado por mililitro inhalado.
- (c) ¿A qué velocidad (g/min) pierde peso el individuo sólo por respirar?
- 5.28. Como sabe todo aquél que ha encendido una chimenea, cuando hay fuego en el hogar, se induce una pequeña **succión** o leve vacío, que hace que los gases calientes de combustión y las partículas que arrastran asciendan y salgan por el tiro. Esto se debe a que el gas caliente de la chimenea es menos denso que el aire a temperatura ambiente, lo cual produce una cabeza hidrostática más baja dentro del tiro que en la entrada del horno. La **succión teórica** $D(N/m^2)$ es la diferencia entre estas cabezas hidrostáticas; la **succión real** toma en cuenta las pérdidas de presión que experimentan los gases que fluyen por el tiro.
- Sea $T_s(K)$ la temperatura promedio en un tiro con altura de $L(m)$ y T_a la temperatura ambiente, y sean M_s y M_a el peso molecular promedio de los gases dentro y fuera del tiro de la chimenea. Suponga que las presiones dentro y fuera del tiro son iguales a la presión atmosférica, $P_a(N/m^2)$ (de hecho, la presión dentro del tiro de la chimenea por lo general es un poco más baja).

- (a) Use la ecuación de estado de los gases ideales para probar que la succión teórica está dada por la expresión

$$D(N/m^2) = \frac{P_a L_g}{R} \left(\frac{M_a}{T_a} - \frac{M_s}{T_s} \right)$$

- (b) Suponga que el gas en un tiro de chimenea de 53 m tiene temperatura promedio de 655 K y contiene 18 mol% de CO_2 , 2% de O_2 y 80% de N_2 en un día en que la presión barométrica es 755 mm Hg y la temperatura externa es 294 K. Calcule la succión teórica (cm H_2O) inducida en el horno.

- 5.29** El fosgeno (CCl_2O) es un gas incoloro que se empleaba como arma química en la Primera Guerra Mundial. Tiene el olor a heno recién cortado (lo cual constituye una buena advertencia si conoce este aroma).

Pete Brouillette, un estudiante innovador de ingeniería química, encontró lo que consideró un proceso nuevo y eficaz donde se utilizaba fosgeno como material inicial. De inmediato armó un reactor y un sistema para analizar la mezcla de reacción con un cromatógrafo de gases. Para calibrar el cromatógrafo (es decir, para determinar su respuesta a una cantidad conocida de fosgeno), hizo el vacío en 15.0 cm de tubería con diámetro externo de 0.635 cm y espesor de pared de 0.559 mm, y después conectó el tubo a la válvula de salida de un cilindro que contenía fosgeno puro. Su idea era abrir la válvula, llenar el tubo con fosgeno, cerrar la válvula, alimentar el contenido del tubo al cromatógrafo y observar la respuesta del instrumento.

Lo que Pete no tomó en cuenta (entre otras cosas) fue que el fosgeno estaba almacenado en el cilindro a presión lo bastante alta como para que fuera un líquido. Al abrir la válvula del cilindro, el líquido fluyó con rapidez hacia el tubo y lo llenó. Ahora tenía un tubo lleno de fosgeno líquido a una presión que el tubo no estaba diseñado para soportar. En un minuto recordó un viaje en tractor con su padre cierta vez en un campo de heno y supo que había una fuga de fosgeno. Salió con rapidez del laboratorio, llamó a la seguridad del campus y les indicó que había ocurrido una fuga tóxica y que era necesario evacuar ese edificio y retirar el tubo y desecharlo. Poco después apareció el personal con máscaras de gas, resolvió el problema e inició una investigación que aún continúa.

- (a) Demuestre que una de las razones por las cuales el fosgeno era un arma eficaz era que se acumulaba en los puntos bajos, donde los soldados a menudo se resguardaban.
- (b) La intención de Pete era dejar que el tubo se equilibrara a temperatura ambiente (23°C) y presión atmosférica. ¿Cuántos gramos-mol de fosgeno contendría la muestra alimentada al cromatógrafo si su plan hubiese funcionado?
- (c) El laboratorio en el cual estaba trabajando Pete tenía un volumen de 2200 ft^3 , la gravedad específica del fosgeno líquido es 1.37, y Pete había leído que la concentración máxima “segura” de fosgeno en aire es 0.1 ppm ($0.1 \times 10^{-6} \text{ mol CCl}_2\text{O/mol aire}$). ¿Se habría excedido la concentración “segura” si todo el fosgeno líquido del tubo se hubiese salido y evaporado en la habitación? Indique varios motivos por los cuales, aunque no se hubiese excedido el límite, el laboratorio no hubiera sido un sitio seguro.
- (d) Mencione varias cosas que hizo Pete (o no hizo) que provocaron que su experimento fuera innecesariamente peligroso.
- 5.30.** Un gas combustible que contiene 86% de metano, 8% de etano y 6% de propano por volumen, fluye a un horno con una velocidad de $1450 \text{ m}^3/\text{h}$ a 15°C y 150 kPa (manométricas), donde se quema con 8% de aire en exceso. Calcule la velocidad de flujo de aire requerida en SCMH (metros cúbicos estándar por hora).
- *5.31.** El flujo de aire a una caldera alimentada con gas se regula mediante un controlador de minicomputadora. Los gases combustibles que se emplean en el horno son mezclas de metano (A), etano (B), propano (C), *n*-butano (D) e isobutano (E). Temperatura, presión y velocidad de flujo volumétrico del gas combustible se miden a intervalos periódicos, y se transmiten a la computadora señales de voltaje proporcionales a los valores de estas variables. Siempre que se emplea un nuevo gas de alimentación se analiza una muestra de éste y se determinan las fracciones molares de cada uno de los cinco componentes y se leen en la computadora. Después se especifica el porcentaje de aire en exceso deseado y la computadora calcula la velocidad de flujo volumétrico necesaria de aire y transmite la señal adecuada a una válvula de control de flujo en la línea del aire.

Las proporcionalidades lineales entre las señales de entrada y salida y las variables de proceso correspondientes pueden determinarse mediante los siguientes datos de calibración:

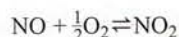
*Problema de computadora.

Temperatura del combustible:	$T = 25.0^{\circ}\text{C},$	$R_T = 14$
	$T = 35.0^{\circ}\text{C},$	$R_T = 27$
Presión del combustible:	$P_{\text{manométrica}} = 0 \text{ kPa},$	$R_P = 0$
	$P_{\text{manométrica}} = 20.0 \text{ kPa},$	$R_P = 6$
Velocidad de flujo del combustible:	$V_f = 0 \text{ m}^3/\text{h},$	$R_f = 0$
	$V_f = 2.00 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h},$	$R_f = 10$
Velocidad de flujo del aire:	$V_a = 0 \text{ m}^3 \text{ TPE}/\text{h},$	$R_a = 0$
	$V_a = 1.0 \times 10^5 \text{ m}^3(\text{TPE})/\text{h},$	$R_a = 25$

- (a) Haga una hoja de cálculo o escriba un programa para leer los valores de R_f , R_T , R_P , las fracciones molares de componentes del gas x_A , x_B , x_C , x_D y x_E , y el porcentaje de aire en exceso PX , y para calcular e imprimir el valor necesario de R_A .
- (b) Corra su programa con los siguientes datos.

R_f	R_T	R_P	x_A	x_B	x_C	x_D	x_E	PX
7.25	23.1	7.5	0.81	0.08	0.05	0.04	0.02	15%
5.80	7.5	19.3	0.58	0.31	0.06	0.05	0.00	23%
2.45	46.5	15.8	0.00	0.00	0.65	0.25	0.10	33%

5.32. La oxidación del óxido nítrico



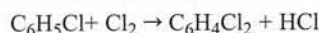
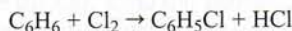
se lleva a cabo en un reactor isotérmico intermitente. El reactor se carga con una mezcla que contiene 20.0% por volumen de NO y el balance de aire a una presión inicial de 380 kPa (absoluta).

- (a) Suponiendo comportamiento de gas ideal, determine la composición de la mezcla (fracciones molares de los componentes) y la presión final (kPa) si la conversión de NO es del 90%.
- (b) Suponga que la presión del reactor se equilibra (nivela) al final a 360 kPa. ¿Cuál es el porcentaje de conversión en el equilibrio del NO? Calcule la constante de equilibrio de la reacción a la temperatura prevaleciente $K_p[(\text{atm})^{-0.5}]$, definida como

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})}{(p_{\text{NO}})(p_{\text{O}_2})^{0.5}}$$

donde $p_i(\text{atm})$ es la presión parcial de la especie i (NO_2 , NO , O_2) en el equilibrio.

5.33. El monoclorobenceno (M) se produce en forma comercial por cloración catalítica directa del benceno (B) a 40°C y 120 kPa absolutas. En el proceso se genera diclorobenceno como coproducto (D):



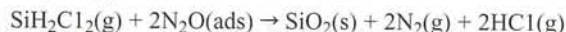
Del reactor sale una corriente de líquido y otra de gas. El líquido contiene 49.2% por peso de M, 29.6% de D y el resto de B sin reaccionar. El gas, que se envía a la instalación de tratamiento, contiene 92%(v/v) de HCl y 8% de cloro sin reaccionar.

- (a) ¿Qué volumen de gas sale del reactor (m^3/kg de B alimentado)?
- (b) La tubería por la cual debe fluir el gas tiene un tamaño tal que la velocidad del gas no es mayor de 10 m/s. Derive una expresión para relacionar el diámetro de la tubería d_p (cm) con la velocidad de alimentación del benceno $\dot{m}_{B0}$ (kg B/min).
- (c) En 1996 se proyectó que la demanda de monoclorobenceno disminuiría 6%/año a lo largo del 2000.¹⁴ ¿Qué factores contribuyeron a la reducción de la demanda cuando se efectuó esta proyección?

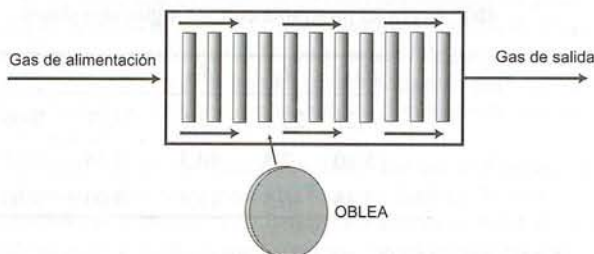
¹⁴ChemExpo, Schnell Publishing, septiembre 23, 1996. Dirección en la Red:
<http://www.chemexpo.com/chemexpo2/news/PROFILEsep23.html>

5.34.¹⁵ En la operación de *depósito de vapores químicos* (CVD, sus siglas en inglés), un material sólido aislante o semiconductor se forma en una reacción entre una especie gaseosa y otra adsorbida sobre la superficie de *obleas* de silicio (discos de cerca de 10 cm de diámetro y 1 mm de espesor). Las obleas recubiertas se someten a un procesamiento posterior para producir los chips microelectrónicos de las computadoras y en la mayoría de los dispositivos electrónicos de uso actual.

En un proceso de éstos se forma dióxido de silicio (PM = 60.06, GE = 2.67) en la reacción entre diclorosilano gaseoso (DCS) y óxido nitroso adsorbido:



Una mezcla de DCS y N_2O fluye a través de un “reactor de bote” —una tubería horizontal que contiene de 50 a 100 obleas de silicio de casi 12 cm de diámetro y 1 mm de espesor acomodadas en posición vertical a todo lo largo, con separaciones aproximadas de 20 mm entre cada oblea—. A continuación se muestra una vista lateral del reactor.



El gas de alimentación entra al reactor a velocidad de 3.74 SCMM (metros cúbicos estándar por minuto) y contiene 22.0 mol% de DCS y el balance de N_2O . En el reactor, el gas fluye alrededor de las obleas y el DCS y el N_2O se difunden hacia los espacios entre ellas, el N_2O se adsorbe sobre la superficie de éstas y el N_2O adsorbido reacciona con el DCS gaseoso. El dióxido de silicio que se forma queda en la superficie, y el nitrógeno y el cloruro de hidrógeno pasan a la fase gaseosa y luego salen del reactor junto con los reactivos sin consumir. La temperatura y la presión absolutas en el reactor son constantes, de 900°C y 604 millitorr.

- El porcentaje de conversión de DCS en determinada posición axial (distancias a lo largo del reactor) es 60%. Calcule la velocidad de flujo volumétrico (m^3/min) del gas en esta posición axial.
- La velocidad de formación del depósito de dióxido de silicio por unidad de área de superficie de la oblea está dada por la fórmula

$$r \left(\frac{\text{mol SiO}_2}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3.16 \times 10^{-8} p_{\text{DCS}} p_{\text{N}_2\text{O}}^{0.65}$$

donde p_{DCS} y $p_{\text{N}_2\text{O}}$ son las presiones parciales de DCS y N_2O en millitorr. ¿Qué valor tiene r en la posición axial en el reactor donde la conversión de DCS es 60%?

- Considere una oblea colocada en la posición axial determinada en el inciso (b). ¿Qué espesor tendrá la capa de dióxido de silicio sobre esa oblea tras dos horas de funcionamiento del reactor, suponiendo que la difusión del gas sea lo bastante rápida a la baja presión del reactor para que la composición del gas (y por tanto las presiones parciales de los componentes) sea uniforme en la superficie de la oblea? Exprese su respuesta en angstroms, donde $1 \text{ \AA} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$. (Sugerencia: puede calcular la velocidad de crecimiento de la capa de SiO_2 en $\text{\AA}/\text{min}$ a partir de r y las propiedades del SiO_2 mencionadas en el problema.) Diga si el espesor sería mayor o menor de este valor en una posición axial más cercana a la entrada del reactor y explique su respuesta en forma breve.

5.35. Una planta de energía de turbinas de gas recibe un embarque de combustible de hidrocarburo cuya composición es incierta pero puede representarse por la expresión C_xH_y . El combustible se quema con exceso de aire. Al analizar el gas producido se obtienen los siguientes resultados en base libre de humedad: 10.5% (v/v) de CO_2 , 5.3% de O_2 y 84.2% de N_2 .

- Determine la proporción molar de hidrógeno respecto al carbono en el combustible (r), donde $r = y/x$, y el porcentaje en exceso de aire que se empleó en la combustión.

¹⁵Basado en un problema de H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2a. edición, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 323.

- (b) ¿Cuál es la proporción de aire respecto al combustible (m^3 de aire/kg de combustible) si el aire se alimenta a la planta de energía a 30°C y 98 kPa ?
- 5.36. La hidracina líquida ($\text{GE} = 0.82$) experimenta una serie de reacciones de descomposición que puede representarse con la siguiente expresión estequiométrica:



- (a) ¿Para qué rango de valores de x tiene significado físico esta ecuación?
- (b) Grafique el volumen de gas producido $[V(L)]$ a 600°C y 10 bars absolutas que se formaría a partir de 50 litros de hidracina líquida como función de x , abarcando el rango de valores de x determinado en el inciso (b).
- (c) Especule sobre los motivos que hacen de la hidracina un buen propulsante.
- 5.37.¹⁶ Se almacenan productos químicos en cierto laboratorio por volumen $V(\text{m}^3)$. Como consecuencia de malas prácticas de laboratorio, una especie peligrosa, A, entra al aire de la habitación (desde el interior de la misma) a velocidad constante $\dot{m}_A(\text{g A/h})$. La habitación se ventila con aire limpio que fluye a velocidad constante $\dot{V}_{\text{aire}}(\text{m}^3/\text{h})$. La concentración promedio de A en el cuarto aumenta hasta alcanzar un valor en estado estacionario $C_{A,r}(\text{g A/m}^3)$.
- (a) Mencione por lo menos cuatro situaciones por las cuales A entró al aire de la habitación.
- (b) Suponga que A se encuentra perfectamente mezclado con el aire de la habitación y derive la fórmula

$$\dot{m}_A = \dot{V}_{\text{aire}} C_A$$

- (c) La suposición de mezcla perfecta nunca se justifica cuando el espacio cerrado es una habitación (al contrario, digamos, de un reactor con agitación). En la práctica, la concentración de A varía de un punto en la habitación a otro; es bastante alta cerca del punto donde A entra al aire de la habitación y muy baja en las regiones lejanas a dicho punto, incluyendo el ducto de salida del ventilador. Si decimos que $C_{A,\text{ducto}} = kC_A$, donde $k < 1$ es un factor de mezcla no ideal (en general entre 0.1 y 0.5 , donde el valor más bajo corresponde a la peor mezcla), entonces la ecuación del inciso (b) se transforma en

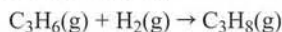
$$\dot{m}_A = k\dot{V}_{\text{aire}} C_A$$

Utilice esta ecuación y la de estado de los gases ideales para derivar la siguiente expresión para la fracción molar promedio de A en el aire de la habitación:

$$y_A = \frac{\dot{m}_A}{k\dot{V}_{\text{aire}}} \frac{RT}{M_A P}$$

donde M_A es el peso molecular de A.

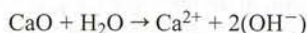
- (d) El nivel permisible de exposición (NPE) para el estireno ($M = 104.14$) definido por la U.S. Occupational Safety and Health Administration (Administración de Seguridad Ocupacional y Salud de Estados Unidos) es de 50 ppm (en base molar). Un tanque de almacenamiento abierto que está en un laboratorio de polimerización contiene estireno. Se estima que la velocidad de evaporación de este tanque es 9.0 g/h . La temperatura ambiente es 20°C . Suponiendo que la atmósfera del laboratorio está bastante bien mezclada (de modo que $k = 0.5$), calcule la velocidad de ventilación mínima (m^3/h) necesaria para mantener la concentración promedio de estireno en o por debajo del NPE. Después indique varios motivos por los cuales podría resultar arriesgado trabajar en el laboratorio si se emplea la velocidad de ventilación mínima calculada.
- (e) Diga si el nivel de riesgo de la situación descrita en el inciso (d) aumentará o disminuirá en caso de que la temperatura de la habitación aumente. (Es imposible saber si aumentará o disminuirá.) Explique su respuesta citando por lo menos dos efectos de la temperatura en su explicación.
- 5.38. Se hidrogena propileno en un reactor intermitente:



Se alimentan cantidades equimolares de propileno e hidrógeno al reactor a 25°C y una presión total absoluta de 32.0 atm . Se eleva la temperatura del reactor a 235°C y se mantiene constante hasta que se haya completado la reacción. La conversión de propileno al principio del periodo isotérmico es 53.2% . Puede suponer comportamiento de gas ideal para este problema, aunque a las altas presiones a que se trabaja esta suposición constituye, en el mejor de los casos, una aproximación muy burda.

¹⁶Tomado de D. A. Crowl, D. W. Hubbard y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, Center for Chemical Process Safety, Nueva York.

- (a) ¿Cuál es la presión final del reactor?
- (b) ¿Cuál es la fracción de conversión del propileno cuando $P = 35.1$ atm?
- (c) Construya una gráfica de presión contra fracción de conversión del propileno que comprenda el periodo de operación isotérmico. Utilice la gráfica para confirmar los resultados de los incisos (a) y (b). (Sugerencia: use una hoja de cálculo.)
- 5.39. Un gas natural contiene 95% por peso de CH_4 y el balance de C_2H_6 . Quinientos metros cúbicos por hora de este gas se queman a 40°C y 1.1 bar, con 25% en exceso de aire. El flujómetro de aire se calibra para leer la velocidad de flujo volumétrico a temperatura y presión estándar. ¿Cuál debería ser la lectura del medidor (en SCMH) cuando la velocidad de flujo se fija en el valor deseado?
- 5.40. Una corriente de nitrógeno caliente y seco fluye por una unidad de proceso que contiene acetona líquida. Una porción considerable de la acetona se vaporiza y el nitrógeno la arrastra. Los gases combinados salen de la unidad de recuperación a 205°C y 1.1 bar y entran a un condensador en el cual una porción de la acetona se licua. El gas restante sale del condensador a 10°C y 40 bar. La presión parcial de acetona en la alimentación al condensador es 0.100 bar, y en el gas effluente del condensador es 0.379 bar. Suponga comportamiento de gas ideal.
- (a) Para una base de 1 m^3 de gas alimentado al condensador, calcule la masa de acetona condensada (kg) y el volumen de gas que sale del condensador (m^3).
- (b) Suponga que la velocidad de flujo volumétrico del gas que sale del condensador es $20.0\text{ m}^3/\text{h}$. Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se vaporiza la acetona en la unidad de recuperación del solvente.
- 5.41. El amoníaco es uno de los constituyentes químicos de los desechos industriales que deben retirarse en una planta de tratamiento para que estos desechos puedan descargarse con seguridad a un río o estuario. Por lo general el amoníaco se encuentra en el agua de desecho como hidróxido de amonio acuoso ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$). A menudo se lleva a cabo un proceso en dos partes para lograr la eliminación del mismo. Primero se agrega óxido de calcio (CaO) al agua de desecho y se produce la reacción:



Los iones hidroxilo que se producen en la reacción ocasionan que el equilibrio se desplace a la derecha, dando como resultado la conversión de los iones amonio en amoníaco disuelto:



Después se pone aire en contacto con el agua de desecho, eliminando el amoníaco.

- (a) Un millón de galones de agua alcalina de desecho que contiene 0.03 mol de NH_3 /mol de H_2O se alimenta a una torre de extracción que opera a 68°F . El aire a 68°F y 21.3 psia entra en contacto con el agua de desecho a contracorriente al pasar ésta por la torre. La velocidad de alimentación es 300 ft^3 aire/gal de agua de desecho, y así se retira del agua 93% del amoníaco. Calcule la velocidad de flujo volumétrico del gas que sale de la torre y la presión parcial de amoníaco en este gas.
- (b) Explique en forma breve, en términos que un estudiante de primer año de química pueda comprender, el funcionamiento de este proceso. Incluya la constante de equilibrio para la segunda reacción en su explicación.
- 5.42. Compró un cilindro de gas que, se supone, contiene 5.0 mol% de Cl_2 ($\pm 0.1\%$) y 95% de aire; pero los experimentos que ha hecho no dieron resultados razonables, por lo cual sospecha que la concentración de cloro en el cilindro de gas es incorrecta.
- Para comprobar esta hipótesis, burbujea el gas del cilindro sospechoso en 2.0 L de una solución acuosa de NaOH (12.0 % por peso de NaOH , $G_E = 1.13$) durante una hora exacta. El gas de entrada se alimenta a una presión manométrica de 510 mm H_2O y temperatura de 23°C . Antes de entrar al recipiente, el gas pasa por un flujómetro que indica una velocidad de flujo de 2.00 L/min. Al concluir el experimento, analiza una muestra de la solución residual de NaOH y los resultados indican que el contenido inicial de NaOH se redujo en 23%. ¿Cuál es la concentración de Cl_2 en el gas del cilindro? (Suponga que el Cl_2 se ha consumido totalmente en la reacción $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$).
- 5.43. Se combinan dos corrientes de gas húmedo en una cámara de mezclado con calentamiento. La primera contiene 23.5 mol% de etano y 76.5% de etileno en base seca y entra a la cámara a 25°C y 105 kPa a velocidad de 125 L/min. La segunda corriente es aire húmedo y entra a 75°C y 115 kPa a velocidad de 355 L/min. La corriente de producto emerge a 65°C y 1.00 atm. Se utiliza un *higrómetro* para medir el contenido de agua de ambas corrientes de alimentación y de la de producto combinado. La curva de calibración del higrómetro es una línea recta sobre una gráfica semilogarítmica de y (fracción molar de agua) contra R (lectura del higrómetro), que pasa por los puntos ($y = 10^{-4}$, $R = 5$) y ($y = 0.2$, $R = 90$). Se obtienen las lecturas siguientes:

Corriente de alimentación de hidrocarburo: $R = 86.0$

Corriente de alimentación de aire: $R = 12.8$

(a) Derive una expresión para $y(R)$.

(b) Calcule la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de producto y la composición molar del gas producido en base seca.

(c) Calcule la presión parcial del agua en el gas producido y la lectura del higrómetro para esta corriente.

- 5.44. La mayor parte del concreto que se emplea para la construcción de edificios, carreteras, presas y puentes se fabrica con **cemento portland**, sustancia que se obtiene pulverizando el residuo granular duro (**escoria**) de la tostación de una mezcla de arcilla y piedra caliza, y agregando otros materiales para modificar las propiedades de forja del cemento y las propiedades mecánicas del concreto.

La carga para un horno rotatorio de cemento portland contiene 17% de un barro de construcción seco (72% por peso de SiO_2 , 16% de Al_2O_3 , 7% de Fe_2O_3 , 1.7% de K_2O , 3.3% de Na_2O) y 83% de piedra caliza (95% por peso de CaCO_3 y 5% de impurezas). Cuando la temperatura del sólido se acerca a los 900°C , la piedra caliza se *calcina* para formar óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono. Conforme la temperatura continúa aumentando hasta casi 1450°C , el óxido de calcio reacciona con los minerales del barro para formar compuestos como $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, y $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. La velocidad de flujo de CO_2 procedente del horno es $1350\text{ m}^3/\text{h}$ a 1000°C y 1 atm. Calcule las velocidades de alimentación de barro y piedra caliza (kg/h) y el porcentaje en peso de Fe_2O_3 en el cemento final.

- 5.45. El análisis último de un aceite combustible Núm. 4 es 86.47% por peso de carbono, 11.65% de hidrógeno, 1.35% de azufre y el resto productos inertes no combustibles. El aceite se quema en un horno para generar vapor con 15% de aire en exceso. El aire se precalienta a 175°C y entra al horno a una presión manométrica de 180 mm Hg. El azufre y el hidrógeno del combustible se oxidan en su totalidad a SO_2 y H_2O , 5% del carbono se oxida a CO y el balance forma CO_2 .

(a) Calcule la velocidad de alimentación ($\text{m}^3\text{ aire}/(\text{kg}\text{ aceite})$).

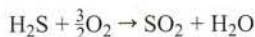
(b) Calcule las fracciones molares (en base seca) y las ppm (partes por millón en base húmeda, o moles contenidos en 10^6 moles de gas de combustión húmedo) de las especies de gas de combustión que podrían considerarse riesgos ambientales.

- 5.46. Una corriente de *n*-pentano líquido fluye a una velocidad de 50.4 L/min a una cámara de calentamiento, donde se evapora hacia una corriente de aire que se encuentra 15% en exceso de la cantidad necesaria para que el pentano se queme en su totalidad. La temperatura y la presión manométrica del aire de entrada son 336 K y 208.6 kPa. El gas caliente fluye hacia un horno de combustión donde se quema una fracción del pentano. El gas producido, que contiene todo el pentano sin reaccionar y nada de CO , pasa a un condensador donde el agua que se formó en el horno y el pentano sin reaccionar se licúan. El gas sin condensar sale del condensador a 275 K y 1 atm absoluta. El condensado líquido se separa en sus componentes, se mide la velocidad de flujo del pentano y se determina que es 3.175 kg/min .

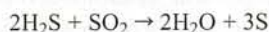
(a) Calcule la fracción de conversión del pentano que se logra en el horno y las velocidades de flujo volumétrico (L/min) del aire de alimentación, del gas que sale del condensador y del condensado líquido antes de que se separe en sus componentes.

(b) Dibuje el aparato que podría haberse usado para separar el pentano y el agua del condensado. (*Sugerencia:* recuerde que el pentano es un hidrocarburo y lo que se dice sobre los aceites (hidrocarburos) y el agua.)

- 5.47. La corriente de alimentación a una *planta Claus* consta de 20.0 mol% de H_2S y 80.0% de CO_2 . Un tercio de la corriente se envía a un horno, donde el H_2S se quema por completo con una cantidad estequiométrica de aire alimentado a 1 atm y 25°C . La reacción es

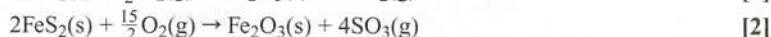
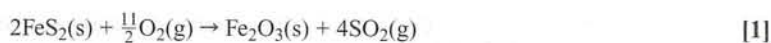


Los gases producidos en esta reacción se mezclan después con los dos tercios restantes de la corriente de alimentación y se mandan a un reactor donde se realiza la siguiente reacción hasta completarse:



Los gases salen del reactor a velocidad de $10.0\text{ m}^3/\text{min}$ a 380°C y 205 kPa absolutas. Suponiendo comportamiento de gas ideal, determine la velocidad de alimentación de aire en kmol/min .

- 5.48. El ácido sulfúrico es el producto químico con el mayor volumen de producción en Estados Unidos. En uno de los primeros procesos para su fabricación, se tuesta (quema) con aire un mineral que contiene pirritas de hierro (FeS_2). Las siguientes reacciones tienen lugar en el horno de tostación:



El gas que sale del reactor pasa a un convertidor catalítico donde la mayor parte del SO_2 producido se oxida todavía más a SO_3 :



Por último, el gas que sale del convertidor pasa por una torre de absorción en la cual el SO_3 es absorbido en agua para producir ácido sulfúrico (H_2SO_4).

- (a) Un mineral que contiene 82% por peso de FeS_2 y 18% de productos inertes se alimenta a un horno de tostación. Además, se alimenta aire seco al horno 40% en exceso de la cantidad requerida en teoría para oxidar todo el azufre del mineral hasta SO_3 . Se logra 85% de oxidación del FeS_2 , 40% de la fracción de conversión de éste forma dióxido de azufre y el resto trióxido de azufre. Dos corrientes salen del tostador: una de gas que contiene SO_2 , SO_3 , O_2 y N_2 , y una de sólidos formada por las piritas sin convertir, óxido férrico y el material inerte del mineral. Calcule la velocidad necesaria de aire en metros cúbicos estándar por 100 kg de mineral tostado y la composición molar y el volumen (SCM/100 kg de mineral) del gas que sale del horno de tostación.
- (b) El gas que sale del horno de tostación entra a un convertidor catalítico que opera a 1 atm. La reacción de conversión [3] procede hasta un punto de equilibrio donde las presiones parciales de los componentes satisfacen la relación

$$\frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_p(T)$$

Los gases se calientan primero a 600°C , temperatura a la cual $K_p = 9.53 \text{ atm}^{-1/2}$, y después se enfrían a 400°C , donde $K_p = 397 \text{ atm}^{-1/2}$. La velocidad de la reacción hacia la derecha aumenta en forma drástica con la temperatura y es varios órdenes de magnitud mayor a 600°C que a 400°C . Calcule la fracción de conversión en el equilibrio del dióxido de azufre en el convertidor cuando la temperatura es 600°C y cuando es 400°C . Explique en forma breve por qué los gases del convertidor se calientan al inicio y después se enfrían.

- (c) Suponiendo que el trióxido de azufre que sale del convertidor se convierta por completo en ácido sulfúrico, ¿cuántos kg de H_2SO_4 se producirán por kg de azufre del mineral? ¿Cuál hubiese sido esta proporción si se hubiera transformado todo el azufre del mineral? Resuma los factores responsables de que la segunda cifra sea mayor que la primera.

- 5.49. Le asignaron la tarea de medir la constante de equilibrio de la reacción $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ como función de la temperatura. Para ello, obtiene un recipiente rígido de 2 litros equipado con un manómetro, lo evacua y después lo llena con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 , y calienta el recipiente a $T_0 = 473 \text{ K}$, temperatura a la cual sabe que el gas es, en esencia, NO_2 puro. En este punto observa que la presión manométrica es 1.00 atm. Entonces reduce la temperatura por etapas, anotando la presión manométrica en el equilibrio a cada temperatura. Obtiene los datos siguientes:

$T(\text{K})$	473	350	335	315	300
$P_{\text{manométrica}}(\text{atm})$	1.00	0.272	0.111	-0.097	-0.224

↑
 NO_2 puro

- (a) ¿Cuántos gramo-mol de NO_2 hay en el recipiente a 473 K ?
 (b) La constante de equilibrio de la reacción es

$$K_p = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

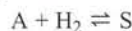
donde P_{NO_2} y $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ son las presiones parciales en el equilibrio de NO_2 y N_2O_4 . Derive una ecuación o una serie de ellas para calcular $K_p(\text{atm})$ a partir de valores específicos de T y $P_{\text{manométrica}}$. (Sugerencia: comience definiendo n_1 y n_2 como moles de NO_2 y N_2O_4 presentes en el equilibrio.) Luego calcule K_p para $T = 350 \text{ K}$, 335 K , 315 K y 300 K . (Sugerencia: utilice un programa de hoja de cálculo.)

- (c) La constante de equilibrio debe variar con la temperatura según la relación

$$K_p = ae^{-b/T}$$

Utilice los resultados del inciso (b) para determinar los valores de a y b mediante un proceso gráfico de ajuste de una curva. [Sugerencia: emplee el programa de hoja de cálculo del inciso (b).]

- 5.50. La demanda por determinado compuesto hidrogenado, S, es 5.00 kmol/h. Este producto químico se sintetiza por la siguiente reacción en fase gaseosa

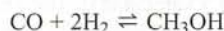


La constante del equilibrio de la reacción a la temperatura de operación del reactor es

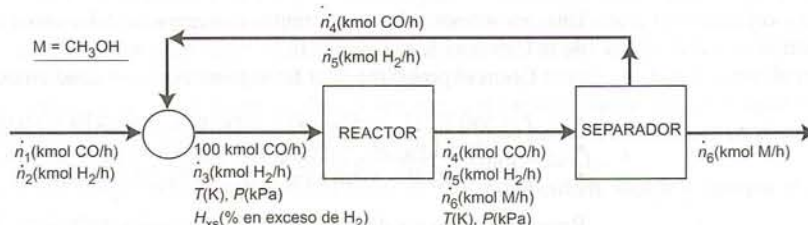
$$K_p = \frac{P_S}{P_A P_{H_2}} = 0.1 \text{ atm}^{-1}$$

La alimentación fresca al proceso es una mezcla de A e hidrógeno que se combina con una corriente de recirculación que consta de las mismas dos especies. La mezcla resultante, que contiene 3 kmol A/kmol H_2 , se alimenta al reactor, el cual funciona a presión absoluta de 10.0 atm. Los productos de reacción están en equilibrio. El efluente del reactor se envía a la unidad de separación que recupera todo el S en forma casi pura. El A y el hidrógeno que salen de la unidad de separación forman la recirculación que se mezcla con la alimentación fresca del proceso. Calcule las velocidades de alimentación de hidrógeno y de A al proceso en kmol/h y la velocidad de flujo de la corriente de recirculación en SCMh (metros cúbicos estándar por hora).

- 5.51. El metanol se sintetiza a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en la reacción



El siguiente es el diagrama del proceso:



La alimentación fresca al sistema, que contiene sólo CO y H_2 , se mezcla con una corriente de recirculación formada por las mismas especies. La corriente combinada se calienta y comprime hasta la temperatura $T(K)$ y la presión $P(kPa)$ y se alimenta al reactor. El porcentaje en exceso de hidrógeno en esta corriente es H_{xs} . El efluente del reactor —que también está a T y P — pasa a la unidad de separación donde casi todo el metanol producido en el reactor se condensa y se retira como producto. El CO y el H_2 sin reaccionar constituyen la corriente de recirculación que se mezcla con la alimentación fresca.

Dado que la temperatura de reacción (y por tanto la velocidad de reacción) sea lo bastante alta y la ecuación de estado de los gases ideales constituya una aproximación razonable en las condiciones de salida del reactor (una suposición cuestionable), la relación

$$K_{pc} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} P_{H_2}^2}$$

se acerca al valor del equilibrio

$$K_p(T) = 1.390 \times 10^{-4} \exp \left(21.225 + \frac{9143.6}{T} - 7.492 \ln T + 4.076 \times 10^{-3} T - 7.161 \times 10^{-8} T^2 \right)$$

En estas ecuaciones, p_i es la presión parcial de la especie i en kilopascales ($i = CH_3OH, CO, H_2$) y T se da en Kelvin.

- (a) Suponga que $P = 5000$ kPa, $T = 500$ K, y $H_{xs} = 5.0\%$. Calcule $\dot{n}_4$, $\dot{n}_5$ y $\dot{n}_6$, las velocidades de flujo de los componentes (kmol/h) en el efluente del reactor. [Sugerencia: use el valor conocido de H_{xs} , los balances atómicos en torno al reactor, y la relación en el equilibrio, $K_{pc} = K_p(T)$, para escribir cuatro ecuaciones en las cuatro variables $\dot{n}_3$ a $\dot{n}_6$; use el álgebra para eliminarlas todas, excepto $\dot{n}_6$, y emplee el método de prueba y error para resolver la ecuación no lineal para $\dot{n}_6$.] Después calcule las velocidades de alimentación de los componentes frescos ($\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$) y la velocidad de flujo (SCMH) de la corriente de recirculación.

- *(b) Escriba un programa de hoja de cálculo para poder realizar las distintas operaciones que se piden en el inciso (a) con la misma base de cálculo (100 kmol CO/h alimentados al reactor) y diferen-

tes valores especificados de $P(\text{kPa})$, $T(\text{K})$ y $H_{\text{XS}}(\%)$. La hoja de cálculo deberá tener las columnas siguientes:

- A. $P(\text{kPa})$
- B. $T(\text{K})$
- C. $H_{\text{XS}}(\%)$
- D. $K_p(T) \times 10^8$. (La función dada de T multiplicada por 10^8 . Cuando $T = 500 \text{ K}$, el valor en esta columna debe ser 91.113.)
- E. $K_p P^2$
- F. $\dot{n}_3$. La velocidad (kmol/h) a la cual entra H_2 al reactor.
- G. $\dot{n}_4$. La velocidad (kmol/h) a la cual sale CO del reactor.
- H. $\dot{n}_5$. La velocidad (kmol/h) a la cual sale H_2 del reactor.
- I. $\dot{n}_6$. La velocidad (kmol/h) a la cual sale metanol del reactor.
- J. $\dot{n}_{\text{tot}}$. La velocidad total de flujo molar (kmol/h) del effluente del reactor.
- K. $K_{pc} \times 10^8$. La relación $y_M/(v_{\text{CO}} \dot{n}_2)$ multiplicada por 10^8 . Cuando se obtiene la solución correcta, el valor debe ser igual a 1 en la Columna E.
- L. $K_p P^2 - K_{pc} P^2$. La columna E – la columna K, que es igual a cero cuando la solución es correcta.
- M. $\dot{n}_1$. La velocidad de flujo molar (kmol/h) de CO en la alimentación fresca.
- N. $\dot{n}_2$. La velocidad de flujo molar (kmol/h) de H_2 en la alimentación fresca.
- O. $V_{\text{rec}}(\text{SCMH})$. La velocidad de flujo de la corriente de recirculación en $\text{m}^3(\text{TPE})/\text{h}$.

Una vez introducidas las fórmulas correctas, se debe variar el valor de la Columna I hasta que el valor de la Columna L sea igual a 0.

Corra el programa para las siguientes nueve condiciones (tres de ellas son las mismas):

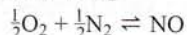
- $T = 500 \text{ K}$, $H_{\text{XS}} = 5\%$ y $P = 1000 \text{ kPa}$, 5000 kPa y $10,000 \text{ kPa}$.
- $P = 5000 \text{ kPa}$, $H_{\text{XS}} = 5\%$, y $T = 400 \text{ K}$, 500 K y 600 K .
- $T = 500 \text{ K}$, $P = 5000 \text{ kPa}$, y $H_{\text{XS}} = 0\%$, 5% y 10% .

Resuma los efectos de la presión y temperatura del reactor, y del exceso de hidrógeno, sobre el rendimiento de metanol (kmol M producidos por 100 kmol CO alimentados al reactor).

- (c) Debe encontrar que el rendimiento de metanol aumenta al incrementar la presión y reducir la temperatura. ¿Qué costo se asocia con el incremento de presión?
 - (d) ¿Por qué es posible que el rendimiento sea muy inferior al valor calculado si la temperatura es demasiado baja?
 - (e) Si en realidad corriera la reacción a las condiciones dadas y analizara el effluente del reactor, ¿por qué podrían ser muy diferentes los valores de las Columnas F a M de la hoja de cálculo respecto de los valores medidos para estas cantidades? (Mencione varios motivos, incluyendo las suposiciones realizadas al obtener los valores de la hoja de cálculo.)
- 5.52.** Se alimentan 1 gramo-mol de CO_2 , otro de O_2 y otro de N_2 a un reactor intermitente que se calienta a 3000 K y 5.0 atm . Las dos reacciones que aquí se dan proceden hasta el equilibrio (también se muestran las constante de equilibrio a 3000 K).



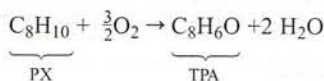
$$K_1 = (p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}) / p_{\text{CO}_2} = 0.3272 \text{ atm}^{1/2}$$



$$K_2 = p_{\text{NO}} / (p_{\text{O}_2} p_{\text{N}_2})^{1/2} = 0.1222$$

Calcule la composición en el equilibrio (fracciones molares de los componentes) del contenido del reactor. [Sugerencia: exprese K_1 y K_2 en términos del grado de ambas reacciones ξ_1 y ξ_2 . (Vea la sección 4.6d.) Después use un programa para resolver ecuaciones o un método de prueba y error, como el de Newton-Raphson (Apéndice A.2), para obtener ξ_1 y ξ_2 , y emplee los resultados para determinar las fracciones molares en el equilibrio.]

- 5.53.** El ácido tereftálico (TPA), la materia prima para la manufactura de fibra de poliéster, película y envases para refresco, se sintetiza a partir de *p*-xileno (PX) por el proceso siguiente:



Sep1. Condensa todo el metanol y el agua en el efluente del reactor.

D. Metanol líquido y agua. (Estas especies se separan por destilación en una unidad que no se muestra.)

E. Gas que contiene CO, H₂ y CO₂ sin reaccionar y N₂.

Sep2. Proceso de separación de unidades múltiples.

F. Todo el nitrógeno y parte del hidrógeno de la corriente E.

G. Corriente de recirculación— CO, CO₂ y 10% del hidrógeno alimentado al Sep2.

(a) Tomando como base de cálculo 100 kmol/h de la corriente B, calcule las velocidades de flujo molar (kmol/h) y las composiciones molares de las seis corrientes marcadas restantes.

(b) El proceso se usará para producir 237 kmol/h de metanol. Aumente la escala del diagrama de flujo del inciso (a) para calcular la velocidad de alimentación fresca que se requiere (SCMH), la velocidad de flujo del efluente del reactor (SCMH) y la velocidad de flujo volumétrico real del efluente del reactor (m³/h), suponiendo comportamiento de gas ideal.

(c) Emplee la regla general para gases diatómicos descrita en la p. 192 para probar la suposición de comportamiento de gas ideal en la salida del reactor. Si la suposición no es válida, ¿cuáles de los valores calculados en el inciso (b) son erróneos?

5.55. La velocidad de flujo volumétrico medida para el etano a 10.0 atm absolutas y 35°C es 1.00×10^3 L/h. Utilizando un valor estimado para el segundo coeficiente virial en la ecuación virial trunca (ecuación 5.3-4), (a) calcule $\hat{V}$ (L/mol); (b) estime el factor de compresibilidad, z ; y (c) determine la velocidad de flujo másico del etano en kg/h.

5.56. Se proveerá metanol a una unidad de proceso a velocidad de 15.0 kmol/h mediante una corriente que contiene 30.0 mol% de metanol y 70.0 mol% de propano. Estime la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente a 10.0 atm y 100.0°C mediante la ecuación virial trunca y la siguiente regla de mezclado:

$$B_{\text{mezcla}} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

donde los coeficientes viriales para las especies puras, B_{ii} y B_{jj} se determinan mediante la ecuación 5.3-5 y $B_{ij} \approx 0.5(B_{ii} + B_{jj})$.

5.57. La ecuación de estado de Van der Waals (ecuación 5.3-6) se usará para estimar el volumen molar específico $\hat{V}$ (L/mol) de aire a valores específicos de t (K) y P (atm). Las constantes de Van der Waals para el aire son $a = 1.33 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$ y $b = 0.0366 \text{ L/mol}$.

(a) Muestre por qué la ecuación de Van der Waals se clasifica como ecuación cúbica de estado expresándola en la forma

$$f(\hat{V}) = c_3 \hat{V}^3 + c_2 \hat{V}^2 + c_1 \hat{V} + c_0 = 0$$

donde los coeficientes c_3 , c_2 , c_1 , y c_0 incluyen a P , R , T , a y b . Calcule los valores de estos coeficientes para el aire a 223 K y 50.0 atm. (Incluya las unidades adecuadas al dar los valores.)

(b) ¿Cuál sería el valor de $\hat{V}$ si se aplicara la ecuación de estado de los gases ideales para los cálculos? Use este valor como estimado inicial de $\hat{V}$ para el aire a 223 K y 50.0 atm y resuelva la ecuación de Van der Waals por prueba y error para obtener una mejor estimación. ¿Qué porcentaje de error se produce al usar la ecuación de estado de los gases ideales suponiendo que la estimación de Van der Waals sea correcta?

*(c) Elabore una hoja de cálculo para llevar a cabo los cálculos del inciso (b) para aire a 223 K y diversas presiones. La hoja de cálculo debe tener la apariencia siguiente:

T(K)	P(atm)	c3	c2	c1	c0	V(ideal) (L/mol)	V (L/mol)	F(V)	% error
223	1.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	10.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	50.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	100.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	200.0	...	...	...	...	...	...	...	...

La expresión polinómica para $\hat{V}$ ($f = c_3\hat{V}^3 + c_2\hat{V}^2 + \dots$) debe introducirse en la columna $f(V)$, y el valor de la columna V debe variarse hasta que $f(V)$ sea casi igual a cero. Emplee el *goal-seek* si su programa de hoja de cálculo lo incluye.

(d) Realice el cálculo para 223 K y 50.0 atm empleando el método de Newton-Raphson (Apéndice A.2).

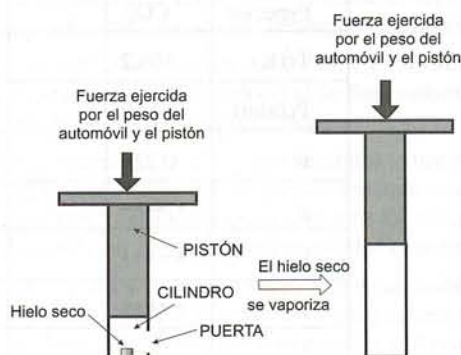
5.58. Un tanque de 5.0 m³ se carga con 75.0 kg de gas propano a 25°C. Aplique la ecuación de estado SRK para estimar la presión del tanque; después, calcule el porcentaje de error que se produciría al emplear la ecuación de estado de los gases ideales para los cálculos.

5.59. La presión absoluta en un cilindro de gas de 35.0 litros no debe exceder 51.0 atm. Suponga que el cilindro contiene 50.0 mol de un gas. Emplee la ecuación de estado SRK para calcular la temperatura máxima permisible del cilindro si el gas es (a) dióxido de carbono y (b) argón. Por último, calcule los valores que predeciría la ecuación de estado de los gases ideales.

5.60. Una corriente de oxígeno a -65°C y 8.3 atm fluye a razón de 250 kg/h. Emplee la ecuación de estado SRK para estimar la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente. (Vea el ejemplo 5.3-3.)

5.61. Cierta ingeniero innovador inventó un dispositivo para reemplazar los gatos hidráulicos que se utilizan en diversas estaciones de servicio. Un pistón móvil con diámetro de 0.15 m se adapta en un cilindro. Los autos se elevan abriendo una pequeña puerta cerca de la base del cilindro, insertando un bloque de hielo seco (CO₂ sólido), cerrando y sellando la puerta, y vaporizando el hielo seco aplicando apenas el calor suficiente para que el contenido del cilindro llegue a la temperatura ambiente (25°C). Luego, el auto se hace descender abriendo la válvula y dejando escapar el gas del cilindro.

El dispositivo se prueba elevando un automóvil una distancia vertical de 1.5 m. La masa combinada del pistón y el automóvil es 5500 kg. Antes de que el pistón se eleve, el cilindro contiene 0.030 m³ de CO₂ a temperatura y presión ambientes (1 atm). Ignore el volumen del hielo seco.



- Calcule la presión en el cilindro cuando el pistón alcanza el reposo a la elevación deseada.
- ¿Cuánto hielo seco (kg) debe colocar en el cilindro? Emplee la ecuación de estado SRK para estos cálculos.
- Describa cómo calcularía el diámetro mínimo del pistón necesario para que el automóvil se elevara al agregar la cantidad de hielo seco calculada. (Sólo dé las fórmulas y describa el procedimiento que seguiría —no se requieren cálculos numéricos.)

5.62.¹⁷ Un tanque de oxígeno con volumen de 2.5 ft³ se mantiene en una habitación a 50°F. Un ingeniero empleó la ecuación de estado de los gases ideales para determinar que si el tanque se evacua primero y después se carga con 35.3 lb_m de oxígeno puro, alcanzará su *presión máxima permisible de trabajo nominal* (MAWP, por sus siglas en inglés). Su funcionamiento a presiones mayores se considera inseguro.

- ¿Cuál es el valor máximo permisible de la presión de trabajo (psig) del tanque?
- Sospecha que, a las condiciones del tanque totalmente cargado, es probable que el comportamiento de gas ideal no constituya una buena suposición. Emplee la ecuación de estado SRK para obtener una mejor estimación de la masa máxima de oxígeno que puede cargarse al tanque. Diga si la suposición de gases ideales condujo a un cálculo conservador (del lado seguro) o a otro no conservador de la cantidad de oxígeno que se podría cargar.

¹⁷Tomado de D. A. Crowl, D. W. Hubbard y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, Center for Chemical Process Safety, Nueva York.

- (c) Suponga que el tanque se carga y se rompe antes de que la cantidad de oxígeno calculada en el inciso (b) pueda entrar en él. (Debería ser capaz de soportar presiones del cuádruple del MAWP.) Piense por lo menos en cinco explicaciones posibles para este fallo del tanque por debajo de su límite de presión nominal.

***5.63.** El uso de la ecuación de estado SRK (o de cualquier otra ecuación cúbica de estado) para determinar un volumen específico a partir de una temperatura y presión dadas requiere cálculos de prueba y error. Es posible utilizar tres métodos por computadora para resolver este problema: (1) hoja de cálculo; (2) paquetes matemáticos como Mathcad, Mathematica, Maple y E-Z-Solve; y (3) lenguajes de programación como Fortran y C++. El objetivo del problema es usar cada método para determinar $\hat{V}$ (L/mol) para el CO₂ a (i) 200 K y 6.8 atm; (ii) 250 K y 12.3 atm; (iii) 300 K y 6.8 atm; (iv) 300 K y 21.5 atm; y (v) 300 K y 50.0 atm.

- (a) Comenzando por la ecuación 5.3-7, derive la siguiente expresión equivalente para la ecuación de estado SRK:

$$f(\hat{V}) = P\hat{V}^3 - RT\hat{V}^2 + (a\alpha - b^2P - bRT)\hat{V} - a\alpha b = 0$$

- (b) Escriba un programa de hoja de cálculo para tomar como entradas un identificador de especie (como el CO₂), la temperatura y presión críticas, el factor acéntrico de Pitzer, y las temperaturas y presiones para las cuales calculará $\hat{V}$ y para determinar $\hat{V}$ empleando las ecuaciones 5.3-9 a 5.3-13 para cada condición que se especifica. La hoja de cálculo debe tener la estructura siguiente:

HOJA DE CÁLCULO PARA LA ECUACIÓN SRK DEL PROBLEMA 5.63					
Especies	CO2				
Tc(K)	304.2				
Pc(atm)	72.9				
w	0.225				
a	*.****				
b	*.****				
m	*.****				
T(K)	P(atm)	alfa	V(ideal)	V(SRK)	f(V)
200	6.8	1.3370	2.4135	2.1125	*.***E-**
250	12.3	*.****	*.****	*.****	*.***E-**
300	6.8	*.****	*.****	*.****	*.***E-**
300	21.5	*.****	*.****	*.****	*.***E-**
300	50.0	*.****	*.****	*.****	*.***E-**

En la tabla, debe aparecer un dígito en lugar de cada asterisco. Las fórmulas deben escribirse en la fila de 200 K y 6.8 atm y copiarse en las cuatro filas siguientes. Deberá emplear la herramienta *goalseek* para determinar cada $\hat{V}$ (SRK), comenzando por el valor de gas ideal y variando la celda de modo que $f(\hat{V})$ se acerque lo más posible a cero.

*Problema de computadora.

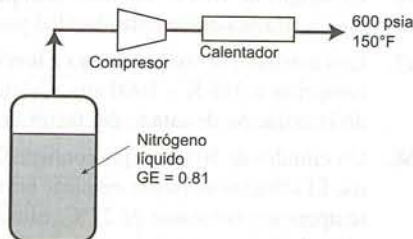
- (c) Emplee el procedimiento para obtener raíces de algún paquete de *software* matemático y determine $\hat{V}$ para cada una de las cinco condiciones.
 - (d) Escriba un programa (en Fortran u otro lenguaje) y determine $\hat{V}$ para cada una de las cinco condiciones usando la regla de Newton (Apéndice A.2d). El programa debe:
 - (i) leer valores de la fórmula de la especie (CO_2), la temperatura y presión críticas, y el factor acéntrico de Pitzer.
 - (ii) calcular a , b y m .
 - (iii) leer los valores de T y P para los cuales se calculará $\hat{V}$. Terminar si se introduce un valor negativo de T .
 - (iv) usar la ecuación de estado de los gases ideales para generar el valor inicial de $\hat{V}$.
 - (v) calcular e imprimir estimaciones sucesivas de $\hat{V}$ utilizando la ecuación A.2-2, deteniéndose cuando la fracción de cambio en $\hat{V}$ de una iteración a la siguiente (ϵ de la ecuación A.2-8) sea inferior a 1.0×10^{-5} . Introducir un límite superior de 15 iteraciones para cada condición del proceso; si no se logra la convergencia dentro de ese límite, imprimir un mensaje de error y suspender el proceso.
 - (vi) regresar al paso (iii).
 - (e) Haga un breve resumen de las ventajas y desventajas de los tres métodos para resolver el problema.
- 5.64. Utilice la gráfica general de compresibilidad para estimar z para (a) el nitrógeno a 40°C y 40 MPa, y (b) helio a -200°C y 350 atm. (No olvide las correcciones de Newton.)
- 5.65. Cierta gas tiene un peso molecular de 30.0, su temperatura crítica es 310 K y la presión crítica de 4.5 MPa. Calcule la densidad en kg/m^3 de este gas a 465 K y 9.0 MPa (a) si el gas es ideal y (b) si el gas sigue la ley de estados correspondientes.
- 5.66. Un tanque de 10.0 ft^3 contiene cien libras de CO_2 . El límite de seguridad del tanque es 1600 psig. Emplee la gráfica de compresibilidad para estimar la temperatura máxima permisible del gas.
- 5.67. Una corriente de oxígeno entra a una compresora a 298 K y 1.00 atm a una velocidad de $127 \text{ m}^3/\text{h}$ y se comprime a 358 K y 1000 atm. Calcule la velocidad de flujo volumétrico del O_2 comprimido utilizando la ecuación de estado del factor de compresibilidad.
- 5.68. Un cilindro de 10 litros que contiene O_2 a 175 atm absolutas se usa para suministrar oxígeno a una tienda. El cilindro se puede emplear hasta que su presión absoluta descienda a 1.1 atm. Suponiendo una temperatura constante de 27°C , calcule los gramos-mol de O_2 que pueden obtenerse del cilindro, empleando la ecuación de estado del factor de compresibilidad cuando sea apropiado.
- 5.69. El hielo seco (CO_2 sólido) se usa a veces como explosivo en las minas del modo siguiente: se perfora un hueco en la pared de la mina, se llena con hielo seco y una pequeña carga de pólvora, y se tapa. La pólvora se enciende con una mecha para que el CO_2 se evapore, y al acumularse produzca una elevada presión explosiva en el hueco. Use cada una de las siguientes correlaciones para estimar la presión que se desarrollará al colocar 5.00 g de hielo seco en un hueco de 50.0-mL y calentarlo a 1000 K: (a) la ecuación de estado de los gases ideales, (b) la ecuación de estado del factor de compresibilidad, y (c) la ecuación de estado SRK.
- 5.70. La concentración de oxígeno en un tanque de 5000 litros que contiene aire a 1 atm se reducirá mediante una purga a presión antes de cargar combustible en el tanque. Este último se carga con nitrógeno hasta una presión alta y después se ventila hasta que regresa a la presión atmosférica. El proceso de repite las veces necesarias para que la concentración de oxígeno descienda por debajo de 10 ppm (es decir, para que la fracción molar de O_2 sea menor a 10.0×10^{-6}). Suponga que la temperatura es 25°C al principio y al final de cada ciclo de carga.
- Si es posible, cuando calcule PVT en los incisos (b) y (c), emplee la gráfica general de compresibilidad para el tanque con carga completa y suponga que dicho tanque contiene nitrógeno puro.
- (a) Especule sobre la razón para purgar el tanque.
 - (b) Estime la presión manométrica (atm) a la cual debe cargarse el tanque si la purga se realizará en un ciclo de carga-ventilación. Después calcule la masa de nitrógeno (kg) utilizada en el proceso. (En esta parte, si no encuentra la condición del tanque en la gráfica de compresibilidad, suponga comportamiento de gas ideal y diga si el cálculo resultante de la presión es demasiado alto o bajo.)
 - (c) Suponga que se emplea nitrógeno a 700 kPa manométricos para la carga. Calcule el número de ciclos carga-ventilación necesarios y la masa total de nitrógeno usada.
 - (d) Emplee sus resultados para explicar por qué son preferibles los ciclos múltiples a presión más baja del gas que un ciclo único. Mencione una posible desventaja de los ciclos múltiples.

- 5.71. Una corriente de propano a temperatura promedio $T = 566^\circ\text{R}$ y presión absoluta $P = 6.8\text{ atm}$ fluye de una planta procesadora de hidrocarburos a la fábrica cercana de un cliente. El técnico de la planta procesadora mide en forma periódica la velocidad de flujo volumétrico de la corriente, $\dot{V}(\text{ft}^3/\text{h})$, y reporta el valor a la oficina de cobro. El propano se cobra al cliente como sigue:

$$C(\$/\text{h}) = 60.4 \frac{SP\dot{V}}{T}$$

donde $S(\$/\text{lb}_m)$ es el costo unitario del propano.

- (a) Derive la fórmula dada, suponiendo comportamiento de gas ideal.
- (b) Un día, una egresada reciente de ingeniería química que trabaja en la planta encuentra la fórmula que se utiliza para calcular la carga de la corriente de propano. Deduce de dónde vino dicha fórmula y usa la gráfica general de compresibilidad para derivar una fórmula mejor. ¿Qué resultado obtiene? Calcule el porcentaje en exceso o faltante en el cobro al cliente (diga cuál) al emplear la antigua fórmula.
- 5.72. En un proceso fabril se requieren cerca de 150 SCFM (pies cúbicos estándar por minuto) de nitrógeno. Como se muestra en el siguiente diagrama, el plano indica que es necesario hacer el suministro a la planta desde un tanque de nitrógeno líquido ($GE = 0.81$) a su punto de ebullición normal (-350°F) y 1 atm. El vapor de nitrógeno sale del tanque y se comprime y calienta para obtener las condiciones deseadas, 150°F y 600 psia.
- (a) Utilice las gráficas generales de compresibilidad para determinar la velocidad de flujo volumétrico del nitrógeno que suministra el calentador.
- (b) ¿Cuál sería el tamaño mínimo necesario del tanque para suministrar producto al sitio con una frecuencia no mayor de cada dos semanas?



- 5.73. Un cilindro de 150 litros de monóxido de carbono se almacena en una habitación de 30.7 m^3 . Cuando se entrega el tanque su presión manométrica indica 2500 psi. Sesenta horas después, el manómetro indica 2245 psi, lo cual indica que hay una fuga. La concentración molar del Valor Umbral Límite Máximo (TLV-C, por sus siglas en inglés) de CO —es decir la concentración considerada peligrosa para humanos incluso si la exposición es instantánea— es 200 ppm ($200 \times 10^{-6}\text{ mol CO/mol aire}$ de la habitación). La temperatura de la habitación es constante a 27°C .
- (a) Estime la velocidad promedio de fuga (mol CO/h). No suponga comportamiento ideal del gas en el cilindro.
- (b) Calcule $t_{\min}(\text{h})$, el tiempo mínimo de suministro en el cual la concentración promedio de CO en la habitación podría haber alcanzado el TLV-C. Explique por qué sería mayor el tiempo real para alcanzar esta concentración.
- (c) ¿Por qué podría ser desastroso entrar a la habitación en cualquier momento sin equipo personal de protección, inclusive en el tiempo $t < t_{\min}$? (Mencione por lo menos tres razones.)
- 5.74. Un gas consta de 20.0 mol% de CH_4 , 30.0% de C_2H_6 y 50.0% de C_2H_4 . Se comprimirán 10 kg de este gas hasta una presión de 200 bar a 90°C . Empleando la regla de Kay, estime el volumen final del gas.
- 5.75. Un cilindro de 30 litros se evacua y se llena con 5.00 kg de un gas que contiene 10.0 mol% de N_2O y el balance de N_2 . La temperatura del gas es 24°C . Use el diagrama de compresibilidad para resolver los siguientes problemas.
- (a) ¿Cuál es la presión manométrica (atm) del gas del cilindro después de llenar el tanque?
- (b) Se inicia un incendio en la planta donde está el cilindro y la válvula del mismo se rompe cuando la presión manométrica del gas es de 273 atm. ¿Cuál es la temperatura del gas ($^\circ\text{C}$) en el momento anterior a la ruptura?
- 5.76. El gas que se produce en una planta de gasificación de carbón consta de 60.0 mol% de CO y el balance de H_2 ; sale de la planta a 150°C y 2000 psia. El gas se expande a través de una turbina, y el gas de

salida de la turbina se alimenta a una caldera a 100°C y 1 atm a razón de 15,000 ft³/min. Calcule la velocidad de flujo de entrada a la turbina en ft³/min usando la regla de Kay. ¿Qué porcentaje de error se produciría al aplicar la ecuación de estado de los gases ideales en la entrada de la turbina?

- 5.77. Un cilindro de 30.0 litros de un gas que contiene 97.0 mol% de CO y 3.0% de CO₂ llega a la planta donde trabaja. Usted firma el recibo del mismo observando que el manómetro del tanque indica 2000 psi. Varios días después observa que el manómetro señala 1875 psi, lo cual significa que hay una fuga. La habitación donde está almacenado el cilindro tiene un volumen de 24.2 m³ y muy mala ventilación. Calcule el %molar máximo de CO en la habitación en el momento en que se descubre la fuga, suponiendo que el gas que sale se disemina de manera uniforme en toda la habitación, y la temperatura de la misma es constante, de 30°C. Use la regla de Kay cuando sea adecuado.
- 5.78. El metanol se produce haciendo reaccionar monóxido de carbono con hidrógeno a 644 K sobre un catalizador de ZnO-Cr₂O₃. Una mezcla de CO y H₂ en proporción de 2 mol H₂/mol CO se comprime y alimenta al lecho del catalizador a 644 K y 34.5 MPa absolutas. Se obtiene una conversión en un paso de 25%. El **espacio-velocidad**, o relación entre la velocidad de flujo volumétrico del gas alimentado y el volumen del lecho del catalizador, es (25,000 m³/h)/(1 m³ lecho del catalizador). Los gases producidos se hacen pasar por un condensador, donde se licua el metanol.
- (a) Desea diseñar un reactor que produzca 54.5 kmol CH₃OH/h. Estime la velocidad de flujo volumétrico que el compresor debe ser capaz de aportar en caso de que no se recirculen gases, y el volumen necesario del lecho del catalizador. (Utilice la regla de Kay para los cálculos de presión y volumen.)
- (b) Si (como se hace en la práctica) los gases que salen del condensador se recirculan al reactor, el compresor sólo debe suministrar alimentación fresca. ¿Qué velocidad de flujo volumétrico debe aportar suponiendo que el metanol producido se recupere por completo en el condensador? (En la práctica no se recupera; más aún, es necesario derivar una corriente de purga para evitar la acumulación de impurezas en el sistema.)
- 5.79. Una corriente de proceso que fluye a 35 kmol/h contiene 15 mol% de hidrógeno y el resto de 1-buteno. La presión de la corriente es 10.0 atm absolutas, la temperatura es 50°C y la velocidad es 150 m/min. Calcule el diámetro (en cm) de la tubería que transporta esta corriente, empleando la regla de Kay.
- 5.80. Una mezcla de gases que consta de 15.0 mol% de metano, 60.0% de etileno y 25.0% de etano se comprime hasta alcanzar 175 bar de presión a 90°C. Esta mezcla fluye por una línea de proceso en la cual la velocidad no debe ser mayor de 10 m/s. ¿Qué velocidad de flujo (kmol/min) de la mezcla se puede manejar con una tubería con diámetro interno de 2 cm?
- 5.81.¹⁸ Se diseña un sistema para almacenar acetonitrilo con seguridad a presiones y temperaturas altas. El acetonitrilo está contenido en un tanque de 0.2 ft³ que se mantiene a 4500 psia y 550°F. Este tanque está colocado dentro de un segundo tanque cuyo volumen, excluyendo el del primero, es 2 ft³. El segundo tanque está lleno de nitrógeno a 10.0 atm y 550°F. Emplee la gráfica de compresibilidad para estimar la presión final del sistema (atm) en caso de que el primer tanque se rompa y la temperatura final del sistema sea 550°F. La temperatura y la presión críticas del acetonitrilo son 548 K y 47.7 atm, respectivamente.
- 5.82. Un carbohidrato sólido (C_aH_bO_c) con gravedad específica de 1.59 se coloca en una cámara de combustión de 1.000 litros. Se hace vacío en la cámara y después se carga con oxígeno puro. Se lleva a cabo la combustión total del carbohidrato. Una muestra del gas producido se enfría para condensar toda el agua formada en la combustión y el gas restante se analiza por cromatografía. Se obtienen los datos siguientes:

Masa cargada de carbohidrato: 3.42 g

Condiciones de la cámara antes de la combustión: $T = 26.8^{\circ}\text{C}$, $P = 499.9 \text{ kPa}$

Condiciones de la cámara tras la combustión: $T = 483.4^{\circ}\text{C}$, $P = 1950.0 \text{ kPa}$

Análisis del gas producido: 38.7 mol% CO₂, 25.8% O₂, 35.5% H₂O

Suponga (i) que nada del carbohidrato se pierde cuando se hace el vacío en la cámara y (ii) que la presión de vapor del carbohidrato a 27°C es insignificante. No ignore el volumen del carbohidrato y tampoco suponga comportamiento de gas ideal.

¹⁸Este problema se adaptó de *Professional Engineering Examinations*, volumen 1, National Council of Engineering Examiners, p. 347.

- (a) Determine por lo menos dos fórmulas moleculares posibles para el carbohidrato (es decir, conjuntos de valores enteros de a , b y c) consistentes con los datos dados.
- (b) Si se determina en forma independiente que el peso molecular del carbohidrato está en el rango de 300 a 350, ¿cuál es su fórmula molecular?

5.83. La **temperatura adiabática de flama** de un combustible es aquella que se alcanza cuando el combustible se quema por completo en un recipiente aislado en su totalidad.

Suponga que realiza un experimento para determinar la temperatura adiabática de flama del ciclopentano. Coloca 10.0 mL de ciclopentano líquido en un recipiente de acero bien aislado con volumen de 11.2 L y lo somete a presión con aire para alcanzar una proporción estequiométrica entre el oxígeno y el ciclopentano. Luego enciende el combustible y planea registrar la temperatura final. El recipiente se encuentra equipado con un termopar y un manómetro.

- (a) Si la temperatura ambiente es 27°C y la presión barométrica 1.00 bar, ¿cuál será la lectura del calibrador de presión antes de la ignición?
- (b) Suponga que descubre, después de la combustión, que el termopar no funciona de manera adecuada. Emplee la lectura final del manómetro de 75.3 bar para estimar la temperatura adiabática de flama del ciclopentano. No suponga comportamiento de gas ideal.

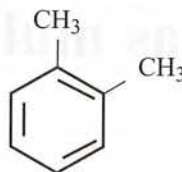
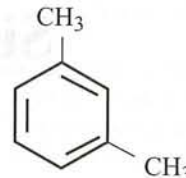
Sistemas multifásicos

La mayoría de los procesos químicos comerciales incluyen operaciones en las cuales se transfiere material de una fase (sólida, líquida o gaseosa) a otra. Estos procesos multifásicos incluyen todas las **operaciones de cambio de fase** de una sola especie, como congelación, fusión, evaporación y condensación, y la mayoría de los procesos de **separación y purificación** diseñados para separar componentes de mezclas. En general, las separaciones se llevan a cabo alimentando una mezcla de las especies A y B a un sistema bifásico en condiciones tales que la mayor parte de A permanece en su fase original y casi toda la de B se transfiere a una segunda fase. Luego, ambas fases pueden separarse por influencia de la gravedad —como cuando se separan gases y líquidos, o dos líquidos inmiscibles— o con ayuda de algún dispositivo, como un filtro o un desnatador.

Los siguientes son ejemplos de procesos de separación multifásica.

- **Preparación de una taza de café.** Se ponen en contacto agua líquida caliente y granos de café molidos sólidos. Los constituyentes solubles del café se transfieren de la fase sólida a la solución líquida (formando la bebida) y después los sólidos residuales (depósito) se filtran para separarlos. La operación de disolver un componente en fase sólida en un solvente líquido se denomina **lixiviación**.
- **Remoción de dióxido de azufre de una corriente de gas.** Cuando se quema un combustible que contiene azufre, el gas producido contiene dióxido de azufre. Si este gas se libera en forma directa a la atmósfera, el SO_2 se combina con el oxígeno atmosférico para formar trióxido de azufre. A su vez, el SO_3 reacciona con el vapor de agua de la atmósfera para dar ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual se precipita al final como *lluvia ácida*. Para evitar esto, el gas producto de la combustión se pone en contacto con una solución líquida en un proceso de **absorción** o **lavado**. El SO_2 se disuelve en el solvente y el gas limpio resultante se libera a la atmósfera.
- **Recuperación de metanol de una solución acuosa.** Es frecuente que el metanol (alcohol metílico), después de actuar como reactivo o solvente, salga del proceso como mezcla acuosa (combinado con agua). El metanol tiene una *presión de vapor* más alta que la del agua, lo cual implica que presenta mayor tendencia a evaporarse cuando se calienta la mezcla de ambas especies. El proceso de separación, llamado **destilación**, se basa en esta diferencia al evaporar de manera parcial una mezcla de líquidos para obtener un vapor rico en metanol y un líquido residual rico en agua. Las condensaciones y vaporizaciones parciales subsecuentes se pueden emplear para recuperar metanol casi puro. El metanol recuperado puede recircularse y volverse a usar, lo que permite un ahorro considerable en el costo de la materia prima.
- **Separación de hidrocarburos parafinicos y aromáticos.** Los hidrocarburos parafinicos líquidos (como pentano, hexano y heptano) y los hidrocarburos aromáticos líquidos (como benceno, tolueno y xileno) tienen características químicas distintas; por ejemplo, los compuestos parafinicos son casi inmiscibles con etilén glicol líquido, mientras que los aromáticos forman mezclas líquidas homogéneas con este alcohol. Por tanto, los parafinicos pueden separarse de los aromáticos combinando una mezcla de ellos con etilén glicol. Cuando ésta se deja reposar, los compuestos aromáticos se distribuyen entre la fase rica en parafina y la de glicol. Este proceso se denomina **extracción líquida**. Un mayor procesamiento permite separar a los aromáticos del glicol, recuperando este último para recircularlo y usarlo de nuevo en el proceso de extracción.

- **Separación de una mezcla isomérica.** El *para*-xileno, un constituyente de la síntesis de los poliésteres, debe separarse de sus dos isómeros, *orto* y *meta*-xileno.

*para*-xileno*orto*-xileno*meta*-xileno

Se han desarrollado dos operaciones comerciales alternas para realizar esta separación. En una de ellas, se pone en contacto una mezcla de los isómeros con un *tamiz molecular* que tiene poros lo bastante grandes para que el *para*-xileno lo atraviese, pero no así los isómeros *meta* y *orto*. Esta operación se denomina **adsorción**. En otro proceso, la diferencia en los puntos de congelación de los tres isómeros (el *para*-xileno se congela a 13.3°C , el *orto* a -25.2°C y el *meta* a -47.9°C) constituye la base de una operación de **crystalización**. La mezcla se deja enfriar hasta una temperatura a la cual cristaliza el isómero *para*, que puede entonces separarse por métodos físicos de los isómeros *orto* y *meta* líquidos restantes.

Cuando una especie se transfiere de una fase a otra, por lo general la velocidad de transferencia disminuye con el tiempo, hasta que la segunda fase se satura con dicha especie, y contiene el máximo posible de ésta en las condiciones prevalecientes del proceso. Cuando las concentraciones de las especies en cada fase dejan de cambiar con el tiempo, se dice que se ha alcanzado un **equilibrio de fases**. La eficacia de cualquiera de los procesos de separación descritos antes, depende de la manera en que las especies se distribuyen entre las fases en el equilibrio y de la velocidad a la cual el sistema alcanza el equilibrio partiendo de su estado inicial.

AUTOEVALUACIÓN Sugiera un método adecuado para lograr las separaciones siguientes:

1. Separar el petróleo crudo en compuestos volátiles de bajo peso molecular (naftas que se emplean para fabricar gasolina y productos químicos ligeros), compuestos de peso molecular intermedio (que se usan como aceites en calefacción) y compuestos no volátiles de alto peso molecular (utilizados como aceites lubricantes).
2. Extraer agua de un lodo acuoso de pulpa de madera blanqueada.
3. Obtener agua dulce a partir de agua de mar.
4. Separar NH_3 de una mezcla de N_2 , H_2 y NH_3 . El amoníaco es muy soluble en agua y además se condensa a -33.4°C .
5. Concentrar oxígeno para pacientes con afecciones respiratorias.

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Un gas contiene dos especies, A y B. Sugiera todos los métodos, convencionales y no convencionales, que se le ocurran para separar ambas especies. Indique en forma breve las condiciones necesarias para que cada método funcione. (Por ejemplo, encontrar una tercera sustancia, C, que reaccione con A formando un sólido, e introducirla a la mezcla. El producto A reaccionará formando un depósito sólido dejando a B en fase gaseosa.)

6.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras los términos *proceso de separación, destilación, absorción, lavado, extracción líquida, cristalización, adsorción y lixiviación*. (En qué consisten y cómo funcionan.)
- Dibujar un diagrama de fases (P contra T) para una sola especie y marcar las regiones (sólido, líquido, vapor, gas). Explicar las diferencias entre un vapor y un gas. Usar el diagrama de fases para definir: (a) la presión de vapor a una temperatura específica, (b) el punto de ebullición a una temperatura específica, (c) el punto de ebullición normal, (d) el punto de fusión a una presión específica, (e) el punto de sublimación a una presión específica, (f) el punto triple, y (h) las temperatura y presión críticas. Explicar cómo varían las temperaturas de los puntos de fusión y ebullición del agua con la presión y cómo varían P y T (aumentan, disminuyen o permanecen constantes) al seguir una trayectoria específica del diagrama.
- Estimar la presión de vapor de una sustancia pura a una temperatura específica o el punto de ebullición a una presión específica, usando (a) la ecuación de Antoine, (b) el diagrama de Cox, (c) la ecuación de Clausius-Clapeyron y las presiones de vapor conocidas a dos temperaturas específicas, o (d) la tabla B.3 para el agua.
- Distinguir entre variables intensivas y extensivas y dar ejemplos de cada una. Aplicar la regla de las fases de Gibbs para determinar el número de grados de libertad para un sistema multifásico de componentes múltiples en el equilibrio, e indicar el significado del valor calculado en términos de las variables intensivas del sistema. Especificar un conjunto factible de variables intensivas que permita calcular las variables intensivas restantes.
- Explicar, bajo el contexto de un sistema que contenga una sola especie condensable y gases no condensables, y en sus propias palabras, los términos *vapor saturado, vapor sobrecalentado, punto de rocío, grados de sobrecalentamiento y saturación relativa*. Explicar la siguiente declaración de un reporte del clima en términos comprensibles para un estudiante de primer año de ingeniería: “temperatura de 75°F, presión barométrica de 29.87 pulgadas de mercurio y en descenso, la humedad relativa es 50% y el punto de rocío 54°F”.
- Dados un sistema gas-líquido en equilibrio que contiene un solo componente condensable A, una correlación para $p_A^*(T)$ y dos variables cualesquiera y_A (fracción molar de A en la fase gaseosa), la temperatura y la presión total, calcular la tercera variable mediante la ley de Raoult.
- Dados una mezcla de un solo vapor condensable, A, y uno o más gases no condensables, una correlación para $p_A^*(T)$, y dos variables cualesquiera y_A (fracción molar de A), la temperatura, la presión total, el punto de rocío, los grados de sobrecalentamiento y la saturación relativa, molar, absoluta y el porcentaje de ésta (o la humedad si A es agua y el gas no condensable es aire), emplear la ley de Raoult para una sola especie condensable con el fin de calcular las variables restantes.
- Dibujar y marcar el diagrama de flujo, llevar a cabo el análisis de grados de libertad y realizar los cálculos necesarios para un sistema de proceso que incluya un solo componente condensable, un cambio de fase vapor-líquido y valores de las propiedades de las corrientes de alimentación o de producto especificadas o solicitadas (temperatura, presión, punto de rocío, saturación o humedad relativa, grados de sobrecalentamiento, etcétera).
- Explicar el significado del término *comportamiento ideal de la solución* aplicado a una mezcla líquida de especies volátiles. Escribir y explicar con claridad las fórmulas de la ley de Raoult y la ley de Henry, establecer las condiciones bajo las cuales es más probable que cada una de estas relaciones sea exacta, y aplicar la más adecuada para determinar cualquiera de las variables T , P , x_A o y_A (temperatura, presión y fracciones molares de A en las fases líquida o gaseosa) a partir de los valores dados de las otras tres.
- Explicar en sus propias palabras los términos *punto de burbuja, punto de ebullición y punto de rocío* de una mezcla de especies condensables y la diferencia entre *vaporización y ebullición*. Emplear la ley de Raoult para determinar: (a) la temperatura (o la presión) del punto de burbuja de una mezcla líquida de composición conocida a una presión específica (o temperatura dada) y la composición de la primera burbuja que se forma; (b) la temperatura (o presión) del punto de rocío de una mezcla de vapor de composición conocida a una presión específica (o temperatura da-

da) y la composición de la primera gota de líquido que se forma; (c) si una mezcla de cantidades (moles) y composición (fracciones molares de los componentes) conocidas a determinadas presión y temperatura es líquida, gaseosa o una mezcla gas-líquido y, en este último caso, las cantidades y composiciones de cada fase; y (d) la temperatura de punto de ebullición de una mezcla líquida de composición conocida a una presión total específica.

- Usar un diagrama de T_{xy} o P_{xy} para determinar las temperaturas y presiones de punto de burbuja y punto de rocío, las composiciones y cantidades relativas de cada fase en una mezcla bifásica, y los efectos, sobre los puntos de burbuja y de rocío, y las cantidades y composiciones de las fases, de variar la temperatura y la presión. Describir cómo se construyen los diagramas para las mezclas de componentes que siguen la ley de Raoult.
- Dibujar y marcar el diagrama de flujo, hacer el análisis de grados de libertad y realizar los cálculos necesarios para un sistema de proceso que incluye corrientes de líquido y gas en equilibrio y relaciones vapor-líquido en equilibrio para todos los componentes distribuidos.
- Explicar, en sus propias palabras, los términos *solubilidad* de un sólido en un líquido, *solución saturada* y *sal hidratada*. Dados los datos de solubilidad, determinar la temperatura de saturación de una solución de alimentación de composición dada y la cantidad de cristales sólidos que se forman al enfriar la solución a una temperatura específica por debajo del punto de saturación.
- Dada una solución líquida de un soluto no volátil, estimar el abatimiento de la presión de vapor del solvente, la elevación del punto de ebullición y la caída del punto de congelación, y ennumerar las suposiciones necesarias para que dichas estimaciones sean exactas.
- Explicar el término *coeficiente de distribución* (o *relación de partición*) para un soluto distribuido entre dos líquidos casi inmiscibles. Dadas las velocidades de flujo y las composiciones de la corriente de alimentación para un proceso de extracción líquida y los datos del coeficiente de distribución del soluto o un diagrama de fases triangular, calcular las velocidades de flujo y las composiciones de la corriente de producto.
- Explicar el término *isoterma de adsorción*. Dados los datos del equilibrio de adsorción o la expresión de una isoterma de adsorción, calcular la cantidad máxima de adsorbato que puede extraerse del gas con una cantidad específica de adsorbente o, de manera inversa, la cantidad mínima de adsorbente necesaria para retirar una cantidad específica de adsorbato.

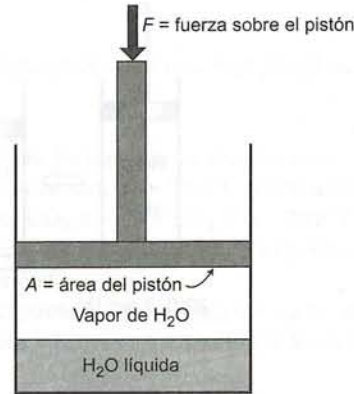
6.1 EQUILIBRIO DE FASES EN UN SISTEMA DE UN SOLO COMPONENTE

6.1a Diagramas de fase

En la mayoría de las temperaturas y presiones, una sustancia pura existe en equilibrio como sólido, líquido o gas; pero a ciertas temperaturas y presiones, es posible que coexistan dos y hasta tres fases de la misma sustancia. Por ejemplo, el agua pura es un gas a 130°C y 100 mm Hg, y es sólida a -40°C y 10 atm, pero a 100°C y 1 atm puede ser gas, líquido o una mezcla de ambos, y alrededor de 0.0098°C y 4.58 mm Hg puede ser sólido, gas, líquido o cualquier combinación de las tres fases.

El **diagrama de fases** de una sustancia pura es la gráfica de una variable del sistema contra otra, que muestra las condiciones en las cuales la sustancia existe como sólido, líquido o gas. El más común de estos diagramas presenta la presión en el eje vertical y la temperatura en el horizontal. Los límites entre las regiones de fase única representan las presiones y temperaturas a las cuales coexisten dos fases. La figura 6.1-1 muestra los diagramas de fase del agua y el dióxido de carbono.

Las implicaciones del diagrama de fases y su utilidad se ilustran mediante un experimento hipotético en el cual se coloca agua pura en un cilindro evacuado a prueba de fugas que cuenta con un pistón móvil, como se muestra en el siguiente diagrama. Se puede agregar o retirar calor del cilindro para ajustar la temperatura de la cámara al valor deseado, y la presión absoluta del contenido del cilindro [que es igual a $(F + W)/A$, donde W es el peso del pistón] puede ajustarse de manera similar haciendo variar la fuerza F sobre el pistón.



Suponga que el sistema se encuentra al principio a 20°C y la fuerza se fija a un valor tal que la presión del sistema es 3 mm Hg. Como indica el diagrama de fases, el agua sólo puede existir como vapor en estas condiciones, de modo que cualquier líquido que haya estado en la cámara al principio se evapora hasta que, al final, la cámara sólo contiene vapor de agua a 20°C y 3 mm Hg (punto A en la figura 6.1-1a).

Ahora suponga que la fuerza sobre el pistón se incrementa poco a poco, manteniendo constante la temperatura del sistema a 20°C , hasta que la presión del cilindro alcanza 760 mm Hg, y a partir de ese momento se agrega calor al sistema manteniendo constante la presión hasta llegar a 130°C . El estado del agua durante este proceso puede determinarse siguiendo la trayectoria $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ de la figura 6.1-1a. El diagrama de la siguiente página muestra las condiciones del sistema en diversas etapas del proceso.

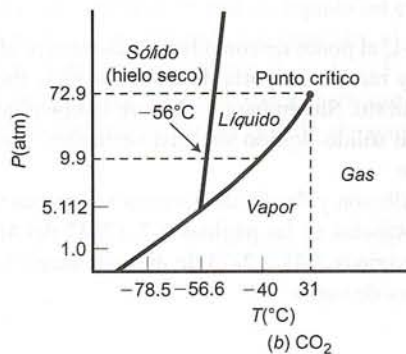
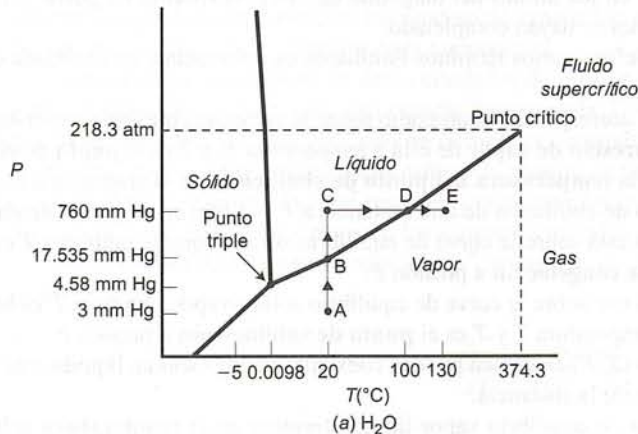
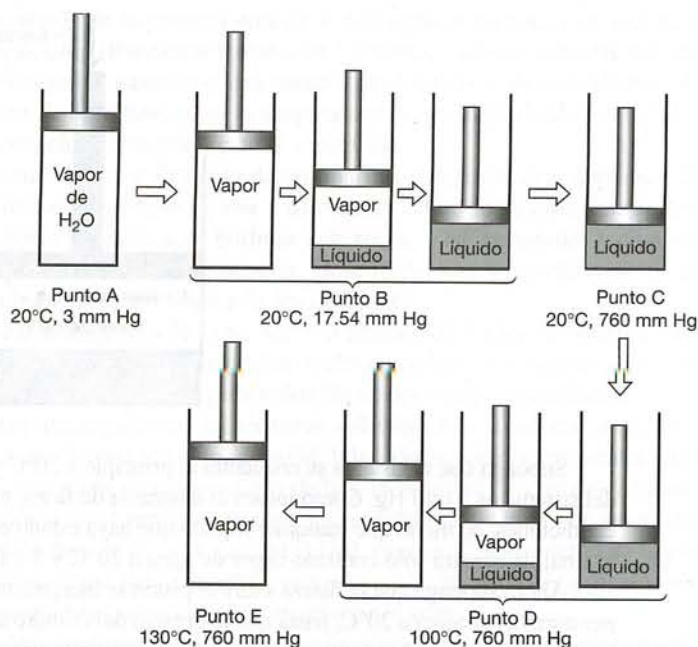


Figura 6.1-1 Diagramas de fase de H_2O y CO_2 (no están dibujados a escala).



Observe que las transiciones de fase —una condensación en el punto B y una evaporación en el punto D— tienen lugar en los límites del diagrama de fases; el sistema no puede salir de dichos límites hasta que las transiciones se hayan completado.

Es posible definir varios términos familiares en referencia a un diagrama de fases.

1. Si T y P corresponden a un punto sobre la curva de equilibrio vapor-líquido para una sustancia, P es la **presión de vapor** de ésta a temperatura T , y T es el **punto de ebullición** (de manera más precisa, la **temperatura del punto de ebullición**) de la sustancia a la presión P .
2. El punto de ebullición de una sustancia a $P = 1$ atm es su **punto de ebullición normal**.
3. Si (T, P) está sobre la curva de equilibrio sólido-líquido, entonces T es el **punto de fusión** o el **punto de congelación** a presión P .
4. Si (T, P) cae sobre la curva de equilibrio sólido-vapor, entonces P es la presión de vapor del sólido a temperatura T y T es el **punto de sublimación** a presión P .
5. El punto (T, P) en el cual pueden coexistir las fases sólida, líquida o de vapor, se denomina **punto triple** de la sustancia.
6. La curva de equilibrio vapor-líquido termina en la **temperatura crítica** y la **presión crítica** (T_c y P_c). Es imposible que coexistan dos fases distintas por encima y hacia la derecha del punto crítico.

Como se ve en la figura 6.1-1, el punto de congelación disminuye al aumentar la presión. (*Verifíquelo.*) Este comportamiento es muy raro; la mayoría de las sustancias, incluyendo el dióxido de carbono, presentan el comportamiento opuesto. Sin embargo, observe también que los cambios son muy ligeros; de hecho, las curvas de equilibrio sólido-líquido son casi verticales. Sus pendientes se exageraron en la figura 6.1-1 con fines ilustrativos.

Los puntos normales de ebullición y fusión de diversas sustancias se dan en la tabla B.1 del Apéndice B y los de muchas otras sustancias en las páginas 2-7 a 2-47 del *Manual de Perry*,¹ y las presiones de vapor están tabuladas en las páginas 2-48 a 2-75 de dicho manual. La sección 6.1b presenta algunas técnicas para estimar las presiones de vapor.

¹R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

AUTOEVALUACIÓN (Consulte la figura 6.1-1)

1. ¿Cuál es el punto de sublimación del H_2O a 3 mm Hg? ¿Cuál es la presión de vapor del hielo a $-5^\circ C$?
2. ¿Cuál es el punto triple del CO_2 ?
3. Describa lo que ocurre cuando se incrementa la presión del CO_2 puro de 1 atm a 9.9 atm a $-78.5^\circ C$ y luego se eleva la temperatura de $-78.5^\circ C$ a $0^\circ C$ a 9.9 atm.
4. ¿Cuál es la presión de vapor del CO_2 a $-78.5^\circ C$? ¿Y a $-40^\circ C$?
5. ¿Cuál es el punto de sublimación del CO_2 a 1 atm? ¿Y el punto de fusión a 9.9 atm? ¿El punto de ebullición a esta última presión?
6. Diga si el estado del agua en el punto E de la figura 6.1-1a depende de la trayectoria que se siga para modificar la temperatura y la presión del punto A hasta los valores del punto E.

6.1b Estimación de las presiones de vapor

La **volatilidad** de una especie es el grado al cual dicha especie tiende a pasar del estado líquido (o sólido) al de vapor. A una temperatura y presión dadas, hay una mayor probabilidad de que una sustancia muy volátil se encuentre como vapor que otra de baja volatilidad, la cual es posible que esté en fase condensada (líquido o sólido).

Los procesos de separación como la destilación se usan para separar las especies más volátiles de las menos volátiles mediante una vaporización parcial de mezclas líquidas. El vapor que se produce es rico en los componentes más volátiles de la alimentación, y el líquido residual es rico en los menos volátiles. *La presión de vapor de una especie es una medida de su volatilidad:* entre mayor es la presión de vapor a una temperatura dada, mayor es la volatilidad de la especie a dicha temperatura. Por lo tanto, los ingenieros que diseñan y analizan los procesos de separación necesitan conocer las presiones de vapor de las especies de proceso en función de la temperatura.

A menudo no se dispone de datos tabulados de presión de vapor a las temperaturas en cuestión, o quizá ni siquiera se tengan para una especie determinada. Una solución para esto es medir p^* a las temperaturas deseadas. Sin embargo, esto no siempre es conveniente, en particular cuando no se requiere un valor muy preciso. Otra alternativa es *estimar* la presión de vapor mediante una correlación empírica para $p^*(T)$. Reid, Prausnitz y Poling² resumen y comparan los métodos para determinar la presión de vapor, algunos de los cuales se describen en los siguientes párrafos.

La **ecuación de Clapeyron** relaciona p^* , la presión de vapor de una sustancia pura, con T , la temperatura absoluta:

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta \hat{H}_v}{T(\hat{V}_g - \hat{V}_l)} \quad (6.1-1)$$

donde T es la temperatura absoluta; $\hat{V}_g$ y $\hat{V}_l$ son los volúmenes molares específicos (volumen/mol) del gas (vapor) y del líquido, respectivamente; y $\Delta \hat{H}_v$ es el **calor latente de vaporización**, o la energía necesaria para vaporizar un mol de líquido (el cual se define con mayor precisión en el capítulo 8).

A menos que la presión sea muy alta, el volumen específico del líquido será insignificante en relación con el del vapor (es decir, $\hat{V}_g - \hat{V}_l \approx \hat{V}_g$). Suponiendo que éste sea el caso, aplique la ecuación de estado de los gases ideales al vapor (para sustituir $\hat{V}_g$ con RT/p^* en la ecuación 6.1-1) y reordene la ecuación resultante con ayuda del cálculo elemental. Se obtiene

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{R} \quad (6.1-2)$$

²R. C. Reid, J. H. Prausnitz, y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

(Convénzase de que la ecuación 6.1-2 es correcta trabajando en forma inversa para derivar la ecuación 6.1-1.)

Si la presión de vapor de una sustancia se mide a diversas temperaturas y se grafica $\ln p^*$ contra $1/T$ (o p^* contra $1/T$ sobre ejes semilogarítmicos), entonces, de la ecuación 6.1-2, la pendiente de la curva resultante a la temperatura dada es igual a $-\Delta\hat{H}_v/R$. Éste es el método que se emplea con mayor frecuencia para determinar los calores de vaporización de manera experimental.

Ahora suponga que el calor de vaporización de una sustancia es independiente (o casi) de la temperatura en el rango de ésta para el cual se conocen las presiones de vapor. Entonces, es posible integrar la ecuación 6.1-2 para obtener la **ecuación de Clausius-Clapeyron**.

$$\ln p^* = -\frac{\Delta\hat{H}_v}{RT} + B \quad (6.1-3)$$

donde B es una constante que varía de una a otra sustancia. Según esta ecuación, la gráfica de $\ln p^*$ contra $1/T$ (o una gráfica semilogarítmica de p^* contra $1/T$) debe ser una línea recta con pendiente $-\Delta\hat{H}_v/R$ e intersección B .

Si conoce $\Delta\hat{H}_v$ y p^* a una temperatura dada T_0 , puede despejar B de la ecuación de Clausius-Clapeyron y emplear entonces esta ecuación para estimar p^* a cualquier temperatura cercana a T_0 . Si tiene datos de p^* contra T , puede graficar $\ln p^*$ contra $1/T$ y determinar $\Delta\hat{H}_v/R$ y B en forma gráfica o por el método de los mínimos cuadrados (vea Apéndice A.1).

EJEMPLO 6.1-1

Estimación de la presión de vapor usando la ecuación de Clausius-Clapeyron

La presión de vapor del benceno se mide a dos temperaturas, con los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} T_1 &= 7.6^\circ\text{C}, & p_1^* &= 40 \text{ mm Hg} \\ T_2 &= 15.4^\circ\text{C}, & p_2^* &= 60 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Calcule el calor latente de vaporización y el parámetro B de la ecuación de Clausius-Clapeyron, y después estime p^* a 42.2°C con esta ecuación.

SOLUCIÓN

p^* (mm Hg)	$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$
40	7.6	280.8
60	15.4	288.6

La pendiente de la línea que pasa por los dos datos puntuales en la gráfica de $\ln p^*$ contra $1/T$ es

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta\hat{H}_v}{R} &= \frac{\ln(p_2^*/p_1^*)}{[(1/T_2) - (1/T_1)]} = \frac{T_1 T_2 \ln(p_2^*/p_1^*)}{(T_1 - T_2)} \\ &= \frac{(280.8 \text{ K})(288.6 \text{ K}) \ln(60 \text{ mm Hg}/40 \text{ mm Hg})}{(280.8 - 288.6) \text{ K}} = -4213 \text{ K} \end{aligned}$$

La intersección B se obtiene de la ecuación 6.1-3 como

$$\begin{aligned} B &= \ln p_1^* + \frac{\Delta\hat{H}_v}{RT_1} \\ &= \ln 40 + (4213/280.8) = 18.69 \end{aligned}$$

Por tanto, la ecuación de Clausius-Clapeyron es

$$\ln p^* = -\frac{4213 \text{ K}}{T(\text{K})} + 18.69 \quad p^* \text{ en mm Hg}$$

Verificación: $T = 15.4^{\circ}\text{C} \Rightarrow 288.6 \text{ K}$

$$\ln p^* = -\frac{4213}{288.6} + 18.69 = 4.093$$



$$p^* = \exp(4.093) = 60 \text{ mm Hg} \checkmark$$

Por último, a $T = 42.2^{\circ}\text{C} = 315.4 \text{ K}$

$$\ln p^* = -\frac{4213}{315.4} + 18.69 = 5.334$$



$$p^* = \exp(5.334) = \boxed{207 \text{ mm Hg}}$$

La página 2-61 del *Manual de Perry* da la presión de vapor del benceno a 42.2°C como 200 mm Hg, de modo que al usar la ecuación de Clausius-Clapeyron se produce un error de estimación de casi 3.5%.

El calor de vaporización del benceno $\Delta \hat{H}_v$ puede calcularse por la pendiente de la gráfica de Clausius-Clapeyron ($-\Delta \hat{H}_v / R$) como

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_v &= (\Delta \hat{H}_v / R)(R) \\ &= \frac{4213 \text{ K}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} = \boxed{35,030 \text{ J/mol}} \end{aligned}$$

(El valor verdadero se acerca a 31,000 J/mol.)

Los ingenieros químicos con frecuencia tienen la necesidad de conocer la presión de vapor de una especie a una temperatura dada. Hay tablas para p^* a diferentes temperaturas para muchas especies, pero es difícil interpolar entre los valores tabulados, ya que p^* varía en forma drástica con T . Las gráficas de p^* contra T para distintas especies no serían de particular utilidad, pues se requerirían muchos datos puntuales muy cercanos entre sí para generar cada gráfica y la curvatura de las gráficas dificultaría mostrar los datos en conjunto de muchas especies distintas.

Por fortuna, aunque la dependencia de la presión de vapor respecto a la temperatura puede ser muy poco lineal, el logaritmo de p^* varía con T casi del mismo modo para gran número de especies. En consecuencia, una gráfica logarítmica de la presión de vapor de una especie a una temperatura dada contra la presión de vapor de una especie de referencia a la misma temperatura tiende a ser lineal. Esta observación da lugar a la **gráfica de una sustancia de referencia a temperaturas iguales**. Si tiene los valores de p^* para una especie a dos o más temperaturas, puede consultar las presiones de vapor de una sustancia de referencia (en general agua) a la misma temperatura y graficar $p^*(T)$ contra $p_{\text{ref}}^*(T)$ sobre ejes logarítmicos. De esta manera, puede dibujar una línea recta a través de los puntos graficados y luego usar, con bastante exactitud, la gráfica para estimar p^* a cualquier temperatura a partir del valor conocido de p_{ref}^* a la misma temperatura, como se muestra en la figura 6.1-2.

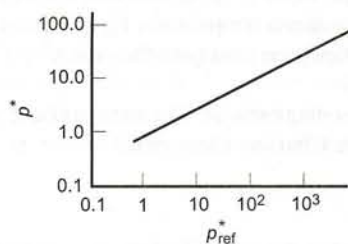


Figura 6.1-2 Gráfica de la sustancia de referencia para la correlación de la presión de vapor.

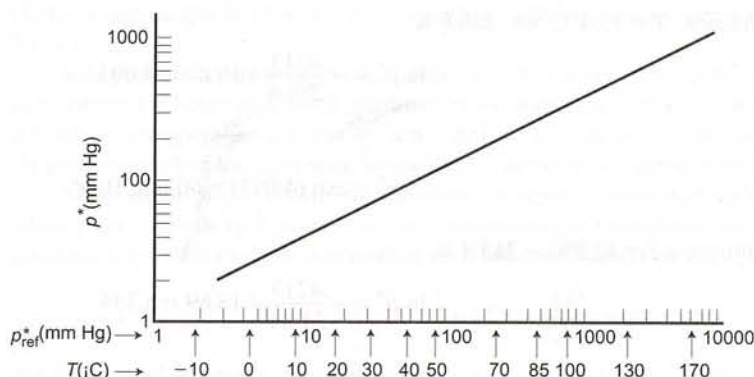


Figura 6.1-3 Gráfica de la sustancia de referencia: escala de temperaturas para el agua en la abscisa.

Casi siempre se da un paso adicional para construir las gráficas de ese tipo. Su uso normal consiste en determinar p^* para una T dada; p_{ref}^* es sólo una cantidad intermedia que se emplea para relacionar estas variables. Puede evitar la necesidad de buscar p_{ref}^* para cada temperatura dada si presenta los valores de $T(p_{\text{ref}}^*)$ sobre una segunda escala de abscisas (vea la figura 6.1-3). Ahora, para encontrar $p^*(T)$ sólo necesita encontrar T sobre la nueva escala de abscisas; el valor de $p_{\text{ref}}^*(T)$ estará en el mismo valor de la abscisa y la curva de p^* contra p_{ref}^* podrá usarse para determinar $p^*(T)$.

Observe, sin embargo, que ya no se requiere la escala p_{ref}^* , ya que una vez que encuentre T sobre la abscisa puede consultar directamente la curva. Por tanto, es posible omitir la escala p_{ref}^* dejando lo que se denomina un **diagrama de Cox** ($\log p^*$ en la ordenada y la escala de temperaturas en la abscisa, como se ve en la figura 6.1-3). Puede comprar un papel especial para estas gráficas —llamado en ocasiones **papel de presión de vapor**— que presenta estos ejes como coordenadas. La figura 6.1-4 muestra los diagramas de Cox de diversas sustancias.

También es posible obtener correlaciones lineales mediante **gráficas de Dühring**, que son gráficas de la temperatura a la cual una sustancia tiene determinada presión de vapor, contra la temperatura a la cual una sustancia de referencia tiene esa misma presión de vapor. Los principios de preparación y uso de estas gráficas son idénticos a los del diagrama de Cox.

Una expresión empírica bastante simple que correlaciona muy bien los datos de presión de vapor y temperatura, es la **ecuación de Antoine**.

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.1-4)$$

La tabla B.4 da los valores de A , B y C para diversos compuestos. Observe las unidades de p^* y T (mm Hg y $^{\circ}\text{C}$ para las constantes de la tabla B.4) y la base logarítmica (10 en el caso de la ecuación 6.1-4 y la tabla B.4). Cuando se obtienen parámetros de fuentes múltiples es necesario tener mayor cuidado en relación con las unidades empleadas.

AUTOEVALUACIÓN

1. Necesita saber la presión de vapor del n -hexano a 87°C . Mencione dos métodos que le permitan estimar esta cantidad usando el material disponible.
2. Suponga que le indican la presión de vapor p^* de una sustancia a tres temperaturas cercanas, T_1 , T_2 y T_3 , y desea determinar p^* a una cuarta temperatura T_4 , que está muy lejana de las otras tres. Emplee la ecuación de Clausius-Clapeyron para correlacionar p^* y T . ¿Cómo graficaría y extrapolaría los datos para obtener T_4 ?
3. ¿Por qué sería preferible utilizar un diagrama de Cox para graficar y extrapolar los datos de la pregunta 2 en vez de la ecuación de Clausius-Clapeyron?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Dé todas las razones que se le ocurran, aunque parezcan ilógicas, para averiguar la presión de vapor de una sustancia a una temperatura dada. (*Ejemplo*: desea saber si puede dejar la sustancia toda la noche en un matraz destapado sin que se evapore la mayor parte.)

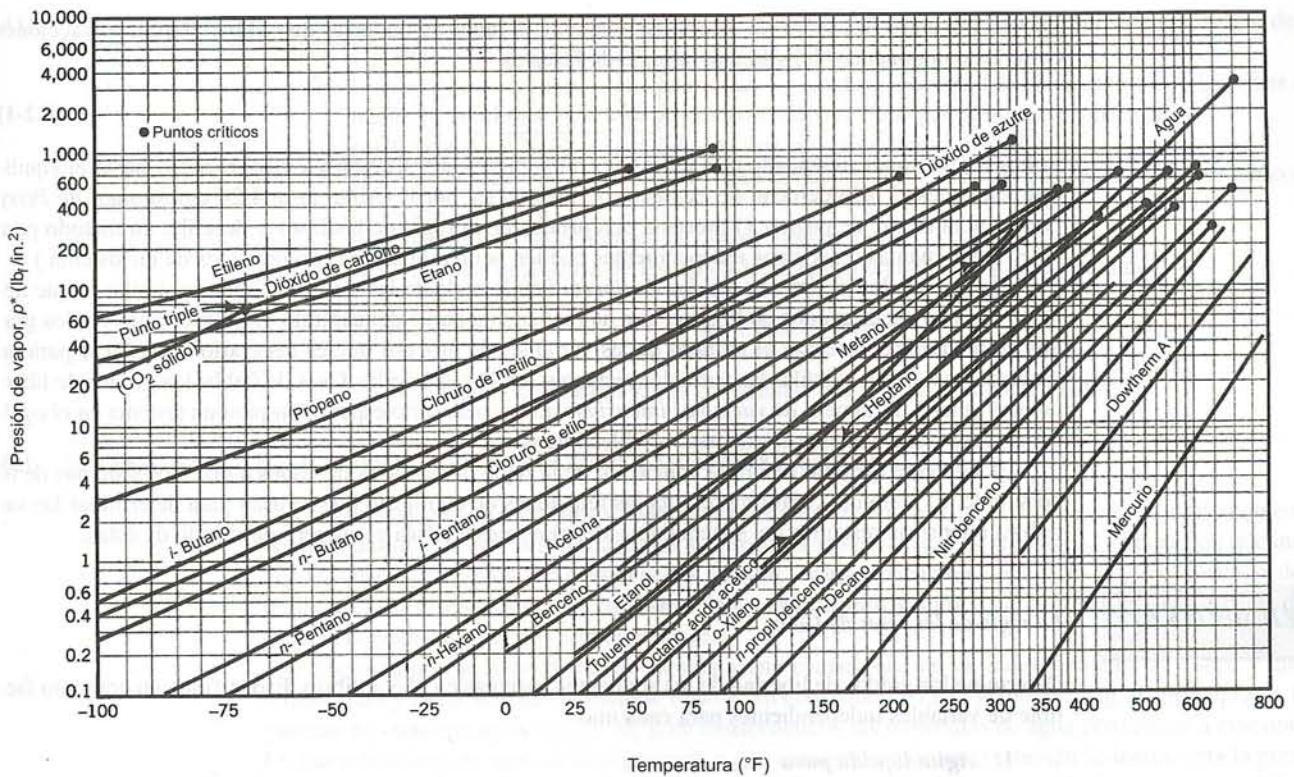


Figura 6.1-4 Diagrama de Cox de las gráficas de presión de vapor. (Tomado de A. S. Foust *et al.*, *Principles of Unit Operations*, Wiley, Nueva York, p. 550.)

6.2 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

Cuando se ponen en contacto dos fases, casi siempre se realiza una redistribución de los componentes de cada fase —las especies se evaporan, condensan, disuelven o precipitan hasta alcanzar un estado de equilibrio en el cual las temperaturas y presiones de ambas fases son las mismas y la composición de cada una de ellas ya no cambia con el tiempo.

Suponga que tiene un recipiente cerrado donde hay tres componentes A, B y C distribuidos entre las fases líquida y gaseosa, y desea describir este sistema a otra persona con suficiente detalle para que pueda duplicarlo con exactitud. Especificar las temperatura y presión del sistema, las masas de cada fase y dos fracciones másicas o molares para cada fase sería más que suficiente; sin embargo, no todas estas variables son independientes —una vez que algunas se especifican, la naturaleza establece otras y, en ciertos casos, pueden calcularse a partir de las propiedades físicas de los componentes del sistema.

Las variables que describen las condiciones de un sistema de procesos se dividen en dos categorías: **variables extensivas**, que dependen del tamaño del sistema, y **variables intensivas**, que no dependen de él. La masa y el volumen son ejemplos de variables extensivas; mientras que entre las intensivas están la temperatura, presión, densidad y volumen específico, y las fracciones másica y molar de los componentes individuales del sistema en cada fase.

El número de variables intensivas que es posible especificar de manera independiente para un sistema en equilibrio se denomina **grados de libertad** del sistema. Sean

Π = número de fases de un sistema en el equilibrio

c = número de especies químicas

GL = grados de libertad

La relación entre GL , Π y c se determina mediante la **regla de las fases de Gibbs**. Si no hay reacciones entre los componentes del sistema, la regla de fases es

$$GL = 2 + c - \Pi \quad (6.2-1)$$

Si hay r reacciones independientes entre los componentes del sistema y éstas proceden hasta el equilibrio, entonces el lado derecho de esta ecuación se reduce por r . (Nota: la p. 4-24 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) presenta una prueba de la regla de las fases y describe un método para determinar cuántas reacciones independientes pueden ocurrir entre los componentes de un sistema.)

El significado del término *grados de libertad* en la regla de las fases de Gibbs es similar al que tiene en los análisis de grados de libertad que ha realizado a partir del capítulo 4. En esos análisis, los grados de libertad representan el número de las variables de proceso que es necesario especificar para un sistema, y así poder calcular las variables restantes. En la regla de las fases de Gibbs los grados de libertad son iguales al número de *variables intensivas* que es necesario especificar para un sistema *en el equilibrio*, para poder calcular las demás variables intensivas.

El siguiente ejemplo ilustra la aplicación de la regla de las fases de Gibbs a diversos sistemas de tipo simple. El resto del capítulo presenta las relaciones de equilibrio que se usan para determinar las variables intensivas restantes del sistema, una vez que se especifica el número permitido de éstas.

EJEMPLO 6.2-1

La regla de las fases de Gibbs

Determine los grados de libertad de los siguientes sistemas en el equilibrio. Especifique un conjunto factible de variables independientes para cada uno.

1. Agua líquida pura

Una fase ($\Pi = 1$), un componente ($c = 1$)

$$\Downarrow$$

$$GL = 2 + 1 - 1 = 2$$

Es necesario especificar dos variables intensivas para fijar el estado del sistema; por ejemplo, T y P . Una vez que se especifican las variables, pueden determinarse otras variables intensivas, como densidad y viscosidad.

2. Una mezcla de agua como líquido, sólido y vapor

Tres fases ($\Pi = 3$), un componente ($c = 1$)

$$\Downarrow$$

$$GL = 2 + 1 - 3 = 0$$

No se puede especificar más información sobre el sistema y todas las variables intensivas son fijas. Observe, en la figura 6.1-1a, que tres fases coexisten en equilibrio a las mismas temperatura y presión.

3. Una mezcla vapor-líquido de acetona y metiletilcetona (MEK)

Dos fases ($\Pi = 2$), dos componentes ($c = 2$)

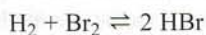
$$\Downarrow$$

$$GL = 2 + 2 - 2 = 2$$

Se debe especificar dos variables para fijar el estado del sistema. Por ejemplo, al fijar T y P se fijan las fracciones molares de acetona y MEK en las fases de vapor y líquida. Por otra parte, es posible especificar la fracción molar de acetona en el vapor y T , y entonces se fijan los valores de P y la fracción molar de acetona en el líquido.

AUTOEVALUACIÓN

1. Defina y dé ejemplos de variables extensivas e intensivas. Defina los “grados de libertad de un sistema”. ¿Cuál es la regla de las fases de Gibbs?
2. Use la regla de las fases para determinar los grados de libertad de cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio, y señale un conjunto de variables que pueden especificarse.
 - (a) Cristales de NaCl suspendidos en una solución acuosa de NaCl.
 - (b) Aire húmedo en equilibrio con agua condensada (el aire seco puede considerarse como una especie).
 - (c) Una mezcla vapor-líquido de cuatro hidrocarburos.
 - (d) Una mezcla gaseosa de H_2 , Br_2 y HBr , considerando que la reacción única



alcanzó el equilibrio. (Vea el comentario después de la ecuación 6.2-1.)

6.3 SISTEMAS GAS-LÍQUIDO: UN COMPONENTE CONDENSABLE

Los sistemas que contienen varios componentes, de los cuales sólo uno puede existir como líquido en las condiciones de proceso, son comunes en los procesos industriales. Los procesos de separación que incluyen sistemas como éstos son **evaporación**, **secado** y **humidificación** —en todos hay transferencia de líquido hacia la fase gaseosa— y **condensación** y **deshumidificación**, que implican la transferencia de la especie condensable del gas a la fase líquida.

Suponga que se introduce agua líquida a una cámara que en un inicio contiene aire seco y que la temperatura y la presión del sistema se mantienen constantes a 75°C y 760 mm Hg. Al principio, la fase gaseosa no contiene agua ($p_{H_2O} = 0$) y, en consecuencia, las moléculas de agua comienzan a evaporarse. La fracción molar de agua en fase gaseosa, y_{H_2O} , aumenta, y por tanto también se incrementa la presión parcial del agua, $p_{H_2O} = y_{H_2O}P$. Al final, sin embargo, la cantidad de agua en la fase gaseosa es tal, que la velocidad a la cual las moléculas de agua entran a la fase gaseosa se aproxima a cero, y en adelante ya no se producen cambios en la cantidad o composición de ninguna de las fases. Se dice entonces que la fase gaseosa está **saturada** con agua —contiene toda el agua posible a las temperatura y presión del sistema— y el agua en la fase gaseosa se denomina **vapor saturado**.

Apliquemos la regla de las fases de Gibbs a este sistema en equilibrio. Como hay dos fases y dos componentes,

$$GL = 2 + c - \Pi = 2$$

De aquí que sólo se pueden especificar dos de las tres variables intensivas, T , P y y_{H_2O} , y que debe existir alguna relación que determine en forma única el valor de la tercera variable una vez que se especifican las dos primeras.³

Una ley que describa el comportamiento de los sistemas gas-líquido bajo un amplio rango de condiciones proporciona la relación deseada. Si un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor saturado, cuya fracción molar es y_i (mol vapor/moles totales de gas) y este vapor es la única especie que se condensaría si se redujera un poco la temperatura, entonces la presión parcial del vapor en el gas es igual a la presión de vapor del componente puro $p_i^*(T)$ a la temperatura del sistema.

$$\text{Ley de Raoult, una especie condensable:} \quad p_i = y_i P = p_i^*(T) \quad (6.3-1)$$

La ecuación 6.3-1 es un caso limitante de la **ley de Raoult**, la cual se presentará dentro de un contexto más general en la sección 6.4. Es la relación fundamental que se emplea en el análisis de los sistemas gas-líquido en equilibrio que contienen un componente condensable. Estos sistemas generan una gran va-

³Se podría argumentar que al fijar en cero la fracción molar de aire en el agua líquida, se utiliza un grado de libertad. De hecho, no estamos fijando un valor preciso de esta variable; lo único que decimos es que la fracción molar de aire en el agua líquida se aproxima a cero, y el valor es tan pequeño que no afecta el comportamiento de la fase líquida ni los balances de masa del sistema.

riedad de problemas, pero casi todos requieren del conocimiento de dos de las variables y_i , P o T y de la determinación de la tercera aplicando la ecuación 6.3-1.

EJEMPLO 6.3-1

Composición de un sistema gas-vapor saturado

El aire y el agua líquida se encuentran en equilibrio en una cámara cerrada a 75°C y 760 mm Hg. Calcule la composición molar de la fase gaseosa.

SOLUCIÓN

Como el gas y el líquido están en equilibrio, el aire debe estar saturado con vapor de agua (de lo contrario, se evaporaría más agua) de modo que es posible aplicar la ley de Raoult:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C})/P$$

De la tabla B.3 del Apéndice B, $p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C}) = 289 \text{ mm Hg}$. En consecuencia,

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{289 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.380 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

$$y_{\text{aire seco}} = 1 - y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.620 \frac{\text{mol aire seco}}{\text{mol}}$$

A continuación se resumen varios puntos importantes relacionados con el comportamiento de los sistemas gas-líquido y diversos términos utilizados para describir el estado de dichos sistemas.

1. Un gas en equilibrio con un líquido debe estar saturado con los componentes volátiles del líquido.
2. La presión parcial de un vapor en equilibrio en una mezcla gaseosa que contiene un solo componente condensable no puede exceder la presión de vapor del componente puro a la temperatura del sistema. Si $p_i = p_i^*$, el vapor está saturado; cualquier intento de incrementar p_i —agregando más vapor a la fase gaseosa o aumentando la presión total a temperatura constante— debe conducir, por el contrario, a la condensación.
3. Un vapor presente en un gas en cantidad menor a la de saturación, se denomina **vapor sobrecalentado**. Para dicho vapor,

$$p_i = y_i P < p_i^*(T) \quad (6.3-2)$$

Como sólo el vapor saturado puede condensarse (¿por qué?), para alcanzar la condensación en un sistema que contenga un vapor sobrecalentado, es necesario modificar una o más variables de la ecuación 6.3-2, de modo que esta desigualdad se transforme en la igualdad de la ley de Raoult. Esto puede hacerse de varias maneras, como aumentando la presión a temperatura constante (el lado izquierdo aumenta y el derecho permanece constante), o reduciendo la temperatura a presión constante (el lado izquierdo permanece constante y el derecho disminuye).

4. Si un gas que contiene un vapor sobrecalentado se enfría a presión constante, la temperatura a la cual se satura el vapor se denomina **punto de rocío** del gas. Por la ley de Raoult (ecuación 6.3-1),

$$p_i = y_i P = p_i^*(T_{\text{pr}}) \quad (6.3-3)$$

La diferencia entre la temperatura y el punto de rocío de un gas se llama **grados de sobrecalentamiento** del gas. Si se conocen dos cantidades cualesquiera de y_i , P y T_{pr} (o, de manera equivalente, la temperatura del gas y los grados de sobrecalentamiento), es posible determinar la tercera a partir de la ecuación 6.3-3 y una tabla, gráfica o ecuación que relacione p_i^* con T .

EJEMPLO 6.3-2**Balances de materia en torno a un condensador**

Una corriente de aire a 100°C y 5260 mm Hg contiene 10.0% de agua por volumen.

1. Calcule el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento del aire.
2. Calcule el porcentaje del vapor que se condensa y la composición final de la fase gaseosa si el aire se enfría hasta 80°C a presión constante.
3. Calcule el porcentaje de condensación y la composición final de la fase gaseosa si, en vez de enfriar el aire, se comprime isotérmicamente hasta 8500 mm Hg.
4. Suponga que se realiza el proceso de la parte 2, se analiza el gas producido, y la fracción molar de agua difiere de manera considerable respecto al valor calculado. ¿Cuál podría ser la causa de la diferencia entre los valores calculados y medidos? (Mencione varias posibilidades.)

SOLUCIÓN

1. $p_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}}P = (0.100)(5260 \text{ mm Hg}) = 526 \text{ mm Hg}$
 $p_{\text{H}_2\text{O}}(100^\circ\text{C}) = 760 \text{ mm Hg} > p_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow$ el vapor está sobrecalentado (vea la desigualdad 6.3-2)

Por la ecuación 6.3-3

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{pr}}) = 526 \text{ mm Hg}$$

↓ Tabla B.3

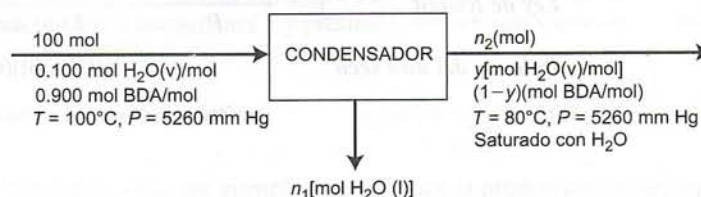
$$T_{\text{pr}} = 90^\circ\text{C}$$

y el aire tiene $100^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$ de sobrecalentamiento

2. Dado que el aire se satura a 90°C, el enfriamiento adicional debe conducir a la condensación. Como los productos son agua líquida en equilibrio con una fase gaseosa, el vapor de agua en el gas debe permanecer saturado.

En el siguiente diagrama de flujo, las siglas BDA (*Bone-dry air*) significan **aire 100% seco**, un término que se emplea para designar al componente libre de agua de una mezcla de aire-vapor de agua.

Base: 100 mol de gas de alimentación



Hagamos primero un análisis de grados de libertad. Tres variables desconocidas aparecen en el diagrama: n_1 , n_2 y y . Dado que nada más participan dos especies en el proceso, sólo es posible escribir dos balances de materia independientes; en consecuencia hace falta una ecuación. Si no observáramos que el gas en la salida del condensador está saturado con agua, sería imposible resolver el problema; sin embargo, la condición de saturación aporta la tercera ecuación requerida, la ley de Raoult.

Puede obtener la solución como sigue: aplique la ley de Raoult en la salida para determinar y , la fracción molar de agua en el gas de salida; luego utilice un balance del aire seco para determinar n_2 , y un balance molar total o del agua para determinar la incógnita final, n_1 .

Ley de Raoult en la salida

$$yP = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T)$$

$$y = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(80^\circ\text{C})}{P} = \frac{355 \text{ mm Hg}}{5260 \text{ mm Hg}} = 0.0675 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

corrientes de producto se separaron y recalentaron antes de salir). (d) La ley de Raoult no se aplica (ésta no es una explicación probable para el sistema aire-agua en las condiciones dadas).

El mecanismo de evaporación de un líquido depende de los valores relativos de la presión de vapor del líquido y la presión total del sistema. Si la evaporación tiene lugar a una temperatura tal que $p^* < P$, el proceso incluye la transferencia de moléculas desde la superficie del líquido al gas que está sobre dicha superficie, mientras que si $p^* = P$, se forman burbujas de vapor en todo el líquido, pero sobre todo en las paredes del recipiente caliente: es decir, el líquido *hierve*. La temperatura a la cual $p^* = P$ es el **punto de ebullición** del líquido a una presión dada.

AUTOEVALUACIÓN

1. Si el vapor de agua está en equilibrio con agua líquida, ¿debe estar saturado el vapor? ¿Puede estar saturado un vapor si no hay líquido en el sistema?
2. La presión de vapor de la acetona a 22.7°C es 200 mm Hg. Se mantiene acetona líquida en un matraz cerrado a 22.7°C y el gas encima del líquido contiene aire y vapor de acetona a una presión de 960 mm Hg. Diga cuál es (a) la presión parcial de la acetona en el gas, (b) la presión parcial de N_2 , y (c) la fracción molar de la acetona en el gas. ¿Qué suposición hizo para responder a la pregunta anterior? ¿Cómo determinaría el punto de ebullición de la acetona, suponiendo una presión total constante de 960 mm Hg?
3. Suponga que tiene una curva de $p^*_{H_2O}$ contra T , y le indican la temperatura y la presión (T_0 y P_0) de una mezcla de agua y gases no condensables.
 - a. Defina el punto de rocío del gas y diga si el vapor se saturaría o sobrecalentaría si $T_0 > T_{pr}$. ¿Y si $T_0 = T_{pr}$?
 - b. Si le dicen que el gas está saturado, ¿cómo calcularía la fracción molar del agua en él? ¿Qué ocurriría con el vapor si (i) calentara el gas isobáricamente (a presión constante), (ii) lo enfriara a presión constante, (iii) lo comprimiera isotérmicamente (a temperatura constante), y (iv) lo expandiera a temperatura constante?
 - c. Si le dan la fracción molar de agua en el gas, ¿cómo calcularía el punto de rocío del gas?
 - d. Si le indican los grados de sobrecalentamiento del gas, ¿cómo calcularía la fracción molar de agua en éste?

Es común usar varias cantidades además de las que se presentan en la sección anterior para describir el estado y la composición de un gas que contiene un solo vapor condensable. En las definiciones que se dan a continuación, el término "saturación" se refiere a cualquier combinación gas-vapor, mientras que el término "humedad" se refiere de manera específica a un sistema de aire-agua.

Suponga que un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor cuya presión parcial es p_i y cuya presión de vapor es $p_i^*(T)$.

Saturación relativa (humedad relativa)
$$s_r(h_r) = \frac{p_i}{p_i^*(T)} \times 100\% \quad (6.3-4)$$

Una humedad relativa de 40%, por ejemplo, significa que la presión parcial de vapor de agua es igual a 40% de la presión de vapor del agua a la temperatura del sistema.

Saturación molar (humedad molar)

$$s_m(h_m) = \frac{p_i}{P - p_i} = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de aire seco libre de vapor}} \quad (6.3-5)$$

(¿Puede probar la segunda igualdad?)

Saturación absoluta (humedad absoluta)

$$s_a(h_a) = \frac{p_i M_i}{(P - p_i) M_{\text{seco}}} = \frac{\text{masa de vapor}}{\text{masa de aire seco}} \quad (6.3-6)$$

donde M_i es el peso molecular del vapor y M_{seco} es el peso molecular promedio del gas seco (sin vapor).

Porcentaje de saturación (porcentaje de humedad)

$$s_p(h_p) = \frac{s_m}{s_m^*} \times 100\% = \frac{p_i(P - p_i^*)}{p_i^*(P - p_i^*)} \times 100 \quad (6.3-7)$$

Si le dan cualquiera de estas cantidades para un gas a temperatura y presión dadas, puede resolver la ecuación definitoria para calcular la presión parcial o fracción molar de vapor en el gas; a partir de esto, puede usar las fórmulas que se dan antes para calcular el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento.

AUTOEVALUACIÓN La presión de vapor del estireno es 100 mm Hg a 82°C y 200 mm Hg a 100°C. Un gas que tiene 10 mol% de estireno y 90 mol% de no condensables está en un tanque a 100°C y 1000 mm Hg. Calcule:

1. El punto de rocío del gas.
2. La saturación relativa.
3. La saturación molal y el porcentaje de saturación.

EJERCICIOS DE CREATIVIDAD

1. Suponga que sabe la temperatura y la presión barométrica en determinado día. Diga todos los métodos que se le ocurran para determinar —de manera exacta o aproximada— la fracción molar de vapor de agua en el aire.
2. Repita la pregunta 1, pero esta vez límitese a los métodos que usen un oso de peluche para la determinación. (*Ejemplo:* saturar al oso con agua, y medir la velocidad a la cual pierde peso por la evaporación.)

EJEMPLO 6.3-3

Se alimenta aire húmedo a 75°C, 1.1 bar y 30% de humedad relativa a una unidad de proceso, a velocidad de 1000 m³/h. Determine (1) las velocidades de flujo molar del agua, aire seco y oxígeno que entran a la unidad de proceso, (2) la humedad molal y la absoluta, y el porcentaje de humedad del aire, y (3) el punto de rocío.

SOLUCIÓN

$$\begin{aligned}
 1. \quad h_r(\%) &= 100 p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C}) \\
 &\Downarrow h_r = 30\% \\
 &\Downarrow p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C}) = 289 \text{ mm Hg (de la tabla B.3)} \\
 p_{\text{H}_2\text{O}} &= (0.3)(289 \text{ mm Hg}) = 86.7 \text{ mm Hg} \\
 &\Downarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} / P \\
 &\Downarrow P = 1.1 \text{ bar} \Rightarrow 825 \text{ mm Hg} \\
 y_{\text{H}_2\text{O}} &= (86.7 \text{ mm Hg}) / (825 \text{ mm Hg}) = 0.105 \text{ mol H}_2\text{O/mol}
 \end{aligned}$$

La velocidad molar de flujo del aire húmedo se obtiene de la ecuación de estado de los gases ideales como:

$$\dot{n} = \dot{P}\dot{V}/RT = \frac{1000 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{1.1 \text{ bar}}{348 \text{ K}} \right| \left| \frac{\text{kmol} \cdot \text{K}}{0.0831 \text{ m}^3 \cdot \text{bar}} \right| = 38.0 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

En consecuencia,

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{38.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{0.105 \text{ kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol}} \right| = \boxed{3.99 \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{h}}}$$

$$\dot{n}_{\text{BDA}} = \frac{38.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{(1 - 0.105) \text{ kmol BDA}}{\text{kmol}} \right| = \boxed{34.0 \frac{\text{kmol BDA}}{\text{h}}}$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{34.0 \text{ kmol BDA}}{\text{h}} \left| \frac{0.21 \text{ kmol O}_2}{\text{kmol BDA}} \right| = \boxed{7.14 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{h}}}$$

$$2. \quad h_m = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{86.7 \text{ mm Hg}}{(825 - 86.7) \text{ mm Hg}} = \boxed{0.117 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol BDA}}}$$

Podría haberse obtenido la misma respuesta a partir de los resultados de la parte 1 como $(3.99 \text{ kmol H}_2\text{O/h})/(34.0 \text{ kmol BDA/h})$.

$$h_a = \frac{0.117 \text{ kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol BDA}} \times \frac{18.0 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kmol H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ kmol BDA}}{29.0 \text{ kg BDA}} = \boxed{0.0726 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg BDA}}}$$

$$h_m^* = \frac{P^*_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P^*_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{289 \text{ mm Hg}}{(825 - 289) \text{ mm Hg}} = 0.539 \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{kmol BDA}}$$

$$h_p = 100h_m/h_m^* = (100)(0.117)/(0.539) = \boxed{21.7\%}$$

$$3. \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 86.7 \text{ mm Hg} = P^*_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{pr}})$$

⇓ Tabla B.3

$$\boxed{T_{\text{pr}} = 48.7^\circ\text{C}}$$

6.4 SISTEMAS MULTICOMPONENTES GAS-LÍQUIDO

Los procesos gas-líquido que incluyen varios componentes en cada fase implican muchas reacciones químicas, tanto en la destilación y transferencia de una o más especies de un gas a un líquido (**absorción** o **lavado**) o en el proceso inverso (**agotamiento**).

Cuando las fases de gas y líquido con componentes múltiples están en equilibrio, es posible especificar un número limitado de variables intensivas del sistema en forma arbitraria (la regla de las fases de Gibbs determina este número) y las variables restantes pueden obtenerse luego mediante las relaciones de equilibrio para la distribución de componentes entre ambas fases. En esta sección definiremos varias de estas relaciones e ilustraremos su uso para resolver problemas de balance de materia.

6.4a Datos de equilibrio vapor-líquido

La mejor manera de evaluar las composiciones en el equilibrio es empleando datos tabulados. Las pp. 2-76 a 2-89 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) dan las presiones parciales de vapores sobre diversas soluciones líquidas. El ejemplo 6.4-1 ilustra el uso de tales datos.

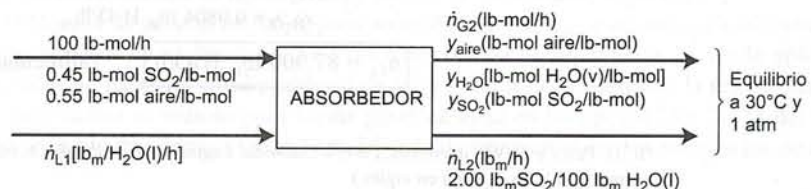
EJEMPLO 6.4-1

Absorción de SO_2

Una corriente de gas consiste en 100 lb-mol/h de una mezcla de SO_2 -aire que contiene 45 mol% de SO_2 , se pone en contacto con agua líquida en un absorbedor continuo a 30°C . Al analizar el líquido que sale del absorbedor se determina que contiene 2.00 g de SO_2 por 100 g de H_2O . Suponiendo que las corrientes de gas y líquido que salen del absorbedor están en equilibrio a 30°C y 1 atm, calcule la fracción de SO_2 que entra y se absorbe en el agua y la velocidad de alimentación de agua requerida.

SOLUCIÓN

Base: velocidad dada de alimentación del gas



En la tabla 3-12 de la p. 3-65 de la 6a. edición del *Manual de Perry*⁴ se ve que las presiones parciales en el equilibrio del H₂O y SO₂ sobre una solución de la composición indicada son

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 31.6 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{SO}_2} = 176 \text{ mm Hg}$$

de modo que la composición de la corriente del gas de salida es

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{31.6 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.0416 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol}}$$

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{176 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.232 \frac{\text{lb-mol SO}_2}{\text{lb-mol}}$$

$$y_{\text{aire}} = 1 - y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{SO}_2} = 0.727 \frac{\text{lb-mol de aire}}{\text{lb-mol}}$$

Quedan tres variables desconocidas del proceso — $\dot{n}_{L1}$, $\dot{n}_{G2}$ y $\dot{n}_{L2}$ — y como es posible escribir un total de tres balances independientes, el sistema es determinado.

Balance de aire

$$(0.55 \times 100) \frac{\text{lb-mol de aire}}{\text{h}} = y_{\text{aire}} \dot{n}_{G2}$$

$$\Downarrow y_{\text{aire}} = 0.727 \text{ lb-mol de aire/lb-mol}$$

$$\dot{n}_{G2} = 75.7 \text{ lb-mol/h}$$

Para escribir los dos balances restantes, es necesario determinar las fracciones másicas de SO₂ y H₂O en el efluente líquido.

$$\frac{2.00 \text{ lb}_m \text{SO}_2}{100 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \frac{2.00 \text{ lb}_m \text{SO}_2}{102 \text{ lb}_m \text{total}} \Rightarrow x_{\text{SO}_2} = 0.0196 \text{ lb}_m \text{SO}_2/\text{lb}_m$$

$$\Downarrow x_{\text{SO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9804 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}/\text{lb}_m$$

Balance de SO₂

$$\frac{100 \text{ lb-mol}}{\text{h}} \mid \frac{0.45 \text{ lb-mol SO}_2}{\text{lb-mol}} = \dot{n}_{G2} y_{\text{SO}_2} + \frac{\dot{L}_2 (\text{lb}_m)}{(\text{h})} \mid \frac{x_{\text{SO}_2} (\text{lb}_m \text{SO}_2)}{(\text{lb}_m)} \mid \frac{\text{lb-mol}}{64 \text{ lb}_m \text{SO}_2}$$

$$\Downarrow \begin{aligned} \dot{n}_{G2} &= 75.7 \text{ lb-mol/h} \\ y_{\text{SO}_2} &= 0.232 \\ x_{\text{SO}_2} &= 0.0196 \end{aligned}$$

$$\dot{n}_{L2} = 89,600 \text{ lb}_m/\text{h}$$

Balance de H₂O

$$\dot{n}_{L1} (\text{lb}_m \text{H}_2\text{O}/\text{h}) = \frac{\dot{n}_{G2} (\text{lb-mol})}{(\text{h})} \mid \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} (\text{lb-mol H}_2\text{O})}{(\text{lb-mol})} \mid \frac{18 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}}{\text{lb-mol}} + \dot{n}_{L2} x_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Downarrow \begin{aligned} \dot{n}_{G2} &= 75.7 \text{ lb-mol/h} \\ y_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.0416 \text{ lb-mol H}_2\text{O}/\text{lb-mol} \\ \dot{n}_{L2} &= 89,600 \text{ lb}_m/\text{h} \\ x_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.9804 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}/\text{lb}_m \end{aligned}$$

$\dot{n}_{L1} = 87,900 \text{ lb}_m \text{H}_2\text{O}/\text{h}$

(alimentación al absorbedor)

⁴R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6a. ed., McGraw-Hill, Nueva York. (Nota: estos datos no aparecen en la 7a. edición en inglés.)

Fracción de SO₂ absorbido

$$\begin{aligned}
 \text{SO}_2 \text{ absorbido} &= \frac{89,600 \text{ lb}_m \text{ efluente líquido}}{h} \left| \frac{0.0196 \text{ lb}_m \text{ SO}_2}{\text{lb}_m} \right. \\
 &= 1756 \frac{\text{lb}_m \text{ SO}_2 \text{ absorbido}}{h} \\
 \text{SO}_2 \text{ alimentado} &= \frac{100 \text{ lb-mol}}{h} \left| \frac{0.45 \text{ lb-mol SO}_2}{\text{lb-mol}} \right| \frac{64 \text{ lb}_m \text{ SO}_2}{\text{lb-mol SO}_2} = 2880 \frac{\text{lb}_m \text{ SO}_2 \text{ alimentado}}{h} \\
 \frac{1756 \text{ lb}_m \text{ SO}_2 \text{ absorbido}/h}{2880 \text{ lb}_m \text{ SO}_2 \text{ alimentado}/h} &= \boxed{0.610 \frac{\text{lb}_m \text{ SO}_2 \text{ absorbido}}{\text{lb}_m \text{ SO}_2 \text{ alimentado}}}
 \end{aligned}$$

6.4b Ley de Raoult y ley de Henry

Si aplica la regla de las fases de Gibbs a un sistema gas-líquido de componentes múltiples en equilibrio, descubrirá que las composiciones de ambas fases a presión y temperatura dadas no son independientes. Una vez que se especifica la composición de una de las fases (en términos de fracciones molares y másicas, concentraciones o, para la fase de vapor, presiones parciales), la composición de la otra fase se fija y, en principio, puede determinarse a partir de las propiedades físicas de los componentes del sistema.

Las relaciones que rigen la distribución de una sustancia entre las fases gaseosa y líquida son el tema de la **termodinámica de equilibrio de fases** y, en su mayor parte, están más allá del alcance de este libro. Sin embargo, cubriremos varias relaciones aproximadas simples que proporcionan resultados bastante exactos en un amplio rango de condiciones. Tales relaciones forman la base de métodos más precisos que deben utilizarse cuando las condiciones del sistema lo requieren.

Suponga que A es una sustancia contenida en un sistema gas-líquido en equilibrio a temperatura T y presión P . Dos expresiones simples —la **ley de Raoult** y la **ley de Henry**— dan relaciones entre p_A , la presión parcial de A en la fase gaseosa, y x_A , la fracción molar de A en la fase líquida.

Ley de Raoult:
$$p_A \equiv \boxed{y_A P = x_A p_A^*(T)} \quad (6.4-1)$$

donde p_A^* es la presión de vapor del líquido puro A a la temperatura T y y_A es la fracción molar de A en la fase gaseosa.

La ley de Raoult es una aproximación, que en general es válida cuando x_A se acerca a 1 —es decir, cuando el líquido es casi A puro. También suele ser válida en todo el rango de composiciones para mezclas de sustancias similares, como hidrocarburos parafinicos de pesos moleculares semejantes.

Nota: cuando $x_A = 1$ —es decir, cuando el líquido es A puro— la ley de Raoult se reduce a la expresión $p_A = p_A^*(T)$ dada antes para sistemas que contienen sólo un componente condensable.

Ley de Henry:
$$p_A \equiv \boxed{y_A P = x_A H_A(T)} \quad (6.4-2)$$

donde $H_A(T)$ es la **constante de la ley de Henry** para A en un solvente específico.

La ley de Henry por lo general es válida para soluciones donde x_A se acerca a 0 (soluciones diluidas de A), siempre y cuando A no se disocie, se ionice o reaccione en la fase líquida. La ley se aplica con frecuencia a soluciones de gases no condensables. Los valores de las constantes de la ley de Henry (o cantidades muy relacionadas) se indican para varios gases en agua en las pp. 2-125 a 2-128 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) y en la p. 14-4 de dicho manual se dan referencias de otras fuentes de datos.

Se dice que un sistema gas-líquido en el cual la relación del equilibrio vapor-líquido para todas las especies volátiles sea la ley de Raoult o la de Henry, presenta **comportamiento de solución ideal**. Una solución líquida ideal es una mezcla de líquidos que presenta comportamiento de solución ideal en el equilibrio.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es la ley de Raoult y cuándo es más probable que sea válida?
2. ¿Qué es la ley de Henry y cuándo es más probable que sea válida?
3. ¿Qué es una solución ideal?
4. Un gas que contiene CO_2 está en equilibrio con agua líquida que contiene un poco de CO_2 a 30°C y 3 atm. Diga si aplicaría la ley de Raoult o la de Henry para estimar la relación entre (a) x_{CO_2} y p_{CO_2} , (b) $x_{\text{H}_2\text{O}}$ y $p_{\text{H}_2\text{O}}$, donde x es la fracción molar del líquido y p la presión parcial del gas. En ambos casos, ¿qué buscaría y dónde? ¿Esperaría que este sistema presentara comportamiento de solución ideal?

EJEMPLO 6.4-2

Ley de Raoult y ley de Henry

Use la ley de Raoult o la de Henry para resolver los siguientes problemas.

1. Un gas que contiene 1.00 mol% de etano está en contacto con agua a 20.0°C y 20.0 atm. Estime la fracción molar de etano disuelto.
2. Una mezcla líquida equimolar de benceno (B) y tolueno (T), está en equilibrio con su vapor a 30.0°C . Indique cuál es la presión del sistema y la composición del vapor.

SOLUCIÓN

1. Por lo general los hidrocarburos son casi insolubles en agua, de modo que es probable que la solución de etano esté muy diluida. Por tanto, aplicaremos la ley de Henry. La p. 2-126 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1), da la constante de la ley de Henry para el etano en agua a 20°C como 2.63×10^4 atm/fracción mol. Por la ecuación 6.4-2,

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6} P}{H_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{(0.0100)(20.0 \text{ atm})}{2.63 \times 10^4 \text{ atm/fracción mol}} = \boxed{7.60 \times 10^{-6} \frac{\text{mol C}_2\text{H}_6}{\text{mol}}}$$

2. Como el benceno y el tolueno son compuestos con estructuras semejantes, se puede aplicar la ley de Raoult. De la tabla B.4,

$$\log_{10} p_B^* = 6.906 - \frac{1211}{T + 220.8} \quad T = 30^\circ\text{C} \quad \longrightarrow \quad p_B^* = 119 \text{ mm Hg}$$

$$\log_{10} p_T^* = 6.9533 - \frac{1343.9}{T + 219.38} \quad T = 30^\circ\text{C} \quad \longrightarrow \quad p_T^* = 36.7 \text{ mm Hg}$$

Usando la ecuación 6.4-1,

$$p_B = x_B p_B^* = (0.500)(119 \text{ mm Hg}) = 59.5 \text{ mm Hg}$$

$$p_T = x_T p_T^* = (0.500)(36.7 \text{ mm Hg}) = 18.35 \text{ mm Hg}$$

$$P = p_B + p_T = \boxed{77.9 \text{ mm Hg}}$$

$$y_B = p_B/P = \boxed{0.764 \text{ mol de benceno/mol}}$$

$$y_T = p_T/P = \boxed{0.236 \text{ mol de tolueno/mol}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Mencione todos los casos que se le ocurran en los que sería útil o necesario conocer la constante de la ley de Henry para un gas en un líquido. (*Ejemplo:* cuando desea calcular la presión necesaria para alcanzar un nivel específico de carbonatación en un refresco embotellado). Incluya en su lista varios ejemplos de importancia ecológica.

6.4c Cálculos del equilibrio vapor-líquido para soluciones ideales

Suponga que un recipiente cerrado que contiene un líquido se calienta poco a poco y que la presión en el recipiente se mantiene constante. Ya analizamos lo que ocurre en este tipo de situaciones si el líquido es una especie única: la temperatura aumenta hasta que se alcanza el punto de ebullición del líquido, a partir de entonces el líquido se vaporiza a temperatura constante. Una vez terminada la evaporación, la adición posterior de calor eleva la temperatura del vapor.

Considere ahora lo que ocurre si el líquido es una mezcla de varios componentes. A medida que se agrega calor, la temperatura del líquido aumenta hasta que alcanza una temperatura en la cual se forma la primera burbuja de vapor. Hasta este momento, el proceso es igual al del componente único. Sin embargo, si el líquido es una mezcla, el vapor generado casi siempre tendrá una composición diferente de la del líquido. *Conforme avanza la vaporización, la composición del líquido restante cambia en forma continua, y en consecuencia también varía su temperatura de vaporización.* Un fenómeno semejante ocurre cuando se somete una mezcla de vapores a un proceso de condensación a presión constante: a una temperatura dada se forma la primera gotita de líquido, y desde ese momento la composición del vapor y la temperatura de condensación cambian en forma continua.

Para diseñar o controlar un proceso de evaporación o condensación es necesario conocer las condiciones a las cuales se realiza la transición de líquido a vapor o de vapor a líquido. El diseño o control de otros procesos de separación, como destilación, absorción y agotamiento, también requiere información sobre las condiciones en las cuales ocurren las transiciones de fase y las composiciones de las fases resultantes. Esta sección describe los cálculos necesarios para un tipo relativamente simple de mezclas.

Cuando se calienta con lentitud un líquido a presión constante, la temperatura a la cual se forma la primera burbuja de vapor es la **temperatura del punto de burbuja** del líquido a la presión dada. Cuando se enfría despacio un gas (vapor) a presión constante, la temperatura a la cual se forma la primera gotita de líquido se llama **temperatura de punto de rocío** a la presión dada. El cálculo de las temperaturas del punto de burbuja y del punto de rocío puede ser una tarea compleja para una mezcla arbitraria de componentes. Sin embargo, si el líquido se comporta como **solución ideal** (cuando todos sus componentes obedecen la ley de Raoult o la de Henry), y la fase gaseosa también se puede considerar ideal, los cálculos son bastante directos.

Suponga que una solución de líquido ideal sigue la ley de Raoult y contiene las especies A, B, C,... con fracciones molares conocidas $x_A, x_B, x_C, \dots$. Si la mezcla se calienta a una presión constante P hasta su temperatura de punto de burbuja (T_{peb}), la adición de un poco de calor conducirá a la formación de la fase de vapor. Como el vapor está en equilibrio con el líquido y ahora asumimos que el vapor es ideal (sigue la ecuación del estado de los gases ideales), las presiones parciales de los componentes están dadas por la ley de Raoult, ecuación 6.4-1.

$$p_i = x_i p_i^*(T_{\text{peb}}), \quad i = A, B, \dots \quad (6.4-3)$$

donde p_i^* es la presión de vapor del componente i a la temperatura del punto de burbuja. Más aún, como se supuso que sólo A, B, C,... están presentes en el sistema, la suma de las presiones parciales debe ser la presión total del sistema P ; entonces,

$$P = x_A p_A^*(T_{\text{peb}}) + x_B p_B^*(T_{\text{peb}}) + \dots \quad (6.4-4)$$

La temperatura del punto de burbuja puede calcularse por el método de prueba y error como el valor de T_{peb} que satisface a esta ecuación; todo lo que se necesita es un conjunto de relaciones para $p_i^*(T)$, como la ecuación de Antoine o diagramas o tablas de presión de vapor. Una vez que se conoce T_{peb} , es fácil determinar la composición de la fase de vapor evaluando las presiones parciales de cada componente mediante la ecuación 6.4-3 y determinando cada fracción molar de la fase de vapor como $y_i = p_i/P$.

La presión a la cual se forma el primer vapor cuando se descomprime un líquido a temperatura constante es la **presión del punto de burbuja** del líquido a la temperatura dada. La ecuación 6.4-4 permite determinar dicha presión para una solución de líquido ideal a temperatura específica, y las fracciones molares en el vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido puede determinarse entonces:

$$y_i = \frac{p_i}{P_{\text{peb}}} = \frac{x_i p_i^*(T)}{P_{\text{peb}}} \quad (6.4-5)$$

La temperatura del punto de rocío de un gas (vapor) puede encontrarse por un método similar al de la estimación de la temperatura del punto de burbuja. De nuevo, suponga que la fase gaseosa contiene los componentes condensables A, B, C,... y uno no condensable G a la presión fija P . Sea y_i la fracción molar del componente i en el gas. Si la mezcla de gases se enfría con lentitud hasta su punto de rocío, T_{pr} , se encontrará en equilibrio con el primer líquido que se forme. Suponiendo que se aplica la ley de Raoult, será posible calcular las fracciones molares en fase líquida como

$$x_i = \frac{y_i P}{p_i^*(T_{pr})}, \quad i = A, B, C, \dots \quad \text{excluyendo G} \quad (6.4-6)$$

En el punto de rocío de la mezcla de fases, las fracciones molares de los componentes líquidos (los condensables) deben sumar 1:

$$\begin{aligned} x_A + x_B + x_C + \dots &= 1 \\ \Downarrow & \text{Ecuación 6.4-6} \\ \frac{y_A P}{p_A^*(T_{pr})} + \frac{y_B P}{p_B^*(T_{pr})} + \dots &= 1 \end{aligned} \quad (6.4-7)$$

El valor de T_{pr} puede encontrarse por prueba y error una vez que se sustituyen las expresiones para $p_i^*(T)$. La composición de la fase líquida puede entonces determinarse mediante la ecuación 6.4-6.

La **presión del punto de rocío**, que se relaciona con la condensación producida al aumentar la presión del sistema a temperatura constante, puede calcularse despejando P de la ecuación 6.4-7:

$$P_{pr} = \frac{1}{\frac{y_A}{p_A^*(T)} + \frac{y_B}{p_B^*(T)} + \frac{y_C}{p_C^*(T)} + \dots} \quad (6.4-8)$$

Las fracciones molares de líquido pueden estimarse después mediante la ecuación 6.4-6, reemplazando T_{pr} por la temperatura del sistema, T .

EJEMPLO 6.4-3

Cálculo del punto de burbuja y el punto de rocío

1. Calcule la temperatura y composición de un vapor que está en equilibrio con un líquido que contiene 40.0 mol% de benceno y 60.0 mol% de tolueno a 1 atm. Diga si la temperatura calculada es el punto de burbuja o el de rocío.
2. Calcule la temperatura y composición de un líquido en equilibrio con una mezcla gaseosa que contiene 10.0 mol% de benceno, 10.0 mol% de tolueno, y el balance de nitrógeno (el cual puede considerarse no condensable) a 1 atm. Diga si la temperatura calculada es el punto de burbuja o el de rocío.
3. Una mezcla gaseosa que consta de 15.0 mol% de benceno, 10.0 mol% de tolueno y 75.0 mol% de nitrógeno, se comprime en forma isotérmica a 80°C hasta que ocurre la condensación. ¿A qué presión se inicia la condensación? ¿Cuál será la composición del condensado inicial?

SOLUCIÓN

Sean A = benceno y B = tolueno.

1. La ecuación 6.4-4 puede escribirse en la forma

$$f(T_{peb}) = 0.400 p_A^*(T_{peb}) + 0.600 p_B^*(T_{peb}) - 760 \text{ mm Hg} = 0$$

El procedimiento de solución es elegir una temperatura, evaluar p_A^* y p_B^* a esa temperatura por la ecuación de Antoine empleando las constantes de la tabla B.4, evaluar $f(T_{peb})$ mediante la ecuación anterior y repetir los cálculos hasta que se encuentre una temperatura para la cual $f(T_{peb})$ sea lo bastante cercana a 0.

Los métodos de prueba y error de este tipo son fáciles de hacer usando programas de hoja de cálculo. Introduzca un valor arbitrario de T_{peb} en una celda y la fórmula para $f(T_{peb})$ (incluyendo la ecuación de Antoine para cada presión de vapor) en una celda adyacente, luego, haga variar el valor de la primera celda hasta que el de la segunda se aproxime lo suficiente a cero. Si el programa de hoja de cálculo tiene la herramienta *goalseek*, los cálculos son aún más simples: basta con indicarle al programa que haga variar el valor de la primera celda hasta que el de la segunda se aproxime a cero. (Vea el Apéndice A.2c.)

En el Apéndice A.2 se discuten diversas técnicas numéricas para acelerar las búsquedas por prueba y error de esta clase. Las herramientas *goalseek* de la mayoría de los programas de hoja de cálculo utilizan uno de ellos, el método *regula-falsi*. Este procedimiento se usó para generar las temperaturas de prueba que se muestran aquí para la tercera prueba y las subsecuentes.

$T(^{\circ}\text{C})$	$p_A^*(\text{mm Hg})$	$p_B^*(\text{mm Hg})$	$f(T_{\text{peb}})$	$T_{\text{nuevo}}(^{\circ}\text{C})$
80	757.66	291.21	-282.21	
100	1350.49	556.32	113.99	94.25
94.25	1152.23	465.71	-19.68	95.09
95.09	1179.91	478.26	-1.08	95.14
95.14	1181.43	478.95	-0.06	95.14

Se considera que la solución es $T_{\text{peb}} = 95.1^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura, la ecuación 6.4-1 da

$$p_A = 0.400 (1181 \text{ mm Hg}) = 472 \text{ mm Hg}$$

$$p_B = 0.600 (479 \text{ mm Hg}) = 287 \text{ mm Hg}$$



$$P = (472.5 + 287.5) \text{ mm Hg} = 760 \text{ mm Hg}$$

Más aún, por la ecuación 6.4-5,

$$y_A = \frac{472.5}{760.0} = 0.622 \text{ mol benceno / mol}$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.378 \text{ mol tolueno/mol}$$

Éste fue un cálculo de **punto de burbuja**, pues se conocía la composición del líquido.

2. La ecuación 6.4-7 puede escribirse como

$$f(T_{\text{pr}}) = \frac{(0.100)(760 \text{ mm Hg})}{p_A^*(T_{\text{pr}})} + \frac{(0.100)(760 \text{ mm Hg})}{p_B^*(T_{\text{pr}})} - 1.00 = 0$$

Un procedimiento de prueba y error semejante al del inciso (1) conduce al resultado $T_{\text{pr}} = 52.4^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual $p_A^* = 297.4 \text{ mm Hg}$ y $p_B^* = 102.1 \text{ mm Hg}$. Entonces, por la ecuación 6.4-6,

$$x_A = \frac{0.100(760 \text{ mm Hg})}{p_A^*(52.4^{\circ}\text{C})} = 0.256 \text{ mol benceno / mol}$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.744 \text{ mol tolueno/mol}$$

La composición del vapor estaba dada y la del líquido se calculó; por tanto, éste fue un cálculo del **punto de rocío**.

3. Las presiones de vapor de benceno y tolueno a 80°C se determinan mediante la ecuación de Antoine como 757.7 mm Hg y 291.2 mm Hg, respectivamente. Suponiendo que el nitrógeno sea insoluble en el condensado, la ecuación 6.4-8 da

$$P = \frac{1}{(0.150 / 757.7 \text{ mm Hg}) + (0.100 / 291.2 \text{ mm Hg})} = 1847 \text{ mm Hg}$$

$$x_A = \frac{y_A P}{p_A^*} = \frac{0.150(1847 \text{ mm Hg})}{757.7 \text{ mm Hg}} = 0.366 \text{ mol de benceno / mol}$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.634 \text{ mol de tolueno / mol}$$

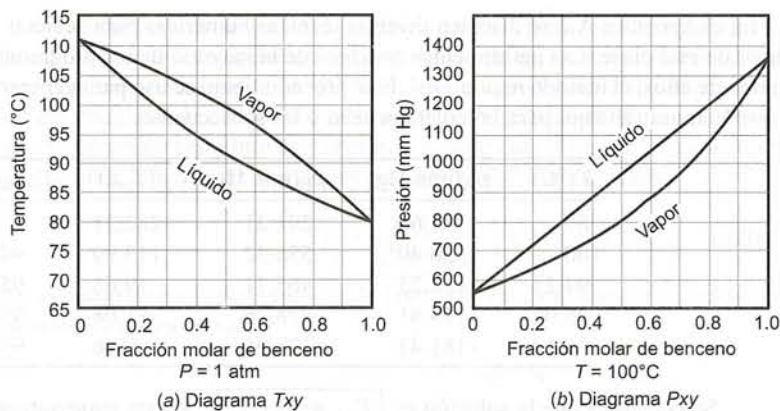


Figura 6.4-1 Diagramas T_{xy} y P_{xy} para el sistema benceno-tolueno.

6.4d Representaciones gráficas del equilibrio vapor-líquido

Los cálculos del equilibrio vapor-líquido para sistemas binarios (de dos componentes), se simplifican en forma considerable al emplear un **diagrama T_{xy}** . Suponga que se determina la temperatura de punto de burbuja T de una solución de dos componentes —A y B— a la presión fija P , y varios valores de x_A y la composición del vapor en equilibrio y_A se calculan para cada composición de líquido. El diagrama T_{xy} es la gráfica de la temperatura en el equilibrio contra la fracción molar de uno de los componentes —por lo general el más volátil— dibujando curvas para la fase líquida (T contra x_A) y la de vapor (T contra y_A). La figura 6.4-1a muestra una gráfica de este tipo para el sistema benceno-tolueno a $P = 1$ atm. Como alternativa, puede graficar la presión en el equilibrio contra la fracción molar a una temperatura fija para generar un **diagrama P_{xy}** (figura 6.4-1b).

Una vez que tiene un diagrama T_{xy} como el de la figura 6.4-1, los cálculos de los puntos de burbuja y de rocío resultan triviales. Para determinar la temperatura del punto de burbuja de una composición dada de líquido, vaya a la curva del líquido en el diagrama T_{xy} y sobre la presión del sistema lea la temperatura deseada en la escala de las ordenadas. (Si no está seguro sobre cómo funciona este método, considere de nuevo la forma en que se generó la curva). Después puede moverse en dirección horizontal a la curva de vapor para determinar la composición de éste cuando está en equilibrio con el líquido dado a esa temperatura.

El punto de rocío de una mezcla de vapor de A y B a P puede determinarse mediante el diagrama T_{xy} cuando las únicas especies en la fase gaseosa son A y B. Busque la fracción molar específica de A en la fase de vapor, lea la temperatura del punto de rocío a partir del valor correspondiente de la ordenada en la curva de vapor y desplácese en forma horizontal hasta la curva del líquido descendiendo para leer la composición de éste cuando está en equilibrio con el vapor. No obstante, si hay una especie no condensable en fase gaseosa, debe usar la ecuación 6.4-6 para encontrar el punto de rocío, como en el ejemplo anterior.

Lo que ocurre si la mezcla líquida se vaporiza de manera continua, se ve con facilidad en el diagrama T_{xy} . Considere de nuevo el sistema benceno-tolueno y suponga que se agrega calor a una mezcla líquida de 55 mol% de benceno y 45 mol% de tolueno a una presión fija de 1 atm. Como se ve en la figura 6.4-1a, la mezcla comenzará a hervir a 90°C, y el vapor generado contendrá 77% de benceno. Sin embargo, una vez que se vaporiza una pequeña cantidad de líquido, el resto ya no contiene 55% de benceno sino menos, pues el vapor producido es rico en este componente. En consecuencia, la temperatura del sistema aumentará de manera uniforme entre más líquido se vaporiza y la composición de ambas fases cambia de manera continua durante el proceso.

EJEMPLO 6.4-4

Cálculo de los puntos de burbuja y de rocío usando diagramas T_{xy}

1. Usando un diagrama T_{xy} , estime la temperatura del punto de burbuja y la composición del vapor en el equilibrio asociada con una mezcla líquida de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno a 1 atm. Si la mezcla se vaporiza de manera uniforme hasta que el líquido restante contenga 25% de benceno, ¿cuál es la temperatura final?

2. Empleando el diagrama T_{xy} , estime la temperatura de punto de rocío y la composición del líquido en el equilibrio asociada con una mezcla de vapor de benceno y tolueno que contiene 40 mol% de benceno a 1 atm. Si la condensación procede hasta que el vapor restante contiene 60% de benceno, ¿cuál es la temperatura final?

SOLUCIÓN

- De la figura 6.4-1a, para $x_B = 0.40$, $T_{\text{peb}} \approx 95^\circ\text{C}$ y $y_B \approx 0.62$. (Esto concuerda con la solución obtenida con el procedimiento más prolongado del ejemplo anterior.) Cuando $x_B = 0.25$, $T_{\text{peb}} \approx 100^\circ\text{C}$. En consecuencia, la temperatura se eleva en 5°C al avanzar la vaporización.
- De la figura 6.4-1a, para $y_B = 0.40$, $T_{\text{peb}} \approx 102^\circ\text{C}$ y $x_B \approx 0.20$. Cuando $y_B = 0.60$, $T_{\text{peb}} \approx 96^\circ\text{C}$.

Nota: la precisión asociada con los cálculos gráficos es menor que la de los cálculos numéricos, como lo refleja este ejemplo por el uso del $\approx$. Sin embargo, la simplicidad y claridad al seguir el curso del proceso hacen que los cálculos gráficos resulten muy útiles.

El término “ebullición” se usa a veces de manera incorrecta para describir cualquier proceso que incluya la transición de líquido a vapor. De hecho, la ebullición se refiere a un tipo específico de proceso de vaporización en el cual se forman burbujas de vapor en una superficie caliente, y escapan del líquido; *no* se refiere a la evaporación molecular de líquido en una interfase gas-líquido, la cual puede ocurrir a temperaturas por debajo del punto de ebullición. (Recuerde sus experiencias al dejar abierto un recipiente con líquido y encontrar más tarde que éste se evaporó en parte o por completo.)

Al analizar los sistemas de un componente, consideramos el caso de un líquido que se calienta en un recipiente expuesto a la atmósfera y observamos que éste hierve a una temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión total de la atmósfera sobre él. Un fenómeno semejante ocurre en las mezclas de líquidos. Si se calienta despacio una mezcla en un recipiente abierto, se forman burbujas de vapor en la superficie caliente y emergen hacia la fase gaseosa cuando la presión de vapor de líquido iguala la presión sobre el líquido.⁵ La reflexión lo convencerá de que la temperatura a la cual ocurre esto corresponde al punto de burbuja del líquido a esta presión. En consecuencia, para una solución líquida ideal, el punto de ebullición puede determinarse de *manera aproximada* a partir de la ecuación 6.4-9.

$$x_A P_A^*(T_{\text{peb}}) + x_B P_B^*(T_{\text{peb}}) + \dots = P \quad (6.4-9)$$

EJEMPLO 6.4-5

Punto de ebullición de una mezcla

Se destilará una mezcla que contiene 70 mol% de benceno y 30 mol% de tolueno en una columna por lotes. El procedimiento para el arranque de la columna requiere que se cargue el rehervidor de la base de la columna y se incremente el calor poco a poco, hasta que comience la ebullición. Estime la temperatura a la cual principia la ebullición y la composición inicial del vapor generado, suponiendo que la presión del sistema es 760 mm Hg.

SOLUCIÓN

A partir del diagrama T_{xy} vemos que la mezcla alcanzará la ebullición cerca de los 87°C . La composición inicial aproximada del vapor es 88 mol% de benceno y 12 mol% de tolueno.

Concluimos esta discusión con un recordatorio final. Los cálculos de equilibrio vapor-líquido que mostramos en la sección 6.4c se basan en la suposición de que la solución es ideal y del uso correspondiente de la ley de Raoult. Muchos sistemas de importancia comercial incluyen soluciones no ideales, o sistemas de líquidos inmiscibles, o miscibles en parte, para los cuales la ley de Raoult es inaplicable y el diagrama T_{xy} no se parece en nada al que mostramos para el benceno y el tolueno.

⁵Ésta es sólo una aproximación, aunque por lo general es buena. De hecho, la presión de vapor debe ser un poco mayor que la presión en fase gaseosa para vencer los efectos de tensión superficial del líquido y la cabeza hidrostática de éste en la superficie calentada.

Los cálculos para sistemas de este tipo se consideran en libros sobre termodinámica de equilibrio de fases.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es el punto de burbuja de una mezcla líquida a una presión dada? ¿Cuál es el punto de rocío de una mezcla de vapor a una presión dada?
2. ¿A qué temperatura comenzará a hervir una mezcla líquida equimolar de benceno y tolueno a 1 atm? ¿Cuál es la fracción molar de benceno en la primera burbuja?
3. ¿A qué temperatura se comenzará a condensar una mezcla equimolar de vapor de benceno y tolueno a 1 atm? ¿Cuál es la fracción molar de benceno en la primera gota? ¿Qué ocurre con la temperatura del sistema al proceder la condensación?
4. ¿Esperaría que la temperatura del punto de burbuja de una mezcla de líquidos aumentara, disminuyera o permaneciera igual al incrementar la presión? ¿Qué hay sobre la temperatura del punto de rocío de una mezcla de vapor?
5. Cuando se lleva un líquido a su punto de ebullición, la presión bajo la superficie del líquido, donde se forman las burbujas, difiere de la presión de la fase gaseosa (¿Por qué?), de modo que la ebullición no se realiza a la temperatura exacta calculada. Explique esto. Si se calienta la parte inferior de una cubeta de agua cierto día en que la presión atmosférica es 1 atm y la altura de agua es 5 ft, ¿cómo calcularía la temperatura de ebullición?
6. ¿Por qué implica un cálculo de prueba y error la determinación de T_{peb} de la ecuación 6.4-4 o de T_{pr} de la ecuación 6.4-8?

6.5 SOLUCIONES DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

6.5a Solubilidad y saturación

La **solubilidad** de un sólido en un líquido es la cantidad máxima de esa sustancia que se puede disolver en una cantidad específica de líquido en el equilibrio. Esta propiedad física varía en forma considerable de un par de soluto-solvente a otro: por ejemplo, 100 g de agua a 20°C pueden disolver 222 g de AgNO_3 , 0.003 g de AgCO_3 y 0.00002 g de AgBr . El límite también puede depender de manera importante de la temperatura: la solubilidad del AgNO_3 en 100 g de agua aumenta de 222 g a 20°C a 952 g a 100°C. En las pp. 2-7 a 2-47 y 2-121 a 2-124 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) se indican las solubilidades de muchas sustancias en agua, alcohol etílico y éter dietílico a las temperaturas que se especifican.

Se dice que una solución que contiene la cantidad máxima posible de una especie disuelta en el *equilibrio* se encuentra **saturada** con dicha especie. *Una solución en equilibrio con soluto sólido debe estar saturada con este último; si no lo estuviera, se disolvería más soluto.*

Cuando se enfría una solución saturada, la solubilidad del soluto por lo general disminuye; para que la solución enfriada regrese al equilibrio, parte del soluto debe salir de ella en forma de cristales sólidos. No obstante, la velocidad de cristalización puede ser lenta, de modo que puede existir una condición meta-estable en la cual la concentración del soluto es mayor que el valor en el equilibrio a la temperatura de la solución. Bajo tales condiciones, se dice que la solución está **sobresaturada** y la diferencia entre la concentración real y la del equilibrio se denomina **sobresaturación**. En este libro, todos los problemas que incluyen separaciones sólido-líquido suponen el equilibrio entre las fases sólida y líquida, de modo que no es necesario considerar la sobresaturación.

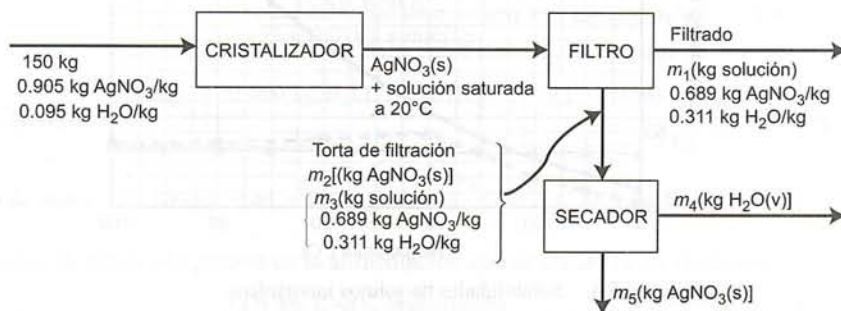
EJEMPLO 6.5-1

Cristalización y filtración

Ciento cincuenta kilogramos de solución acuosa saturada de AgNO_3 a 100°C se enfrían hasta 20°C, formando así cristales de AgNO_3 , los cuales se filtran de la solución restante. La torta de filtración húmeda que contiene 80% de cristales sólidos y 20% de solución saturada por masa, pasa a un secador, donde se vaporiza el agua restante. Calcule la fracción de AgNO_3 en la corriente de alimentación que se recupera al final en forma de cristales secos y la cantidad de agua que debe eliminarse en la etapa de secado.

SOLUCIÓN**Base: 150 kg de alimentación**

El filtrado y el líquido retenidos en la torta de filtración están en equilibrio con cristales sólidos de AgNO_3 y, por tanto, deben estar saturados con AgNO_3 a 20°C . Las composiciones de las soluciones saturadas de nitrato de plata a 100°C y 20°C se dan al comienzo de esta sección y se utilizan en el diagrama de flujo

**Solubilidades**

$$100^\circ\text{C}: \frac{952 \text{ g AgNO}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \Rightarrow \frac{952 \text{ g AgNO}_3}{(100 + 952) \text{ g}} = 0.905 \text{ g AgNO}_3 / \text{g}$$

$$\Downarrow$$

$$0.095 \text{ g H}_2\text{O/g}$$

$$20^\circ\text{C}: \frac{222 \text{ g AgNO}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \Rightarrow \frac{222 \text{ g AgNO}_3}{(100 + 222) \text{ g}} = 0.689 \text{ g AgNO}_3 / \text{g}$$

$$\Downarrow$$

$$0.311 \text{ g H}_2\text{O/g}$$

Composición de la torta de filtración

$$m_2 = 0.8(m_2 + m_3) \Rightarrow m_2 = 4m_3$$

Balance de H_2O en torno al cristalizador y el filtro

$$(0.095 \times 150) \text{ kg H}_2\text{O} = 0.311m_1 + 0.311m_3$$

Balance de masa en torno al cristalizador y el filtro

$$150 \text{ kg} = m_1 + m_2 + m_3$$

La solución simultánea de estas tres ecuaciones nos da:

$$m_1 = 20 \text{ kg}$$

$$m_2 = 104 \text{ kg}$$

$$m_3 = 26 \text{ kg}$$

Balance general de AgNO_3

$$(0.905 \times 150) \text{ kg AgNO}_3 = 0.689m_1 + m_5$$

$$\Downarrow$$

$$m_1 = 20 \text{ kg}$$

$$m_5 = 122 \text{ kg AgNO}_3 \text{ cristales recuperados}$$

Porcentaje de recuperación

$$\frac{122 \text{ kg AgNO}_3 \text{ recuperado}}{(0.905 \times 150) \text{ kg AgNO}_3 \text{ alimentado}} \times 100\% = \boxed{89.9\%}$$

Balance general de masa

$$150 \text{ kg} = m_1 + m_4 + m_5$$

$$\Downarrow$$

$$m_1 = 20 \text{ kg}$$

$$m_5 = 122 \text{ kg}$$

$$m_4 = \boxed{8 \text{ kg H}_2\text{O se retiran del secador}}$$

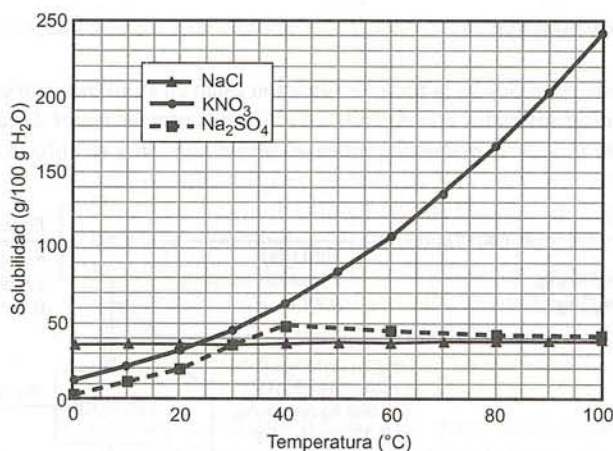


Figura 6.5-1 Solubilidades de solutos inorgánicos.

6.5b Solubilidades de sólidos y sales hidratadas

La regla de las fases de Gibbs indica que al especificar temperatura y presión para un sistema de dos componentes en el equilibrio que contiene un soluto sólido y una solución líquida, se fijan los valores de todas las demás variables intensivas. (Verifique esto.) Además, debido a que las propiedades de líquidos y sólidos se ven muy poco afectadas por la presión, quizá sea posible aplicar una sola gráfica de solubilidad (una variable intensiva) contra temperatura en un amplio rango de presiones.

Las gráficas de solubilidad de la figura 6.5-1 ilustran cómo puede variar el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de un sistema a otro. Al aumentar la temperatura de 0°C a los 100°C la solubilidad del NaCl casi no cambia, pero la solubilidad del KNO₃ aumenta en un factor mayor de 10. Para el Na₂SO₄, la solubilidad aumenta hasta casi los 40°C y después disminuye.

EJEMPLO 6.5-2

Balance de materia en un cristalizador

Una solución acuosa de nitrato de potasio que contiene 60.0% por peso de KNO₃ a 80°C se alimenta a un cristalizador de enfriamiento, donde la temperatura se reduce a 40°C. Determine la temperatura a la cual la solución alcanza la saturación y el porcentaje de nitrato de potasio de la alimentación que forma cristales.

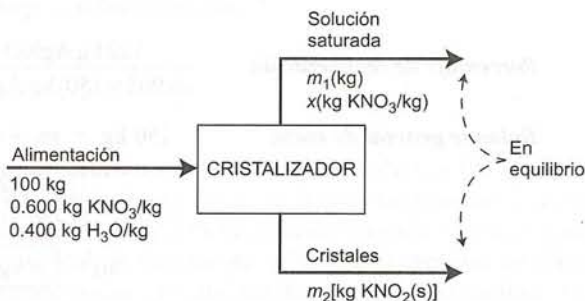
SOLUCIÓN

La concentración de la alimentación debe convertirse en la relación soluto/solvente para usar la figura 6.5-1. Como 100.0 g de la solución contienen 60.0 g de KNO₃ y 40.0 g de H₂O, la proporción deseada es:

$$\frac{60.0 \text{ g KNO}_3}{40.0 \text{ g H}_2\text{O}} = 1.50 \frac{\text{g KNO}_3}{\text{g H}_2\text{O}} = \frac{150 \text{ g KNO}_3}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$$

En la figura 6.5-1, se ve que la temperatura de saturación de esta solución es **74°C**.

Éste es el diagrama de flujo del proceso, asumiendo una base de 100 kg de alimentación.



Hay tres incógnitas en el diagrama (m_1 , x , m_2). Supondremos que la solución que sale del cristizador está saturada a 40°C. De acuerdo con esto, es posible determinar el valor de x a partir de la solubilidad conocida del KNO_3 a esa temperatura, y las dos variables restantes pueden determinarse a partir de los balances de materia. En la figura 6.5-1 se ve que la solubilidad a 40°C es cercana a 63 kg de $\text{KNO}_3/100$ kg de H_2O . El cálculo es el siguiente:

$$x = \frac{63 \text{ kg KNO}_3}{(63 + 100) \text{ kg solución}} = 0.386 \text{ kg KNO}_3/\text{kg}$$

$$\text{Balance de H}_2\text{O} \quad \frac{100 \text{ kg}}{\text{kg}} \quad \frac{0.400 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kg}} = \frac{m_1(\text{kg})}{\text{kg}} \quad \frac{(1 - 0.386) \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kg}} \Rightarrow m_1 = 65.1 \text{ kg}$$

$$\text{Balance de masa} \quad 100 \text{ kg} = m_1 + m_2 \xrightarrow{m_1 = 65.1 \text{ kg}} m_2 = 34.9 \text{ kg KNO}_3(\text{s})$$

El porcentaje de nitrato de potasio en la alimentación que se cristaliza es, entonces,

$$\frac{34.9 \text{ kg KNO}_3 \text{ cristalizado}}{60.0 \text{ kg KNO}_3 \text{ alimentado}} \times 100\% = \boxed{58.2\%}$$

Los cristales sólidos que se formaron en el ejemplo anterior eran de nitrato de potasio *anhidro* (libre de agua). Cuando se cristalizan algunos solutos a partir de soluciones acuosas, los cristales son **sales hidratadas**, las cuales contienen moléculas de agua enlazadas a las del soluto (**agua de hidratación**). El número de moléculas de agua asociadas con cada molécula del soluto puede variar con la temperatura de cristalización.

Por ejemplo, cuando el sulfato de sodio cristaliza a partir de una solución acuosa por debajo de 40°C, los cristales que se forman son de Na_2SO_4 anhidro, pero por arriba de 40°C, cada molécula de Na_2SO_4 que cristaliza tiene 10 moléculas asociadas. La sal hidratada, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, se llama *sulfato de sodio decahidratado*. El cambio de la forma anhidra a la forma hidratada del sólido a 40°C, da lugar a la discontinuidad en la gráfica de la figura 6.5-1. Otro soluto que forma sales hidratadas es el sulfato de magnesio, el cual puede existir en cinco formas diferentes en diversos rangos de temperatura. (Vea la tabla 6.5-1.)

Tabla 6.5-1 Sales de MgSO_4 hidratado

Forma	Nombre	% por peso de MgSO_4	Condiciones
MgSO_4	Sulfato de magnesio anhidro	100.0	> 100°C
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sulfato de magnesio monohidratado	87.0	67 a 100°C
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de magnesio hexahidratado	52.7	48 a 67°C
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de magnesio heptahidratado	48.8	2 a 48°C
$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de magnesio dodecahidratado	35.8	-4 a 2°C

EJEMPLO 6.5-3

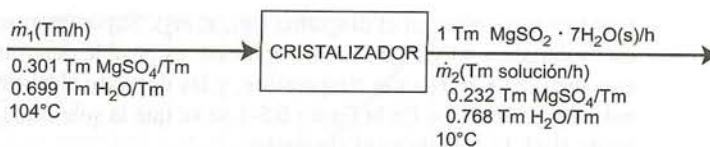
Producción de una sal hidratada

Una solución acuosa de sulfato de magnesio a 104°C que contiene 30.1% por peso de MgSO_4 se alimenta a un cristizador de enfriamiento que funciona a 10°C. La corriente que sale del cristizador es un lodo de partículas de sulfato de magnesio heptahidratado sólido [$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$], suspendido en una solución líquida. Los datos tabulados de solubilidad para el sulfato de magnesio [P. 18-35 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1)], muestran que una solución saturada a 10°C contiene 23.2% por peso de MgSO_4 . Determine la velocidad a la cual se debe alimentar solución al cristizador para producir 1 tonelada métrica (1 Tm, 1000 kg) de sulfato de magnesio heptahidratado por hora.

SOLUCIÓN

Base: 1 Tm de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ producido/hora

Suponemos que la solución que sale del cristizador está en equilibrio con los cristales sólidos y, por tanto, está saturada con MgSO_4 . El diagrama de flujo del cristizador es el siguiente:



Hay dos incógnitas en el diagrama ($\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$) y dos especies moleculares independientes (MgSO_4 y H_2O) para las cuales pueden escribirse balances, de modo que el problema sí tiene solución. Los pesos atómicos que se encuentran en la cara interna de la cubierta trasera del libro se pueden emplear para demostrar que el peso molecular del sulfato de magnesio anhidro es 120.4 y el de la sal heptahidratada es 246.4. A continuación presentamos los balances.

Balance total de masa $\dot{m}_1 = 1 \text{ Tm/h} + \dot{m}_2$

Balance de MgSO_4

$$0.301 \dot{m}_1 \left(\frac{\text{Tm MgSO}_4}{\text{h}} \right) = \frac{1 \text{ Tm MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{h}} \left| \begin{array}{l} 120.4 \text{ Tm MgSO}_4 \\ 246.4 \text{ Tm MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \end{array} \right. + \frac{\dot{m}_2 (\text{Tm solución/h})}{\text{Tm de solución}} \left| \begin{array}{l} 0.232 \text{ Tm MgSO}_4 \\ \text{Tm de solución} \end{array} \right.$$

Resolviendo ambas ecuaciones al mismo tiempo, obtenemos $\dot{m}_1 = 3.71 \text{ Tm/h}$ y $\dot{m}_2 = 2.71 \text{ Tm/h}$.

AUTOEVALUACIÓN

1. Se agregan con lentitud cristales sólidos de cloruro de sodio a 1000 kg de agua a 60°C. Después de cada pequeña adición, la mezcla se agita hasta que la sal se disuelve y luego se agrega más sal. ¿Cuánta sal se podrá disolver si se mantiene la temperatura a 60°C? ¿Qué ocurre si se agrega una cantidad mayor de sal? (Consulte la figura 6.5-1.)
2. Una solución acuosa contiene 50.0% por peso de KNO_3 a 80°C. ¿A qué temperatura deberá enfriarse esta solución para que se comiencen a formar cristales sólidos? ¿Qué sucede si la solución se enfría a temperaturas cada vez más bajas?
3. ¿Qué significan los términos *sal hidratada*, *agua de hidratación* y *sal anhidra*? ¿Cómo se llamaría el $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ si esta especie se encontrara en la naturaleza? (Sugerencia: piense en el CCl_4 .)
4. Dado que el peso molecular del MgSO_4 es 120.4, ¿cuál es la fracción másica de MgSO_4 en el sulfato de magnesio monohidratado?
5. ¿Por qué hay una discontinuidad en la pendiente a 40°C de la curva de solubilidad del Na_2SO_4 en la figura 6.5-1?

6.5c Propiedades coligativas de una solución

Las propiedades físicas de una solución por lo general difieren de las propiedades físicas del solvente puro. En ciertas condiciones, los cambios en los valores de diversas propiedades —como presión de vapor y puntos de ebullición y de congelación— sólo dependen de la concentración de soluto en la solución y no de la clase de soluto o de solvente. Esta clase de propiedades se denominan **propiedades coligativas de la solución**. (No nos ocuparemos de una cuarta propiedad coligativa —la presión osmótica— en este libro.)

Es importante comprender las propiedades coligativas para determinar las propiedades de operación de ciertos procesos. Por ejemplo, se puede diseñar un proceso para recuperar agua pura por evaporación o congelación del agua de mar. En el primer caso, el agua pura se recupera por condensación del vapor en un evaporador, mientras que en el segundo se recupera separando y fundiendo hielo en un congelador. Es obvio que un ingeniero que piensa diseñar u operar un evaporador o un cristalizador de hielo debe conocer la temperatura a la cual se realiza la transición de fase —el punto de ebullición en el primer caso y el de congelación en el segundo—. Además, con frecuencia se utilizan los valores medidos de las propiedades coligativas de una solución para deducir las propiedades del solvente o del soluto; un caso es el peso molecular, el cual no puede determinarse con facilidad por métodos más directos.

Esta sección presenta una introducción a las propiedades coligativas, considerando sólo el caso simple de una solución en la cual el soluto no es volátil (es decir, tiene una presión de vapor insignificante a la temperatura de la solución) y el soluto disuelto no se disocia (lo cual descarta a los ácidos, bases y sales que se ionizan) ni reacciona con el solvente. La mayoría de los libros de fisicoquímica incluyen discusiones sobre sistemas más complejos.

Consideremos una solución en la cual la fracción molar de soluto es x y la presión de vapor del solvente puro a la temperatura de la solución es p_s^* . Aplicando la ley de Raoult (ecuación 6.4-1) a la solución, se obtiene, para la presión parcial del solvente,

$$p_s(T) = (1 - x)p_s^*(T) \quad (6.5-1)$$

Si el líquido es solvente puro ($x = 0$), esta ecuación predice que la presión parcial de vapor del solvente es igual a su presión de vapor, como era de esperarse. Dado que el soluto no es volátil, el solvente es el único componente de la solución líquida que también está en el vapor. La presión que ejerce este vapor se denomina presión de vapor efectiva del solvente:

$$(p_s)_e = p_s = (1 - x)p_s^* \quad (6.5-2)$$

Como x —y por tanto $(1 - x)$ —, es menor de uno, el efecto del soluto es abatir la presión de vapor efectiva del solvente. El **abatimiento de la presión de vapor**, definido como la diferencia entre la presión de vapor del componente puro y la presión de vapor efectiva del solvente, es

$$\Delta p_s^* = p_s^* - (p_s)_e = xp_s^* \quad (6.5-3)$$

La simplicidad y generalidad de la ecuación 6.5-3 son sorprendentes. Según esta ecuación, si una solución contiene 20 mol% de soluto, entonces la presión parcial del solvente es 80% de la presión de vapor del solvente puro a la temperatura del sistema, sin importar la temperatura, presión ni la clase del soluto y el solvente. (En consecuencia, la caída de la presión de vapor es una propiedad coligativa por definición.) Las únicas estipulaciones son que la ley de Raoult se aplique y el soluto no sea volátil ni reactivo ni se disocie.

El abatimiento de la presión de vapor del solvente tiene dos consecuencias importantes. *El solvente en una solución, a una presión dada, hierve a mayor temperatura y se congela a menor temperatura que el solvente puro a la misma presión.* La validez de estas afirmaciones se puede confirmar observando la figura 6.5-2, el diagrama de fases para un sistema arbitrario soluto-solvente. Esta figura muestra las curvas de equilibrio vapor-líquido y sólido-líquido para un solvente puro (curva de línea continua) y para una solución con concentración fija de soluto (curva punteada). Las curvas de equilibrio vapor-líquido y sólido-líquido de la solución se encuentran debajo de las del solvente, lo cual refleja el hecho de que la presión de vapor efectiva a una temperatura dada y el punto de congelación a una presión dada son menores para la solución que para el solvente puro. Entre mayor es la concentración de soluto, más grande es la separación entre las curvas del solvente puro y la solución.

El efecto del soluto sobre el punto de ebullición de la solución es fácil de observar en el diagrama. Recordemos que el punto de ebullición de un líquido a una presión dada es la intersección de la línea horizontal a esa presión con la curva del equilibrio vapor-líquido. A la presión P_0 , el solvente puro alcanza la ebullición a la temperatura T_{b0} , mientras que la solución hierve a una temperatura más alta, T_{bs} .

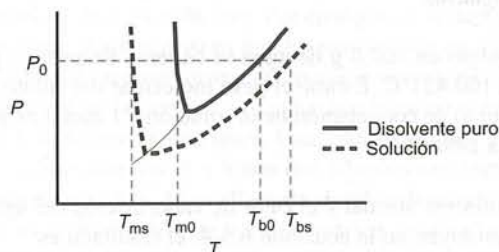


Figura 6.5-2 Curvas de equilibrio de fases para el solvente puro y la solución.

El cambio del punto de congelación del solvente es un poco menos evidente. Primero, considere el punto triple —la intersección de las curvas de equilibrio sólido-vapor y líquido-vapor—. La figura 6.5-2 muestra con claridad que el efecto del abatimiento de la presión de vapor es reducir el punto triple de la solución en relación con el solvente puro. Si además la curva de equilibrio sólido-líquido para la solución (como la del solvente puro) es casi vertical, entonces el punto de congelación a una presión arbitraria P_0 también descende en el diagrama, desde T_{m0} para el solvente puro hasta T_{ms} para la solución.

Como sabemos que la presión de vapor de la solución varía con la concentración (la ecuación 6.5-2 da la relación) y la temperatura (por la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 6.1-3), podemos determinar las relaciones entre la concentración y ambos: la elevación del punto de ebullición y la depresión del punto de congelación. Estas relaciones presentan una especial simplicidad para soluciones diluidas ($x \rightarrow 0$, donde x es la fracción molar de soluto).

$$\Delta T_b = T_{bs} - T_{b0} = \frac{RT_{b0}^2}{\Delta \hat{H}_v} x \quad (6.5-4)$$

$$\Delta T_m = T_{m0} - T_{ms} = \frac{RT_{m0}^2}{\Delta \hat{H}_m} x \quad (6.5-5)$$

En estas ecuaciones, $\Delta \hat{H}_v$ se refiere al calor de vaporización del solvente puro en su punto de ebullición, T_{b0} , y $\Delta \hat{H}_m$ denota el calor de fusión del solvente puro en su punto de fusión, T_{m0} . Estas propiedades del solvente pueden consultarse en tablas de datos, como la tabla B.1 de este libro. Su importancia física se discute en el capítulo 8. La derivación de la ecuación 6.5-4 se trata en el problema 6.87, al final de este capítulo.

Como los coeficientes de x en estas dos ecuaciones son constantes, se deduce que para soluciones diluidas de solutos no volátiles, no reactivos y que no se disocian, la elevación del punto de ebullición y el abatimiento del punto de congelación varían en forma lineal con la fracción molar de soluto.

El siguiente ejemplo muestra las aplicaciones de las ecuaciones 6.5-2 a 6.5-5 para determinar la presión de vapor y las temperaturas de transición de fase para una solución de concentración conocida y para calcular la composición de la solución y el peso molecular de soluto a partir de una propiedad coligativa medida.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una propiedad coligativa de una solución? Mencione tres.
2. La presión de vapor de un solvente a 120°C es 1000 mm Hg. Una solución contiene 15 mol% de un soluto en este solvente a 120°C. Si sigue el comportamiento descrito en esta sección, ¿cuál es la presión de vapor efectiva del solvente? ¿Qué condiciones deben cumplirse para que su respuesta sea válida?
3. La solución descrita en la pregunta 2 se calienta a una temperatura en la cual ocurre la ebullición a una presión total de 1000 mm Hg. Diga si la temperatura de ebullición es mayor, menor o igual a 120°C. ¿Cuál es la presión de vapor del solvente puro en el punto de ebullición de la solución?
4. ¿Por qué se esparce sal sobre carreteras y banquetas en los días nevados?
5. ¿Por qué es útil agregar anticongelante (el cual puede considerarse como un soluto no volátil), al radiador del automóvil, tanto en el frío invernal como en el calor del verano?

EJEMPLO 6.5-4

Cálculo de las propiedades coligativas

Una solución de 5.000 g de soluto en 100.0 g de agua se calienta despacio a presión constante de 1.00 atm y se observa que hierve a 100.421°C. Estime el peso molecular del soluto, la presión de vapor efectiva del solvente a 25°C y el punto de congelación de la solución a 1 atm. Las propiedades necesarias del agua se pueden encontrar en la tabla B.1.

SOLUCIÓN

Si los valores del punto de ebullición normal y el calor de vaporización del agua pura (de la tabla B.1) y la constante de los gases se sustituyen en la ecuación 6.5-4, el resultado es

$$\Delta T_b(\text{K}) = \frac{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}](373.16 \text{ K})^2 x}{40,656 \text{ J/mol}} = 28.5x$$

A partir de la elevación medida del punto de ebullición $\Delta T_b = 0.421$ K se deduce que la fracción molar del soluto en la solución es $x = 0.421/28.5 = 0.0148$. Pero como se sabe que la solución contiene $(5.000/M_s)$ mol de soluto, donde M_s es el peso molecular de soluto y $100.0 \text{ g}/18.016 \text{ g/mol} = 5.551$ mol de agua, se puede escribir

$$0.0148 = (5.000 \text{ g}/M_s)/(5.000 \text{ g}/M_s + 5.551 \text{ mol})$$



$$M_s = 60.1 \text{ g/mol}$$

Por la ecuación 6.5-2, es posible determinar la presión de vapor efectiva del solvente a 25°C a partir de la presión de vapor del agua pura a esta temperatura (que aparece en la tabla B.3) como

$$(p_s^*)_c = (1.000 - 0.0148)(23.756 \text{ mm Hg}) = 23.40 \text{ mm Hg}$$

Por último, sustituyendo los valores del punto de fusión y el calor de fusión del agua (de la tabla B.1) y la constante de los gases en la ecuación 6.5-5, se obtiene

$$\Delta T_m = \frac{[8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})](273.16 \text{ K})^2(0.0148)}{(6009.5 \text{ J/mol})} = 1.53 \text{ K} = 1.53^\circ\text{C}$$



$$T_{ms} = (0.000 - 1.53)^\circ\text{C} = -1.53^\circ\text{C}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Una solución contiene una cantidad desconocida de sal de mesa disuelta en agua. Mencione todas las maneras que se le ocurran para medir o estimar la concentración de sal en la solución, sin salir de la cocina de su casa. Los únicos instrumentos que puede llevar a su casa son un termómetro que cubre el rango -10°C a 120°C y una pequeña balanza de laboratorio. (*Ejemplo:* prepare diversas soluciones con concentraciones conocidas de sal y compare su sabor con el de la solución desconocida.)

6.6 EQUILIBRIO ENTRE DOS FASES LÍQUIDAS

6.6a Miscibilidad y coeficientes de distribución

Al mezclar agua con metil isobutil cetona (MIBK) a 25°C , se forma una sola fase si la mezcla contiene más de 98% de agua o 97.7% de MIBK por masa; de otra forma, la mezcla se separa en dos fases líquidas, una de las cuales contiene 98% de H_2O y 2% de MIBK y la otra 97.7% de MIBK y 2.3% de H_2O . El agua y la MIBK son ejemplos de **líquidos parcialmente miscibles**; serían **inmiscibles** si una de las fases contuviera una cantidad insignificante de agua y la otra una cantidad despreciable de MIBK.

Si se agrega una tercera sustancia a una mezcla líquida de dos fases, se distribuye según su solubilidad relativa en cada fase. Por ejemplo, la acetona es soluble en agua y en cloroformo—dos líquidos casi inmiscibles—pero es mucho más soluble en cloroformo. Si una mezcla de acetona y agua se pone en contacto con cloroformo, una porción sustancial de la acetona entrará a la fase rica en cloroformo. La separación de la acetona y el agua puede lograrse entonces con facilidad, permitiendo que la mezcla repose y se separe en dos fases. Este ejemplo ilustra el proceso de separación de la **extracción líquida**.

Suponga que A y S son dos líquidos casi inmiscibles y B es un soluto distribuido entre las fases de una mezcla A-S. El **coeficiente de distribución** (llamado también **razón de partición**) del componente B, es la proporción de fracción másica de B en la fase S respecto a la fase A. Las pp. 15-10 a 15-14 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1), dan una lista de los coeficientes de distribución de diversos sistemas líquidos ternarios (de tres componentes). El ejemplo 6.6-1 ilustra el uso de esta propiedad física para calcular balances de materia.

EJEMPLO 6.6-1**Extracción de acetona disuelta en agua**

Doscientos cm^3 de una mezcla de acetona-agua que contiene 10.0% por peso de acetona se combinan con 400.0 cm^3 de cloroformo a 25°C, y después se dejan separar las fases. ¿Qué porcentaje de acetona se transfiere del agua al cloroformo?

SOLUCIÓN**Base: cantidades dadas**

Las densidades de las sustancias puras se dan en la tabla B.1:

Acetona (A)	0.792 g/cm^3
Cloroformo (C)	1.489 g/cm^3
Agua (W)	1.000 g/cm^3

Como no se dispone de los datos de densidad para el sistema acetona-agua, usaremos la ecuación 5.1-1 para estimar la densidad de la solución de alimentación:

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \frac{x_A}{\rho_A} + \frac{x_W}{\rho_W} = \left(\frac{0.100}{0.792} + \frac{0.900}{1.000} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 1.026 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$\Downarrow$$

$$\bar{\rho} = 0.974 \text{ g}/\text{cm}^3$$

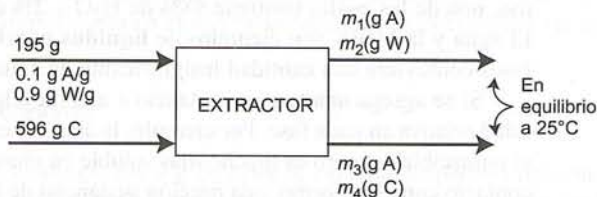
La masa de la solución de alimentación es, entonces,

$$\frac{200.0 \text{ cm}^3}{\text{cm}^3} \left| \frac{0.974 \text{ g}}{\text{cm}^3} \right. = 195 \text{ g}$$

y la de cloroformo es

$$\frac{400.0 \text{ cm}^3}{\text{cm}^3} \left| \frac{1.489 \text{ g}}{\text{cm}^3} \right. = 596 \text{ g}$$

Ahora supongamos que la mezcla de cloroformo y agua es inmisible. (En la sección 6.6b se discute cómo tratar la miscibilidad parcial.) Al dibujar el diagrama de flujo de este problema, es aconsejable marcar las cantidades de masa componente de las dos corrientes de salida, en vez de las masas totales de las corrientes y las fracciones másicas de los componentes. (Al marcar de este último modo es necesario resolver cuatro ecuaciones simultáneas con cuatro incógnitas.)



El coeficiente de distribución para el sistema A-C-W se da como 1.72 en la p. 15-12 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1). Si x representa la fracción másica de la acetona,

$$K = \frac{(x)_{\text{C fase}}}{(x)_{\text{W fase}}} = \frac{m_3 / (m_3 + m_4)}{m_1 / (m_1 + m_2)} = 1.72 \quad (6.6-1)$$

Esto da una ecuación con las cuatro incógnitas m_1 , m_2 , m_3 , y m_4 . Las otras se obtienen por los balances de materia.

Balance de C

$$596 \text{ g} = m_4$$

Balance de W

$$(0.900)(195 \text{ g}) = m_2 \Rightarrow m_2 = 175.5 \text{ g}$$

Balance de A

$$(0.100)(195 \text{ g}) = m_1 + m_3$$

Al sustituir los valores conocidos de m_2 y m_4 en la primera ecuación tenemos (con el balance de acetona) dos ecuaciones con dos incógnitas, que pueden resolverse para obtener

$$m_1 = 2.7 \text{ g de A en fase de agua}$$

$$m_3 = 16.8 \text{ g de A en fase de cloroformo}$$

Por tanto, el porcentaje de acetona que se transfiere es:

$$\frac{16.8 \text{ g acetona en la fase de cloroformo}}{(0.100 \times 195) \text{ g acetona alimentada}} \times 100\% = \boxed{86.1\%}$$

En la práctica, la extracción a menudo se lleva a cabo en varias etapas consecutivas, y la solución que sale de cada etapa se pone en contacto con solvente adicional en la siguiente. Si se emplean suficientes etapas, se logra una transferencia casi total del soluto. El problema 6.91 al final de este capítulo ilustra este método de operación.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es un coeficiente de distribución? ¿Qué es una extracción líquida?
2. El coeficiente de distribución para el sistema agua-ácido acético-acetato de vinilo es

$$\frac{\text{fracción másica del ácido acético en acetato de vinilo}}{\text{fracción másica del ácido acético en agua}} = 0.294$$

¿El ácido acético es más o menos soluble en acetato de vinilo que en agua? Si usa acetato de vinilo para extraer una gran porción del ácido acético en una solución acuosa, ¿cómo se compararían las masas relativas de ambas fases? ($m_{VA} \ll m_W$, $m_{VA} \approx m_W$, o $m_{VA} \gg m_A$)?

6.6b Diagrama de fases para sistemas ternarios

El comportamiento de los sistemas ternarios (de tres componentes) parcialmente miscibles puede representarse en un **diagrama de fases triangular**, el cual puede tomar la forma de triángulo equilátero (como se ve en la figura 6.6-1 para H_2O -MIBK-acetona a 25°C), o de triángulo rectángulo. Este último es más fácil de construir sobre ejes rectangulares, aunque ambas formas son igual de fáciles de usar. En ambos casos, cada vértice del triángulo representa un solo componente y las aristas representan soluciones binarias. Por ejemplo, la arista *B* de la figura 6.6-1 representa las soluciones de H_2O y acetona. El punto *K* representa una mezcla que contiene 20.0% por peso de MIBK, 65.0% de acetona y 15.0% de agua. Cualquier mezcla cuya composición caiga en la región *A*, como el punto *K*, es un líquido en una sola fase, mientras que cualquier mezcla cuya composición *total* esté dentro de la región *B* se separará en dos fases.

Las líneas que se muestran en la región *B* —llamadas **líneas de enlace**— conectan las composiciones de las dos fases líquidas en equilibrio entre sí. Por ejemplo, si se combinan MIBK, agua y acetona de modo que se obtenga una mezcla con composición total en el punto *M* (55.0% por peso de agua, 15% de acetona y 30.0% de MIBK), la mezcla se separa en fases con las composiciones dadas por los puntos *L* (85% por peso de agua, 12% de acetona, 3% de MIBK) y *N* (4% por peso de agua, 20% de acetona, 76% de MIBK). Cuando una mezcla no cae sobre una línea de enlace, es necesario interpolar las líneas para determinar la composición de cada fase.

La regla de las fases de Gibbs demuestra que una mezcla de tres componentes que forme dos fases líquidas en el equilibrio, tiene tres grados de libertad. (*Verifíquelo.*) Si la presión (que en cualquier caso ejerce poco efecto sobre las propiedades del líquido) y la temperatura son fijas, queda un grado de libertad. La especificación de la fracción molar de uno de los componentes en una de las dos fases basta para determinar las composiciones de ambas. Por ejemplo (haciendo referencia a la figura 6.6-1), al

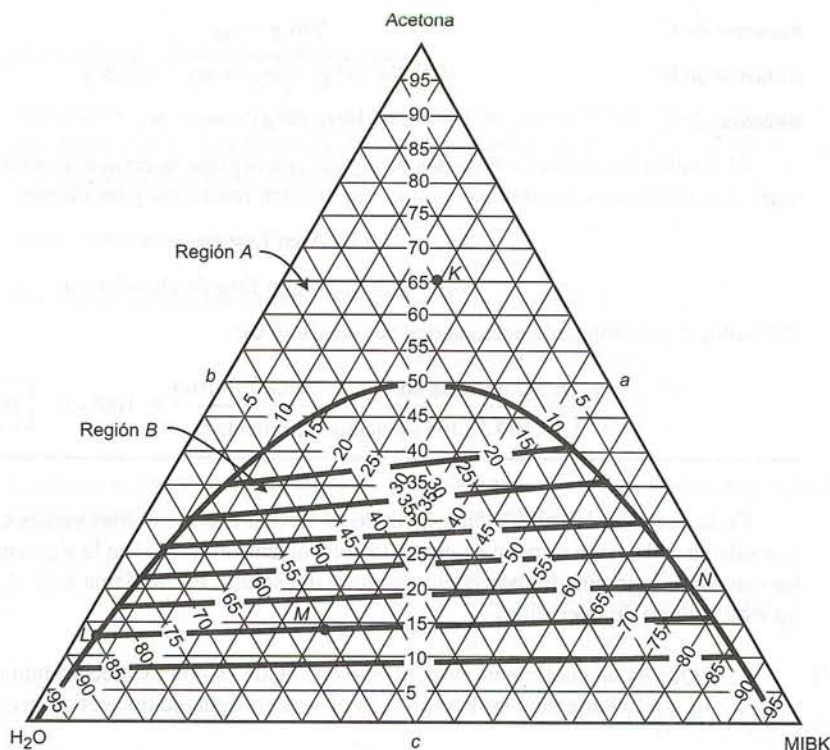


Figura 6.6-1 Diagrama triangular de fases para agua-acetona-metil isobutil cetona (composición en % por peso) a 25°C. (Tomado de D. F. Othmer, R. E. White, y E. Trueger, *Ind. Eng. Chem.* 33:1240.)

especificar que la fracción por peso de acetona es 0.25 en la fase rica en MIBK, se fija la composición de esa fase y la de la fase rica en agua. (Verifique esto determinando ambas composiciones.)

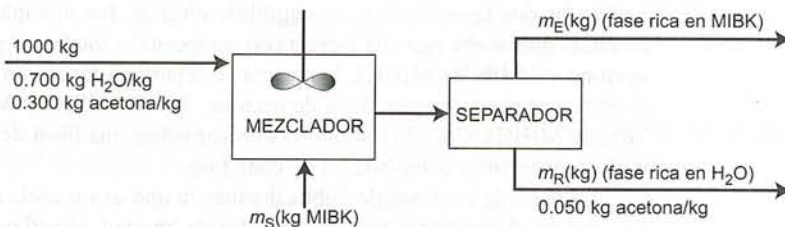
AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una línea de enlace en un diagrama triangular de fases?
2. Demuestre que una mezcla compuesta de 4% de acetona, 51% de MIBK y 45% de H_2O , se separa en dos fases. ¿Cuál es la composición de cada fase? Calcule la relación entre la masa de la fase rica en MIBK y la masa en la fase rica en H_2O .

EJEMPLO 6.6-2

Extracción de acetona del agua: uso del diagrama de fases

Mil kilogramos de una solución que contiene 30.0% por peso de acetona en agua y una segunda corriente de metil isobutil cetona pura (MIBK) se alimentan a una mezcladora. Después, la mezcla se alimenta a un decantador donde se forman dos fases que se retiran por separado a 25°C. ¿Cuánta MIBK debe alimentarse al proceso para reducir la concentración de acetona en la fase rica en agua al 5% por peso, suponiendo que los fluidos permanezcan en el separador el tiempo suficiente como para que se alcance el equilibrio?



SOLUCIÓN

Como las dos corrientes de producto están en equilibrio, sus composiciones deben encontrarse sobre la envoltura de la fase y estar conectadas por una línea de enlace. De acuerdo con esto, la composición de

m_R es 5% de acetona, 93% de H_2O y 2% de MIBK, y la de m_E es 10% de acetona, 87% de MIBK y 3% de H_2O . Ahora se pueden emplear balances generales para determinar m_E , m_R y m_S .

Balance de masa

$$m_S + 1000 \text{ kg} = m_E + m_R$$

Balance de acetona

$$(0.30)(1000 \text{ kg}) = 0.10m_E + 0.05m_R$$

Balance de H_2O

$$(0.70)(1000 \text{ kg}) = 0.03m_E + 0.93m_R$$

Al resolver estas tres ecuaciones se obtiene (antes de redondear las cifras significativas)

$$m_E = 2667 \text{ kg}$$

$$m_R = 667 \text{ kg}$$

y

$$m_S = 2334 \text{ kg MIBK}$$

6.7 ADSORCIÓN EN SUPERFICIES SÓLIDAS

La atracción de las especies químicas de gases y líquidos hacia las superficies de sólidos es la base de incontables procesos de separación. Por ejemplo, el polvo de hornear o el carbón se colocan en el refrigerador para eliminar los olores desagradables, y el aire comprimido se seca y purifica haciéndolo pasar primero por un lecho de cloruro de calcio para retirar el vapor de agua y luego por otro de carbón activado para separar los hidrocarburos absorbidos por el aire durante la compresión. Cada una de estas operaciones usa un sólido con un área de superficie muy alta (es decir, cerca de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ para el carbón activado) y aprovecha la afinidad de los componentes específicos del fluido por la superficie del sólido. Este último recibe el nombre de **adsorbente** y el componente atraído por la superficie del sólido es el **adsorbato**.

Los datos de equilibrio de un adsorbato sobre un adsorbente específico a menudo se toman a una temperatura dada y se denominan **isotermas de adsorción**. Estas funciones o gráficas relacionan X_i^* , la masa máxima del adsorbato i que puede retener una masa unitaria del adsorbente, con c_i o p_i , la concentración o la presión parcial del adsorbato i en el fluido que está en contacto con el sólido.

Considere cómo podría determinar una isoterma para el sistema de tetracloruro de carbono y carbón activado.

- Colocando una masa conocida de carbón activado en una cámara cuya temperatura se controla a un valor específico.
- Haciendo vacío en la cámara, introduciendo después vapor de tetracloruro de carbono hasta que alcance la presión deseada.
- Permitiendo que el sistema alcance el equilibrio, leyendo la presión en el equilibrio y determinando la masa de tetracloruro de carbono adsorbido pesando el sólido.
- Admitiendo más tetracloruro de carbono en el sistema y repitiendo el procedimiento.

Los datos obtenidos de una serie de experimentos de este tipo podrían parecerse a los que muestra la tabla 6.7-1.

El capítulo 16 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) da las propiedades físicas de varios adsorbentes importantes y varias expresiones diferentes para las isotermas de adsorción. Los datos de equilibrio para sistemas específicos adsorbente-adsorbato se pueden encontrar en artículos publicados, hojas de especificaciones de fabricantes de adsorbentes o registros de las compañías. Si no logra encontrar ningún dato, puede obtener las isotermas en forma experimental.

Tabla 6.7-1 Datos en el equilibrio para el CCl_4 adsorbido sobre carbón activado a 34°C

p (mm Hg)	0	1.69	3.38	6.76	8.45	11.8	20.7	32.1	40.0	84.5	104	123	133
X^* (g CCl_4 /g de carbón)	0	0.07	0.14	0.27	0.34	0.48	0.57	0.63	0.68	0.70	0.71	0.71	0.71

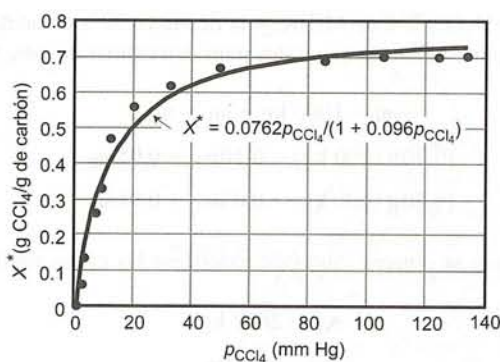


Figura 6.7-1 Isoterma de adsorción de Langmuir para el tetracloruro de carbono sobre carbón activado a 34°C.

A presiones parciales bajas del adsorbato, las isothermas pueden ser lineales:

$$X_i^* = K c_i \quad \text{o} \quad X_i^* = K' p_i \quad (6.7-1)$$

La **isoterma de Langmuir** es una expresión más compleja, válida para algunos sistemas en un rango más amplio de presiones parciales o concentraciones del adsorbato.

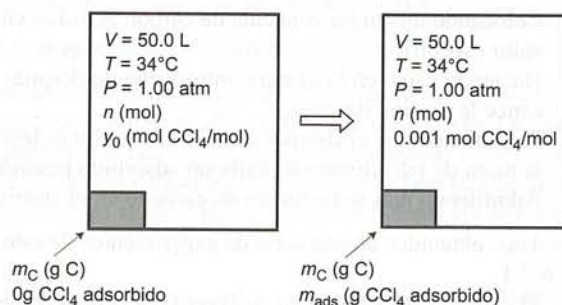
$$X_i^* = \frac{a K_L p_i}{1 + K_L p_i} \quad \text{o} \quad X_i^* = \frac{a K'_L c_i}{1 + K'_L c_i} \quad (6.7-2)$$

En estas ecuaciones, a , K_L y K'_L son parámetros que se determinan ajustando las ecuaciones a los datos del equilibrio. La figura 6.7-1 muestra el ajuste de la isoterma de Langmuir (ecuación 6.7-2) a los datos de adsorción de la tabla 6.7-1. Los valores de los parámetros ajustados son $a = 0.794$ g CCl₄/g de carbón y $K_L = 0.096$ (mm Hg)⁻¹.

EJEMPLO 6.7-1

Balances en un proceso de adsorción

Un tanque de 50.0 litros contiene una mezcla de aire-tetracloruro de carbono a 1 atm absoluta, 34°C y 30.0% de saturación relativa. Se coloca carbón activado en el tanque para adsorber el CCl₄. La temperatura del contenido del tanque se mantiene a 34°C y se suministra aire limpio al tanque durante todo el proceso para mantener la presión total a 1.00 atm. El esquema del proceso es el siguiente:



Calcule la cantidad mínima necesaria de carbón activado para reducir la fracción molar de CCl₄ en el gas a 0.001. Desprecie el volumen de carbón activado y el CCl₄ adsorbido. ¿Por qué la cantidad real que se colocó en el tanque sería mayor que el valor calculado?

SOLUCIÓN

Se requiere la cantidad mínima de carbón activado si se alcanza el equilibrio de adsorción en el estado final, de modo que el adsorbente retiene todo el CCl₄ posible. La estrategia será determinar

1. n a partir de la ecuación de estado de los gases ideales.
2. y_0 a partir de la saturación relativa inicial que se especifica.

3. p_{CCl_4} (la presión parcial final del CCl_4) = $0.001P$.
4. $X_{\text{CCl}_4}^*$ (la relación de masa del CCl_4 adsorbido respecto al carbón en el equilibrio) a partir de la isoterma de Langmuir (ecuación 6.7-2).
5. La masa de CCl_4 adsorbida (m_{ads}) como la diferencia entre la masa presente en el inicio en el gas ($= y_0 n M_{\text{CCl}_4}$) y la masa presente al final ($= 0.001 n M_{\text{CCl}_4}$).
6. La masa de carbón a partir de $X_{\text{CCl}_4}^*$ y m_{ads} ($m_{\text{C}} = m_{\text{ads}} X_{\text{CCl}_4}^*$).

Ecuación de estado de los gases ideales $n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00 \text{ atm})(50.0 \text{ L})}{\left(0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(307 \text{ K})} = 1.98 \text{ mol}$

Saturación relativa inicial = 0.300

Por la ecuación de Antoine (tabla B.4), la presión de vapor del tetracloruro de carbono a 34°C sería $P_{\text{CCl}_4}^* = 169 \text{ mm Hg}$. En consecuencia,

$$\frac{p_{\text{CCl}_4}}{P_{\text{CCl}_4}^*(34^\circ\text{C})} = \frac{y_0 P}{169 \text{ mm Hg}} = 0.300 \xrightarrow{P = 760 \text{ mm Hg}} y_0 = 0.0667 \text{ mol CCl}_4/\text{mol}$$

Isoterma de Langmuir

La presión parcial final del tetracloruro de carbono es

$$p_{\text{CCl}_4} = y_0 P = 0.001 (760 \text{ mm Hg}) = 0.760 \text{ mm Hg}$$

Por la ecuación 6.7-2,

$$X_{\text{CCl}_4}^* = \frac{a K_L p_{\text{CCl}_4}}{1 + K_L p_{\text{CCl}_4}}$$

$\downarrow$
 $a = 0.794 \text{ g CCl}_4/\text{g C}$
 $K_L = 0.096 (\text{mm Hg})^{-1}$
 $\downarrow$
 $p_{\text{CCl}_4} = 0.760 \text{ mm Hg}$

$$X_{\text{CCl}_4}^* = 0.0540 \frac{\text{g CCl}_4 \text{ ads}}{\text{g C}}$$

Masa de CCl_4 adsorbido

$$m_{\text{ads}} = \left(\frac{0.0667 \text{ mol CCl}_4}{\text{mol}} \mid \frac{1.98 \text{ mol}}{\text{mol}} - \frac{0.001 \text{ mol CCl}_4}{\text{mol}} \mid \frac{1.98 \text{ mol}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{154 \text{ g CCl}_4}{\text{mol CCl}_4} \right)$$

$$= 20.0 \text{ g CCl}_4 \text{ adsorbido}$$

Masa de carbón requerida $m_{\text{C}} = \frac{20.0 \text{ g CCl}_4 \text{ ads}}{0.0540 \text{ g CCl}_4 \text{ ads/g C}} = \boxed{370 \text{ g de carbón}}$

Se colocaría una cantidad mayor de carbón activado en el recipiente por varios motivos. Primero, como la velocidad de adsorción se aproxima a cero conforme el adsorbente se acerca a la saturación, se necesitaría un tiempo infinito para que la fracción molar de CCl_4 en la fase gaseosa alcanzara el valor 0.001. Si hubiera más carbón, se alcanzaría la fracción molar deseada en un tiempo definido (antes de que el carbón se saturara). Segundo, la isoterma de Langmuir es una correlación aproximada con parámetros obtenidos por el ajuste de datos experimentales dispersos. Por tanto, la capacidad de adsorción estimada del adsorbente (X^*) podría ser demasiado alta. Tercero, supusimos que sólo se adsorbía el CCl_4 sobre el carbón. Si se adsorbiera oxígeno, nitrógeno u otra especie presente en el gas, se podría reducir la cantidad adsorbida de tetracloruro de carbono.

En esta sección asumimos que la isoterma de adsorción de un adsorbato no se ve afectada por la presencia de otros constituyentes distintos del adsorbato en la mezcla fluida. Si se supone tal idealidad para la isoterma de Langmuir desarrollada en el ejemplo anterior, podría usar la expresión derivada para cualquier sistema gaseoso que contenga tetracloruro de carbono y el mismo carbón activado. Sin embargo, en la realidad la presencia de otros solutos con afinidad por la superficie de carbón altera el compor-

tamiento del CCl_4 en el equilibrio. Una representación más exacta del sistema requeriría datos o modelos de la mezcla completa de multicomponentes.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es la diferencia entre adsorción y absorción?
2. ¿Qué diferencia hay entre adsorbato y adsorbente?
3. ¿Por qué es posible emplear la concentración molar o la presión parcial como variable independiente en la isoterma de Langmuir sin cambiar la forma de la expresión?
4. Un **respirador purificador de aire**⁶ —que a menudo se le llama de manera incorrecta mascarilla para gases— es un dispositivo que permite al que lo usa respirar en un medio que contiene niveles bajos de alguna sustancia tóxica. El aire inhalado atraviesa un filtro que contiene un adsorbente como el carbón activado. Dé una breve explicación sobre el funcionamiento de este dispositivo. ¿Cómo afectaría el desempeño del respirador el uso de carbón sin activar?

6.8 RESUMEN

Se dice que dos fases en contacto entre sí están en *equilibrio* cuando temperatura, presión, composición y todas las demás variables que caracterizan a cada fase no cambian con el tiempo. Muchas operaciones de procesos químicos —en particular los de separación, como destilación, absorción, cristalización, extracción con líquidos y adsorción— funcionan distribuyendo los componentes de una mezcla entre dos fases y luego separando dichas fases. Un paso esencial en el análisis de estos procesos es determinar la manera en que los componentes de la mezcla de alimentación se distribuyen entre las dos fases en el equilibrio. Este capítulo resume procedimientos comunes para efectuar esta determinación.

- El **diagrama de fases** de una especie pura es una gráfica de presión contra temperatura que muestra las regiones donde las especies existen como sólido, líquido o gas; curvas que unen a las regiones donde pueden coexistir pares de fases en el equilibrio, y un punto (llamado *punto triple*) donde las tres fases pueden coexistir.
- La coordenada de temperatura de un punto sobre la curva del equilibrio vapor-líquido (aquella que separa las regiones de líquido y vapor en un diagrama de fases) es el **punto de ebullición** de la especie a la presión correspondiente, y la coordenada de presión es la **presión de vapor** de tal especie a la temperatura correspondiente. El **punto de ebullición normal** es el punto de ebullición a $P = 1$ atm. Los puntos de ebullición normales (y los puntos de fusión normales) de especies selectas pueden encontrarse en la tabla B.1. Las presiones de vapor a temperaturas específicas pueden estimarse usando la ecuación de Antoine (tabla B.4), el diagrama de Cox (figura 6.1-4) y la tabla B.3 para el agua.
- La presión de vapor de una especie es una medida de su **volatilidad**, o tendencia a vaporizarse. Al calentar una mezcla de líquidos, éstos tienden a formar un vapor enriquecido en los componentes más volátiles (aquellos con presión de vapor más alta) y dejan líquido residual enriquecido en los componentes de menor volatilidad. El proceso de separación llamado **destilación** se basa en este principio. De manera similar, si una mezcla de gases contiene uno o más componentes con volatilidad relativamente baja, el enfriamiento de la mezcla en una operación de **condensación** puede usarse para recuperar un líquido enriquecido en estos componentes.
- La **regla de las fases de Gibbs** da los *grados de libertad* de un sistema de fases múltiples en equilibrio, o el número de variables intensivas (independientes del tamaño) del sistema que es necesario especificar para poder determinar las demás.
- Para un gas a temperatura T y presión P que contenga un solo vapor condensable A con fracción molar y_A y presión de vapor $p_A^*(T)$, la **ley de Raoult** [$y_AP = p_A^*(T)$] constituye la base para incontables definiciones. Si se cumple la ley de Raoult, el vapor está **saturado** (o, de manera equivalente, el gas está saturado con A); si $y_AP < p_A^*(T)$, el vapor está **sobrecalentado**. Si A está saturado y se reduce la temperatura o se aumenta la presión, A comenzará a condensarse. Si el líquido A está en contacto con una fase gaseosa y el sistema está en el equilibrio, el vapor de A en el gas debe estar saturado.
- Si se enfría un gas que contiene un vapor A sobrecalentado a presión constante, la temperatura a la cual se satura el vapor es el **punto de rocío** del gas. Este punto se puede determinar mediante la ley

⁶En N. I. Sax y R. J. Lewis, Sr., *Hazardous Chemicals Desk Reference*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, pp. 22-42, encontrará una discusión concisa sobre purificadores de aire y respiradores para productores de atmósfera.

de Raoult $y_A P = p_A^*(T_{pr})$. Los **grados de sobrecalentamiento** son la diferencia entre la temperatura real y el punto de rocío del gas. La **saturación relativa** del gas (o **humedad relativa** para un sistema aire-agua) es la relación entre la presión parcial del vapor y la presión de vapor a la temperatura del sistema, expresada como porcentaje: $[y_A P / p_A^*(T)] \times 100\%$. Si conoce la temperatura, la presión y el punto de rocío, o los grados de sobrecalentamiento, o la saturación relativa o alguna cantidad relacionada (la saturación molal o absoluta o su porcentaje), puede emplear la ley de Raoult para calcular la fracción molar de A en el gas.

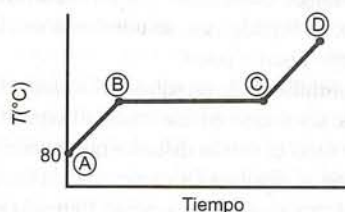
- Si se coloca el líquido puro A en un recipiente abierto a presión P y a una temperatura para la cual $p_A^*(T) < P$ y $p_A^*(T) > P$, el líquido se **evapora**: las moléculas de A se transfieren de la superficie del líquido al gas circundante. Si el recipiente se calienta a una temperatura tal que $p_A^*(T) = P$, el líquido **hierve**: se forman burbujas de vapor en la superficie caliente y suben a través del líquido hacia el gas circundante. La temperatura del líquido permanece constante conforme la ebullición continúa.
- Si los componentes volátiles de una mezcla de líquidos son compuestos con estructuras similares (p. ej., todas las parafinas), la forma general de la **ley de Raoult** puede ser una buena aproximación para todas las especies: $y_i P = x_i p_i^*(T)$, donde x_i y y_i son las fracciones molares de las especies i en las fases líquida y gaseosa, respectivamente. Si el líquido es casi puro A ($x_A \approx 1$), quizá la ley de Raoult sólo se aplique a esta especie.
- En el proceso de separación llamado **absorción**, una mezcla gaseosa se pone en contacto con un solvente líquido y uno o más componentes de la mezcla se disuelven en él. Si una solución líquida contiene sólo cantidades pequeñas de un soluto disuelto, $A(x_A \approx 0)$, es probable que la **ley de Henry** sea aplicable a A: $y_A P = x_A H_A(T)$, donde H_A es la **constante de la ley de Henry**.
- Una **solución líquida ideal** es aquella en la cual todos los componentes volátiles se encuentran distribuidos entre las fases líquida y gaseosa en el equilibrio según la ley de Raoult o la ley de Henry.
- La **temperatura de punto de burbuja** de una mezcla líquida es la temperatura a la cual se forma la primera burbuja de vapor si la mezcla se calienta a presión constante. Al contrario de lo que creen equivocadamente muchos estudiantes, el punto de burbuja *no* es la temperatura de ebullición de la especie más volátil del líquido; siempre es mayor que esta temperatura para una solución líquida ideal. La **temperatura de punto de rocío** de una mezcla de vapores es aquella a la cual se forma la primera gotita de líquido si la mezcla se enfría a presión constante. Si la ley de Raoult se aplica a todas las especies, es posible determinar cualquiera de estas temperaturas por el método de prueba y error usando la ecuación 6.4-4 (para el punto de burbuja) o la ecuación 6.4-7 (para el de rocío).
- Si una mezcla líquida se calienta por arriba de su punto de burbuja, el vapor generado es rico en los componentes más volátiles de dicha mezcla. Al continuar la vaporización, la temperatura del sistema aumenta de manera uniforme (a diferencia del caso de un sistema de un componente, donde T permanece constante). En forma similar, si la mezcla de vapor se enfría por debajo de su punto de rocío, el líquido que se condensa es rico en los componentes menos volátiles y la temperatura disminuye poco a poco.
- La **solubilidad** de un sólido (el **soluto**) en un líquido (el **solvente**), es la cantidad máxima de ese soluto que puede disolverse en una cantidad específica de líquido en el equilibrio. Se dice que una solución que contiene todo el soluto disuelto que puede soportar está **saturada** con él. Si se le agrega soluto adicional, éste no se disolverá a menos que la temperatura se modifique de modo que la solubilidad aumente.
- En el proceso de separación llamado **cristalización**, una solución de un soluto se enfría por debajo de su temperatura de saturación, de modo que se forman cristales sólidos del soluto; como alternativa, el solvente puede evaporarse para provocar la cristalización del soluto. En soluciones acuosas de algunos solutos, en ciertos rangos de temperatura, los cristales que se forman son **sales hidratadas**, que contienen moléculas de **agua de hidratación** enlazadas con las moléculas de soluto en proporciones específicas. Por ejemplo, si el sulfato de magnesio cristaliza a una temperatura superior a 100°C , los cristales contienen MgSO_4 **anhidro** (sin agua), mientras que si la cristalización se realiza de 48°C a 67°C , los cristales son de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de magnesio hexahidratado).
- Suponiendo que el soluto de una solución no es volátil ni reacciona con el solvente, la presión de vapor de la solución a una temperatura dada es menor que la del solvente puro, el punto de ebullición a una presión dada es mayor y el punto de congelación a una presión dada es más bajo. El abatimiento de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición y la depresión del punto de congelación son ejemplos de las **propiedades coligativas de una solución**; la sección 6.5c da las fórmulas correspondientes.

- La **extracción líquida** es un proceso de separación en la cual una solución de alimentación líquida se combina con un segundo solvente que es inmiscible o casi inmiscible con el solvente de alimentación, provocando que parte (lo ideal es que la mayor parte) del soluto se transfiera hacia la fase que contiene el segundo solvente. El **coeficiente de distribución** es la relación de fracciones másicas de soluto en ambas fases en el equilibrio. Su valor determina la cantidad de solvente que debe agregarse a la solución de alimentación para lograr una transferencia específica de soluto. Cuando los dos solventes son miscibles en parte, un **diagrama de fase triangular** como el de la figura 6.6-1 simplifica los cálculos de balance en los procesos de extracción.
- La **adsorción** es un proceso en el cual una especie de una mezcla fluida (líquido o gas) se adhiere sobre la superficie de un sólido con el cual está en contacto el fluido. (Este proceso no se debe confundir con la absorción, en la cual un componente de una mezcla gaseosa se disuelve en un solvente líquido.) El sólido es el **adsorbente**, y la especie que se adhiere sobre la superficie es el **adsorbato**. Los buenos adsorbentes, como el carbón activado, tienen áreas superficiales específicas muy altas (m^2 de superficie/g de sólido), lo cual permite que pequeñas cantidades de adsorbente remuevan grandes cantidades de adsorbato de las mezclas de fluidos. Una **isoterma de adsorción** es una gráfica o ecuación que relaciona la cantidad en el equilibrio de adsorbato retenido por una masa dada de adsorbente, con la presión parcial del adsorbato o su concentración en el gas circundante a temperatura específica.
- Para hacer los cálculos de balance de materia en procesos de separación se siguen los mismos procedimientos utilizados en los capítulos 4 y 5. Si las corrientes de producto que salen de una unidad incluyen dos fases en el equilibrio, debe contarse una relación de equilibrio por cada especie distribuida entre las fases para el análisis de grados de libertad e incluirla en los cálculos. Si una especie está distribuida entre las fases gaseosa y líquida (como en la destilación, absorción y condensación), use los datos tabulados de equilibrio vapor-líquido, la ley de Raoult o la de Henry. Si un soluto sólido se encuentra en equilibrio con una solución líquida, use los datos de solubilidad tabulados. Si un soluto está distribuido entre dos fases líquidas inmiscibles, emplee datos tabulados del coeficiente de distribución o del equilibrio. Si un adsorbato está distribuido entre una superficie sólida y una fase gaseosa, emplee una isoterma de adsorción.

PROBLEMAS

A menos que se indique lo contrario, use los datos de propiedades físicas de este libro para resolver estos problemas.

- 6.1. Diez mL de agua líquida pura en un cilindro con un pistón móvil se calientan a presión constante de 1 atm, desde una temperatura inicial de 80°C . Se vigila la temperatura del sistema y se observa el siguiente comportamiento:



- ¿Qué ocurre en los pasos AB, BC y CD? ¿Cuál es la temperatura que corresponde a la porción horizontal de la curva?
 - Estime el volumen que ocupa el agua en los puntos B y C. (Suponga que el vapor sigue la ecuación de estado de los gases ideales.)
- 6.2. Una cantidad de cloroformo líquido se coloca en un matraz abierto y transparente de tres litros y se hierve el tiempo suficiente para purgar todo el aire del espacio del vapor. Después se sella el matraz y se deja equilibrar a 30°C , temperatura a la cual el cloroformo tiene una presión de vapor de 243 mm Hg. La inspección visual indica que hay 10 mL de cloroformo líquido.
- ¿Cuál es la presión en el matraz en el equilibrio? Explique su razonamiento.
 - ¿Cuál es la masa total (gramos) de cloroformo en el matraz? ¿Qué fracción está en fase de vapor en el equilibrio?
- 6.3. El acetato de etilo tiene una presión de vapor de 118.3 mm Hg a 29.5°C y un punto de ebullición normal de 77.0°C . Estime la presión de vapor a 45°C usando: (a) la ecuación de Antoine y las constantes

de la tabla B.4; (b) la ecuación de Clausius-Clapeyron y los dos datos puntuales dados; y (c) la interpolación lineal entre los dos puntos dados. Suponiendo que la primera estimación es la correcta, calcule el porcentaje de error asociado con la segunda y tercera estimaciones.

- 6.4. La presión de vapor del etilenglicol a varias temperaturas se da a continuación:

$T(^{\circ}\text{C})$	79.7	105.8	120.0	141.8	178.5	197.3
$p^*(\text{mm Hg})$	5.0	20.0	40.0	100.0	400.0	760.0

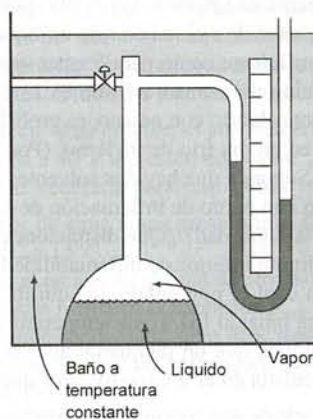
Use una gráfica semilogarítmica basada en la ecuación de Clausius-Clapeyron para derivar una ecuación para p^* (mm Hg) en función de $T(^{\circ}\text{C})$. Estime, a partir de la gráfica, el calor de vaporización del etilenglicol en kJ/mol. (Recuerde usar temperaturas absolutas en la ecuación de Clausius-Clapeyron.)

- *6.5. Le proporcionan pares de datos de presión de vapor en la forma $[T(^{\circ}\text{C}), p^* (\text{mm Hg})]$. Haga una hoja de cálculo o escriba un programa de computadora para realizar las siguientes tareas:

- Leer en $T_1, p_1^*, T_2, p_2^*, \dots, T_N, p_N^*$.
- Adaptar la ecuación de Clausius-Clapeyron a los datos por el método de mínimos cuadrados (Apéndice A.1) o alguna rutina de ajuste integrada a la hoja de cálculo. Al realizar esta tarea, debe encontrar los valores de a y b en la fórmula $y = ax + b$, donde $y = \ln p^*$ y $x = 1/(T + 273.2)$. Imprima los valores de a y b .

Pruebe su programa ajustando los datos para el etilenglicol que se dan en el problema 6.4. Después, use su fórmula para estimar las presiones de vapor de esta sustancia a 50°C , 80°C y 110°C , y los puntos de ebullición a 760 mm Hg y 2000 mm Hg. ¿En cuál de estos dos últimos valores confiaría menos? Explique su razonamiento.

- 6.6. El aparato que se muestra aquí se usa para medir la presión de vapor de la etilendiamina.



El sistema se carga con etilendiamina pura y el baño se ajusta a cada una de diversas temperaturas conocidas. Un día en que la presión atmosférica es de 758.9 mm Hg, se toman las siguientes lecturas:

$T(^{\circ}\text{C})$	Nivel de mercurio	
	Brazo derecho (mm)	Brazo izquierdo (mm)
42.7	138	862
58.9	160	840
68.3	182	818
77.9	213	787
88.6	262	738
98.3	323	677
105.8	383	617

*Problema de computadora.

- (a) Calcule p^* para la etilendiamina a cada temperatura.
 - (b) Utilice una gráfica semilogarítmica de p^* contra $1/T$ para estimar el punto de ebullición normal y el calor de vaporización de la etilendiamina.
 - (c) Diga si la ecuación de Clausius-Clapeyron parece estar justificada para la etilendiamina en el rango de temperatura que abarcan los datos. Explique su respuesta.
- 6.7. Estime la presión de vapor de la acetona (mm Hg) a 50°C: (a) a partir de los datos del *Manual de Perry* y la ecuación de Clausius-Clapeyron, (b) mediante el diagrama de Cox (figura 6.1-4), y (c) por la ecuación de Antoine, usando los parámetros de la tabla B.4.
- 6.8. La presión de vapor de un solvente orgánico es 50 mm Hg a 25°C y 200 mm Hg a 45°C. El solvente es la única especie en un matraz cerrado a 35°C y se encuentra en estado líquido y de vapor. El volumen de gas sobre el líquido es 150 mL. Estime la cantidad de solvente (mol) contenida en la fase gaseosa.
- 6.9. Se introduce metiletilcetona (MEK) líquida en un recipiente con aire. La temperatura del sistema se incrementa a 55°C, el contenido del recipiente alcanza el equilibrio, y cierta parte de la MEK permanece en estado líquido. La presión en el equilibrio es 1200 mm Hg.
- (a) Aplique la regla de las fases de Gibbs para determinar cuántos grados de libertad tiene este sistema en el equilibrio. Explique el significado del resultado en sus propias palabras.
 - (b) Las mezclas de vapor de MEK y aire que contienen entre 1.8 mol% y 11.5 mol% de MEK, pueden encenderse y quemarse de manera explosiva al exponerse a una flama o chispa. Determine si el recipiente anterior constituye o no un riesgo de explosión.
- 6.10. Cuando un líquido inflamable (como gasolina o líquido para encender carbón) se prende, no se quema el líquido en sí; lo que ocurre en realidad es que el líquido se vaporiza y la mezcla resultante de aire y vapor se quema. Si la temperatura es tal que el porcentaje de vapor de la mezcla está por debajo de cierto nivel (el *límite inferior de inflamabilidad*), el líquido no se enciende al quedar expuesto a una chispa u otra fuente de ignición. Un cerillo puede quemarse en la mezcla, pero la flama no se extiende.
- (a) El *punto de inflamación* de un líquido es la temperatura más baja a la cual el líquido se vaporiza lo suficiente como para formar una mezcla inflamable con el aire. Por ejemplo, el punto de inflamación del octano a 1 atm es 13°C (55°F), lo cual significa que al arrojar un cerillo en un recipiente abierto con octano, es probable que se inicie un incendio en un día caluroso de verano, pero no en un día frío de invierno. (Por favor, ¡no lo intente!)
Suponga que hay dos solventes en el laboratorio —uno con punto de inflamación de 15°C y el otro con punto de inflamación de 75°C—. ¿Cómo difieren estos solventes desde el punto de vista de la seguridad? ¿Qué distinciones haría para manejarlos?
 - (b) El límite inferior de inflamabilidad (LII) del metanol en aire es 6.0 mol%. Calcule la temperatura a la cual el porcentaje de equilibrio de vapor de metanol en una mezcla saturada metanol-aire sería igual al LII. (Esta temperatura es una estimación burda del punto de inflamación.)
 - (c) Suponga que un recipiente abierto con metanol se mantiene a una temperatura por debajo de la calculada en el inciso (b). ¿Por qué seguirá siendo peligroso exponer el recipiente a una flama?
- 6.11. Una mezcla de gas contiene 10.0 mol% de $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ y 90.0 mol% de N_2 . La temperatura del gas y la presión absoluta al comenzar cada una de las tres partes de este problema son 50°C y 500 mm Hg; además, puede suponer comportamiento de gas ideal en todos los incisos.
- (a) Si parte de la mezcla gaseosa se coloca en un cilindro y se enfría con lentitud a presión constante, ¿a qué temperatura se formará la primera gota de líquido?
 - (b) Si un matraz de 30.0 litros se llena con parte de la mezcla gaseosa, se sella, y el vapor de agua en el matraz se condensa en su totalidad, ¿qué volumen (cm^3) ocupará el agua líquida?
 - (c) Si la mezcla gaseosa se almacena en un cilindro de paredes rígidas, se presenta un frente climático de baja presión y la presión barométrica (atmosférica) desciende, ¿cuál de los siguientes factores cambia: (i) la densidad del gas, (ii) la presión absoluta del gas, (iii) la presión parcial del agua en el gas, (iv) la presión manométrica del gas, (v) la fracción molar de agua en el gas, (vi) la temperatura del punto de rocío de la mezcla?
- 6.12. Un matraz contiene clorobenceno puro y está unido a un manómetro de mercurio de extremo abierto. Cuando el contenido del matraz está a 58.3°C, la altura del mercurio en el brazo del manómetro conectado al matraz es 747 mm y la del brazo abierto a la atmósfera es 52 mm. A 110°C, el nivel de mercurio es 577 mm en el brazo conectado al matraz y 222 mm en el otro brazo. La presión atmosférica es 755 mm Hg.
- (a) Extrapole los datos usando la ecuación de Clausius-Clapeyron para estimar la presión de vapor del clorobenceno a 130°C.

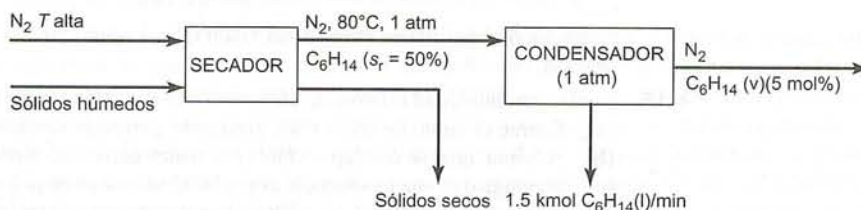
- (b) Aire saturado con clorobenceno a 130°C y 101.3 kPa se enfría hasta 58.3°C a presión constante. Estime el porcentaje de clorobenceno presente al principio en el vapor que se condensa. (Vea el ejemplo 6.3-2.)
- (c) Resuma las suposiciones que hizo al realizar los cálculos del inciso (b).
- 6.13. El último reporte del clima incluye la siguiente declaración: “La temperatura es 78°F, la presión barométrica es de 29.9 pulgadas y la humedad relativa es 87%.” Con esta información estime la fracción molar de agua en el aire, el punto de rocío (°F), la humedad molal, la humedad absoluta y el porcentaje de humedad del aire.
- 6.14. Se ha sugerido que el Estadio del Condado de Fulton en Atlanta se ganó el apodo de “El Cojín de Lanzamiento” porque las pelotas de béisbol viajaban más lejos de lo normal en la atmósfera caliente y húmeda de la región. Considerando lo anterior, analice el efecto de la temperatura y la humedad sobre la fuerza de flotación ejercida sobre una pelota de béisbol calculando la densidad (g/L) del aire a las siguientes condiciones y a presión de 1 atm:

Condición	Temperatura (°F)	Humedad relativa
I	70	50%
II	70	80%
III	90	80%

Explique por qué tienen sentido sus resultados. Luego apoye o contradiga la afirmación en la primera oración.

- 6.15. El aire con humedad relativa de 50% se enfría de 90°C a 25°C a presión constante de 1 atm.
- (a) Estime el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento del aire a 90°C.
- (b) ¿Cuánta agua se condensa (mol) por metro cúbico de aire alimentado? (Vea el ejemplo 6.3-2.)
- (c) Suponga que una muestra del aire a 90°C se coloca en una cámara cerrada de volumen variable que contiene un espejo y la presión se incrementa a temperatura constante hasta que se forma vaho sobre el espejo. ¿A qué presión (atm) se formará el vaho? (Suponga comportamiento de gas ideal.)
- 6.16. En un dispositivo para producir agua potable, el aire húmedo que está a 90°F y 29.7 in Hg, y tiene 95% de humedad relativa, se enfría a 40°F a presión constante. ¿Qué velocidad de flujo volumétrico de aire en el enfriador (en ft³/min) es necesaria para suministrar 10.0 gal/min de agua condensada?
- 6.17. Aire con 20.0 mol% de vapor de agua a una presión inicial de 1 atm absoluta se enfría en un recipiente sellado de 1 litro de 200°C a 15°C.
- (a) ¿Cuál será la presión en el recipiente al final de proceso? *Sugerencia:* la presión parcial del aire en el sistema puede determinarse mediante la expresión $p_{\text{aire}} = n_{\text{aire}}RT/V$ y $P = p_{\text{aire}} + p_{\text{H}_2\text{O}}$. Puede ignorar el volumen del agua líquida condensada, pero debe demostrar que se produce la condensación.)
- (b) ¿Cuál es la fracción molar de agua en la fase gaseosa al final del proceso?
- (c) ¿Cuánta agua (gramos) se condensará?
- 6.18. El aire a 90°C y 1.00 atm (absoluta) contiene 10.0% moles de agua. Una corriente continua de este aire entra a un compresor-condensador, donde la temperatura se reduce a 15.6°C y la presión se incrementa a 3.00 atm. El aire que sale del condensador se calienta de manera isobárica hasta 100°C. Calcule la fracción de agua que se condensa del aire, la humedad relativa del aire a 100°C y la relación entre m³ del gas de salida @ 100°C/m³ de aire alimentado @ 90°C.
- 6.19. Se burbujea aire seco a través de 25.0 litros de agua a velocidad de 15.0 litros (TPE)/min. El aire que sale del líquido está saturado con agua a 25°C y 1.5 atm. ¿Cuánto tardará en vaporizarse toda el agua?
- 6.20. Un tanque para almacenar *n*-octano líquido tiene 30 ft de diámetro y 20 ft de altura. Durante un periodo típico de 24 h, el nivel de octano líquido desciende de 18 ft a 8 ft, después de lo cual se bombea octano fresco al tanque para que el nivel regrese a 18 ft. A medida que el nivel en el tanque baja, se alimenta nitrógeno en el espacio libre para mantener la presión a 16 psia; cuando el tanque se rellena, la presión se mantiene a 16 psia descargando el gas del espacio de vapor al medio. Se puede considerar que el nitrógeno del tanque está saturado con vapor de octano todo el tiempo. La temperatura promedio del tanque es 90°F.
- (a) ¿Cuál es la velocidad diaria, en galones y lb_m, a la cual se usa el octano?
- (b) ¿Cuál es la variación de presión absoluta en el fondo del tanque en pulgadas de mercurio?
- (c) ¿Cuánto octano se pierde hacia el entorno durante un periodo de 24 h?
- (d) ¿Por qué se utiliza nitrógeno en el espacio de vapor del tanque si el aire es más barato?

- 6.21. Un tanque de 1000 galones contiene en este momento 100.0 galones de tolueno líquido y un gas saturado con vapor de tolueno a 85°F y 1 atm.
- ¿Cuánto tolueno (lb_m) pasará a la atmósfera cuando el tanque se llene y el gas sea desplazado?
 - Suponga que 90% del tolueno desplazado se recuperará comprimiendo el gas desplazado a una presión total de 5 atm y luego enfriándolo de manera isobárica hasta la temperatura T (°F). Calcule T .
- 6.22. Una mezcla gaseosa que contiene 85.0 mol% de N_2 y el balance de n -hexano, fluye por una tubería a razón de 100.0 m^3/h . La presión es de 2.00 atm absoluta y la temperatura de 100°C.
- ¿Cuál es la velocidad de flujo molar del gas en kmol/h ?
 - ¿Está saturado el gas? Si no es así, ¿a qué temperatura (°C) sería necesario enfriarlo a presión constante para comenzar a condensar el hexano?
 - ¿A qué temperatura (°C) debería enfriarse el gas a presión constante para condensar 80% del hexano?
- 6.23. Algunos sólidos empapados con hexano líquido se secan poniéndolos en contacto con nitrógeno a alta temperatura. La corriente de gas que sale del secador está a 80°C, 1 atm absoluta y tiene 50% de saturación relativa.
- Una de varias posibilidades para recuperar el hexano del gas es enviar la corriente a un condensador por enfriamiento. La corriente de gas que sale del condensador contendría 5.00 mol% de hexano, y el condensado de hexano se recuperaría a razón de 1.50 kmol/min . El condensador operaría a presión de 1 atm absoluta.



- Calcule la temperatura a la cual se debe enfriar el gas y la velocidad requerida de flujo de nitrógeno fresco en el secador en metros cúbicos estándar por minuto (SCMM).
- Otra alternativa es comprimir a 10 atm el gas que sale del secador y aumentar al mismo tiempo la temperatura, de modo que la saturación relativa permanezca en 50%. Después, el gas se enfría a presión constante para producir una corriente que contiene 5.00 mol% de hexano. Calcule la temperatura final del gas y la relación entre las velocidades de flujo volumétrico de las corrientes de gas que salen y entran al condensador. Indique cualquier suposición que haga.
 - ¿Qué necesitaría saber para determinar cuál proceso (a) o (b) es más costo-efectivo?
- 6.24. Un tanque de almacenamiento de 20,000 litros está fuera de servicio por reparación y se volverá a unir en una línea de alimentación dañada por un choque con un buque cisterna. El tanque se vació y abrió unos días después para que el soldador entrara a realizar el trabajo necesario. Sin embargo, nadie se dio cuenta de que quedaban 15 litros de nonano líquido (C_9H_{20}) en un pozo de recolección en el fondo del tanque una vez drenado éste.
- El límite inferior de explosión del nonano es de 0.80 mol% y el límite superior es de 2.9 mol%⁷ (es decir, las mezclas de nonano-aire a una atmósfera de presión pueden explotar al exponerlas a una chispa o flama si la fracción molar de nonano está entre los dos valores citados). Suponga que cualquier cantidad de nonano líquido que se evapore se distribuye de manera uniforme en el tanque. ¿Es posible que la composición promedio de la fase gaseosa en el tanque esté dentro de los límites de explosión en cualquier momento? Aun cuando la composición promedio caiga fuera de esos límites, ¿por qué sigue siendo posible que se produzca una explosión? (Sugerencia: piense en la suposición que hizo.)
 - El nonano tiene una presión de vapor de 5.00 mm Hg a 25.8°C y 40.0 mm Hg a 66.0°C. Use la ecuación de Clausius-Clapeyron (6.1-3) para derivar una expresión para $p^*(T)$. Después, calcule la temperatura a la cual el sistema tendría que equilibrarse para que el gas del tanque esté en su límite inferior de explosión.
 - Por fortuna, un inspector de seguridad examinó el sistema antes de que el soldador comenzara a trabajar y de inmediato canceló la orden de trabajo. El soldador recibió un citatorio y lo multaron por violar los procedimientos de seguridad establecidos. Un requisito era purgar con vapor a con-

⁷N. I. Sax y R. J. Lewis, *Hazardous Chemicals Desk Reference*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, p. 681.

ciencia el tanque después de vaciarlo. ¿Cuál es el propósito de este requerimiento? ¿Para qué purgar y por qué utilizar vapor en vez de aire?) ¿Qué otras precauciones deberían tomarse para asegurar que el soldador no corre ningún peligro?

- 6.25. Un adulto respira cerca de 12 veces por minuto, inhalando casi 500 mL por vez. En los pulmones se intercambian oxígeno y dióxido de carbono. La cantidad de nitrógeno exhalada es igual a la inhalada y la fracción molar de nitrógeno en el aire exhalado es 0.75. El aire exhalado está saturado con vapor de agua a la temperatura corporal, 37°C. Estime el incremento en la velocidad de pérdida de agua (g/día) cuando una persona que respira aire a 23°C y humedad relativa de 50% entra a un avión donde la temperatura también es 23°C, pero la humedad relativa es 10%.

- 6.26. La recuperación y reutilización de solventes orgánicos (en lugar de descargarlos en corrientes de desecho), forma parte importante de la operación de la mayoría de las plantas químicas. La magnitud de estos esfuerzos de recuperación puede ser abrumadora: en años recientes la Eastman Chemical Company usó 3.6 billones de libras de solventes y recuperó 3.5 billones de libras (97%). La instalación de un sistema para recuperar acetona le costó a Eastman \$26 millones de dólares, pero redujo las emisiones de acetona en 50% en la división responsable de la mayor parte de las mismas.⁸

En un proceso para recuperar acetona, una corriente de gas que contiene 20.0 mol% de acetona y el resto de nitrógeno sale de la planta química a 90°C y 1 atm. La corriente se enfría a presión constante en un condensador, permitiendo que parte del vapor de acetona se recupere como líquido. El nitrógeno y la acetona sin condensar se descargan a la atmósfera.

(a) Señale dos beneficios principales de recuperar la acetona.

(b) Se dispone de dos líquidos de enfriamiento —agua de una torre de enfriamiento a 20°C y un refrigerante a -35°C. (A esta última temperatura la presión de vapor de la acetona es casi cero). Calcule, para cada fluido, el porcentaje de recuperación de acetona [(moles de acetona condensados/moles de acetona alimentados al condensador) × 100%] suponiendo que la temperatura del condensador es igual a la del refrigerante.

(c) ¿Qué más necesitaría saber para decidir qué refrigerante emplear?

(d) En un sistema real, la temperatura del condensador nunca sería tan baja como la temperatura inicial del líquido de enfriamiento. ¿Por qué no? (*Sugerencia:* en un condensador el calor se transfiere del fluido de proceso al refrigerante). Explique cómo afectaría este hecho el porcentaje de recuperación de solvente.

- 6.27. En un día cálido de verano la temperatura es de 35°C, la presión barométrica es 103 kPa, y la humedad relativa 90%. Un acondicionador de aire jala aire del exterior, lo enfría a 20°C y lo arroja a razón de 12,500 L/h. Calcule la velocidad de condensación de la humedad (kg/h) y la velocidad de flujo volumétrico del aire que se toma del exterior.

- 6.28. Un acondicionador de aire está diseñado para traer 10,000 ft³/min de aire de afuera (90°F, 29.8 in Hg, y 88% de humedad relativa) a 40°F, condensar una porción del vapor de agua y recalentarlo para liberarlo a una habitación a 65°F. Calcule la velocidad de condensación (galones H₂O/min) y la velocidad de flujo volumétrico del aire que sale a la habitación. (*Sugerencia:* en el diagrama de flujo, trate al enfriamiento-condensación y al recalentamiento como pasos distintos del proceso.)

- 6.29. El aire de un edificio debe mantenerse a 25°C y 55% de humedad relativa haciendo pasar el aire del exterior por un aspersor de agua. El aire entra a la cámara de aspersión a 32°C y 70% de humedad relativa, sale de la cámara enfriado y saturado con vapor de agua y después se recalienta a 25°C. Estime la temperatura del aire que sale de la cámara de aspersión y el agua (kg) añadidos o eliminados (especifique cuál de ellos), por cada kilogramo de aire seco procesado.

- 6.30. El **higrómetro** se utiliza para medir el contenido de humedad del aire. La calibración del instrumento produce una línea recta en una gráfica semilogarítmica de y , la fracción molar de agua en el aire (escala logarítmica) contra H , y la lectura del instrumento (escala lineal).

El aire de una habitación se carga en la celdilla de la muestra del higrómetro un día en que la temperatura es 22°C, la presión barométrica es 1.00 atm y la humedad relativa es 40%. La lectura resultante en el medidor es $H = 5.0$. Después, hace una segunda lectura calentando el agua a 50°C en un matraz sellado que contiene aire. Se deja equilibrar el sistema a una presión de 839 mm Hg con el líquido aún presente en el matraz; se toma una muestra del aire que está sobre el líquido y se inyecta en la celdilla de la muestra (la cual se calentó para evitar la condensación). La lectura del medidor en este caso es $H = 48$.

⁸Reporte de prevención de la contaminación química de la Chemical Manufacturers Association. A Chemical Industry Progress Report (1988-1992), Responsible Care-A Public Commitment.

- (a) Determine la expresión para y en función de H .
- (b) Suponga que desea acondicionar aire a 35°C y 1 atm para producir aire a 22°C , 1 atm y 40% de humedad relativa. El acondicionador enfría primero el aire, condensando la cantidad necesaria de agua, y luego recalienta el aire restante hasta 22°C . Una muestra del aire exterior se inyecta en la celdilla del higrómetro, y la lectura resultante es $H = 30$. Calcule la temperatura a la cual debe enfriarse el aire antes de recalentarlo y determine la cantidad de agua que se condensa en kg/m^3 de aire acondicionado producido.

*6.31. La recuperación por condensación del vapor de un solvente a partir de una corriente de gas puede lograrse enfriando el gas, comprimiéndolo o combinando ambas operaciones. A mayor presión, menor es el enfriamiento requerido.

- (a) Una mezcla gaseosa a presión P_0 y temperatura T_0 se alimenta al proceso de recuperación. La mezcla contiene un vapor condensable y varios gases no condensables, por lo cual tiene un punto de rocío de T_{d0} . Se condensará una fracción f del vapor. La presión de vapor $p^*(T)$ del componente condensable puede expresarse como función de la temperatura con la ecuación de Antoine. Dibuje y marque un diagrama de flujo para una velocidad de alimentación de gas de $\dot{n}_0$. Después derive la siguiente relación para la presión final del condensador en términos de la temperatura final T_f y las condiciones específicas de alimentación y recuperación fraccionaria de solvente:

$$P_f = \frac{p^*(T_f)[1 - f p^*(T_{d0})/P_0]}{(1 - f)p^*(T_{d0})/P_0}$$

- (b) El costo del equipo de refrigeración y el compresor puede estimarse mediante las siguientes fórmulas empíricas⁹

$$C_{\text{refr}} (\$/\text{kmol gas de alimentación}) = 2000 + 27(\Delta T)^2$$

$$C_{\text{comp}} (\$/\text{kmol gas de alimentación}) = 4500 + 5.58(\Delta P)$$

donde $\Delta T(^{\circ}\text{C}) = T_f - T_0$ y $\Delta P(\text{mm Hg}) = P_f - P_0$. Su tarea es preparar una hoja de cálculo para estimar el costo de operación de un proceso en el cual se recupera etilbenceno de una mezcla de etilbenceno-nitrógeno gaseoso. La hoja de cálculo debe tener la forma siguiente:

Condensación de etilbenceno a partir de nitrógeno											
Constantes de Antoine para el etilbenceno											
A =	6.95719										
B =	1424.26										
C =	213.206										
Corrida	T0	P0	Td0	f	Tf	p*(Td0)	p*(Tf)	Pf	Crefr	Ccomp	Ctot
1	50	765	40	0.95	45	21.493	27.62	19137	2675	107013	109688
2	50	765	40	0.95	40						
3	50	765	40	0.95	35						
4	50	765	40	0.95	45						

Introduzca los valores en las seis primeras columnas de la primera fila de la tabla de 12 columnas (1, 50, ..., 45) y escriba las fórmulas en las siguientes seis columnas (incluyendo $C_{\text{tot}} = C_{\text{refr}} + C_{\text{comp}}$).

*Problema de computadora.

⁹Estas fórmulas son ficticias. Encontrará fórmulas reales para estimar costos en numerosos libros, incluyendo M. S. Peters y K. D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4a. ed. Mc-Graw-Hill, Nueva York; W. D. Seider, J. D. Seader y D. R. Lewin, *Process Design Principles*, John Wiley & Sons, Nueva York; y G. D. Ulrich, *A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics*, John Wiley & Sons, Nueva York.

La fila que se muestra arriba para la Corrida 1 contiene los resultados para un gas de alimentación a 50°C y 765 mm Hg, con punto de rocío de 40°C, de donde debe recuperarse 95% del etilbenceno enfriando la mezcla a 45°C. El producto muestra que la mezcla debe comprimirse a 19,137 mm Hg para lograr la recuperación deseada, y que el costo de la refrigeración y la compresión y el costo total (\$/kmol gas alimentado) sean, cada uno, de \$2675, \$107,013 y \$109,688.

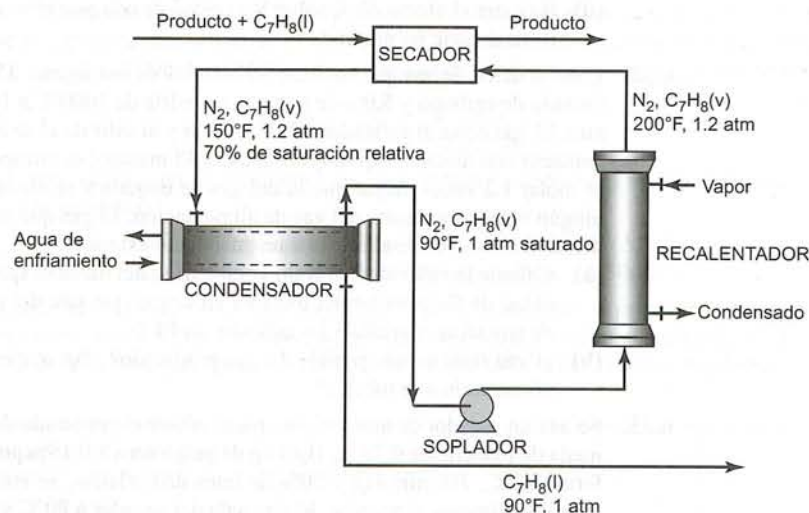
Una vez construida la hoja de cálculo y duplicados los resultados recién descritos para la Corrida 1, (i) copie esa fila en las tres filas siguientes y modifique los valores de las primeras seis columnas para duplicar los que se muestran arriba; (ii) deje las corridas 2 y 3 como están; y (iii) en la Corrida 4 varíe el valor de T_f para encontrar la temperatura y la presión finales más costo-efectivas para las condiciones de alimentación y la recuperación fraccionaria dadas, señalando lo que ocurre con P_f , C_{refr} , C_{comp} y C_{tot} al llevar a cabo su estudio.

- (c) Use los resultados de las corridas 1-3 para deducir el efecto de reducir la temperatura final sobre la presión necesaria para lograr una recuperación fraccionaria específica de etilbenceno. Explique por qué tiene sentido este resultado.
- (d) Resume el efecto de T_f sobre los costos de refrigeración y compresión, y explique por qué el costo total tiene un mínimo.
- 6.32. Una corriente de gas que contiene 40.0 mol% de hidrógeno, 35.0% de monóxido de carbono, 20.0% de dióxido de carbono y 5.0% de metano, se enfría de 1000°C a 10°C a presión absoluta constante de 35.0 atm. El gas entra al enfriador a 120 m³/min y al salir de él se alimenta a un absorbedor, donde entra en contacto con metanol líquido refrigerado. El metanol se alimenta al absorbedor a una velocidad de flujo molar 1.2 veces mayor que la del gas de entrada y se absorbe casi todo el CO₂, 98% del metano y ningún otro componente del gas de alimentación. El gas que sale del absorbedor, que está saturado con metanol a -12°C, se alimenta a un gasoducto exterior.
- (a) Calcule la velocidad de flujo volumétrico del metanol que entra al absorbedor (m³/min) y la velocidad de flujo molar del metanol en el gas que sale del absorbedor. *No suponga comportamiento de gas ideal al realizar los cálculos de PVT.*
- (b) ¿Cuál sería un uso posible del gas producido? ¿Por qué es deseable retirar el CO₂ del gas antes de alimentarlo a la tubería?
- 6.33. Se usa un secador de aire caliente para reducir el contenido de humedad de 1500 kg/min de pulpa húmeda de madera, de 0.75 kg H₂O/kg de pulpa seca a 0.15% por peso de H₂O. Se toma aire de la atmósfera a 28°C, 760 mm Hg y 50% de humedad relativa, se envía a través de un soplador-calentador, y luego se alimenta al secador. El aire sale del secador a 80°C y 10 mm Hg (manométrica). Una muestra del aire de salida se introduce en una cámara que contiene un espejo, donde se enfría con lentitud manteniendo la presión manométrica a 10 mm Hg. Se observa que el espejo se empaña a una temperatura de 40.0°C. Calcule la masa de agua que se elimina de la pulpa (kg/min) y la velocidad de flujo volumétrico del aire que entra al sistema (m³/min).
- 6.34. Un cuero mojado con 61% de agua entra a un secador continuo de túnel y sale a razón de 485 lb_m/h, conteniendo 6.0% de agua. Se introduce al secador aire seco a 140°F y 1 atm, y el aire de salida está a 130°F y 1 atm, con humedad relativa de 50%. Calcule la velocidad a la cual entra el cuero húmedo al secador y la velocidad de flujo volumétrico del aire de entrada (ft³/h).
- 6.35. El *n*-hexano se utiliza para extraer aceite del frijol de soya. El residuo sólido de la unidad de extracción, que contiene 0.78 kg de hexano líquido/kg de sólidos secos, se pone en contacto en un secador con nitrógeno que entra a 85°C. Los sólidos salen del secador conteniendo 0.05 kg de hexano líquido/kg de sólidos secos, y el gas sale de dicho secador a 80°C y 1.0 atm, con saturación relativa de 70%. A continuación, el gas se alimenta a un condensador donde se comprime a 5.0 atm y se enfría a 28°C, permitiendo así la recuperación de parte del hexano como condensado.
- (a) Calcule la recuperación fraccionaria del hexano (kg condensado/kg alimentado en sólidos húmedos).
- (b) Se hace una propuesta para separar la corriente de gas que sale del condensador, combinando 90% de ella con nitrógeno fresco, calentando la corriente combinada a 85°C y recirculándola ya caliente hacia la entrada del secador. ¿Qué fracción del nitrógeno requerido en el proceso del inciso (a) se ahorraría al introducir la recirculación? ¿En qué gastos se incurriría al introducir la recirculación?
- 6.36. En la etapa final del proceso de fabricación de un producto orgánico sólido, éste se limpia con tolueno líquido y después se seca en un proceso cuyo diagrama de flujo se muestra en la página siguiente.¹⁰

¹⁰Adaptado de *Professional Engineering Examinations*, vol. 1 (1965-1971), National Council of Engineering Examiners, p. 60.

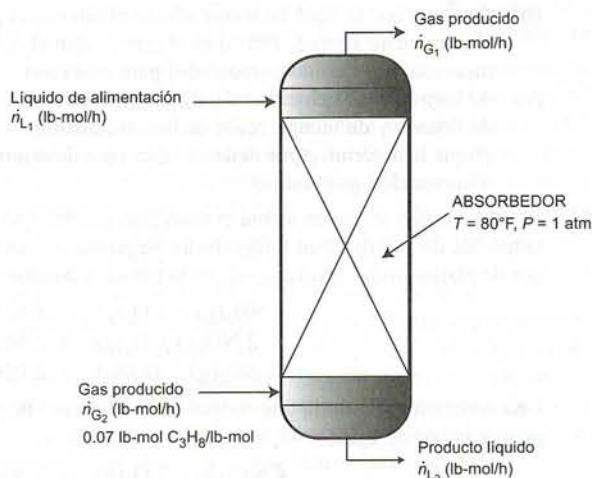
El producto húmedo entra al secador a una velocidad de 300 lb_m/h y contiene 0.200 lb_m de tolueno/lb_m de sólidos secos. Una corriente de nitrógeno a 200°F, 1.2 atm y que contiene una pequeña cantidad de vapor de tolueno también entra al secador. (Una temperatura mayor provocaría que el producto se ablandara y degradara.) El calor se transfiere en el secador del gas a los sólidos húmedos, ocasionando que la mayor parte del tolueno se evapore. El producto final contiene 0.020 lb_m de tolueno/lb_m de sólidos secos. El gas sale del secador a 150°F y 1.2 atm con una saturación relativa de 70% y pasa por un condensador con refrigeración por agua. Las corrientes de gas y líquido salen del condensador en equilibrio a 90°F y 1 atm. El gas se recalienta a 200°F y se regresa al secador.

- (a) Explique este proceso en forma breve y con sus propias palabras. Incluya en la explicación el propósito del condensador y el recalentador de nitrógeno, y un posible motivo para usar nitrógeno en vez de aire como gas de recirculación. ¿Qué piensa que le ocurre al tolueno líquido que sale del condensador?

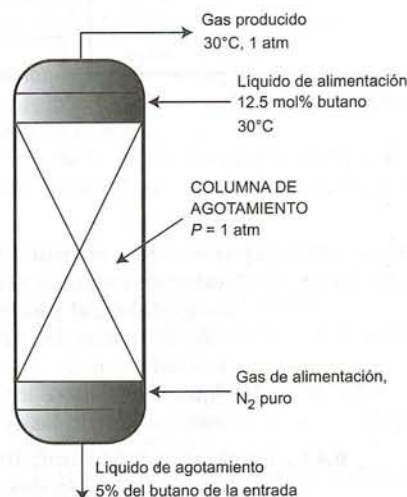


- (b) Calcule las composiciones (fracciones molares de los componentes) de las corrientes de gas que entran y salen del secador, y la velocidad de circulación del nitrógeno seco (lb_m/h) y la velocidad de flujo volumétrico del gas que entra al secador (ft³/h).
- 6.37. Se quema *n*-hexano con exceso de aire. Un análisis del gas que se produce da la siguiente composición molar en base seca: 6.9% CO₂, 2.1% CO, y 0.265% de C₆H₁₄(+O₂ y N₂). El gas de combustión emerge a 760 mm Hg. Calcule el porcentaje de conversión del hexano, el porcentaje de aire en exceso que se alimenta al quemador y el punto de rocío del gas de combustión, considerando al agua como la única especie condensable.
- 6.38. Un gas combustible que contiene metano y etano se quema con aire en un horno, produciendo un gas de combustión a 300°C y 105 kPa (absolutas). El gas de combustión contiene CO₂ a presión parcial de 80 mm Hg y no contiene CO, O₂, metano ni etano. Calcule la fracción molar de metano en el combustible y la temperatura de punto de rocío del gas de combustión.
- 6.39. Una mezcla de propano y butano se quema con aire. El análisis parcial del gas de combustión produce los siguientes porcentajes en volumen en base seca: 0.0527% C₃H₈, 0.0527% C₄H₁₀, 1.48% CO y 7.12% de CO₂. El gas de combustión está a presión absoluta de 780 mm Hg y el punto de rocío del gas es 46.5°C. Calcule la composición molar del combustible.
- 6.40. Un parámetro importante del diseño de absorbedores de gas es la relación entre la velocidad de flujo del líquido de alimentación respecto a la alimentación gaseosa. Entre menor es el valor de dicha relación, menor es el costo del solvente necesario para procesar una cantidad dada de gas, pero el absorbedor debe ser más alto para lograr una separación específica.

Se recupera propano de una mezcla de 7 mol% de propano-93% de nitrógeno poniendo la mezcla en contacto con *n*-decano líquido. Una cantidad insignificante de decano se vaporiza en el proceso y se absorbe 98.5% del propano que entra a la unidad.

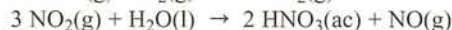
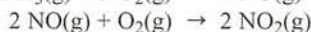


- (a) La fracción molar de propano más alta posible en el líquido de salida sería aquella en equilibrio con la fracción molar de propano en el gas de entrada (condición que requeriría de una columna de altura infinita). Utilice el diagrama de Cox (figura 6.1-4) y la ley de Raoult para relacionar las fracciones molares de propano en el gas de entrada y el líquido de salida, y calcule la proporción ($\dot{n}_{L1}/\dot{n}_{G2}$) correspondiente a esta condición limitante.
- (b) Suponga que la relación real de alimentación ($\dot{n}_{L1}/\dot{n}_{G2}$) es 1.2 veces el valor calculado en el inciso (a) y el porcentaje absorbido del propano de entrada es el mismo (98.5%). Calcule la fracción molar de propano en el líquido de salida.
- (c) ¿Cuáles serían los costos y beneficios asociados con el incremento de ($\dot{n}_{L1}/\dot{n}_{G2}$) desde su valor mínimo [aquel calculado en el inciso (a)]? ¿Qué necesitaría saber para determinar el valor más costo-efectivo de esta relación?
- 6.41. Una corriente de líquido que consta de 12.5 mol% de *n*-butano y el balance de un hidrocarburo pesado no volátil se alimenta a la parte superior de una columna de agotamiento, donde se pone en contacto con una corriente de nitrógeno de flujo ascendente. El líquido residual sale por la parte inferior de la columna y contiene todo el hidrocarburo pesado, 5% del butano que entra a la columna y una cantidad insignificante de nitrógeno disuelto.

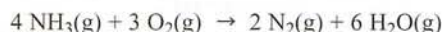


- (a) La fracción molar más alta posible de butano en el gas de salida sería aquella en equilibrio con el butano en el líquido de entrada (condición que requeriría de una columna de altura infinita para lograrse). Use la ley de Raoult para relacionar las fracciones molares de butano en el líquido de entrada y en el gas de salida y calcule la proporción molar de la corriente de alimentación (mol gas alimentado/mol líquido alimentado) correspondiente a esta condición limitante.

- (b) Suponga que la fracción molar real de butano en el gas de salida es 80% del valor teórico máximo y el porcentaje agotado (95%) es el mismo que el del inciso (a). Calcule la proporción (mol gas alimentado/mol líquido alimentado) para este caso.
- (c) Al aumentar la velocidad de alimentación de nitrógeno para una velocidad dada de alimentación de líquido y de recuperación de butano, disminuye el costo del proceso y lo aumenta de otra. Explique lo anterior. ¿Qué debería saber para determinar el valor más costo-efectivo de la relación de alimentación gas/líquido?
- 6.42. El ácido nítrico se usa en forma extensa para producir nitratos inorgánicos y orgánicos, para diversos tratamientos de metales y en fotograbado. Se produce oxidando amoníaco a óxido nítrico sobre un catalizador de platino-rodio, oxidando el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno y disolviendo el NO_2 en agua:

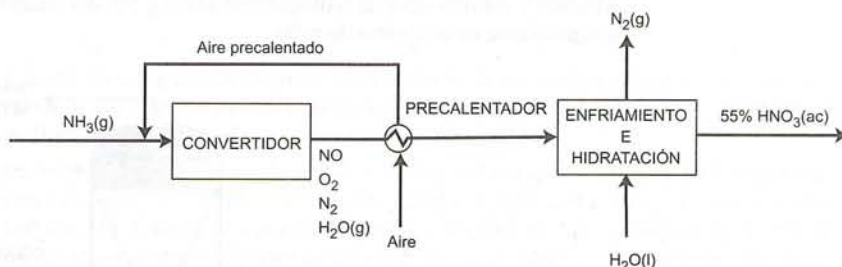


Una reacción secundaria que reduce el rendimiento de producto es la oxidación del amoníaco a nitrógeno y vapor de agua:



El vapor de amoníaco saturado, producido al vaporizar amoníaco líquido puro a 820 kPa absolutas, se mezcla con una cantidad estequiométrica de aire y la corriente combinada entra a un convertidor. Antes de mezclarse con el amoníaco, el aire se comprime y se hace pasar a través de un precalentador. Entra al compresor a 30°C y 1 atm con humedad relativa de 50%, e intercambia calor en el precalentador con los gases que salen del convertidor. La cantidad de oxígeno en la alimentación es la cantidad que se requiere en teoría para transformar todo el amoníaco en HNO_3 .

En el convertidor, el amoníaco reacciona en su totalidad y 97% forma NO y el balance forma N_2 . En el breve tiempo durante el cual la mezcla de reacción está en presencia del catalizador (menos de 0.001 s), se forma una cantidad insignificante de NO_2 . El gas producido se somete a una serie de pasos de enfriamiento e hidratación, en los cuales el NO se oxida por completo a NO_2 , que a su vez se combina con agua (parte de la cual se encuentra en el gas producido y el resto se agrega), para formar una solución al 55% por peso de ácido nítrico acuoso. El NO formado en esta última reacción se reoxida y el NO_2 agregado se hidrata para formar aún más HNO_3 . Puede considerarse que el gas producido en el proceso contiene sólo N_2 y O_2 . El siguiente es un diagrama de flujo simplificado del proceso.



- (a) Tomando como base 100 mol de amoníaco alimentados al proceso, calcule (i) el volumen (m^3) del vapor de amoníaco y del aire alimentado al proceso, usando la ecuación de estado del factor de compresibilidad para el cálculo del amoníaco, (ii) los moles y la composición molar del gas que sale del convertidor, y (iii) la alimentación necesaria de agua líquida (m^3) en el paso de enfriamiento e hidratación.
- (b) Ajuste la escala de los resultados calculados en el inciso (a) a una nueva base de 1000 toneladas métricas producidas de solución de ácido nítrico al 55%.
- 6.43. Un gas seco que contiene 10.0% de NH_3 por volumen, se pone en contacto con agua a 10°C y 1 atm en un contactor de burbuja de una etapa. Se puede considerar que las corrientes del líquido effluente y el gas están en equilibrio entre sí. Una pequeña corriente de extracción lateral tomada del líquido effluente se alimenta a un densitómetro continuo, el cual indica que la densidad del líquido es 0.9534 g/mL.
- (a) Utilice los datos tabulados del *Manual de Perry* (pp. 2-85, 2-87 y 2-99),¹¹ y estime el porcentaje de amoníaco en la alimentación que se retira del contactor.

¹¹R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

- (b) ¿Por qué es importante mantener la corriente de derivación y la cámara del densitómetro a una temperatura conocida, igual o menor a la temperatura del contactor?
- 6.44. El trióxido de azufre (SO_3) se disuelve y reacciona con agua formando una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). El vapor en equilibrio con la solución contiene tanto SO_3 como H_2O . Si se agrega suficiente SO_3 , toda el agua reacciona y la solución se transforma en H_2SO_4 puro. Si se añade aún más SO_3 , éste se disuelve para formar una solución de SO_3 en H_2SO_4 llamada **óleum** o **ácido sulfúrico fumante**. El vapor en equilibrio con el óleum es SO_3 puro. Un óleum al 20% contiene, por definición, 20 kg de SO_3 disueltos y 80 kg de H_2SO_4 por cada 100 kilogramos de solución. De manera alterna, la composición del óleum puede expresarse como % de SO_3 por masa, considerando que los constituyentes del óleum son SO_3 y H_2O .
- (a) Pruebe que un óleum al 15.0% contiene 84.4% de SO_3 .
- (b) Suponga que una corriente de gas a 40°C y 1.2 atm que contiene 90 mol % de SO_3 y 10% de N_2 , se pone en contacto con una corriente líquida de H_2SO_4 (ac) al 98% por peso, produciéndose óleum al 15% a la salida de la torre. Los datos de equilibrio tabulados indican que la presión parcial del SO_3 en equilibrio con este óleum es 1.15 mm Hg. Calcule (i) la fracción molar de SO_3 en el gas de salida si éste último está en equilibrio con el producto líquido a 40°C y 1 atm, y (ii) la proporción (m^3 gas alimentado)/(kg líquido alimentado).
- 6.45. Indique si usaría la ley de Raoult o la de Henry para realizar cálculos de equilibrio vapor-líquido para cada componente de las siguientes mezclas líquidas: (a) agua y nitrógeno disuelto; (b) hexano, octano y decano; y (c) agua mineral o cualquier otra bebida carbonatada.
- 6.46. Un gas que contiene nitrógeno, benceno y tolueno está en equilibrio con una mezcla líquida de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno a 100°C y 10 atm. Estime la composición de la fase gaseosa (fracciones molares) usando la ley de Raoult.
- 6.47. Utilice la ley de Raoult o la de Henry (la que considere más adecuada), para cada sustancia y calcule la presión y la composición de la fase gaseosa (fracciones molares) de un sistema que contiene un líquido formado por 0.3 mol% de N_2 y 99.7 mol% de agua en equilibrio con nitrógeno gaseoso y vapor de agua a 80°C .
- 6.48. La presión de un recipiente que contiene metano y agua a 70°C es 10 atm. A la temperatura dada, la constante de la ley de Henry para el metano es 6.66×10^4 atm/fracción molar. Estime la fracción molar del metano en el líquido.
- 6.49. Cuando el aire (≈ 21 mol% de O_2 , 79 mol% de N_2) entra en contacto con 1000 cm^3 de agua líquida a la temperatura corporal, 36.9°C y 1 atm absoluta, cerca de 14.1 cm^3 estándar [cm^3 (TPE)] de gas se absorben en el agua en el equilibrio. El análisis subsecuente del líquido revela que 33.4 mol% del gas disuelto es oxígeno y que el balance es nitrógeno.
- (a) Estime los coeficientes de la ley de Henry (atm/fracción mol) para el oxígeno y el nitrógeno a 36.9°C .
- (b) Un adulto absorbe cerca de 0.4 g de O_2 /min en la sangre que fluye por sus pulmones. Suponiendo que la sangre se comporte como agua y llegue a los pulmones sin oxígeno, estime la velocidad de flujo de sangre hacia los pulmones en L/min.
- (c) La velocidad real de flujo de sangre hacia los pulmones es de casi 5 L/min. Identifique las suposiciones realizadas en los cálculos del inciso (b) que quizá ocasionen una discrepancia entre el flujo sanguíneo calculado y el real.
- 6.50. El **coeficiente de solubilidad** de un gas puede definirse como el número de centímetros cúbicos (TPE) de gas que se disuelven en 1 cm^3 de un solvente a presión parcial de 1 atm. El coeficiente de solubilidad del CO_2 en agua a 20°C es $0.0901 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2(\text{TPE})/\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$.
- (a) Calcule la constante de la ley de Henry en atm/fracción molar para CO_2 en H_2O a 20°C a partir del coeficiente de solubilidad dado.
- (b) ¿Cuántos gramos de CO_2 podrán disolverse en una botella de agua mineral de 12 oz a 20°C si el gas sobre el refresco es CO_2 puro a presión manométrica de 2.5 atm (1 litro = 33.8 onzas fluidas)? Suponga que las propiedades del líquido son las del agua.
- (c) ¿Qué volumen ocuparía el CO_2 disuelto si se liberara de la solución a la temperatura y presión corporales, 37°C y 1 atm?
- 6.51. El contenido de dióxido de azufre de un gas de combustión se vigila haciendo pasar una corriente de muestra del gas a través de un analizador de SO_2 . La lectura de éste es 1000 ppm SO_2 (partes por millón en base molar). La muestra de gas sale del analizador a una velocidad de 1.50 L/min a 30°C y 10.0 mm Hg manométricos y se burbujea a través de un tanque que contiene 140 litros de agua pura en el inicio. En el burbujeador, el SO_2 se absorbe y el agua se evapora. El gas que sale del burbujeador está

en equilibrio con el líquido de este último a 30°C y 1 atm absoluta. El contenido de SO₂ del gas que sale del burbujeador se vigila en forma periódica con el analizador de SO₂, y cuando alcanza 100 ppm de SO₂ se reemplaza el agua del burbujeador por 140 litros de agua fresca.

- (a) Especule sobre las razones por las cuales el gas de la muestra no se descarga en forma directa a la atmósfera después de salir del analizador. Suponiendo que el equilibrio entre el SO₂ en el gas y el SO₂ disuelto siga la ley de Henry, explique por qué el contenido de SO₂ en el gas que sale del burbujeador aumenta con el tiempo. ¿A qué valor se acercaría si nunca se reemplazara el agua? Explique su respuesta. (La palabra “solubilidad” debe aparecer en su explicación.)
- (b) Emplee los siguientes datos para soluciones acuosas de SO₂ a 30°C¹² para estimar la constante de la ley de Henry en unidades de mm Hg/fracción molar:

g SO ₂ disuelto/100 g H ₂ O(l)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
p _{SO₂} (mm Hg)	0.0	42	85	129	176

- (c) Estime la concentración de SO₂ en la solución del burbujeador (mol SO₂/litro), los moles totales de SO₂ disueltos y la composición molar del gas que sale del burbujeador (fracciones molares de aire, SO₂ y vapor de agua) en el momento en que es necesario cambiar la solución del tanque. Haga las siguientes suposiciones:

- Las corrientes de alimentación y de salida se comportan como gases ideales.
- El SO₂ disuelto se distribuye de manera uniforme en todo el líquido.
- El volumen de líquido permanece esencialmente constante, en 140 litros.
- La cantidad de agua perdida por evaporación es lo bastante pequeña para considerar que los moles totales de agua en el tanque son constantes.
- La distribución de SO₂ entre el gas de salida y el líquido del recipiente en cualquier instante del tiempo sigue la ley de Henry y la distribución del agua sigue la ley de Raoult (suponga que $X_{H_2O} \approx 1$).

- (d) Sugiera cambios en las condiciones y la solución de depuración que permitan eliminar una mayor cantidad de SO₂ del gas de alimentación.

6.52. Una corriente de vapor que contiene 65 mol% de estireno y 35 mol% de tolueno se encuentra en equilibrio con una mezcla líquida de estas dos mismas especies. La presión del sistema es 150 mm Hg absolutas. Emplee la ley de Raoult para estimar la composición del líquido y la temperatura del sistema.

6.53. Un gas que contiene nitrógeno, benceno y tolueno está en equilibrio con un líquido formado por 35 mol% de benceno y 65 mol% de tolueno a 85°C y 10 atm. Estime la composición del gas (fracciones molares) empleando la ley de Raoult y suponiendo comportamiento ideal del gas.

6.54. Una mezcla líquida que contiene 50 mol% de propano, 30% de *n*-butano y 20% de isobutano se almacena en un recipiente rígido a 77°F. La presión de trabajo máxima permisible del recipiente es 200 psig. El espacio por encima del líquido sólo contiene vapores de los tres hidrocarburos.

- (a) Demuestre que el recipiente es seguro en este momento, usando la ley de Raoult y el diagrama de Cox (figura 6.1-4) en sus cálculos.

- (b) Obtenga un estimado burdo de la temperatura por arriba de la cual se excedería la presión máxima permisible. Comente si el recipiente es adecuado para almacenar la mezcla mencionada.

6.55. Un sistema cerrado contiene una mezcla equimolar de *n*-pentano e isopentano.

- (a) Suponga que el sistema es líquido en su totalidad al principio, a 120°C y alta presión, y que ésta última se reduce poco a poco a temperatura constante. Estime la presión a la cual se formará la primera burbuja de vapor y aquella a la que se evaporará la última gota de líquido. Calcule, además, las composiciones del líquido y el vapor (fracciones molares) bajo ambas condiciones. (*Sugerencia:* emplee una hoja de cálculo.)

- (b) Ahora suponga que el sistema se inicia como vapor a 1200 mm Hg manométricos y alta temperatura, y que ésta se reduce en forma gradual a presión constante. Estime la temperatura a la cual se formará la primera gota de líquido y aquella a la cual se condensará la última burbuja de vapor. Calcule, además, las composiciones de líquido y del vapor (fracciones molares) bajo ambas condiciones.

6.56. Se burbujea nitrógeno a través de una mezcla líquida que contiene, en un inicio, cantidades equimolares de benceno y tolueno. La presión del sistema es 3 atm y su temperatura 80°C. La velocidad de flu-

¹²R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry Chemical Engineer's Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, p. 2-77.

jo del nitrógeno es 10.0 litros estándar por minuto. El gas que sale del burbujeador está saturado con vapores de benceno y tolueno.

- (a) Estime la velocidad inicial (mol/min) a la cual salen del burbujeador el benceno y el tolueno.
- (b) ¿Cómo variarán con el tiempo las fracciones molares de benceno y tolueno en el líquido (aumentan, disminuyen o permanecen constantes)? Explique su respuesta.
- (c) ¿Cómo variarán con el tiempo las fracciones molares de benceno y tolueno en el gas de salida (aumentan, disminuyen, permanecen constantes)? Explique su respuesta.

6.57. Calcule lo siguiente:

- (a) La temperatura de punto de burbuja de una mezcla equimolar de *n*-hexano y *n*-heptano líquidos a 1.0 atm y la composición (fracciones molares) del vapor en equilibrio con esta mezcla.
- (b) La temperatura de punto de rocío de una mezcla de gas cuya composición molar es 30% de *n*-hexano, 30% de *n*-heptano y 40% de aire a 1.0 atm y la composición (fracciones molares) del líquido en equilibrio con esta mezcla.

*6.58. Una mezcla líquida contiene N componentes (N puede ser cualquier número de 2 a 10) a una presión P (mm Hg). La fracción molar del i -ésimo componente es x_i ($i = 1, 2, \dots, N$), y la presión de vapor de ese componente está dada por la ecuación de Antoine (vea la tabla B.4) con las constantes A_i , B_i y C_i . La ley de Raoult es aplicable a cada componente.

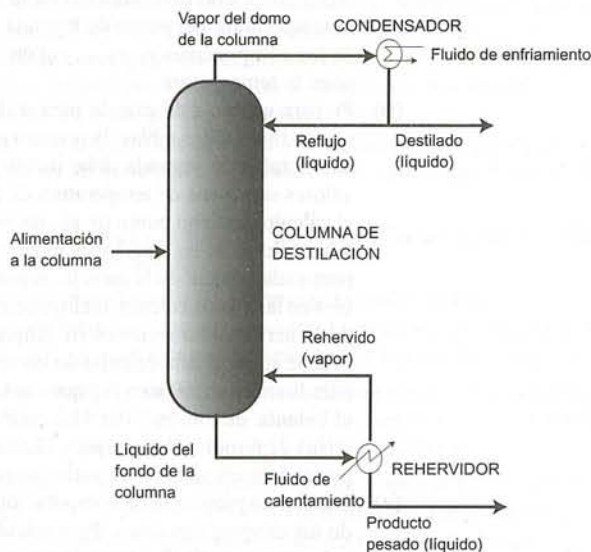
- (a) Escriba las ecuaciones que usaría para calcular la temperatura de punto de burbuja de la mezcla terminando con una ecuación de la forma $f(T) = 0$. (El valor de T que satisface esta ecuación es la temperatura del punto de burbuja.) Después escriba las ecuaciones para las fracciones molares de los componentes $y_1, y_2, \dots, y_N$ en la primera burbuja que se forma, suponiendo que ahora se conoce la temperatura.
- (b) Prepare una hoja de cálculo para realizar los cálculos del inciso (a). Dicha hoja debe incluir una línea de título y dos tablas: la primera debe contener las constantes de la ecuación de Antoine y la presión total, y la segunda debe incluir columnas para las fracciones molares de la fase líquida, los valores supuestos de temperatura de punto de burbuja y cualquier cantidad intermedia generada en el cálculo de dicho punto (p. ej., las presiones de vapor a las temperaturas supuestas), la función $f(T)$ y los valores de las fracciones molares de la fase de vapor. Introduzca los valores de A_i , B_i , C_i , P y x_i para cada especie de la mezcla, suponga un valor para T , y escriba las fórmulas para las otras variables en la hoja de cálculo, incluyendo f . Después determine la temperatura del punto de burbuja usando la herramienta *goalseek* (o simple prueba y error) y encuentre el valor de T para el cual $f = 0$. Pruebe su programa calculando las temperaturas del punto de burbuja y las composiciones del vapor para líquidos a 760 mm Hg que contengan: (i) 22.6 mol% de benceno, 44.3 mol% de etilbenceno y el balance de tolueno; (ii) 44.3 mol% de benceno, 22.6% de etilbenceno y el balance de tolueno; y (iii) 22.6 mol% de benceno, 22.6% de etilbenceno y el balance de tolueno. Explique brevemente por qué tienen sentido las variaciones en la temperatura del punto de burbuja en estos tres casos.
- (c) Escriba un programa de computación para llevar a cabo los cálculos del inciso (b) y pruébelo usando los mismos tres casos. Para calcular la temperatura del punto de burbuja evalúe f para el primer valor supuesto de T y después varíe T por incrementos de $\pm 5^\circ\text{C}$, hasta que el valor de f cambie de signo respecto a su valor inicial. Use los dos valores de T para los cuales los valores correspondientes de f abarquen 0 como punto inicial en un cálculo por el método *regula-falsi* (Apéndice A.2c), y deténgase cuando $|f(T)| < 1.0 \times 10^{-4}$.

6.59. Una mezcla de vapor de *n*-butano (B) y de *n*-hexano (H) contiene 50.0 mol% de butano a 120°C y 1.0 atm. Una corriente de esta mezcla que fluye a una velocidad de 150.0 L/s se enfría y comprime, haciendo que parte, aunque no todo, el vapor se condense. (Considere este proceso como una operación de una unidad.) Las corrientes de productos líquido y de vapor emergen del proceso en equilibrio a $T(^{\circ}\text{C})$ y 1100 mm Hg. El producto en fase vapor contiene 60.0 mol% de butano.

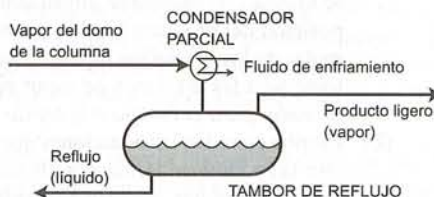
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo. Haga un análisis de grados de libertad para demostrar que se cuenta con suficiente información para determinar la temperatura final requerida (T), la composición del producto líquido (fracciones molares de los componentes) y las velocidades de flujo molar de los productos líquido y de vapor con la información que se da y las expresiones de Antoine para las presiones de vapor $p_B^*(T)$ y $p_H^*(T)$. Sólo identifique las ecuaciones —p. ej., el balance molar para el butano o la ley de Raoult para el hexano— pero aún no las escriba.
- (b) Escriba en orden las ecuaciones que emplearía para determinar las cantidades mencionadas en el inciso (a) y también la fracción de condensación del hexano (mol H condensado/mol H alimentado). En cada ecuación, encierre en un círculo la variable que despejaría. No haga álgebra ni cálculos.

*Problema de computadora.

- (c) Complete los cálculos a mano o con un programa para resolver ecuaciones.
- (d) Mencione tres de las suposiciones que hizo que podrían provocar errores en las cantidades calculadas.
- 6.60. La alimentación a una columna de destilación es una mezcla líquida de 45.0 mol% de *n*-pentano y 55.0 mol% de *n*-hexano. La corriente de vapor que sale por la parte superior de la columna, que contiene 98.0 mol% de pentano y el balance de hexano, pasa a un condensador total (en el cual se condensa todo el vapor). La mitad del condensado líquido se regresa a la parte superior de la columna como *reflujo* y el resto se retira como producto ligero (*destilado*), a velocidad de 85.0 kmol/h. El destilado contiene 95.0% del pentano alimentado a la columna. La corriente de líquido que sale por la parte inferior de la columna pasa a un *rehervidor* donde parte de ésta se vaporiza. El vapor se recircula a la parte inferior de la columna como *recalentado* y el líquido residual se retira como *producto pesado*.
- (a) Calcule la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación y la velocidad de flujo molar y la composición de la corriente de producto pesado.
- (b) Estime la temperatura del vapor que entra al condensador, suponiendo que se encuentra saturado (en su punto de rocío) a una presión absoluta de 1 atm y que la ley de Raoult es aplicable para el pentano y el hexano. Después, estime las velocidades de flujo volumétrico de la corriente de vapor que sale de la columna y del producto destilado líquido. Mencione cualquier suposición que haga.
- (c) Calcule la temperatura del rehervidor y la composición del vapor recalentado, suponiendo de nuevo que la operación se realiza a 1 atm.



- (d) Calcule el diámetro mínimo de la tubería que conecta la columna con el condensador, si la velocidad máxima permisible en la tubería es 10 m/s. Después mencione todas las suposiciones en que se basó para calcular esta cifra.
- 6.61. El vapor que sale por la parte superior de una columna de destilación pasa a un condensador, donde se lleva a cabo una condensación total o parcial. Si se usa el condensador total, una porción del condensado se regresa a la parte superior de la columna como *reflujo* y el líquido restante sale como *producto ligero* (o *destilado*). (Vea el problema 6.60.) Si se utiliza el condensador parcial, el condensado líquido se regresa como reflujo y el vapor sin condensar se saca de la columna como producto ligero.



El producto ligero (del domo) de una columna de destilación de *n*-butano-*n*-pentano contiene 96 mol% de butano. La temperatura del fluido de enfriamiento limita la temperatura del condensador a 40°C o más.

- (a) Empleando la ley de Raoult, estime la presión mínima a la cual opera el condensador en forma parcial (es decir, aquella a la cual puede producir líquido para reflujo) y la presión mínima a la que opera como condensador total. En términos de los puntos de rocío y de burbuja, ¿qué representa cada una de estas presiones para la temperatura dada?
- (b) Suponga que el condensador opera de manera total a 40°C, la velocidad de producción del producto del domo es 75 kmol/h, y la relación molar de reflujo con respecto a este producto es 1.5:1. Calcule las velocidades de flujo molar y las composiciones de la corriente de reflujo y de la alimentación de vapor al condensador.
- (c) Suponga ahora que se usa un condensador parcial y que el reflujo y el producto del domo están en equilibrio a 40°C. La velocidad de flujo del producto ligero y la relación entre el reflujo y el producto ligero tienen los valores que se dan en el inciso (b). Calcule la presión de operación del condensador, y las composiciones del reflujo y de la alimentación de vapor a este último.
- 6.62. Los cálculos del equilibrio vapor-líquido pueden simplificarse a veces usando una cantidad llamada **volatilidad relativa**, que puede definirse en términos de la siguiente ilustración de las fases vapor y líquida en equilibrio:

Vapor: $y_p, y_f, y_k, \dots$	y_i = fracción molar de la especie i en el vapor
Líquido: $x_p, x_f, x_k, \dots$	x_i = fracción molar de la especie i en el líquido

La volatilidad relativa de la especie i respecto a la especie j es

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$$

Si α_{ij} es mucho mayor de 1, la especie i es mucho más volátil que la j (es decir, tiene una tendencia mucho mayor a vaporizarse a las temperatura y presión del sistema); por otra parte, cuando $\alpha_{ij} \ll 1$, la especie i es mucho menos volátil que la j . Entre más se acerca α_{ij} a 1, más difícil es separar la especie i de la j por un proceso como la destilación o la condensación parcial de una mezcla de vapor.

- (a) Demuestre que la volatilidad relativa de la especie A respecto a la de la especie B, α_{AB} es igual a la relación entre las presiones de vapor a la temperatura del sistema, p_A^*/p_B^* , si ambas especies siguen la ley de Raoult y el comportamiento de los gases ideales.
- (b) Determine la volatilidad relativa del estireno respecto a la del etilbenceno a 85°C y la volatilidad relativa del benceno respecto a la del etilbenceno a la misma temperatura. ¿Cuál par sería más difícil de separar por destilación?
- (c) Demuestre que para una mezcla binaria de i y j

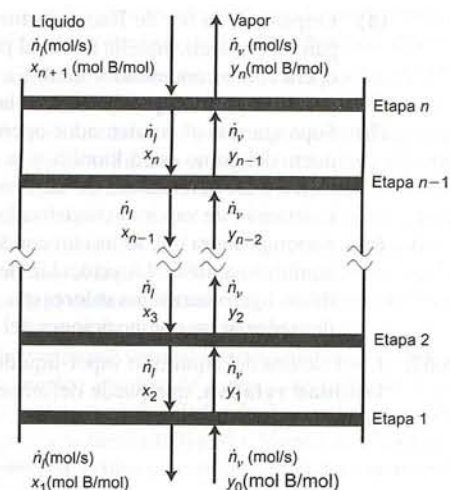
$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1)x_i}$$

- (d) Aplique la ecuación del inciso (c) al sistema benceno-etilbenceno a 85°C usándola para estimar las fracciones molares de benceno en la fase de vapor en equilibrio con líquidos que tienen las siguientes fracciones molares de benceno: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. Después, calcule la presión total del sistema para cada una de estas seis condiciones.

- 6.63. Una **etapa** de un proceso de separación se define como una operación en la cual los componentes de una o más de las corrientes de alimentación se dividen entre dos fases y éstas últimas se retiran por separado. En una **etapa ideal** o **etapa en equilibrio**, las corrientes efluentes (de salida) están en equilibrio entre sí.

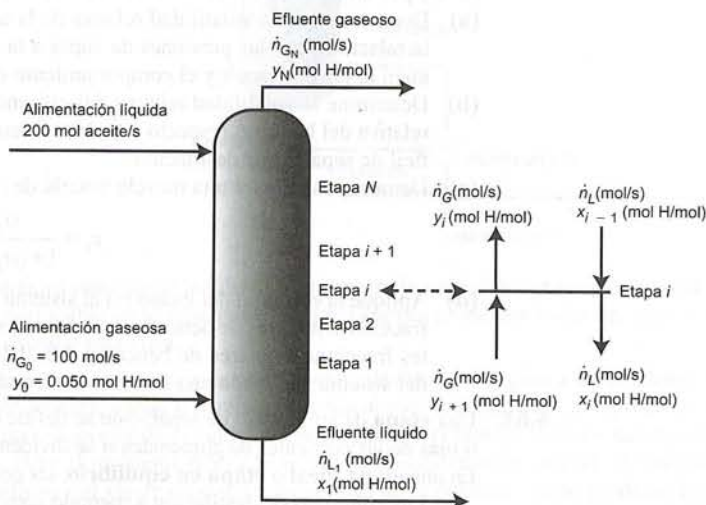
Las columnas de destilación a menudo constan de una serie de etapas con distribución vertical. El vapor fluye hacia arriba y el líquido hacia abajo entre etapas adyacentes; parte del líquido que se alimenta en cada etapa se vaporiza y parte del vapor que se alimenta en cada etapa se condensa. En la siguiente página se muestra una representación de la sección superior de una columna de destilación. (El problema 4.26 incluye una representación más realista.)

Considere una columna de destilación que funciona a 0.4 atm absolutas en la cual se separan benceno y estireno. Una corriente de vapor que contiene 65 mol% de benceno y 35 mol% de estireno entra a la etapa 1 a velocidad de 200 mol/h, y el líquido que contiene 55 mol% de benceno y 45 mol% de estireno sale de esta etapa a velocidad de 150 mol/h. Se puede suponer que: (1) las etapas son ideales; (2) es posible emplear la ley de Raoult para relacionar las composiciones de las corrientes que salen de cada etapa; y (3) las velocidades totales de flujo molar de vapor y del líquido no cambian en cantidad significativa de una etapa a la siguiente.



- ¿Cómo esperaría que variara la fracción molar del benceno en el líquido de una etapa a la siguiente, comenzando por la etapa 1 y ascendiendo por la columna? Teniendo en cuenta su respuesta, y considerando que la presión permanece casi constante de una etapa a la otra, ¿cómo esperaría que variara la temperatura en etapas cada vez más altas? Dé una breve explicación.
- Estime la temperatura en la etapa 1 y las composiciones de la corriente de vapor que sale de ella y la del líquido que entra a ella. Después, repita estos cálculos para la etapa 2.
- Describa cómo calcularía el número de etapas ideales necesarias para reducir el contenido de estireno en el vapor a menos de 5 mol%.

***6.64.** El siguiente diagrama muestra una columna de absorción en etapas en la cual se absorbe *n*-hexano (H) de un gas a un aceite pesado.



Una corriente de alimentación gaseosa que contiene 5.0 mol% de vapor de hexano y el balance de nitrógeno entra por la parte inferior de una columna de absorción a una velocidad básica de 100 mol/s, y un aceite no volátil entra por la parte superior de dicha columna a razón de 2 mol de aceite alimentado/mol de gas alimentado. El absorbedor consta de una serie de etapas ideales (vea el problema 6.63), ordenadas de modo que el gas fluya hacia arriba y el líquido hacia abajo. Las corrientes de gas y líquido que salen de cada etapa están en equilibrio entre sí (por la definición de etapa ideal), y sus composiciones se relacionan por la ley de Raoult. El absorbedor opera a temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ y presión $P(\text{mm Hg})$ casi constantes. Del hexano que entra a la columna, se absorbe 99.5% y sale en el efluente del líquido

de la columna. A las condiciones dadas, se puede suponer que el N_2 es insoluble en el aceite y, por tanto, que nada del aceite se vaporiza.

- (a) Calcule las velocidades de flujo molar y las fracciones molares de hexano en las corrientes de gas y de líquido que salen de la columna. Después, calcule los valores promedio de las velocidades de flujo molar de líquido y del gas en la columna $\dot{n}_L$ (moles/s) y $\dot{n}_G$ (mol/s). Para simplificar, en los cálculos posteriores use estos valores como velocidades de flujo molar de las corrientes de líquido y de gas que salen de cada etapa.
- (b) Estime la fracción molar de hexano en el gas que sale de la etapa más baja de la columna (y_1) y en el líquido que entra a ella (x_2).
- (c) Suponga que x_i y y_i son las fracciones molares de hexano en las corrientes de líquido y gas que salen de la etapa i . Derive las siguientes fórmulas y verifique que den la respuesta que calculó en el inciso (b):

$$y_i = x_i p_i^*(T)/P \quad (1)$$

$$x_{i+1} = x_i + \frac{\dot{n}_G}{\dot{n}_L} (y_i - y_{i-1}) \quad (2)$$

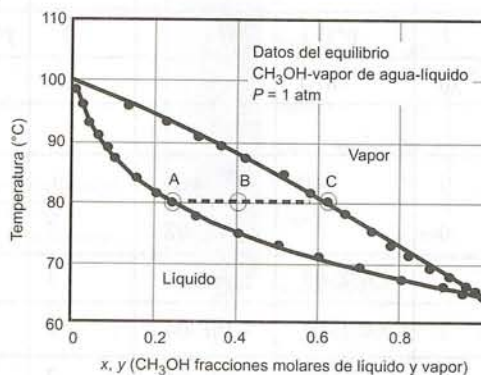
- (d) Elabore una hoja de cálculo para determinar el número de etapas (N) necesarias para reducir la fracción molar de hexano a su valor final requerido [calculado en el inciso (a)] o menos para $P = 760$ torr y temperaturas de 30°C , 50°C y 70°C . La hoja de cálculo debe tener la siguiente estructura (se muestran algunos valores calculados):

Absorción de hexano								
P =	760	PR =	1					
y0 =	0.05	x1 =		ye =	2.63E-04			
nGN =		nL1 =		nG =		nL =		
A =	6.8776	B =	1172	C =	224.366			
T	p*(T)		T	p*(T)		T	p*(T)	
30	187.1		50			70		
i	x(i)	y(i)	i	x(i)	y(i)	i	x(i)	y(i)
0		5.00E-02	0		5.00E-02	0		5.00E-02
1	2.43E-02	5.98E-03	1			1		
2	3.07E-03	7.56E-04	2			2		
3	5.57E-04	1.37E-04	3			3		

Introduzca los valores de x_b , y_N , $\dot{n}_{GN}$ y $\dot{n}_{L1}$, y las velocidades de flujo promedio $\dot{n}_G$ y $\dot{n}_L$ calculadas en los incisos (a) y (b). Después, en las celdas apropiadas para el cálculo a 30°C , introduzca la fórmula de Antoine para la presión de vapor, el valor de x_1 , la fórmula de y_1 (ecuación 1) y las fórmulas para x_2 y y_2 (ecuaciones 2 y 1). Luego, copie las fórmulas en las filas sucesivas, procediendo hasta que el valor de y_1 sea menor o igual al calculado del efluente (y_N). Los resultados (que deben coincidir con los que se muestran), indican que se requieren tres etapas para alcanzar la recuperación específica de hexano a 30°C . Repita los cálculos para las otras dos temperaturas. (Debe poder hacerlo copiando por entero las celdas de una ubicación a otra en la hoja de cálculo.) *No vaya más allá de 25 etapas para cualquier temperatura, sin importar que logre o no la separación deseada.*

- (e) Debe haber determinado que a 70°C y 760 mm Hg la fracción molar de hexano en el vapor se nivela a un valor mayor que el deseado, lo cual significa que la separación que se especifica no puede lograrse en esas condiciones. Explique este resultado. Después, utilice su hoja de cálculo para determinar la presión de vapor mínima a la cual es posible lograr la absorción deseada a esa temperatura.
- 6.65. Una mezcla de vapor que contiene 30 mol% de benceno y 70% de tolueno a 1 atm se enfría en forma isobárica en un recipiente cerrado desde una temperatura inicial de 115°C . Emplee el diagrama Txy de la figura 6.4-1 para responder a las siguientes preguntas:
- ¿A qué temperatura se forma la primera gota de condensado? ¿Qué composición tiene?
 - En un punto durante el proceso, la temperatura del sistema es 100°C . Determine las fracciones molares de benceno en las fases vapor y líquido y la proporción (moles totales en vapor/moles totales en líquido) en este punto.
 - ¿A qué temperatura se condensa la última burbuja de vapor? ¿Cuál es su composición?
- 6.66. Tres gramos mol de benceno y 7 gramos mol de tolueno se colocan en un cilindro cerrado equipado con un pistón. El cilindro se sumerge en un baño de agua hirviendo, que mantiene la temperatura a 100°C . La fuerza ejercida sobre el pistón se puede variar para ajustar la presión del cilindro al valor deseado. La presión inicial es 1000 mm Hg y se reduce en forma gradual a 600 mm Hg . Use el diagrama Pxy de la figura 6.4-1 para convencerse de que el cilindro contiene al principio sólo benceno y tolueno líquidos y para responder a las siguientes preguntas:
- ¿A qué presión se forma la primera burbuja de vapor? ¿Cuál es su composición?
 - ¿A qué presión se evapora la última gota de líquido? ¿Cuál es su composición?
 - ¿Cuáles son las composiciones del líquido y el vapor que están en equilibrio entre sí cuando la presión es 750 mm Hg ? ¿Cuál es la relación (mol vapor/mol líquido) en este punto?
 - Estime el volumen del contenido del cilindro a una presión de (i) 1000 mm Hg , (ii) 750 mm Hg , y (iii) 600 mm Hg .
- 6.67. Una corriente de alimentación de metanol-agua se introduce a un vaporizador donde la fracción molar f de la alimentación se vaporiza. La alimentación tiene una fracción molar de metanol $x_F = 0.4$, y el vaporizador opera a una presión de 1 atm absoluta y 80°C . El vapor y el líquido que salen del dispositivo se encuentran en equilibrio a la temperatura y presión del sistema, y tienen las respectivas fracciones molares y y x de metanol.

A continuación aparece un diagrama Txy para mezclas metanol-agua a 1 atm absoluta. La alimentación al vaporizador y las corrientes de producto líquido y de vapor se muestran como los puntos B, A y C, respectivamente.



- (a) Compruebe que f puede determinarse a partir de la ecuación

$$f = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de líquido}} = \frac{x_F - x}{y - x}$$

Use este resultado para determinar f en las condiciones específicas citadas arriba ($x_F = 0.4$, $T = 80^{\circ}\text{C}$).

- (b) Use el diagrama Txy para estimar las temperaturas mínima y máxima a las cuales la corriente de alimentación dada podría separarse en las fracciones de vapor y líquido a 1 atm. En cada caso, ¿qué fracción de la alimentación se vaporizaría?

- 6.68. La siguiente tabla incluye los datos de equilibrio vapor-líquido para mezclas de acetona (A) y etanol a 1 atm:

$T(^{\circ}\text{C})$	78.3	67.3	65.9	63.6	61.8	60.4	59.1	58.0	57.0	56.1
x_A	0.000	0.250	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900	1.000
y_A	0.000	0.478	0.524	0.605	0.674	0.739	0.802	0.865	0.929	1.00

- Utilice los datos dados para construir un diagrama Txy para este sistema.
- Un termopar inserto en una mezcla bifásica de acetona y etanol en el equilibrio da una lectura de 62.1°C . La presión del sistema es 1 atm. Utilice el diagrama Txy para estimar las fracciones molares de acetona en las fases de líquido y vapor.
- Una mezcla equimolar de acetona y etanol se alimenta a un recipiente al vacío y se deja equilibrar a 65°C y 1.00 atm absolutas. Estime (i) las composiciones molares de cada fase, (ii) el porcentaje de moles totales en el recipiente que están en fase de vapor, y (iii) el porcentaje del volumen del recipiente ocupado por la fase de vapor.
- Una mezcla líquida que contiene 40.0 mol% de acetona y 60.0 mol% de etanol se alimenta a un evaporador ultrarrápido continuo. Las corrientes de vapor y producto salen de la unidad en equilibrio a 1.0 atm. La velocidad de flujo molar de la corriente del producto en fase vapor es 20% de la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación. Estime la temperatura de operación del evaporador y las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor.
- Emplee la ley de Raoult para estimar la temperatura de punto de burbuja y la composición del vapor en equilibrio con una mezcla líquida equimolar de acetona y etanol. Calcule los porcentajes de error en los valores estimados de T_{pb} y y . Proponga un motivo por el cual la ley de Raoult produce malas estimaciones para este sistema. (*Sugerencia:* considere la estructura molecular de ambos componentes.)

*6.69. Su tarea en este problema será usar una hoja de cálculo para generar un diagrama Txy para un sistema de dos componentes, utilizando la ley de Raoult para expresar la distribución vapor-líquido en el equilibrio de cada especie. La hoja de cálculo se construirá para el sistema cloroformo-benceno a 1 atm (para el cual la ley de Raoult no es una muy buena aproximación), pero podrá usarse luego para cualquier otro sistema, sustituyendo diferentes constantes de la ecuación de Antoine.

- Consulte los puntos de ebullición normales del cloroformo y el benceno y dibuje la forma esperada del diagrama Txy para estas dos especies a 1 atm. No haga cálculos.
- Elabore una hoja de cálculo que tenga como título de las líneas en la Fila 1 (**Diagrama Txy para una solución binaria ideal**), los nombres de las dos especies (**Cloroformo** y **Benceno**), y las marcas (**A**, **B**, **C**) además de los valores de sus constantes de la ecuación de Antoine (filas 3 y 4), y la marca **P(mm Hg)** =, y en la celda adyacente la presión para la cual se generará el diagrama (760) (Fila 5). Después inserte los encabezados de las columnas **x**, **T**, **y**, **p1**, **p2**, **p1 + p2** en la Fila 7. Estos encabezados denotan la fracción molar de la primera especie en la fase líquida, la temperatura en el equilibrio, la fracción molar de la primera especie en la fase de vapor, las presiones parciales de la primera y la segunda especies en la fase de vapor, y la suma de las presiones parciales de ambas especies. En la primera columna (bajo el encabezado **x**), escriba 0.0, 0.05, 0.10, ..., 0.95, 1.0. (Debe ser capaz de introducir una fórmula en la segunda celda y después copiarla en las celdas restantes de la columna, en vez de escribir cada número de manera individual.) Luego, lleve a cabo el siguiente procedimiento para cada valor de x .

- Introduzca una temperatura (tendrá que adivinar el valor de todas las x , con excepción de $x = 0$ y $x = 1$).
- Escriba fórmulas para las dos presiones parciales (use la ley de Raoult) y para su suma, y después introduzca una fórmula para y .
- Haga variar el valor de T para determinar la temperatura a la cual la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total que se especificó para el sistema (760 mm Hg). Este cálculo se puede realizar con facilidad mediante la herramienta *goalseek* en la mayoría de los programas de hojas de cálculo, o puede realizarse a mano por prueba y error. Ahora la fila contiene los valores correctos de x y y para la temperatura dada.

Una vez realizado el cálculo para el primer valor de x , debe ser capaz de copiar las fórmulas en las filas subsecuentes, en vez de escribirlas de nuevo. Cuando haya completado los cálculos para to-

das las filas de la tabla, construya el diagrama Txy (usando, si es posible, la opción para graficar de su programa de hoja de cálculo; de lo contrario, hágalo a mano).

- (c) Explique con exactitud, y en sus propias palabras, lo que está haciendo en la serie de pasos correspondientes a las viñetas secuenciales del inciso (b) y señale las fórmulas importantes. La frase “punto de burbuja” debe aparecer en su explicación.
- (d) Los siguientes datos de equilibrio vapor-líquido, se obtuvieron para mezclas de cloroformo (C) y benceno (B) a 1 atm.

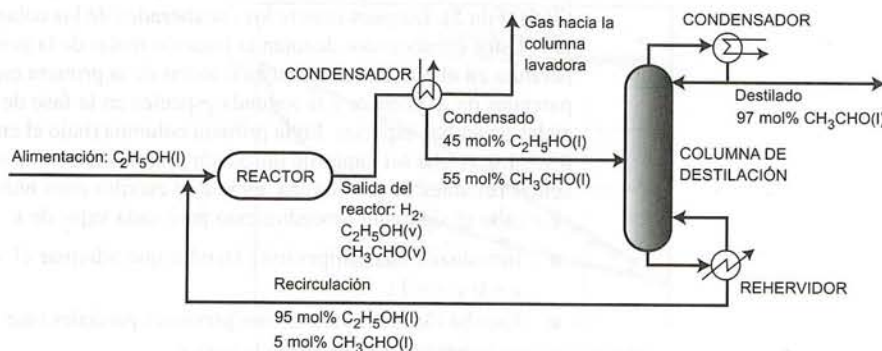
$T(^{\circ}\text{C})$	80.6	79.8	79.0	77.3	75.3	71.9	68.9	61.4
x_C	0.00	0.08	0.15	0.29	0.44	0.66	0.79	1.00
y_C	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00

Incluya estos datos en la gráfica generada en el inciso (b). Estime los porcentajes de error en los valores de la ley de Raoult para la temperatura de punto de burbuja y la fracción molar de vapor para $x_c = 0.44$, suponiendo que los valores tabulados sean correctos. ¿Por qué la ley de Raoult da malas estimaciones para este sistema?

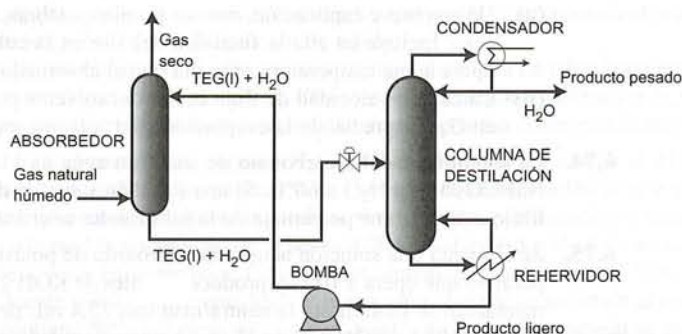
- 6.70. Una mezcla líquida que contiene 40.0 mol% de metanol y 60.0 mol% de *l*-propanol se coloca en un recipiente abierto y se calienta con lentitud. Estime la temperatura a la cual dicha mezcla comienza a hervir. Señale las suposiciones que hizo en sus cálculos. Si se suministra calor de manera continua, ¿cómo variará la temperatura del líquido y su composición con el tiempo?
- 6.71. El acetaldehído se sintetiza por deshidrogenación catalítica del etanol:



La alimentación fresca (etanol puro) se mezcla con una corriente de recirculación (95 mol% de etanol y 5% de acetaldehído), y la corriente combinada se calienta y vaporiza, para alimentarla a un reactor que opera a 280°C . Los gases que salen del reactor se enfrían a -40°C para condensar el acetaldehído y el etanol sin reaccionar. El gas que se desprende del condensador se envía a una torre lavadora, donde se eliminan los compuestos orgánicos sin condensar y se recupera hidrógeno como subproducto. El condensado que viene del condensador, formado por 45 mol% de etanol, se envía a una columna de destilación, que produce un destilado que contiene 97 mol% de acetaldehído y un producto pesado que constituye la recirculación que se mezcla con la alimentación fresca al proceso. La velocidad de producción del destilado es 1000 kg/h. Se puede considerar que la presión durante todo el proceso es 1 atm absoluta.



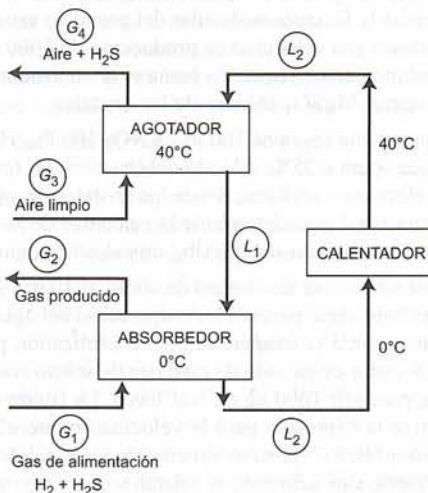
- (a) Calcule las velocidades de flujo molar (kmol/h) de la alimentación fresca, la corriente de recirculación, y el hidrógeno en el gas desprendido. Asimismo, determine la velocidad de flujo volumétrico (m^3/h) de la alimentación al reactor. (Sugerencia: use la ley de Raoult en el análisis del condensador.)
- (b) Estime (i) la conversión total y en un paso del etanol, y (ii) las velocidades (kmol/h) a las cuales se envía etanol y acetaldehído a la torre lavadora.
- 6.72. La deshidratación del gas natural es necesaria para evitar la formación de hidratos gaseosos, los cuales pueden taponar las válvulas y otros componentes de un gasoducto, y también para reducir los problemas potenciales de corrosión. La eliminación del agua puede lograrse como se muestra en el siguiente esquema:



Se introduce gas natural que contiene $80 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}/10^6 \text{ SCF}$ de gas [$\text{SCF} = \text{ft}^3 \text{ (TPE)}$] a la parte inferior de un absorbedor a velocidad de $4.0 \times 10^6 \text{ SCF/día}$. Una corriente líquida que contiene trietilén glicol (TEG, peso molecular = 150.2) y una pequeña cantidad de agua se alimenta por la parte superior del absorbedor, el cual funciona a 500 psia y 90°F. El gas seco que sale del absorbedor contiene $10 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}/10^6 \text{ SCF}$ de gas. El solvente que sale del absorbedor, que contiene toda la mezcla de TEG/agua alimentada a la columna más toda el agua absorbida del gas natural, pasa a una columna de destilación. La corriente del producto ligero (del domo) que procede de la columna de destilación contiene sólo agua líquida. La corriente del producto pesado (de fondos) que contiene TEG y agua es la corriente que se recircula al absorbedor.

- Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso en su totalidad. Calcule la velocidad de flujo másico ($\text{lb}_m/\text{día}$) y la velocidad de flujo volumétrico ($\text{ft}^3/\text{día}$) del producto ligero de la columna de destilación.
- La máxima deshidratación se logra si el gas que sale de la columna de absorción está en equilibrio con el solvente que entra a la misma. Si la constante de la ley de Henry para el agua en TEG a 90°F es 0.398 psia/fracción mol, ¿cuál es la fracción molar máxima permisible de agua en el solvente que se alimenta al absorbedor?
- Se necesitaría una columna de altura infinita para alcanzar el equilibrio entre el gas y el líquido en la parte superior del absorbedor. Para que la separación deseada se logre en la práctica, la fracción molar de agua en el solvente de entrada debe ser menor que el valor calculado en el inciso (b). Suponga que es 80% de ese valor y que la velocidad de flujo del TEG en el solvente recirculante es $37 \text{ lb}_m \text{ TEG}/\text{lb}_m$ de agua absorbida en la columna. Calcule la velocidad de flujo ($\text{lb}_m/\text{día}$) de la corriente de solvente que entra al absorbedor y la fracción molar de agua en la corriente de solvente que sale de este último.
- ¿Cuál es el objetivo de la columna de destilación en el proceso? (Sugerencia: piense cómo funcionaría el proceso sin ella.)

- 6.73.** Se usa un proceso de dos etapas para separar H_2S de un gas que contiene 96% de H_2 y 4% de H_2S por volumen. El H_2S se absorbe en un solvente, que después se regenera con aire en una columna de agotamiento. La constante de la ley de Henry para la absorción de H_2S en el solvente a 0°C es 22 atm/fracción molar.



Datos de las corrientes del proceso

G_1 :	100 mol/h
	96% H_2 , 4% H_2S , 1.8 atm
G_2 :	99.9% H_2 , 0.1% H_2S
G_3 :	200 mol aire/h
G_4 :	40°C, 1 atm
L_1 :	0.200 mol% H_2S
L_2 :	Suponga que está en equilibrio con G_2 a 0°C

- (a) Dé una breve explicación, con sus propias palabras, sobre las funciones de las tres unidades de proceso. Incluya en ella la finalidad del aire en la columna de agotamiento y el motivo de que ésta opere a una temperatura más alta que el absorbedor.
- (b) Calcule la velocidad de flujo molar del solvente puro y la velocidad de flujo volumétrico del gas en G_4 , despreciando la evaporación del solvente en ambas columnas. (Vea el diagrama de flujo.)
- 6.74. La solubilidad del bicarbonato de sodio en agua es 11.1 g NaHCO_3 /100 g H_2O a 30°C y de 16.4 g NaHCO_3 /100 g H_2O a 60°C . Si una solución saturada de NaHCO_3 a 60°C se enfría y alcanza el equilibrio a 30°C , ¿qué porcentaje de la sal disuelta se cristaliza?
- 6.75. Se alimenta una solución acuosa de hidróxido de potasio a razón de 875 kg/h en un cristizador evaporativo que opera a 10°C y produce cristales de $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Una alícuota de 5 g de la solución de alimentación se titula hasta la neutralidad con 22.4 mL de H_2SO_4 0.85 molar. La solubilidad del KOH a 10°C es 103 kg KOH/100 kg H_2O . ¿A qué velocidad se debe evaporar el agua para que cristalice 60% del KOH en la alimentación?
- 6.76. Una sal A es soluble en el solvente S. Se utiliza un medidor de conductividad para determinar la concentración de soluto en soluciones de A-S y se calibra disolviendo una cantidad conocida de A en S, agregando más S para que el volumen de la solución alcance un valor fijo, y anotando la lectura del medidor. Los siguientes datos se obtuvieron a 30°C :

Soluto disuelto (g)	Volumen de solución (mL)	Lectura del medidor R
0	100.0	0
20.0	100.0	30
30.0	100.0	45

Se realiza el siguiente experimento: 160 g de A se disuelven en S a 30°C . Se agrega S hasta obtener una solución con volumen final de 500 mL. La solución se enfría poco a poco hasta 0°C con agitación y se mantiene a esta temperatura el tiempo suficiente para que la cristalización sea completa. Luego se mide la concentración de A en el líquido sobrenadante con el medidor de conductividad cuya lectura es $R = 17.5$. A continuación, la solución se recalienta en pequeños incrementos de temperatura y se observa que el último cristal se disuelve a 10.2°C . Se puede suponer una gravedad específica de 1.10 para todas las soluciones de A-S.

- (a) Derive una expresión para C (g de A/mL de solución) en términos de R .
- (b) Calcule las solubilidades (g de A/100 g de S) a 10.2°C y 0°C y la masa de cristales sólidos en el matraz a 0°C .
- (c) Si se evapora la mitad del solvente del matraz a 0°C , ¿qué cantidad adicional de A precipitaria de la solución?
- 6.77. Una solución saturada de MgSO_4 a 130°F se alimenta en un cristizador que opera a 50°F . La solución que sale del cristizador está saturada. Las solubilidades del sulfato de magnesio son 35% por peso de MgSO_4 a 130°F y 23% por peso de MgSO_4 a 50°F .
- (a) Escriba la fórmula molecular del producto cristalino que se forma. (Vea la tabla 6.5-1.)
- (b) Se desea una velocidad de producción de 1000 kg/h de material cristalino. Calcule (i) la velocidad de alimentación requerida hacia el cristizador (kg/h) y (ii) la velocidad (kg/h) a la cual se podría recuperar MgSO_4 anhidro de los cristales.
- 6.78. Una solución que contiene 100 lb_m KNO_3 /100 lb_m H_2O a 80°C se alimenta a un cristizador por enfriamiento que opera a 25°C . El lodo del cristizador (cristales de KNO_3 suspendidos en una solución saturada) se alimenta a un filtro, donde los cristales se separan de la solución. Utilice los datos de solubilidad de la figura 6-5.1 para determinar la velocidad de producción de cristales (lb_m/lb_m alimentación) y la relación de masas sólido-líquido (lb_m cristales/ lb_m líquido) en el lodo que sale del cristizador.
- 6.79. Una solución acuosa de cloruro de sodio al 10.0% por peso se alimenta a un cristizador evaporativo que opera bajo vacío parcial. La evaporación del agua concentra la solución restante más allá de su punto de saturación a la temperatura del cristizador, provocando la cristalización del NaCl. El producto del cristizador es un lodo de cristales de soluto suspendidos en una solución saturada a 80°C . La unidad debe producir 1000 kg de NaCl (s)/h. La figura 6.5-1 da la solubilidad del NaCl en agua.
- (a) Derive la expresión para la velocidad requerida de evaporación de agua (kg/h) y la velocidad de flujo másico de la solución en el lodo de salida, en términos de la velocidad de flujo másico de la corriente que alimenta al cristizador. Determine la velocidad mínima posible de alimentación

(explique por qué es la velocidad mínima) y los valores correspondientes de las velocidades de evaporación y de flujo de la solución de salida.

- (b) La bomba que transporta al lodo que sale del cristalizador a un filtro corriente abajo no puede manejar material que contenga más de 40% por peso de sólidos. Determine la velocidad máxima de alimentación al cristalizador y la velocidad de evaporación correspondiente.

6.80. Se va a recuperar dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de una solución acuosa al 21% por peso mediante una operación de cristalización continua. Una corriente de recirculación se une a la solución y ambas se alimentan a un evaporador de vacío donde se retira el agua, y la solución resultante se enfría a $30^\circ C$, temperatura a la cual la solubilidad de la sal es $0.20 \text{ kg } K_2Cr_2O_7/\text{kg } H_2O$. La solución y los cristales de dicromato de potasio en suspensión fluyen a una centrífuga. Los cristales y 5.0% de la solución constituyen el efluente sólido de la centrífuga, y la solución restante se recircula al evaporador. El efluente sólido que contiene 90% por peso de cristales y 10% en solución atrapada se alimenta a un secador, donde entra en contacto con aire caliente. El agua que queda en el efluente se evapora, dejando los cristales de dicromato de potasio puro. El aire sale del secador a $90^\circ C$ y 1 atm con un punto de rocío de $39.2^\circ C$. Para una velocidad de producción de $1000 \text{ kg de } K_2Cr_2O_7/\text{h}$, calcule la velocidad de alimentación necesaria (kg/h) de solución al 21%, la velocidad de evaporación del agua en el evaporador (kg/h), la velocidad de flujo (kg/h) de la corriente de recirculación y la velocidad de alimentación del aire (litros estándar/h).

6.81. El bicarbonato de sodio se sintetiza haciendo reaccionar carbonato de sodio con dióxido de carbono y agua a $70^\circ C$ y presión manométrica de 2.0 atm:



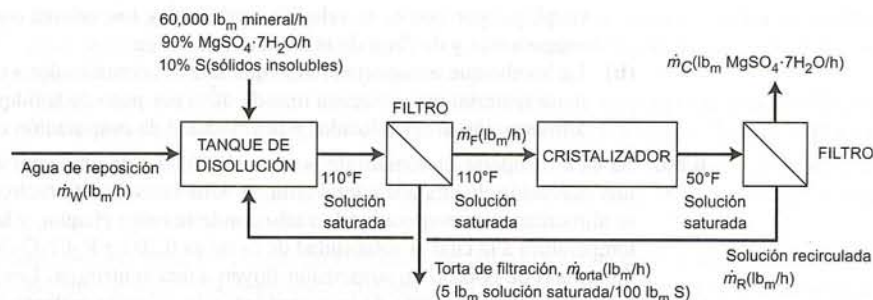
Una solución acuosa que contiene 7.00% por peso de carbonato de sodio y una corriente de gas que contiene 70.0 mol% de CO_2 y el balance de aire se alimentan al reactor. Todo el carbonato de sodio y parte del dióxido de carbono de la alimentación reaccionan. El gas que sale del reactor, que contiene el aire y el CO_2 sin reaccionar, se satura con vapor de agua a las condiciones del reactor. Un lodo líquido-sólido de cristales de bicarbonato de sodio en una solución acuosa saturada que contiene 2.4% por peso de bicarbonato de sodio disuelto, y nada de CO_2 disuelto, sale del reactor y se bombea a un filtro. La torta de filtración húmeda contiene 86% por peso de cristales de bicarbonato de sodio y el balance de solución saturada, y el filtrado también es una solución saturada. La velocidad de producción de cristales sólidos es 500 kg/h .

Sugerencia: aunque los siguientes problemas puedan resolverse en términos de la velocidad de flujo de producto de $500 \text{ kg } NaHCO_3(s)/\text{h}$, quizá sería más sencillo asumir una base diferente y después ajustar la escala del proceso para alcanzar la velocidad deseada de producción de cristales.

- Calcule la composición (fracciones molares de los componentes) y la velocidad de flujo volumétrico (m^3/min) de la corriente de gas que sale del reactor.
- Calcule la velocidad de alimentación del gas al proceso en metros cúbicos estándar/min [$\text{m}^3(\text{TPE})/\text{min}$].
- Calcule la velocidad de flujo (kg/h) de la alimentación líquida al proceso. ¿Qué más necesitaría saber para calcular la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente?
- Se supuso que el filtrado salía del filtro como solución saturada a $70^\circ C$. ¿Cómo afectaría los cálculos el hecho de que la temperatura del filtrado descendiera a $50^\circ C$ al atravesar el filtro?
- La presión del reactor de 2 atm manométricas se determinó por un estudio de optimización. ¿Qué beneficios cree que se obtendrían al aumentar la presión? ¿Qué dificultad se asociaría con este aumento? El término "ley de Henry" debe aparecer en su explicación. (*Sugerencia:* la reacción ocurre en la fase líquida y el CO_2 entra al reactor como gas. ¿Qué paso debe preceder a esta reacción?)

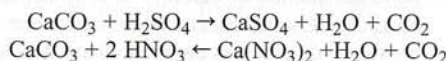
6.82. Un mineral que contiene 90% por peso de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y el balance de minerales insolubles se alimenta a un tanque de disolución a razón de $60,000 \text{ lb}_m/\text{h}$ junto con agua dulce y una corriente de recirculación. El contenido del tanque se calienta a $110^\circ F$, haciendo que todo el sulfato de magnesio heptahidratado del mineral se disuelva y forme una solución saturada. El lodo resultante de minerales insolubles en solución saturada de $MgSO_4$ se bombea a un filtro caliente, donde la torta de filtración húmeda se separa de un filtrado libre de sólidos. La torta de filtración retiene 5 lb_m de solución saturada por 100 lb_m de minerales. El filtrado se envía a un cristalizador, donde la temperatura se reduce a $50^\circ F$, generando un lodo de cristales de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en una solución saturada que se envía a otro filtro. La torta de filtración producida contiene todos los cristales y la solución atrapada en ellos, de nuevo en la proporción de 5 lb_m de solución por 100 lb_m de cristales. El filtrado de este filtro se regresa al tanque de disolución como corriente de recirculación.

Datos de solubilidad: las soluciones saturadas de sulfato de magnesio a $110^\circ F$ y $50^\circ F$ contienen 32% por peso de $MgSO_4$ y 23% por peso de $MgSO_4$, respectivamente.



- Explique por qué la solución se calienta primero (en el tanque de disolución), se filtra y después se enfría (en el cristizador) para filtrarla de nuevo.
 - Calcule la velocidad de producción de los cristales y la velocidad requerida de alimentación de agua dulce al tanque de disolución. (Nota: no olvide incluir el agua de hidratación al escribir el balance de masa para el agua.)
 - Calcule la relación lb_m de recirculación/ lb_m de agua de reposición.
- 6.83.** Una corriente de desechos acuosos que sale de un proceso contiene 10% por peso de ácido sulfúrico y 1 kg de ácido nítrico por kg de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del ácido sulfúrico en la corriente de desecho es 1000 kg/h. Los ácidos se neutralizan antes de ser enviados a una instalación para tratamiento de aguas, donde se combina el agua de desecho con un lodo acuoso de carbonato de calcio sólido que contiene 2 kg de líquido recirculado por kg de carbonato de calcio sólido. (La fuente de líquido recirculado se indicará más adelante en la descripción del proceso.)

Las siguientes reacciones de neutralización ocurren en el reactor:



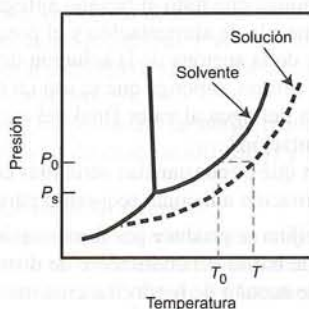
Los ácidos nítrico y sulfúrico y el carbonato de calcio que se alimentan al reactor se consumen en su totalidad. El dióxido de carbono que sale del reactor se comprime a 30 atm absolutas y 40°C y se envía a otro sitio de la planta. Los efluentes restantes del reactor se mandan a un cristizador que opera a 30°C, temperatura a la cual la solubilidad del sulfato de calcio es 2.0 g CaSO_4 /1000 g H_2O . En el cristizador se forman cristales de sulfato de calcio, y las demás especies permanecen en solución.

El lodo que sale del cristizador se filtra para producir (i) una torta de filtración que contiene 96% de cristales de sulfato de calcio y el resto de solución de sulfato de calcio saturada atrapada, y (ii) una solución de filtrado saturada con CaSO_4 a 30°C que también contiene nitrato de calcio disuelto. El filtrado se divide y una porción se recircula para mezclarla con el carbonato de calcio sólido y formar el lodo que se alimenta al reactor, y el resto se envía a la instalación para tratamiento de aguas residuales.

- Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo de este proceso.
 - Especule por qué deben neutralizarse los ácidos antes de enviarlos a la instalación para tratamiento de aguas.
 - Calcule las velocidades de flujo másico (kg/h) del carbonato de calcio que se alimenta al proceso y de la torta de filtración; determine también las velocidades de flujo másico y las composiciones de la solución enviada a la instalación de tratamiento de aguas y de la corriente de recirculación. (Precaución: si escribe un balance de agua en torno al reactor o al sistema total, recuerde que el agua es un producto de la reacción y no sólo un solvente inerte.)
 - Calcule la velocidad de flujo volumétrico (L/h) del dióxido de carbono que sale del proceso a 30 atm absolutas y 40°C. No suponga comportamiento de gas ideal.
 - La solubilidad del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 30°C es 152.6 kg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ por 100 kg de H_2O . ¿Cuál es la proporción máxima de ácido nítrico respecto al ácido sulfúrico en la alimentación que puede tolerarse sin encontrar dificultades asociadas con la contaminación con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ del subproducto del sulfato de calcio?
- 6.84.** Se forma una solución de difenilo (PM = 154.2) en benceno, mezclando 56.0 g de difenilo con 550.0 mL de benceno. Estime la presión de vapor efectiva de la solución a 30°C y los puntos de fusión y ebullición de la solución a 1 atm.
- 6.85.** Una solución acuosa de urea (PM = 60.06) se congela a -4.6°C y 1 atm. Estime el punto de ebullición normal de la solución; después, calcule la masa de urea (gramos) que sería necesario agregar a 1.00 kg de agua para elevar el punto de ebullición normal en 3°C.
- 6.86.** Una solución se prepara disolviendo 0.5150 g de un soluto (PM = 110.1) en 100.0 g de un solvente orgánico (PM = 94.10). Se observa que el punto de congelación de dicha solución está 0.41°C por deba-

jo del punto de congelación del solvente puro. Se prepara una segunda solución disolviendo 0.4460 g de un soluto de peso molecular desconocido en 95.60 g del solvente original. Se observa una depresión de 0.49°C del punto de congelación. Determine el peso molecular del segundo soluto y el calor de fusión (kJ/mol) del solvente. El punto de fusión del solvente puro es -5.000°C .

- 6.87. Derive la ecuación 6.5-4 para la elevación del punto de ebullición de una solución diluida de un soluto no volátil con fracción molar x , en un solvente que tiene una presión de vapor de componente puro, $p_s^*(T)$. Para hacerlo, suponga que cuando la presión es P_0 , el solvente puro hierve a temperatura T_{b0} [de modo que, $p_0 = p_s^*(T_{b0})$] y el solvente en la solución hierve a $T_{bs} > T_{b0}$. Más aún, suponga que a temperatura T_{b0} la presión de vapor efectiva del solvente es $p_s = (p_s^*)_e(T_{b0}) < P_0$. (Vea el diagrama.)



A continuación se describe el procedimiento.

- Escriba la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 6.1-3) para P_s (la presión efectiva de vapor del solvente a T_{b0}) y después para P_0 (la presión efectiva de vapor del solvente a T_{bs}), suponiendo que a las bajas concentraciones de soluto en cuestión, el calor de vaporización es el mismo a ambas temperaturas. Reste las dos ecuaciones. Simplifique algebraicamente la ecuación resultante, suponiendo que T_{b0} y T_{bs} están lo bastante cercanas para decir que $T_{b0}T_{bs} \approx T_{b0}^2$.
 - Sustituya la expresión de la ley de Raoult (ecuación 6.5-2) en vez de $p_s = (p_s^*)_e(T_{b0})$. Observe que si $x \ll 1$ (lo cual ocurre en soluciones muy diluidas), entonces $\ln(1 - x) \approx -x$. Así se obtiene el resultado deseado.
- 6.88. El coeficiente de distribución del estireno que se divide entre etilbenceno y etilenglicol a 25°C es 0.19 (fracción másica en la fase de etilenglicol/fracción másica en la fase de etilbenceno). Cien gramos de etilenglicol puro se añaden a 120 g de una mezcla que contiene 75% por peso de etilbenceno y 25% de estireno y a la mezcla resultante se le deja alcanzar el equilibrio. ¿Cuánto estireno se transfiere a la fase de etilenglicol, suponiendo que el etilenglicol y el etilbenceno son inmiscibles?
- 6.89. Una corriente de ácido oleico al 5.00% por peso en aceite de semilla de algodón entra a una unidad de extracción a velocidad de 100.0 kg/h. La unidad opera como una etapa de equilibrio (las corrientes que salen de la unidad están en equilibrio) a 85°C . A esta temperatura, el propano y el aceite de semilla de algodón son casi inmiscibles y el coeficiente de distribución (fracción másica del ácido oleico en propanol/fracción másica del ácido oleico en el aceite de semillas de algodón) es 0.15.
- Calcule la velocidad a la cual se debe alimentar el propano líquido a la unidad para extraer 90% del ácido oleico.
 - Estime la presión mínima de operación de la unidad de extracción (es decir, la presión necesaria para mantener el propano como líquido a 85°C).
 - La operación a presión alta es cara e introduce riesgos potenciales de seguridad. Sugiera dos motivos posibles para usar propano como solvente cuando otros hidrocarburos menos volátiles también son buenos solventes para el ácido oleico.
- 6.90. El hexano y el benceno se están considerando como solventes para extraer ácido acético de mezclas acuosas. A 30°C , los coeficientes de distribución del ácido en los dos solventes son $K_B = 0.098$ (fracción másica del ácido acético en benceno/fracción másica del ácido acético en agua) y $K_H = 0.017$ (fracción másica del ácido acético en hexano/fracción másica del ácido acético en agua).
- Basándose sólo en los coeficientes de distribución, ¿cuál de los dos solventes escogería y por qué? Demuestre la lógica de su decisión comparando las cantidades necesarias de los dos solventes para reducir el contenido de ácido acético de 30% por peso al 10% por peso en 100 kg de una solución acuosa.
 - ¿Qué otros factores pueden ser importantes para elegir entre benceno y ciclohexano?

6.91. Se va a extraer acetona con *n*-hexano de una mezcla de 40.0% por peso de acetona—60.0% por peso de agua a 25°C. El coeficiente de distribución de la acetona (fracción másica de acetona en la fase rica en hexano/fracción másica de acetona en la fase rica en agua) es 0.343.¹³ El agua y el hexano pueden considerarse como inmiscibles. Deben considerarse tres alternativas diferentes de proceso: uno en dos etapas y dos más de etapa única.

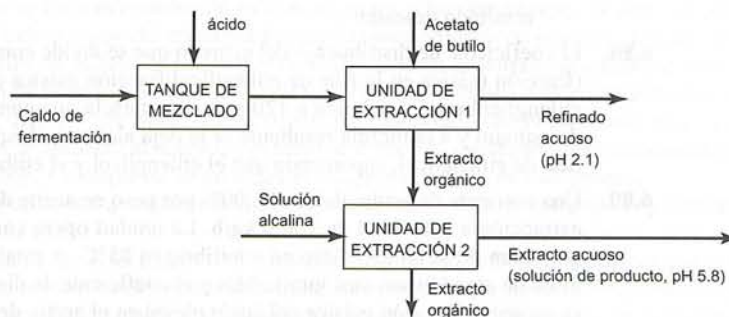
- En la primera etapa del proceso de dos etapas propuesto, masas iguales de la mezcla de alimentación y hexano puro se combinan y agitan en forma vigorosa y después se dejan separar. Se retira la fase orgánica y la acuosa se mezcla con 75% de la cantidad de hexano añadida en la primera etapa. Se deja reposar la mezcla y se separan dos fases. ¿Qué porcentaje de la acetona de la solución de alimentación original permanecerá en el agua al final de este proceso?
- Suponga que todo el hexano agregado en el proceso de dos etapas del inciso (a) se añade mejor a la mezcla de alimentación y el proceso se lleva a cabo en una etapa en el equilibrio. ¿Qué porcentaje de la acetona de la solución de alimentación quedará en el agua al finalizar el proceso?
- Por último, suponga que se usa un proceso de una etapa, pero se desea reducir el contenido de acetona del agua al valor final del inciso (a). ¿Cuánto hexano deberá agregarse a la solución de alimentación?
- ¿En qué circunstancias sería más costo-efectivo cada uno de los tres procesos descritos? ¿Qué información adicional requeriría para tomar una decisión?

6.92. La penicilina se produce por fermentación y se recupera del caldo acuoso resultante por extracción con acetato de butilo. El coeficiente de distribución de la penicilina K (fracción másica de la penicilina en la fase de acetato de butilo/fracción másica de la penicilina en la fase acuosa) depende en gran medida del pH de la fase acuosa:

pH	2.1	4.4	5.8
K	25.0	1.38	0.10

Esta dependencia constituye la base del proceso que describiremos. El agua y el acetato de butilo pueden considerarse inmiscibles.

La extracción se realiza en el siguiente proceso de tres unidades:



- El caldo de un fermentador que contiene penicilina disuelta, otras impurezas en solución y agua se acidifica en un tanque de mezclado. El caldo acidificado, que contiene 1.5% por peso de penicilina, se pone en contacto con acetato de butilo líquido en una unidad de extracción, la cual consta de un mezclador en el que las fases acuosa y orgánica se ponen en contacto íntimo entre sí, seguido por un tanque de separación, donde ambas fases se separan bajo la influencia de la gravedad. El pH de la fase acuosa en la unidad de extracción es igual a 2.1. En el mezclador, 90% de la penicilina del caldo de alimentación se transfiere de la fase acuosa a la orgánica.
- Las dos corrientes que salen del separador están en equilibrio entre sí —es decir, la proporción de las fracciones másicas de penicilina en ambas fases es igual al valor de K que corresponde al pH de la fase acuosa (= 2.1 en la unidad 1). Las impurezas del caldo de alimentación permanecen en la fase acuosa. El *refinado* (por definición, la corriente de producto que contiene el sol-

¹³Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7a ed. McGraw-Hill, Nueva York.

vente de la solución de alimentación) que sale de la unidad de extracción 1 se envía a otro sitio para un mayor procesamiento y el extracto orgánico (la corriente de producto que contiene el solvente de extracción) se envía a una segunda unidad de mezcladora-separador.

- En la segunda unidad, la solución orgánica alimentada a la etapa de mezcla se pone en contacto con una solución alcalina acuosa, que ajusta el pH de la fase acuosa de la unidad a 5.8. En el mezclador, 90% de la penicilina que entra en la solución orgánica de alimentación se transfiere a la fase acuosa. De nuevo, las dos corrientes que salen del separador están en equilibrio. El extracto acuoso constituye el producto del proceso.
 - (a) Tomando como base 100 kg de caldo acidificado alimentados a la unidad de extracción, dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo de este proceso y realice el análisis de grados de libertad para demostrar que es posible determinar todas las variables marcadas. (*Sugerencia:* considere la combinación de agua, impurezas y ácido como una sola especie, y la solución alcalina como una segunda especie individual, ya que los componentes de estas “pseudoespecies” permanecen juntos durante todo el proceso.)
 - (b) Calcule las proporciones (kg de acetato de butilo requeridos/kg de caldo acidificado) y (kg de solución alcalina requeridos/kg de caldo acidificado) y la fracción másica de penicilina en la solución del producto.
 - (c) Dé una breve explicación sobre lo siguiente:
 - (i) ¿Cuál es la probable razón para transferir la mayor parte de la penicilina de una fase acuosa a una orgánica y para devolver la mayor parte de penicilina de nuevo a la fase acuosa, si cada transferencia produce una pérdida del fármaco?
 - (ii) ¿Cuál es el objetivo de acidificar el caldo antes de la primera etapa de extracción y por qué se agrega una base como solución de extracción a la segunda unidad?
 - (iii) ¿Por qué los dos “refinados” del proceso constituyen la fase acuosa que sale de la primera unidad y la fase orgánica que sale de la segunda y ocurre lo contrario con los “extractos”? (Consulte de nuevo las definiciones de estos términos.)
- 6.93. Una mezcla de 20% por peso de agua, 33% de acetona y el resto de metil isobutilcetona se lleva al equilibrio a 25°C. Si la masa total del sistema es 1.2 kg, utilice los datos de la figura 6.6-1 para estimar la composición y la masa de cada fase de la mezcla.
- 6.94. Cinco kilogramos de una mezcla que contiene 30% por peso de acetona-70% de agua se agregan a 3.5 kg de una mezcla que contiene 20% por peso de acetona-80% de MIBK a 25°C. Emplee la figura 6.6-1 para estimar la masa y la composición de cada fase de la mezcla resultante.
- 6.95. Una solución acuosa de acetona se alimenta a velocidad de 32.0 lb_m/h a un tanque con agitación. También se alimenta en este tanque una corriente de metil isobutilcetona pura y la mezcla resultante se envía a un separador que opera a 25°C. Una de las fases formadas tiene velocidad de flujo de 41.0 lb_m/h y contiene 70% por peso de MIBK. Emplee la figura 6.6-1 para determinar la velocidad de flujo y la composición de la segunda corriente de producto y la velocidad a la cual se alimenta MIBK a la unidad.
- 6.96. Dos sistemas contienen agua, acetona y metil isobutilcetona en equilibrio a 25°C. El primer sistema consta de masas iguales de las tres especies, y el segundo de 9.0% de acetona, 21.0% de agua y 70.0% de MIBK en masa. Sean $x_{a,ac}$ y $x_{a,org}$, respectivamente, las fracciones másicas de la acetona en la fase acuosa (la que contiene la mayor parte de agua en el sistema) y la fase orgánica (la fase que contiene la mayor parte de la MIBK) y sean $x_{w,ac}$ y $x_{w,org}$ las fracciones másicas de agua en las dos fases.
- (a) Utilice la figura 6.6-1 para estimar la masa y la composición (fracciones másicas de los componentes) de cada fase de las mezclas en los sistemas 1 y 2.
 - (b) Determine el coeficiente de distribución de la acetona en la fase orgánica en relación con la fase acuosa en cada sistema $K_a = x_{a,org}/x_{a,ac}$. Se está diseñando un proceso para extraer acetona de uno de los dos solventes (agua y MIBK) hacia el otro, ¿cuándo sería deseable un valor alto de K_a y cuándo sería deseable uno bajo?
 - (c) Determine la selectividad, β_{aw} , de la acetona en relación con el agua en ambos sistemas, donde

$$\beta_{aw} = \frac{(\text{fracción másica de la acetona/fracción másica del agua})_{\text{fase del extracto}}}{(\text{fracción másica de la acetona/fracción másica del agua})_{\text{fase del refinado}}}$$
- ¿Cuál sería el valor de β_{aw} si agua y MIBK fueran inmiscibles por completo?
- (d) Expresé la selectividad, β_{aw} , en términos de los coeficientes de distribución de la acetona y el agua, K_a y K_w . [Comience con la fórmula que se da en el inciso (c)]. Si se emplea MIBK para extraer acetona de una fase acuosa, en qué circunstancias sería importante tener un valor muy alto de β_{aw} , aun si esto implica extraer menos acetona?

- 6.97. Se utiliza agua para extraer acetona de una mezcla que contiene 30% por peso de acetona-70% MIBK que fluye a velocidad de 200 kg/h. Se utilizan dos etapas en equilibrio a 25°C, como se muestra en el siguiente diagrama. Si se alimentan 300 kg H₂O/h a cada unidad de extracción, ¿qué fracción de acetona en la solución de alimentación se extraerá y cuál será la composición del extracto combinado?



- 6.98. El aire a 25°C y 1 atm con humedad relativa de 25% se debe deshumidificar en una columna de adsorción empacada con gel de sílice. La adsorptividad de agua sobre el gel de sílice en el equilibrio está dada por la expresión¹⁴

$$X^*(\text{kg agua}/100 \text{ kg gel de sílice}) = 12.5 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*}$$

donde $p_{\text{H}_2\text{O}}$ es la presión parcial del agua en el gas que se pone en contacto con el gel de sílice y $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ es la presión de vapor del agua a la temperatura del sistema. Se alimenta aire a la columna a razón de 1.50 L/min hasta que el gel de sílice se satura (es decir, hasta que alcanza el equilibrio con aire de alimentación), punto en el cual se detiene el flujo y se reemplaza el gel de sílice.

- Calcule la cantidad mínima de gel de sílice necesaria en la columna si no debe reemplazarse con una frecuencia mayor de cada dos horas. Indique cualquier suposición que haga.
- Haga una descripción breve de este proceso en términos tales que pueda comprenderlos sin problemas un estudiante de bachillerato. (¿Para qué se diseñó el proceso, qué sucede dentro de la columna, y por qué es necesario reemplazar el empaque de ésta?)

- 6.99. Un tanque de 50.0 L contiene una mezcla de aire-tetracloruro de carbono gaseoso a presión absoluta de 1 atm, temperatura de 34°C y saturación relativa de 30%. Se agrega carbón activado al tanque para retirar el CCl₄ del gas por adsorción, y luego se sella. Puede suponer que el volumen de carbón activado agregado es insignificante en comparación con el volumen del tanque.

- Calcule el p_{CCl_4} en el momento en que se sella el tanque, suponiendo comportamiento de gas ideal e ignorando la adsorción que ocurre antes del sellado.
- Calcule la presión total en el tanque y la presión parcial del tetracloruro de carbono en un punto en el cual la mitad del CCl₄ que se encontraba al principio en el tanque ya se haya adsorbido. Nota: en el ejemplo 6.7-1 se demostró que a 34°C

$$X^* \left(\frac{\text{g CCl}_4 \text{ adsorbido}}{\text{g carbón}} \right) = \frac{0.0762 p_{\text{CCl}_4}}{1 + 0.096 p_{\text{CCl}_4}}$$

donde p_{CCl_4} es la presión parcial (mm Hg) de tetracloruro de carbono en el gas que se pone en contacto con el carbón.

- ¿Cuánto carbón activado debe agregarse al tanque para reducir la fracción molar de CCl₄ en el gas a 0.001?
- 6.100. Los siguientes datos de equilibrio¹⁵ se obtuvieron para la adsorción de dióxido de nitrógeno, NO₂, sobre gel de sílice a 25°C y 1 atm:

p_{NO_2} (mm Hg)	0	2	4	6	8	10	12
X^* (kg NO ₂ /100 kg gel de sílice)	0	0.4	0.9	1.65	2.60	3.65	4.85

- Confirme que estos datos están correlacionados de manera razonable por la **isoterma de Freundlich**

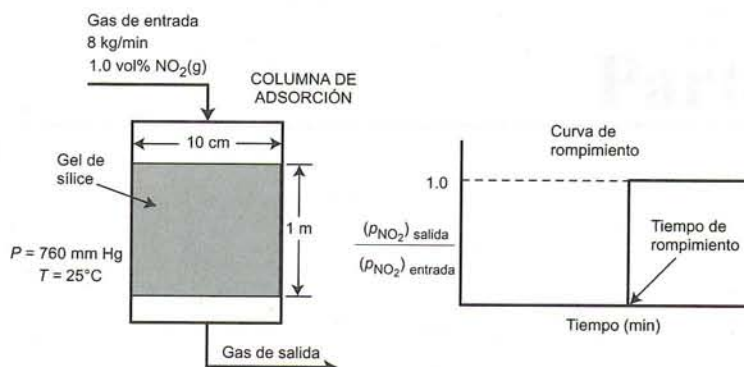
$$X^* = K_F p_{\text{NO}_2}^{\beta}$$

¹⁴R. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Londres, p. 13.

¹⁵Adaptado de R. E. Treybal, *Mass-Transfer Operations*, 3a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, p. 653.

y determine los valores de K_F y β que proporcionan la mejor correlación. (Use alguno de los métodos gráficos introducidos en la sección 2.7c.)

- (b) La columna de adsorción que se muestra en la figura siguiente tiene un diámetro interno de 10.0 cm y un lecho de 1.00 m de altura. El lecho de gel de sílice tiene una densidad a granel de 0.75 kg/L. El adsorbedor debe eliminar el NO_2 de una corriente que contiene 1.0 mol% de NO_2 y el balance de aire, el cual entra al adsorbedor a 8.00 kg/h. Presión y temperatura se mantienen a 1 atm y 25°C. Las experiencias pasadas con este sistema han demostrado que al graficar la relación de la presión parcial $[(p_{\text{NO}_2})_{\text{salida}}/(p_{\text{NO}_2})_{\text{entrada}}]$ contra el tiempo, se obtiene una **curva de rompimiento** con la siguiente apariencia:



Usando la isoterma derivada en el inciso (a), determine el tiempo de rompimiento (en minutos) para el NO_2 .

- (c) El gel de sílice en la columna puede *regenerarse* (es decir, el NO_2 adsorbido puede eliminarse para que la columna de gel de sílice se vuelva a utilizar) aumentando la temperatura del lecho y/o purgando el lecho con aire limpio. Suponga que dicho proceso de regeneración requiere 1.5 horas para llevarse a cabo. Las paradas del proceso pueden impedirse instalando varias columnas de gel de sílice en paralelo, y usando una para la purificación mientras las otras se regeneran. ¿Cuál es el mínimo de columnas necesarias para lograr un proceso de operación continua?
- 6.101. Se agregaron diversas cantidades de carbón activado a una cantidad fija de solución cruda de azúcar de caña (48% por peso de sacarosa en agua) a 80°C. Se empleó un colorímetro para medir el color de las soluciones, R , el cual es proporcional a la concentración de trazas de impurezas desconocidas en la solución. Se obtuvieron los siguientes datos.

kg carbón/kg de sacarosa seca	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.030
R (unidades de color/kg de sacarosa)	20.0	10.6	6.0	3.4	2.0	1.0

La reducción en las unidades de color es una medida de la masa de impurezas (el adsorbato) adsorbidas sobre el carbón (el adsorbente).

- (a) La forma general de la **isoterma de Freundlich** es

$$X_i^* = K_{F_i} c_i^\beta$$

donde X_i^* es la masa de i adsorbido/masa de adsorbente y c_i es la concentración de i en solución. Demuestre que la isoterma de Freundlich puede formularse para el sistema descrito antes como

$$\vartheta = K_F' R^\beta$$

donde ϑ es el porcentaje de eliminación de color/[masa de carbón/masa de sacarosa disuelta]. Después determine K_F' y β ajustando esta expresión a los datos dados, utilizando uno de los métodos gráficos de la sección 2.7.

- (b) Calcule la cantidad de carbón que sería necesario agregar a una cuba que contuviera 1000 kg de la solución de azúcar al 48% por peso a 80°C para reducir el contenido de color al 2.5% del valor original.

