

Energía y balances de energía

Parte tres

Balances de energía

Energía y balances de energía

La energía es cara. Aún no hemos aprendido a emplear de manera eficaz el suministro, en apariencia inagotable, de energía gratuita del Sol, los vientos y las mareas; también es factible generar energía nuclear, pero la necesidad de la eliminación segura de los desechos radiactivos de los reactores nucleares es un problema grave aún por resolver y no se cuenta con suficientes caídas de agua ni presas como para proveer suficiente energía hidroeléctrica y cubrir las necesidades energéticas mundiales. Esto nos deja con la energía de los combustibles —al quemar un aceite, un gas o un sólido combustibles, se puede usar la energía liberada como fuente de energía térmica o (de manera indirecta) eléctrica.

Las industrias de proceso siempre han reconocido que desperdiciar energía reduce las ganancias, pero durante la mayor parte del siglo xx el costo de la energía constituyó casi siempre una parte insignificante del costo total del proceso y se toleraban graves ineficiencias operacionales. En la década de 1970, el drástico aumento en el precio del gas natural y el petróleo elevó el costo de la energía en gran proporción e intensificó la necesidad de eliminar el consumo innecesario de la misma. Si una planta utiliza más energía que sus competidores, es posible que sus productos queden fuera de precio en el mercado.

Una de las tareas principales del ingeniero al diseñar un proceso consiste en justificar con cuidado la energía que entra y sale de cada unidad de proceso y determinar los requerimientos energéticos totales de éste. Para ello, recurre a escribir los **balances de energía** de manera muy similar a los balances de materia que se describen para explicar los flujos de masa que entran y salen del proceso y de sus unidades. Los siguientes son problemas que por lo general se resuelven por balances de energía.

1. ¿Qué potencia (energía/tiempo) se requiere para bombear $1250 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua de un tanque de almacenamiento a una unidad de proceso? (La respuesta determina el tamaño requerido del motor de la bomba.)
2. ¿Cuánta energía se requiere para transformar 2000 kg de agua a 30°C en vapor a 180°C ?
3. Una mezcla de hidrocarburos se destila y produce un líquido y una corriente de vapor, cada uno con velocidad de flujo y composición calculables o conocidas. El aporte de energía a la columna de destilación proviene de la condensación de un vapor saturado a una presión de 15 bar. ¿A qué velocidad debe suministrarse el vapor para procesar 2000 mol/h de la mezcla de alimentación?
4. Una reacción química $A \rightarrow B$ muy exotérmica se lleva a cabo en un reactor continuo. Si se desea lograr una conversión de A de 75%, ¿a qué velocidad se debe transferir la energía desde el reactor para mantener su contenido a temperatura constante?
5. ¿Cuánto carbón debe quemarse cada día para producir suficiente energía y generar el vapor que mueve las turbinas para producir suficiente electricidad para cubrir los requerimientos diarios de energía de una ciudad de 500,000 personas?
6. Un proceso químico consta de 4 reactores, 25 bombas y varios compresores, columnas de destilación, tanques de mezclado, evaporadores, prensas de filtrado y otras unidades para manejo y separación de materiales. Cada unidad individual requiere o libera energía.

- (a) ¿Cómo puede diseñarse la operación del proceso para minimizar el requerimiento energético total? (Por ejemplo, ¿es posible transferir la energía liberada por una unidad de proceso emisora de energía a otra unidad que absorbe energía?)
- (b) ¿Cuál es el requerimiento energético total del proceso en su diseño final, y cuánto costará suministrar esta energía? (La respuesta podría determinar si el proceso es costeable o no.)

En este capítulo le mostramos cómo se formulan y aplican los balances de energía. La sección 7.1 define los tipos de energía que puede poseer un sistema de proceso y las maneras en que ésta se transmite desde y hacia el sistema. La sección 7.2 es un repaso del procedimiento para calcular la energía cinética y la energía potencial gravitacional de una corriente de proceso. Las secciones 7.3 y 7.4 derivan la ecuación general de balance de energía para sistemas cerrados (intermitentes o por lotes) y abiertos (semicontinuos y continuos), y las secciones 7.5 a 7.7 ilustran diversas formas de utilizar estas ecuaciones.

7.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Enumerar una lista y definir en sus propias palabras los tres componentes de la energía total de un sistema de proceso y las dos formas de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores. Señalar las condiciones bajo las cuales calor y trabajo son positivos. Transformar la energía o la potencia (energía/tiempo) expresada en cualquier tipo de unidades (p. ej., J, dina·cm, Btu, ft·lb_f/h, kW, hp) a su equivalente en cualquier otra unidad dimensionalmente consistente.
- Calcular la energía cinética de un cuerpo de masa m que se desplaza con velocidad u , o la velocidad de transporte de energía cinética de una corriente que se desplaza con una velocidad de flujo másico \dot{m} y velocidad u . Calcular la energía potencial gravitacional de un cuerpo de masa m a una altura z , o la velocidad de transporte de energía potencial gravitacional de una corriente que se desplaza con velocidad de flujo másico \dot{m} a una elevación z , donde z es la altura sobre un plano de referencia en el cual la energía potencial se define como igual a cero.
- Definir los términos **sistema de proceso cerrado**, **sistema de proceso abierto**, **proceso isotérmico** y **proceso adiabático**. Escribir la primera ley de la termodinámica (la ecuación de balance de energía) para un sistema de proceso cerrado, e indicar las condiciones en las cuales es posible despreciar cada uno de los cinco términos del balance. Dada la descripción de un sistema de proceso cerrado, simplificar el balance de energía y despejar cualquier término que no se especifique en la descripción del proceso.
- Definir los términos **trabajo de flujo**, **trabajo de flecha**, **energía interna específica**, **volumen específico** y **entalpía específica**. Escribir el balance de energía para un sistema de proceso abierto en términos de la entalpía y el trabajo de flecha, e indicar las condiciones bajo las cuales es posible despreciar cada uno de los cinco términos. Dada la descripción de un sistema de proceso abierto, simplificar el balance de energía y despejar cualquier término que no se especifique en la descripción del proceso.
- Indicar por qué nunca es posible conocer los valores reales de \hat{U} y \hat{H} para una especie dada en un **estado** específico (temperatura, presión y fase) y definir el concepto de **estado de referencia**. Explicar en sus propias palabras la afirmación: “La entalpía específica del CO(g) a 100°C y 0.5 atm en relación al CO(g) a 500°C y 1 atm, es $-12,141$ J/mol”. (Su explicación debe incluir un proceso en el cual el gas de monóxido de carbono pase de un estado a otro.)
- Explicar por qué el estado de referencia utilizado para generar una tabla de energías internas específicas o entalpías es irrelevante cuando se desea calcular ΔU o ΔH para un proceso. (El término “propiedad de estado” debe aparecer en su explicación.)
- Dado un proceso en el cual la masa específica m de una especie pasa de un estado a otro, y disponiendo de valores tabulados de \hat{U} o \hat{H} de la especie en sus estados inicial y final, calcular ΔU o ΔH . Dados los valores de \hat{V} en cada estado, calcular ΔH a partir de la ΔU calculada antes o viceversa. Llevar a cabo los cálculos correspondientes para determinar $\Delta \hat{U}$ y $\Delta \hat{H}$ para una corriente con velocidad de flujo másico \dot{m} que pasa de un estado a otro.

- Usar las tablas de vapor saturado y sobrecalentado (tablas B.5, B.6 y B.7) para determinar (a) si el agua a una temperatura y presión dadas es un líquido, vapor saturado o vapor sobrecalentado; (b) el volumen específico, la energía interna y la entalpía específicas del agua líquida o el vapor a determinadas temperatura y presión; (c) la presión del vapor del agua a temperatura específica; (d) el punto de ebullición del agua a presión específica; y (e) el punto de rocío de un vapor sobrecalentado a presión específica.
- Explicar la importancia de las energías internas y las entalpías específicas tabuladas en las tablas de vapor (B.5, B.6 y B.7), recordando que nunca es posible conocer los valores verdaderos de ninguna de estas variables en un estado determinado. Dado cualquier proceso en el cual una masa específica (o velocidad de flujo másico) de agua cambia de un estado a otro, emplear las tablas de vapor para calcular ΔU (o $\Delta \hat{U}$) y/o ΔH (o $\Delta \hat{H}$).
- Dada la descripción de un proceso no reactivo para el cual se dispone de las energías internas o las entalpías específicas en todos los estados de entrada y salida para las especies del proceso, (a) dibujar y marcar en su totalidad el diagrama de flujo, incluyendo Q y W (o \dot{Q} y \dot{W}_s para un sistema abierto) si sus valores se especifican o se piden en el enunciado del problema; (b) hacer un análisis de los grados de libertad; y (c) escribir las ecuaciones necesarias (incluyendo el balance de energía simplificado en la forma apropiada) para determinar todas las variables solicitadas.
- Comenzando por una ecuación de balance de un sistema abierto, derivar la ecuación de balance de energía mecánica en estado estacionario (ecuación 7.7-2) para un fluido incompresible y simplificar más esta expresión para derivar la ecuación de Bernoulli. Ennumerar las suposiciones realizadas para derivar esta última ecuación.
- Dadas las condiciones de un fluido (presión, velocidad de flujo, velocidad, elevación) en la entrada y la salida de un sistema abierto, y los valores de las pérdidas por fricción y el trabajo de flecha dentro del sistema, sustituir cantidades conocidas en el balance de energía mecánica (o en la ecuación de Bernoulli, si es posible despreciar las pérdidas por fricción y el trabajo de flecha) y resolver la ecuación para cualquier incógnita.

7.1 FORMAS DE ENERGÍA: LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La energía total de un sistema tiene tres componentes:

1. **Energía cinética:** aquella debida al movimiento traslacional del sistema como un todo en relación con determinado marco de referencia (por lo general la superficie terrestre) o a la rotación del sistema en torno a un eje. En este libro sólo estudiaremos la energía cinética traslacional.
2. **Energía potencial:** la que se debe a la posición del sistema en un campo de potencia (gravitacional o electromagnético). En este libro sólo estudiaremos la energía potencial gravitacional.
3. **Energía interna:** toda la que posee un sistema además de sus energías cinética y potencial; por ejemplo, la debida al movimiento de las moléculas en relación al centro de masa del sistema, al movimiento rotacional y vibracional, y a las interacciones electromagnéticas de las moléculas, y al movimiento e interacciones de los constituyentes atómicos y subatómicos de estas últimas.

Supongamos que un sistema de proceso es **cerrado**, es decir, no hay transferencia de masa a través de sus fronteras mientras el proceso se realiza. La energía puede transmitirse entre un sistema de este tipo y sus alrededores de dos maneras:

1. En forma de **calor** o energía que fluye como resultado de la diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores. La dirección del flujo siempre es de la temperatura más alta a la más baja. *El calor se define como positivo cuando se transfiere de los alrededores al sistema.*
2. Como **trabajo** o energía que fluye en respuesta a cualquier fuerza impulsora que no sea una diferencia de temperatura, como una fuerza, una torque (momento de torsión) o un voltaje. Por ejemplo, si un gas se expande dentro de un cilindro y mueve un pistón contra una fuerza restrictiva, el gas realiza trabajo sobre el pistón (se transfiere energía en forma de trabajo del gas a sus alrededores, los cuales incluyen el pistón). *En este libro, el trabajo se define como positivo cuando el sistema lo realiza sobre sus alrededores. (Nota: en ocasiones se emplea una convención de*

signo opuesto. La decisión es arbitraria, siempre y cuando se utilice de manera consistente; sin embargo, para evitar confusiones al leer referencias termodinámicas, debe estar seguro de la convención adoptada en cada caso.)

Los términos “trabajo” y “calor” se refieren sólo a la energía que se transfiere: puede hablar del calor o el trabajo que se añade o desprende del sistema, pero no tiene sentido hablar del calor o el trabajo que posee o contiene el sistema.

La energía, al igual que el trabajo, tiene unidades de fuerza multiplicada por la distancia: por ejemplo, joules ($\text{N}\cdot\text{m}$), ergs ($\text{dina}\cdot\text{cm}$) y $\text{ft}\cdot\text{lb}_f$. También es común usar unidades de energía definidas en términos de la cantidad de calor que debe transferirse a una masa específica de agua para aumentar su temperatura en un intervalo específico a presión constante de 1 atm. La siguiente tabla incluye las unidades más comunes de este tipo.

Unidad	Símbolo	Masa de agua	Intervalo de temperatura
Kilogramo-caloría o kilocaloría	kcal	1 kg	15°C a 16°C
Gramo-caloría o caloría	cal	1 g	15°C a 16°C
Unidad térmica británica	Btu	1 lbm	60°F a 61°F

Es posible realizar conversiones entre éstas y otras unidades de energía usando los factores de conversión de la tabla de la cara interna de la cubierta delantera del libro.

El principio básico de todos los balances de energía es la ley de conservación de la energía, la cual dice que la energía no se crea ni se destruye. Esta ley también se conoce como **primera ley de la termodinámica**. En su forma más general, la primera ley señala que la velocidad a la cual las corrientes de entrada llevan energía (cinética + potencial + interna) a un sistema, más la velocidad a la cual dicha energía entra a este último como calor, menos la velocidad a la cual la energía sale del sistema a través de las corrientes de salida, menos la velocidad a la cual sale a manera de trabajo, es igual a la velocidad de acumulación de energía en dicho sistema. (Es decir, acumulación = entradas - salidas, como sería de esperarse.)

En este punto, en vez de presentar la ecuación en su manera más general, llegaremos a ella por etapas. La siguiente sección revisa cómo evaluar las energías cinética y potencial de un objeto y muestra que estos cálculos pueden extenderse con facilidad para determinar las velocidades a las cuales una corriente de flujo transporta las energías cinética y potencial. La sección 7.3 presenta una forma integrada de la ecuación de balance transitorio que describe el comportamiento de un sistema entre sus estados inicial y final. Esta forma de la ecuación es de particular utilidad para analizar sistemas de proceso por lotes. En la sección 7.4 se desarrolla la primera ley para un proceso continuo en estado estacionario.

La mayoría de los sistemas de proceso se analizan de manera conveniente mediante una de las dos formas de la ecuación de balance de energía que se presentan en las secciones 7.3 y 7.4. Para realizar los cálculos de balance sobre energía en otros tipos de procesos, como los semiintermitentes o los continuos en etapa inicial o de parada, se requiere la ecuación completa de balance transitorio de energía. Ésta se analiza de manera introductoria en el capítulo 11. Encontrará una explicación a fondo de la ecuación completa en cursos y libros de termodinámica.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué formas de energía puede poseer un sistema? ¿En qué formas se puede transferir energía hacia y desde un sistema cerrado?
2. ¿Por qué carece de significado hablar del calor que posee un sistema?
3. Suponga que la energía inicial de un sistema (interna + cinética + potencial) es E_i , la energía final es E_f , y que una cantidad Q de energía se transfiere de los alrededores al sistema como calor y otra cantidad W pasa del sistema a los alrededores como trabajo. Según la primera ley de la termodinámica, ¿cómo deben estar relacionadas E_i , E_f , Q y W ?

7.2 ENERGÍAS CINÉTICA Y POTENCIAL

La energía cinética, $E_k(\text{J})$, de un objeto de masa $m(\text{kg})$ que se mueve con velocidad $u(\text{m/s})$ en relación con la superficie de la Tierra es

$$E_k = \frac{1}{2} mu^2 \quad (7.2-1a)$$

Si un fluido entra a un sistema con una velocidad de flujo másico $\dot{m}(\text{kg/s})$ a velocidad uniforme $u(\text{m/s})$, se tiene que

$$\dot{E}_k = \frac{1}{2} \dot{m} u^2 \quad (7.2-1b)$$

$\dot{E}_k(\text{J/s})$ se puede considerar como la velocidad a la cual el fluido transporta a la energía cinética al sistema.

EJEMPLO 7.2-1

Energía cinética transportada por una corriente que fluye

El agua fluye hacia una unidad de proceso a través de una tubería de 2 cm de DI a velocidad de 2.00 m³/h. Calcule \dot{E}_k para esta corriente en joules/segundo.

SOLUCIÓN

Primero calcule la velocidad lineal (que es igual a la velocidad de flujo volumétrico dividida entre el área de corte transversal de la tubería) y la velocidad del flujo másico del fluido:

$$u = \frac{2.00 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{100^2 \text{ cm}^2}{1^2 \text{ m}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{\pi(1)^2 \text{ cm}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| = 1.77 \text{ m/s}$$

$$\dot{m} = \frac{2.00 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{1000 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| = 0.556 \text{ kg/s}$$

Después, de la ecuación 7.2-1b,

$$\dot{E}_k = \frac{0.556 \text{ kg/s}}{2} \left| \frac{(1.77)^2 \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2} \right| = 0.870 \text{ N} \cdot \text{m/s} = \boxed{0.870 \text{ J/s}}$$

La energía potencial gravitacional de un objeto de masa m es

$$\dot{E}_p = mgz \quad (7.2-2a)$$

donde g es la aceleración de la gravedad y z es la altura del objeto por arriba de un plano de referencia, en el cual E_p se define de manera arbitraria como cero. Si el fluido entra a un sistema con velocidad de flujo másico \dot{m} y elevación z en relación con el plano de referencia de energía potencial, entonces

$$\dot{E}_p = \dot{m}gz \quad (7.2-2b)$$

$\dot{E}_p(\text{J/s})$ puede considerarse, en consecuencia, como la velocidad a la cual el fluido transporta a la energía potencial gravitacional hacia el sistema. Como por lo general nos interesa el *cambio* de energía potencial cuando un cuerpo o fluido se desplaza de una elevación a otra [$\dot{E}_{p2} - \dot{E}_{p1} = \dot{m}g(z_2 - z_1)$], la elevación que se elija como plano de referencia no es importante.

EJEMPLO 7.2-2

Incremento de la energía potencial de un fluido en movimiento

Se bombea petróleo crudo a razón de 15.0 kg/s desde un punto que se encuentra a 220 metros por debajo de la superficie terrestre hasta un punto que está 20 metros más arriba del nivel del suelo. Calcule la velocidad de incremento de energía potencial concomitante.

SOLUCIÓN

Los subíndices 1 y 2 denotarán el primer y el segundo puntos, respectivamente:

$$\begin{aligned}\Delta \dot{E}_p &= \dot{E}_{p2} - \dot{E}_{p1} = mg(z_2 - z_1) \\ &= \frac{15.0 \text{ kg}}{\text{s}} \left| \frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2} \right| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2} \left| \frac{[20 - (-220)] \text{ m}}{1} \right| \\ &= 35,300 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{s} = \boxed{35,300 \text{ J/s}}\end{aligned}$$

La respuesta también podría expresarse como 35,300 W o 35.3 kW. Una bomba tendría que proporcionar por lo menos toda esta potencia para elevar el petróleo a la velocidad dada.

AUTOEVALUACIÓN Un gas fluye por una tubería larga de diámetro constante. La salida de la tubería está más arriba que la entrada y la presión del gas de la salida es menor que la de la entrada. La temperatura del gas es constante en toda la tubería y el sistema está en estado estacionario.

1. ¿Cómo se compara la velocidad de flujo másico en la entrada y la salida? ¿Y las densidades? ¿Y las velocidades de flujo volumétrico? (Suponga comportamiento de gas ideal.)
2. Diga si el cambio de energía potencial del gas de la entrada a la salida es positivo, negativo o cero. ¿Qué hay del cambio de energía cinética?

7.3 BALANCES DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

Se dice que un sistema es **abierto** o **cerrado** dependiendo de que la masa cruce o no las fronteras del sistema durante el tiempo cubierto por el balance de energía. Por definición, un sistema de proceso por lotes es cerrado, y los sistemas semicontinuos y continuos son abiertos.

Es posible escribir el balance de energía integral para un sistema cerrado entre dos instantes dados. Como la energía no puede crearse ni destruirse, los términos de generación y consumo del balance general (4.2-1) se cancelan, lo cual deja:

$$\text{acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} \quad (7.3-1)$$

Al derivar el balance integral de masa para un sistema cerrado en la sección 4.2c se eliminaron los términos de entrada y salida, ya que, por definición, la masa no atraviesa las fronteras de un sistema cerrado. Sin embargo, es posible que se transfiera energía a través de las fronteras como calor o trabajo, de manera que es imposible eliminar en forma automática el lado derecho de la ecuación 7.3-1. Igual que en los balances de masa, no obstante, el término de acumulación es igual al valor final de la cantidad balanceada (en este caso, la energía del sistema), menos el valor inicial de esta cantidad. Por tanto, la ecuación 7.3-1 puede escribirse:

$$\begin{array}{rcl} \text{energía final} & - & \text{energía inicial} \\ \text{del sistema} & & \text{del sistema} \end{array} = \begin{array}{l} \text{energía neta transferida} \\ \text{al sistema (entradas} - \text{salidas)} \end{array} \quad (7.3-2)$$

Ahora

$$\text{energía inicial del sistema} = U_i + E_{ki} + E_{pi}$$

$$\text{energía final del sistema} = U_f + E_{kf} + E_{pf}$$

$$\text{energía transferida} = Q - W$$

donde los subíndices i y f se refieren los estados inicial y final del sistema y U , E_k , E_p , Q y W representan la energía interna, la cinética, la potencial, el calor transferido al sistema procedente de sus alrededores, y el trabajo realizado por el sistema sobre sus alrededores. En consecuencia, la ecuación 7.3-2 se transforma en

$$(U_f - U_i) + (E_{kf} - E_{ki}) + (E_{pf} - E_{pi}) = Q - W \quad (7.3-3)$$

o, si se usa el símbolo Δ para representar (final – inicial),

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W \quad (7.3-4)$$

La ecuación 7.3-4 es la forma básica de la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado. Al aplicar esta expresión a un proceso dado, debe tener en cuenta los siguientes puntos:

1. La energía interna de un sistema depende casi por entero de su composición química, su estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) y la temperatura de los materiales del sistema. Es independiente de la presión para los gases ideales y casi independiente de ésta para líquidos y sólidos. *Si no hay cambios de temperatura o de fase ni reacciones químicas en un sistema cerrado y si los cambios de presión son menores de unas cuantas atmósferas, entonces $\Delta U \approx 0$.*
2. *Si el sistema no tiene aceleración, $\Delta E_k = 0$. Si el sistema no se eleva ni cae, entonces $\Delta E_p = 0$.*
3. *Si el sistema y sus alrededores están a la misma temperatura o si el sistema está perfectamente aislado, entonces $Q = 0$ y el proceso se denomina **adiabático**.*
4. El trabajo realizado sobre o por un sistema cerrado se logra por el desplazamiento de sus fronteras contra una fuerza de resistencia, o el paso de corriente eléctrica o de radiación a través de dichas fronteras. Algunos ejemplos del primer tipo de trabajo son el movimiento de un pistón, o la rotación de un eje que se proyecta a través de las fronteras del sistema. *Si no hay partes móviles ni corrientes eléctricas ni radiaciones en las fronteras del sistema, entonces $W = 0$.*

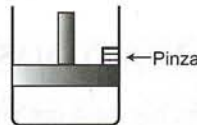
AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué significan los términos sistema cerrado y sistema abierto? ¿Qué es un proceso adiabático?
2. Si se agregan 250 J a un sistema en forma de calor, ¿cuál será el valor de Q en la ecuación de balance de energía? Si se realizan 250 J de trabajo sobre el sistema, ¿cuál es el valor de W ?
3. Si un sistema cerrado tiene una energía interna de 100 kcal al comenzar un proceso y 50 kcal al finalizar, ¿cuál es el valor de ΔU ?
4. ¿Bajo qué circunstancias se podría considerar que U es independiente de la presión para una sustancia pura?

EJEMPLO 7.3-1

Balance de energía en un sistema cerrado

Un cilindro con un pistón móvil contiene gas.



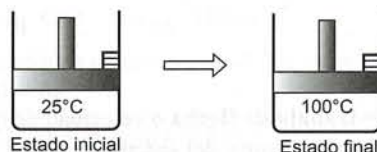
La temperatura inicial del gas es 25°C.

El cilindro se coloca en agua hirviendo y el pistón se mantiene en una posición fija. Se transfiere una cantidad de calor de 2.00 kcal al gas, el cual se equilibra a 100°C (y una presión más alta). Después se libera el pistón y el gas realiza 100 J de trabajo para mover al pistón a su nueva posición de equilibrio. La temperatura final del gas es de 100°C.

Escriba la ecuación de balance de energía para cada una de las dos etapas de este proceso, y resuelva en cada caso el término desconocido de energía en la ecuación. Al resolver el problema, considere que el gas en el cilindro constituye el sistema, ignore el cambio de energía potencial del gas mientras el pistón se desplaza en dirección vertical, y suponga comportamiento ideal del gas. Expresé todas las energías en joules.

SOLUCIÓN

1.



$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W \text{ (Ecuación 7.3-4)}$$

$$\Delta E_k = 0 \text{ (el sistema es estacionario)}$$

$$\Delta E_p = 0 \text{ (no hay desplazamiento vertical)}$$

$$W = 0 \text{ (las fronteras no se mueven)}$$

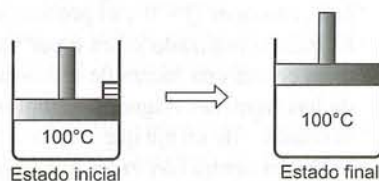
$$\Delta U = Q$$

$$Q = 2.00 \text{ kcal}$$

$$\Delta U = \frac{2.00 \text{ kcal}}{1 \text{ kcal}} \times \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \times \frac{1 \text{ J}}{0.23901 \text{ cal}} = \boxed{8370 \text{ J} = \Delta U}$$

Por tanto, el gas gana 8370 J de energía interna al pasar de 25°C a 100°C.

2.



$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

$$\Delta E_k = 0 \text{ (el sistema es estacionario en los estados inicial y final)}$$

$$\Delta E_p = 0 \text{ (considerada insignificante por hipótesis)}$$

$$\Delta U = 0 \text{ (} U \text{ sólo depende de } T \text{ para un gas ideal, y } T \text{ no cambia)}$$

$$0 = Q - W$$

$$W = +100 \text{ J (¿Por qué es positivo?)}$$

$$\boxed{Q = 100 \text{ J}}$$

Así, se transfieren 100 J de calor adicionales al gas a medida que éste se expande y se vuelve a equilibrar a 100°C.

7.4 BALANCES DE ENERGÍA EN SISTEMAS ABIERTOS EN ESTADO ESTACIONARIO

Por definición, hay masa que atraviesa las fronteras de un sistema de proceso abierto a medida que éste ocurre. Para introducir masa al sistema es necesario realizar trabajo sobre el mismo y cuando emerge masa del sistema se lleva a cabo trabajo sobre los alrededores. Ambos términos de trabajo deben incluirse en el balance de energía.

La sección 7.4a describe cómo calcular el trabajo (o de manera más precisa, la proporción de energía transferida como trabajo) que se requiere para desplazar un fluido a través de un sistema de proceso continuo; en la sección 7.4b repasamos los conceptos de variables intensivas y extensivas presentados en el capítulo 6 e introducimos el concepto de propiedades específicas de una sustancia. La sección 7.4c emplea los resultados de las dos secciones anteriores para derivar el balance de energía para un sistema abierto en estado estacionario.

7.4a Trabajos de flujo y de flecha

La velocidad neta de trabajo realizado por un sistema abierto sobre sus alrededores se expresa como:

$$\dot{W} = \dot{W}_s + \dot{W}_f \quad (7.4-1)$$

donde

\dot{W}_s = **trabajo de flecha** o velocidad de trabajo realizada por el fluido del proceso sobre alguna parte móvil dentro del sistema (p. ej., el rotor de una bomba).

\dot{W}_f = **trabajo de flujo** o velocidad de trabajo realizado por el fluido en la salida del sistema, menos la velocidad de trabajo realizada sobre el fluido en la entrada del sistema

Para derivar la expresión de \dot{W}_f consideraremos, de inicio, un sistema de una entrada y una salida, como el que mostramos aquí:



El fluido a presión $P_{entrada}$ (N/m²) entra a una tubería a velocidad de flujo volumétrico $\dot{V}_{entrada}$ (m³/s) y sale a presión P_{salida} (N/m²) y con una velocidad de flujo volumétrico \dot{V}_{salida} (m³/s). El fluido que entra al sistema experimenta el trabajo realizado sobre él por el fluido que se encuentra justo detrás, a razón de

$$\dot{W}_{entrada} (\text{N} \cdot \text{m/s}) = P_{entrada} (\text{N/m}^2) \dot{V}_{entrada} (\text{m}^3/\text{s}) \quad (7.4-2)$$

mientras que el fluido que sale del sistema lleva a cabo un trabajo sobre los alrededores a razón de

$$\dot{W}_{salida} = P_{salida} \dot{V}_{salida} \quad (7.4-3)$$

La velocidad neta a la cual el sistema realiza el trabajo en la entrada y en la salida es, por tanto,

$$\dot{W}_f = P_{salida} \dot{V}_{salida} - P_{entrada} \dot{V}_{entrada} \quad (7.4-4)$$

Si varias corrientes de entrada y de salida llegan y se van del sistema, los productos $P\dot{V}$ para cada corriente deben sumarse para determinar \dot{W}_f .

AUTOEVALUACIÓN Un líquido incompresible fluye por una tubería horizontal recta. La fricción del fluido en el interior de la tubería provoca que se transfiera una pequeña cantidad de calor del fluido; para compensar, debe realizarse trabajo de flujo sobre el fluido para desplazarlo a través del sistema (de modo que \dot{W}_f es menor que cero).

1. ¿Cómo se relacionan $\dot{V}_{entrada}$ y \dot{V}_{salida} donde \dot{V} es la velocidad de flujo volumétrico del líquido? (Recuerde que el fluido es incompresible.)
2. ¿Cómo deben relacionarse las presiones $P_{entrada}$ y P_{salida} ? (¿ $P_{entrada} > P_{salida}$, $P_{entrada} = P_{salida}$ o $P_{entrada} < P_{salida}$?)

7.4b Propiedades específicas y entalpía

Como se observó en la sección 6.2, las propiedades de un material de proceso pueden ser extensivas (proporcionales a la cantidad de materia) o intensivas (independientes de esa cantidad). La masa, el número de moles y el volumen (o las velocidades de flujo másico, de flujo molar y de flujo volumétrico de una corriente continua), y las energías cinética, potencial e interna (o las velocidades de transporte de estas cantidades en una corriente continua) son propiedades extensivas, mientras que temperatura, presión y densidad son propiedades intensivas.

Una **propiedad específica** es una cantidad intensiva que se obtiene dividiendo una propiedad extensiva (o su velocidad de flujo) entre la cantidad total (o velocidad de flujo) del material del proceso. De este modo, si el volumen de un fluido es 200 cm³ y la masa de éste es 200 g, su **volumen específico** es 1 cm³/g. De manera similar, si la velocidad de flujo másico de una corriente es 100 kg/min y la de flujo volumétrico es 150 L/min, el volumen específico del material de la corriente es (150 L/min)/(100 kg/min) = 1.5 L/kg si la velocidad a la cual esta corriente transporta a la energía cinética es 300 J/min; entonces la **energía cinética específica** del material es (300 J/min)/(100 kg/min) = 3 J/kg. Emplearemos el símbolo $\hat{\cdot}$ para denotar una propiedad específica; \hat{V} denotará el volumen específico, \hat{U} la energía interna específica, etcétera.

Si la temperatura y la presión de un material de proceso son tales que la energía interna específica del material es \hat{U} (J/kg), entonces una masa m (kg) de este material tendrá una energía interna total de

$$U(\text{J}) = m(\text{kg}) \hat{U}(\text{J/kg}) \quad (7.4-5)$$

De manera similar, una corriente continua de este material con velocidad de flujo másico \dot{m} (kg/s) transporta energía interna a una velocidad de

$$\dot{U}(\text{J/s}) = \dot{m}(\text{kg/s}) \hat{U}(\text{J/kg}) \quad (7.4-6)$$

Una propiedad que se presenta en la ecuación de balance de energía para sistemas abiertos (sección 7.4c) es la **entalpía específica**, que se define como:

$$\hat{H} \equiv \hat{U} + P\hat{V} \quad (7.4-7)$$

donde P es la presión total y \hat{U} y \hat{V} son la energía interna y el volumen específicos. Las constantes de los gases tabuladas en la cara interna de la cubierta trasera de este libro son una fuente conveniente para obtener los factores de conversión necesarios y evaluar \hat{H} a partir de la ecuación 7.4-7, como muestra el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 7.4-1

Cálculo de la entalpía

La energía específica del helio a 300 K y 1 atm es 3800 J/mol, y su volumen molar específico a las mismas temperatura y presión es 24.63 L/mol. Calcule la entalpía específica del helio a esta temperatura y presión y la velocidad a la cual transporta entalpía una corriente de helio a 300 K y 1 atm, con una velocidad de flujo molar de 250 kmol/h.

SOLUCIÓN

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V} = 3800 \text{ J/mol} + 1 (1 \text{ atm})(24.63 \text{ L/mol})$$

Para convertir el segundo término a joules se requiere el factor J/(L·atm). De la tabla de constantes de los gases que está en la cara interna de la cubierta trasera de este libro,

$$0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Dividiendo el lado derecho entre el izquierdo se obtiene el factor deseado:

$$\frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})} = 101.3 \text{ J}/(\text{L} \cdot \text{atm})$$

Por tanto,

$$\hat{H} = 3800 \text{ J/mol} + \frac{24.63 \text{ L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \left| \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \right| = \boxed{6295 \text{ J/mol}}$$

Si $\dot{n} = 250 \text{ kmol/h}$

$$\dot{H} = \dot{n} \hat{H} = \frac{250 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{10^3 \text{ mol}}{\text{kmol}} \right| \left| \frac{6295 \text{ J}}{\text{mol}} \right| = \boxed{1.57 \times 10^9 \text{ J/h}}$$

La función de entalpía es importante en el análisis de sistemas abiertos, como demostraremos en la siguiente sección. Sin embargo, también se puede demostrar que *si un sistema cerrado se expande (o contrae) en contra de una presión externa constante, ΔE_k y ΔE_p son insignificantes, y el único trabajo realizado por o sobre el sistema es de expansión y, entonces, la ecuación de balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$* . En el problema 7.15 se pide comprobar lo anterior.

AUTOEVALUACIÓN La energía interna específica de cierto fluido es 200 cal/g.

1. ¿Cuál es la energía interna de 30 g de este fluido?
2. Si el fluido sale de un sistema a velocidad de flujo de 5 g/min, ¿a qué velocidad transportará energía interna fuera del sistema?
3. ¿Qué necesitaría saber para calcular la entalpía específica de este fluido?

7.4c El balance de energía de un sistema abierto en estado estacionario

La primera ley de la termodinámica para un sistema abierto en estado estacionario tiene la forma

$$\text{entrada} = \text{salida} \quad (7.4-8)$$

(¿Por qué desaparecen los términos de acumulación, generación y consumo de la ecuación de balance general?) En este caso, “entrada” significa la velocidad total de transporte de energías cinética, potencial e interna por todas las corrientes de entrada al proceso, más la velocidad de transferencia de energía en la

entrada en forma de calor, y “salida” es la velocidad total de transporte de energía por las corrientes de salida, más la velocidad de transferencia de energía hacia afuera en forma de trabajo.

Si \dot{E}_j denota la velocidad total de transporte de energía por la j -ésima corriente de entrada o de salida de un proceso, y \dot{Q} y \dot{W} se definen de nuevo como las velocidades de flujo de calor que entra y sale del proceso, entonces la ecuación 7.4-8 puede escribirse:

$$\begin{aligned} \dot{Q} + \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{E}_j &= \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{E}_j + \dot{W} \\ \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{E}_j - \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{E}_j &= \dot{Q} - \dot{W} \end{aligned} \quad (7.4-9)$$

Si \dot{m}_j , \dot{E}_{kj} , \dot{E}_{pj} y \dot{U}_j son las velocidades de flujo másico y las energías cinética, potencial e interna para la j -ésima corriente de proceso, entonces la velocidad total a la cual se transporta energía hacia dentro o afuera del sistema por esta corriente es

$$\begin{aligned} \dot{E}_j &= \dot{U}_j + \dot{E}_{kj} + \dot{E}_{pj} \\ \begin{aligned} \dot{U}_j &= \dot{m}_j \hat{U}_j \\ \dot{E}_{kj} &= \dot{m}_j u_j^2 / 2 \\ \dot{E}_{pj} &= \dot{m}_j g z_j \end{aligned} \\ \dot{E}_j &= \dot{m}_j \left(\hat{U}_j + \frac{u_j^2}{2} + g z_j \right) \end{aligned} \quad (7.4-10)$$

donde u_j es la velocidad de la j -ésima corriente y z_j es la altura de esta corriente en relación con un plano de referencia en el cual $E_p = 0$.

El trabajo total \dot{W} que realiza el sistema sobre sus alrededores es igual al trabajo de flecha \dot{W}_s más el trabajo de flujo \dot{W}_f (ecuación 7.4-1). Si \dot{V}_j es la velocidad de flujo volumétrico de la j -ésima corriente y P_j es la presión de esta corriente en el momento de cruzar la frontera del sistema, entonces, como se demuestra en la sección 7.4.a,

$$\begin{aligned} \dot{W}_f &= \sum_{\text{corriente de salida}} P_j \dot{V}_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} P_j \dot{V}_j \\ \dot{V}_j &= \dot{m}_j \hat{V}_j \\ \dot{W} &= \dot{W}_s + \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j P_j \hat{V}_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j P_j \hat{V}_j \end{aligned} \quad (7.4-11)$$

Sustituyendo la expresión para \dot{E}_j de la ecuación 7.4-10 y la de \dot{W} de la ecuación 7.4-11 en la ecuación 7.4-9 y colocando los términos $P\hat{V}$ en el lado izquierdo se obtiene

$$\sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j \left[\hat{U}_j + P_j \hat{V}_j + \frac{u_j^2}{2} + g z_j \right] - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j \left[\hat{U}_j + P_j \hat{V}_j + \frac{u_j^2}{2} + g z_j \right] = \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (7.4-12)$$

La ecuación 7.4-12 podría usarse en todos los problemas de balance de energía de sistemas abiertos en estado estacionario. Sin embargo, por regla general, el término $\hat{U}_j + P_j \hat{V}_j$ se combina y se escribe como \hat{H}_j , la variable definida con anterioridad como entalpía específica. En términos de esta variable, la ecuación 7.4-12 se transforma en

$$\sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j \left(\hat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + g z_j \right) - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j \left(\hat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + g z_j \right) = \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (7.4-13)$$

Por último, utilizaremos el símbolo Δ para denotar la salida total menos la entrada total, de modo que

$$\Delta \dot{H} = \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j \hat{H}_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j \hat{H}_j \quad (7.4-14a)$$

$$\Delta \dot{E}_K = \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j u_j^2 / 2 - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j u_j^2 / 2 \quad (7.4-14b)$$

$$\Delta \dot{E}_P = \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j g z_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j g z_j \quad (7.4-14c)$$

En términos de estas cantidades, la ecuación 7.4-13 se transforma en

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (7.4-15)$$

La ecuación 7.4-15 indica que la velocidad neta a la cual se transfiere energía al sistema como calor y/o trabajo de flecha ($\dot{Q} - \dot{W}_s$), es igual a la diferencia entre las velocidades a las cuales la cantidad (entalpía + energía cinética + energía potencial) se transporta hacia dentro y hacia afuera del sistema ($\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$). Utilizaremos esta ecuación como punto inicial para la mayoría de los cálculos de balance energético en sistemas abiertos en estado estacionario.

Observe que si el proceso tiene una corriente de entrada y una de salida y no hay acumulación de masa en el sistema (de modo que $\dot{m}_{\text{entrada}} = \dot{m}_{\text{salida}} = \dot{m}$), la expresión para $\Delta \dot{H}$ de la ecuación 7.4-14a se simplifica a

$$\Delta \dot{H} = \dot{m}(\hat{H}_{\text{salida}} - \hat{H}_{\text{entrada}}) = \dot{m} \Delta \hat{H} \quad (7.4-16)$$

Observe también que si una variable específica tiene el mismo valor para todas las corrientes de entrada y de salida, el término correspondiente de la ecuación 7.4-15 desaparece. Por ejemplo, si \hat{H} es la misma para todas las corrientes, entonces, por la ecuación 7.4-14a

$$\Delta \dot{H} = \hat{H} \left[\sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j \right] \quad (7.4-17)$$

Pero, a partir del balance total de masa, la cantidad entre corchetes (que es sólo la masa total que entra menos la masa total que sale) es igual a cero, y por tanto $\Delta \dot{H} = 0$, como se afirma.

AUTOEVALUACIÓN ¿Cómo simplificaría la ecuación 7.4-15 en cada uno de los siguientes casos?

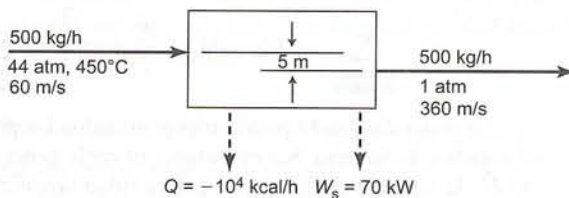
1. No hay partes móviles en el sistema.
2. El sistema y sus alrededores están a la misma temperatura.
3. Las velocidades lineales de todas las corrientes son las mismas.
4. Todas las corrientes entran y salen del proceso a una misma altura.

EJEMPLO 7.4-2

Balance de energía en una turbina

Quinientos kg por hora de vapor impulsan una turbina. El vapor entra a dicha turbina a 44 atm y 450°C con una velocidad lineal de 60 m/s y sale en un punto 5 m por debajo de la entrada de ésta, a presión atmosférica y velocidad de 360 m/s. La turbina aporta trabajo de flecha a razón de 70 kW, y las pérdidas de calor de la misma se estiman como 10^4 kcal/h. Calcule el cambio de entalpía específica asociado con el proceso.

SOLUCIÓN



Por la ecuación 7.4-15,

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \Delta \dot{E}_k - \Delta \dot{E}_p$$

Los términos de calor, trabajo y energías cinética y potencial se determinan en distintas unidades. Para evaluar $\Delta \dot{H}$, convertiremos cada término a kW (kJ/s) usando los factores de conversión que se dan en la cara interna de la cubierta delantera de este libro, observando primero que $\dot{m} = (500 \text{ kg/h}/3600 \text{ s/h}) = 0.139 \text{ kg/s}$.

$$\begin{aligned} \Delta \dot{E}_k &= \frac{\dot{m}}{2} (u_2^2 - u_1^2) = \frac{0.139 \text{ kg/s}}{2} \left| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2} \right| \left| \frac{(360^2 - 60^2) \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ W}}{1 \text{ N} \cdot \text{m/s}} \right| \left| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ W}} \right| \\ &= 8.75 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\Delta \dot{E}_p = \dot{m}g(z_2 - z_1) = \frac{0.139 \text{ kg/s}}{\text{kg}} \left| \frac{9.81 \text{ N}}{\text{kg}} \right| \left| \frac{(-5) \text{ m}}{\text{kg}} \right| \left| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ N}\cdot\text{m/s}} \right| = -6.81 \times 10^{-3} \text{ kW}$$

$$\dot{Q} = \frac{-10^4 \text{ kcal}}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ J}}{0.239 \times 10^{-3} \text{ kcal}} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| \left| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ J/s}} \right| = -11.6 \text{ kW}$$

$$\dot{W}_s = 70 \text{ kW}$$



$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \Delta \dot{E}_k - \Delta \dot{E}_p = -90.3 \text{ kW}$$

Pero

$$\Delta \dot{H} = \dot{m}(\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \quad (\text{por la ecuación 7.4-16})$$



$$\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \Delta \dot{H} / \dot{m}$$

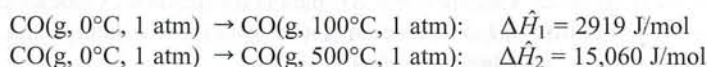
$$= \frac{-90.3 \text{ kJ/s}}{0.139 \text{ kg/s}} = \boxed{-650 \text{ kJ/kg}}$$

7.5 TABLAS DE DATOS TERMODINÁMICOS

7.5a Estados de referencia y propiedades de estado

No es posible conocer el valor absoluto de \hat{U} o \hat{H} para un material de proceso, pero puede determinarse el *cambio* en \hat{U} ($\Delta \hat{U}$) o \hat{H} ($\Delta \hat{H}$) correspondiente a un cambio de estado específico (temperatura, presión y fase). Esto puede realizarse, por ejemplo, llevando una masa conocida m de sustancia a través del cambio específico de estado, de manera que todos los términos del balance de energía, excepto ΔU (es decir, calor, trabajo y cambios de energías potencial y cinética) se conozcan. Una vez determinado $\Delta \hat{U}$ ($= \Delta U/m$), se puede calcular $\Delta \hat{H}$ para el mismo cambio de estado como $\Delta \hat{U} + \Delta P \hat{V}$.

Una manera conveniente de tabular cambios medidos de \hat{U} o \hat{H} es elegir una temperatura, una presión y un estado de agregación como **estado de referencia**, y elaborar una lista de $\Delta \hat{U}$ o $\Delta \hat{H}$ para los cambios desde este estado hacia una serie de otros estados. Por ejemplo, suponga que hay un cambio de entalpía para el monóxido de carbono, el cual pasa de un estado de referencia de 0°C y 1 atm a otros dos estados y que se obtienen los siguientes resultados:



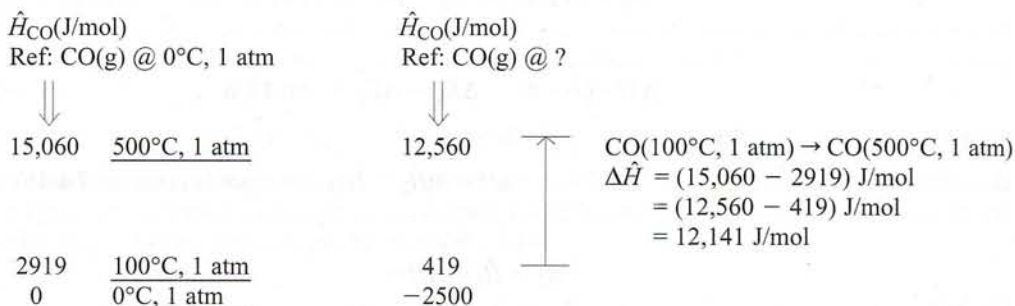
Como no podemos conocer \hat{H} de manera absoluta, por conveniencia es posible asignarle el valor $\hat{H}_0 = 0$ al estado de referencia; entonces $\Delta \hat{H}_1 = \hat{H}_1 - 0 = \hat{H}_1$, $\Delta \hat{H}_2 = \hat{H}_2$, etcétera. Se puede construir una tabla para el CO a 1 atm:

$T(^{\circ}\text{C})$	$\hat{H}(\text{J/mol})$
0	0
100	2919
500	15,060

Observe que el valor de 2919 J/mol para \hat{H} a 100°C *no* significa que el valor absoluto de la entalpía específica del CO a 100°C y 1 atm sea 2919 J/mol —no podemos conocer el valor absoluto de \hat{H} —, sino más bien significa que el *cambio* de \hat{H} cuando el CO pasa desde el estado de referencia a 100°C y 1 atm, es 2919 J/mol. Por tanto, *podemos decir que la entalpía específica del CO a 100°C y 1 atm en relación al CO a 0°C y 1 atm es 2919 J/mol.*

Algunas tablas de entalpía dan los estados de referencia sobre los cuales se basan los valores de \hat{H} que aparecen en la lista y otras no lo hacen; sin embargo, no necesita conocer el estado de referencia pa-

ra calcular $\Delta\hat{H}$ para la transición de un estado tabulado a otro. Si \hat{H}_1 es la entalpía específica en el estado 1 y \hat{H}_2 es la del estado 2, entonces $\Delta\hat{H}$ para la transición del estado 1 al 2 es igual a $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$, sin importar el estado de referencia en el cual se basen \hat{H}_1 y \hat{H}_2 . (Precaución: si se usan dos tablas distintas, asegúrese de que \hat{H}_1 y \hat{H}_2 se basen en el mismo estado de referencia.) Por ejemplo, $\Delta\hat{H}$ para el CO que pasa de 100°C a 500°C a 1 atm es (15,060 – 2919) J/mol = 12,141 J/mol. Si se hubiera utilizado otro estado de referencia para generar las entalpías específicas del CO a 100°C y 500°C, \hat{H}_1 y \hat{H}_2 tendrían valores distintos, pero $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$ aún sería 12,141 J/mol. (Vea el siguiente diagrama.)



Este resultado conveniente es consecuencia del hecho de que \hat{H} , al igual que \hat{U} , es una **propiedad de estado** o de un componente del sistema cuyo valor sólo depende del estado del sistema (temperatura, presión, fase y composición) y no de la manera en que el sistema llegó a dicho estado.¹ Explicaremos este concepto de manera más amplia en el capítulo 8.

EJEMPLO 7.5-1

Uso de las tablas de entalpía

Los siguientes datos se tomaron de una tabla para cloruro de metilo saturado:

Estado	$T(^{\circ}\text{F})$	$P(\text{psia})$	$\hat{V}(\text{ft}^3/\text{lb}_\text{m})$	$\hat{H}(\text{Btu}/\text{lb}_\text{m})$
Líquido	-40	6.878	0.01553	0.000
Vapor	0	18.90	4.969	196.23
Vapor	50	51.99	1.920	202.28

- ¿Qué estado de referencia se utilizó para generar las entalpías dadas?
- Calcule $\Delta\hat{H}$ y $\Delta\hat{U}$ para la transición de vapor de cloruro de metilo saturado de 50°F a 0°F.
- ¿Qué suposición efectuó para resolver la pregunta 2 respecto al efecto de la presión sobre la entalpía específica?

SOLUCIÓN

- Líquido a -40°F y 6.878 psia (estado en el cual $\hat{H} = 0$). No requiere esta información para resolver la parte 2.
- $\Delta\hat{H} = \hat{H}(0^\circ\text{F}) - \hat{H}(50^\circ\text{F}) = (196.23 - 202.28) = -6.05 \text{ Btu}/\text{lb}_\text{m}$
 $\Delta\hat{U} = \Delta\hat{H} - \Delta P\hat{V} = \Delta\hat{H} - (P_{\text{final}}\hat{V}_{\text{final}} - P_{\text{inicial}}\hat{V}_{\text{inicial}})$
 $= -6.05 \text{ Btu}/\text{lb}_\text{m}$

$$= \frac{[(18.90)(4.969) - (51.99)(1.920)] \text{ ft}^3 \cdot \text{psia}/\text{lb}_\text{m}}{10.73 \text{ ft}^3 \cdot \text{psia}} = -4.96 \text{ Btu}/\text{lb}_\text{m}$$

¹No probaremos la afirmación de que \hat{U} y \hat{H} satisfacen esta condición. Todas las referencias sobre termodinámica discuten este punto en detalle.

El valor del factor de conversión, Btu (ft³·psia), se obtuvo de la tabla de constantes de los gases que se encuentra en la cara interna de la cubierta trasera del libro. (¡Verifíquelo!)

3. Se supuso que \hat{H} era independiente de P .

En las tablas B.5 a B.9 de este libro y en las pp. 2-206 a 2-316 del *Manual de Perry*² encontrará tablas de entalpías y otras propiedades de estado de diversas sustancias.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una propiedad de estado?
2. La entalpía de un vapor A en relación con A líquido a 0°C y 1 atm es 5000 J/kg a 0°C y 1 atm, y 7500 J/kg a 30°C y 1 atm.
 - (a) ¿Qué valor tiene \hat{H} para A(l) a 0°C y 1 atm?
 - (b) ¿Cuál es el valor aproximado de \hat{H} para A(v) a 0°C y 5 atm?
 - (c) ¿Cuál es el valor de $\Delta\hat{H}$ para el proceso

$$A(v, 30^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow A(v, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})?$$

- ¿Depende la respuesta del estado de referencia empleado para generar la tabla de entalpías?
 ¿Por qué no?

7.5b Tablas de vapor

Recuerde el diagrama de fases para el agua (figura 6.1-1a, p. 241), el cual tiene la siguiente apariencia:



El agua pura puede coexistir como líquido y vapor sólo en los puntos pares temperatura-presión que caen sobre la curva del equilibrio vapor-líquido (EVL). En los puntos por arriba de la curva EVL (pero a la derecha de la curva del equilibrio sólido-líquido), el agua es un **líquido subenfriado**. En los puntos dentro de la curva EVL, el agua puede ser un **líquido** o un **vapor saturados** o una mezcla de ambos. En los puntos por debajo de la curva EVL, el agua es **vapor sobrecalentado**.

Durante muchos años, las recopilaciones de propiedades físicas de agua líquida, vapor saturado y vapor sobrecalentado en **tablas de vapor**, han sido referencias estándar para ingenieros químicos y mecánicos que estudian los ciclos del vapor para la generación de energía eléctrica. Las tablas B.5 a B.7 de este libro incluyen las tablas de vapor. Recomendamos que las consulte a medida que describimos lo que se encuentra en ellas.

La tabla B.5 indica las propiedades del agua líquida y el vapor saturados a temperaturas desde 0.01°C (la temperatura de punto triple) hasta 102°C. Las siguientes propiedades pueden determinarse para cada temperatura tabulada (y para temperaturas intermedias por interpolación):

- **Columna 2.** La presión, P (bar), correspondiente a una temperatura dada en la curva EVL —por definición, la presión de vapor del agua a una temperatura dada—. En vez de consultar una temperatura dada y encontrar la presión, puede buscar una presión dada en la segunda columna y encontrar la temperatura correspondiente al punto de ebullición en la primera.

²R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

- **Columnas 3 y 4.** Los volúmenes específicos, $\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg})$, del agua líquida y el vapor saturado a la temperatura dada. Los inversos de estas cantidades son las densidades (kg/m^3) del agua líquida y el vapor.
- **Columnas 5 y 6.** Las energías internas específicas, $\hat{U}(\text{kJ}/\text{kg})$, del agua líquida y el vapor saturados a la temperatura dada, *en relación a un estado de referencia de agua líquida en el punto triple*. (Recuerde que nunca es posible conocer el valor absoluto de la energía interna o la entalpía, sino sólo cómo varían estas cantidades cuando la sustancia pasa de un estado a otro —en este caso, del estado de referencia a los estados que aparecen en la tabla.)
- **Columnas 7-9.** Las entalpías específicas $\hat{H}(\text{kJ}/\text{kg})$, del agua líquida saturada (columna 7) y el vapor saturado (columna 9) y la diferencia entre estas cantidades, conocida como el *calor de vaporización* (columna 8). El punto de referencia para los valores tabulados de \hat{H} es de nuevo el agua líquida en el punto triple.

La tabla B.6 incluye las mismas propiedades que la tabla B.5, excepto que la presión se encuentra en la primera columna y la temperatura en la segunda, y la tabla abarca un rango de temperaturas y presiones mucho más amplio. Las tablas B.5 y B.6 se denominan en forma común *tablas de vapor saturado*.

La tabla B.7 —que se denomina *tabla de vapor sobrecalentado*— menciona los valores de \hat{V} , \hat{U} y \hat{H} del agua (las dos últimas propiedades en relación con el agua líquida en su punto triple) a *cualquier* temperatura y presión, no sólo en los puntos que se encuentran sobre la curva EVL. Si le dan la temperatura y presión, puede ubicar las propiedades del agua en la intersección de la columna correspondiente a la temperatura dada y la fila que corresponde a la presión dada. Si la intersección cae dentro de la región cerrada en la tabla limitada por la línea vertical a la izquierda de la columna de 50°C , la línea horizontal por debajo de la fila de 221.2 bar y la hipotenusa en zigzag, el agua es líquida; fuera de esta región, es vapor sobrecalentado.

Al consultar una presión en la primera columna de la tabla B.7, encontrará justo debajo de ella entre paréntesis la temperatura del punto de ebullición, y en las columnas 2 y 3 las propiedades del agua líquida y del vapor saturados a esa presión. Si se encuentra en un punto en la región de vapor sobrecalentado, es posible desplazarse hasta el extremo izquierdo para determinar la temperatura de saturación a la misma presión, o el *punto de rocío* del vapor sobrecalentado.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de estas tablas para obtener datos de propiedades físicas para el agua.

EJEMPLO 7.5-2

Las tablas de vapor

1. Determine la presión de vapor, la energía interna específica y la entalpía específica del vapor saturado a 133.5°C .
2. Demuestre que el agua a 400°C y 10 bar es vapor sobrecalentado y determine su volumen específico, su energía interna específica y su entalpía específica en relación con el agua líquida en su punto triple, y en su punto de rocío.
3. Demuestre que \hat{U} y \hat{H} para el vapor sobrecalentado dependen en gran medida de la temperatura y poco de la presión.

SOLUCIÓN

Verifique los siguientes resultados.

1. La tabla B.5 no incluye la temperatura de 133.5°C , de modo que recurrimos a la tabla B.6. Para vapor saturado a la temperatura dada (columna 2),

$$p^* = 3.0 \text{ bar}, \hat{V} = 0.606 \text{ m}^3/\text{kg}, \hat{U} = 2543.0 \text{ kJ}/\text{kg}, \hat{H} = 2724.7 \text{ kJ}/\text{kg}$$

2. De la tabla B.7, $[T = 400^\circ\text{C}, P = 10 \text{ bar}]$ cae fuera de la región cerrada, lo que demuestra que el agua es vapor sobrecalentado a estas temperatura y presión. La tabla también indica que en estas condiciones,

$$\hat{H} = 3264 \text{ kJ}/\text{kg}, \hat{U} = 2958 \text{ kJ}/\text{kg}, \hat{V} = 0.307 \text{ m}^3/\text{kg}, T_{\text{dp}} = 179.9^\circ\text{C}$$

3. Vea las propiedades del agua a 400°C y 450°C, ambas a presión de 10 bar. Verá que \hat{U} y \hat{H} cambian casi en 3% cuando el agua pasa de la primera temperatura a la segunda (3264 kJ/kg \rightarrow 3371 kJ/kg para \hat{H} , 2958 kJ/kg \rightarrow 3041 kJ/kg para \hat{U}).

Ahora considere las propiedades a 10 bar y 20 bar, ambas a 400°C de temperatura. Aunque la presión se ha duplicado, los valores de \hat{U} y \hat{H} cambian mucho menos de 1%. Se obtendrían resultados similares para el agua líquida. La conclusión es que cuando se necesita un valor de \hat{U} o \hat{H} para el agua (o cualquier otra especie) a T y P dadas, se debe buscar la temperatura correcta — interpolando si es necesario— pero no tiene que encontrarlo a la presión exacta.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de las tablas de vapor para resolver problemas de balance de energía.

EJEMPLO 7.5-3

Balance de energía de una turbina de vapor

Se alimenta vapor a 10 bar absolutas con 190°C de sobrecalentamiento a una turbina, a razón de $\dot{m} = 2000$ kg/h. La operación de la turbina es adiabática y el efluente es vapor saturado a 1 bar. Calcule el trabajo producido por la turbina en kilowatts, despreciando los cambios de energías cinética y potencial.

SOLUCIÓN

El balance de energía para este sistema abierto en estado estacionario es

$$\dot{W}_s = -\Delta\hat{H} = -\dot{m}(\hat{H}_{\text{salida}} - \hat{H}_{\text{entrada}})$$

(¿Por qué se elimina el término de calor?)

Vapor de entrada

La tabla B.7 indica que el vapor a 10 bar está saturado a 180°C (*verifíquelo*), de modo que la temperatura del vapor que entra es 180°C + 190°C = 370°C. Interpolando en la misma tabla,

$$\hat{H}_{\text{entrada}}(10 \text{ bar}, 370^\circ\text{C}) = 3201 \text{ kJ/kg}$$

Vapor de salida

En la tabla B.6 o en la B.7 puede ver que la entalpía del vapor saturado a 1 bar es

$$\hat{H}_{\text{salida}}(1 \text{ bar, saturada}) = 2675 \text{ kJ/kg}$$

Balance de energía

$$\begin{aligned} \dot{W}_s = -\Delta\hat{H} &= - \frac{2000 \text{ kg}}{\text{h}} \left| \frac{(2675 - 3201) \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| \\ &= 292 \text{ kJ/s} = \boxed{292 \text{ kW}} \end{aligned}$$

Por tanto, la turbina proporciona 292 kW de trabajo a sus alrededores.

La tabla B.7, de vapor sobrecalentado, indica los valores para el agua líquida y el vapor. Si desea determinar \hat{H} para el agua líquida a temperatura T y presión P y no puede encontrarla con facilidad en esta tabla, podrá calcularla de la manera siguiente: (1) consulte \hat{U} y \hat{V} para el líquido *saturado* a la temperatura especificada en la tabla B.5; (2) suponga que estos valores son independientes de la presión y calcule $\hat{H}(P, T) = \hat{U} + P\hat{V}$. Más aún, si la presión no es excesiva (digamos, si es inferior a 10 bar) o si es desconocida, ignore la corrección $P\hat{V}$ y use la entalpía del líquido saturado $\hat{H}(T)$ que se da en la tabla B.5.

7.6 PROCEDIMIENTOS PARA EL BALANCE DE ENERGÍA

El dibujo y el marcado correctos del diagrama de flujo son fundamentales para resolver con eficiencia los problemas de balance de energía. Al marcar el diagrama de flujo, asegúrese de incluir toda la información que necesitará para determinar la entalpía específica de cada componente de la corriente, incluyendo las presiones y las temperaturas conocidas. Además, indique los estados de agregación de los

materiales de proceso cuando no sean obvios: por ejemplo, no escriba sólo H_2O , sino $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ o $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ dependiendo de que el agua esté presente como sólido, líquido o vapor.

En el resto de este capítulo nada más consideraremos aquellas especies (como el agua) para las cuales se dispone de las energías internas o entalpías tabuladas. En los capítulos 8 y 9 explicaremos cómo elegir estados de referencia para calcular los valores requeridos de \hat{U} y \hat{H} en caso de que no se puedan encontrar los valores tabulados.

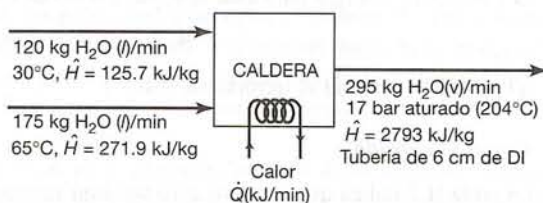
EJEMPLO 7.6-1

Balance de energía para un proceso de un componente

Dos corrientes de agua se mezclan para formar la alimentación de una caldera. Los datos de proceso son los siguientes:

Corriente de alimentación 1	120 kg/min @ 30°C
Corriente de alimentación 2	175 kg/min @ 65°C
Presión de la caldera	17 bar (absolutas)

El vapor de salida emerge de la caldera a través de una tubería de 6 cm de DI. Calcule la alimentación requerida de calor en la caldera en kilojoules por minuto si el vapor que sale está saturado a la presión de esta última. Ignore las energías cinéticas de las corrientes de entrada del líquido.



SOLUCIÓN

1. *Un primer paso para resolver problemas de este tipo es determinar (si es posible) las velocidades de flujo de todos los componentes de la corriente mediante balances de materiales.* En este caso, resulta trivial escribir y resolver el balance de masa para el agua para determinar que la velocidad de flujo del vapor emergente es 295 kg/min.
2. *A continuación determine las entalpías específicas de cada componente de la corriente.* Las tablas B.5 y B.6 se utilizaron para determinar \hat{H} para el agua líquida a 30°C y 65°C y para vapor saturado a 17 bar. La última entrada de la tabla también aporta la temperatura del vapor saturado correspondiente a esta presión (204°C). Observe que las entradas para el agua líquida corresponden a presiones que pueden o no igualar a las presiones reales de las corrientes de entrada (las cuales desconocemos); sin embargo, suponemos que la entalpía del agua líquida es casi independiente de la presión y usaremos los valores tabulados.
3. *El paso final es escribir la forma adecuada del balance de energía y resolverlo para la cantidad deseada.* Para este sistema de proceso abierto

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$$

$$\dot{W}_s = 0 \quad (\text{no hay partes móviles})$$

$$\Delta \dot{E}_p = 0 \quad (\text{una suposición general a menos que haya desplazamientos a través de grandes alturas})$$

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k$$

Evalúe $\Delta \dot{H}$

Por la ecuación 7.4-14a,

$$\begin{aligned} \dot{H} &= \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i \hat{H}_i \\ &= \frac{295 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{2793 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| - \frac{120 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{125.7 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| - \frac{175 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{271.9 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| \\ &= 7.61 \times 10^5 \text{ kJ/min} \end{aligned}$$

Evalúe $\Delta \dot{E}_k$

En la tabla B.6 se ve que el volumen específico del vapor saturado a 17 bar es $0.1166 \text{ m}^3/\text{kg}$, y el área de corte transversal de la tubería de 6 cm de DI es

$$A = \pi R^2 = \frac{3.1416}{1} \left| \frac{(3.00)^2 \text{ cm}^2}{10^4 \text{ cm}^2} \right| = 2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

La velocidad del vapor es

$$\begin{aligned} u(\text{m/s}) &= \dot{V}(\text{m}^3/\text{s})/A(\text{m}^2) \\ &= \frac{295 \text{ kg}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| \left| \frac{0.1166 \text{ m}^3}{\text{kg}} \right| \left| \frac{1}{2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2} \right| \\ &= 202 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Entonces, como se supone que las energías cinéticas de las corrientes de entrada son insignificantes,

$$\begin{aligned} \Delta \dot{E}_k &\approx (\dot{E}_k)_{\text{corriente de salida}} = \dot{m}u^2/2 \\ &= \frac{295 \text{ kg/min}}{2} \left| \frac{(202)^2 \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ N} \cdot \text{m}} \right| = 6.02 \times 10^3 \text{ kJ/min} \end{aligned}$$

Por último,

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k \\ &= [7.61 \times 10^5 + 6.02 \times 10^3] \text{ kJ/min} \\ &= \boxed{7.67 \times 10^5 \text{ kJ/min}} \end{aligned}$$

Observe que el cambio de energía cinética es apenas una fracción pequeña —cerca de 0.8%— del requerimiento total de energía para el proceso. Éste es un resultado típico, y no es raro que se desprecien los cambios de energías cinética y potencial (por lo menos como primera aproximación) en relación con los cambios de entalpía para aquellos procesos que incluyen cambios de fase, reacciones químicas o grandes variaciones de temperatura.

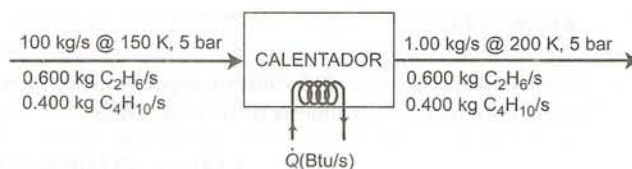
Cuando las corrientes de proceso contienen varios componentes, es necesario determinar por separado las entalpías específicas de cada componente y sustituirlas en la ecuación de balance de energía al evaluar $\Delta \dot{H}$. *Para mezclas de gases casi ideales o de líquidos con estructuras moleculares similares (p. ej. mezclas de parafina), puede suponer que \hat{H} para un componente de la mezcla es la misma que \hat{H} para la sustancia pura a las mismas temperatura y presión.* Los procedimientos a seguir para soluciones de gases o de sólidos en líquidos y para mezclas de líquidos diferentes se describen en el capítulo 8.

EJEMPLO 7.6-2**Balance de energía para un proceso de dos componentes**

Una corriente de líquido que contiene 60.0% por peso de etano y 40.0% de *n*-butano se calentará de 150 K a 200 K a una presión de 5 bar. Calcule la entrada de calor necesaria por kilogramo de la mezcla, despreciando los posibles cambios de energía cinética y potencial, utilizando los datos de entalpía tabulados para C_2H_6 y C_4H_{10} y suponiendo que las entalpías de los componentes de la mezcla son las mismas que las de los componentes puros.

SOLUCIÓN**Base: 1 kg/s de la mezcla**

Las entalpías del *n*-butano a 150 K y 5 bar y a 200 K y 5 bar se dan en la p. 2-223 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 2), y las del etano en las mismas condiciones se dan en la p. 2-234 de dicho manual. En el balance de energía se muestran los valores tabulados de entalpía.



No son necesarios los balances de materia, ya que sólo hay una corriente de entrada y una de salida y no se producen reacciones químicas, así que podemos proceder en forma directa a efectuar el balance de energía:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$$

$$\begin{aligned} \dot{W}_s &= 0 \quad (\text{no hay partes móviles}) \\ \Delta \dot{E}_k &= 0, \Delta \dot{E}_p = 0 \quad (\text{por hipótesis}) \end{aligned}$$

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H}$$

Como todos los materiales del proceso son gases, suponemos comportamiento de gases ideales y podemos igualar las entalpías de cada corriente a las sumas de las entalpías de sus componentes y escribir

$$\begin{aligned} \dot{Q} = \Delta \hat{H} &= \sum_{\text{componentes de la salida}} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{componentes de la entrada}} \dot{m}_i \hat{H}_i \\ &= \frac{0.600 \text{ kg C}_2\text{H}_6}{\text{s}} \left| \frac{434.5 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| + \frac{0.400 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}}{\text{s}} \left| \frac{130.2 \text{ kJ}}{\text{kg}} \right| \\ &\quad - [(0.600)(314.3) + (0.400)(30.0)] \text{ kJ/s} = 112 \text{ kJ/s} \Rightarrow \frac{112 \text{ kJ/s}}{1.00 \text{ kg/s}} = \boxed{112 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} \end{aligned}$$

En los dos ejemplos anteriores, fue posible realizar todos los cálculos de balance de materia antes de hacer el balance de energía. En otro tipo de problemas, se desconoce una cantidad adicional de la corriente o una velocidad de flujo y ésta sólo puede determinarse por un balance de materia. Para resolver problemas de esta clase, debe escribir y resolver los balances de materia y de energía de manera simultánea.

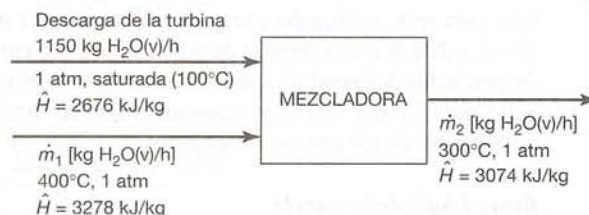
EJEMPLO 7.6-3

Balances simultáneos de materia y energía

Se descarga vapor saturado a 1 atm desde una turbina a velocidad de 1150 kg/h. Se requiere vapor sobrecalentado a 300°C y 1 atm como alimentación para un intercambiador de calor; para producirlo, la corriente de descarga de la turbina se mezcla con el vapor sobrecalentado disponible de una segunda fuente a 400°C y 1 atm. La unidad de mezclado opera en forma adiabática. Calcule la cantidad de vapor sobrecalentado a 300°C producido y la velocidad necesaria de flujo volumétrico de la corriente a 400°C.

SOLUCIÓN

Las entalpías específicas de las dos corrientes de alimentación y de la de producto se obtienen de las tablas de vapor y se muestran en el siguiente diagrama de flujo:



Hay dos incógnitas en este proceso — \dot{m}_1 y \dot{m}_2 — y sólo un balance de materia permisible (¿por qué?). Los balances de materia y de energía deben, en consecuencia, resolverse al mismo tiempo para determinar las dos velocidades de flujo.

$$\text{Balance de masa para el agua} \quad 1150 \text{ kg/h} + \dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (1)$$

$$\text{Balance de energía} \quad \dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$$

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= 0 && (\text{el proceso es adiabático}) \\ \dot{W}_s &= 0 && (\text{no hay partes móviles}) \\ \Delta \dot{E}_k &\approx 0, \Delta \dot{E}_p \approx 0 && (\text{suposición}) \end{aligned}$$

$$\Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i \hat{H}_i = 0$$

$$\frac{1150 \text{ kg}}{\text{h}} + \frac{2676 \text{ kJ}}{\text{kg}} + \dot{m}_1 (3278 \text{ kJ/kg}) = \dot{m}_2 (3074 \text{ kJ/kg}) \quad (2)$$

Al resolver las ecuaciones 1 y 2 de manera simultánea se obtiene

$$\dot{m}_1 = 2240 \text{ kg/h}$$

$$\boxed{\dot{m}_2 = 3390 \text{ kg/h}} \quad (\text{velocidad de flujo del producto})$$

En la tabla B.7 se ve que el volumen específico del vapor a 400°C y 1 atm (≈ 1 bar) es 3.11 m³/kg. La velocidad de flujo volumétrico de esta corriente es, por tanto,

$$\frac{2240 \text{ kg}}{\text{h}} \times \frac{3.11 \text{ m}^3}{\text{kg}} = \boxed{6980 \text{ m}^3/\text{h}}$$

Si no se dispusiera de los datos de volumen específico, la ecuación de estado de los gases ideales podría emplearse como aproximación para el último cálculo.

7.7 BALANCES DE ENERGÍA MECÁNICA

En las unidades de procesos químicos, como reactores, columnas de destilación, evaporadores e intercambiadores de calor, los cambios de trabajo de flecha y energías cinética y potencial tienden a ser insignificantes en comparación con los flujos de calor y los cambios de energía interna y entalpía. En consecuencia, en los balances de energía en estas unidades por lo general se omiten los primeros términos y toman la forma simple $\dot{Q} = \Delta \dot{U}$ (sistema cerrado) o $\dot{Q} = \Delta \dot{H}$ (sistema abierto).

Otra clase importante de operaciones es aquella en la cual ocurre lo opuesto —hay flujo de calor y los cambios de energía interna son de importancia secundaria respecto a los cambios de energías cinética y potencial y el trabajo de flecha—. En la mayoría de estas operaciones hay paso de fluidos hacia, desde y entre tanques, receptáculos, pozos y unidades de proceso. Para explicar los flujos de energía en tales procesos, es más conveniente realizar un **balance de energía mecánica**.

La forma general del balance de energía mecánica se puede derivar comenzando por el balance de sistema abierto y una segunda ecuación expresando la ley de conservación del momentum, y cuya derivación está fuera del alcance de este libro. La presente sección describe una forma simplificada para un líquido incompresible que entra y sale de un sistema de proceso en estado estacionario.

Considere un sistema de este tipo y sea \dot{m} la velocidad de flujo másico y \hat{V} el volumen específico del líquido. Si \hat{V} se sustituye con $1/\rho$, donde ρ es la densidad del líquido, entonces el balance de energía para el sistema abierto (ecuación 7.4-12) puede escribirse:

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \left(\Delta \hat{U} - \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} \right) = -\frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} \quad (7.7-1)$$

El trabajo de flecha \dot{W}_s es el que realiza el fluido sobre los elementos móviles en la línea de proceso.

En muchos casos sólo se transfieren cantidades pequeñas de calor hacia o desde los alrededores, la temperatura cambia poco de la entrada a la salida, y no ocurren cambios de fase ni reacciones. Incluso en estas circunstancias, siempre se transforma algo de energía cinética o potencial en térmica como resultado de la fricción debida al movimiento del líquido a través del sistema. En consecuencia, la canti-

dad ($\Delta\hat{U} - \dot{Q}/\dot{m}$) siempre tiene un componente positivo, la **pérdida por fricción**, que se representa por el símbolo F . Por tanto, la ecuación 7.7-1 puede escribirse:

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \hat{F} = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}} \quad (7.7-2)$$

La ecuación 7.7-2 se denomina **balance de energía mecánica**. De nuevo, es válida para el flujo en estado estacionario de un fluido incompresible.

La sección 10 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 2) describe métodos para estimar las pérdidas por fricción para flujos a través de tuberías rectas, orificios, boquillos, codos, etcétera, los cuales no se discutirán en este libro. Sólo consideraremos procesos en los cuales las pérdidas por fricción se especifican o son insignificantes.

Una forma simplificada del balance de energía mecánica se obtiene para los procesos sin fricción ($\hat{F} \approx 0$) donde no se realiza trabajo de flecha ($\dot{W}_s \approx 0$).

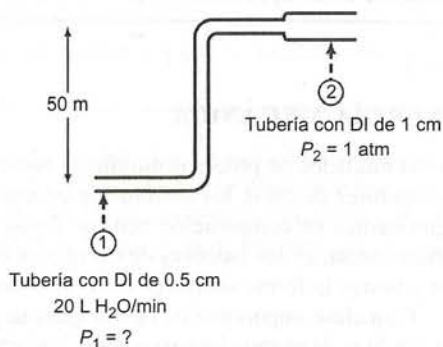
$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = 0 \quad (7.7-3)$$

La expresión 7.7-3 se llama **ecuación de Bernoulli**.

EJEMPLO 7.7-1

La ecuación de Bernoulli

El agua fluye a través del sistema que aparece abajo a razón de 20 L/min. Estime la presión requerida en el punto 1 si las pérdidas por fricción son despreciables.



SOLUCIÓN

Se conocen todos los términos de la ecuación de Bernoulli, ecuación 7.7-3, con excepción de ΔP , la variable que se va a determinar, y Δu^2 , la cual debe calcularse a partir de la velocidad de flujo conocida del líquido y los diámetros de entrada y salida de la tubería.

Velocidades $\dot{u}(\text{m/s}) = \dot{V}(\text{m}^3/\text{s})/A(\text{m}^2)$

La velocidad de flujo volumétrico debe ser la misma en los puntos 1 y 2 (¿Por qué?)

$$u_1 = \frac{20 \text{ L}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \times \frac{10^4 \text{ cm}^2}{\pi(0.25)^2 \text{ cm}^2} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 17.0 \text{ m/s}$$

$$u_2 = \frac{20 \text{ L}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \times \frac{10^4 \text{ cm}^2}{\pi(0.5)^2 \text{ cm}^2} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 4.24 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned} \Delta u^2 &= (u_2^2 - u_1^2) = (4.24^2 - 17.0^2) \text{ m}^2/\text{s}^2 \\ &= -271.0 \text{ m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

Ecuación de Bernoulli (Ecuación 7.7-3)

$$\frac{\Delta P (\text{N/m}^2)}{\rho (\text{kg/m}^3)} + \frac{\Delta u^2 (\text{m}^2/\text{s}^2)}{2 \cdot [(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2)/\text{N}]} + \frac{g (\text{m/s}^2) \Delta z (\text{m})}{1 [(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2)/\text{N}]}$$

$$\begin{aligned} \Delta P &= P_2 - P_1 \\ \rho &= 1000 \text{ kg/m}^3 \\ \Delta u^2 &= -271.0 \text{ m}^2/\text{s}^2 \\ g &= 9.81 \text{ m/s}^2 \\ \Delta z &= z_2 - z_1 \\ &= 50 \text{ m} \end{aligned}$$

$$\frac{P_2 - P_1}{1000 \text{ kg/m}^3} - 135.5 \text{ N} \cdot \text{m/kg} + 490 \text{ N} \cdot \text{m/kg} = 0$$

$$\begin{aligned} P_2 &= 1 \text{ atm} \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

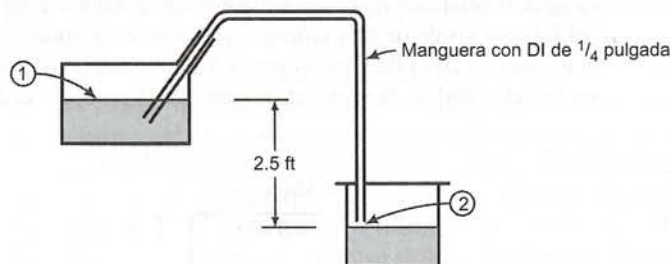
$$\begin{aligned} P_1 &= 4.56 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \\ &= 4.56 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$= \boxed{4.56 \text{ bar}}$$

Un tipo común de problema al cual es aplicable el balance de energía mecánica, es aquel que incluye el drenado o sifoneado de un líquido procedente de un recipiente. La elección adecuada de las ubicaciones de los puntos ① y ② simplifica en gran medida los problemas de este tipo; es conveniente elegir como punto ① un lugar en la superficie del líquido en el tanque que se está drenando y tomar el punto ② en la salida de la corriente de descarga. Si el recipiente se drena con relativa lentitud, la energía cinética en el punto ① es despreciable. El ejemplo 7.7-2 ilustra el procedimiento de cálculo para tales problemas.

EJEMPLO 7.7-2**Sifoneado**

Se va a sifonear gasolina ($\rho = 50.0 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$) de un tanque. La pérdida por fricción en la línea es $\hat{F} = 0.80 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f/\text{lb}_m$. Estime cuánto tiempo tomará sifonear 5.00 gal, despreciando el cambio en el nivel de líquido en el tanque de gasolina durante este proceso y suponiendo que el punto ① (en la superficie del líquido del tanque de gasolina) y el punto ② (en el tubo justo antes de la salida) se encuentran a 1 atm.

**SOLUCIÓN**

Punto ① : $P_1 = 1 \text{ atm}$, $u_1 \approx 0 \text{ ft/s}$, $z_1 = 2.5 \text{ ft}$

Punto ② : $P_2 = 1 \text{ atm}$, $u_2 \approx ?$, $z_2 = 0 \text{ ft}$

Balance de energía mecánica (Ecuación 7.7-2)

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \hat{F} = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}}$$

$$\begin{aligned} \Delta P &= 0 \\ \Delta u^2 &\approx u_2^2 \\ g &= 32.174 \text{ ft/s}^2 \\ \Delta z &= -2.5 \text{ ft} \\ \hat{F} &= 0.80 \text{ ft}\cdot\text{lb}_f/\text{lb}_m \\ \dot{W}_s &= 0 \end{aligned}$$

$$\frac{u_2^2 (\text{ft}^2/\text{s}^2)}{2} \left| \frac{1 \text{ lb}_f}{32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft/s}^2} \right| + \frac{32.174 \text{ ft/s}^2}{1} \left| \frac{-2.5 \text{ ft}}{32.174 \text{ lb}_m \cdot \text{ft/s}^2} \right| + 0.80 \text{ ft}\cdot\text{lb}_f/\text{lb}_m = 0$$

$$u_2 = 10.5 \text{ ft/s}$$

(Verifique que cada término aditivo de la ecuación precedente tenga las unidades $\text{ft}\cdot\text{lb}_f/\text{lb}_m$.)

La velocidad de flujo volumétrico del fluido en el tubo es

$$\dot{V} (\text{ft}^3/\text{s}) = u_2 (\text{ft/s}) \cdot A (\text{ft}^2)$$

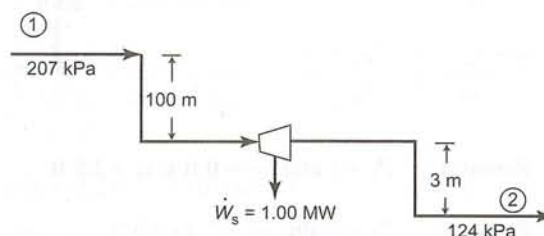
$$= \frac{10.5 \text{ ft}}{\text{s}} \left| \frac{\pi (0.125)^2 \text{ in.}^2}{144 \text{ in.}^2} \right| = 3.58 \times 10^{-3} \text{ ft}^3/\text{s}$$

$$t (\text{s}) = \frac{\text{volumen que se va a drenar (ft}^3\text{)}}{\text{velocidad de flujo volumétrico (ft}^3/\text{s)}} = \frac{(5.00 \text{ gal})(0.1337 \text{ ft}^3/\text{gal})}{3.58 \times 10^{-3} \text{ ft}^3/\text{s}} = \frac{187 \text{ s}}{60 \text{ s/min}} = \boxed{3.1 \text{ min}}$$

Consideraremos ahora un último ejemplo donde la energía potencial que pierde el agua al caer se transforma en energía eléctrica mediante una turbina y un generador. El trabajo que realiza el agua al hacer girar la turbina debe incluirse como trabajo de flecha en el balance de energía.

EJEMPLO 7.7-3**Generación de energía hidráulica**

El agua fluye desde un receptáculo elevado a través de un conducto hasta una turbina que está en un nivel inferior y sale de esta última por un conducto similar. En un punto a 100 m por arriba de la turbina la presión es 207 kPa y en un punto 3 m por debajo de dicha turbina la presión es 124 kPa. ¿Cuál debe ser la velocidad de flujo del agua para que la producción de la turbina sea 1.00 MW?



SOLUCIÓN

No se dan datos para las pérdidas por fricción, de modo que establecemos $\hat{F} = 0$, reconociendo que al hacerlo se introduce cierto error en los cálculos. Como los diámetros de los conductos en los puntos ① y ② son iguales y el agua puede considerarse como incompresible, $\Delta u^2 = 0$. Entonces la ecuación 7.7-2 se transforma en

$$\frac{\Delta P}{\rho} + g \Delta z = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}}$$



$$\dot{m} = \frac{-\dot{W}_s}{\frac{\Delta P}{\rho} + g \Delta z}$$

$$\dot{W}_s = 1.00 \text{ MW} = 1.00 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m/s} \quad (\text{Verifíquelo})$$

$$\Delta P = (124 - 207) \text{ kPa} = -83 \text{ kPa} = -83 \times 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{-83 \times 10^3 \text{ N/m}^2}{1.00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3} = -83 \text{ N} \cdot \text{m/kg}$$

$$g = 9.81 \text{ m/s}^2$$

$$\Delta z = -103 \text{ m}$$

$$g \Delta z = \frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2} \times \frac{-103 \text{ m}}{1} \times \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2} = -1010 \text{ N} \cdot \text{m/kg}$$

$$\dot{m} = \frac{-1.00 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m/s}}{(-83 - 1010) \text{ N} \cdot \text{m/kg}} = \boxed{915 \text{ kg/s}}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿En qué condiciones es aplicable el balance de energía mecánica, ecuación 7.7-2? ¿Cuál es la importancia física del término de pérdida por fricción, \hat{F} , en esta ecuación?
2. ¿En qué condiciones es aplicable la ecuación de Bernoulli, ecuación 7.7-3?

7.8 RESUMEN

La mayoría de los procesos químicos requieren cantidades considerables de energía para llevarse a cabo. Los ingenieros usan **balances de energía** para explicar la energía que fluye hacia el interior o el exterior de cada unidad de proceso, determinar el requerimiento neto de energía de dicho proceso y diseñar métodos para reducir los requerimientos de energía y mejorar las utilidades del proceso.

- La energía total de un sistema de proceso tiene tres componentes: **energía cinética**, la que se debe al movimiento del sistema como un todo; **energía potencial**, aquella que se debe a la posición de un sistema dentro de un campo potencial (como el campo gravitacional de la Tierra); y **energía interna**, la que se debe a la traslación, rotación, vibración y las interacciones electromagnéticas de moléculas, átomos y partículas subatómicas dentro del sistema.
- En un **sistema cerrado** (donde no hay transferencia de masa a través de las fronteras del sistema mientras el proceso se lleva a cabo), se puede transmitir energía entre el sistema y sus alrededores de dos maneras: como **calor** —la energía que fluye debido a una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores—, y como **trabajo** —la energía que fluye en respuesta a cualquier otro estímulo, como una fuerza aplicada, un torque o un voltaje—. El calor siempre fluye de la temperatura más alta a la más baja, y se define como positivo si fluye del sistema a los alrededores. En muchas referencias de ingeniería (incluyendo ésta) el trabajo se define como positivo si fluye del sistema a los alrededores.
- La **energía cinética** de un cuerpo de masa m que se desplaza a velocidad u , es $E_k = mu^2/2$. La **energía potencial gravitacional** del cuerpo es $E_p = mgz$, donde g es la aceleración de la gravedad y z es

la altura del objeto por arriba de un plano de referencia en el cual E_p se define de manera arbitraria como cero. Si cierta corriente a una altura z se mueve con velocidad de flujo másico \dot{m} y velocidad u , $\dot{E}_k = \dot{m}u^2/2$ y $\dot{E}_p = \dot{m}gz$ pueden considerarse como las velocidades a las cuales la corriente transporta, respectivamente, energía cinética y energía potencial gravitacional.³

- La **primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado** (a la cual nos referiremos en general como *balance de energía*) entre dos instantes es

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W \quad (7.3-4)$$

donde, en el contexto de los sistemas cerrados, Δ denota el valor final menos el inicial. Esta ecuación indica que la energía total transferida al sistema en un intervalo específico ($Q - W$), es igual a la ganancia de energía total del sistema en el mismo intervalo de tiempo ($\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$). Cuando la energía se transfiere *hacia afuera* del sistema, ambos lados de la ecuación son negativos.

- Cuando escriba un balance de energía para un sistema cerrado, primero simplifique la ecuación 7.3-4 eliminando los términos despreciables y después resuelva la ecuación simplificada para cualquier variable que no pueda determinarse en forma independiente a partir de otra información en la descripción del proceso.
 - (a) Si el sistema es **isotérmico** (a temperatura constante) no hay cambios de fase ni reacciones químicas, y los cambios de presión no tienen sino unas cuantas atmósferas de magnitud; por tanto, $\Delta U \approx 0$.
 - (b) Si el sistema no se acelera, entonces $\Delta E_k = 0$. Si el sistema no sube ni baja, entonces $\Delta E_p = 0$. (Casi siempre es posible eliminar estos términos al escribir balances para sistemas de procesos químicos cerrados.)
 - (c) Si el sistema y sus alrededores están a la misma temperatura o si el sistema está aislado por completo, entonces $Q = 0$, y se llama **adiabático**.
 - (d) Si no se transmite energía a través de las fronteras del sistema por alguna parte móvil (como un pistón, propulsor o rotor), una corriente eléctrica o radiación, entonces $W = 0$.
- En un sistema abierto debe realizarse trabajo para impulsar las corrientes de entrada hacia el sistema [$= \sum_{\text{salida}} P_j \dot{V}_j$] y las corrientes de salida realizan el trabajo al salir del sistema [$= \sum_{\text{entrada}} P_j \dot{V}_j$], donde P_j es la presión de la corriente de entrada o de salida j y \dot{V}_j es la velocidad de flujo volumétrico de la corriente. La velocidad total del trabajo realizado por un sistema sobre sus alrededores (\dot{W}) por lo general se divide en **trabajo de flujo** (\dot{W}_f), o trabajo realizado por las corrientes de salida, menos el trabajo realizado por las corrientes de entrada en la frontera del sistema, y **trabajo de flecha** (\dot{W}_s), que es todo el demás trabajo transferido a través de las fronteras del sistema por las partes móviles o a manera de electricidad o radiación. En consecuencia,

$$\dot{W} = \dot{W}_s + \dot{W}_f = \dot{W}_s + \sum_{\text{corriente de salida}} P_j \dot{V}_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} P_j \dot{V}_j$$

- La primera ley de la termodinámica para un sistema abierto en estado estacionario, se asemeja al balance de un sistema cerrado:

$$\Delta \dot{U} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}$$

con la excepción de que cada término tiene ahora las unidades (kJ/s) en vez de (kJ) y en este caso Δ significa (salida - entrada) y no (final - inicial). La forma de uso más común de la primera ley se deriva: (a) sustituyendo \dot{W} por la expresión derivada antes en términos de trabajo de flujo y de flecha; (b) expresando la velocidad de flujo volumétrico de cada corriente de entrada y de salida (\dot{V}_j) como $\dot{m}_j \hat{V}_j$, donde \hat{V}_j es el **volumen específico** (el inverso de la densidad) de la corriente de fluido; (c) expresando la velocidad de transporte de la energía interna por una corriente (\dot{U}_j) como $\dot{m}_j \hat{U}_j$.

³Es necesario aplicar los factores de conversión de unidades [(1 N)/(1 kg·m/s²)] y [(1 kJ)/(1 N·m/s)] al lado derecho de cada una de estas ecuaciones para expresar estas cantidades en kJ/s (kW).

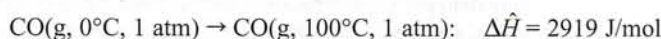
donde \hat{U}_j es la **energía interna específica** de la corriente de fluido; y (d) definiendo la **entalpía específica** (\hat{H}) de una sustancia como $\hat{U} + P\hat{V}$. Tras algunas manipulaciones algebraicas (sección 7.4c), la ecuación de balance se transforma en

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (7.4-15)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta\dot{H} &= \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j \hat{H}_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j \hat{H}_j \\ \Delta\dot{E}_k &= \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j u_j^2 / 2 - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j u_j^2 / 2 \\ \Delta\dot{E}_p &= \sum_{\text{corriente de salida}} \dot{m}_j g z_j - \sum_{\text{corriente de entrada}} \dot{m}_j g z_j \end{aligned}$$

- Cuando escriba el balance de energía para un sistema abierto en estado estacionario, simplifique primero la ecuación 7.4-15 eliminando los términos despreciables y después resuelva la ecuación simplificada para cualquier variable que no pueda determinar de manera independiente mediante la información de la descripción del proceso.
 - (a) Si no ocurren cambios de temperatura, de fase o reacciones químicas en un proceso y los cambios de presión de la entrada a la salida son de pocas atmósferas de magnitud, entonces $\Delta\dot{H} \approx 0$. (En estas circunstancias los balances de energía mecánica —sección 7.7— suelen ser más útiles que la ecuación 7.4-15.)
 - (b) Si las condiciones son tales que no es posible ignorar a $\Delta\dot{H}$ (es decir, ocurren cambios de temperatura, de fase o reacciones químicas), entonces casi siempre es posible despreciar $\Delta\dot{E}_k$ y $\Delta\dot{E}_p$. En cualquier caso, si no hay grandes distancias verticales entre la entrada y la salida de un sistema $\Delta\dot{E}_p \approx 0$.
 - (c) Si el sistema y sus alrededores están a la misma temperatura o si el sistema está aislado por completo, entonces $\dot{Q} = 0$ y el proceso es adiabático.
 - (d) Si no se transmite energía a través de las fronteras del sistema mediante alguna parte móvil, una corriente eléctrica o radiación, entonces $\dot{W}_s = 0$.
- El valor de \hat{U} para una sustancia pura en un estado dado (temperatura, presión y fase) es la suma de las energías cinética y potencial de las partículas moleculares atómicas y subatómicas individuales de una cantidad unitaria de dicha sustancia. *Es imposible determinar el valor verdadero de \hat{U} para una sustancia y, por tanto, también es imposible determinar el valor verdadero de $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$.* Sin embargo, es posible medir el cambio en \hat{U} o \hat{H} que corresponde a un cambio de estado específico, lo cual es todo lo que se necesita saber para efectuar cálculos de balance de energía.
- Es práctica común designar de manera arbitraria un **estado de referencia** para una sustancia en el cual se declara que \hat{U} o \hat{H} es igual a cero, y después se tabulan \hat{U} y/o \hat{H} para la sustancia en relación con el estado de referencia. En consecuencia, la afirmación “La entalpía específica del CO(g) a 100°C y 1 atm, en relación con el CO(g) a 0°C y 1 atm es 2919 J/mol” tiene el significado siguiente:



Esta declaración no dice nada sobre la entalpía específica absoluta del CO a 100°C y 1 atm, lo cual es imposible de determinar.

- Ambas, \hat{U} y \hat{H} , son **propiedades de estado**, lo cual significa que $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ son las mismas para un cambio de estado dado de una sustancia, sin importar la trayectoria que siga la sustancia desde el estado inicial hasta el final.
- Las **tablas de vapor** (tablas B.5, B.6 y B.7) se pueden emplear para estimar \hat{U} y \hat{H} para el agua como líquido y vapor a cualquier temperatura y presión específicas. El estado de referencia para las energías internas y entalpías tabuladas en las tablas de vapor es el agua líquida en el punto triple: 0.01°C y 0.00611 bar.

- En este punto, puede llevar a cabo cálculos de balance de energía sólo para sistemas en los cuales ΔU (sistema cerrado) o $\Delta \hat{H}$ (sistema abierto) puedan despreciarse y para sistemas no reactivos que incluyan especies para las cuales se disponga de tablas de \hat{U} o \hat{H} . Los capítulos 8 y 9 presentan procedimientos de balance de energía para otros tipos de sistemas.
- Los **balances de energía mecánica** son útiles para sistemas abiertos en los cuales el flujo de calor y los cambios de energía interna (entalpía) son de importancia secundaria en relación con los cambios de energías cinética y potencial y el trabajo de flecha. Para un líquido de densidad constante ρ que fluye por un sistema de este tipo, el balance de energía mecánica en estado estacionario es

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g \Delta z + \hat{F} = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}} \quad (7.7-2)$$

donde \hat{F} (N·m/kg) es la **pérdida por fricción** —la energía térmica generada por la fricción entre los elementos líquidos adyacentes que se mueven a diferentes velocidades y entre los elementos líquidos y las paredes del sistema. La pérdida por fricción se manifiesta como pérdida de calor del sistema ($\dot{Q} < 0$) y/o una ganancia de temperatura y, en consecuencia, de energía interna desde la entrada hasta la salida ($\Delta \hat{U} > 0$). Si es posible despreciar \hat{F} y \dot{W}_s , la forma resultante de la ecuación 7.7-2 se denomina **ecuación de Bernoulli**.

- Ahora puede resolver balances de energía mecánica únicamente para sistemas donde la pérdida por fricción (\hat{F}) esté dada, sea insignificante o sea la única cantidad desconocida en la ecuación 7.7-2. Los libros de mecánica de fluidos presentan métodos para estimar \hat{F} a partir de la información sobre las velocidades de flujo de fluidos y las propiedades físicas y diversas características del sistema a través del cual fluye el fluido.

PROBLEMAS

- 7.1. Cierta motor de gasolina tiene una eficiencia de 30%; es decir, transforma en trabajo útil 30% del calor generado al quemar un combustible. Si el motor consume 0.80 L/h de una gasolina con valor de calentamiento de 3.5×10^4 kJ/L, ¿cuánta potencia suministra? Expresar su respuesta en kW y en caballos de fuerza.
- 7.2. Considere un automóvil con masa de 5500 lb_m que frena hasta detenerse desde una velocidad de 55 millas/h.
 - (a) ¿Cuánta energía (en Btu) se disipa como calor por la fricción del proceso de frenado?
 - (b) Suponga que en Estados Unidos se producen 300,000,000 de estos procesos de frenado en el curso un día cualquiera. Calcule la velocidad promedio (megawatts) a la cual se disipa la energía por la fricción resultante.
- 7.3. La siguiente es una versión simplificada del ciclo de vida de las bolsas para abarrotes.⁴



A fines de la década de 1970, los supermercados comenzaron a reemplazar las bolsas de papel por otras de polietileno (plástico). En los años de 1980 surgió un movimiento para volver a usar papel, inspirado ante todo por consideraciones ambientales. En la década de 1990 surgió un movimiento contrario al anterior, afirmando que las bolsas de papel tenían un peor impacto ambiental que las de plástico. Al momento de publicar este libro, el debate continúa.

Las siguientes son estimaciones de las emisiones atmosféricas y el consumo de energía asociados con la adquisición y procesamiento de la materia prima (tala de árboles, obtención de la pulpa y fabricación de papel, producción de petróleo, y refinación y polimerización del polietileno), la forma de desechar las bolsas, y para la manufactura y uso de éstas.

⁴Problema adaptado de D. T. Allen, N. Bakshani y K. S. Rosselot, *Pollution Prevention: Homework and Design Problems for Engineering Curricula*, American Institute for Pollution Prevention, Nueva York. Los datos de emisión y consumo de energía se tomaron de Franklin Associates, Ltd., *Resource and Environmental Profile Analysis of Polyethylene and Unbleached Paper Grocery Sacks*. Informe preparado para el Council for Solid Waste Solutions, Prairie Village, KS.

Etapas	Emisiones (oz/bolsa)		Energía consumida Btu/costal)	
	Papel	Plástico	Papel	Plástico
Producción de materia prima				
más desecho de producto	0.0510	0.0045	724	185
Producción y uso de las bolsas	0.0516	0.0146	905	464

Suponga que las emisiones atmosféricas y el consumo de energía no dependen de que las nuevas bolsas se fabriquen de materia prima nueva o de bolsas recicladas y que se requiere casi el doble de bolsas de plástico que de papel para guardar una cantidad dada de comestibles.

- Calcule las emisiones al aire (lb_m) y el consumo de energía (Btu) por cada 1000 bolsas de papel utilizadas y por 2000 bolsas de plástico usadas, suponiendo que ninguna se recicla.
- Repita los cálculos del inciso (a) suponiendo que se recicla 60% de las bolsas usadas. ¿En qué porcentaje se reducen las emisiones atmosféricas y el consumo de energía al reciclar cada tipo de material de las bolsas?
- Estime el número de bolsas que se emplean a diario en Estados Unidos (población = 300 millones), y calcule la tasa promedio de consumo de energía (megawatts, MW) asociada con la producción, uso y desecho de estas bolsas, suponiendo que son de plástico y que no se reciclan. ¿Cuántos MW se ahorrarían con 60% de reciclado?
- Debe haber determinado que las emisiones atmosféricas y el consumo de energía son mayores cuando se emplea papel en vez de plástico, aunque el reciclado reduce estas diferencias. No obstante, el hecho de decidir emplear plástico basándose por completo en este resultado podría ser un error grave. Mencione varios factores importantes que no se consideraron al tomar esta decisión, incluyendo aspectos sobre el impacto ecológico potencial de cada tipo de bolsa.

7.4. Se bombea metanol líquido desde un tanque grande de almacenamiento a través de una tubería de 1 pulgada de diámetro interno a razón de 3.00 gal/min.

- ¿A qué velocidad en (i) $\text{ft}\cdot\text{lb}_f/\text{s}$ y (ii) hp transporta el metanol la energía cinética en la tubería?
- La alimentación de energía eléctrica a la bomba que transporta el metanol debe ser mayor que la cantidad calculada en el inciso (a). ¿Qué supone que le sucede a la energía adicional? (Hay varias respuestas posibles.)

7.5. El aire a 300°C y 130 kPa fluye a través de una tubería horizontal de 7 cm de DI a una velocidad de 42.0 m/s.

- Calcule $\dot{E}_k(W)$ suponiendo comportamiento ideal del gas.
- Si el aire se calienta a 400°C a presión constante, ¿qué valor tiene $\Delta\dot{E}_k = \dot{E}_k(400^\circ\text{C}) - \dot{E}_k(300^\circ\text{C})$?
- ¿Por qué sería incorrecto decir que la velocidad de transferencia de calor al gas en el inciso (b) debe ser igual a la velocidad de cambio de la energía cinética?

7.6. Suponga que vacía un galón de agua encima de un gato que está maullando a 10 pies debajo de la ventana de su recámara.

- ¿Cuánta energía potencial ($\text{ft}\cdot\text{lb}_f$) pierde el agua?
- ¿A qué velocidad viaja el agua (ft/s) justo antes del impacto?
- Diga si es cierto o falso: la energía debe conservarse, de modo que la energía cinética del agua antes del impacto debe ser igual a la energía cinética del gato después del impacto.

7.7. El metano entra a una tubería con DI de 3 cm a 30°C y 10 bar a velocidad promedio de 5.00 m/s y emerge en un punto 200 m más bajo que la entrada, a 30°C y 9 bar.

- Sin hacer cálculos, prediga los signos (+ o -) de $\Delta\dot{E}_k$ y $\Delta\dot{E}_p$, donde Δ significa (salidas - entradas). Dé una breve explicación de su razonamiento.
- Calcule $\Delta\dot{E}_k$ y $\Delta\dot{E}_p(W)$, suponiendo que el metano se comporta como gas ideal.

7.8. En fecha reciente, adquirió un amplio lote de terreno muy barato en la jungla del Amazonas. Está feliz con su adquisición hasta que llega al sitio y observa que la fuente más cercana de electricidad está a 1500 millas de distancia, hecho que su cuñado, el agente de bienes raíces, olvidó mencionar. Como la ferretería de la localidad no vende extensiones de 1500 millas de largo, decide construir un pequeño generador hidroeléctrico bajo una cascada cercana de 75 m de alto. La velocidad de flujo de la cascada es $10^5 \text{ m}^3/\text{h}$, y anticipa que necesitará 750 kW·h/semana para que funcionen la iluminación, el aire acondicionado y la televisión. Calcule la energía máxima que puede producirse en teoría de la cascada y vea si es suficiente para cubrir sus necesidades.

- 7.9. Escriba y simplifique el balance de energía de sistema cerrado (ecuación 7.3-4) para cada uno de los siguientes procesos, e indique si los términos de calor y trabajo diferentes de cero son positivos o negativos. Comience por definir el sistema. La solución del inciso (a) se da como ilustración.
- (a) El contenido de un matraz cerrado se calienta de 25°C a 80°C.

Solución. El sistema es el contenido del matraz.

$$Q - W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$$

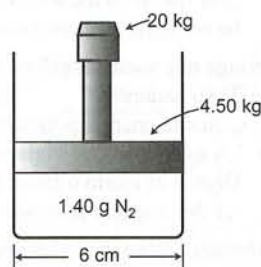
$$\downarrow$$

$$\begin{array}{ll} W = 0 & \text{(no hay partes móviles ni se genera corriente)} \\ \Delta E_k = 0 & \text{(sistema estacionario)} \\ \Delta E_p = 0 & \text{(no hay cambio de altura)} \end{array}$$

$$\boxed{Q = \Delta U}$$

$$\boxed{Q > 0 \quad \text{(se transfiere calor al sistema)}}$$

- (b) Una charola llena con agua a 20°C se coloca en el congelador. El agua se vuelve hielo a -5°C. (Nota: cuando una sustancia se expande realiza trabajo sobre sus alrededores, y cuando se contrae los alrededores realizan trabajo sobre ella.)
- (c) Una reacción química se realiza en un recipiente rígido cerrado y adiabático (perfectamente aislado).
- (d) Repita el inciso (c), sólo que ahora suponga que el reactor es isotérmico en vez de adiabático, y que cuando la reacción se llevó a cabo en forma adiabática la temperatura del reactor aumentó.
- 7.10. Un cilindro con un pistón móvil contiene 4.00 litros de un gas a 30°C y 5.00 bar. El pistón se mueve despacio para comprimir el gas hasta 8.00 bar.
- (a) Considerando que el sistema es el gas en el cilindro y despreciando ΔE_p , escriba y simplifique el balance de energía para el sistema cerrado. No suponga que el proceso es isotérmico en esta parte.
- (b) Ahora suponga que el proceso se lleva a cabo de manera isotérmica, y que el trabajo de compresión realizado sobre el gas es igual a 7.65 L·bar. Si el gas es ideal de modo que \hat{U} sólo sea función de T , ¿cuánto calor (en joules) se transfiere a o desde los alrededores (indique qué ocurre)? (Use la tabla de constantes de los gases que está en la cara interna de la cubierta trasera del libro para determinar el factor necesario para transformar L·bar a joules.)
- (c) Ahora suponga que el proceso es adiabático y que \hat{U} aumenta conforme T se eleva. Diga si la temperatura final del sistema es mayor, igual o menor de 30°C. (Dé una breve explicación de su razonamiento.)
- 7.11. Un cilindro que tiene adaptado un pistón de diámetro interno de 6 cm contiene 1.40 g de nitrógeno. La masa del pistón es 4.50 kg y se coloca un peso de 20.00 kg sobre el pistón. La temperatura del gas es 30°C y la presión fuera del cilindro es 1.00 atm.



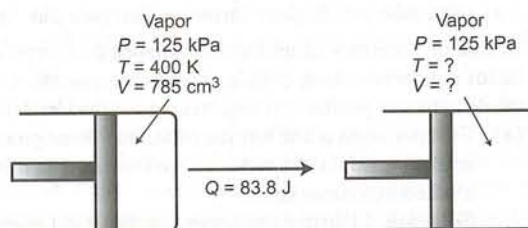
- (a) Compruebe que la presión absoluta del gas en el cilindro es 1.86×10^5 Pa. Después, calcule el volumen ocupado por el gas suponiendo comportamiento ideal de éste.
- (b) Ahora suponga que el peso se retira de manera abrupta y el pistón se eleva hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio. Además, suponga que el proceso se realiza en dos pasos: uno rápido, en el cual una cantidad despreciable de calor se intercambia con los alrededores, seguido por uno lento, donde el gas regresa a 30°C. Considerando al gas como el sistema, escriba los balances de energía para el paso 1, el 2 y el proceso total. En todos los casos desprecie ΔE_k y ΔE_p . Si \hat{U} varía de manera proporcional con T , ¿aumenta o disminuye la temperatura del gas en el paso 1? Explique su respuesta en forma breve.
- (c) El trabajo realizado por el gas es igual a la fuerza de restricción (el peso del pistón más la fuerza debida a la presión atmosférica) multiplicado por la distancia que recorre el pistón. Calcule esta

cantidad y úsela para determinar el calor transferido a o desde (diga cuál) los alrededores en el curso del proceso.

- 7.12. El oxígeno a 150 K y 41.64 atm tiene un volumen específico tabulado de $4.684 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una energía interna específica de 1706 J/mol . Calcule la entalpía específica del O_2 en este estado.
- 7.13. A continuación se dan los valores de la energía interna específica del bromo en tres condiciones:

Estado	$T(\text{K})$	$P(\text{bar})$	$\hat{V}(\text{L/mol})$	$\hat{U}(\text{kJ/mol})$
Líquido	300	0.310	0.0516	0.000
Vapor	300	0.310	79.94	28.24
Vapor	340	1.33	20.92	29.62

- (a) ¿Qué estado de referencia se empleó para generar las energías internas específicas anteriores?
- (b) Calcule $\Delta\hat{U}(\text{kJ/mol})$ para un proceso en el cual se condensa vapor de bromo a 300 K a presión constante. Después, calcule $\Delta\hat{H}(\text{kJ/mol})$ para el mismo proceso. (Vea el ejemplo 7.4-1.) Por último, calcule $\Delta H(\text{kJ})$ para 5.00 mol de bromo sometidos al proceso.
- (c) El vapor de bromo en un recipiente de 5.00 litros a 300 K y 0.205 bar se calentará hasta 340 K. Calcule el calor (kJ) que se debe transferir al gas para lograr el aumento deseado de temperatura, suponiendo que \hat{U} es independiente de la presión.
- (d) En realidad, sería necesario transferir más calor del calculado en el inciso (c) al recipiente para que la temperatura del gas se elevara 40 K por varios motivos. Indique dos de ellos.
- 7.14. Pruebe que, para un gas ideal, \hat{U} y \hat{H} se relacionan como $\hat{H} = \hat{U} + RT$, donde R es la constante de los gases.
- (a) Tomando como dado que la energía interna específica de un gas ideal es independiente de la presión de éste, justifique la afirmación de que $\Delta\hat{H}$ para un proceso en el cual un gas ideal pasa de (T_1, P_1) a (T_2, P_2) es igual a $\Delta\hat{H}$ para el mismo gas al ir de T_1 a T_2 a una presión constante, P_1 .
- (b) Calcule $\Delta H(\text{cal})$ para un proceso en el cual la temperatura de 2.5 mol de un gas ideal se eleva 50°C , dando como resultado un cambio de energía interna específica $\Delta\hat{U} = 3500 \text{ cal/mol}$.
- 7.15. Si un sistema se expande en volumen una cantidad $\Delta V(\text{m}^3)$ contra una presión constante de restricción $P(\text{N/m}^2)$, una cantidad de energía $P\Delta V(\text{J})$ se transfiere como *trabajo de expansión* del sistema a sus alrededores. Suponga que se cumplen las siguientes cuatro condiciones para un sistema cerrado: (a) el sistema se expande contra una presión constante (de modo que $\Delta P = 0$); (b) $\Delta E_k = 0$; (c) $\Delta E_p = 0$; y (d) el único trabajo realizado por o sobre el sistema es de expansión. Pruebe que en estas condiciones el balance de energía se simplifica a $Q = \Delta H$.
- 7.16. Un cilindro horizontal equipado con un pistón sin fricción contiene 785 cm^3 de vapor a 400 K y 125 kPa. Se transfiere un total de 83.8 joules de calor al sistema, lo cual provoca que la temperatura del vapor y el volumen del cilindro aumenten. Se mantiene una fuerza de restricción constante sobre el pistón durante la expansión, de modo que la presión ejercida por el pistón sobre el vapor permanece constante, a 125 kPa.



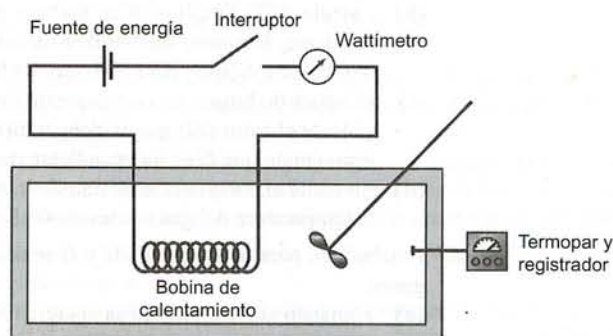
La entalpía específica del vapor a 125 kPa varía con la temperatura en forma aproximada como:

$$\hat{H}(\text{J/mol}) = 34,980 + 35.5T(\text{K})$$

- (a) Considerando al vapor como el sistema, convéngase de que $Q = \Delta H$ para este proceso —es decir, las cuatro condiciones especificadas en el inciso (a) del problema 7.15 son aplicables—. Después, pruebe que la temperatura final del vapor es 480 K. Por último, calcule (i) el volumen final del cilindro, (ii) el trabajo de expansión realizado por el vapor, y (iii) $\Delta U(\text{J})$.

- (b) ¿Cuál de las condiciones especificadas en el problema 7.15 sólo constituiría una aproximación si el cilindro no fuera horizontal?

7.17. Está realizando un experimento para medir la energía interna específica de un gas en relación a un estado de referencia de 25°C y 1 atm (condiciones en las cuales se da a \hat{U} un valor arbitrario de cero). El gas se coloca en un recipiente aislado y cerrado de 2.10 litros a 25°C y 1 atm. Un interruptor se abre y se cierra de manera alterna, provocando un flujo intermitente de corriente a través de una bobina de calentamiento en la cámara. La temperatura del gas, que se vigila mediante un termopar calibrado, aumenta mientras el circuito está cerrado y permanece constante mientras está abierto. Cuando el circuito está cerrado, el wattímetro da una lectura de 1.4 W; 90% de esta potencia se transfiere al gas como calor. La curva de calibración del termopar es una línea recta que pasa por los puntos ($T = 0^\circ\text{C}$, $E = -0.249 \text{ mV}$) y ($T = 100^\circ\text{C}$, $E = 5.27 \text{ mV}$), donde E es la lectura del potenciómetro del termopar.



Se toman los siguientes datos, donde t representa el tiempo acumulativo durante el cual el circuito estuvo cerrado:

$t(\text{s})$	0	30	60	90
$E(\text{mV})$	1.13	2.23	3.34	4.44

- (a) ¿Qué dato sugiere que la cámara puede considerarse adiabática? (Nota: con sólo decir que el recipiente está aislado, no se garantiza que sea adiabático.)
- (b) Escriba el balance de energía para el gas en la cámara y úselo para calcular \hat{U} (J/mol) a cada una de las temperaturas observadas, despreciando el trabajo realizado por el agitador sobre el gas. Expresé su solución como una tabla de \hat{U} contra T .
- (c) ¿Cuál podría ser el propósito del agitador?
- (d) ¿Qué ocurre con la potencia de 0.14 W que no se emplea para incrementar la temperatura del gas?
- (e) Una colega le señala que los valores calculados para \hat{U} no toman en cuenta algo, y por tanto no corresponden con precisión a los valores a las temperaturas calculadas y 1 atm. Le contesta que tiene razón, pero que esto no importa. Justifique la indicación de su colega y señale por qué le respondió así. Sugiera varias maneras para dar apoyo cuantitativo a su opinión.
- 7.18.** Defina un sistema y simplifique el balance de energía del sistema abierto (ecuación 7.4-15) en cada uno de los siguientes casos. Señale, cuando sea posible, si los términos de calor y trabajo de flecha diferentes de cero son positivos o negativos. La solución del inciso (a) se da como ilustración.
- (a) El vapor entra a una turbina rotatoria y hace girar un eje conectado a un generador. Los puertos de entrada y salida del vapor se encuentran a la misma altura. Parte de la energía se transfiere a los alrededores como calor.

Solución. El sistema es vapor que fluye del puerto de entrada al de salida:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$$

$$\Downarrow \Delta \dot{E}_p = 0 \text{ (sin cambio de altura)}$$

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

$$\begin{array}{l} \dot{Q} \text{ es negativo} \\ \dot{W}_s \text{ es positivo} \end{array}$$

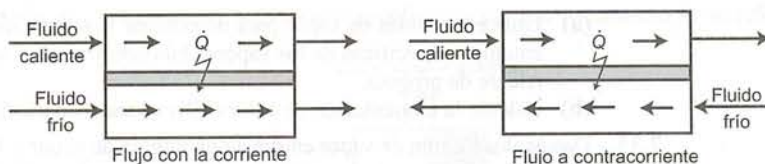
- (b) Una corriente de líquido fluye a través de un intercambiador de calor donde se calienta de 25°C a 80°C . Las tuberías de entrada y de salida tienen el mismo diámetro, y la elevación entre estos puntos no varía.
- (c) El agua pasa a través de la compuerta de una presa y cae sobre un rotor de turbina, el cual hace girar un eje conectado a un generador. La velocidad del fluido en ambos lados de la presa es despreciable, y el agua sufre cambios insignificantes de presión y temperatura entre la entrada y la salida. (Vea el ejemplo 7.4-2.)
- (d) Se bombea petróleo crudo por un oleoducto de superficie. La entrada del mismo está 200 m más arriba que la salida, el diámetro del oleoducto es constante y la bomba está ubicada cerca del punto medio de la tubería. La energía disipada por fricción en la línea se transfiere como calor a través de la pared.
- (e) Se realiza una reacción química en un reactor continuo que no contiene partes móviles. Los cambios de energía cinética y potencial de la entrada a la salida son despreciables.
- 7.19. El aire se calienta de 25°C a 150°C antes de introducirlo a un horno de combustión. El cambio de entalpía específico asociado con esta transición es 3640 J/mol . La velocidad de flujo del aire en la salida del calentador es $1.25\text{ m}^3/\text{min}$ y la presión del aire en este punto es 122 kPa absolutas.
- (a) Calcule los requerimientos de calor en kW, suponiendo comportamiento ideal del gas y que los cambios de energía cinética y potencial de la entrada a la salida del calentador son despreciables.
- (b) Diga si el valor de $\Delta\hat{E}_k$ [que se despreció en el inciso (a)] será positivo o negativo, o si requiere más información para saberlo. En este último caso, ¿qué información adicional necesita?
- 7.20. El **flujómetro de Thomas** es un dispositivo donde se transfiere calor a una velocidad dada de una bobina eléctrica a un fluido en movimiento y se calcula la velocidad de flujo de la corriente a partir del incremento de temperatura medido en el fluido. Suponga que se inserta un dispositivo de este tipo en una corriente de nitrógeno, y se ajusta la corriente que pasa por la bobina de calentamiento hasta que el wattímetro da una lectura de 1.25 kW , y la temperatura de la corriente pasa de 30°C y 110 kPa antes del calentador a 34°C y 110 kPa después del mismo.
- (a) Si la entalpía específica del nitrógeno está dada por la fórmula
- $$\hat{H}(\text{kJ/kg}) = 1.04[T(^{\circ}\text{C}) - 25]$$
- ¿cuál es la velocidad de flujo volumétrico del gas (L/s) corriente arriba con respecto al calentador (es decir, a 30°C y 110 kPa)?
- (b) Mencione algunas suposiciones efectuadas en los cálculos del inciso (a) que podrían provocar errores en la velocidad de flujo calculada.
- 7.21. La entalpía específica del *n*-hexano líquido a 1 atm varía en forma lineal con la temperatura y es igual a 25.8 kJ/kg a 30°C y 129.8 kJ/kg a 50°C .
- (a) Determine la ecuación que relaciona $\hat{H}(\text{kJ/kg})$ con $T(^{\circ}\text{C})$ y calcule la temperatura de referencia en la cual se basan las entalpías dadas. Después, derive una ecuación para $\hat{U}(T)(\text{kJ/kg})$ a 1 atm .
- (b) Calcule la velocidad promedio de transferencia de calor necesaria para enfriar 20 kg de *n*-hexano líquido de 80° a 20°C en 5 min .
- 7.22. Se expande vapor a 260°C y 7.00 bar absolutas a través de una boquilla a 200°C y 4.00 bar . Una cantidad despreciable de calor se transfiere de la boquilla a los alrededores. La velocidad de aproximación del vapor es despreciable. La entalpía específica del vapor es 2974 kJ/kg a 260°C y 7 bar , y 2860 kJ/kg a 200°C y 4 bar . Emplee un balance de energía de sistema abierto para calcular la velocidad de salida del vapor.
- 7.23. El corazón bombea sangre a una velocidad promedio de 5 L/min . La presión manométrica del lado venoso (entrada) es 0 mm Hg y la del lado arterial (descarga) es 100 mm Hg . Se suministra energía al corazón a manera de calor liberado por la absorción de oxígeno en los músculos cardíacos: se absorben $5\text{ mL (TPE) O}_2/\text{min}$ y se liberan 20.2 kJ por mL de O_2 absorbido. Parte de esta energía absorbida se convierte en trabajo de flujo (aquel realizado para bombear la sangre a través del sistema circulatorio) y el balance se pierde como calor transferido a los tejidos que circundan al corazón.
- (a) Simplifique la ecuación 7.4-12 para este sistema, suponiendo (entre otras cosas) que no hay cambio de la energía interna de la entrada a la salida.
- (b) ¿Qué porcentaje del calor suministrado al corazón (\dot{Q}_{entrada}) se transforma en trabajo de flujo? (Esta respuesta puede considerarse como la eficiencia del corazón como bomba.)
- 7.24. El vapor saturado a 100°C se calienta a 400°C . Emplee las tablas de vapor para determinar (a) la alimentación de calor necesaria (J/s) si una corriente continua que fluye a 100 kg/s sufre el proceso a presión constante y (b) la alimentación de calor necesaria (J) si 100 kg se someten al proceso en un recipiente de volumen constante. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores numéricos de estas dos cantidades?

- 7.25. Un aceite combustible se quema con aire en una caldera. La combustión produce 813 kW de energía térmica, 65% de la cual se transfiere como calor a los tubos de la caldera que pasan por el horno. Los productos de combustión pasan del horno a una chimenea a 650°C. El agua entra a los tubos de la caldera como líquido a 20°C y sale de ellos como vapor saturado a 20 bar absolutas.
- Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se produce vapor.
 - Emplee las tablas de vapor para estimar la velocidad de flujo volumétrico del vapor producido.
 - Repita los cálculos del inciso (b), pero ahora suponga comportamiento de gas ideal en vez de usar las tablas de vapor. Qué estimación será más confiable, ¿la del inciso (b) o la del (c)? Explique su respuesta.
 - ¿Qué ocurre con el 35% de la energía térmica liberada por la combustión que no se empleó para producir vapor?
- 7.26. Se alimenta agua líquida a una caldera a 24°C y 10 bar, donde se transforma a presión constante en vapor saturado. Utilice las tablas de vapor para calcular $\Delta \hat{H}$ (kJ/kg) para este proceso y después calcule la alimentación de calor necesaria para producir 15,000 m³/h de vapor en las condiciones de salida. Suponga que la energía cinética del líquido de entrada es despreciable y que el vapor se descarga por una tubería con 15 cm de DI.
- 7.27. Le asignaron para recopilar datos termodinámicos para un nuevo producto líquido que su compañía comenzará a fabricar, por lo cual decide emplear una técnica de flujo continuo para generar una correlación de \hat{H} contra T . Envuelve una tubería con una cinta de calentamiento eléctrico, cubre la cinta con una capa gruesa de aislante, bombea el líquido por la tubería a razón de 228 g/min y ajusta la alimentación de potencia a la cinta de calentamiento con una resistencia variable. Para cada posición de la resistencia, registra la alimentación de potencia y la temperatura del líquido en la salida de la tubería. Multiplica la alimentación de potencia por un factor de corrección de 0.94 para determinar la velocidad de alimentación de calor al líquido. La temperatura del fluido de entrada permanece a 25°C durante todo el experimento.

Obtiene los siguientes datos:

$T_{\text{salida}}^{\circ}\text{C}$	Entrada de calor al líquido (W)
25.0	0.0
26.4	17.0
27.8	35.3
29.0	50.9
32.4	94.4

- Genere una tabla de \hat{H} (J/g) contra T (°C), tomando 25°C y 1 atm como estados de referencia.
 - Ajuste una línea a los datos (por el método gráfico o por el de mínimos cuadrados) para determinar el coeficiente b de una expresión de la forma $\hat{H} = b(T - 25)$.
 - Estime la alimentación de calor necesaria para elevar la temperatura de 350 kg/min de líquido de 20°C a 40°C.
 - El factor de corrección de 0.94 explica el hecho de que la velocidad de alimentación de energía a la cinta de calentamiento sea un poco mayor que la velocidad de alimentación de energía al líquido. ¿A dónde va la energía adicional? (Hay varias respuestas.)
- 7.28. Se utilizará vapor saturado a una presión manométrica de 2.0 bar para calentar una corriente de etano. Este último entra a un intercambiador de calor a 16°C y presión manométrica de 1.5 bar a razón de 795 m³/min y se calienta a presión constante hasta 93°C. El vapor se condensa y sale del intercambiador como líquido a 27°C. La entalpía específica del etano a la presión dada es 941 kJ/kg a 16°C y 1073 kJ/kg a 93°C.
- ¿Cuánta energía (kW) se debe transferir al etano para calentarlo de 16°C a 93°C?
 - Suponiendo que toda la energía transferida del vapor se emplee para calentar el etano, ¿a qué velocidad en m³/s se debe suministrar calor al intercambiador? Si la suposición es incorrecta, ¿será demasiado alto o demasiado bajo el valor calculado?
 - ¿Debe colocarse el intercambiador de calor de manera que el flujo vaya con la corriente o en contra de ella? (Vea el siguiente esquema) Explique su respuesta. (*Sugerencia:* recuerde que el calor siempre fluye del punto de mayor al de menor temperatura.)



- 7.29. El vapor sobrecalentado a 40 bar absolutas y 500°C fluye a razón de 250 kg/min hacia una turbina adiabática, donde se expande a 5 bar. La turbina desarrolla 1500 kW. Desde la turbina el vapor fluye a un calentador, donde se recalienta a presión constante hasta su temperatura inicial. Desprecie los cambios de energía cinética.
- Haga un balance de energía para la turbina y utilícelo para determinar la temperatura de la corriente de salida.
 - Escriba un balance de energía para el calentador y úselo para determinar la alimentación necesaria (kW) al vapor.
 - Verifique que el balance total de energía del proceso de dos unidades se satisfaga.
 - Suponga que las tuberías de entrada y de salida de la turbina tienen, ambas, un diámetro de 0.5 metros. Demuestre que es razonable despreciar el cambio de energía cinética para esta unidad.
- 7.30. Durante un periodo de inactividad relativa, la velocidad promedio de transporte de entalpía a través de los productos metabólicos y digestivos de desecho que salen del cuerpo, menos la velocidad de transporte de entalpía por la materia prima que ingiere e inhala el cuerpo, es aproximadamente $\Delta H = -300$ kJ/h. El calor se transfiere del cuerpo a sus alrededores a una velocidad dada por:

$$Q = hA(T_s - T_0)$$

donde A es el área de superficie del cuerpo (casi 1.8 m² para un adulto), T_s es la temperatura de la piel (por lo general 34.2°C), T_0 es la temperatura de los alrededores del cuerpo y h es el **coeficiente de transferencia de calor**. Los valores típicos para h en el cuerpo humano son

$$h = 8 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (\text{para una persona totalmente vestida cuando sopla una brisa leve})$$

$$h = 64 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}) \quad (\text{para una persona desnuda, sumergida en agua})$$

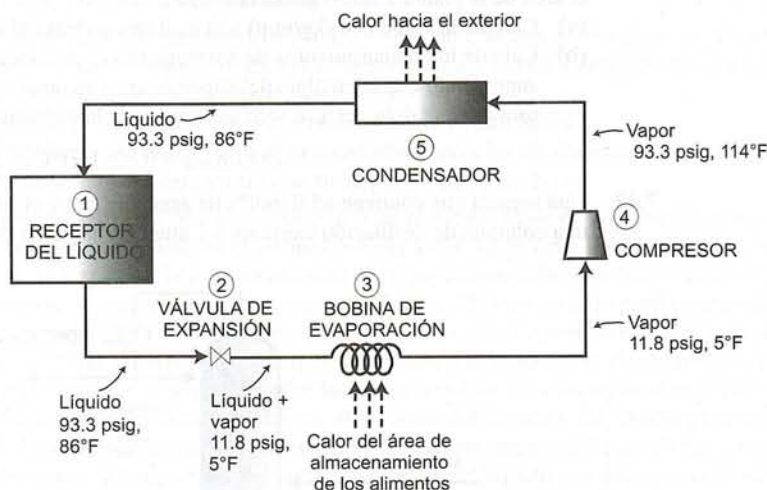
(Datos tomados de R. C. Seagrave, *Biomedical Applications of Heat and Mass Transfer*, Iowa State University Press, Ames, Iowa.)

- Considere al cuerpo humano como un sistema continuo en estado estacionario. Escriba el balance de energía para el cuerpo haciendo todas las simplificaciones y sustituciones adecuadas.
 - Calcule la temperatura circundante para la cual se satisface el balance de energía (es decir, aquella a la cual la persona no sentirá calor ni frío) para una persona vestida y para otra desnuda sumergida en agua.
 - En términos de la discusión anterior, sugiera por qué se siente más frío en un día con viento que en uno a la misma temperatura pero sin viento.
- 7.31. El agua líquida a 30.0°C y el agua líquida a 90.0°C se combinan en la proporción (1 kg de agua fría/2 kg de agua caliente).
- Use cálculos *simples* para estimar la temperatura final del agua. En este inciso, suponga que no sabe nada sobre los balances de energía.
 - Ahora asuma una base de cálculo y escriba un balance de energía de un sistema cerrado para este proceso, despreciando los cambios de energías potencial y cinética y el trabajo de expansión, y suponiendo que la mezcla es adiabática. Utilice ese balance para calcular la energía interna específica y, por tanto (mediante las tablas de vapor), la temperatura final de la mezcla. ¿Cuál es el porcentaje de diferencia entre su respuesta y la del inciso (a)?
- 7.32. El vapor producido en una caldera con frecuencia está “húmedo” —es decir, está formado por vapor de agua y gotitas de líquido atrapadas—. La **calidad del vapor** húmedo se define como la fracción másica de la mezcla que corresponde al vapor.

Un vapor húmedo a presión de 5.0 bar con calidad de 0.85 se “seca” isotérmicamente evaporando el líquido atrapado. La velocidad de flujo del vapor seco es 52.5 m³/h.

- (a) Utilice las tablas de vapor para determinar la temperatura a la cual se realiza esta operación, las entalpías específicas de los vapores húmedo y seco, y la velocidad total de flujo másico de la corriente de proceso.
- (b) Calcule la alimentación de calor (kW) necesaria para el proceso de evaporación.
- 7.33. Doscientos kg/min de vapor entran a una turbina de vapor a 350°C y 40 bar a través de una tubería con diámetro de 7.5 cm y salen a 75°C y 5 bar a través de una tubería de 5 cm. La corriente de salida puede ser vapor, líquido o “vapor húmedo” (vea el problema 7.32).
- (a) Si la corriente de salida fuera vapor húmedo a 5 bar, ¿cuál sería su temperatura?
- (b) ¿Cuánta energía se transfiere desde o hacia la turbina? Especifique. (Desprecie $\Delta \hat{E}_p$, pero no $\Delta \hat{E}_k$.)
- 7.34. La **trampa de vapor** es un dispositivo para purgar condensado de vapor de un sistema sin que salga de él vapor sin condensar. En uno de los tipos más burdos de trampas, el condensado se recolecta y eleva un flotador unido a un tapón de drenaje. Cuando el flotador alcanza cierto nivel “jala el tapón”, abriendo la válvula de drenaje y permitiendo que se descargue el líquido. Después, el flotador descende a su posición original y la válvula se cierra, evitando que escape el vapor sin condensar.
- (a) Suponga que se emplea vapor saturado a 25 bar para calentar 100 kg/min de un aceite de 135°C a 185°C. Para lograr esto es necesario transferir calor al aceite a razón de 1.00×10^4 kJ/min. El vapor se condensa sobre el exterior de un banco de tubos a través del cual fluye el aceite. El condensado se recolecta en el fondo del intercambiador y sale por una trampa de vapor fijada para descargarse cuando se recolectan 1200 g de líquido. ¿Con qué frecuencia se descarga la trampa?
- (b) Las trampas de vapor a menudo no se cierran en su totalidad y el vapor se fuga de manera continua, en especial cuando no se realizan exámenes periódicos de mantenimiento. Suponga que en una planta de proceso hay 1000 trampas con fuga (situación cercana a la realidad en algunas plantas), las cuales funcionan en las condiciones del inciso (a), y que es necesario alimentar, en promedio, 10% adicional de vapor a los condensadores para compensar las fugas de vapor sin condensar. Más aún, suponga que el costo de generar el vapor adicional es \$1/10⁶ Btu, donde el denominador se refiere a la entalpía del vapor que se fuga en relación con agua líquida a 20°C. Estime el costo anual de las fugas basándose en una operación de las 24 horas del día, 360 días del año.
- 7.35. Una turbina descarga 200 kg/h de vapor saturado a 10.0 bar absolutas. Se desea generar vapor a 250°C y 10.0 bar mezclando la descarga de la turbina con una segunda corriente de vapor sobrecalentado a 300°C y 10.0 bar.
- (a) Si se van a generar 300 kg/h del producto en fase de vapor, ¿cuánto calor debe agregar a la mezcla?
- (b) Si, por otro lado, la mezcla se lleva a cabo en forma adiabática, ¿a qué velocidad se generará el producto en fase vapor?
- 7.36. El agua líquida a 60 bar y 250°C pasa por una válvula de expansión adiabática y emerge a presión P_f y temperatura T_f . Si P_f es lo bastante baja, parte del líquido se evapora.
- (a) Si $P_f = 1.0$ bar, determine la temperatura de la mezcla final (T_f) y la fracción de alimentación líquida que se evapora (y_v) escribiendo un balance de energía en torno a la válvula y despreciando $\Delta \hat{E}_k$.
- (b) Si tomó en cuenta $\Delta \hat{E}_k$ en el inciso (a), ¿cómo se compararía la temperatura de salida calculada con el valor que determinó? ¿Qué ocurre con el valor calculado de y_v ? Explique su respuesta.
- (c) ¿Cuál es el valor de P_f por arriba del cual no se produciría evaporación?
- (d) Dibuje las formas de las gráficas de T_f contra P_f y y_v contra P_f para $1 \text{ bar} \leq P_f \leq 60 \text{ bar}$. Explique en forma breve su razonamiento.
- 7.37. Un tanque de 10.0 m³ contiene vapor a 275°C y 15.0 bar. El tanque y su contenido se enfrían hasta que la presión desciende a 1.0 bar. Durante el proceso se condensa algo de vapor.
- (a) ¿Cuánto calor se transfirió del tanque?
- (b) ¿Cuál es la temperatura final del contenido del tanque?
- (c) ¿Qué cantidad de vapor (kg) se condensó?
- 7.38. En la limpieza por aspersión se emplean chorros de vapor a alta velocidad. El vapor a 15.0 bar con sobrecalentamiento de 150°C se alimenta a una válvula bien aislada a razón de 1.00 kg/s. Cuando el vapor atraviesa la válvula, su presión desciende a 1.0 bar. La corriente de salida puede ser vapor en su totalidad o una mezcla de vapor y líquido. Es posible despreciar los cambios de energías cinética y potencial.
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo, suponiendo que de la válvula emergen tanto líquido como vapor.
- (b) Escriba un balance de energía y úselo para determinar la velocidad total del flujo de entalpía en la corriente de salida ($\dot{H}_{\text{salida}} = \dot{m}_l \hat{H}_l + \dot{m}_v \hat{H}_v$). Después determine si el vapor de salida es, de hecho, una mezcla de líquido y vapor o si es vapor puro. Explique su razonamiento.
- (c) ¿Cuál es la temperatura de la corriente de salida?

7.39. El siguiente diagrama muestra una versión simplificada del funcionamiento de un refrigerador:



Un **recipiente de líquido** ①, contiene un refrigerante líquido (cualquiera de los diversos hidrocarburos halogenados, como CCl_2F_2) a altas temperatura y presión. El líquido pasa a través de una **válvula de expansión** ②, donde su presión cae en forma instantánea, enfriándose hasta su punto de ebullición a esta presión y se evapora en parte. La mezcla líquido-vapor pasa por un **serpentín evaporador** ③. El aire que procede del área de almacenamiento de comida circula sobre el serpentín, y el calor absorbido por el refrigerante evaporado en el serpentín ocasiona que dicho aire se enfríe. El vapor refrigerante frío que sale del serpentín pasa a un **compresor** ④, donde se lleva de nuevo a alta presión y durante el proceso su temperatura aumenta. El vapor caliente pasa entonces por un **condensador** ⑤, donde se enfría y condensa a presión constante. El aire que absorbe el calor que desprende el fluido que se condensa se descarga fuera del refrigerador, y el refrigerante licuado regresa al recipiente del líquido.

Suponga que el refrigerante R-12 (el nombre común del CCl_2F_2) experimenta este ciclo a una velocidad de circulación de $40 \text{ lb}_m/\text{min}$, y las temperaturas y presiones en los diferentes puntos del ciclo son las que se muestran en el diagrama de flujo. A continuación se dan los datos termodinámicos para el refrigerante R-12:

Fluido saturado: $T = 5^\circ\text{F}$, $\hat{H}_{\text{liq}} = 9.6 \text{ Btu/lb}_m$, $\hat{H}_{\text{vap}} = 77.8 \text{ Btu/lb}_m$
 $T = 86^\circ\text{F}$, $\hat{H}_{\text{liq}} = 27.8 \text{ Btu/lb}_m$, $\hat{H}_{\text{vap}} = 85.8 \text{ Btu/lb}_m$

Vapor sobrecalentado: $T = 114^\circ\text{F}$, $P = 93.3 \text{ psig}$, $\hat{H}_{\text{vap}} = 90 \text{ Btu/lb}_m$

- Suponga que la válvula de expansión es adiabática y $\Delta \hat{E}_k$ es despreciable. Aplique un balance de energía en torno a la válvula para calcular la fracción de refrigerante que se evapora en esta etapa del proceso.
- Calcule la velocidad en Btu/min a la cual se transfiere calor al refrigerante que se evapora en el serpentín. (Esto constituye el enfriamiento útil realizado en el sistema.)
- Si las pérdidas caloríficas en el condensador son 2500 Btu/min , ¿cuántos caballos de fuerza debe suministrar el compresor al sistema? (Aplique un balance total de energía para resolver este problema.)

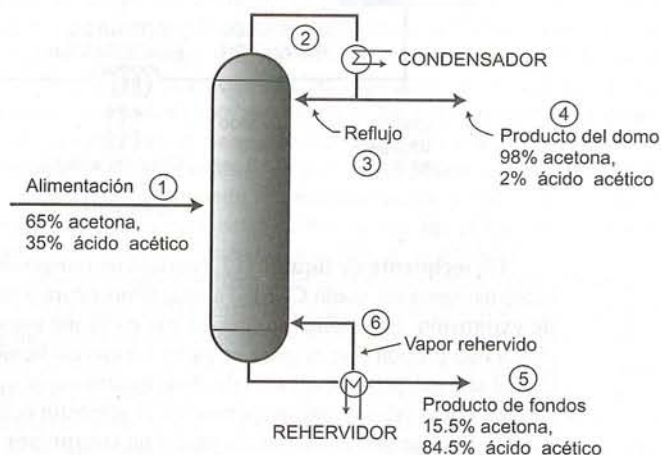
7.40. Trescientos L/h de una mezcla gaseosa de 20 mol% de C_3H_8 -80% de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ a 0°C y 1.1 atm y 200 L/h de una mezcla de 40 mol% de C_3H_8 -60% de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ a 25°C y 1.1 atm se combinan y calientan hasta 227°C a presión constante. Calcule los requerimientos de calor en kJ/h. (Vea el ejemplo 7.6-2.) A continuación se incluyen las entalpías del propano y el n -butano. Suponga comportamiento ideal del gas.

$T(^{\circ}\text{C})$	Propano $\hat{H}(\text{J/mol})$	Butano $\hat{H}(\text{J/mol})$
0	0	0
25	1772	2394
227	20,685	27,442

- 7.41. Se desea enfriar aire que está a 38°C, con humedad relativa de 97%, hasta 18°C, para alimentarlo a cierta área de la planta a razón de 510 m³/min.
- Calcule la velocidad (kg/min) a la cual se condensa el agua.
 - Calcule los requerimientos de enfriamiento en toneladas (1 ton de enfriamiento = 12,000 Btu/h), suponiendo que la entalpía del vapor de agua es igual a la del vapor saturado a la misma temperatura y la entalpía del aire seco está dada por la expresión

$$\hat{H}(\text{kJ/mol}) = 0.0291[T(^{\circ}\text{C}) - 25]$$

- 7.42. Una mezcla que contiene 65.0 mol% de acetona (Ac) y el balance de ácido acético (AA), se separa en una columna de destilación continua a 1 atm. El diagrama de flujo de la operación es como sigue:



La corriente de producto del domo de la columna es un vapor que pasa por un condensador. El líquido condensado se divide en dos corrientes iguales: una se toma como producto del domo (destilado) y la otra (*reflujo*) se regresa a la columna. La corriente del producto de fondos de la columna es un líquido que se vaporiza en forma parcial en un rehervidor. La corriente de líquido que emerge de este último se toma como producto de fondos y el vapor se regresa a la columna, como vapor *rehervido*. La columna pierde una cantidad despreciable de calor, de modo que los únicos sitios del sistema donde se realiza la transferencia externa de calor son el condensador y el rehervidor.

Datos de la corriente

Alimentación	①	Líquido, 67.5°C, 65 mol% Ac, 35% AA
Producto del domo	②	Vapor, 63.0°C, 98 mol% Ac, 2% AA
Destilado	③	Líquido, 56.8°C, 98 mol% Ac, 2% AA
Reflujo	④	Líquido, 56.8°C, 98 mol% Ac, 2% AA
Producto de fondos	⑤	Líquido, 98.7°C, 15.5 mol% Ac, 84.5% AA
Vapor rehervido	⑥	Líquido, 98.7°C, 54.4 mol% Ac, 45.6% AA

Datos termodinámicos

T(°C)	$\hat{H}(\text{cal/mol})$			
	Acetona		Ácido acético	
	\hat{H}_l	\hat{H}_v	\hat{H}_l	\hat{H}_v
56.8	0	7205	0	5723
63.0	205	7322	194	6807
67.5	354	7403	335	6884
98.7	1385	7946	1312	7420

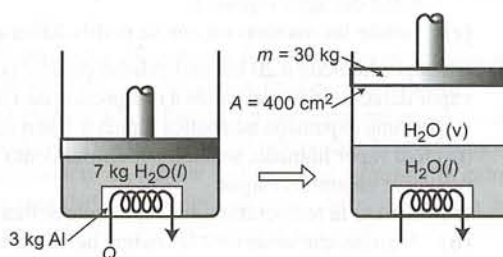
- Tomando como base 100 mol de alimentación, calcule los requerimientos netos de calor (cal) para el proceso. (Puede despreciar los calores de mezcla, aunque hacer esto para líquidos diferentes como acetona y ácido acético puede introducir cierto grado de error.)

- (b) Empleando la misma base, calcule la alimentación de calor necesaria al rehervidor y el calor que se debe eliminar del condensador.
- 7.43. Se combina vapor sobrecalentado a $T_1(^{\circ}\text{C})$ y 10.0 bar con vapor saturado a $T_2(^{\circ}\text{C})$ y 7.0 bar en la proporción (1.96 kg de vapor a 10 bar)/(1.0 kg de vapor a 7 bar). La corriente de producto está a 250°C y 7.0 bar. El proceso opera en estado estacionario.
- Calcule T_1 y T_2 suponiendo que la mezcladora es adiabática.
 - Si, de hecho, se pierde calor de la mezcladora hacia los alrededores, diga si su estimación de T_1 fue demasiado alta o baja y explique su respuesta en forma breve.
- 7.44. Un tanque de agua de 200.0 litros puede tolerar presiones hasta de 20.0 bar absolutas antes de romperse. En determinado momento el tanque contiene 165.0 kg de agua líquida, las válvulas de llenado y de salida están cerradas y la presión absoluta en el espacio de cabeza de vapor sobre el líquido (que puede suponerse sólo contiene vapor de agua) es 3.0 bar. Un técnico de la planta enciende el calentador del tanque, pensando en elevar la temperatura del agua a 155°C , pero en ese momento lo llaman y olvida regresar a apagar el calentador. Sea t_1 el instante en que se enciende el calentador y t_2 el momento antes de que el tanque se rompa. Emplee las tablas de vapor para los siguientes cálculos.
- Determine la temperatura del agua, el volumen del líquido y del espacio para vapor por encima de él (L) y la masa de vapor de agua en el espacio por encima del líquido (kg) en el tiempo t_1 .
 - Determine la temperatura del agua, el volumen del líquido y del espacio de cabeza de vapor encima de él (L) y la masa de vapor de agua (g) en dicho espacio que se evapora entre t_1 y t_2 . (*Sugerencia:* emplee el hecho de que la masa total del agua en el tanque y el volumen total del mismo permanecen constantes entre t_1 y t_2 .)
 - Calcule la cantidad de calor (kJ) transferida al contenido del tanque entre t_1 y t_2 . Indique dos motivos por los cuales la alimentación real de calor al tanque debe haber sido mayor que el valor calculado.
 - Mencione tres factores distintos responsables del aumento de presión resultante de la transferencia de calor al tanque. (*Sugerencia:* uno se relaciona con el efecto de la temperatura sobre la densidad del agua líquida.)
 - Señale las maneras en que se podría haber evitado este accidente.
- 7.45. Un vapor húmedo a 20 bar con calidad de 0.97 (vea el problema 7.32) se fuga a través de una trampa de vapor defectuosa y se expande a una presión de 1 atm. Puede considerarse que el proceso se realiza en dos etapas: una expansión adiabática rápida a 1 atm acompañada por evaporación total de las gotitas de líquido en el vapor húmedo, seguida por enfriamiento a 1 atm hasta la temperatura ambiente. $\Delta \hat{E}_k$ puede despreciarse en ambas etapas.
- Estime la temperatura del vapor sobrecalentado justo después de la expansión adiabática rápida.
 - Alguien que observara la trampa de vapor vería un espacio claro justo afuera de la fuga y una columna blanca formándose a poca distancia de él. (El mismo fenómeno se puede observar en el pico de una tetera cuando el agua alcanza la ebullición.) Explique esta observación. ¿Cuál sería la temperatura en el punto en que se inicia la columna de vapor?
- 7.46. Ocho onzas fluidas (1 qt = 32 oz) de una bebida en un vaso se enfriarán a 18.0°C agregando hielo y agitando. Las propiedades de la bebida pueden considerarse las del agua líquida. La entalpía del hielo en relación con el agua líquida en el punto triple es -348 kJ/kg . Estime la masa de hielo que se debe fundir para que la temperatura del líquido llegue a 4°C , despreciando las pérdidas de energía hacia los alrededores. (*Sugerencia:* para este proceso intermitente isobárico, el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$.)
- 7.47. Un bloque de 25 g de hierro a 175°C se deja caer en 1 L de agua contenida en un matraz aislado a 20°C y 1 atm. La entalpía específica del hierro está dada por la expresión $\hat{H}(\text{J/g}) = 17.3T(^{\circ}\text{C})$.
- ¿Qué temperatura de referencia se empleó como base de la fórmula de entalpía?
 - Calcule la temperatura final del contenido del matraz, suponiendo que el proceso es adiabático, ocurre evaporación despreciable de agua, se transfiere una cantidad despreciable de calor a la pared del matraz, y la entalpía específica del agua líquida a 1 atm y a una temperatura dada es la del líquido saturado a la misma temperatura. (*Nota:* para este proceso intermitente isobárico, el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$.)
- 7.48. Horacio Meshuggeneh tiene sus propias ideas sobre cómo hacer las cosas. Por ejemplo, la mayoría de la gente emplearía un termómetro para determinar la temperatura de un horno. Como es alérgico a hacer las cosas como los demás, Meshuggeneh hace el siguiente experimento: coloca una barra de cobre con masa de 5.0 kg en el horno y pone $\Delta \hat{H} = 2919$, y una barra idéntica en un recipiente bien aislado de 20.0 litros que contiene 5.00 L de agua líquida y el resto de vapor saturado a 760 mm Hg absolutas.

Aguarda el tiempo suficiente para que ambas barras alcancen el equilibrio térmico con sus alrededores, y después retira con rapidez la barra del horno, saca la segunda barra del recipiente y coloca la primera barra en lugar de ésta, tapa el recipiente a la perfección, aguarda a que el contenido alcance el equilibrio y observa la lectura en un manómetro integrado en el recipiente. El valor que lee es 50.1 mm Hg. Después, usa el hecho de que el cobre tiene una gravedad específica de 8.92 y una energía interna específica dada por la expresión $\hat{U}(\text{kJ/kg}) = 0.367T(^{\circ}\text{C})$ para calcular la temperatura del horno.

- La suposición de Meshuggeneh es que la barra puede transferirse del horno al recipiente sin pérdidas caloríficas. Si hace esta suposición, ¿qué temperatura calcula para el horno? ¿Cuántos gramos de agua se evaporan en el proceso? (Desprecie el calor transferido a la pared del recipiente —es decir, suponga que el calor perdido por la barra se transfiere en su totalidad al agua del recipiente. Además, recuerde que está tratando con un sistema cerrado una vez que se coloca la barra caliente en el recipiente.)
- De hecho, la barra perdió 8.3 kJ de calor entre el horno y el recipiente. ¿Cuál es la verdadera temperatura del horno?
- El experimento recién descrito fue en realidad el segundo intento de Meshuggeneh. La primera vez que lo hizo, la presión manométrica final del recipiente fue negativa. ¿Qué olvidó hacer?

- 7.49.** Un cilindro aislado por completo, que tiene un pistón sin fricción a prueba de fugas con masa de 30.0 kg y área de superficie de 400.0 cm², contiene 7.0 kg de agua líquida y una barra de aluminio de 3.0 kg. La barra de aluminio tiene una bobina eléctrica empotrada en ella, de modo que es posible transferir cantidades conocidas de calor a la misma. El aluminio tiene una gravedad específica de 2.70 y energía interna específica dada por la fórmula $\hat{U}(\text{kJ/kg}) = 0.947T(^{\circ}\text{C})$. Puede considerarse que la energía interna del agua líquida a cualquier temperatura es la del líquido saturado a dicha temperatura. Se transfiere una cantidad despreciable de calor a la pared del cilindro. La presión atmosférica es 1.00 atm. El cilindro y su contenido están, al principio, a 20°C.

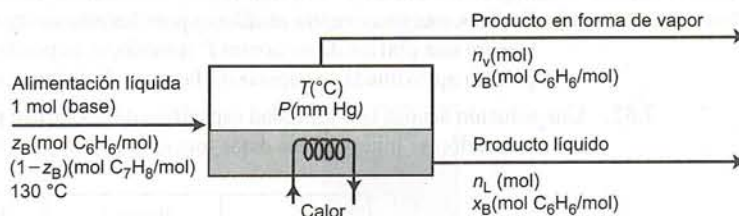


Suponga que la bobina de calentamiento transfiere 3310 kJ a la barra y que se permite luego que el contenido del cilindro se equilibre.

- Calcule la presión del contenido del cilindro durante el proceso y después determine si la cantidad de calor transferida al sistema bastará para vaporizar parte del agua.
- Determine las siguientes cantidades: (i) la temperatura final del sistema; (ii) los volúmenes (cm³) de las fases líquida y de vapor presentes en el equilibrio; y (iii) la distancia vertical que viaja el pistón del principio al final del proceso. [Sugerencia: escriba un balance de energía para todo el proceso, considerando que el contenido del cilindro es el sistema. Observe que este último es cerrado y realiza trabajo al desplazar el pistón en forma vertical. La magnitud de este trabajo es $W = P\Delta V$, donde P es la presión constante del sistema y ΔV es el cambio de volumen del sistema del estado inicial al final.]
- Calcule un límite superior para la temperatura que puede alcanzar la barra de aluminio durante el proceso, e indique la condición que debería aplicarse para que la barra se acercara a esta temperatura.

- 7.50.** Un recipiente rígido de 5.00 litros contiene 4.00 L de agua líquida en equilibrio con 1.00 L de vapor de agua a 25°C. Se transfiere calor al agua mediante una bobina eléctrica sumergida en ella. El volumen de la misma es despreciable. Utilice las tablas de vapor para calcular la temperatura y presión finales (bar) del sistema y la masa de agua vaporizada (g) si se agregan 2915 kJ al agua y no se transfiere calor de ésta a los alrededores. (Nota: se requiere un cálculo por prueba y error.)

- 7.51. Una mezcla líquida de benceno y tolueno se separará en un tanque de evaporación instantánea de etapa única en equilibrio.



La presión de la unidad puede ajustarse a cualquier valor deseado, y también puede ajustarse la alimentación de calor para variar la temperatura a la cual se lleva a cabo la separación. Las corrientes de producto vapor y líquido emergen ambas a la temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ y la presión P (mm Hg) mantenida en el recipiente.

Suponga que las presiones de vapor del benceno y tolueno están dadas por la ecuación de Antoine, tabla 6.11; que la ley de Raoult (ecuación 6.4-1) es aplicable; y que las entalpías del benceno y el tolueno en líquido y vapor son funciones lineales de la temperatura. Las entalpías específicas a dos temperaturas para cada sustancia en cada fase son:

$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	$(T = 0^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 0 \text{ kJ/mol})$	$(T = 80^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 10.85 \text{ kJ/mol})$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{v})$	$(T = 80^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 41.61 \text{ kJ/mol})$	$(T = 120^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 45.79 \text{ kJ/mol})$
$\text{C}_7\text{H}_8(\text{l})$	$(T = 0^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 0 \text{ kJ/mol})$	$(T = 111^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 18.58 \text{ kJ/mol})$
$\text{C}_7\text{H}_8(\text{v})$	$(T = 89^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 49.18 \text{ kJ/mol})$	$(T = 111^{\circ}\text{C}, \hat{H} = 52.05 \text{ kJ/mol})$

- (a) Suponga que la alimentación de benceno y tolueno es equimolar ($z_B = 0.500$). Tome como base 1 mol de alimentación y efectúe el análisis de grados de libertad para la unidad, con objeto de demostrar que cuando se especifican T y P es posible calcular las composiciones molares de cada fase (x_B y y_B), los moles de los productos vapor y líquido (n_L y n_V), y la alimentación de calor necesaria (Q). *No haga cálculos numéricos en esta parte.*
- (b) Efectúe los cálculos para el inciso (a) con $T = 90^{\circ}\text{C}$ y $P = 652$ mm Hg. (*Sugerencia:* derive primero una ecuación para x_B que pueda resolverse por prueba y error mediante valores conocidos de T y P .)
- (c) Para $z_B = 0.5$ y $T = 90^{\circ}\text{C}$, hay un rango de presiones de operación factibles para el evaporador, $P_{\min} < P < P_{\max}$. Si la presión del evaporador cayera fuera de este rango no se lograría separar al benceno del tolueno. ¿Por qué no? ¿Qué emergería de la unidad si $P < P_{\min}$? ¿Qué emergería si $P > P_{\max}$? [*Sugerencia:* observe su solución al inciso (b) y piense cómo cambiaría si P disminuyera.]
- *(d) Elabore una hoja de cálculo para llevar a cabo los cálculos del inciso (b) y después úsela para determinar P_{\max} y P_{\min} . La hoja debe tener la apariencia siguiente (se muestran algunas soluciones):

Problema 7.51—Vaporización instantánea de benceno y tolueno									
z_B	T	P	p_B^*	p_T^*	x_B	y_B	n_L	n_V	Q
0.500	90.0	652	1021				0.5543		8.144
0.500	90.0	714							-6.093
0.500	90.0								

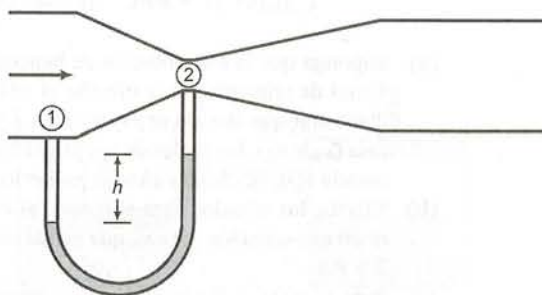
Pueden emplearse columnas adicionales para almacenar otras variables calculadas (p. ej., las entalpías específicas). Explique en pocas palabras por qué Q es positivo cuando $P = 652$ mm Hg y negativo cuando $P = 714$ mm Hg.

- (e) En filas sucesivas, repita el cálculo para las mismas z_B y T a diversas presiones entre p_{\min} y p_{\max} . Genere una gráfica de n_V contra P (usando, si es posible, el programa de hoja de cálculo). ¿A qué presión aproximada se vaporizará la mitad de la corriente de alimentación?
- 7.52. Una solución acuosa con gravedad específica de 1.12 fluye por un canal con corte transversal variable. A continuación se muestran los datos tomados en dos posiciones axiales del canal:

	Punto 1	Punto 2
$P_{\text{manométrica}}$	1.5×10^5 Pa	9.77×10^4 Pa
u	5.00 m/s	?

El punto 2 está 6.00 metros más arriba que el 1.

- (a) Despreciando la fricción, calcule la velocidad en el punto 2. (Vea el ejemplo 7.7-1.)
- (b) Si el diámetro de la tubería en el punto 2 es 6.00 cm, ¿cuál es su diámetro en el punto 1?
- 7.53. Un **medidor venturi** es un dispositivo que mide las velocidades de flujo de fluidos y su funcionamiento se asemeja al del medidor de orificio (sección 3.2b). Consta de una constricción ahusada en una tubería con derivaciones de presión que conducen a un manómetro diferencial en puntos corriente arriba de la constricción y en el punto de constricción máxima (la **garganta**). La lectura del manómetro se relaciona en forma directa con la velocidad de flujo en la línea.



Suponga que medirá la velocidad de flujo de un fluido incompresible con un medidor venturi, el cual tiene un área de corte transversal en el punto 1 cuatro veces mayor que la del 2.

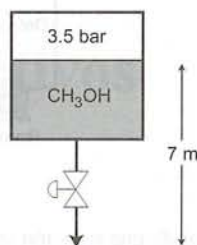
- (a) Derive la relación entre las velocidades u_1 y u_2 en los puntos 1 y 2.
- (b) Escriba la ecuación de Bernoulli para el sistema entre los puntos 1 y 2, y úsela para probar que hasta el grado en que la fricción es despreciable

$$P_1 - P_2 = \frac{15\rho\dot{V}^2}{2A_1^2}$$

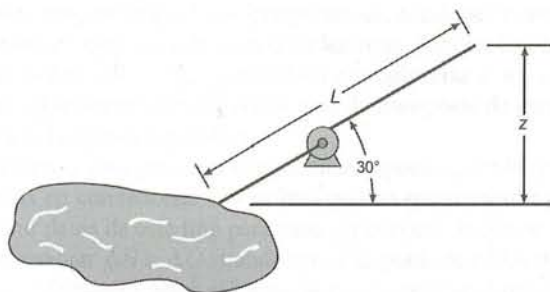
donde P_1 y P_2 son las presiones en los puntos 1 y 2, ρ y \dot{V} son la densidad y la velocidad de flujo volumétrico del fluido en movimiento y A_1 es el área de corte transversal de la tubería en el punto 1.

- (c) Suponga que este medidor se usará para medir la velocidad de flujo de una corriente de agua, utilizando mercurio como fluido manométrico, y se registra una lectura de $h = 38$ cm en el manómetro. ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico del agua si el diámetro de la tubería en el punto 1 es 15 cm? (Recuerde la ecuación 3.4-6 del manómetro diferencial.)
- 7.54. Un tanque de gran tamaño contiene metanol a presión de 3.1 bar absolutas. Cuando se abre una válvula en el fondo del tanque, el metanol drena libremente por un tubo con DI de 1 cm, cuya salida se encuentra 7.00 m por debajo de la superficie del metanol. La presión en la salida de la tubería de descarga es 1 atm.
- (a) Utilice la ecuación de Bernoulli para estimar la velocidad de descarga y de flujo del metanol en L/min cuando la válvula de descarga se abre por completo. Desprecie la velocidad de descenso del nivel de metanol en el tanque. (Vea el ejemplo 7.7-2.)

- (b) Cuando la válvula de descarga está cerrada en parte, la velocidad de flujo disminuye, lo cual significa que $\Delta u^2/2$ cambia. Sin embargo, los otros dos términos de la ecuación de Bernoulli ($\Delta P/\rho$ y $g\Delta z$) permanecen iguales. ¿Cómo explicaría este resultado contradictorio en apariencia? (Sugerencia: examine las suposiciones efectuadas al derivar la ecuación de Bernoulli.)



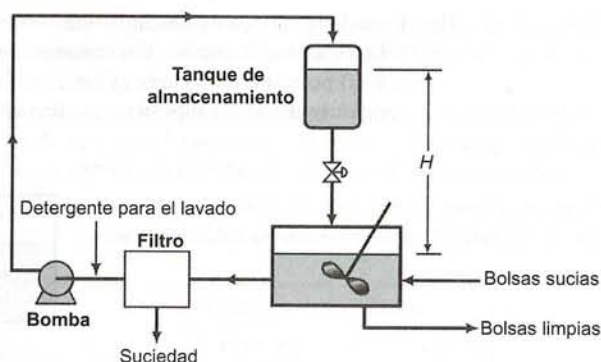
- 7.55. Se bombeará agua de un lago a una estación de vigilancia en la ladera de una montaña (vea la figura). La velocidad de flujo debe ser 95 gal/min, y el canal de flujo es un tubo de acero estándar de 1 pulgada del número 40 (DI = 1.049 in.). Se dispone de una bomba capaz de suministrar 8 hp ($= -\dot{W}_s$). Las pérdidas por fricción \hat{F} (ft·lb_f/lb_m) son iguales a $0.041 L$, donde L (ft) es la longitud de la tubería. Calcule la elevación máxima, z , de la estación de vigilancia por arriba del lago, si la tubería asciende en un ángulo de 30° .



- 7.56. El agua de un reservorio pasa sobre una presa a través de una turbina y se descarga por una tubería con DI de 70 cm en un punto a 65 m por debajo de la superficie del lago. La turbina suministra 0.80 MW. Calcule la velocidad de flujo requerida del agua en m^3/min despreciando la fricción. (Vea el ejemplo 7.7-3.) Si se incluyera la fricción, ¿se requeriría una velocidad de flujo mayor o menor? (Nota: la ecuación que resolverá en este problema tiene raíces múltiples. Encuentre una solución menor de $2 \text{ m}^3/\text{s}$.)
- 7.57. Para retirar las partículas de materia de los gases que salen por las chimeneas de proceso y de las calderas en una enorme planta industrial se emplean filtros de bolsas de tela, pero éstas se tapan y deben reemplazarse con frecuencia. Como son bastante caras, en vez de desecharlas se vacían, se lavan y se reutilizan. En el proceso de lavado, una solución de detergente con gravedad específica de 0.96 fluye desde un tanque de almacenamiento a una lavadora. El efluente líquido de la máquina se bombea a través de un filtro para eliminar la suciedad y el detergente limpio se recircula de nuevo al tanque de almacenamiento.

El detergente fluye del tanque de almacenamiento a la lavadora por gravedad y se alimenta a una velocidad de 600 L/min. Todas las tuberías de la línea tienen diámetro interno de 4.0 cm. Las pérdidas por fricción son despreciables en la línea que va del tanque a la máquina de lavado cuando la válvula está abierta por completo, y $\hat{F} = 72 \text{ J/kg}$ en la línea de regreso, que incluye la bomba y el filtro.

- (a) Calcule el valor de la altura H (vea la figura, en la página siguiente) necesaria para obtener la velocidad de flujo deseada del detergente hacia la lavadora cuando la válvula está abierta por completo.
- (b) Suponga que la bomba tiene una eficiencia de 75%, es decir, suministra 75% de su valor nominal como trabajo de flecha. ¿Qué valor nominal (kW) debe tener la bomba para regresar 600 L/min de detergente al tanque de almacenamiento?



- 7.58.** Mil litros de una solución que contiene 95% por peso de glicerol-5% de agua se diluirán al 60% de glicerol, agregándole una solución al 35% que se bombea desde un gran tanque de almacenamiento a través de una tubería con DI de 5 cm a velocidad constante. La tubería se descarga en un punto 23 m por arriba de la superficie del líquido en el tanque de almacenamiento. La operación se lleva a cabo isotérmicamente y tarda 13 min en completarse. La pérdida por fricción (\hat{F} de la ecuación 7.7-2) es 50 J/kg. Calcule el volumen final de la solución y el trabajo de flecha en kW que la bomba debe suministrar, suponiendo que la superficie de la solución almacenada y la salida de la tubería están, ambas, a 1 atm.

Datos: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00 \text{ kg/L}$, $\rho_{\text{gli}} = 1.26 \text{ kg/L}$. (Úselas para estimar las densidades de la solución.)

Balances en procesos no reactivos

Hemos visto que para un sistema abierto en el cual es posible despreciar el trabajo de flecha y los cambios de energía cinética y potencial, el balance de energía se reduce a

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \Delta \dot{H} \\ &= \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i\end{aligned}$$

donde las \hat{H}_i corresponden a las entalpías específicas de los componentes de las corrientes de entrada y salida en sus condiciones de proceso respectivas (temperaturas, presiones y estados de agregación) en relación con esos componentes en otras condiciones de referencia. Para un balance integral sobre un sistema cerrado a volumen constante ($W = 0$), n (cantidad) reemplazaría a \dot{n} (velocidad de flujo) en esta ecuación, U (energía interna) reemplazaría a \dot{H} (velocidad de transporte de entalpía) y \hat{U} (energía interna específica) reemplazaría a \hat{H} (entalpía específica).

En el capítulo 7 estudiamos sólo procesos que incluían especies para las cuales las entalpías específicas y las energías internas en condiciones específicas podían encontrarse en tablas. Por desgracia, no siempre es posible encontrar datos de este tipo para cada especie con la que se trabaja. Este capítulo describe procedimientos para evaluar $\Delta \hat{H}$ o ΔU cuando no se dispone de tablas de \hat{H} y \hat{U} para todas las especies del proceso. Una vez efectuados estos cálculos, se puede escribir el balance de energía y resolverlo como se hizo antes.

8.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Definir de manera formal (en términos de energías internas y entalpías) y en palabras comprensibles para un estudiante del último año de preparatoria, las variables $C_v(T)$ (capacidad calorífica a volumen constante), $C_p(T)$ (capacidad calorífica a presión constante), $\Delta \hat{H}_m$ (calor de fusión), $\Delta \hat{H}_v$ (calor de vaporización), calores estándar de fusión y vaporización y $\Delta \hat{H}_s$ (calor de solución o calor de mezcla).
- Calcular $\Delta \hat{U}$ y $\Delta \hat{H}$ para los siguientes cambios de estado de una especie; de ser posible, empleando las entalpías y las energías internas, capacidades caloríficas, calores latentes y gravedades específicas de líquidos y sólidos tabuladas en este libro: (a) cambios isotérmicos de presión, (b) cambios isobáricos (a presión constante) de temperatura, (c) cambios de fase isotérmicos isobáricos, y (d) mezcla isotérmica isobárica de dos o más especies. Indicar cuándo son exactas y constituyen una buena o mala aproximación las fórmulas que se emplean para estos cálculos.
- Dado el estado de referencia (fase, temperatura y presión) y un estado de proceso para una especie, (a) elegir una trayectoria desde el estado de referencia al de proceso que conste de una serie de cambios de presión isotérmicos, cambios de temperatura isobáricos y cambios de fase isotérmicos isobáricos;

(b) calcular \hat{U} y \hat{H} para la especie en el estado de proceso en relación con la especie en el estado de referencia.

- Es común que los libros de física y química de secundaria y preparatoria señalen que el calor (Q) necesario para elevar la temperatura de una masa m de una sustancia la cantidad ΔT es $Q = mC_p \Delta T$, donde C_p se define como la capacidad calorífica de la sustancia. Explicar por qué esta fórmula es nada más una aproximación. Enumerar las suposiciones necesarias para obtenerla a partir del balance de energía de un sistema cerrado ($Q + W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$).
- Si en su clase cubren la sección 8.3e, evaluar

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

usando la regla trapezoidal o la de Simpson (Apéndice A.3) a partir de datos para C_p a varias temperaturas entre T_1 y T_2 .

- Estimar la capacidad calorífica de una especie líquida o sólida mediante la regla de Kopp. Determinar el calor de fusión y el de vaporización de una especie empleando las correlaciones de la sección 8.4b.
- Dado cualquier proceso no reactivo para el cual se vayan a calcular la transferencia de calor necesaria Q , o la velocidad de transferencia de calor \dot{Q} , (a) dibujar y marcar el diagrama de flujo, incluyendo Q o \dot{Q} en el marcado; (b) llevar a cabo un análisis de grados de libertad; (c) escribir los balances de materia y energía y otras ecuaciones que emplearía para encontrar todas las cantidades solicitadas; (d) llevar a cabo los cálculos, y (e) enumerar las suposiciones y aproximaciones incluidas en los cálculos.
- Dado un proceso adiabático o cualquier otro proceso no reactivo para el cual se especifique el valor de Q (sistema cerrado) o \dot{Q} (sistema abierto), escribir ecuaciones de balance de materia y energía y resolverlas en forma simultánea para obtener las cantidades solicitadas.
- Definir los términos *temperatura de bulbo seco*, *temperatura de bulbo húmedo* y *volumen húmedo* del aire húmedo. Dados los valores de dos variables cualesquiera graficadas sobre el diagrama psicrométrico (temperaturas de bulbo seco o de bulbo húmedo, humedades absoluta y relativa, punto de rocío, volumen húmedo), determinar los valores de las variables restantes y la entalpía específica para el aire húmedo. Utilizar el diagrama psicrométrico para llevar a cabo cálculos de balance de materia y de energía en procesos de calentamiento, enfriamiento, humidificación o deshumidificación, que incluyan aire y agua a 1 atm.
- Explicar el significado del término, contradictorio en apariencia, *enfriamiento adiabático*. Explicar cómo funcionan el enfriamiento por aspersión y la humidificación, la deshumidificación por aspersión y el secado por aspersión. Explicar cómo es posible deshumidificar el aire mediante aspersión de agua en el mismo. Utilizar el diagrama psicrométrico para llevar a cabo cálculos de balances de materia y energía en una operación de enfriamiento adiabático que incluya aire y agua a 1 atm.
- Explicar a un estudiante de primer año de ingeniería por qué un matraz que contiene ácido se calienta si se le agrega agua.
- Usar los datos de calor de solución de la tabla B.10 y los de capacidad calorífica de solución para (a) calcular la entalpía de una solución de ácido clorhídrico, sulfúrico o de hidróxido de sodio de composición conocida (fracción molar de soluto) en relación con el soluto puro y el agua a 25°C; (b) calcular la velocidad necesaria de transferencia de calor a o desde un proceso en el cual se forma, diluye o combina una solución acuosa de HCl, H₂SO₄ o NaOH con otra solución de la misma especie, y (c) calcular la temperatura final al formar, diluir o combinar en forma adiabática una solución acuosa de HCl, H₂SO₄ o NaOH con otra solución de la misma especie.
- Llevar a cabo los cálculos de balance de materia y energía para un proceso que incluya soluciones para las cuales se dispone de diagramas de entalpía-concentración.

8.1 ELEMENTOS DE LOS CÁLCULOS DE BALANCE DE ENERGÍA

En esta sección describimos un procedimiento para resolver problemas de balance de energía, el cual aplicaremos para procesos no reactivos (en este capítulo) y procesos reactivos (capítulo 9). La sección

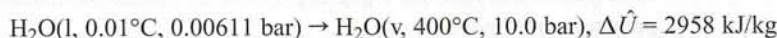
8.1a revisa el concepto de *estado de referencia* para los cálculos específicos de energía interna y entalpía y la sección 8.1b analiza el hecho de que \hat{U} y \hat{H} son propiedades de estado, de modo que los valores de ΔU o ΔH (sistema cerrado) y $\Delta \hat{H}$ (sistema abierto) calculados para un proceso son independientes de los estados de referencia elegidos para el cálculo de \hat{U}_i y \hat{H}_i . La sección 8.1c describe un procedimiento para organizar los cálculos de balance de energía y presenta un ejemplo ilustrativo extenso. El resto del capítulo introduce fórmulas y métodos para calcular ΔU , ΔH y $\Delta \hat{H}$ para procesos que incluyen calentamiento y enfriamiento, compresión y descompresión, cambios de fase, mezcla de líquidos y solución de gases en sólidos y líquidos.

8.1a Estados de referencia: un repaso

Recordemos que es imposible conocer los valores absolutos de \hat{U} y \hat{H} para una especie en un estado dado. \hat{U} (kJ/mol) es la suma de las energías cinéticas de las 6.02×10^{23} moléculas de un gramo-mol de la especie, más las energías intramoleculares cinéticas y potenciales de todos los átomos y las partículas subatómicas, que son cantidades imposibles de determinar. Como $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$ y no podemos conocer el valor de \hat{U} , tampoco podemos conocer el valor de \hat{H} en un estado específico.

Por fortuna, no es necesario conocer los valores absolutos de \hat{U} o \hat{H} en estados específicos: basta con conocer $\Delta \hat{U}$ y $\Delta \hat{H}$ para *cambios* de estado específicos, y podemos determinar estas cantidades mediante experimentos.¹ Por tanto, es posible elegir de manera arbitraria un **estado de referencia** para una especie y determinar $\Delta \hat{U} = \hat{U} - \hat{U}_{\text{ref}}$ para la transición desde el estado de referencia hasta una serie de otros estados. Si establecemos $\hat{U}_{\text{ref}} = 0$, entonces $\hat{U} (= \Delta \hat{U})$ para un estado específico es la *energía interna específica en ese estado en relación con el de referencia*. Las entalpías específicas de cada estado pueden entonces calcularse a partir de la definición, $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$, siempre y cuando se conozca el volumen específico (\hat{V}) de la especie a las temperatura y presión dadas.

Los valores de \hat{U} y \hat{H} en las tablas de vapor se generaron por este procedimiento. Se eligió como estado de referencia el agua líquida en el punto triple [$\text{H}_2\text{O}(l, 0.01^\circ\text{C}, 0.00611 \text{ bar})$], punto en el cual \hat{U} se definió como cero. Según la tabla B.7, para vapor de agua a 400°C y 10.0 bar, $\hat{U} = 2958 \text{ kJ/kg}$. Esto *no* significa que el valor absoluto de \hat{U} para el agua en el estado específico sea 2958 kJ/kg ; recuerde que es imposible conocer el valor absoluto de \hat{U} . Esto significa que \hat{U} del vapor de agua a 400°C y 10.0 bar es 2958 kJ/kg *en relación con el agua en el estado de referencia*, o



En relación con el agua en el mismo estado de referencia, la entalpía específica del vapor de agua a 400°C y 10.0 bar es

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{U} + P\hat{V} \\ &= 2958 \text{ kJ/kg} + \frac{10 \text{ bar}}{\text{kg}} \left| \frac{0.307 \text{ m}^3}{\text{kg}} \right| \left| \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right| \frac{8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{0.08314 \text{ L} \cdot \text{bar}/(\text{mol} \cdot \text{K})} \\ &= 3264 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Las cantidades 8.314×10^{-3} y 0.08314 son valores de la constante de los gases expresada en distintas unidades (vea el interior de la cubierta trasera del libro).

AUTOEVALUACIÓN Suponga que el vapor de agua a 300°C y 5 bar se elige como un estado de referencia donde \hat{H} se define como cero. En relación con este estado, ¿cuál es la entalpía específica del agua líquida a 75°C y 1 bar? ¿Cuál es la energía interna específica del agua líquida a 75°C y 1 bar? (Use la tabla B.7.)

¹El método es transferir una cantidad medida de energía, Q , a una masa conocida de una especie, m , en un sistema cerrado en condiciones tales que $W = 0$, $\Delta E_k = 0$, y $\Delta E_p = 0$; medir cualquier cambio de temperatura, presión y fase, y calcular el $\Delta \hat{U}$ correspondiente a estos cambios a partir del balance de energía $Q = m\Delta \hat{U}$.

8.1b Trayectorias hipotéticas de proceso

En el capítulo 7 observamos que \hat{U} y \hat{H} son **propiedades de estado** de una especie: es decir, sus valores sólo dependen del estado de la especie —sobre todo de su temperatura y estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) y, en menor grado, de su presión (y para mezclas de algunas especies, de su fracción molar en la mezcla)—. Una propiedad de estado no depende de cómo llegó la especie a dicho estado. En consecuencia, *cuando una especie pasa de un estado a otro, tanto $\Delta\hat{U}$ como $\Delta\hat{H}$ para el proceso son independientes de la trayectoria que ésta siga del primer estado al segundo.*

En la mayor parte del presente capítulo y en el 9 aprenderá a calcular los cambios de energía interna y de entalpía asociados con ciertos procesos; de manera específica,

1. **Cambios en P con T y estado de agregación constantes** (sección 8.2).
2. **Cambios en T con P y estado de agregación constantes** (sección 8.3).
3. **Cambios de fase con T y P constantes** —fusión, solidificación, vaporización, condensación, sublimación (sección 8.4).
4. **Mezcla de dos líquidos o solución de un gas o un sólido en un líquido con T y P constantes** (sección 8.5).
5. **Reacción química con T y P constantes** (capítulo 9).

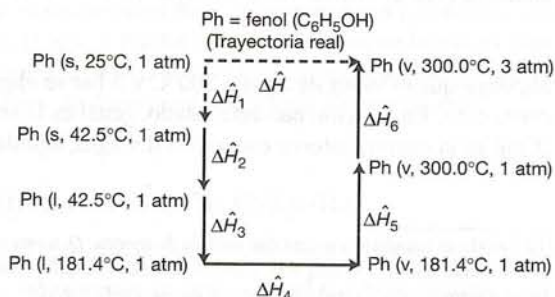
Por ejemplo, la compresión de gas hidrógeno de 1 atm a 300 atm a 25°C es un proceso Tipo 1; la fusión del hielo a 0°C y después el calentamiento del agua líquida a 30°C, todo a 1 atm, es un proceso Tipo 3 seguido por uno Tipo 2; la mezcla de ácido sulfúrico y agua a temperatura constante de 20°C y presión constante de 1 atm es un proceso Tipo 4.

Una vez que sabemos cómo calcular $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ para estos cinco tipos de procesos es posible calcular estas cantidades para *cualquier* proceso, aprovechando el hecho de que \hat{U} y \hat{H} son propiedades de estado. El procedimiento consiste en construir una **trayectoria de proceso** hipotética, desde el estado inicial hasta el final, que conste de una serie de pasos para los cinco tipos de proceso dados. Tras hacer esto, calculamos $\Delta\hat{H}$ para cada uno de los pasos, y después se suman los valores de las $\Delta\hat{H}$ para los pasos, con el fin de calcular $\Delta\hat{H}$ para el proceso total. *Como \hat{H} es una propiedad de estado, $\Delta\hat{H}$ calculado para la trayectoria hipotética del proceso —la cual construimos por conveniencia— es el mismo que $\Delta\hat{H}$ para la trayectoria real que sigue el proceso.* El mismo procedimiento puede emplearse para calcular $\Delta\hat{U}$ para cualquier proceso.

Supongamos, por ejemplo, que deseamos calcular $\Delta\hat{H}$ para un proceso donde el fenol sólido a 25°C y 1 atm se transforma a vapor de fenol a 300°C y 3 atm. Si tuviéramos una tabla de entalpías para este alcohol, bastaría con restar \hat{H} del estado inicial de \hat{H} del estado final, o

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}(\text{vapor}, 300^\circ\text{C}, 3 \text{ atm}) - \hat{H}(\text{sólido}, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

Sin embargo, carecemos de dicha tabla. Por tanto, procederemos a construir una trayectoria hipotética del proceso desde el sólido a 25°C y 1 atm hasta el vapor a 300°C y 3 atm. Para ello, nos adelantaremos un poco y observaremos que la tabla B.1 da los cambios de entalpía para la fusión de fenol a 1 atm y 42.5°C (el punto de fusión normal del fenol) y para la vaporización de fenol a 1 atm y 181.4°C (el punto de ebullición normal del fenol). En consecuencia, elegimos la siguiente trayectoria de proceso hipotética:



Observe que en esta trayectoria los pasos primero, tercero y quinto son de Tipo 2 (cambio de T a P constante), el segundo y el cuarto pasos son de Tipo 3 (cambio de fase a T y P constantes), y el sexto paso es de Tipo 1 (cambio de P a T constantes). Observe, además, que se hizo que los cambios de fase se produjeran en condiciones para las cuales se dispone de los cambios de entalpía tabulados.

El siguiente paso del cálculo sería determinar los valores de $\Delta \hat{H}$ para los pasos 1, 3, 5 y 6 por los métodos que se describirán en la sección 8.2; leer los valores de $\Delta \hat{H}_2$ y $\Delta \hat{H}_4$ en la tabla B.1 y después aplicar el hecho de que la entalpía es una propiedad de estado para calcular la $\Delta \hat{H}$ deseada ($\Delta \hat{H}$ para la línea punteada superior de la figura), como

$$\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_1 + \Delta \hat{H}_2 + \Delta \hat{H}_3 + \Delta \hat{H}_4 + \Delta \hat{H}_5 + \Delta \hat{H}_6$$

AUTOEVALUACIÓN Construya una trayectoria de proceso para cada uno de los siguientes casos, la cual conste de pasos secuenciales de los cinco tipos mencionados en la sección anterior. (Se da una solución ilustrativa para el primer proceso.)

1. El nitrógeno a 20°C y 200 mm Hg se calienta y se comprime a 140°C y 40 atm. (Una solución de un número infinito de posibilidades: calentarlo a 200 mm Hg desde 20°C a 140°C, y después comprimirlo isotérmicamente de 200 mm Hg a 40 atm.)
2. El vapor de ciclohexano a 180°C y 5 atm se enfría y condensa a ciclohexano líquido a 25°C y 5 atm. El cambio de entalpía para la condensación del ciclohexano a 80.7°C y 1 atm es conocido.
3. Agua a 30°C y 1 atm y NaOH a 25°C y 1 atm se mezclan para formar una solución acuosa de NaOH a 50°C y 1 atm. Se conoce el cambio de entalpía para la solución del NaOH en agua a 25°C y 1 atm.
4. Se mezclan O_2 a 170°C y 1 atm y CH_4 a 25°C y 1 atm y se dejan reaccionar en su totalidad para formar CO_2 y H_2O a 300°C y 1 atm. Se conoce el cambio de entalpía para la reacción que ocurre a 25°C y 1 atm.

8.1c Procedimiento para calcular balances de energía

La mayoría de los problemas al final de este capítulo y del 9 son muy similares a los de los capítulos 4 a 6; dados los valores de algunas variables de proceso (temperaturas, presiones, fases, cantidades o velocidades de flujo y fracciones molares de los componentes de las corrientes de alimentación y de producto), calcular los valores de otras variables del proceso. A partir de este capítulo, se le pedirá que calcule el calor transferido a o desde el sistema de proceso (una variable adicional), para lo cual será necesario que escriba y resuelva un balance de energía (otra ecuación adicional).

El siguiente es el procedimiento a seguir para el cálculo del balance de energía.

1. *Realice todos los cálculos de balances de materia requeridos.*
2. *Escriba la forma adecuada del balance de energía (sistema abierto o cerrado) y elimine cualquier término que sea cero o insignificante para el sistema de proceso dado.* Para un sistema estacionario cerrado, cancele ΔE_k y ΔE_p y desprecie \dot{W} si el volumen del sistema es constante, no hay partes móviles (como un agitador para mezclar en un tanque de agitación) y no se transfiere energía a o desde el sistema mediante electricidad o radiación. Para un sistema abierto en estado estacionario, es posible cancelar $\Delta \dot{E}_p$ si no hay separación vertical apreciable entre los puertos de entrada y salida, y también \dot{W}_s si no hay partes móviles (como una bomba o un álabe de turbina) y no se transfiere energía por electricidad o radiación. Además, si hay cambios de temperatura mayores de algunos grados, hay cambios de fase o reacciones químicas en el proceso, por lo general puede despreciarse $\Delta \dot{E}_k$.
3. *Elija un estado de referencia —fase, temperatura y presión— para cada especie que participa en el proceso.* Si buscara \hat{H} o \hat{U} para una especie en una tabla (como las de vapor para el agua), elija el estado de referencia empleado para generar dicha tabla; de lo contrario, escoja uno de los estados de entrada o de salida como referencia para la especie (de modo que por lo menos alguna \hat{H} o \hat{U} pueda igualarse a cero).

4. *Para un sistema cerrado a volumen constante, construir una tabla con columnas para la cantidad inicial y la final de cada especie (m_i o n_i) y las energías internas específicas en relación con los estados de referencia elegidos (\hat{U}_i).² Para un sistema abierto, construir una tabla con columnas para las velocidades de flujo de los componentes de las corrientes de entrada y de salida (\dot{m}_i o \dot{n}_i) y las entalpías específicas en relación con los estados de referencia elegidos (\hat{H}_i). Insertar los valores conocidos de las cantidades o velocidades de flujo y las energías internas específicas y entalpías, e insertar marcadores para las entradas que deben calcularse (p. ej., \hat{H}_1 , \hat{H}_2, \dots). El siguiente ejemplo ilustra la construcción de una tabla como ésta.*
5. *Calcular todos los valores requeridos de \hat{U}_i (o \hat{H}_i) e insertar los valores en los sitios adecuados de la tabla. Para realizar el cálculo sobre una especie en un estado particular (entrada o salida), elija cualquier trayectoria conveniente desde el estado de referencia hasta el de proceso y determine \hat{U}_i (\hat{H}_i) como $\Delta\hat{U}$ ($\Delta\hat{H}$) para esa trayectoria. Las secciones 8.2 a 8.5 describen estos cálculos para diferentes procesos.*
6. *Calcular*

$$\text{Sistema cerrado: } \Delta U = \sum_{\text{final}} n_i \hat{U}_i - \sum_{\text{inicial}} n_i \hat{U}_i \quad \text{o} \quad \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i \hat{U}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i \hat{U}_i$$

$$\text{Sistema abierto: } \Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i \quad \text{o} \quad \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i \hat{H}_i$$

7. *Calcular cualquier término de trabajo, energía cinética o potencial que no se haya anulado del balance de energía.*
8. *Resolver del balance de energía cualquier variable desconocida (a menudo Q o \dot{Q}).*

$$\text{Sistema cerrado: } Q - W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$$

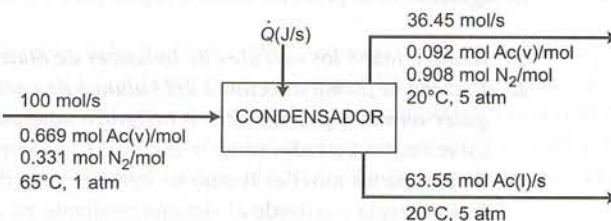
$$\text{Sistema abierto: } \dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$$

El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento completo para un sistema abierto. Le recomendamos tomar el tiempo para seguir cada paso, aunque algunas partes pueden no ser del todo claras, hasta que llegue al material que se explica más adelante en este capítulo. Entre mejor entienda el ejemplo, más fácil le será comprender el resto del capítulo y resolver los problemas al final del mismo.

EJEMPLO 8.1-1

Balance de energía de un condensador

La acetona (que se denota como Ac) se condensa en forma parcial de una corriente de gas que contiene 66.9% de mol de vapor de acetona y el balance de nitrógeno. Las especificaciones del proceso y los cálculos de balance de materia conducen al siguiente diagrama de flujo.



El proceso opera en estado estacionario. Calcule la velocidad de enfriamiento necesaria.

SOLUCIÓN

Seguiremos el procedimiento descrito antes del ejemplo.

1. *Llevar a cabo los cálculos de balance de materia necesarios.* En este ejemplo no se requiere ninguno.
2. *Escribir y simplificar el balance de energía.*

²Usar \hat{H}_i en lugar de \hat{U}_i para un sistema cerrado a presión constante, porque $Q = \Delta H$ para tales sistemas.

Para este sistema abierto en estado estacionario, $\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$. No hay partes móviles en el sistema ni se transfiere energía por electricidad o radiación, de modo que $\dot{W}_s = 0$. No hay una distancia vertical significativa que separe a los puertos de entrada y salida, de modo que $\Delta \dot{E}_p \approx 0$. Ocurren cambios de fase y de temperatura no despreciables, de modo que $\Delta \dot{E}_k \approx 0$ (relativos a $\Delta \dot{H}$). El balance de energía se reduce a

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

3. Elegir estados de referencia para la acetona y el nitrógeno.

Los estados de referencia pueden elegirse por conveniencia para los cálculos, ya que esta elección no tiene efecto sobre el valor calculado de $\Delta \dot{H}$. Más adelante se explicará que la tabla B.8 da las entalpías específicas del nitrógeno en relación con el $\text{N}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$, por lo cual este estado constituye una elección conveniente para el nitrógeno. No hay datos tabulados de la entalpía para la acetona en el libro, por lo cual elegiremos una de las condiciones de la corriente de proceso, $\text{Ac}(\text{l}, 20^\circ\text{C}, 5 \text{ atm})$, como estado de referencia para esta especie, lo cual nos permitirá fijar el valor correspondiente de \hat{H} como igual a cero, en vez de tener que calcularlo.

4. Construir una tabla de entalpía de entrada y de salida.

Primero escribimos los estados de referencia elegidos y después construimos una tabla como la que se muestra a continuación:

Referencias: $\text{Ac}(\text{l}, 20^\circ\text{C}, 5 \text{ atm})$, $\text{N}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	\hat{H}_1	3.35	\hat{H}_3
Ac(l)	—	—	63.55	0
N_2	33.1	\hat{H}_2	33.1	\hat{H}_4

Observe los siguientes puntos sobre la tabla:

- El nitrógeno sólo tiene un estado de entrada (gas, 65°C , 1 atm) y uno de salida (gas, 20°C , 5 atm), así que sólo necesitamos una fila en la tabla para el N_2 . La acetona tiene un estado de entrada (vapor, 65°C , 1 atm), pero dos de salida (vapor y líquido, cada uno a 20°C y 5 atm), de modo que requerimos dos filas para esta especie.
- Marcamos (con guiones) las dos celdas correspondientes a \dot{n}_{entrada} y \hat{H}_{entrada} para la acetona líquida, ya que no entra acetona líquida al sistema.
- Los valores de \dot{n} se obtienen del diagrama de flujo. La velocidad de flujo del vapor de acetona en la entrada, por ejemplo, se determina como $(100 \text{ mol/s})[0.669 \text{ mol Ac(v)}/\text{mol}] = 66.9 \text{ mol Ac(v)}/\text{s}$.
- Puesto que la acetona líquida que sale del sistema está en el estado de referencia, su entalpía específica se iguala a cero.
- Se marcaron cuatro entalpías específicas desconocidas y deben determinarse en el paso 5.

5. Calcular todas las entalpías específicas desconocidas.

Para calcular las cuatro entalpías específicas desconocidas de la tabla, construimos trayectorias hipotéticas de proceso desde los estados de referencia hasta los de las especies en el proceso y evaluamos $\Delta \hat{H}$ para cada trayectoria. Ésta es la parte del cálculo que aún no aprende a realizar. Le mostraremos cómo calcular \hat{H}_1 para ilustrar el método, le daremos los resultados de los demás cálculos y describiremos en detalle los procedimientos necesarios en las secciones 8.2 a 8.5.

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \text{entalpía específica de Ac(v}, 65^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \text{ relativo a Ac(l}, 20^\circ\text{C}, 5 \text{ atm}) \\ &= \Delta \hat{H} \text{ para Ac(l}, 20^\circ\text{C}, 5 \text{ atm}) \rightarrow \text{Ac(v}, 65^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})\end{aligned}$$

Al elegir una trayectoria de proceso para determinar $\Delta \hat{H}$, es útil saber que este capítulo da fórmulas y datos para los cambios de entalpía correspondientes a determinados tipos de procesos:

- La sección 8.2 da la fórmula $\Delta \hat{H} = \hat{V} \Delta P$ para el cambio de presión (ΔP) que sufre un líquido o sólido con volumen específico constante \hat{V} . El valor de \hat{V} para la acetona líquida puede determinarse como 0.0734 L/mol a partir de la gravedad específica (0.791) que se da en la tabla B.1.

- La sección 8.3 muestra que $\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$ para un cambio de T_1 a T_2 a P constante. La tabla B.2 da las fórmulas para $C_p(T)$, la *capacidad calorífica a presión constante*. Las siguientes son las fórmulas para la acetona líquida y en vapor:

$$\text{Ac(l): } C_p \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} \right) = 0.123 + 18.6 \times 10^{-5} T$$

$$\text{Ac(v): } C_p \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} \right) = 0.07196 + 20.10 \times 10^{-5} T - 12.78 \times 10^{-8} T^2 + 34.76 \times 10^{-12} T^3$$

donde T está en $^\circ\text{C}$.

- La sección 8.4 define el *calor de vaporización* $\Delta\hat{H}_v(T_{\text{peb}})$, como $\Delta\hat{H}$ para un cambio de líquido a vapor en el punto de ebullición normal, T_{peb} . La tabla B.1 dice que T_{peb} para la acetona es 56.0°C y $\Delta\hat{H}_v(T_{\text{peb}})$ es 30.2 kJ/mol .

La siguiente trayectoria de proceso desde el estado de referencia [Ac(l), 20°C , 5 atm] hasta el de proceso [Ac(v), 56°C , 1 atm]] nos permitirá emplear toda esta información para determinar \hat{H}_1 :³

$$\text{Ac(l, } 20^\circ\text{C, 5 atm)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1a}} \text{Ac(l, } 20^\circ\text{C, 1 atm)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1b}} \text{Ac(l, } 56^\circ\text{C, 1 atm)}$$

$$\xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1c}} \text{Ac(v, } 56^\circ\text{C, 1 atm)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1d}} \text{Ac(v, } 65^\circ\text{C, 1 atm)}$$

$$\hat{H}_1 = \Delta\hat{H}_{\text{trayectoria}}$$

$$= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}$$

$$= \hat{V}_{\text{ac(l)}}(1 \text{ atm} - 5 \text{ atm}) + \int_{20^\circ\text{C}}^{56^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{Ac(l)}} dT + (\Delta\hat{H}_v)_{\text{Ac}} + \int_{56^\circ\text{C}}^{65^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{Ac(v)}} dT$$

Al sustituir los valores de $\hat{V}_{\text{Ac(l)}}$ y $\Delta\hat{H}_v$ y las fórmulas para $C_p(T)$ en la expresión para \hat{H}_1 , y realizar las conversiones de unidades e integraciones necesarias, se obtiene $\hat{H}_1 = (0.0297 + 4.68 + 30.2 + 0.753) \text{ kJ/mol} = 35.7 \text{ kJ/mol}$.

Procediendo de manera similar, se obtienen los valores de \hat{H}_2 , \hat{H}_3 y \hat{H}_4 que aparecen en la siguiente tabla de entalpía revisada:

Referencias: Ac(l, 20°C , 5 atm), $\text{N}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	35.7	3.35	32.0
Ac(l)	—	—	63.55	0
N_2	33.1	1.16	33.1	-0.10

6. Calcular $\Delta\hat{H}$.

$$\Delta\hat{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

$$= (3.35 \text{ mol/s})(32.0 \text{ kJ/mol}) + [(63.55)(0) + (33.1)(-0.10) - (66.9)(35.7) - (33.1)(1.16)] \text{ kJ/s}$$

$$= -2320 \text{ kJ/s}$$

Los factores de esta última ecuación vienen en forma directa de la tabla de entalpías de entrada y salida.

7. Calcular todo el trabajo diferente de cero, y los términos de energía cinética y potencial.

Como no hay trabajo de flecha y los cambios de energía cinética y potencial son despreciables, no hay nada que hacer en este paso.

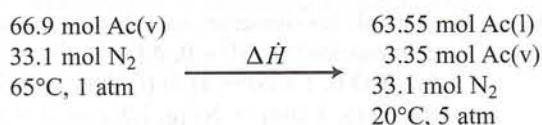
³Para una exactitud total, se incluiría un paso donde la acetona y el nitrógeno se mezclen, puesto que las referencias son las especies puras; sin embargo, cuando los gases se mezclan los cambios de entalpía en general son despreciables (sección 8.5).

8. Despejar \dot{Q} del balance de energía.

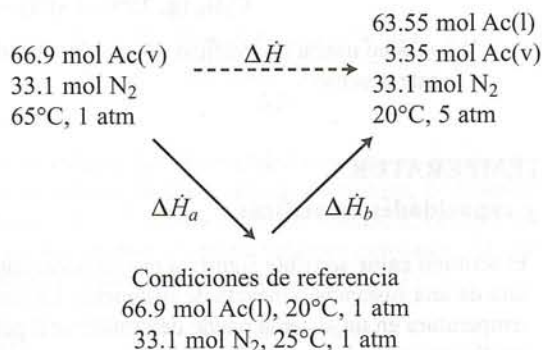
$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = -2320 \text{ kJ/s} = \boxed{-2320 \text{ kW}}$$

El calor debe transferirse desde el condensador a razón de 2320 kW para lograr el enfriamiento y la condensación requeridos.

Antes de terminar esta sección analicemos lo que acabamos de hacer desde una perspectiva diferente. El proceso para el cual necesitamos calcular $\Delta \dot{H}$ ($= \dot{Q}$) puede representarse como sigue:



Para calcular $\Delta \dot{H}$, en efecto construimos la siguiente trayectoria de proceso:



El cambio total de entalpía para el primer paso $\Delta \dot{H}_a$ es el negativo de $\Delta \dot{H}$ para el proceso en el cual la acetona y el nitrógeno pasan de las condiciones de referencia a las de entrada, o

$$\Delta \dot{H}_a = - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

De manera similar, $\Delta \dot{H}_b$ es el cambio de entalpía para el proceso en el cual la acetona y el nitrógeno pasan de las condiciones de referencia a las de salida, o

$$\Delta \dot{H}_b = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Como la entalpía es una función de estado, el cambio total de entalpía para el proceso debe ser

$$\Delta \dot{H} = \Delta \dot{H}_a + \Delta \dot{H}_b = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Aún falta esbozar los métodos para calcular $\Delta \hat{U}$ y $\Delta \hat{H}$ para los distintos tipos de procesos discutidos. Los métodos para los cuatro primeros (cambio de P a T constante, cambio de T a P constante, cambio de fase a T y P constantes, y mezcla o solución a T y P constantes) se describen en las secciones 8.2 a 8.5 del presente capítulo, y los métodos para las reacciones químicas a T y P constantes se dan en el capítulo 9.

8.2 CAMBIOS DE PRESIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE

Se ha observado, de manera experimental, que la energía interna es casi independiente, lo mismo que el volumen específico, de la presión para sólidos y líquidos a una temperatura fija. Por tanto, si la presión de un sólido o líquido cambia a temperatura constante, puede escribir $\Delta \hat{U} \approx 0$ y $\Delta \hat{H} [= \Delta \hat{U} + \Delta(P\hat{V})] \approx \hat{V} \Delta P$.

Tanto \hat{U} como \hat{H} son independientes de la presión para gases ideales. En consecuencia, *se puede asumir, de manera general, que $\Delta\hat{U} \approx 0$ y $\Delta\hat{H} \approx 0$ para un gas bajo un cambio isotérmico de presión, a menos que participen gases que estén a temperaturas muy inferiores a 0°C , o presiones muy superiores a 1 atm.* [Si se dispone de tablas de $\hat{U}(T, P)$ o $\hat{H}(T, P)$ para el gas, por supuesto no será necesario hacer esta suposición.] Si los gases están lejos de ser ideales, o si se someten a cambios de presión grandes, deberá emplear tablas de propiedades termodinámicas (como las tablas de vapor para el agua), o correlaciones termodinámicas que están fuera del alcance de este libro, para determinar $\Delta\hat{U}$ o $\Delta\hat{H}$. Una buena fuente de tales correlaciones es el capítulo 5 de Reid, Prausnitz y Poling.⁴

AUTOEVALUACIÓN

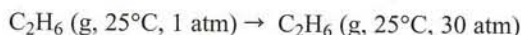
- ¿Cuál de las siguientes suposiciones parece razonable para cada proceso isotérmico descrito a continuación? (i) $\Delta\hat{U} \approx 0$, $\Delta\hat{H} \approx 0$; (ii) $\Delta\hat{U} \approx 0$, $\Delta\hat{H} \neq 0$; (iii) ni (i) ni (ii).

(a) $\text{H}_2\text{O} (\text{l}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}, 1200 \text{ atm}), T = 25^\circ\text{C}$

(b) $\text{N}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}, 1.2 \text{ atm}), T = 25^\circ\text{C}$

(c) $\text{N}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}, 200 \text{ atm}), T = 25^\circ\text{C}$

- Considere el proceso



¿Cómo usaría las gráficas de compresibilidad para determinar si es razonable despreciar $\Delta\hat{H}$ en este proceso?

8.3 CAMBIOS DE TEMPERATURA

8.3a Calor sensible y capacidades caloríficas

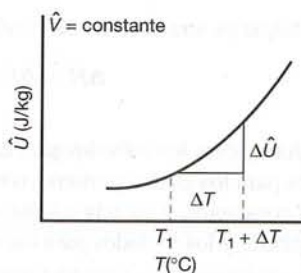
El término **calor sensible** significa que es necesario transferir calor para aumentar o reducir la temperatura de una sustancia o mezcla de sustancias. La cantidad de calor requerida para producir un cambio de temperatura en un sistema puede determinarse a partir de la forma adecuada de la primera ley de la termodinámica:

$$Q = \Delta U \text{ (sistema cerrado)} \quad (8.3-1)$$

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} \text{ (sistema abierto)} \quad (8.3-2)$$

(Despreciando los cambios de energía cinética y potencial y el trabajo.) Por tanto, para determinar los requerimientos de calor sensible para un proceso de calentamiento o enfriamiento, debe ser capaz de determinar ΔU o $\Delta \dot{H}$ para el cambio de temperatura específico.

La energía interna específica de una sustancia depende en gran medida de la temperatura. Si ésta se incrementa o reduce de manera tal que el volumen del sistema permanece constante, la energía interna específica podría variar como se muestra en la siguiente gráfica:



Un cambio de temperatura ΔT de T_1 conduce a un cambio $\Delta\hat{U}$ de la energía interna específica. Como $\Delta T \rightarrow 0$, la relación $\Delta\hat{U}/\Delta T$ se aproxima a un valor límite (es decir, la pendiente de la curva en T_1), que es, por definición, la **capacidad calorífica a volumen constante** de la sustancia, y se representa como C_v .

⁴R. C. Reid, J. H. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

$$C_v(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \hat{U}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_V \quad (8.3-3)$$

Como la gráfica de \hat{U} contra T por lo general no es una línea recta, C_v (la pendiente de la curva) es una función de la temperatura.

Según la ecuación 8.3-3, el cambio de \hat{U} para un incremento de temperatura de T a $T + dT$ a volumen constante es

$$d\hat{U} = C_v(T) dT \quad (8.3-4)$$

y el cambio $\Delta \hat{U} = \hat{U}_2 - \hat{U}_1$ asociado con un cambio de temperatura de T_1 a T_2 a volumen constante es, en consecuencia,

$$\Delta \hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad (8.3-5)$$

Ahora, suponga que el volumen y la temperatura de la sustancia cambian. Para calcular $\Delta \hat{U}$, se puede dividir el proceso en dos pasos —un cambio en \hat{V} a T constante seguido por un cambio en T a \hat{V} constante.

$$\begin{array}{ccccc} A(T_1, \hat{V}_1) & \xrightarrow{\Delta \hat{U}_1} & A(T_1, \hat{V}_2) & \xrightarrow{\Delta \hat{U}_2} & A(T_2, \hat{V}_2) \\ \downarrow & & & & \uparrow \\ & \Delta \hat{U} & & & \end{array}$$

Como \hat{U} es una propiedad de estado, $\Delta \hat{U}$ (la cantidad deseada) es igual a $\Delta \hat{U}_1 + \Delta \hat{U}_2$. Pero para gases ideales y (hasta una buena aproximación) para líquidos y sólidos, \hat{U} depende sólo de T , entonces, dado que T es constante en el paso 1, $\Delta \hat{U}_1 \approx 0$ para cualquier sustancia, excepto un gas no ideal. Además, como el segundo paso es un cambio de temperatura a volumen constante, $\Delta \hat{U}_2$ se obtiene mediante la ecuación 8.3-5. En resumen, para un cambio de temperatura de T_1 a T_2

$\Delta \hat{U} \approx \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>Gas ideal: exacta</div> <div>(8.3-6)</div> </div> <div>Sólido o líquido: buena aproximación</div> <div>Gas no ideal: válida sólo si V es constante</div>
---	---

EJEMPLO 8.3-1

Evaluación de un cambio de energía interna a partir de una capacidad calorífica tabulada

Calcule el calor necesario para calentar 200 kg de óxido nitroso de 20°C a 150°C en un recipiente a volumen constante. La capacidad calorífica a volumen constante del N_2O en este rango de temperaturas está dada por la ecuación

$$C_v \text{ (kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C)} = 0.855 + 9.42 \times 10^{-4} T$$

donde T se da en °C.

SOLUCIÓN

Por la ecuación 8.3-6,

$$\begin{aligned} \Delta \hat{U} \text{ (kJ/kg)} &= \int_{20^\circ\text{C}}^{150^\circ\text{C}} (0.855 + 9.42 \times 10^{-4} T) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \right) dT \\ &= 0.855 T \Big|_{20^\circ\text{C}}^{150^\circ\text{C}} + \frac{9.42 \times 10^{-4} T^2}{2} \Big|_{20^\circ\text{C}}^{150^\circ\text{C}} \\ &= (111 + 10.4) \text{ kJ/kg} = 121 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

El balance de energía para este sistema cerrado es

$$Q = \Delta U = m(\text{kg}) \Delta \hat{U} \text{ (kJ/kg)} = (200 \text{ kg})(121 \text{ kJ/kg}) = \boxed{24,200 \text{ kJ}}$$

A continuación, supongamos que se calienta una sustancia a presión constante y consideremos el cambio de entalpía resultante. Igual que la energía interna, la entalpía depende en gran medida de la tem-

peratura. Si $\Delta\hat{H}$ es el cambio de entalpía específica resultante de un incremento de temperatura a presión constante de T a $T + \Delta T$, entonces, conforme ΔT se aproxima a cero, la relación $\Delta\hat{H}/\Delta T$ tiende hacia un valor limitante definido como **capacidad calorífica a presión constante** que se denota como C_p .

$$C_p(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\hat{H}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial\hat{H}}{\partial T} \right)_P \quad (8.3-7)$$

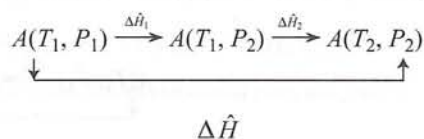
Procediendo como antes, observamos que el cambio de \hat{H} para un cambio de temperatura a presión constante de T a $T + dT$ es

$$d\hat{H} = C_p(T) dT$$

y, por tanto, para un cambio de T_1 a T_2 a presión constante

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (8.3-8)$$

Para un proceso $A(T_1, P_1) \rightarrow A(T_2, P_2)$, es posible construir una trayectoria de proceso de dos pasos



El primero es un cambio de presión a temperatura constante, el tipo de proceso descrito en la sección 8.2. En dicha sección vimos que

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_1 &= 0 \text{ (gas ideal)} \\ &\approx \hat{V} \Delta P \text{ (sólido o líquido)} \end{aligned} \quad (8.3-9)$$

El segundo es un cambio de temperatura a presión constante, de modo que $\Delta\hat{H}_2$ está dado por la ecuación 8.3-8. Por último, como $\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2$ (¿por qué?), obtenemos

$$\boxed{\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT} \quad \begin{array}{l} \text{Gas ideal: exacta} \\ \text{Gas no ideal: exacta sólo si } P \text{ es constante} \end{array} \quad (8.3-10a)$$

$$\boxed{\Delta\hat{H} = \hat{V} \Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT} \quad \text{Sólido o líquido} \quad (8.3-10b)$$

Para todos los cambios de presión, excepto los muy grandes, y los cambios de temperatura pequeños, el primer término de la ecuación 8.3-10b casi siempre es insignificante en relación con el segundo término.

Para evaluar $\Delta\hat{H}$ para un gas no ideal bajo cambios de temperatura y presión, es mejor utilizar las entalpías tabuladas. Si no dispone de ellas, debe combinar una relación termodinámica para variaciones de \hat{H} con P con la ecuación 8.3-8 para determinar el cambio de entalpía; Reid, Prausnitz y Poling dan estas relaciones (vea la nota de pie de página 4).

AUTOEVALUACIÓN

1. Por definición, ¿qué significan C_v y C_p ?
2. Suponga que la fórmula

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

se emplea para calcular el cambio de entalpía específico para un cambio de temperatura y presión experimentado por (a) un gas ideal, (b) un gas muy alejado del comportamiento ideal, y (c) un líquido. ¿Para cuál de ellos es exacta esta fórmula y para cuál es probable que produzca un error significativo?

3. Si C_p para un gas ideal es $0.5 \text{ cal/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$ (es decir, una constante), ¿qué cambio de entalpía en calorías corresponde a un cambio de 10°C a 30°C experimentado por cinco gramos del gas?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Su tarea en este caso será estimar la capacidad calorífica de un líquido desconocido. Dispone de una balanza de laboratorio, un recipiente muy bien aislado, un termómetro sensible que puede medir temperaturas de líquidos y un termopar que puede medir temperaturas de sólidos. El recipiente es un muy mal conductor, de modo que casi todo el calor que se transfiere al contenido o por él se emplea de manera exclusiva para modificar la temperatura de dicho contenido. Si necesita cualquier otra cosa (que sea razonable), puede usarla. Diseñe todos los métodos que se le ocurran para estimar C_v , suponiendo que es independiente de la temperatura. [Ejemplo: Mezclar en el matraz aislado una masa conocida, m_1 , de su líquido a temperatura T_1 , y una masa conocida, m_2 , de agua caliente a temperatura T_2 , y medir la temperatura final T_f . Como es posible calcular el calor perdido por el agua, $Q = m_2 C_{vw} (T_2 - T_f)$ y como sabe que Q también debe ser igual al calor que gana el otro líquido, $m_1 C_v (T_f - T_1)$, puede despejar C_v .]

8.3b Fórmulas de capacidad calorífica

Las capacidades caloríficas C_v y C_p son propiedades físicas de los materiales y están tabuladas en referencias estándar, como el *Manual de Perry*.⁵ Pueden expresarse en cualquier tipo de unidades de energía, por cantidad unitaria, por unidad de intervalo de temperatura —por ejemplo, J/(mol·K) o Btu/(lb_m·°F)—. También se emplea el término **calor específico** para referirse a esta propiedad física.

Las capacidades caloríficas son funciones de la temperatura y con frecuencia se expresan en forma de polinomio ($C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$). La tabla B.2 del Apéndice B da los valores de los coeficientes a , b , c y d para diversas especies a 1 atm, y las pp. 2-161 a 2-186 del *Manual de Perry* contienen listas de sustancias adicionales.

Cuando lea los coeficientes de una fórmula de capacidad calorífica de la tabla B.2, no confunda sus órdenes de magnitud: si lee un valor de 72.4 en la columna marcada $b \cdot 10^5$, entonces el valor de b debe ser cinco órdenes de magnitud menor que 72.4, o $b = 72.4 \times 10^{-5}$.

Existen relaciones simples entre C_p y C_v en dos casos:

$$\boxed{\text{Líquidos y sólidos: } C_p \approx C_v} \quad (8.3-11)$$

$$\boxed{\text{Gases ideales: } C_p = C_v + R} \quad (8.3-12)$$

donde R es la constante de los gases. (Intente probar la segunda relación.) La relación entre C_p y C_v para gases no ideales es compleja y no se discutirá en este libro.

EJEMPLO 8.3-2

Enfriamiento de un gas ideal

Suponiendo comportamiento ideal del gas, calcule el calor que debe transferirse en cada uno de los siguientes casos.

1. Una corriente de nitrógeno que fluye a velocidad de 100 mol/min se calienta de 20°C a 100°C.
2. El nitrógeno contenido en un matraz de 5 litros a presión inicial de 3 bar se enfría de 90°C a 30°C.

SOLUCIÓN

Despreciando los cambios de energía cinética, la ecuación de balance de energía para el sistema abierto del inciso 1 es $Q = \Delta H$, y la del sistema cerrado del inciso 2 es $Q = \Delta U$. (Compruébelo.) Por tanto, el problema consiste en evaluar ΔH y ΔU para los dos procesos específicos.

1. La tabla B.2 del Apéndice B da la capacidad calorífica del N_2 a presión constante de 1 atm:

$$C_p[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})] = 0.02900 + 0.2199 \times 10^{-5}T + 0.5723 \times 10^{-8}T^2 - 2.871 \times 10^{-12}T^3$$

⁵R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

donde T se da en °C. Como se está suponiendo comportamiento de gas ideal, el cambio de entalpía para el gas es independiente de cualquier cambio de presión que pueda ocurrir, y entonces, por la ecuación 8.3-10a,

$$\begin{aligned}\Delta \hat{H} &= \int_{20^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} C_p(T) dT \\ \Delta \hat{H} (\text{kJ/mol}) &= 0.02900T \Big|_{20^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} + 0.2199 \times 10^{-5} \frac{T^2}{2} \Big|_{20^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} + 0.5723 \times 10^{-8} \frac{T^3}{3} \Big|_{20^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} \\ &\quad - 2.871 \times 10^{-12} \frac{T^4}{4} \Big|_{20^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} \\ &= (2.320 + 0.0106 + 1.9 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-5}) \text{ kJ/mol} = 2.332 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Por último,

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \Delta \dot{H} = \dot{n} \Delta \hat{H} \\ &= 100 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \left| \frac{2.332 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right| = \boxed{233 \text{ kJ/min}}\end{aligned}$$

2. Para evaluar ΔU , es necesario conocer el número de moles n , el cual puede calcularse empleando la ecuación de estado de los gases ideales y $\Delta \hat{U}$. Para determinar esta última cantidad se necesita la capacidad calorífica a volumen constante, misma que, según la ecuación 8.3-12 es

$$\begin{aligned}C_v &= C_p - R \\ &\quad \downarrow C_p \text{ dado antes} \\ &\quad \downarrow R = [8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}](1 \text{ K/}^{\circ}\text{C)}(1 \text{ kJ/}10^3 \text{ J)}\end{aligned}$$

$$C_v [\text{kJ/(mol} \cdot ^{\circ}\text{C)}] = 0.02069 + 0.2199 \times 10^{-5}T + 0.5723 \times 10^{-8}T^2 - 2.871 \times 10^{-12}T^3$$

Calcule $\Delta \hat{U}$

$$\begin{aligned}\Delta \hat{U} &= \int_{90^{\circ}\text{C}}^{30^{\circ}\text{C}} C_v(T) dT \\ \Delta \hat{U} &= 0.02069T \Big|_{90^{\circ}\text{C}}^{30^{\circ}\text{C}} + 0.2199 \times 10^{-5} \frac{T^2}{2} \Big|_{90^{\circ}\text{C}}^{30^{\circ}\text{C}} + 0.5723 \times 10^{-8} \frac{T^3}{3} \Big|_{90^{\circ}\text{C}}^{30^{\circ}\text{C}} - 2.871 \times 10^{-12} \frac{T^4}{4} \Big|_{90^{\circ}\text{C}}^{30^{\circ}\text{C}} \\ &= (-1.241 - 7.92 \times 10^{-3} - 1.34 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-5}) \text{ kJ/mol} = -1.250 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Calcule n

En las condiciones iniciales (el único punto en el que se conoce P , V y T)

$$\begin{aligned}n &= PV/RT \\ &= \frac{(3.00 \text{ bar})(5.00 \text{ L})}{[0.08314 \text{ L} \cdot \text{bar}/(\text{mol} \cdot \text{K})](363 \text{ K})} = 0.497 \text{ mol}\end{aligned}$$

Calcule Q

$$\begin{aligned}Q &= \Delta U = n \Delta \hat{U} \\ &= (0.497 \text{ mol})(-1.250 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-0.621 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Cuando es necesario calcular entalpías con frecuencia para una especie, se recomienda elaborar una tabla de $\hat{H}(T)$ para ésta (como se hizo para el agua en las tablas de vapor), y evitar así tener que integrar la fórmula para $C_p(T)$ una y otra vez. Las tablas B.8 y B.9 del Apéndice B mencionan las entalpías específicas de las especies implicadas en reacciones de combustión —aire, O_2 , N_2 , H_2 (un combustible), CO ,

CO₂ y H₂O(v). Los valores en estas tablas se generaron integrando $C_p(T)$ desde el estado de referencia especificado (25°C para la tabla B.8, 77°F para la tabla B.9) a las temperaturas que aparecen en la lista. El siguiente ejemplo ilustra el uso de estas tablas.

EJEMPLO 8.3-3

Evaluación de $\Delta \hat{H}$ empleando capacidades caloríficas y entalpías tabuladas

Quince kmol/min de aire se enfrían de 430°C a 100°C. Calcule la velocidad requerida de eliminación del calor usando (1) las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2 y (2) las entalpías específicas de la tabla B.8.

SOLUCIÓN

aire (g, 430°C) → aire (g, 100°C)

Eliminando $\Delta \dot{E}_k$, $\Delta \dot{E}_p$ y \dot{W}_s , el balance de energía es

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{n}_{\text{aire}} \hat{H}_{\text{aire, salida}} - \dot{n}_{\text{aire}} \hat{H}_{\text{aire, entrada}} = \dot{n}_{\text{aire}} \Delta \hat{H}$$

Suponga comportamiento de gas ideal, de modo que los cambios de presión (si los hay) no afecten a $\Delta \hat{H}$.

1. **El método difícil.** Integre la fórmula de capacidad calorífica en la tabla B.2.

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) &= \int_{430^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} C_p(T) dT \\ &= \int_{430^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} \left[0.02894 + 0.4147 \times 10^{-5}T + 0.3191 \times 10^{-8}T^2 - 1.965 \times 10^{-12}T^3 \right] dT \\ &= \left[0.02894(100 - 430) + \frac{0.4147 \times 10^{-5}}{2}(100^2 - 430^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{0.3191 \times 10^{-8}}{3}(100^3 - 430^3) - \frac{1.965 \times 10^{-12}}{4}(100^4 - 430^4) \right] \text{ kJ/mol} \\ &= (-9.5502 - 0.3627 - 0.0835 + 0.0167) \text{ kJ/mol} = -9.98 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2. **El método sencillo.** Utilice las entalpías de la tabla B.8.

\hat{H} para aire a 100°C puede leerse en forma directa de la tabla B.9 y \hat{H} a 430°C puede estimarse mediante interpolación lineal de los valores a 400°C (11.24 kJ/mol) y 500°C (14.37 kJ/mol).

$$\begin{aligned} \hat{H}(100^\circ\text{C}) &= 2.19 \text{ kJ/mol} \\ \hat{H}(430^\circ\text{C}) &= [11.24 + 0.30(14.37 - 11.24)] \text{ kJ/mol} = 12.17 \text{ kJ/mol} \\ \Delta \hat{H} &= (2.19 - 12.17) \text{ kJ/mol} = -9.98 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

De cualquier manera, se determina $\Delta \hat{H}$,

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{n} \Delta \hat{H} = \frac{15.0 \text{ kmol}}{\text{min}} \times \frac{10^3 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \times \frac{-9.98 \text{ kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} = \boxed{-2500 \text{ kW}}$$

Recordatorio: las entalpías que aparecen en las tablas B.8 y B.9 (y, por tanto, las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2) se aplican de manera estricta al calentamiento y al enfriamiento a presión constante de 1 atm. Las entalpías y capacidades caloríficas tabuladas también pueden emplearse para calentamiento y enfriamiento no isobárico de gases ideales o casi ideales; sin embargo, a presiones lo bastante altas (o temperaturas suficientemente bajas), para que los gases se alejen mucho del comportamiento ideal, deben usarse tablas de entalpía o fórmulas de capacidad calorífica más exactas.

AUTOEVALUACIÓN

1. La capacidad calorífica de una especie es 28.5 J/(mol·K). Recordando que la unidad de temperatura en el denominador se refiere a un *intervalo* de temperatura, ¿cuál es la capacidad calorífica de esa especie en J/(mol·°C)?

2. La constante de los gases, R , es aproximadamente igual a $2 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Si C_p para un vapor es $7 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$, estime C_v para éste. Si C_p para un líquido es $7 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$, estime C_v para el mismo.
3. Emplee la tabla B.8 o B.9 para calcular las siguientes cantidades:
 - (a) La entalpía específica (kJ/mol) del N_2 a 1000°C en relación con N_2 a 300°C .
 - (b) $\Delta \hat{H}(\text{kJ/mol})$ para el proceso $\text{CO}_2(\text{g}, 800^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 300^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$.
 - (c) $\Delta \hat{H}(\text{Btu/h})$ para 100 lb-mol de O_2/h que se enfrían de 500°F y 1.5 atm a 200°F y 0.75 atm .

8.3c Estimación de las capacidades caloríficas

Las expresiones polinómicas para C_p de la tabla B.2 se basan en datos experimentales para los compuestos mencionados y constituyen una base para el cálculo exacto de los cambios de entalpía. A continuación se dan varios métodos aproximados para estimar las capacidades caloríficas en ausencia de fórmulas tabuladas.

La **regla de Kopp** es un método empírico simple para estimar la capacidad calorífica de un sólido o un líquido a o cerca de 20°C . Según esta regla, C_p para un compuesto molecular es la suma de las contribuciones (dadas en la tabla B.10) de cada elemento en dicho compuesto. Por ejemplo, la capacidad calorífica del hidróxido de calcio sólido, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se estimaría mediante la regla de Kopp como

$$\begin{aligned}(C_p)_{\text{Ca}(\text{OH})_2} &= (C_{pa})_{\text{Ca}} + 2(C_{pa})_{\text{O}} + 2(C_{pa})_{\text{H}} \\ &= [26 + (2 \times 17) + (2 \times 9.6)] \text{ J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C}) = 79 \text{ J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})\end{aligned}$$

[El verdadero valor es $89.5 \text{ J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$.]

El capítulo 5 de Reid, Prausnitz y Poling (vea la nota de pie de página 4) incluye fórmulas más exactas para estimar la capacidad calorífica de diversos tipos de gases y líquidos, y Gold y Ogle⁶ presentan varias correlaciones.

Suponga que desea calcular el cambio de entalpía asociado con un cambio de temperatura en una mezcla de sustancias. Las entalpías y las capacidades caloríficas de ciertas mezclas están tabuladas en referencias estándar. Si carece de tales datos, puede usar la siguiente aproximación:

- Regla 1.** Para una mezcla de gases o líquidos, calcule el cambio total de entalpía como la suma de los cambios de ésta en los componentes puros de la mezcla. De hecho, se desprecian los cambios de entalpía asociados con la mezcla de los componentes, lo cual es una excelente aproximación para mezclas de gases y mezclas de líquidos similares como pentano y hexano, pero es mala para líquidos diferentes, como el ácido nítrico y el agua. Las entalpías de mezclado para sistemas de este último tipo se discuten en detalle en la sección 8.5.
- Regla 2.** Para soluciones muy diluidas de sólidos o gases en líquidos, desprecie el cambio de entalpía del soluto. Esta aproximación es mejor, a medida que la solución es más diluida.

El cálculo de los cambios de entalpía para el calentamiento o enfriamiento de una mezcla de composición conocida, con frecuencia puede simplificarse estimando la capacidad calorífica de la mezcla del siguiente modo:

$$(C_p)_{\text{mezcla}}(T) = \sum_{\text{todos los componentes de la mezcla}} y_i C_{pi}(T) \quad (8.3-13)$$

donde

$$\begin{aligned}(C_p)_{\text{mezcla}} &= \text{capacidad calorífica de la mezcla} \\ y_i &= \text{masa o fracción molar del } i\text{-ésimo componente} \\ C_{pi} &= \text{capacidad calorífica del } i\text{-ésimo componente}\end{aligned}$$

⁶P. I. Gold y G. J. Ogle, "Estimating Thermochemical Properties of Liquids, Part 7—Heat Capacity", *Chem. Eng.*, p. 130.

Si C_{pi} y $(C_p)_{mezcla}$ están expresadas en unidades molares, entonces y_i debe ser la fracción molar del i -ésimo componente, y si las capacidades caloríficas están expresadas en unidades de masa, entonces y_i debe ser la fracción másica del i -ésimo componente. Una vez que se conozca $(C_p)_{mezcla}$, se podrá calcular $\Delta\hat{H}$ para un cambio de temperatura de T_1 a T_2 como

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} (C_p)_{mezcla}(T) dT \quad (8.3-14)$$

La ecuación 8.3-14 es válida hasta el punto en que sea posible despreciar las entalpías de mezclado.

EJEMPLO 8.3-4

Capacidad calorífica de una mezcla

Calcule el calor necesario para llevar 150 mol/h de una corriente que contiene 60% de C_2H_6 y 40% de C_3H_8 por volumen de 0°C a 400°C . Determine la capacidad calorífica para la mezcla como parte de la solución del problema.

SOLUCIÓN

Se sustituyen las fórmulas polinomiales de capacidad calorífica para etano y propano dadas en la tabla B.2 en la ecuación 8.3-13 para dar

$$\begin{aligned} (C_p)_{mezcla}[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] &= 0.600(0.04937 + 13.92 \times 10^{-5}T - 5.816 \times 10^{-8}T^2 + 7.280 \times 10^{-12}T^3) \\ &\quad + 0.400(0.06803 + 22.59 \times 10^{-5}T - 13.11 \times 10^{-8}T^2 + 31.71 \times 10^{-12}T^3) \\ &= 0.05683 + 17.39 \times 10^{-5}T - 8.734 \times 10^{-8}T^2 + 17.05 \times 10^{-12}T^3 \end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H} = \int_{0^\circ\text{C}}^{400^\circ\text{C}} (C_p)_{mezcla} dT = 34.89 \text{ kJ/mol}$$

donde T está en $^\circ\text{C}$. Si se desprecian los cambios de energía cinética y potencial y el trabajo de flecha, el balance de energía se transforma en

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n} \Delta\hat{H} = \frac{150 \text{ mol}}{\text{h}} \left| \frac{34.89 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right| = \boxed{5230 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}}$$

Como siempre, supusimos que el comportamiento de los gases se acerca lo suficiente a la idealidad para que las fórmulas de C_p a 1 atm sean válidas.

AUTOEVALUACIÓN

1. Estime la capacidad calorífica del carbonato de calcio sólido (CaCO_3) utilizando la regla de Kopp y la tabla B.10.
2. Dos kilogramos de n -hexano líquido [$C_p = 2.5 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$] se mezclan con 1 kg de ciclohexano líquido [$C_p = 1.8 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$] y se calientan de 20°C a 30°C . Use la regla para mezclas líquidas (regla 1) dada en esta sección para demostrar que $\Delta H \approx 68 \text{ kJ}$ para este proceso. ¿Qué valor tiene $\Delta\hat{H}(\text{kJ/kg mezcla})$?
3. Una solución acuosa al 0.100% por peso de cloruro de sodio se calienta de 25°C a 50°C . Utilice la regla para soluciones (regla 2) dada en la presente sección para estimar $\Delta\hat{H}(\text{cal/g})$ para este proceso. C_p para el agua es $1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$.
4. La capacidad calorífica del agua líquida es $1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, y la del etanol es $0.54 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$. Estime la capacidad calorífica de una mezcla que contiene 50% de etanol y 50% de agua por masa.

8.3d Balances de energía en sistemas de una fase

Ahora nos encontramos en posición de llevar a cabo balances de energía para cualquier proceso que no incluya cambios de fase, pasos de mezclado en los cuales no sea posible despreciar los cambios de entalpía, o reacciones químicas.

Si un proceso sólo implica el calentamiento o enfriamiento de una especie de T_1 a T_2 , el procedimiento es directo:

1. Evalúe $\Delta\hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$ o $\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, y haga correcciones considerando los cambios de presión si es necesario.

2. Para un sistema cerrado a volumen constante, calcule $\Delta U = n \Delta \hat{U}$ (donde n es la cantidad de la especie que se calienta o enfría). Para un sistema cerrado a presión constante, calcule $\Delta H = n \Delta \hat{H}$. Para un sistema abierto, calcule $\Delta \dot{H} = \dot{n} \Delta \hat{H}$, donde \dot{n} es la velocidad de flujo de la especie.
3. Sustituya ΔU , ΔH o $\Delta \dot{H}$ en la ecuación apropiada de balance de energía para determinar la transferencia de calor necesaria, Q , o la velocidad de transferencia de éste, \dot{Q} . (Vea el ejemplo 8.3-2.)

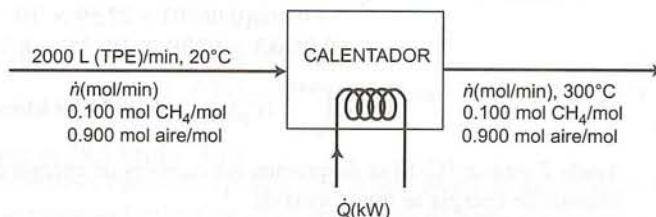
Si participan más de una especie, o si hay varias corrientes de entrada o salida en vez de una de cada una, debe seguirse el procedimiento de la sección 8.1: elija estados de referencia para cada especie, prepare y llene una tabla con las cantidades y energías internas específicas (sistema cerrado) o las velocidades de flujo de las especies y sus entalpías específicas (sistema abierto), y sustituya los valores calculados en la ecuación de balance de energía. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento para un proceso de calentamiento continuo.

EJEMPLO 8.3-5**Balance de energía en un precalentador de gas**

Una corriente que contiene 10% de CH_4 y 90% de aire por volumen se va a calentar de 20°C a 300°C . Calcule la velocidad necesaria de entrada de calor en kilowatts si la velocidad de flujo del gas es 2.00×10^3 litros (TPE)/min.

SOLUCIÓN**Base: velocidad de flujo dada**

Suponga comportamiento de gas ideal.



Recuerde que especificar la velocidad de flujo en litros (TPE)/min no implica que el gas de alimentación esté a temperatura y presión estándar, sino que sólo se trata de un método alternativo para indicar la velocidad de flujo molar.

$$\dot{n} = \frac{2000 \text{ L (TPE)}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ L (TPE)}} = 89.3 \text{ mol/min}$$

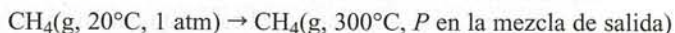
El balance de energía omitiendo los cambios de energía cinética y potencial y el trabajo de flecha, es $\dot{Q} = \Delta \dot{H}$. La tarea es evaluar $\Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$. Como cada especie sólo tiene una condición de entrada y una de salida en el proceso, bastan dos filas en la tabla de entalpía.

Referencias: $\text{CH}_4(\text{g}, 20^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$, aire (g, 25°C , 1 atm)

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/min)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/min)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
CH_4	8.93	0	8.93	\hat{H}_1
Aire	80.4	\hat{H}_2	80.4	\hat{H}_3

La condición de referencia para el metano se eligió de manera que \hat{H}_{entrada} pudiera igualarse a cero y la del aire se escogió para que \hat{H}_{entrada} y \hat{H}_{salida} pudieran determinarse en forma directa de la tabla B.8.

El siguiente paso es evaluar todas las entalpías específicas desconocidas en la tabla. Por ejemplo, \hat{H}_1 , es la entalpía específica del metano en la mezcla de gas de salida a 300°C , en relación con el metano puro a su temperatura de referencia de 20°C . En otras palabras, es el cambio de entalpía específico para el proceso



Se desprecia el efecto de la presión sobre la entalpía (es decir, se supone comportamiento de gas ideal) y siempre ignoramos los calores de mezclado de gases, de modo que el cambio de entalpía se calcula para el calentamiento de metano puro a 1 atm:

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \int_{20^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{CH}_4} dT \\ &\Downarrow \text{Sustituya } C_p \text{ de la tabla B.2} \\ &= \int_{20^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (0.03431 + 5.469 \times 10^{-5}T + 0.3661 \times 10^{-8}T^2 - 11.0 \times 10^{-12}T^3) dT \\ &= 12.09 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Las entalpías del aire en las condiciones de entrada y salida en relación con el aire en el estado de referencia (\hat{H}_2 y \hat{H}_3 , respectivamente) se determinan mediante la tabla B.8 como

$$\hat{H}_2 = -0.15 \text{ kJ/mol}, \quad \hat{H}_3 = 8.17 \text{ kJ/mol}$$

El balance de energía da, en este caso,

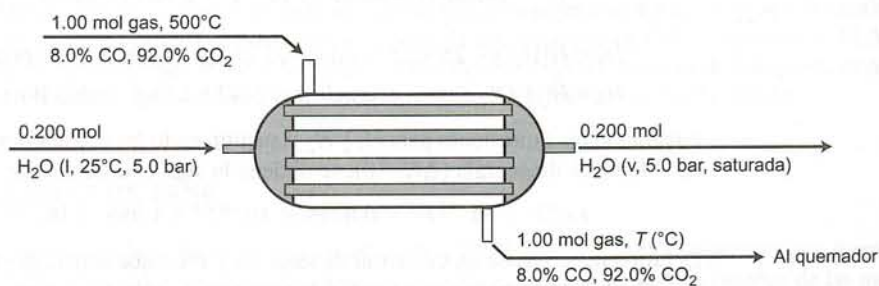
$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i \\ &= (8.93 \text{ mol/min})(12.09 \text{ kJ/mol}) + [(80.4)(8.17) - (8.93)(0) - (80.4)(-0.15)] \text{ kJ/min} \\ &\Downarrow \\ \dot{Q} &= \frac{776 \text{ kJ}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right| = \boxed{12.9 \text{ kW}}\end{aligned}$$

En el último ejemplo se especificaron las temperaturas de todas las corrientes de entrada y salida, y la única incógnita en la ecuación de balance de energía fue la velocidad de transferencia de calor necesaria para alcanzar las condiciones especificadas. También encontrará problemas donde se conoce la entrada de calor, pero se desconoce la temperatura de una corriente de salida. En estos casos, debe evaluar las entalpías de los componentes de la corriente de salida en términos de la T desconocida, sustituir las expresiones resultantes en la ecuación de balance de energía y despejar T . El ejemplo 8.3-6 ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 8.3-6

Balance de energía en una caldera de recuperación de calor residual

Una corriente de gas que contiene 8.0 mol% de CO y 92.0 mol% de CO₂ a 500°C se alimenta a una **caldera de recuperación de calor residual** (una gran coraza metálica que contiene un banco de tubos de diámetro pequeño). El gas caliente fluye por la parte externa de los tubos. Se alimenta agua líquida a 25°C a la caldera a razón de 0.200 mol de agua de alimentación/mol de gas caliente, y fluye por el interior de los tubos. El calor se transfiere del gas caliente a través de las paredes de los tubos hacia el agua, haciendo que el gas se enfríe y el agua se caliente hasta su punto de ebullición, y se evapore para formar vapor saturado a 5.0 bar. El vapor puede emplearse para calentamiento o para generar electricidad en la planta, o bien alimentarse a otra unidad de proceso. El gas que sale de la caldera se quema y se descarga a la atmósfera. La caldera funciona de manera adiabática: todo el calor que se transfiere desde el gas pasa al agua, y no hay fugas a través de la pared externa de la caldera. A continuación se muestra el diagrama de flujo asumiendo una base de alimentación de 1.00 mol de gas.



¿A qué temperatura se encuentra el gas de salida?

SOLUCIÓN

Como este problema no requiere balances de materia, podemos proceder en forma directa y hacer el balance de energía, que en esta unidad adiabática se reduce a

$$\Delta H = \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i \hat{H}_i = 0$$

No escribimos $\Delta \hat{H}$ y \dot{n}_i , ya que se asumió como base de cálculo una cantidad (1 mol de gas de alimentación) y no una velocidad de flujo.

(Ejercicio: ¿Qué suposiciones se hicieron al escribir el balance de energía?)

Referencias: CO(g, 500°C, 1 atm), CO₂(g, 500°C, 1 atm), H₂O(l, punto triple)

Sustancia	n_{entrada}	\hat{H}_{entrada}	n_{salida}	\hat{H}_{salida}
CO	0.080 mol	0 kJ/mol	0.080 mol	\hat{H}_1 (kJ/mol)
CO ₂	0.920 mol	0 kJ/mol	0.920 mol	\hat{H}_2 (kJ/mol)
H ₂ O	0.00360 kg	\hat{H}_3 (kJ/kg)	0.00360 kg	\hat{H}_4 (kJ/kg)

La estrategia de solución será calcular $\hat{H}_1(T)$ y $\hat{H}_2(T)$ integrando las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2 desde la temperatura de referencia (500°C) hasta la T desconocida en la salida del gas, consultar \hat{H}_3 y \hat{H}_4 en las tablas de vapor, sustituir de \hat{H}_1 a \hat{H}_4 en el balance de energía y despejar T de la ecuación resultante empleando una hoja de cálculo.

Considere los siguientes puntos en la tabla de entalpía.

- La temperatura de entrada del gas y 1 atm se eligen como estados de referencia para CO y CO₂. Se supone comportamiento de gas ideal, de modo que las desviaciones de la presión con respecto a 1 atm no tienen efecto sobre las entalpías y, en consecuencia, se establecen las entalpías de entrada de las especies gaseosas en cero.
- Las entalpías del agua de alimentación y del vapor producido se buscan en las tablas de vapor. Considerando esto, se elige el estado de referencia para las tablas de vapor (agua líquida en el punto triple) como referencia para el agua y, sabiendo que las entalpías de las tablas de vapor se encuentran en kJ/kg, se incluye la cantidad de agua en kg ($m = 0.200 \text{ mol H}_2\text{O} \times 0.0180 \text{ kg/mol} = 0.00360 \text{ kg}$).
- Se integran las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2 para CO y CO₂; las entalpías para esas especies aparecen en la tabla B.8, pues se desconoce a qué temperatura es necesario consultarlas.

Las entalpías específicas son

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \int_{500^\circ\text{C}}^T (C_p)_{\text{CO}} dT \\ &= \int_{500^\circ\text{C}}^T (0.02895 + 0.4110 \times 10^{-5}T + 0.3548 \times 10^{-8}T^2 - 2.220 \times 10^{-12}T^3) dT \\ \hat{H}_2 &= \int_{500^\circ\text{C}}^T (C_p)_{\text{CO}_2} dT \\ &= \int_{500^\circ\text{C}}^T (0.03611 + 4.223 \times 10^{-5}T - 2.887 \times 10^{-8}T^2 + 7.464 \times 10^{-12}T^3) dT\end{aligned}$$

$$\hat{H}_3 = \hat{H}[\text{H}_2\text{O}(l, 25^\circ\text{C}, 5 \text{ bar})] \approx 105 \text{ kJ/kg} \quad (\text{tabla B.5: desprecie el efecto de la presión sobre } \hat{H})$$

$$\hat{H}_4 = \hat{H}[\text{H}_2\text{O}(v, 5 \text{ bar, saturado})] = 2747.5 \text{ kJ/kg} \quad (\text{tabla B.6})$$

Integrando las expresiones para \hat{H}_1 y \hat{H}_2 y sustituyendo las ecuaciones resultantes y los valores de \hat{H}_3 y \hat{H}_4 en el balance de energía ($\Delta H = 0$), se obtiene la siguiente ecuación:

$$1.672 \times 10^{-12}T^4 - 0.8759 \times 10^{-8}T^3 + 1.959 \times 10^{-5}T^2 + 0.03554T - 12.16 = 0$$

El problema consiste en encontrar el valor de T (°C) que satisfaga esta ecuación. Es posible realizar estos cálculos de manera conveniente con una hoja de cálculo. Estimemos primero la solución despreciando todos los términos de T de segundo o mayor orden:

$$0.03554T - 12.16 = 0 \Rightarrow T \approx 342^\circ\text{C}$$

Emplearemos esta estimación como primer intento en la solución de la hoja de cálculo. En una celda (Celda A1 en esta ilustración) se inserta el valor inicial para T (342°C), y en la siguiente (Celda B1) se escribe la fórmula para el polinomio de cuarto orden del lado izquierdo de la ecuación a resolver:

Celda A1:342

Celda B1: $= 1.672e - 12 * A1^4 - 0.8759e - 8 * A1^3 + 1.959e - 5 * A1^2 + 0.3554 * A1 - 12.16$

(En algunos programas de hoja de cálculo, la función exponencial sería ** en vez de ^.) Entonces, las dos celdas de la hoja de cálculo presentarían los siguientes valores:

	A	B
1	342	1.9585

Nuestro objetivo es encontrar el valor de la Celda A1 que lleve el valor de la celda B1 a cero. La búsqueda se puede llevar a cabo a mano por el método de prueba y error, pero si el programa de hoja de cálculo cuenta con la herramienta *goalseek* (la mayoría de los programas la tienen), puede seleccionarse y emplearse para realizar la búsqueda de manera automática (igualando la Celda B1 a 0 y haciendo variar la Celda A1). De cualquier forma, al final de la búsqueda las celdas deben presentar valores cercanos a los que se muestran abajo:

	A	B
1	299.0654	3.791E - 06

Por tanto, la solución es $T = 299^\circ\text{C}$. El calor transferido de una cantidad específica de gas que se enfría de 500°C a 299°C , se usa para transformar la cantidad indicada del agua de alimentación en vapor.

8.3e Integración numérica de capacidades caloríficas tabuladas

Ahora conoce dos métodos para evaluar una expresión del tipo

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Si se dispone de una relación funcional para $C_p(T)$, como uno de los polinomios de la tabla B.2, la integración se puede efectuar en forma analítica, y si se dispone de entalpías específicas tabuladas para la sustancia que se calienta o enfría, una simple resta reemplaza a la integración.

Sin embargo, suponga que la única información que tiene sobre C_p es su valor a una serie de temperaturas que abarcan el rango de T_1 a T_2 . El problema es cómo estimar el valor de la integral a partir de estos datos.

Un método sería, por supuesto, graficar C_p contra T , dibujar una curva por inspección visual a través de los puntos para los cuales se conoce C_p , y estimar la integral de manera gráfica como el área bajo la curva de T_1 a T_2 . No obstante, este procedimiento es tedioso, incluso si se tiene acceso a un *planímetro*, dispositivo que puede calcular el área bajo la curva trazada.

Una mejor solución consiste en usar una de las diversas **fórmulas de cuadratura** existentes —expresiones algebraicas que proporcionan estimaciones de las integrales de datos tabulados—. El Apéndice A.3 presenta e ilustra varias de estas fórmulas; el uso de una de ellas, la **regla de Simpson**, es necesario para integrar los datos de capacidad calorífica en varios problemas al final del capítulo.

8.4 OPERACIONES CON CAMBIO DE FASE

Considere agua líquida y vapor de agua, cada uno a 100°C y 1 atm. ¿Qué esperaría que fuera mayor, $\hat{U}_{\text{líquido}}$ o \hat{U}_{vapor} ? (Recuerde que \hat{U} se relaciona, entre otras cosas, con la energía cinética de las moléculas individuales en la condición especificada.)

La respuesta correcta es \hat{U}_{vapor} . Una manera de pensar en ello es que las moléculas de un vapor, que pueden moverse con relativa libertad, tienen mucho más energía que las moléculas de un líquido, empaquetadas con mucha mayor densidad a las mismas T y P . Piense, además, que las moléculas de líquido están más cerca unas de otras debido a las fuerzas de atracción intermoleculares. La energía necesaria para vencer estas fuerzas cuando el líquido se vaporiza se refleja en la mayor energía interna de las moléculas de vapor.

Al examinar la tabla B.5 se observa lo dramática que puede ser la diferencia entre $\hat{U}_{\text{líquido}}$ y \hat{U}_{vapor} . Para el agua a 100°C y 1 atm, $\hat{U}_l = 419 \text{ kJ/kg}$ y $\hat{U}_v = 2507 \text{ kJ/kg}$. La diferencia de entalpía específica ($= \hat{U} + P\hat{V}$) es aún mayor, debido a que el vapor tiene un volumen específico mucho mayor: a las mismas temperatura y presión, $\hat{H}_l = 419.1 \text{ kJ/kg}$ y $\hat{H}_v = 2676 \text{ kJ/kg}$.

Los cambios de fase, como fusión y evaporación, por lo general van acompañados de grandes cambios de energía interna y entalpía, como en el ejemplo que se acaba de ver. En consecuencia, los requerimientos de transferencia de calor en las operaciones con cambio de fase tienden a ser considerables, ya que $Q \approx \Delta U$ (sistema cerrado de volumen constante) o $\dot{Q} \approx \Delta \dot{H}$ (sistema abierto). Los siguientes párrafos describen procedimientos para escribir y resolver balances de energía para operaciones de este tipo. La discusión se limitará a los cambios de fase entre líquido y vapor (evaporación, condensación) y sólido y líquido (fusión, congelación); sin embargo, estos métodos pueden extenderse en forma directa a otros cambios de fase, como la sublimación (transformación de sólido en vapor) y la conversión de una fase sólida a otra.

8.4a Calores latentes

El cambio específico de entalpía asociado con la transición de una sustancia de una fase a otra a temperatura y presión constantes se denomina **calor latente** del cambio de fase (a diferencia del *calor sensible*, el cual se asocia con los cambios de temperatura para un sistema de una fase). Por ejemplo, el cambio específico de entalpía $\Delta \hat{H}$ para la transición de agua líquida a vapor a 100°C y 1 atm, que es igual a 40.6 kJ/mol es, por definición, el **calor latente de vaporización** (o simplemente **calor de vaporización**) del agua a estas temperatura y presión.

Como la condensación es el inverso de la vaporización y la entalpía es una propiedad de estado, el calor de condensación debe ser el negativo del calor de vaporización. Por tanto, el calor de condensación del agua a 100°C y 1 atm debe ser -40.6 kJ/mol . De manera similar, el calor de solidificación es el negativo del calor de fusión a las mismas temperatura y presión.

Los calores latentes para los dos cambios de fase más comunes se definen como sigue:

1. **Calor de fusión.** $\Delta \hat{H}_m(T, P)$ es la diferencia de entalpía específica entre las formas sólida y líquida de una especie a T y P .⁷
2. **El calor de vaporización.** $\Delta \hat{H}_v(T, P)$ es la diferencia de entalpía específica entre las formas líquida y de vapor de una especie a T y P .

Los valores tabulados de estos dos calores latentes, como los de la tabla B.1 y las pp. 2-151 a 2-160 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 5), por lo general se aplican a una sustancia en su punto normal de fusión o de ebullición —es decir, a presión de 1 atm—. Estas cantidades se denominan *calores estándar* de fusión y vaporización.

El calor latente de un cambio de fase puede variar en forma notable con la temperatura a la cual ocurre el cambio, pero rara vez varía con la presión en el punto de transición. Por ejemplo, el calor de vaporización del agua a 25°C es 2442.5 J/g a $P = 23.78 \text{ mm Hg}$ y 2442.3 J/g a $P = 760 \text{ mm Hg}$.⁸ Cuando use un calor latente tabulado, debe asegurarse, en consecuencia, de que el cambio de fase en cuestión tenga lugar a la temperatura para la cual se reporta el valor tabulado, pero puede ignorar las variaciones de presión moderadas.

⁷Lo llamamos $\Delta \hat{H}_m$ en vez de $\Delta \hat{H}_f$ porque este último símbolo se emplea para el *calor de formación*, cantidad definida en el capítulo 9.

⁸En un sistema que contiene únicamente agua pura a 25°C, la evaporación sólo puede ocurrir a $P = p_w^*(25^\circ\text{C}) = 23.78 \text{ mm Hg}$, pero si el sistema contiene varias especies, la evaporación puede ocurrir en un rango de presiones.

EJEMPLO 8.4-1**Calor de vaporización**

¿A qué velocidad en kilowatts debe transferirse calor a una corriente líquida de metanol a su punto de ebullición normal para generar 1500 g/min de vapor de metanol saturado?

SOLUCIÓN

De la tabla B.1, $\Delta\hat{H}_v = 35.3$ kJ/mol a $T_{\text{peb}} = 64.7^\circ\text{C}$. El balance de energía despreciando los cambios de energía cinética y potencial es

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n} \Delta\hat{H}_v$$



$$\dot{Q} = \frac{1500 \text{ g CH}_3\text{OH}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ mol}}{32.0 \text{ g CH}_3\text{OH}} \times \frac{35.3 \text{ kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} = \boxed{27.6 \text{ kW}}$$

Los cambios de fase a menudo ocurren a temperaturas distintas de aquella para la cual se tabuló el calor latente. En estos casos, debe elegir una trayectoria de proceso hipotética que permita usar los datos disponibles.

Suponga, por ejemplo, que se vaporizará una sustancia isotérmicamente a 130°C , pero el único valor disponible es el calor de vaporización a 80°C . Por consiguiente, debe elegir una trayectoria de proceso del líquido a 130°C hasta el vapor a la misma temperatura que incluya un paso de vaporización isotérmica a 80°C : de manera específica, enfriar el líquido de 130°C a 80°C , vaporizarlo a 80°C y, después, calentar el vapor de nuevo a 130°C . Sumando los cambios en la entalpía de cada uno de estos pasos se obtiene el cambio de entalpía para el proceso. (Por definición, el valor calculado es el calor latente de vaporización a 130°C .)

EJEMPLO 8.4-2**Vaporización y calentamiento**

Cien g-mol por hora de *n*-hexano líquido a 25°C y 7 bar se vaporizan y calientan a 300°C a presión constante. Despreciando el efecto de la presión sobre la entalpía, estime la velocidad a la cual debe suministrarse calor.

SOLUCIÓN

El balance de energía da

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} \quad (\dot{W}_s = \Delta\dot{E}_p = 0, \Delta\dot{E}_k \approx 0)$$

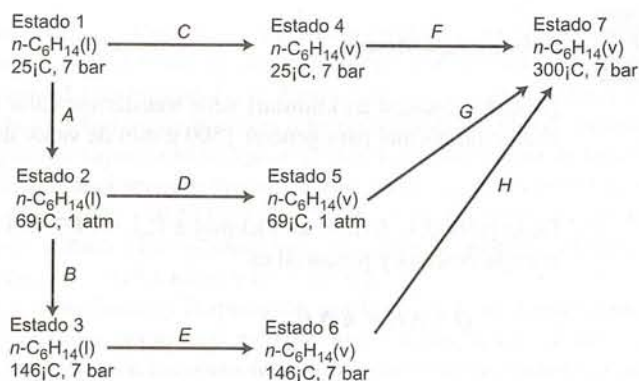
Por tanto, la evaluación de $\Delta\dot{H}$ dará el valor deseado de \dot{Q} .

La figura 6.1-4 muestra que la temperatura a la cual la presión de vapor del *n*-hexano es 7 bar (104 psia) es cercana a 295°F (146°C) y, por consiguiente, ésta es la temperatura a la cual ocurre en realidad la vaporización. Sin embargo, la tabla B.1 señala un valor de $\Delta\hat{H}_v$ en el punto de ebullición normal del *n*-hexano,

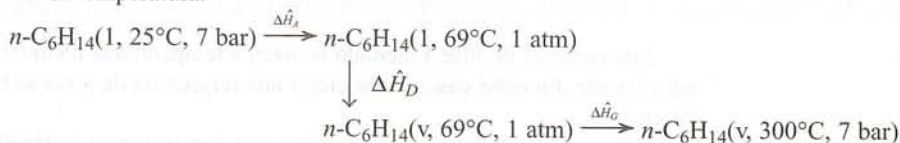
$$\Delta\hat{H}_v = 28.85 \text{ kJ/mol a } 69^\circ\text{C}$$

Por tanto, es necesario encontrar una trayectoria que lleve al hexano de líquido a vapor a 69°C , en vez de a la temperatura real de vaporización de 146°C .

Como señalamos antes, el cambio de entalpía asociado con un proceso puede determinarse mediante cualquier trayectoria conveniente siempre y cuando los puntos final e inicial de la trayectoria elegida correspondan a los del proceso. El diagrama que aparece en la siguiente página ilustra varias trayectorias posibles del hexano líquido a 25°C al vapor de hexano a 300°C .



Si conociéramos $\Delta\hat{H}_v$ a 146°C, seguiríamos la trayectoria ABEH (la verdadera del proceso) para evaluar $\Delta\hat{H}$ total para el proceso, o si conociéramos $\Delta\hat{H}_v$ a 25°C, seguiríamos la trayectoria CF, la cual sólo requeriría dos cálculos. Como tenemos $\Delta\hat{H}_v$ a 69°C, debemos seguir la trayectoria ADG, que incluye la vaporización a esa temperatura.



$$\Delta\hat{H}_A = \hat{V} \Delta P + \int_{25^\circ\text{C}}^{69^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})} dT \quad (\text{por la ecuación 8.3-10b})$$

$$\begin{array}{l}
 \Downarrow \text{Tabla B.1} \Rightarrow \text{SG} = 0.659 \Rightarrow \rho = 0.659 \text{ kg/L} \\
 \text{Tabla B.2} \Rightarrow C_p = 0.2163 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C}) \\
 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \Delta\hat{H}_A = \frac{1 \text{ L}}{0.659 \text{ kg}} \left| \frac{(1.013 - 7.0) \text{ bar}}{1000 \text{ mol}} \right| \frac{86.17 \text{ kg}}{0.08314 \text{ L}\cdot\text{bar}/(\text{mol}\cdot\text{K})} \\
 + \frac{0.2163 \text{ kJ}}{\text{mol}\cdot^\circ\text{C}} \left| \frac{(69 - 25)^\circ\text{C}}{1} \right| = (-0.0782 + 9.517) \text{ kJ/mol} = 9.44 \text{ kJ/mol}
 \end{array}$$

$$\Delta\hat{H}_D = (\Delta\hat{H}_v)_{\text{C}_6\text{H}_{14}}(69^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 28.85 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta\hat{H}_G = \int_{69^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{v})} dT \quad (\text{por la ecuación 8.3-10a})$$

$$\Downarrow C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] = 0.13744 + 40.85 \times 10^{-5}T - 23.92 \times 10^{-8}T^2 + 57.66 \times 10^{-12}T^3$$

$$\Delta\hat{H}_G = 47.1 \text{ kJ/mol}$$

Para todo el proceso

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n}(\text{mol/h}) \Delta\hat{H}(\text{kJ/mol})$$

$$\Downarrow \Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_A + \Delta\hat{H}_D + \Delta\hat{H}_G = 85.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\dot{Q} = \frac{100 \text{ mol}}{\text{h}} \left| \frac{85.5 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \left| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right| = \boxed{2.38 \text{ kW}}$$

Observe que el término de cambio de presión en el primer paso ($\hat{V} \Delta P = -0.0782 \text{ kJ/mol}$) da cuenta de menos de 0.1% del cambio de entalpía del proceso completo. En general, despreciaremos los efectos de los cambios de presión sobre $\Delta\hat{H}$ a menos que ΔP sea del orden de 50 atm o más.

Cuando se lleva a cabo un cambio de fase en un sistema cerrado, es necesario evaluar $\Delta\hat{U} = \Delta\hat{H} - \Delta(P\hat{V})$ para el cambio de fase y sustituirlo en la ecuación de balance de energía. Para cambios de fases

como la fusión, que incluye sólo líquidos y sólidos, los cambios de $P\hat{V}$ por lo general son insignificantes en comparación con los cambios de \hat{H} , de modo que

$$\Delta\hat{U}_m \approx \Delta\hat{H}_m \quad (8.4-1)$$

En cuanto a la vaporización, $P\hat{V}$ para el vapor (que es igual a RT si se puede asumir comportamiento ideal del gas) casi siempre es varias órdenes de magnitud mayor que $P\hat{V}$ para el líquido, de modo que $\Delta(PV) \approx RT$ y

$$\Delta\hat{U}_v \approx \Delta\hat{H}_v - RT \quad (8.4-2)$$

AUTOEVALUACIÓN

- Si le dan un valor de calor de vaporización de 100°C y 1 atm, ¿confiaría en usarlo para estimar el cambio de entalpía para una vaporización a 100°C y 2 atm? ¿Y a 200°C y 1 atm?
- Las entalpías de un líquido puro y su vapor a 75°C y 1 atm son 100 J/mol y 1000 J/mol, en forma respectiva, ambas medidas en relación con el líquido a 0°C .
 - ¿Cuál es la entalpía de líquido a 0°C ?
 - ¿Cuál es el calor de vaporización a 75°C ?
 - Suponga que cuenta con datos de la capacidad calorífica del líquido y su vapor. ¿Qué trayectoria seguiría para calcular el cambio de entalpía asociado con 100 mol del vapor a 400°C que se enfrían y condensan para formar un líquido a 25°C ?
- El calor de fusión del cloruro de cinc a 556 K es $\Delta\hat{H}_m = 5500$ cal/mol, y el calor de vaporización de esta sustancia a 1000 K es $\Delta\hat{H}_v = 28,710$ cal/mol. Estime $\Delta\hat{U}_m(556 \text{ K})$ y $\Delta\hat{U}_v(1000 \text{ K})$ para el ZnCl_2 . [Digamos $R = 2$ cal/(mol·K).]

8.4b Estimación y correlación de calores latentes

Reid, Prausnitz y Poling (vea la nota de pie de página 4) revisan algunos procedimientos para estimar los calores latentes de vaporización, fusión y sublimación. A continuación se resumen varios de los métodos que da esta referencia.

Una fórmula sencilla para estimar el calor estándar de vaporización ($\Delta\hat{H}_v$ en el punto normal de ebullición) es la **regla de Trouton**:

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_v(\text{kJ/mol}) &\approx 0.088T_b(\text{K}) \quad (\text{líquidos no polares}) \\ &\approx 0.109T_b(\text{K}) \quad (\text{agua, alcoholes de bajo peso molecular}) \end{aligned} \quad (8.4-3)$$

donde T_b es el punto normal de ebullición del líquido. La regla de Trouton proporciona una estimación de $\Delta\hat{H}_v$ con 30% de exactitud. Otra fórmula que da una exactitud cercana a 2% es la **ecuación de Chen**:

$$\Delta\hat{H}_v(\text{kJ/mol}) = \frac{T_b[0.0331 (T_b/T_c) - 0.0327 + 0.0297 \log_{10} P_c]}{1.07 - (T_b/T_c)} \quad (8.4-4)$$

donde T_b y T_c son el punto normal de ebullición y la temperatura crítica en Kelvin, y P_c es la presión crítica en atmósferas.

Una fórmula para hacer una aproximación del calor estándar de fusión es

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_m(\text{kJ/mol}) &\approx 0.0092T_m(\text{K}) \quad (\text{elementos metálicos}) \\ &\approx 0.0025T_m(\text{K}) \quad (\text{compuestos inorgánicos}) \\ &\approx 0.050T_m(\text{K}) \quad (\text{compuestos orgánicos}) \end{aligned} \quad (8.4-5)$$

Los calores latentes de vaporización se pueden estimar a partir de datos de presión de vapor mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron, analizada en la sección 6.1b.

$$\ln p^* = -\frac{\Delta\hat{H}_v}{RT} + B \quad (8.4-6)$$

Cuando $\Delta\hat{H}_v$ es constante en el rango de temperaturas comprendido por los datos de presión de vapor, el calor latente de vaporización puede determinarse a partir de una gráfica de $\ln p^*$ contra $1/T$. (Vea el ejemplo 6.1-1.)

En muchos casos el calor latente de vaporización varía en forma considerable con la temperatura, invalidando la ecuación 8.4-6. Entonces es necesario usar la **ecuación de Clapeyron**, de la cual se deri-

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{R} \quad (8.4-7)$$

El calor de vaporización a una temperatura T puede estimarse a partir de los datos de presión de vapor graficando $\ln p^*$ contra $1/T$, determinando $[d(\ln p^*)/d(1/T)]$ a la temperatura de interés como la pendiente de la tangente a la curva, y despejando $\Delta \hat{H}_v$ de la ecuación 8.4-7. La pendiente puede determinarse en forma gráfica o por cualquiera de las diversas técnicas de diferenciación numérica descritas en los libros de análisis numérico.

En la sección 8.4a se presenta un procedimiento para calcular el calor latente de vaporización a una temperatura a partir de un valor conocido a cualquier otra temperatura. La técnica descrita es rigurosa, lleva tiempo y requiere datos de capacidad calorífica para la sustancia de interés, los cuales pueden no estar disponibles. Una aproximación útil para determinar $\Delta \hat{H}_v$ a T_2 a partir de un valor conocido a T_1 es la **correlación de Watson**:

$$\Delta \hat{H}_v(T_2) = \Delta \hat{H}_v(T_1) \left(\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^{0.38} \quad (8.4-8)$$

donde T_c es la temperatura crítica de la sustancia.

EJEMPLO 8.4-3

Estimación de un calor de vaporización

El punto normal de ebullición del metanol es 337.9 K, y la temperatura crítica de esta sustancia es 513.2 K. Estime el calor de vaporización del metanol a 200°C.

SOLUCIÓN

Primero utilizamos la regla de Trouton para estimar $\Delta \hat{H}_v$ en el punto normal de ebullición, y después la correlación de Watson para estimar $\Delta \hat{H}_v(473 \text{ K})$ a partir de $\Delta \hat{H}_v(337.9 \text{ K})$.

Regla de Trouton $\Delta \hat{H}_v(337.9 \text{ K}) = (0.109)(337.9) = 36.8 \text{ kJ/mol}$

(El valor medido es 35.3 kJ/mol. La ecuación de Chen da 37.2 kJ/mol, de modo que en este caso inusual la regla de Trouton proporciona la mejor estimación.)

Correlación de Watson

Usando el valor de $\Delta \hat{H}_v$, estimado por la regla de Trouton,

$$\Delta \hat{H}_v(473 \text{ K}) = 36.8 \left(\frac{513.2 - 473}{513.2 - 337.9} \right)^{0.38} = \boxed{21.0 \text{ kJ/mol}}$$

El valor medido es 19.8 kJ/mol.

¿Cómo estimaría $\Delta \hat{H}_v$ para un hidrocarburo puro en su punto normal de ebullición en cada una de las siguientes condiciones?

AUTOEVALUACIÓN

1. Sólo conoce el punto normal de ebullición.
2. Conoce nada más el punto normal de ebullición y las constantes críticas.
3. Tiene los datos de presión de vapor en un rango que abarca $p^* = 1 \text{ atm}$, y la gráfica semilogarítmica de p^* contra $1/T$ es una línea recta.
4. Repita el inciso 3, pero suponga que la gráfica es una curva.
5. Conoce $\Delta \hat{H}_v$ a una temperatura distinta de T_{peb} y desconoce las capacidades caloríficas de la sustancia en sus formas líquida y gaseosa.
6. Repita el inciso 5, pero suponga que tiene los datos de capacidad calorífica.

8.4c Balances de energía en procesos con cambios de fase

Al escribir un balance de energía para un proceso en el cual un componente existe en dos fases, debe elegir un estado de referencia para dicho componente, especificando la fase y la temperatura, y calcular la entalpía específica del componente en todas las corrientes de proceso en relación con este estado. Si

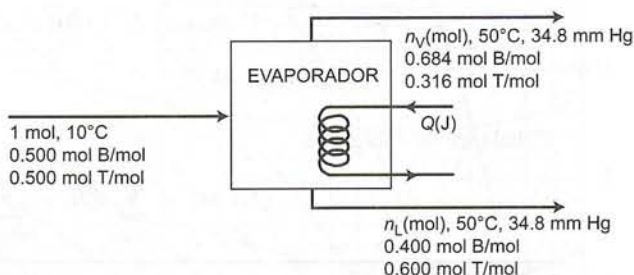
la sustancia es un líquido en su estado de referencia y un vapor en una corriente de proceso, se puede calcular \hat{H} como se describió en la sección 8.4a: es decir, llevar el líquido de la temperatura de referencia a un punto donde se conozca $\Delta\hat{H}_v$, vaporizarlo, llevar el vapor a la temperatura de la corriente de proceso y sumar los cambios individuales de entalpía de estos tres pasos.

EJEMPLO 8.4-4**Vaporización parcial de una mezcla**

Una mezcla líquida equimolar de benceno (B) y tolueno (T) a 10°C se alimenta en forma continua a un recipiente, en el cual la mezcla se calienta a 50°C . El producto líquido contiene 40.0 mol% de B y el producto en vapor contiene 68.4 mol% de B. ¿Cuánto calor debe transferirse a la mezcla por g-mol de alimentación?

SOLUCIÓN

Base: 1 mol de alimentación



Comenzamos por un análisis de los grados de libertad:

$$\begin{array}{rcl}
 & 3 \text{ variables desconocidas } (n_V, n_L, Q) & \\
 - & 2 \text{ balances de materia} & \\
 - & 1 \text{ balance de energía} & \\
 \hline
 = & 0 \text{ grados de libertad} &
 \end{array}$$

Podríamos contar cada entalpía específica para determinarla como variable desconocida, pero entonces también tendríamos que contar las ecuaciones para cada una de ellas en términos de capacidades caloríficas y calores latentes, dejando sin cambio el número de grados de libertad.

A continuación determinamos n_V y n_L a partir de los balances de materia, y después Q a partir de un balance de energía.

Balance total de masa:

$$1.00 \text{ mol} = n_V + n_L \quad \left. \vphantom{1.00 \text{ mol} = n_V + n_L} \right\} \Rightarrow n_V = 0.352 \text{ mol}$$

Balance del benceno:

$$0.500 \text{ mol} = 0.684 n_V + 0.400 n_L \quad \left. \vphantom{0.500 \text{ mol} = 0.684 n_V + 0.400 n_L} \right\} \Rightarrow n_L = 0.648 \text{ mol}$$

El balance de energía para este proceso tiene la forma $Q = \Delta H$. La siguiente es una tabla de entalpía para el proceso:

Referencias: B(1, 10°C , 1 atm), T(1, 10°C , 1 atm)

Sustancia	n_{entrada} mol	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
B(l)	0.500	0	0.259	\hat{H}_1
T(l)	0.500	0	0.389	\hat{H}_2
B(v)	—	—	0.241	\hat{H}_3
T(v)	—	—	0.111	\hat{H}_4

Los valores de n_{salida} se determinaron a partir de las fracciones molares conocidas de benceno y tolueno en las corrientes de salida y los valores calculados de n_V y n_L . Desconocemos la presión de la corriente de alimentación, y por tanto asumimos que ΔH para el cambio de 1 atm a $P_{\text{alimentación}}$ es despreciable, y como el proceso no se efectúa a una temperatura demasiado baja ni a presión muy alta, despreciamos los efectos

tos de la presión sobre la entalpía en el cálculo de \hat{H}_1 a \hat{H}_4 . Los datos de capacidad calorífica y calor latente necesarios para calcular las entalpías de salida se obtienen de las tablas B.1 y B.2.

A continuación se dan las fórmulas y valores de las entalpías específicas desconocidas. Convénzase de que las fórmulas representan $\Delta\hat{H}$ para las transiciones desde los estados de referencia a los del proceso.

$$\hat{H}_1 = \int_{10^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} dT = 5.332 \text{ kJ/mol}$$

$$\hat{H}_2 = \int_{10^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_7\text{H}_8(\text{l})} dT = 6.340 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_3 &= \int_{10^\circ\text{C}}^{80.1^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} dT + (\Delta\hat{H}_v)_{\text{C}_6\text{H}_6}(80.1^\circ\text{C}) + \int_{80.1^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{v})} dT \\ &= 37.52 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_4 &= \int_{10^\circ\text{C}}^{110.62^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_7\text{H}_8(\text{l})} dT + (\Delta\hat{H}_v)_{\text{C}_7\text{H}_8}(110.62^\circ\text{C}) + \int_{110.62^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{C}_7\text{H}_8(\text{v})} dT \\ &= 42.93 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

El balance de energía es

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i \hat{H}_i \Rightarrow \boxed{Q = 17.7 \text{ kJ}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Un gas emerge de una chimenea a 1200°C . En vez de liberarlo directo a la atmósfera se puede hacer pasar a través de uno o varios intercambiadores de calor, y usar las pérdidas caloríficas de diversas maneras. Proponga todas las aplicaciones que se le ocurran para el calor. (*Ejemplo:* durante el invierno, hacer pasar el calor por una serie de radiadores y obtener así calefacción gratuita.)

8.4d Diagramas psicrométricos

En un **diagrama psicrométrico** (o **diagrama de humedad**) se hacen gráficas cruzadas de diversas propiedades de una mezcla de gas-vapor, por lo cual constituye una recopilación concisa de gran cantidad de datos de propiedades físicas. El más común de estos diagramas —el del sistema aire-agua a 1 atm— se utiliza en forma extensa para analizar procesos de humidificación, secado y acondicionamiento de aire.

La figura 8.4-1 muestra un diagrama psicrométrico en unidades SI para el sistema aire-agua a 1 atm, y la figura 8.4-2 muestra un segundo diagrama en unidades del Sistema Americano de Ingeniería. Las pp. 12-4 a 12-7 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5) presentan diagramas que abarcan rangos de temperatura mucho más amplios.

Los siguientes párrafos definen y describen las diferentes propiedades del aire húmedo a 1 atm que aparecen en el diagrama psicrométrico. Una vez que se conocen dos valores cualesquiera de estas propiedades, se puede emplear el diagrama para determinar los valores de las demás. Emplearemos la abreviatura DA (*Dry Air*) para el aire seco.

- **Temperatura de bulbo seco, T** —la abscisa del diagrama—. Ésta es la temperatura del aire medida con un termómetro, termopar u otro instrumento convencional para medir la temperatura.
- **Humedad absoluta, h_a** [$\text{kg H}_2\text{O}(\text{v})/\text{kg DA}$] (llamado **contenido de humedad** en la figura 8.4-1) —es la ordenada del diagrama.

Esta relación puede calcularse con facilidad o convertirse en la fracción másica del agua. Si, por ejemplo, la humedad absoluta es $0.0150 \text{ kg H}_2\text{O}/\text{kg DA}$, entonces por cada kilogramo de aire seco hay 0.015 kg de vapor de agua, un total de 1.015 kg . La fracción másica del agua es $(0.0150 \text{ kg H}_2\text{O})/(1.015 \text{ kg de aire húmedo}) = 0.0148 \text{ kg H}_2\text{O}/\text{kg}$.

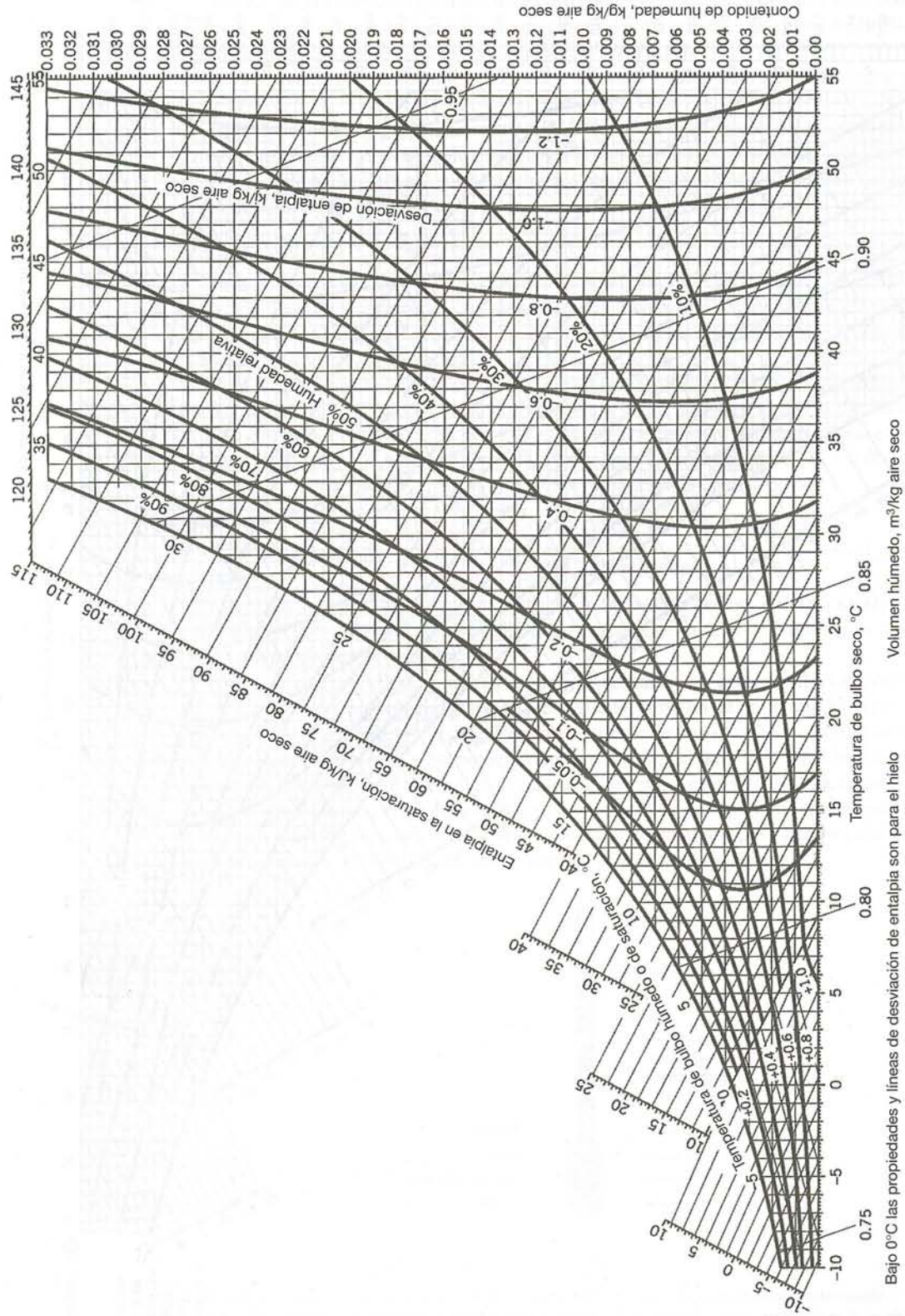


Figura 8.4-1 Diagrama psicrométrico — unidades SI. Estados de referencia: H_2O (L, 0°C , 1 atm), aire seco (0°C , 1 atm). (Reproducido con autorización de Carrier Corporation.)

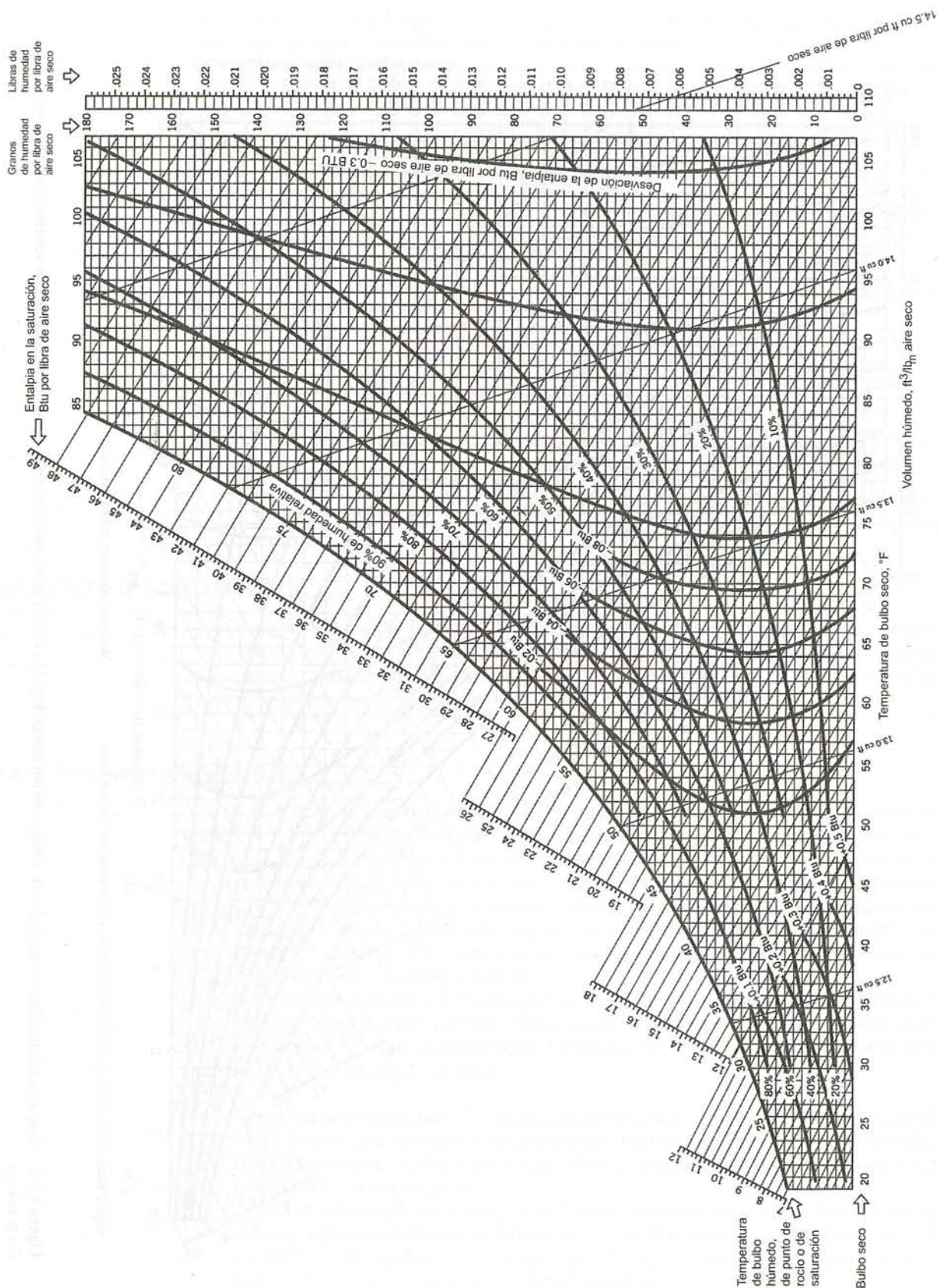


Figura 8.4-2 Diagrama psicrométrico – unidades del Sistema Americano de Ingeniería. Estados de referencia: H_2O (L, 32°F , 1 atm), aire seco (0°F , 1 atm). (Reimpreso con autorización de Carrier Corporation.)

- **Humedad relativa**, $h_r = [100 \times p_{H_2O}/p_{H_2O}^*(T)]$.

Las curvas del diagrama psicrométrico corresponden a valores específicos de h_r (100%, 90%, 80%, etcétera). La curva que forma el límite izquierdo del diagrama es la **curva de 100% de humedad relativa**, que también se conoce como **curva de saturación**.

- **Punto de rocío**, T_{pr} —temperatura a la cual se satura el aire húmedo cuando se enfría a presión constante.

El punto de rocío del aire húmedo puede determinarse con facilidad en un punto dado del diagrama psicrométrico. Por ejemplo, localice en la figura 8.4-1 el punto correspondiente al aire a 29°C y 20% de humedad relativa. Enfríar este aire a presión constante (= 1 atm) es lo mismo que desplazarse en dirección horizontal (a humedad absoluta constante) hacia la curva de saturación. T_{pr} es la temperatura en la intersección, o 4°C. (Verifique esto.)

- **Volumen húmedo**, \hat{V}_H (m^3/kg DA).

Es el volumen que ocupa 1 kg de aire seco más el vapor de agua que lo acompaña. Las líneas de volumen húmedo constante del diagrama psicrométrico tienen una pendiente pronunciada y con valor negativo. En la figura 8.4-1 se muestran las líneas de volumen húmedo que corresponden a 0.75, 0.80, 0.85 y 0.90 m^3/kg de aire seco.

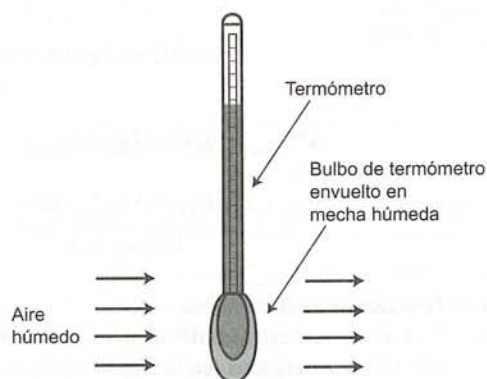
Para determinar el volumen de una masa dada de aire húmedo con el diagrama psicrométrico es necesario determinar primero la masa correspondiente de aire seco a partir de la humedad absoluta, y después multiplicar esta masa por \hat{V}_H . Suponga, por ejemplo, que desea conocer el volumen que ocupan 150 kg de aire húmedo a $T = 30^\circ C$ y $h_r = 30\%$. En la figura 8.4-1, $h_a = 0.0080$ kg $H_2O(v)/kg$ DA y $\hat{V}_H \approx 0.87$ m^3/kg DA. El volumen puede, entonces, calcularse como

$$V = \frac{150 \text{ kg aire húmedo}}{1.008 \text{ kg aire húmedo}} \times \frac{0.87 \text{ m}^3}{\text{kg DA}} = 129 \text{ m}^3$$

(En este cálculo, aplicamos el hecho de que si la humedad absoluta es 0.008 kg H_2O/kg DA, entonces 1 kg DA está acompañado por 0.008 kg de agua para un total de 1.008 kg de aire húmedo.)

- **Temperatura de bulbo húmedo**, T_{bh} .

Esta cantidad se define mejor en términos de la manera en que se mide. Un material poroso, como tela o algodón, se empapa en agua y se envuelve al bulbo de un termómetro con él para formar una *mecha*, y el termómetro se coloca en una corriente de aire que fluye como se ve en la figura que aparece a continuación.⁹ La evaporación del agua de la mecha al aire que fluye va acompañada de una transferencia de calor del bulbo, lo cual, a su vez, provoca el descenso de la temperatura del bulbo, y en consecuencia en la lectura del termómetro.¹⁰ A condición de que la mecha permanezca húmeda, la temperatura del bulbo caerá hasta un cierto valor y permanecerá ahí. La lectura final es la temperatura de bulbo húmedo del aire que pasa sobre la mecha.



⁹Como alternativa, el termómetro puede montarse en un *psicrómetro de cabestrillo* y girar en aire estacionario.

¹⁰Piense en lo que ocurre cuando sale de la regadera o de una piscina. El agua se evapora, la temperatura de su piel desciende y siente frío, aunque se haya sentido muy cómodo cuando estaba seco.

La temperatura de bulbo húmedo del aire húmedo depende tanto de la temperatura de bulbo seco como del contenido de humedad del aire. Si el aire está saturado (100% de humedad relativa), no se evapora agua de la mecha y las temperaturas de bulbo húmedo y de bulbo seco serán iguales. A medida que la humedad descende, es mayor la diferencia entre ambas temperaturas.

Las condiciones de aire húmedo que corresponden a una temperatura dada de bulbo húmedo caen sobre una línea recta del diagrama psicrométrico llamada **línea de temperatura de bulbo húmedo constante**. Las líneas de temperatura de bulbo húmedo constante para aire-agua a 1 atm aparecen en las figuras 8.4-1 y 8.4-2 como líneas con pendientes negativas que se extienden más allá de la curva de saturación y cuya pendiente es menos pronunciada que la de las líneas de volumen húmedo constante. El valor de T_{bh} correspondiente a una línea dada puede leerse en la intersección de la línea con la curva de saturación.

Por ejemplo, suponga que desea determinar la temperatura de bulbo húmedo del aire a 30°C (bulbo seco) con una humedad relativa de 30%. Localice el punto en la figura 8.4-1 en la intersección de la línea vertical que corresponde a $T = 30^\circ\text{C}$ y la curva correspondiente a $h_r = 30\%$. La línea diagonal que pasa por el punto es la línea de temperatura constante de bulbo húmedo para el aire en la condición dada. Siga la línea hacia arriba y a la izquierda hasta llegar a la curva de saturación. El valor de temperatura que leyó en la curva (o bajando en dirección vertical desde allí, sobre la abscisa) es la temperatura de bulbo húmedo del aire. Debe obtener un valor de 18°C. Esto significa que si envuelve el bulbo de un termómetro con una mecha húmeda y lo expone a una corriente de aire a $T = 30^\circ\text{C}$ y $h_r = 30\%$, la lectura del termómetro descenderá y se estabilizará al final a 18°C.

● **Entalpía específica del aire saturado**

La escala diagonal sobre la curva de saturación en el diagrama psicrométrico muestra la entalpía de una masa unitaria (1 kg o 1 lb_m) de aire seco más el vapor de agua que contiene en la saturación. Los estados de referencia son el agua líquida a 1 atm y 0°C (32°F) y aire seco a 1 atm y 0°C (figura 8.4-1) o 0°F (figura 8.4-2). Para determinar la entalpía a partir del diagrama, siga la línea de temperatura constante de bulbo húmedo desde la curva de saturación a la temperatura deseada hasta la escala de entalpía.

Por ejemplo, el aire saturado a 25°C y 1 atm —que tiene una humedad absoluta de $h_a = 0.0202$ kg H₂O/kg DA— tiene una entalpía específica de 76.5 kJ/kg DA. (Verifique estos valores de h_a y de \hat{H} en la figura 8.4-1.) La entalpía es la suma de los cambios de ésta para 1.00 kg de aire seco y 0.0202 kg de agua, partiendo de sus condiciones de referencia a 25°C. El cálculo que aparece abajo utiliza los datos de capacidad calorífica de la tabla B.2 para el aire y los de las tablas de vapor (tabla B.5) para el agua.

$$\begin{aligned}
 &1.00 \text{ kg DA}(0^\circ\text{C}) \rightarrow 1 \text{ kg DA}(25^\circ\text{C}) \\
 &\quad \Downarrow \\
 &\Delta H_{\text{aire}} = (1.00 \text{ kg DA}) \left(\frac{1 \text{ kmol}}{29.0 \text{ kg}} \right) \left[\int_0^{25} C_{p, \text{aire}}(T) dT \right] \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right) = 25.1 \text{ kJ} \\
 &0.0202 \text{ kg H}_2\text{O}(l, 0^\circ\text{C}) \rightarrow 0.0202 \text{ kg H}_2\text{O}(v, 25^\circ\text{C}) \\
 &\quad \Downarrow \\
 &\Delta H_{\text{agua}} = (0.0202 \text{ kg}) [\hat{H}_{\text{H}_2\text{O}(v, 25^\circ\text{C})} - \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}(l, 0^\circ\text{C})}] \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 51.4 \text{ kJ} \\
 &\hat{H} = \frac{(\Delta H_{\text{aire}} + \Delta H_{\text{agua}}) (\text{kJ})}{1.00 \text{ kg DA}} = \frac{(25.1 + 51.4) \text{ kJ}}{1.00 \text{ kg DA}} = 76.5 \text{ kJ/kg DA}
 \end{aligned}$$

● **Desviación de la entalpía**

Las curvas restantes del diagrama psicrométrico son casi verticales y convexas hacia la izquierda, con valores marcados (en la figura 8.4-1) de -0.05, -0.1, -0.2, etcétera. (Las unidades de estos números son kJ/kg DA.) Estas curvas se emplean para determinar la entalpía de aire húmedo que no está saturado. El procedimiento es el siguiente: (a) localizar el punto sobre el diagrama que corresponde al aire en la condición específica; (b) interpolar para estimar la desviación de la entalpía en este punto; (c) seguir la línea de temperatura constante de bulbo húmedo hasta la escala de entalpía por arriba de la curva de saturación, leer el valor en dicha escala y sumar la desviación de la entalpía a ella.

Por ejemplo, el aire a 35°C y 10% de humedad relativa tiene una desviación de entalpia aproximada de -0.52 kJ/kg DA. La entalpia específica del aire saturado a la misma temperatura de bulbo húmedo es 45.0 kJ/kg DA. (Verifique ambas cifras.) La entalpia específica del aire húmedo en la condición dada es, por tanto, $(45.0 - 0.52)$ kJ/kg DA = 44.5 kJ/kg DA.

La base para construir el diagrama psicrométrico es la regla de las fases de Gibbs (sección 6.3a), la cual señala que la especificación de cierto número de variables intensivas (temperatura, presión, volumen específico, entalpia específica, masa o fracción molar de los componentes, etcétera) del sistema fija de forma automática los valores de las variables intensivas restantes. El aire húmedo contiene una fase y dos componentes,¹¹ de modo que, por la ecuación 6.2-1, el número de grados de libertad es

$$F = 2 + 2 - 1 = 3$$

Por tanto, al especificar tres variables intensivas se fijan todas las demás propiedades del sistema. Si se fija la presión de este último a 1 atm, entonces las demás propiedades pueden graficarse en un diagrama bidimensional, como los de las figuras 8.4-1 y 8.4-2.

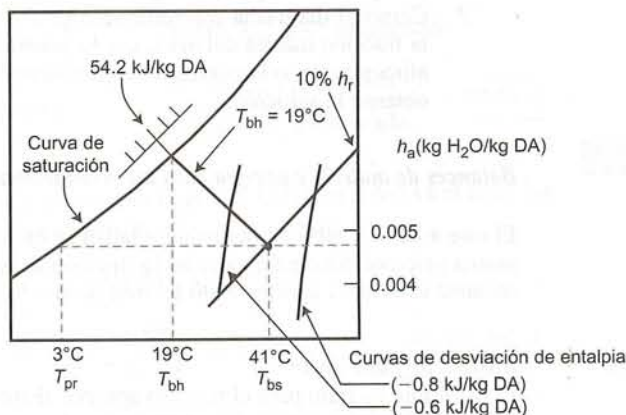
EJEMPLO 8.4-5

El diagrama psicrométrico

Emplee el diagrama psicrométrico para estimar (1) la humedad absoluta, la temperatura de bulbo húmedo, el volumen húmedo, el punto de rocío y la entalpia específica del aire húmedo a 41°C y 10% de humedad relativa, y (2) la cantidad de agua en 150 m³ de aire en estas condiciones.

SOLUCIÓN

El siguiente es un esquema del diagrama psicrométrico (figura 8.4-1), que muestra el estado determinado del aire:



1. Leyendo en el diagrama,

$$\begin{aligned} h_a &\approx 0.0048 \text{ kg H}_2\text{O/kg DA} \\ T_{bh} &= 19^\circ\text{C} \\ \hat{V}(\text{m}^3/\text{kg DA}) &\approx 0.895 \text{ (no se muestra la curva)} \end{aligned}$$

El punto de rocío es la temperatura a la cual el aire con el contenido de agua dado estaría saturado a la misma presión total (1 atm) y, por tanto, se localiza en la intersección de la línea horizontal de humedad absoluta constante ($h_a \approx 0.0048$) y la curva de saturación, o

$$T_{pr} = 3^\circ\text{C}$$

¹¹Como los componentes del aire seco no se condensan y están presentes en proporciones fijas, el aire seco puede considerarse como especie única (designada como DA) en los cálculos de humedad.

La entalpía específica del aire saturado a $T_{bh} = 19^\circ\text{C}$ es 54.2 kJ/kg DA . Como el punto que corresponde a 41°C y 10% de humedad relativa cae casi en la parte media entre las curvas de desviación de la entalpía correspondiente a -0.6 kJ/kg y -0.8 kJ/kg , \hat{H} se puede calcular como sigue

$$\hat{H} = (54.2 - 0.7) \text{ kJ/kg DA}$$



$$\hat{H} = 53.5 \text{ kJ/kg DA}$$

2. **Moles de aire húmedo.** En la figura 8.4-1 se ve que el volumen húmedo del aire es $0.897 \text{ m}^3/\text{kg DA}$. Por consiguiente, calculamos

$$\frac{150 \text{ m}^3}{0.897 \text{ m}^3} \times \frac{1.00 \text{ kg DA}}{1.00 \text{ kg DA}} \times \frac{0.0048 \text{ kg H}_2\text{O}}{1.00 \text{ kg DA}} = 0.803 \text{ kg H}_2\text{O}$$

El diagrama psicrométrico puede emplearse para simplificar la resolución de problemas de balance de materia y energía para sistemas de aire-agua a presión constante, sacrificando un poco la precisión. Considere lo siguiente:

1. El calentamiento o enfriamiento de aire húmedo a temperaturas mayores al punto de rocío corresponden al desplazamiento horizontal sobre el diagrama psicrométrico. La ordenada del diagrama es la proporción $\text{kg H}_2\text{O/kg}$ aire seco, la cual no cambia siempre y cuando no haya condensación.
2. Si el aire húmedo sobrecalentado se enfría a 1 atm, el sistema sigue una trayectoria horizontal hacia la izquierda del diagrama, hasta llegar a la curva de saturación (punto de rocío); a partir de aquí, la fase gaseosa sigue la curva de saturación.
3. Como el diagrama psicrométrico grafica la relación de masa $\text{kg H}_2\text{O/kg}$ aire seco en vez de la fracción másica del agua, por lo general es conveniente asumir una cantidad de aire seco en la alimentación o la corriente de producto como base de cálculo si el diagrama se va a usar para obtener la solución.

EJEMPLO 8.4-6

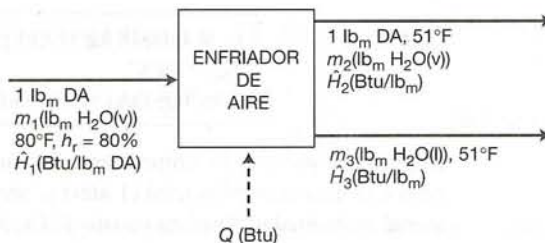
Balances de materia y energía para un acondicionador de aire

El aire a 80°F y 80% de humedad relativa se enfría a 51°F a presión constante de 1 atm. Utilice el diagrama psicrométrico para calcular la fracción de agua que se condensa y la velocidad a la cual debe eliminarse calor para aportar $1000 \text{ ft}^3/\text{min}$ de aire húmedo en las condiciones finales.

SOLUCIÓN

Base: 1 lb_m aire seco¹²

El diagrama de flujo para el proceso aparece abajo. La transferencia de calor (Q) hacia la unidad de proceso se indica por convención; pero como el aire se enfría, sabemos que Q será negativo.



Nota: Al marcar la corriente de gas de salida, escribimos el balance del aire seco de manera implícita.

¹²Al suponer esta base ignoramos, de manera temporal, la especificación de velocidad de flujo volumétrico en la salida. Después de balancear el proceso para la base supuesta, ajustaremos la escala a una velocidad de flujo de salida de $1000 \text{ ft}^3/\text{min}$.

Análisis de los grados de libertad

- 7 incógnitas ($m_1, m_2, m_3, \hat{H}_1, \hat{H}_2, \hat{H}_3, Q$)
- 1 balance de materia (el H_2O —el aire seco ya está balanceado en el diagrama)
 - 2 humedades absolutas del diagrama psicrométrico (para el aire de entrada y salida)
 - 2 entalpías del diagrama psicrométrico (para el aire de entrada y salida)
 - 1 entalpía del condensado (de la capacidad calorífica conocida del agua líquida)
 - 1 balance de energía
-
- = 0 grados de libertad

Punto 1

$$\left. \begin{array}{l} 80^\circ\text{F} \\ 80\% \text{ RH} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Figura 8.4-2}} \begin{array}{l} h_a = 0.018 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}/\text{lb}_m \text{ DA} \\ \hat{H}_1 = 38.8 \text{ Btu}/\text{lb}_m \text{ DA} \end{array}$$

$$m_1 = \frac{1.0 \text{ lb}_m \text{ DA}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \times \frac{0.018 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}}{\text{lb}_m \text{ DA}} = 0.018 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}$$

Punto 2

$$\left. \begin{array}{l} 51^\circ\text{F} \\ \text{Saturado} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Figura 8.4-2}} \begin{array}{l} h_a = 0.0079 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}/\text{lb}_m \text{ DA} \\ \hat{H}_2 = 20.9 \text{ Btu}/\text{lb}_m \text{ DA} \end{array}$$

$$m_2 = \frac{1.0 \text{ lb}_m \text{ DA}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \times \frac{0.0079 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}}{\text{lb}_m \text{ DA}} = 0.0079 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}$$

Balance de H_2O

$$m_1 = m_2 + m_3$$

$$\begin{array}{l} m_1 = 0.018 \text{ lb}_m \\ m_2 = 0.0079 \text{ lb}_m \end{array}$$

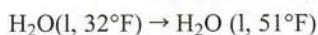
$$m_3 = 0.010 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O condensada}$$

Fracción de H_2O condensada

$$\frac{0.010 \text{ lb}_m \text{ condensada}}{0.018 \text{ lb}_m \text{ alimentado}} = \boxed{0.555}$$

Entalpía del condensado

Como la condición de referencia para el agua en la figura 8.4-2 es el agua líquida a 32°F , debemos emplear la misma condición para calcular \hat{H}_3 .



$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_3 = 1.0 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F}} (51^\circ\text{F} - 32^\circ\text{F}) = 19.0 \text{ Btu}/\text{lb}_m \text{ H}_2\text{O}$$

Balance de energía

El balance de energía del sistema abierto cuando W_s , ΔE_k y ΔE_p son iguales a cero es

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{salida}} m_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} m_i \hat{H}_i$$

(No hay puntos sobre las variables extensivas de esta ecuación porque la base de cálculo es una cantidad, no una velocidad de flujo.) A continuación se muestra la tabla de entalpías para el proceso. Como (1) las entalpías (\hat{H}_i) de las corrientes de aire húmedo se obtienen a partir del diagrama psicrométrico en Btu/lb_m de aire seco, y (2) las unidades de masa de m_i y \hat{H}_i deben cancelarse cuando ambas se multiplican en el balance de energía, los valores tabulados de m_i para estas corrientes deben estar en lb_m de aire seco.

Referencias: Aire seco (DA) (g, 0°F , 1 atm), H_2O (l, 32°F , 1 atm)

Sustancia	m_{entrada}	\hat{H}_{entrada}	m_{salida}	\hat{H}_{salida}
Aire húmedo	1.0 lb_m DA	38.8 Btu/lb_m DA	1.0 lb_m DA	20.9 Btu/lb_m DA
$\text{H}_2\text{O(l)}$	—	—	0.010 lb_m	19 Btu/lb_m

Por necesidad las referencias se eligieron como aquellas usadas para generar el diagrama psicrométrico. Sustituyendo los valores de la tabla en el balance de energía, se obtiene

$$Q = \Delta H = \frac{1.0 \text{ lb}_m \text{ DA}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \left| \frac{20.9 \text{ Btu}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \right| + \frac{0.010 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O(l)}}{\text{lb}_m \text{ H}_2\text{O}} \left| \frac{19 \text{ Btu}}{\text{lb}_m \text{ H}_2\text{O}} \right| - \frac{1.0 \text{ lb}_m \text{ DA}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \left| \frac{38.8 \text{ Btu}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \right|$$

$$= -17.7 \text{ Btu}$$

Para calcular el requerimiento de enfriamiento para 1000 ft³/min de aire suministrado, primero es necesario determinar el volumen de este último que corresponde a la base asumida y modificar la escala del valor calculado de Q , a partir de la relación (1000 ft³/min)/(V_{base}). Por el diagrama psicrométrico, para el aire húmedo saturado a 51°F

$$\hat{V}_H = 13.0 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \text{ DA}$$

$$\downarrow$$

$$V_{\text{base}} = \frac{1.0 \text{ lb}_m \text{ DA}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \left| \frac{13.0 \text{ ft}^3}{\text{lb}_m \text{ DA}} \right| = 13.0 \text{ ft}^3$$

$$\downarrow$$

$$\dot{Q} = \frac{-17.7 \text{ Btu}}{\text{lb}_m \text{ DA}} \left| \frac{1000 \text{ ft}^3/\text{min}}{13.0 \text{ ft}^3} \right| = \boxed{-1360 \text{ Btu/min}}$$

AUTOEVALUACIÓN El aire a 25°C y 1 atm tiene una humedad relativa de 20%. Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la humedad absoluta, la temperatura de bulbo húmedo, el punto de rocío, el volumen húmedo y la entalpía específica del aire.

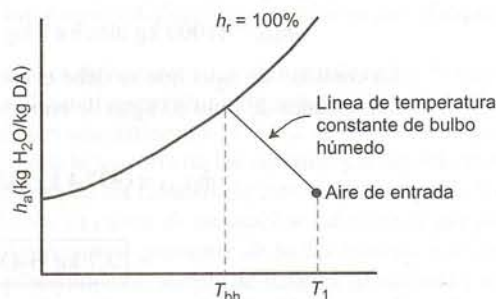
8.4e Enfriamiento adiabático

En el **enfriamiento adiabático** se pone en contacto un gas caliente con un líquido frío, haciendo que el gas se enfríe y parte del líquido se evapore. El calor se transfiere del gas al líquido, pero no entre el sistema gas-líquido y sus alrededores (por tanto, es un enfriamiento “adiabático”). A continuación se describen algunos procesos comunes de este tipo.

- **Enfriamiento y humidificación por aspersión.** Se efectúa una aspersión de agua líquida en una corriente de aire caliente relativamente seco. Parte del agua se evapora y disminuyen las temperaturas del aire y del líquido sin evaporar. Cuando el propósito es enfriar el agua o el aire, la operación se denomina *enfriamiento por aspersión*; si el objetivo es incrementar la humedad del aire, se trata de una *humidificación por aspersión*.¹³
- **Deshumidificación por aspersión.** El aire húmedo caliente se deshumidifica mediante la aspersión de agua fría en el mismo. Suponiendo que la temperatura del líquido sea lo bastante baja, el aire se enfriará por debajo de su punto de rocío, provocando que parte del vapor de agua del mismo se condense.
- **Secado.** Se hace pasar aire caliente sobre sólidos húmedos —por ejemplo, sobre una torta húmeda depositada en un filtro o en una centrífuga—. El agua se evapora dejando un producto sólido seco. El secado es el último paso en la producción de la mayoría de los polvos y productos cristalinos, incluyendo muchos fármacos y alimentos.
- **Secado por aspersión.** Una suspensión de pequeñas partículas sólidas en agua se asperja como brisa fina en una corriente de aire caliente. El aire se evapora, las partículas sólidas más grandes se precipitan del aire y se retiran por una banda transportadora, y las partículas finas en suspensión se separan del aire mediante un filtro de bolsa, o un separador de ciclón. La leche en polvo se produce de esta manera.

¹³ Asperjar agua en aire, en vez de sólo soplar aire sobre la superficie del agua, provee una proporción mayor de superficie de líquido respecto al volumen, aumentando en gran medida la velocidad de vaporización.

Escribir balances de materia y energía para una operación de enfriamiento adiabático es un procedimiento sencillo pero tedioso. Sin embargo, se puede demostrar que si se realizan ciertas suposiciones bien justificadas (las señalaremos más adelante), *el aire se enfría de manera adiabática mediante el contacto con agua líquida, se desplaza a lo largo de una línea de temperatura de bulbo húmedo constante en el diagrama psicrométrico, desde su condición inicial hasta la curva de humedad relativa de 100%*. El enfriamiento adicional del aire por debajo de su temperatura de saturación produce una condensación y, por consiguiente, una deshumidificación.

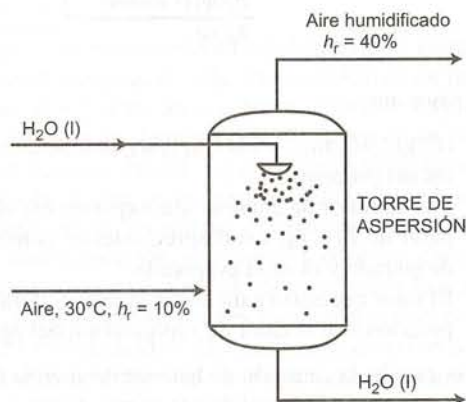


El resultado (nada obvio) nos permite realizar cálculos de enfriamiento adiabático con relativa facilidad empleando el diagrama psicrométrico. Primero localice el estado inicial del aire en el diagrama y después el estado final en la línea de temperatura de bulbo húmedo constante que pasa a través del estado inicial (o en la curva de humedad de 100%, si tiene lugar un enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación adiabática), y por último haga los cálculos de los balances de materia y energía necesarios. El ejemplo 8.4-7 ilustra un cálculo de este tipo para una operación de humidificación adiabática.

EJEMPLO 8.4-7

Humidificación adiabática

Una corriente de aire a 30°C y 10% de humedad relativa se humidifica en una torre de aspersión adiabática que funciona a $P \approx 1$ atm. El aire que emerge debe tener una humedad relativa de 40%.



1. Determine la humedad absoluta y la temperatura de saturación adiabática del aire de entrada.
2. Use el diagrama psicrométrico para calcular (i) la velocidad a la cual se debe agregar el agua para humidificar 1000 kg/h del aire de entrada, y (ii) la temperatura del aire de salida.

SOLUCIÓN

Suponemos que el calor necesario para aumentar la temperatura del líquido en la torre de aspersión es despreciable en comparación con el calor de vaporización del agua, de modo que el aire sigue una curva de saturación adiabática (línea de temperatura de bulbo húmedo constante) sobre el diagrama psicrométrico.

1. Aire a 30°C, 10% de humedad relativa



Figura 8.4-1

$$h_a = 0.0026 \text{ kg H}_2\text{O/kg DA}$$

$$T_{bh} = T_{ac} = 13.2^\circ\text{C}$$

2. El estado del aire de salida debe encontrarse sobre la línea $T_{bh} = 13.2^\circ\text{C}$. A partir de la intersección de esta línea con la curva para $h_r = 40\%$, se determina que la humedad del gas de salida es 0.0063 kg H₂O/kg DA. La velocidad de flujo del aire seco de entrada (y salida), \dot{m}_{DA} , es

$$\dot{m}_{DA} = (1000 \text{ kg aire/h})(1 \text{ kg DA}/1.0026 \text{ kg aire}) = 997.4 \text{ kg DA/h}$$

La cantidad de agua que se debe evaporar, \dot{m}_{H_2O} , puede calcularse como la diferencia entre las velocidades de flujo de agua de entrada y de salida en la corriente de aire.

$$\dot{m}_{H_2O} = (997.4 \text{ kg DA/h})(0.0063 - 0.0026) \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg DA}}$$

$$= \boxed{3.7 \text{ kg H}_2\text{O/h}}$$

De la figura 8.4-1 se ve que la temperatura del aire de salida es $\boxed{21.2^\circ\text{C}}$.

La justificación completa del procedimiento descrito arriba está fuera del alcance del presente libro,¹⁴ pero, por lo menos, podemos ofrecer una explicación parcial. A continuación se muestra el diagrama de flujo de una operación de enfriamiento adiabático. Se ponen en contacto una corriente de aire caliente y una corriente de agua líquida (enfriamiento o humidificación por aspersión), o un sólido húmedo (secado), o una suspensión sólida (secado por aspersión). El aire entra a T_1 y sale a T_3 , el agua y cualquier sólido entran a T_2 y salen a T_4 , el agua líquida que entra se evapora a velocidad de $\dot{m}_{we}(\text{kg/s})$.



Supongamos que:

1. $(C_p)_{\text{aire}}$, $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}$, y $(\Delta\hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}}$ son independientes de la temperatura a las condiciones prevalecientes del proceso.
2. Los cambios de entalpía que experimenta el agua líquida sin evaporar y el sólido (si lo hay) al pasar de T_2 a T_4 , son despreciables en comparación con los cambios que sufren el aire húmedo de entrada y el agua evaporada.
3. El calor necesario para elevar la temperatura del agua líquida de T_2 a T_3 es despreciable en comparación con el calor de vaporización del agua.

Si se escribe la ecuación de balance de energía ($\Delta\dot{H} = 0$) para este proceso y se hacen estas tres suposiciones, la ecuación simplificada se transforma en

$$\dot{m}_a(C_p)_{\text{aire}}(T_3 - T_1) + \dot{m}_{w1}(C_p)_{\text{H}_2\text{O(v)}}(T_3 - T_1) + \dot{m}_{we}(\Delta\hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\dot{m}_{we}}{\dot{m}_a} = \frac{1}{(\Delta\hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}}} \left[(C_p)_{\text{aire}} + \frac{\dot{m}_{w1}}{\dot{m}_a} (C_p)_{\text{H}_2\text{O(v)}} \right] (T_1 - T_3) \quad (8.4-9)$$

¹⁴Puede encontrar una en W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4a. ed., McGraw-Hill, Nueva York. cap. 23.

Ahora suponga que se especifican la temperatura T_1 y la humedad absoluta \dot{m}_{w1}/\dot{m}_a del aire de entrada, de modo que el estado del aire de entrada se fija en el diagrama psicrométrico. Si además se especifica la temperatura del aire de salida $T_3 (< T_1)$, entonces se puede calcular \dot{m}_{we}/\dot{m}_a a partir de la ecuación 8.4-9, y, a su vez, se puede emplear para calcular la humedad absoluta del aire de salida $(\dot{m}_{we} + \dot{m}_{w1})/\dot{m}_a$.

La temperatura de salida y la humedad determinadas de esta manera están representadas por un punto en el diagrama psicrométrico. Si se asume un valor más bajo de T_3 , se calculará una humedad de salida más alta y se obtendrá otro punto sobre el diagrama. El conjunto de estos puntos para T_1 y \dot{m}_{w1}/\dot{m}_a específicas define una curva en el diagrama, conocida como **curva de saturación adiabática**. *Si las tres suposiciones efectuadas son válidas, el estado final del aire sometido a humidificación adiabática debe encontrarse sobre la curva de saturación adiabática que atraviesa por el estado de entrada en el diagrama psicrométrico.*

Si la temperatura de salida T_3 es lo bastante baja, el aire sale saturado con agua. La temperatura que corresponde a esta condición se llama **temperatura de saturación adiabática** y se encuentra en la intersección de la curva de saturación adiabática con la curva de 100% de humedad relativa.

El diagrama psicrométrico para la mayoría de los sistemas gas-líquido mostraría una familia de curvas de saturación adiabática además de las familias de curvas de las figuras 8.4-1 y 8.4-2. Sin embargo, *para el sistema aire-agua a 1 atm, la curva de saturación adiabática que pasa a través de un estado dado coincide con la línea de temperatura constante de bulbo húmedo que pasa a través de dicho estado, de modo que $T_{as} = T_{bh}$.* El procedimiento simple de balance de materia y energía para el enfriamiento adiabático descrito en esta sección sólo es posible debido a esta coincidencia.

AUTOEVALUACIÓN

- ¿En qué condiciones la temperatura y la humedad de un gas sometido a enfriamiento adiabático siguen una curva única sobre un diagrama psicrométrico, sin importar la temperatura de entrada del líquido?
 - ¿Coincide esta curva con la línea de temperatura de bulbo húmedo constante si el gas es aire y el líquido es agua?
 - ¿Qué ocurre si son nitrógeno y acetona?
- Aire a 26°C con humedad relativa de 10% se somete a humidificación adiabática. Utilice la figura 8.4-1 para estimar la temperatura de saturación adiabática del aire. Si el aire de salida tiene una temperatura de bulbo seco de 14°C, determine su humedad absoluta, su humedad relativa y su entalpía específica.

8.5 MEZCLAS Y SOLUCIONES

Es posible que haya realizado un experimento en el laboratorio de química en el cual mezcló dos líquidos (p. ej., ácido sulfúrico concentrado y agua) o disolvió un sólido en un líquido (p. ej., hidróxido de sodio en agua) y observó que la mezcla o la solución se calentaron mucho. La pregunta es: ¿por qué?

Cuando se mezclan dos líquidos distintos o se disuelven en un líquido un gas o un sólido, se rompen los enlaces entre las moléculas vecinas —y quizá entre los átomos— de los materiales de alimentación, formándose nuevos enlaces con las moléculas o los iones vecinos en la solución producida. Si se requiere menos energía para romper los enlaces en el material de alimentación de la que se libera cuando se forman los enlaces con la solución, se produce una liberación neta de energía. A menos que esta energía se transfiera de la solución a los alrededores como calor, la temperatura de la solución aumentará, que es lo que ocurrió en los experimentos descritos en el primer párrafo.

Suponga que mezcla 1 mol de ácido sulfúrico líquido puro con agua a temperatura y presión específicas y después enfría la mezcla a presión constante hasta llevarla a la temperatura inicial. El balance de energía para este proceso a presión constante es

$$Q = \Delta H = H_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{ac}} - (H_{\text{H}_2\text{SO}_4(l)} + H_{\text{H}_2\text{O}})$$

donde ΔH —la diferencia entre la entalpía de la solución a temperatura y presión específicas, y la entalpía total del soluto y el solvente puros a las mismas T y P — es el *calor de solución* a esas temperatura y presión. Para la dilución de ácido sulfúrico, sabemos que $Q < 0$ (es necesario enfriar el recipiente para evitar que la temperatura de la solución aumente) y por tanto se deduce que ΔH —el calor de solución— es negativo para este proceso.

Una **mezcla ideal** es aquella para la cual el calor de mezcla o solución es despreciable, de modo que $H_{\text{mezcla}} \approx \sum n_i \Delta \hat{H}_i$, donde n_i es la cantidad de componente de la mezcla i y \hat{H}_i es la entalpía específica del componente puro a la temperatura y presión de la mezcla. Hasta el momento, hemos supuesto en este libro comportamiento ideal para todas las mezclas y soluciones. Esta suposición funciona bien para casi todas las mezclas de gases y de compuestos líquidos similares (p. ej., de parafinas o productos aromáticos), pero para otras mezclas y soluciones —como las acuosas de ácidos o bases fuertes o de ciertos gases (como el cloruro de hidrógeno) o sólidos (como el hidróxido de sodio)—, los calores de solución deben incluirse en los cálculos de balance de energía. Esta sección describe los procedimientos necesarios.

8.5a Calores de solución y de mezcla

El **calor de solución** $\Delta \hat{H}_s(T, r)$ se define como el cambio de entalpía en un proceso en el cual un mol de soluto (gas o sólido) se disuelve en r moles de un solvente líquido a temperatura constante T . A medida que r aumenta, $\Delta \hat{H}_s$ se aproxima a un valor limitante conocido como **calor de solución a dilución infinita**. El **calor de mezcla** tiene el mismo significado que el valor de solución cuando el proceso consiste en mezclar dos fluidos en lugar de disolver un gas o un sólido en un líquido.

Las pp. 2-201 a 2-204 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5) dan los calores de solución de diversas sustancias en agua, ya sea a 18°C o “temperatura ambiente”, que es, *grosso modo*, 25°C. **Precaución:** los valores que se dan en el *Manual de Perry* son los *negativos* de los calores de solución ($-\Delta \hat{H}_s$), aunque no se identifican como tales de manera explícita.

Como ilustración de la manera de emplear estos datos, suponga que se desea calcular ΔH para un proceso en el cual se disuelven 2 mol de cianuro de potasio (KCN) en 400 mol de agua a 18°C. Primeramente, calcule los moles de solvente por mol de soluto:

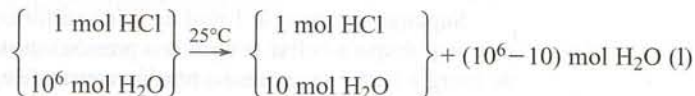
$$r = 400/2 = 200 \text{ mol H}_2\text{O/mol KCN}$$

El valor de $-\Delta \hat{H}_s(18^\circ\text{C}, r = 200)$ se incluye como -3.0 kcal/mol (lo cual significa por mol de KCN disuelto). Por tanto, el cambio total de entalpía es:

$$\Delta H = n \Delta \hat{H}_s = \frac{2.0 \text{ mol KCN}}{\quad} \left| \frac{3.0 \text{ kcal}}{\text{mol KCN}} \right| = +6.0 \text{ kcal}$$

La tabla B.11 da una lista de valores de los calores de solución a 25°C del HCl(g) y NaOH(s) en agua, y el calor de mezcla a 25°C del H₂SO₄(l) con agua. Los calores de solución del tipo de los que se mencionan en la tabla B.11 pueden emplearse para determinar de manera directa las entalpías específicas de soluciones a 25°C, en relación con el soluto y el solvente puros a esta temperatura. Otra elección común de condiciones de referencia, sin embargo, es la del solvente puro y una solución infinitamente diluida a 25°C.

Considere, por ejemplo, una solución de ácido clorhídrico para la cual $r = 10 \text{ mol H}_2\text{O/mol HCl}$. En la tabla B.11 se ve que la entalpía específica de esta solución en relación con el HCl(g) puro y H₂O(l) a 25°C es $\Delta \hat{H}_s(r = 10) = -69.49 \text{ kJ/mol HCl}$. Ahora bien, la entalpía de la solución en relación con el H₂O(l) y en una solución muy diluida de HCl (p. ej., $r = 10^6 \text{ mol H}_2\text{O/mol HCl}$) es el cambio de entalpía para el proceso isotérmico



Podemos evaluar este cambio de entalpía usando cualquier estado de referencia conveniente —en particular, tomando HCl(g) puro y H₂O(l) a 25°C como referencias—. En vista de esta última elección, \hat{H} para los $(10^6 - 10)$ moles de agua pura es igual a cero, y el cambio de entalpía para el proceso es, en consecuencia,

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} &= \Delta \hat{H}_s(r = 10) - \Delta \hat{H}_s(r = \infty) \\ &= (-69.49 + 75.14) \text{ kJ/mol HCl} = 5.65 \text{ kJ/mol HCl} \end{aligned}$$

En general, la entalpía de una solución que contiene r moles de H_2O /mol de soluto para los estados de referencia del soluto y del solvente puros a 25°C y 1 atm es

$$\hat{H} = \Delta \hat{H}_s(r) \quad (8.5-1)$$

y para los estados de referencia del solvente puro y la solución en dilución infinita a 25°C y 1 atm

$$\hat{H} = \Delta \hat{H}_s(r) - \Delta \hat{H}_s(\infty) \quad (8.5-2)$$

Observe de nuevo que estas entalpías se expresan por mol de *soluto*, no por mol de solución.

AUTOEVALUACIÓN El calor de solución de un soluto A en agua a 25°C es -40 kJ/mol A para $r = 10 \text{ mol H}_2\text{O/mol A}$ y -60 kJ/mol A para dilución infinita.

- ¿Cuál es la entalpía específica (kJ/mol A) de una solución acuosa de A para la cual $r = 10 \text{ mol H}_2\text{O/mol A}$ en relación con:
 - H_2O puro y A a 25°C ?
 - H_2O puro y una solución acuosa infinitamente diluida de A?
- Si 5 mol de A se disuelven en 50 mol de H_2O a 25°C , ¿cuánto calor se desprende o absorbe? (Diga qué sucede observando que $Q = \Delta H$ para este proceso.)
- ¿Cuánto calor se desprende o se absorbe si la solución preparada en el inciso 2 se vacía en un gran tanque de agua a 25°C ?

8.5b Balances para procesos de solución y mezcla

Al plantear un balance de energía para un proceso que incluya formar, concentrar o diluir una solución para la cual no se pueda despreciar el calor de solución o de mezcla, prepare una tabla de entalpías de entrada y salida considerando a la solución como sustancia única y a los componentes puros a 25°C como estados de referencia. Para calcular la entalpía de la solución a la temperatura $T \neq 25^\circ\text{C}$, calcule primero su entalpía a 25°C basándose en los datos de calor de solución tabulados, y después sume el cambio de entalpía para el calentamiento o enfriamiento de la solución de 25°C a T . El cambio de entalpía para este último paso debe calcularse a partir de las capacidades de calor de solución tabuladas, si están disponibles [es decir, si aparecen en las pp. 2-184 y 2-185 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5)]; de lo contrario, emplee la capacidad calorífica promedio determinada mediante la ecuación 8.3-13 para mezclas líquidas o la capacidad calorífica del solvente puro para soluciones diluidas.

EJEMPLO 8.5-1

Producción de ácido clorhídrico

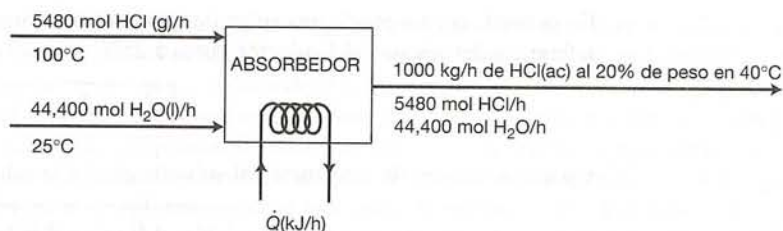
El ácido clorhídrico se produce absorbiendo HCl gaseoso (cloruro de hidrógeno) en agua. Calcule el calor que debe transferirse a o desde una unidad de absorción, si se alimentan a ella HCl(g) a 100°C y $\text{H}_2\text{O(l)}$ a 25°C para producir 1000 kg/h de HCl(ac) al 20.0% por peso en 40°C .

SOLUCIÓN

Es aconsejable determinar las cantidades molares o velocidades de flujo de los componentes de toda la alimentación y las soluciones producidas antes de dibujar y marcar el diagrama de flujo. En este caso,

1000 kg/h de HCl(ac) al 20.0% por peso

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{HCl}} &= \frac{1000 \text{ kg}}{\text{h}} \left| \frac{0.200 \text{ kg HCl}}{\text{kg}} \right| \frac{10^3 \text{ mol}}{36.5 \text{ kg HCl}} = 5480 \text{ mol HCl/h} \\ \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{1000 \text{ kg}}{\text{h}} \left| \frac{0.800 \text{ kg H}_2\text{O}}{\text{kg}} \right| \frac{10^3 \text{ mol}}{18.0 \text{ kg H}_2\text{O}} = 44,400 \text{ mol H}_2\text{O/h} \end{aligned}$$

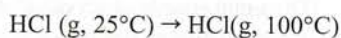


A continuación se muestra la tabla de entalpías para el proceso. Como siempre, se emplean los datos de propiedades físicas válidos a $P = 1$ atm y se desprecian los efectos sobre la entalpía de las diferencias de presión que puedan producirse durante el proceso. Observe que el valor de \dot{n} para la solución de producto es la velocidad de flujo molar del *soluto* (HCl) más que el de la solución, pues la entalpía se determinará en kJ/mol de soluto.

Referencias: HCl(g), H₂O(l) a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada}	\hat{H}_{entrada}	\dot{n}_{salida}	\hat{H}_{salida}
HCl(g)	5480 mol HCl	\hat{H}_1 (kJ/mol HCl)	—	—
H ₂ O(l)	44,400 mol H ₂ O	0	—	—
HCl(ac)	—	—	5480 mol HCl	\hat{H}_2 (kJ/mol HCl)

Calcule \hat{H}_1 y \hat{H}_2



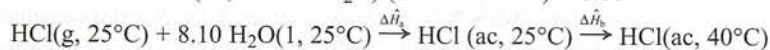
$$\hat{H}_1 = \Delta \hat{H} = \int_{25^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} C_p dT$$

\Downarrow C_p para HCl(g) se toma de la tabla B.2

$$\hat{H}_1 = 2.178 \text{ kJ/mol}$$

Para la solución producida,

$$r = (44,400 \text{ mol H}_2\text{O}) / (5480 \text{ mol HCl}) = 8.10$$



$$\Delta \hat{H}_a = \Delta \hat{H}_s(25^\circ\text{C}, r = 8.1) \xrightarrow{\text{tabla B.11}} -67.4 \text{ kJ/mol HCl}$$

Las capacidades caloríficas de las soluciones acuosas de ácido clorhídrico aparecen en la p. 2-184 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5) como función de la fracción molar de HCl en la solución, que en nuestro problema es

$$\frac{5480 \text{ mol HCl/h}}{(5480 + 44,400) \text{ mol/h}} = 0.110 \text{ mol HCl/mol}$$

$$C_p = \frac{0.73 \text{ kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \left| \frac{1000 \text{ kg solución}}{5480 \text{ mol HCl}} \right| \frac{4.184 \text{ kJ}}{\text{kcal}} = 0.557 \frac{\text{kJ}}{\text{mol HCl} \cdot ^\circ\text{C}}$$

$$\Delta \hat{H}_b = \int_{25^\circ\text{C}}^{40^\circ\text{C}} C_p dT = 8.36 \text{ kJ/mol HCl}$$

$$\hat{H}_2 = \Delta \hat{H}_a + \Delta \hat{H}_b = (-67.4 + 8.36) \text{ kJ/mol HCl} = -59.0 \text{ kJ/mol HCl}$$

Balance de energía

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

$$= (5480 \text{ mol HCl/h})(-59.0 \text{ kJ/mol HCl}) - (5480 \text{ mol HCl/h})(2.178 \text{ kJ/mol HCl})$$

$$= \boxed{-3.35 \times 10^5 \text{ kJ/h}}$$

Es necesario que se transfiera calor del absorbedor a razón de 335,000 kJ/h para evitar que la temperatura del producto aumente por arriba de 40°C.

8.5c Diagramas de entalpia-concentración: fase líquida única

Los cálculos de balance de energía para sistemas de fase líquida que incluyen mezclas pueden resultar tediosos cuando los calores de mezcla son significativos. Para sistemas binarios (de dos componentes), estos cálculos pueden simplificarse mediante un **diagrama de entalpia-concentración**, que grafican una entalpia específica contra la fracción molar (o porcentaje molar) o la fracción másica (o porcentaje en peso) de un componente. La figura 8.5-1 muestra el diagrama \hat{H} - x para soluciones acuosas de ácido sulfúrico a diversas temperaturas. Las condiciones de referencia para las entalpías graficadas son el H_2SO_4 líquido puro a 77°F y el agua líquida a 32°F.

Los puntos sobre las isoterms de la figura 8.5-1 se determinaron por el procedimiento descrito en la última sección. Supongamos, por ejemplo, que desea calcular la entalpia específica (Btu/lb_m) de una solución de ácido sulfúrico al 40% por peso a 120°F. Si conoce el calor de mezcla del ácido sulfúrico a 77°F, la trayectoria de proceso que seguiría sería llevar el agua líquida pura desde su temperatura de referencia de 32°F hasta 77°F (el ácido sulfúrico comienza en 77°F y en consecuencia no requiere de este paso), mezclar los dos líquidos a 77°F, llevar la solución producida a 120°F, y calcular y sumar los cambios de entalpia de cada paso.

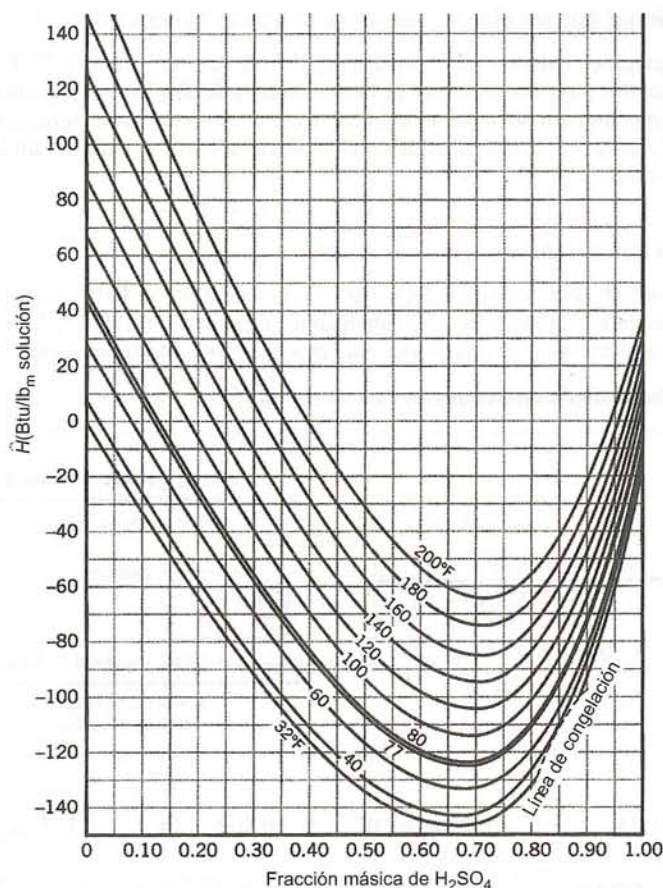


Figura 8.5-1 Diagrama de entalpia-concentración para H_2SO_4 - H_2O . (Reconstruido con datos de W. D. Ross, *Chem. Eng. Progr.*, 43:314.)

Base: 1 lb_m solución (\Rightarrow 0.40 lb_m H₂SO₄ = 4.08×10^{-3} lb-mol, 0.60 lb_m H₂O = 3.33×10^{-2} lb-mol)

- 0.60 lb_m H₂O(1, 32°F) \rightarrow 0.60 lb_m H₂O (1, 77°F)

$$\Delta H_1(\text{Btu}) = (0.60 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}) \left[\int_{32^\circ\text{F}}^{77^\circ\text{F}} (C_p)_{\text{H}_2\text{O}} dT \right] \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m} \right)$$

La capacidad calorífica aproximada del agua líquida es 1 Btu/(lb_m·°F).

- 0.40 lb_m H₂SO₄(77°F) + 0.60 lb_m H₂O (77°F) \rightarrow 1.0 lb_m H₂SO₄ solución (ac, 77°F)

$$\Delta H_2(\text{Btu}) = (0.40 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{SO}_4) \left[\Delta \hat{H}_s \left(77^\circ\text{F}, r = 8.2 \frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol H}_2\text{SO}_4} \right) \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \text{ H}_2\text{SO}_4} \right) \right]$$

El calor de mezcla se puede determinar mediante los datos de la tabla B.11 como -279 Btu/lb_m H₂SO₄.

- 1.0 lb_m H₂SO₄ solución (ac, 77°F) \rightarrow 1.0 lb_m H₂SO₄ solución (ac, 120°F)

$$\Delta H_3(\text{Btu}) = (1.0 \text{ lb}_m) \int_{77^\circ\text{F}}^{120^\circ\text{F}} (C_p)_{40\% \text{ H}_2\text{SO}_4 (\text{ac})} dT$$

La capacidad calorífica de la solución de ácido sulfúrico al 40% se acerca a 0.67 Btu/(lb_m·°F).¹⁵

- $\hat{H}(40\% \text{ H}_2\text{SO}_4, 120^\circ\text{F}) = \frac{(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) (\text{Btu})}{1.0 \text{ lb}_m \text{ solución}} \approx \boxed{-56 \text{ Btu/lb}_m}$

(Verifique que éste sea el valor que se muestra en la figura 8.5-1.)

Si se hubiera elegido cualquier otra temperatura de referencia distinta de 77°F para el ácido sulfúrico, se habría incluido otro paso en el cual se llevara al H₂SO₄ de T_{ref} hasta 77°F antes de mezclar.

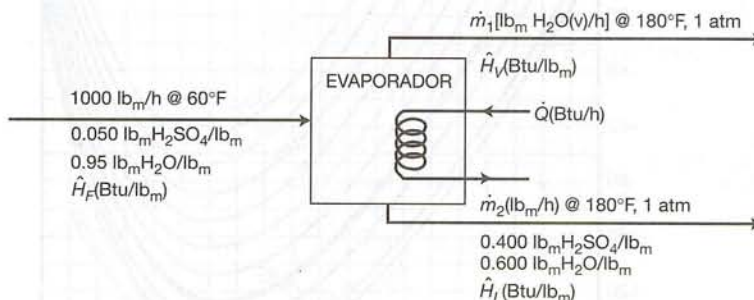
Una vez que alguien se ha tomado la molestia de preparar un diagrama de entalpía-concentración como el de la figura 8.5-1, los cálculos de balance de energía se simplifican bastante, como se muestra en el ejemplo 8.5-2.

EJEMPLO 8.5-2

Concentración de una solución acuosa de H₂SO₄

Una solución al 5.0% por peso de H₂SO₄ a 60°F se concentrará al 40.0% por peso evaporando el agua. La solución concentrada y el vapor de agua emergen del evaporador a 180°F y 1 atm. Calcule la velocidad a la cual se debe transferir calor al evaporador para procesar 1000 lb_m/h de la solución de alimentación.

Base: velocidad dada de alimentación de solución al 5%



Balance de H₂SO₄ $(0.050)(1000) \text{ lb}_m/\text{h} = 0.400 \dot{m}_2 \Rightarrow \dot{m}_2 = 125 \text{ lb}_m/\text{h}$

Balance total de masa $1000 \text{ lb}_m/\text{h} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \xrightarrow{\dot{m}_2 = 125 \text{ lb}_m/\text{h}} \dot{m}_1 = 875 \text{ lb}_m/\text{h}$

¹⁵R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, p. 2-184.

Estados de referencia para el balance de energía $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 32^\circ\text{F})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}, 77^\circ\text{F})$

De la figura 8.5-1:

$$\begin{aligned}\hat{H}_F &= 10 \text{ Btu/lb}_m \quad (5\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ a } 60^\circ\text{F}) \\ \hat{H}_L &= -17 \text{ Btu/lb}_m \quad (40\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ a } 180^\circ\text{F})\end{aligned}$$

La entalpía del vapor de agua a 180°F y 1 atm en relación con agua líquida a 32°F puede obtenerse de las tablas de vapor del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 5) como

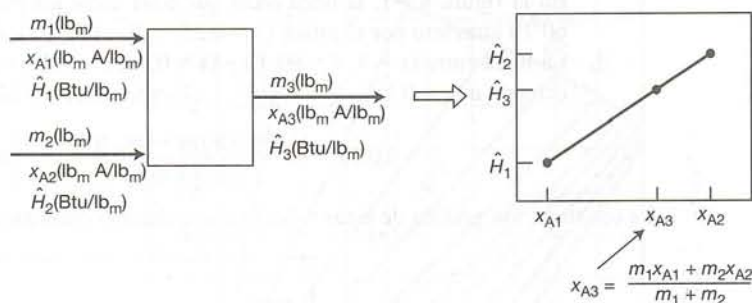
$$\hat{H}_v = 1138 \text{ Btu/lb}_m$$

Balance de energía

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \Delta \dot{H} = \dot{m}_1 \hat{H}_v + \dot{m}_2 \hat{H}_L - (1000 \text{ lb}_m/\text{h}) \hat{H}_F \\ &= [(875)(1138) + (125)(-17) - (1000)(10)] \text{ Btu/h} \\ &= \boxed{984,000 \text{ Btu/h}}\end{aligned}$$

Compare la facilidad de estos cálculos con los del ejemplo 8.5-1. Contar con el diagrama de entalpía-concentración elimina la necesidad de todos los pasos hipotéticos de calentamiento, enfriamiento y mezcla isotérmica que se requerirían en forma normal para evaluar el cambio total de entalpía del proceso.

Los procesos *adiabáticos de mezcla* son muy simples de analizar cuando se dispone de un diagrama \hat{H} - x . Supongamos que x_A es la fracción másica de A en una mezcla de dos especies, A y B, y que una masa m_1 de Solución 1 (x_{A1}, \hat{H}_1) se mezcla en forma adiabática con una masa m_2 de Solución 2 (x_{A2}, \hat{H}_2). Demostraremos que la condición de la mezcla producida (x_{A3}, \hat{H}_3) se encuentra sobre una línea recta sobre el diagrama \hat{H} - x entre los puntos que corresponden a las condiciones de la corriente de alimentación.



Para probar este resultado, se escribe el balance total de masa, un balance de materia para la especie A y un balance de energía ($\Delta H = 0$ para este proceso intermitente a presión constante):

Balance total de masa: $m_1 + m_2 = m_3$ (a)

Balance de A: $m_1 x_{A1} + m_2 x_{A2} = m_3 x_{A3}$ (b)

↓ Sustituyendo m_3 del inciso (a), y reordenando

$$m_1(x_{A3} - x_{A1}) = m_2(x_{A2} - x_{A3})$$
 (c)

Balance de energía: $\Delta H = m_3 \hat{H}_3 - m_1 \hat{H}_1 - m_2 \hat{H}_2 = 0$

↓ Sustituyendo m_3 del inciso (a), y reordenando

$$m_1(\hat{H}_3 - \hat{H}_1) = m_2(\hat{H}_2 - \hat{H}_3)$$
 (d)

Dividiendo (d) entre (c) se obtiene

$$\frac{\hat{H}_3 - \hat{H}_1}{x_{A3} - x_{A1}} = \frac{\hat{H}_2 - \hat{H}_3}{x_{A2} - x_{A3}}$$
 (e)

Como la pendiente del segmento de línea de (x_{A1}, \hat{H}_1) a (x_{A3}, \hat{H}_3) (el lado izquierdo de esta ecuación) es igual a la pendiente del segmento de (x_{A3}, \hat{H}_3) a (x_{A2}, \hat{H}_2) (el lado derecho) y los segmentos tienen un

punto en común, los tres puntos deben encontrarse sobre una línea recta. El valor de x_{A3} puede calcularse a partir de las ecuaciones (a) y (b):

$$x_{A3} = \frac{m_1 x_{A1} + m_2 x_{A2}}{m_1 + m_2} \quad (8.5-3)$$

Se deduce que si dos soluciones de alimentación, de masas y composiciones conocidas ($m_i, x_i, i = 1, 2$), se mezclan adiabáticamente y se cuenta con un diagrama \hat{H} - x , se puede (i) calcular x_3 para la mezcla producida a partir de la ecuación 8.5-3, (ii) dibujar una línea sobre el diagrama conectando los puntos correspondientes a las dos alimentaciones, y (iii) leer la entalpía y la temperatura de la mezcla producida partiendo del punto sobre la línea de conexión para el cual $x = x_3$.

EJEMPLO 8.5-3

Mezcla adiabática

Agua pura a 60°F se mezcla con 100 g de una solución acuosa de H_2SO_4 al 80% por peso, que también está a 60°F. El recipiente de mezcla está lo bastante aislado para considerarlo adiabático.

1. Si se mezclan 250 g de H_2O con el ácido, ¿cuál será la temperatura final de la solución?
2. ¿Qué temperatura máxima puede alcanzar la solución y cuánta agua se debe agregar para lograrla?

SOLUCIÓN

1. Por la ecuación 8.5-3, la fracción másica de H_2SO_4 en la solución de producto es

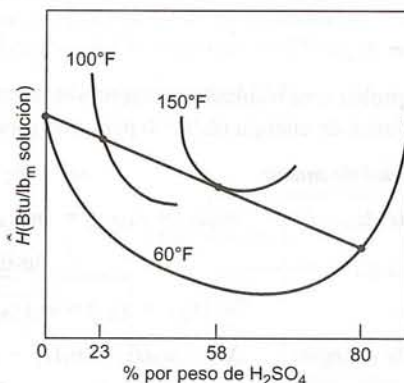
$$x_p = \frac{[(100)(0.80) + (250)(0)] \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{(100 + 250) \text{ g}} = 0.23 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{g}$$

En la figura 8.5-1, la línea recta que pasa entre los puntos ($x = 0, T = 60^\circ\text{F}$) y ($x = 0.80, T = 60^\circ\text{F}$) atraviesa por el punto ($x = 0.23, T \approx 100^\circ\text{F}$). (Verifique este resultado.)

2. La línea entre ($x = 0, T = 60^\circ\text{F}$) y ($x = 0.80, T = 60^\circ\text{F}$) atraviesa por un máximo de temperatura cercano a ($x \approx 0.58, T \approx 150^\circ\text{F}$). (Verifíquelo.) Por la ecuación 8.5-3,

$$0.58 = \frac{(100)(0.80) \text{ g} + (m_w)(0)}{100 \text{ g} + m_w} \Rightarrow m_w = 38 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

La construcción gráfica de estas soluciones se ilustra continuación:



AUTOEVALUACIÓN Utilice la figura 8.5-1 para responder a las siguientes preguntas.

1. ¿Cuál es la entalpía específica del H_2SO_4 al 80% por peso (ac, 110°F) en relación con H_2SO_4 puro a 77°F y agua pura a 32°F?
2. Las intersecciones de las isotermas del 100% por peso de la figura 8.5-1 son difíciles de leer. ¿Cuál isoterma debe tener una intersección a 0 Btu/lb_m? (Su respuesta debe ser una temperatura.)

3. Agua pura a 32°F se utiliza para diluir una solución de H_2SO_4 al 90% por peso (ac, 32°F). Estime la temperatura máxima que la solución de producto puede alcanzar y la concentración del ácido sulfúrico (% por peso) de esta solución.
4. Estime (a) la entalpía específica de una solución de H_2SO_4 al 30% por peso (ac, 77°F), y (b) la entalpía específica de una solución al 30% por peso que se obtiene por la mezcla adiabática de agua pura a 77°F con ácido sulfúrico puro a 77°F. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre estas dos entalpías?

8.5d Uso de los diagramas de entalpía-concentración para cálculos de equilibrio vapor-líquido

Los diagramas de entalpía-concentración son de particular utilidad para sistemas de dos componentes en los cuales las fases líquida y de vapor están en equilibrio. La regla de las fases de Gibbs (ecuación 6.2-1) especifica que tal sistema tiene $(2 + 2 - 2) = 2$ grados de libertad. Si, como antes, fijamos la presión del sistema especificando entonces sólo una variable intensiva adicional —la temperatura del sistema o la fracción másica o molar de cualquiera de los componentes en cualquiera de las fases—, se fijan los valores de todas las demás variables intensivas de ambas fases. La figura 8.5-2 muestra un diagrama \hat{H} - x para el sistema amoníaco-agua a 1 atm.

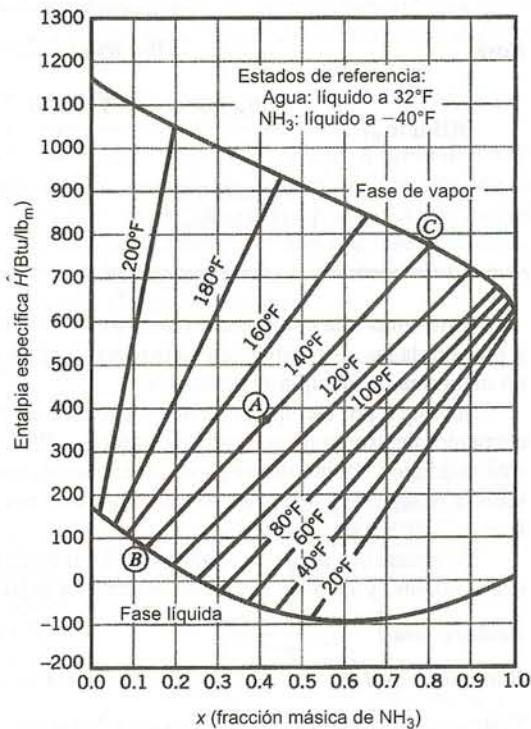


Figura 8.5-2 Diagrama de entalpía-concentración para el sistema amoníaco-agua a 1 atm. (De G. G. Brown y cols., *Unit Operations*, © 1950, figura 551. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons.)

En las dos curvas de esta figura aparecen las entalpías específicas de soluciones acuosas y de mezclas gaseosas de amoníaco y agua.

Supongamos que se especifica que la fracción másica de amoníaco en una solución líquida de NH_3 y H_2O a 1 atm es 0.25. Según la regla de las fases, la temperatura del sistema y la fracción másica de NH_3 en la fase de vapor se determinan de manera única por estas especificaciones. (*Verifíquelo.*) Por tanto, se puede dibujar una **línea de enlace** en el diagrama de entalpía-concentración partiendo de $x = 0.25$ sobre la curva de fase líquida hasta el punto correspondiente en la curva de fase vapor que está en $y = 0.95$, y la línea

de enlace puede marcarse con la temperatura correspondiente, 100°F. La figura 8.5-2 muestra varias líneas de enlace construidas de este modo; una vez dibujadas, dichas líneas pueden emplearse para determinar la composición en el equilibrio y la entalpía específica de cada fase a una temperatura específica.

EJEMPLO 8.5-4**Uso del diagrama de entalpía-concentración para un sistema de dos fases**

Una solución acuosa de amoníaco está en equilibrio con una fase de vapor en un sistema cerrado a 160°F y 1 atm. La fase líquida constituye 95% de la masa total del contenido del sistema. Use la figura 8.5-2 para determinar el porcentaje por peso de NH_3 en cada fase y la entalpía del sistema por masa unitaria del contenido del sistema.

SOLUCIÓN

Las fracciones de masa del amoníaco y las entalpías específicas de cada fase pueden leerse a partir de las intersecciones de la línea de enlace de 160°F con las curvas de equilibrio de vapor y líquido en la figura 8.5-2.

Fase líquida 8% NH_3 , 92% H_2O ; $\hat{H}_L = 110 \text{ Btu/lb}_m$

Fase de vapor 64% NH_3 , 36% H_2O ; $\hat{H}_V = 855 \text{ Btu/lb}_m$

Base 1 lb_m masa total \Rightarrow 0.95 lb_m líquido, 0.05 lb_m vapor

$$\begin{aligned} \hat{H}(\text{Btu/lb}_m) &= \frac{0.95 \text{ lb}_m \text{ líquido}}{\text{lb}_m} \left| \frac{110 \text{ Btu}}{\text{lb}_m} \right| + \frac{0.05 \text{ lb}_m \text{ vapor}}{\text{lb}_m} \left| \frac{855 \text{ Btu}}{\text{lb}_m} \right| \\ &= \boxed{147 \text{ Btu/lb}_m} \end{aligned}$$

Si se conoce la composición total de un sistema de dos fases y dos componentes a una temperatura y presión dadas, es posible determinar con facilidad la fracción líquida o de vapor del sistema mediante un diagrama de entalpía-concentración.

Suponga, por ejemplo, que una mezcla de amoníaco y agua que contiene 40% de NH_3 por masa, se encuentra dentro de un recipiente cerrado a 140°F y 1 atm. El punto *A* de la figura 8.5-2 corresponde a esta condición. Como dicho punto se encuentra entre las curvas de equilibrio de vapor y de líquido, la mezcla se separa en dos fases cuyas composiciones pueden encontrarse en los extremos de la línea de enlace de 140°F (puntos *B* y *C*).

En general, si F , L y V son la masa total de la mezcla y las masas de la fase líquida y de vapor, respectivamente, y x_F , x_L y x_V son las fracciones másicas correspondientes de NH_3 , se tiene que

Balance total: (8.5-4)

$$F = L + V$$

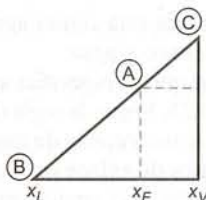
Balance de NH_3 : (8.5-5)

$$x_F F = x_L L + x_V V$$

Sustituyendo la expresión de la ecuación 8.5-4 para F en la ecuación 8.5-5 y reordenando el resultado se obtiene

$$\frac{L}{V} = \frac{x_V - x_F}{x_F - x_L} \quad (8.5-6)$$

La línea de enlace en cuestión tiene la siguiente apariencia:



Basándose en las propiedades de los triángulos semejantes, el lado derecho de la ecuación 8.5-6 es igual a la proporción de las distancias AC/AB . De este modo, hemos probado la siguiente regla general: si A , B y C son puntos sobre una línea de enlace que corresponden a la mezcla total, las fases líquida y de vapor, respectivamente, y si F , L y V son las masas correspondientes, entonces la relación de masa de líquido respecto a la masa de vapor es

$$\frac{L}{V} = \frac{x_V - x_F}{x_F - x_L} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \quad (8.5-7)$$

Ésta es la *regla de la palanca*. Asimismo, no es difícil probar que las fracciones másicas de las fases líquida y de vapor son

$$\frac{L}{F} = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L} = \frac{\overline{AC}}{\overline{BC}} \quad (8.5-8)$$

$$\frac{V}{F} = \frac{x_F - x_L}{x_V - x_L} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} \quad (8.5-9)$$

Una vez que localice la mezcla total sobre el diagrama, partiendo de un conjunto específico de condiciones de alimentación, le será fácil determinar las composiciones, entalpías y proporciones relativas de cada fase, cuyo cálculo le tomaría mucho más tiempo si no contara con el diagrama.

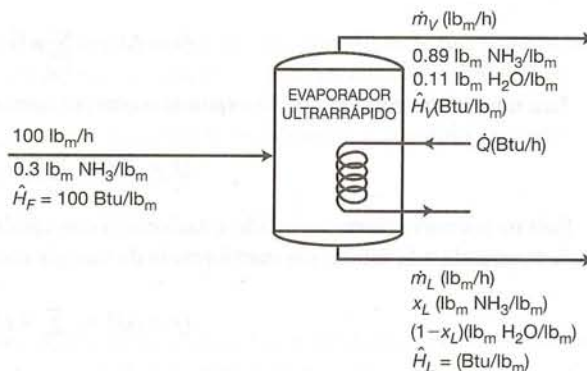
EJEMPLO 8.5-5

Vaporización instantánea en el equilibrio

Una solución de NH_3 al 30% por peso a 100 psia se alimenta a razón de 100 lb_m/h a un tanque en el cual la presión es 1 atm. La entalpía de la solución de alimentación en relación con las condiciones de referencia empleadas para construir la figura 8.5-2 es 100 Btu/lb_m. La composición del vapor debe ser 89% por peso de NH_3 . Determine la temperatura de la corriente que sale del tanque, la fracción másica de NH_3 en el producto líquido, las velocidades de flujo de las corrientes de producto líquido y de vapor, y la velocidad a la cual se debe transferir calor al vaporizador.

SOLUCIÓN

Base: 100 lb_m/h de alimentación



De la figura 8.5-2,

$$x_V = 0.89 \text{ lb}_m \text{ NH}_3/\text{lb}_m$$

$$T = 120^\circ\text{F}$$

$$x_L = 0.185 \text{ lb}_m \text{ NH}_3/\text{lb}_m$$

$$\hat{H}_V = 728 \text{ Btu/lb}_m$$

$$\hat{H}_L = 45 \text{ Btu/lb}_m$$

De la ecuación 8.5-8

$$\frac{\dot{m}_L}{100 \text{ lb}_m/\text{h}} = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L}$$



$$\dot{m}_L = (100 \text{ lb}_m/\text{h}) \frac{0.89 - 0.30}{0.89 - 0.185} = \boxed{84 \text{ lb}_m/\text{h de producto líquido}}$$

$$\dot{m}_V = (100 - 84) \text{ lb}_m/\text{h} = \boxed{16 \text{ lb}_m/\text{h de producto en vapor}}$$

Balance de energía $\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{m}_V \hat{H}_V + \dot{m}_L \hat{H}_L - 100 \hat{H}_F$

$$= [(16)(728) + (84)(45) - (100)(100)] \text{ Btu/h} = \boxed{5400 \text{ Btu/h}}$$

AUTOEVALUACIÓN Utilice la figura 8.5-2 para realizar los siguientes cálculos.

1. Estime (a) la temperatura a la cual la fracción másica de NH_3 en la fase de vapor de un sistema bifásico es igual a 0.85, y (b) la fracción másica correspondiente de NH_3 en la fase líquida.
2. ¿Cuál es el calor de vaporización del NH_3 en su punto de ebullición normal?
3. Si una mezcla de NH_3 – H_2O cuya composición total es 50% de NH_3 –50% de H_2O se encuentra en equilibrio a 120°F , ¿qué fracción de la mezcla es vapor?

8.6 RESUMEN

El balance integral de energía (la primera ley de la termodinámica) para un sistema cerrado a volumen constante donde no se producen cambios de energía cinética o potencial ($\Delta E_k = 0$, $\Delta E_p = 0$) ni se transfiere energía como trabajo ($W = 0$) hacia adentro o hacia fuera del sistema, es

$$Q = \Delta U = \sum_{\text{final}} n_i \hat{U}_i - \sum_{\text{inicial}} n_i \hat{U}_i$$

Para un sistema cerrado que se expande o contrae contra una presión externa constante, el balance es

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{final}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{inicial}} n_i \hat{H}_i$$

Para un sistema abierto en estado estacionario con cambios de energía cinética y potencial despreciables de la entrada a la salida, sin transferencia de energía como trabajo de flecha, el balance es

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

En estas ecuaciones, n es la cantidad (masa o moles) de una especie en uno de los estados inicial o final del proceso, \dot{n} es la velocidad de flujo (máscico o molar) de una especie en una corriente continua que entra o sale del proceso, y \hat{U} y \hat{H} son, cada una, la energía interna específica y la entalpía específica de una especie en un estado de proceso en relación con un estado de referencia específico para la misma especie.

Este capítulo presenta fórmulas y métodos para evaluar \hat{U} y \hat{H} (y, por tanto, ΔU , ΔH y $\Delta \dot{H}$) cuando no se tienen a la mano tablas de energías internas y entalpías. El siguiente es el proceso general:

1. Elija un estado de referencia (fase, temperatura y presión) para cada especie que participa en el proceso.
2. Elija una trayectoria desde el estado de referencia hasta cada estado inicial o final del proceso (o entrada y salida) para cada especie, y evalúe \hat{U}_i (o \hat{H}_i) como $\Delta \hat{U}$ (o $\Delta \hat{H}$) para la transición desde el estado de referencia hasta el de proceso.

3. Una vez que determine de este modo todos los valores \hat{U}_i (o todos los de \hat{H}_i), y todos los valores n_i (o los de \dot{n}_i) a partir de balances de materia, densidades o ecuaciones de estado, y relaciones de equilibrio de fase, calcule ΔU , ΔH o $\Delta \hat{H}$ y sustituya el resultado en el balance de energía para determinar la variable desconocida (que por lo general es el calor, Q , o la velocidad de transferencia de calor, \dot{Q}).

Los siguientes son aspectos relacionados con la instrumentación de este procedimiento para diversos tipos de procesos.

- Los cálculos de balance de energía para un sistema (una unidad de proceso o una combinación de unidades) se organizan de manera conveniente construyendo una *tabla de energía interna de entrada-salida* (o *tabla de entalpías*). La tabla presenta n (o \dot{n}) y \hat{U} (o \hat{H}) para cada especie en cada estado (fase, temperatura, presión) en que dicha especie se encuentra en las corrientes de proceso. Una vez que se determinan todos estos valores de las variables y se insertan en la tabla, la evaluación subsecuente de ΔU , ΔH o $\Delta \hat{H}$ es directa.
- El hecho de que la energía interna y la entalpía sean *propiedades de estado* significa que se puede elegir cualquier trayectoria conveniente de proceso desde el estado de referencia hasta el de proceso, incluso si el proceso real se lleva a cabo por una trayectoria distinta. Por lo regular, debe elegir una trayectoria que le permita emplear las capacidades caloríficas, temperaturas de transición de fase y los calores latentes tabulados en alguna referencia disponible (como este libro).
- *Cambios de presión a temperatura constante*. Para especies sometidas a un cambio isotérmico de presión, ΔP ,

$\Delta \hat{U} \approx 0$ para sólidos, líquidos y gases casi ideales. Para gases ideales, $\Delta \hat{U} = 0$.

$\Delta \hat{H} \approx \hat{V} \Delta P$ para sólidos y líquidos, donde \hat{V} es (probablemente constante) el volumen específico del sólido o del líquido.

$\Delta \hat{H} \approx 0$ para gases casi ideales o cambios de presión moderados pequeños (del orden de algunas atmósferas). Para gases ideales, $\Delta \hat{H} = 0$.

Si los gases están en condiciones donde se alejan mucho de la idealidad o si se someten a cambios de presión grandes, debe usar tablas de propiedades termodinámicas (como las de vapor para el agua) o correlaciones termodinámicas que están fuera del alcance del presente libro para determinar $\Delta \hat{U}$ o $\Delta \hat{H}$.

- *Cambios de temperatura*. La energía interna específica de una especie aumenta al incrementarse la temperatura. Si una especie se calienta a volumen constante y se grafica \hat{U} contra T , la pendiente de la curva resultante es la *capacidad calorífica a volumen constante* de dicha especie, $C_v(T)$, o $C_v = (\partial \hat{U} / \partial T)_{\hat{V} \text{ constante}}$. Cuando una especie experimenta un cambio de temperatura de T_1 a T_2 sin cambio de fase,

$$\Delta \hat{U} \approx \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$$

Esta ecuación es

- (a) exacta para un gas ideal, aunque \hat{V} cambie durante el proceso de calentamiento o enfriamiento. (Para un gas ideal, \hat{U} no depende de \hat{V} .)
- (b) una buena aproximación para un sólido o un líquido.
- (c) válida para un gas no ideal sólo si \hat{V} es constante.

- La entalpía específica de una especie ($\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$) también aumenta al elevarse la temperatura. Si una especie se calienta a presión constante y se grafica \hat{H} contra T , la pendiente de la curva resultante es la *capacidad calorífica a presión constante de la especie*, $C_p(T)$, o $C_p = (\partial \hat{H} / \partial T)_{P \text{ constante}}$. Se deduce que si un gas sufre un cambio de temperatura de T_1 a T_2 , con o sin un cambio concurrente de presión,

$$\Delta \hat{H} \approx \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Esta ecuación es

- (a) exacta para un gas ideal, aunque P cambie durante el proceso de calentamiento o enfriamiento. (Para un gas ideal, \hat{H} no depende de P .)
- (b) válida para un gas no ideal sólo si P es constante.

Si un líquido o un sólido sufre un cambio de temperatura de T_1 a T_2 y un cambio de presión simultáneo, ΔP , entonces

$$\Delta \hat{H} \approx \hat{V} \Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

- La tabla B.2 da una lista de los coeficientes de expresiones polinomiales para $C_p(T)$ [kJ/(mol·°C)] a $P = 1$ atm. Estas expresiones deben ser exactas para sólidos, líquidos y gases ideales a cualquier presión y para gases no ideales sólo a 1 atm.
- Para determinar una expresión o valor de $C_p(T)$ a partir de una expresión conocida o valor de $C_p(T)$, use nada más una de las siguientes relaciones:

Líquidos y sólidos:

$$C_v \approx C_p$$

Gases ideales:

$$C_v = C_p - R$$

donde R es la constante de los gases. Como la unidad de grados en el denominador de la capacidad calorífica es un intervalo de temperatura, R se puede restar en forma directa de las expresiones para C_p en la tabla B.2.

- La capacidad calorífica de un sólido o un líquido se puede estimar en ausencia de datos tabulados mediante la *regla de Kopp* (sección 8.3c).
- Si sólo se dispone de valores tabulados de C_p o C_v a temperaturas discretas, será necesario evaluar las integrales de las expresiones para $\Delta \hat{U}$ y $\Delta \hat{H}$ mediante una *integración numérica*, empleando fórmulas como las que se dan en el Apéndice A.3.
- **Cambios de fase a temperatura y presión constantes.** Los *calores latentes* son cambios de la entalpía específica asociados con cambios de fase a T y P constantes. Por ejemplo, el *calor latente de fusión* (o de manera más común, *calor de fusión*), $\Delta \hat{H}_m(T, P)$, es el cambio de entalpía para el proceso en el cual un sólido a temperatura T y presión P se transforma en líquido a las mismas temperatura y presión, y el *calor de vaporización*, $\Delta \hat{H}_v(T, P)$, es $\Delta \hat{H}$ para el proceso en el cual un líquido a T y P se transforma en vapor a las mismas T y P .
- La tabla B.1 da una lista de los *calores estándar de fusión y de vaporización* para diversas especies, o $\Delta \hat{H}_m$ y $\Delta \hat{H}_v$ a las temperaturas de fusión y ebullición normales ($P = 1$ atm), que también aparecen en la tabla B.1. Cuando no se dispone de datos de calor latente para una especie, es posible estimar $\Delta \hat{H}_m$ y $\Delta \hat{H}_v$ mediante las fórmulas dadas en la sección 8.4b.
- Puede aplicar las fórmulas dadas antes para determinar la entalpía específica de cualquier especie en un estado en relación con dicha especie en cualquier otro estado. Por ejemplo, si desea calcular \hat{H} para vapor de benceno a 300°C y 15 atm en relación con el benceno sólido en un estado de referencia de -20°C y 1 atm, realizaría los siguientes pasos:

1. Calentar el sólido desde la temperatura de referencia (-20°C) hasta su punto normal de fusión T_{pf} que, según la tabla B.1, es 5.53°C.

$$\Delta \hat{H}_1 = \int_{0^\circ\text{C}}^{5.53^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{sólido}} dT$$

La tabla B.2 no menciona el valor $(C_p)_{\text{sólido}}$, así que debe buscarlo en otra parte o estimarlo mediante la regla de Kopp. Esta última da una aproximación burda, pero en este caso es muy razonable aplicarla, considerando lo poco que este paso contribuirá al cambio total de la entalpía.

2. Fundir el sólido a T_{pf} . $\Delta \hat{H}_2 = \Delta \hat{H}_m(5.53^\circ\text{C})$ que, según la tabla B.1, es 9.837 kJ/mol.
3. Calentar el sólido de T_{pf} hasta su punto de ebullición normal, T_{peb} , que según la tabla B.1 es 80.10°C.

$$\Delta \hat{H}_3 = \int_{5.53^\circ\text{C}}^{80.1^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{líquido}} dT$$

La tabla B.2 da una fórmula polinomial para $(C_p)_{\text{líquido}}$. Como es aplicable a T expresado en unidades Kelvin, las unidades de la integral deben cambiarse a sus equivalentes en Kelvin.

4. Vaporizar el líquido a $T_{\text{peb}} \cdot \Delta \hat{H}_4 = \Delta \hat{H}_v(80.1^\circ\text{C})$ que, según la tabla B.1, es 30.765 kJ/mol.
5. Calentar el vapor de T_{peb} a 300°C .

$$\Delta \hat{H}_5 = \int_{80.1^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{vapor}} dT$$

En la tabla B.2 se da una fórmula para $(C_p)_{\text{vapor}}$.

6. Llevar el vapor de 1 atm a 15 atm a 300°C ; $\Delta \hat{H}_6 \approx 0$ siempre y cuando el vapor se comporte como gas ideal, lo cual debe suceder a esta temperatura tan alta.
 7. Para calcular la entalpía específica deseada, se suman los cambios de entalpía para cada uno de los pasos anteriores.
- El *diagrama psicrométrico* (o *de humedad*) contiene valores de numerosas variables de proceso para sistemas de aire-vapor de agua a 1 atm. Los valores que aparecen en el diagrama incluyen la *temperatura de bulbo seco* (la temperatura que se mide mediante los instrumentos comunes para determinar temperatura), el *contenido de humedad* o la *humedad absoluta* (relación de masa del vapor de agua respecto del aire seco), la *humedad relativa*, el *volumen húmedo* (volumen por masa de aire seco), la *temperatura de bulbo húmedo* (lectura de temperatura en un termómetro cuyo bulbo está envuelto con una mecha saturada con agua e inmerso en una corriente de aire húmedo) y la *entalpía por masa de aire seco*. Si conoce los valores de dos variables cualesquiera de éstas para el aire húmedo a presión de 1 atm o cercana a ella, puede emplear el diagrama para determinar los valores de las otras cuatro, lo cual simplifica de manera considerable los cálculos de balance de materia y energía.
 - En las operaciones de *enfriamiento adiabático*, una corriente de gas tibio se pone en contacto con una corriente de líquido frío, lo cual enfría al gas y parte del líquido se evapora. Si (a) el gas es aire seco o húmedo, el líquido es agua y el proceso se lleva a cabo a una presión cercana a 1 atm, (b) el proceso es adiabático, (c) las capacidades caloríficas del agua líquida, el vapor de agua y el aire pueden considerarse constantes en el rango de temperatura del proceso, y (d) los cambios de entalpía asociados con los cambios de temperatura de líquido pueden despreciarse, entonces el estado final del aire se encontrará sobre la misma línea de temperatura de bulbo húmedo que el estado del aire de entrada sobre el diagrama psicrométrico.
 - El cambio de entalpía conocido como *calor de mezcla* o *calor de solución* se asocia con la mezcla de ciertos líquidos (como ácidos y agua) y la solución de algunos gases o sólidos en un solvente líquido a una temperatura y presión dadas. Una solución *ideal* es aquella para la cual el calor de mezcla o solución es despreciable, de modo que la entalpía de la solución es la suma de las entalpías de los componentes puros de ésta a las mismas temperatura y presión. Todas las mezclas de gases son ideales, igual que las mezclas de compuestos líquidos de estructuras similares (como benceno, tolueno y xileno). La tabla B.11 da los calores de mezcla a 25°C y 1 atm para soluciones de ácido sulfúrico acuoso y los calores de solución a las mismas temperatura y presión para soluciones acuosas de HCl(g) (ácido clorhídrico) y NaOH(s) (sosa cáustica).
 - Para realizar los cálculos de balance de energía en procesos que incluyan soluciones no ideales, tome como referencia los componentes puros a 25°C . Para determinar la entalpía específica de una solución de alimentación o de producto, búsquela en un diagrama de *entalpía-concentración*, si dispone de él (p. ej., la figura 8.5-1 para soluciones de ácido sulfúrico, o la figura 8.5-2 para soluciones de amoníaco acuoso). De otra forma, prepare la solución a 25°C [$\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_s(25^\circ\text{C})$] y caliéntela o enfríela hacia el estado en que se encuentra en el proceso ($\Delta \hat{H} = \int_{25^\circ\text{C}}^T C_p dT$). Para efectuar este último paso, busque los datos de capacidad calorífica para la solución o (para soluciones diluidas) suponga que la capacidad calorífica es la del solvente puro.

PROBLEMAS

- 8.1. La energía interna específica del vapor de formaldehído (HCHO) a 1 atm y temperaturas moderadas, está dada por la fórmula

$$\hat{U}(\text{J/mol}) = 25.96T + 0.021347^2$$

donde T se da en $^\circ\text{C}$.

- (a) Calcule las energías internas específicas del vapor de formaldehído a 0°C y 100°C . ¿Qué temperatura de referencia se empleó para generar la expresión dada para \hat{U} ?

- (b) El valor de \hat{U} calculado a 100°C no es el valor verdadero para la energía interna específica del vapor de formaldehído en esta condición. ¿Por qué no? (*Sugerencia:* consulte la sección 7.5a.) Describa en pocas palabras el significado físico de la cantidad calculada.
- (c) Use la ecuación de balance de energía para un sistema cerrado para calcular el calor (J) necesario para aumentar la temperatura de 3.0 mol de HCHO a volumen constante desde 0°C hasta 100°C. Señale todas las suposiciones que hizo.
- (d) Basándose en la definición de capacidad calorífica a volumen constante, derive una fórmula para $C_v(T)$ [J/mol·°C]. Después, utilice esta fórmula y la ecuación 8.3-6 para calcular el calor (J) que se requiere para elevar la temperatura de 3.0 mol de HCHO(v) a volumen constante, de 0°C a 100°C. [Debe obtener el mismo resultado que en el inciso (c).]

8.2. La capacidad calorífica a presión constante del cianuro de hidrógeno está dada por la expresión

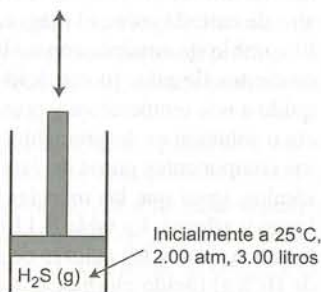
$$C_p[\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})] = 35.3 + 0.0291T(^{\circ}\text{C})$$

- (a) Escriba una expresión para la capacidad calorífica a volumen constante del HCN, suponiendo que se comporta como gas ideal.
- (b) Calcule $\Delta\hat{H}$ (J/mol) para el proceso a presión constante
 $\text{HCN}(\text{v}, 25^\circ\text{C}, 0.80 \text{ atm}) \rightarrow \text{HCN}(\text{v}, 100^\circ\text{C}, 0.80 \text{ atm})$
- (c) Calcule $\Delta\hat{U}$ (J/mol) para el proceso a volumen constante
 $\text{HCN}(\text{v}, 25^\circ\text{C}, 50 \text{ m}^3/\text{kmol}) \rightarrow \text{HCN}(\text{v}, 100^\circ\text{C}, 50 \text{ m}^3/\text{kmol})$
- (d) Si el proceso del inciso (b) se llevara a cabo de manera tal que tanto la presión inicial como la final fueran de 0.80 atm, aunque ésta variara durante el calentamiento, el valor de $\Delta\hat{H}$ seguiría siendo el que calculó suponiendo presión constante. ¿Por qué?

8.3. La capacidad calorífica a volumen constante del disulfuro de hidrógeno a presiones bajas es

$$C_v[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})] = 0.0252 + 1.547 \times 10^{-5}T - 3.012 \times 10^{-9}T^2$$

donde T se da en °C. Una cantidad de H_2S se mantiene en un cilindro con un pistón a temperatura inicial de 25°C, a presión de 2.00 atm y volumen de 3.00 litros.



- (a) Calcule el calor (kJ) necesario para aumentar la temperatura del gas de 25°C a 1000°C si el calentamiento se realiza a volumen constante (es decir, si el pistón no se mueve) reteniendo, en forma sucesiva, uno, dos y los tres términos de la fórmula de capacidad calorífica. (Vea el ejemplo 8.3-1). Determine los porcentajes de error en Q que resultan por retener sólo uno y dos términos de la fórmula de capacidad calorífica, suponiendo que la expresión completa da un resultado correcto.
 - (b) Para un sistema cerrado a presión constante con cambios insignificantes de energías cinética y potencial, la ecuación de balance de energía es $Q = \Delta H$. Utilice la ecuación 8.3-12 para determinar una expresión para la capacidad calorífica a presión constante (C_p) para el H_2S , suponiendo comportamiento de gas ideal. Después utilícela para calcular el calor (J) necesario para aumentar la temperatura del gas desde 25°C hasta 1000°C a presión constante. ¿Qué haría el pistón durante este proceso?
 - (c) ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores de Q calculados en los incisos (a) y (b)?
- 8.4. Use los datos de la tabla B.2 para calcular lo siguiente:
- (a) La capacidad calorífica (C_p) del benceno líquido a 40°C.
 - (b) La capacidad calorífica a presión constante del vapor de benceno a 40°C.

- (c) La capacidad calorífica a presión constante del carbón sólido a 40°C.
 (d) $\Delta\hat{H}$ (kJ/mol) para vapor de benceno que pasa de 40°C a 300°C.
 (e) $\Delta\hat{H}$ (kJ/mol) para carbón sólido que pasa de 40°C a 300°C.
- 8.5. Estime la entalpía específica del vapor (kJ/kg) a 350°C y 100 bar en relación con vapor a 100°C y 1 atm empleando:
 (a) Las tablas de vapor.
 (b) La tabla B.2 y suponiendo comportamiento ideal del gas.
 ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores de \hat{H} calculada por ambos métodos?
- 8.6. Calcule $\Delta\hat{H}$ para cada uno de los procesos siguientes. En cada caso, escriba de nuevo su resultado como la entalpía específica en relación a un estado de referencia. [La solución —que debe verificar— y el replanteamiento para el inciso (a) se dan como ilustración.] Suponga que las presiones del proceso son lo bastante bajas para considerar que \hat{H} es independiente de la presión, de modo que pueden usarse las fórmulas de la tabla B.2 (que se aplican de manera estricta a 1 atm).
 (a) $\text{CH}_3\text{COCH}_3(1, 15^\circ\text{C}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3(1, 55^\circ\text{C})$.

Solución: $\Delta\hat{H} = 5.180 \text{ kJ/mol}$

La entalpía específica de la acetona líquida a 55°C en relación con la acetona líquida a 15°C es 5.180 kJ/mol.

- (b) $n\text{-C}_6\text{H}_{14}(1, 25^\circ\text{C}) \rightarrow n\text{-C}_6\text{H}_{14}(1, 80^\circ\text{C})$.
 (c) $n\text{-C}_6\text{H}_{14}(v, 500^\circ\text{C}) \rightarrow n\text{-C}_6\text{H}_{14}(v, 0^\circ\text{C})$. (Explique lo que ocurre con la entalpía específica del vapor de hexano a 500°C en relación con el vapor de hexano a 0°C y la entalpía específica del vapor de hexano a 0°C en relación con el vapor de hexano a 500°C.)

- 8.7. Las siguientes son dos fórmulas para la capacidad calorífica del CO:

$$C_p[\text{cal}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] = 6.890 + 0.001436T(^{\circ}\text{C})$$

$$C_p[\text{Btu}/(\text{lb}\cdot\text{mol}\cdot^\circ\text{F})] = 6.864 + 0.0007978T(^{\circ}\text{F})$$

Comenzando por la primera fórmula, derive la segunda. (Recuerde la sección 2.5, y tenga presente que la unidad de temperatura en el denominador de C_p se refiere a un intervalo de temperaturas.)

- 8.8. La tabla B.2 da los valores de capacidad calorífica del etanol líquido a dos temperaturas. Utilice los valores tabulados para derivar una expresión lineal para $C_p(T)$; después use la expresión derivada y los datos de la tabla B.1 para calcular la velocidad de transferencia de calor (kW) que se requiere para llevar una corriente de etanol líquido que fluye a 55.0 L/s de 20°C hasta el punto de ebullición a 1 atm.
- 8.9. Cloro gaseoso a 100°C y 1 atm se calienta hasta 200°C.
 (a) Calcule la alimentación de calor (kW) necesaria para calentar una corriente del gas que fluye a 5.0 kmol/s a presión constante.
 (b) Calcule la alimentación de calor (kJ) requerida para aumentar la temperatura de 5.0 kmol de cloro en un recipiente rígido cerrado de 100°C y 1 atm a 200°C. (Sugerencia: evalúe $\Delta\hat{U}$ en forma directa a partir del resultado del primer cálculo, de modo que no tenga que hacer otra integración.)
 ¿Cuál es la importancia física de la diferencia numérica entre los valores calculados en los incisos (a) y (b)?
 (c) Para lograr el calentamiento del inciso (b), ¿tendría que proporcionar al recipiente una cantidad de calor mayor que la calculada? ¿Por qué?
- 8.10. El calor necesario para elevar la temperatura de m (kg) de un líquido de T_1 a T_2 a presión constante es

$$Q = \Delta H = m \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (1)$$

En los cursos de física de preparatoria y de los primeros años de universidad, esta fórmula se da por lo general como

$$Q = mC_p \Delta T = mC_p(T_2 - T_1) \quad (2)$$

- (a) ¿Qué suposición sobre C_p es necesaria para pasar de la ecuación 1 a la 2?
 (b) La capacidad calorífica (C_p) del n -hexano líquido se mide en un **calorímetro de bomba**. Un pequeño matraz de reacción (la bomba) se coloca en un recipiente bien aislado que contiene 2.00 L de $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ líquido a $T = 300 \text{ K}$. Una reacción de combustión que se sabe libera 16.73 kJ de calor se lleva a cabo en la bomba, se mide el aumento subsecuente de temperatura del sistema y se determina que es 3.10 K. En un experimento aparte, se determina que se requieren 6.14 kJ de calor para elevar 3.10 K la temperatura de todo el contenido del sistema con excepción del hexano. Emplee estos datos para estimar $C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ para n -hexano líquido a $T \approx 300 \text{ K}$, suponiendo que se cumple la condición necesaria para que la ecuación 2 sea válida. Compare su resultado con un valor tabulado.

8.11. Las capacidades caloríficas de una sustancia se definieron como

$$C_v = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P$$

Utilice la relación de definición entre \hat{H} y \hat{U} y el hecho de que \hat{H} y \hat{U} para los gases ideales sólo son función de la temperatura para probar que $C_p = C_v + R$ para un gas ideal.

8.12. Ralph Rackstraw, su vecino, le dio una sorpresa a su esposa en enero instalando un *jacuzzi* en su patio trasero, mientras ella estaba de viaje de negocios. Desde luego que la sorprendió, pero, en lugar de considerarlo agradable, se sintió horrorizada. “¿Te has vuelto loco, Ralph?” farfulló. “Costará una fortuna mantener caliente esta tina”. “No seas tonta, Josefina”, respondió él. “Sólo costará algunos centavos diarios, aun en lo peor del invierno”. “No te creo, ¿y desde cuándo eres experto en esto?”. “Te garantizo que costará muy poco, y tampoco veo que tengas tu certificado de doctorado colgado en la pared de la cocina”. Discutieron por un rato y después, recordando que usted es ingeniero químico, decidieron consultarlo. Usted les hizo algunas preguntas, efectuó diversas observaciones, convirtió todo a unidades métricas y llegó a los siguientes datos, todos correspondientes a una temperatura promedio a la intemperie cercana a 5°C.

- El *jacuzzi* contiene 1230 litros de agua.
- Rackstraw por lo general mantiene la temperatura del mismo a 29°C y la eleva a 40°C cuando planea usarlo, la mantiene a 40°C durante una hora y después la regresa a 29°C, cuando termina de usarlo.
- Durante el calentamiento, el agua requiere de casi tres horas para que su temperatura aumente de 29°C a 40°C. Cuando se deja de aplicar calor, el agua tarda ocho horas en regresar a 29°C.
- La electricidad cuesta 10 centavos por kilowatt-hora.

Considerando que la capacidad calorífica del contenido del *jacuzzi* es la del agua líquida pura, y despreciando la evaporación, responda lo siguiente:

- (a) ¿Cuál es la velocidad promedio de pérdida de calor (kW) del agua de la tina hacia el aire exterior? (*Sugerencia:* considere el periodo durante el cual la temperatura del agua desciende de 40°C a 29°C.)
- (b) ¿A qué velocidad promedio (kW) aporta energía al agua el calentador del *jacuzzi* durante el calentamiento? ¿Qué cantidad total de electricidad (kW·h) debe suministrar el calentador en este periodo? [Considere el resultado del inciso (a) al hacer los cálculos.]
- (c) (Estas respuestas deben poner fin a la discusión.) Considere que un día el *jacuzzi* se emplea una vez. Utilice los resultados de los incisos (a) y (b) para estimar el costo (dólares) de calentar el agua de 29°C a 40°C y el costo (dólares) de mantenerla a temperatura constante. (No hay costo para el periodo en el cual T desciende.) ¿Cuál será el costo diario en total de utilizar el *jacuzzi*? Suponga que la velocidad de pérdida de calor es independiente de la temperatura del agua.
- (d) La tapa de la tina es aislante y se retira cuando dicha tina está en uso. Explique cómo podría afectar esto a su estimación del costo del inciso (c).

8.13. Utilice las entalpías específicas de las tablas B.8 y B.9 y calcule $\Delta \hat{H}$ para los siguientes procesos, todos ellos a baja presión:

- | | |
|--|--|
| (a) $N_2(25^\circ C) \rightarrow N_2(700^\circ C)$ | (c) $CO_2(300^\circ C) \rightarrow CO_2(1250^\circ C)$ |
| (b) $H_2(800^\circ F) \rightarrow H_2(77^\circ F)$ | (d) $O_2(970^\circ F) \rightarrow O_2(0^\circ F)$ |

8.14. Estime la velocidad de enfriamiento (kW) necesaria para llevar 300 kg/min de monóxido de carbono de 450°C a 50°C, realizando los cálculos (a) empleando la tabla B.2 y (b) con la tabla B.8. Considerando que el segundo cálculo es mucho más sencillo, ¿por qué en ocasiones es necesario emplear las fórmulas polinomiales de la tabla B.2 en lugar de las entalpías tabuladas para calcular los cambios de entalpía?

8.15. Una corriente de vapor de agua que fluye a razón de 250 mol/h se lleva desde 600°C y 10 bar hasta 100°C y 1 atm.

- (a) Estime la velocidad de enfriamiento necesaria (kW) de tres maneras: (i) mediante las tablas de vapor, (ii) empleando los datos de capacidad calorífica de la tabla B.2, y (iii) empleando los datos de entalpía específica de la tabla B.8.
- (b) ¿Cuál de las respuestas del inciso (a) es más exacta y por qué?
- (c) ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores calculados por los métodos (i) y (ii)?

- 8.16. Una corriente de aire a 77°F y 1.2 atm absolutas fluye a razón de 200 ft³/h por conductos que atraviesan el interior de un gran motor industrial. El aire emerge a 500°F. Utilice los datos tabulados de entalpía específica para calcular la velocidad a la cual el aire retira el calor generado por el motor. ¿Qué suposición realizó sobre la dependencia de la presión de la entalpía específica del aire?
- 8.17. Calcule el calor necesario para elevar la temperatura de 50 kg de carbonato de sodio sólido (Na₂CO₃) de 10°C a 50°C a 1 atm empleando:
- la capacidad calorífica verdadera del Na₂CO₃, que es 1.14 kJ/(kg·°C);
 - una capacidad calorífica estimada por la regla de Kopp. Calcule el porcentaje de error en este último caso.
- 8.18. Una mezcla líquida que contiene 30% por peso de acetona y 70% por peso de 2-metil-1-pentanol (C₆H₁₄O) se enfría desde 45°C hasta 20°C. Calcule el cambio de entalpía específica asociado en J/g, usando la regla de Kopp para estimar cualquier capacidad calorífica para la cual no pueda encontrar un valor tabulado. Señale todas las suposiciones que realice.
- 8.19. Una mezcla de gases contiene un tercio de metano en volumen (recuerde lo que esto significa en términos de mol%) y el balance de oxígeno a 350°C y 3.0 bar. Calcule la entalpía específica de esta corriente en kJ/kg (no por kmol), en relación con los componentes puros a 25°C y 1 atm. *Indique con claridad todas las suposiciones.*
- 8.20. La energía radiante que incide sobre la superficie de la Tierra en un día soleado es de cerca de 900 W/m². La idea de recolectar y enfocar la luz solar y usar el haz enfocado para calentar un fluido es antigua y, en nuestros días, a medida que aumentan los costos ambientales de los combustibles fósiles, el calentamiento solar se ha vuelto una opción cada vez más atractiva.
- Suponga que va a diseñar una casa que tendrá una unidad central de calentamiento de aire circulante a presión y planea usar la energía solar como fuente de calor (respaldada con un horno convencional para los días nublados). Si se va a alimentar aire a razón de 1000 m³/min a 30°C y 1 atm, y el aire se calentará a 55°C antes de descargarlo al espacio habitacional, ¿qué área deben tener las placas solares? Suponga que 30% de la energía radiante que incide sobre las placas se usa para calentar el aire.
- 8.21. Se va a quemar propano con 15.0% de aire en exceso. Antes de entrar al horno, el aire se precalienta de 32°F a 575°F. ¿A qué velocidad (Btu/h) debe transferirse calor al aire si la velocidad de alimentación del propano es 1.35×10^5 SCFH [ft³(TPE)/h]?
- 8.22. Un gas combustible que contiene 95 mol% de metano y el balance de etano se quema en su totalidad con 25% de aire en exceso. El gas de combustión sale del horno a 900°C y se enfría hasta 450°C en una **caldera de recuperación**, que es un intercambiador de calor en el cual el calor que pierden los gases al enfriarse se usa para producir vapor a partir de agua líquida para calentamiento, generación de electricidad o aplicaciones de proceso.
- Tomando como base de cálculo una alimentación al horno de 100 mol de gas combustible, calcule la cantidad de calor (kJ) que debe transferirse del gas en la caldera de recuperación para lograr el enfriamiento indicado.
 - ¿Cuánto vapor saturado a 50 bar puede producirse a partir del agua de alimentación de la caldera a 40°C empleando la misma base de cálculo? (Suponga que todo el calor transferido del gas se utiliza para producir vapor.)
 - ¿A qué velocidad (kmol/s) se debe quemar el gas para producir 1250 kg de vapor por hora (cantidad necesaria en otro sitio de la planta) en la caldera de recuperación? ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico (m³/s) del gas que sale de la caldera?
 - Explique, en forma breve, cómo contribuye la caldera de calor de recuperación a la redituabilidad de la planta. (Piense en lo que se requeriría en su ausencia.)
- 8.23. Veinte litros de benzoato de *n*-propilo líquido (C₆H₅CO₂C₃H₇, GE = 1.021) se mezclan con 15 litros de benceno líquido y se calientan de 25°C a 75°C. Calcule la alimentación de calor necesaria (kJ), empleando la regla de Kopp si es preciso. Indique todas las suposiciones que realice.
- 8.24. El gas propano entra a un intercambiador de calor adiabático continuo¹⁶ a 40°C y 250 kPa y sale a 240°C. El vapor sobrecalentado a 300°C y 5.0 bar entra al intercambiador fluyendo a contracorriente respecto al propano y sale como líquido saturado a la misma presión.
- Tomando como base una alimentación de 100 mol de propano al intercambiador, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso. Incluya en el marcado el volumen de propano alimentado (m³), la masa de vapor alimentada (kg), y el volumen de vapor alimentado (m³).
 - Calcule los valores de las entalpías específicas marcadas en la siguiente tabla de entalpía de entrada y salida para este proceso.

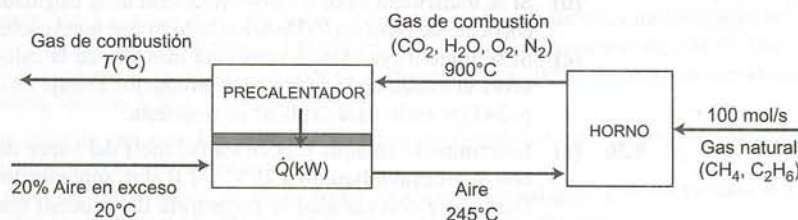
¹⁶Un intercambiador de calor adiabático es aquel que no intercambia calor con los alrededores. Todo el calor que pierde la corriente caliente se transfiere a la de enfriamiento.

Referencias: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 0.01^\circ\text{C})$, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}, 40^\circ\text{C})$

Especies	n_{entrada}	\hat{H}_{entrada}	n_{salida}	\hat{H}_{salida}
C_3H_8	100 mol	$\hat{H}_a(\text{kJ/mol})$	100 mol	$\hat{H}_c(\text{kJ/mol})$
H_2O	$m_w(\text{kg})$	$\hat{H}_b(\text{kJ/kg})$	$m_w(\text{kg})$	$\hat{H}_d(\text{kJ/kg})$

- (c) Use un balance de energía para calcular la velocidad de alimentación másica de vapor necesaria. Después, calcule la proporción de alimentación volumétrica de las dos corrientes (m^3 de vapor alimentado/ m^3 de propano alimentado). Suponga comportamiento de gas ideal para el propano, pero no para el vapor, y recuerde que el intercambiador es adiabático.
- (d) Calcule el calor transferido del agua al propano (kJ/m^3 de propano alimentado). (Sugerencia: haga un balance de energía para el agua o para el propano en lugar de uno para el intercambiador de calor completo.)
- (e) Durante un tiempo se acumulan depósitos sobre la superficie de transferencia de calor, ocasionando una menor velocidad de transferencia de calor entre el propano y el vapor. ¿Qué cambios esperaría observar en las corrientes de salida como resultado de la disminución en la transferencia de calor?
- 8.25. Se emplea vapor saturado a 300°C para calentar una corriente de vapor de metanol que fluye a contracorriente de 65°C a 260°C , en un intercambiador de calor adiabático. La velocidad de flujo del metanol es 5500 litros estándar por minuto, y el vapor se condensa y sale del intercambiador como agua líquida a 90°C .
- (a) Calcule la velocidad de flujo necesaria del vapor de entrada en m^3/min .
- (b) Calcule la velocidad de transferencia de calor del agua al metanol (kW).
- 8.26. Se utiliza una unidad adiabática de separación por membrana para secar (eliminar el vapor de agua) una mezcla gaseosa que contiene 10.0 mol% de $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$, 10.0 mol% de CO , y el balance de CO_2 . El gas entra a la unidad a 30°C y atraviesa una membrana semipermeable. El vapor de agua permea cruzando la membrana hacia una corriente de aire. El gas seco sale del separador a 30°C y contiene 2.0 mol% de $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ y el balance de CO y CO_2 . El aire entra al separador a 50°C con humedad absoluta de 0.002 kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ aire seco y sale a 48°C . Cantidades despreciables de CO , CO_2 , O_2 y N_2 atraviesan la membrana. La presión aproximada de todas las corrientes de gas es 1 atm.
- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso y haga el análisis de grados de libertad para verificar si puede determinar todas las cantidades desconocidas en el diagrama.
- (b) Calcule (i) la relación de aire de entrada respecto al de salida (kg aire húmedo/mol gas) y (ii) la humedad relativa del aire de salida.
- (c) Mencione varias propiedades deseables de la membrana. (Piense en otras cosas además de lo que deja o no permear.)
- 8.27. Un gas que contiene vapor de agua tiene una composición en base seca de 8.5 mol% de CO , 10.5% CO_2 , 0.5% O_2 , y 80.5% de N_2 . El gas sale de una unidad de regeneración catalítica a 620°C y 1 atm con punto de rocío de 57°C y a velocidad de flujo de 28.5 SCMH [$\text{m}^3(\text{TPE}/\text{h})$]. Las valiosas partículas de catalizador sólido atrapadas en el gas deben recuperarse en un precipitador electrostático, pero primero es necesario enfriar el gas a 425°C para evitar que los electrodos del precipitador se dañen. El enfriamiento se logra mediante aspersión de agua a 20°C en el gas.
- (a) Realice balances de materia y energía simultáneos en el enfriador aspersor, para calcular la velocidad necesaria de alimentación de agua (kg/h). Considere que el enfriador por aspersión es adiabático y desprecie el calor transferido por las partículas sólidas atrapadas a medida que éstas se enfrían.
- (b) Explique, en términos comprensibles para un estudiante de preparatoria, cómo opera el enfriador por aspersión en este problema. (¿Qué ocurre cuando el agua fría hace contacto con el gas caliente?)
- 8.28. Un día frío de invierno la temperatura es 2°C y la humedad relativa es 15%. Usted inhala aire a velocidad promedio de 5500 mL/min y exhala un gas saturado con agua a temperatura corporal aproximada de 37°C . Si las velocidades de flujo másico del aire inhalado y exhalado (excluyendo el agua) son las mismas, las capacidades caloríficas (C_p) de los gases libres de agua son de 1.05 J/(g·°C) para cada uno, e ingiere agua líquida a 22°C , ¿a qué velocidad en J/día pierde energía al respirar? Considere la respiración como un proceso continuo (el aire inhalado y el agua líquida entran, y el aire exhalado sale) y desprecie el trabajo realizado por los pulmones.
- 8.29. Setenta y cinco litros de etanol líquido a 70.0°C y 55 L de agua líquida a 20.0°C se mezclan en un matraz bien aislado. El balance de energía para este proceso a presión constante es $Q = \Delta H$.
- (a) Despreciando la evaporación y el calor de mezcla, estime la temperatura final de la mezcla. (Como parte de los cálculos, emplee los datos de la tabla B.2 para estimar una fórmula lineal para la capacidad calorífica del etanol líquido.)

- (b) Si en verdad se realizara el experimento y se midiera la temperatura final de la mezcla, es muy probable que el valor sería distinto al estimado en el inciso (a). Mencione todos los motivos que se le ocurran para ello. (Hay por lo menos siete de ellos y la mayoría incluyen las aproximaciones realizadas en la estimación.)
- 8.30. Una corriente de aire a 500°C y 835 torr con punto de rocío de 30°C y que fluye a velocidad de 1515 L/s, se va a enfriar en un enfriador por aspersión. Se rocía una brisa de agua líquida a 25°C en el aire caliente a razón de 110.0 g/s, la cual se evapora por completo. El aire enfriado emerge a 1 atm.
- (a) Calcule la temperatura final de la corriente de aire que sale, suponiendo que el proceso sea adiabático. (*Sugerencia:* derive las expresiones para las entalpías del aire seco y el agua a la temperatura del aire de salida, sustitúyalas en un balance de energía y utilice una hoja de cálculo para resolver la ecuación polinomial de cuarto orden resultante.)
- (b) ¿A qué velocidad (kW) se transfiere calor de la corriente de aire caliente que se alimenta al enfriador por aspersión? ¿Qué ocurre con este calor?
- (c) Explique, en unas cuantas oraciones, cómo funciona este proceso; use palabras comprensibles para un estudiante de preparatoria. Incorpore los resultados de los incisos (a) y (b) en su explicación.
- 8.31. Para fabricar ácido nítrico, se mezclan amoníaco y aire precalentado para formar un gas que contiene 10.0 mol% de NH_3 a 600°C. Después, el amoníaco se oxida en forma catalítica para formar NO_2 , el cual se absorbe en agua para formar HNO_3 . Si el amoníaco entra a la unidad de mezcla de gases a 25°C a velocidad de 520 kg/h y se pierde calor del mezclador hacia los alrededores a razón de 7.00 kW, determine la temperatura a la cual debe precalentarse el aire. (Vea el ejemplo 8.3-6.)
- 8.32. Un gas natural que contiene 95 mol% de metano y el balance de etano, se quema con 20.0% de aire en exceso. El gas de combustión, que no contiene hidrocarburos sin quemar ni monóxido de carbono, sale del horno a 900°C y 1.2 atm y pasa por un intercambiador de calor. En su camino hacia el horno, el aire también atraviesa por el intercambiador, y entra en él a 20°C y sale a 245°C.



- (a) Tomando como base 100 mol/s de gas natural alimentado al horno, calcule la velocidad de flujo molar de aire que se requiere, la velocidad de flujo molar y la composición del gas de combustión, la velocidad necesaria de transferencia de calor en el precalentador, \dot{Q} (escriba un balance de energía para el aire) y la temperatura a la cual sale el gas de combustión del precalentador (escriba un balance de energía para el gas de combustión). *Nota:* el enunciado del problema no indica la temperatura de alimentación del combustible. Haga una suposición razonable, e indique por qué el resultado final debe ser casi independiente de dicha suposición.
- (b) ¿Cuál sería el valor de \dot{Q} si la velocidad real de alimentación de gas natural fuera 350 SCMH [metros cúbicos estándar por hora, m^3 (TPE)/h]? Modifique la escala del diagrama de flujo del inciso (a) en vez de repetir todo el cálculo.
- 8.33. La capacidad calorífica a presión constante de un gas a diversas temperaturas se determina en forma experimental con los siguientes resultados:

$T(^{\circ}\text{C})$	0	100	200	300	400	500	600
$C_p[\text{J}/(\text{mol}\cdot^{\circ}\text{C})]$	33.5	35.1	36.7	38.4	40.2	42.0	43.9

- (a) Calcule el calor (kW) necesario para elevar la temperatura de 150 mol/s del gas de 0°C a 600°C, empleando la regla de Simpson (Apéndice A.3) para integrar las capacidades caloríficas tabuladas.
- (b) Aplicando el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1) derive una expresión lineal para $C_p(T)$ en el rango de 0°C a 600°C, y utilícela para estimar de nuevo el calor (kW) necesario para aumentar la temperatura de 150 mol/s del gas de 0°C a 600°C. En caso de que las estimaciones difieran, ¿en cuál confiaría más y por qué?

- *8.34. Como parte de un cálculo de diseño es necesario evaluar el cambio de entalpía de un vapor orgánico raro, que se enfriará de 1800°C a 150°C en un intercambiador de calor. Busca en todas las referencias estándar de entalpías tabuladas o en los datos de capacidad calorífica del vapor, pero no tiene suerte, hasta que por fin se topa con un artículo de mayo de 1922 del *Antarctican Journal of Obscure Organic Vapors* que contiene una gráfica de C_p [cal/(g·°C)] en escala logarítmica contra $[T(^{\circ}\text{C})]^{1/2}$ en escala lineal. Esta gráfica es una línea recta que pasa por los puntos $C_p = 0.329$, $T^{1/2} = 7.1$ y $C_p = 0.533$, $T^{1/2} = 17.3$.
- Derive una ecuación para C_p en función de T .
 - Suponga que la relación del inciso (a) es la siguiente

$$C_p = 0.235 \exp[0.0473T^{1/2}]$$

y que usted desea evaluar

$$\Delta \hat{H}(\text{cal/g}) = \int_{1800^{\circ}\text{C}}^{150^{\circ}\text{C}} C_p dT$$

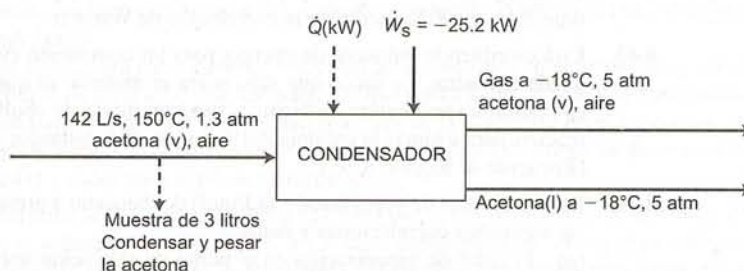
Primero, realice la integración de manera analítica empleando una tabla de integrales en caso necesario; después, elabore una hoja de cálculo o un programa de computadora para realizarla, aplicando la regla de Simpson (Apéndice A.3). Pida al programa que evalúe C_p en 11 puntos equidistantes desde 150°C a 1800°C, estime e imprima el valor de ΔH , y repita los cálculos con 101 puntos. ¿Qué puede concluir respecto a la exactitud del cálculo numérico?

- 8.35. Una corriente de vapor de etilenglicol en su punto de ebullición normal y a 1 atm, que fluye a razón de 175 kg/min, se condensa a presión constante. La corriente de producto que sale del condensador es glicol líquido a la temperatura de condensación.
- Usando los datos de la tabla B.1, calcule la velocidad (kW) a la cual se debe transferir calor del condensador.
 - Si se transfiriera calor a menor velocidad de la calculada en el inciso (a), ¿cuál sería el estado de la corriente de producto? (Deduzca todo lo que pueda sobre la fase y la temperatura de la corriente.)
 - Si se transfiriera calor a velocidad más alta de la calculada en el inciso (a), ¿qué podría deducir sobre el estado de la corriente de producto? Dibuje un diagrama de fases (vea la figura 6.1-1 de la p. 241) y úselo para explicar su respuesta.
- 8.36
- Determine la entalpía específica (kJ/mol) del vapor de *n*-hexano a 200°C y 2.0 atm, en relación con el *n*-hexano líquido a 20°C y 1.0 atm, suponiendo que el vapor se comporta como gas ideal. Demuestre con claridad la trayectoria del proceso construida para estos cálculos, e indique los cambios de entalpía en cada paso. Señale dónde aplicó la suposición de idealidad del gas.
 - ¿Cuál es la entalpía del *n*-hexano líquido a 20°C y 1.0 atm en relación con el vapor de *n*-hexano a 200°C y 2.0 atm? (No debe tardar mucho en responder este inciso.)
 - A partir del valor de \hat{H} calculado en el inciso (a) y asumiendo comportamiento ideal del gas, determine la energía interna específica del vapor a 200°C y 2.0 atm. Indique de nuevo dónde empleó la suposición de idealidad del gas.
- 8.37. Calcule el calor de vaporización del agua (kJ/mol) a 50°C y presión baja a partir del calor de vaporización en la tabla B.1 y los datos de las tablas B.2 y B.8. Indique con claridad la trayectoria de proceso construida para los cálculos. Compare su respuesta con el valor de $\Delta \hat{H}_v$ (50°C) que se da en la tabla B.5 (convértalo a kJ/mol para la comparación). ¿A qué se podría deber la diferencia entre ambos valores?
- 8.38. El vapor de benceno a 580°C se enfría y se transforma en un líquido a 25°C en un condensador continuo. El condensado se hace pasar a tambores de 1.75 m³, cada uno de los cuales tarda 2.0 minutos en llenarse. Calcule la velocidad (kW) a la cual se transfiere calor del benceno en el condensador.
- 8.39. En la adsorción de gases un vapor se transfiere de una mezcla de gases a la superficie de un sólido. (Vea la sección 6.7.) Una manera aproximada pero útil de analizar la adsorción es tratarla simplemente como la condensación de vapor sobre una superficie sólida.

Suponga que se alimenta una corriente de nitrógeno a 35°C y 1 atm que contiene tetracloruro de carbono con saturación relativa de 15% a razón de 10.0 mol/min a un lecho de carbón activado de 6 kg. La temperatura y la presión del gas no varían de manera apreciable de la entrada a la salida del lecho, y el gas que sale del adsorbedor no contiene CCl₄. El carbón puede adsorber el 40% de su propia masa de tetracloruro de carbono antes de saturarse. Despreciando el efecto de la temperatura sobre el calor de vapori-

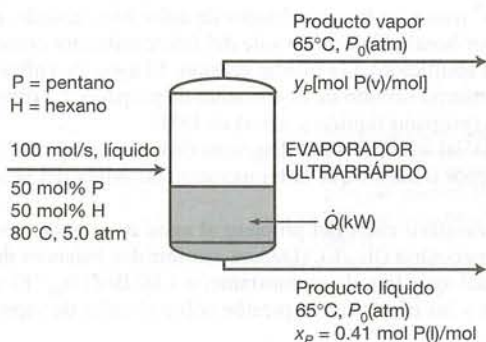
- zación del CCl_4 , estime la velocidad a la cual debe eliminarse el calor del adsorbedor (kJ/min) para que el proceso sea isotérmico y el tiempo en minutos que se requerirá para que el lecho se sature.
- 8.40. Si el dióxido de carbono se enfría a 1 atm, su condensación es directa y forma un sólido (**hielo seco**) a -78.4°C . El calor de sublimación a esta temperatura es $\Delta\hat{H}_{\text{sub}}(-78.4^\circ\text{C}) = 6030 \text{ cal/mol}$.
- Calcule la velocidad de eliminación de calor (kW) requerida para producir 300 kg/h de hielo seco a 1 atm y -78.4°C si la alimentación es $\text{CO}_2(\text{v})$ a 20°C .
 - Suponga que el proceso se lleva a cabo a 9.9 atm en vez de 1 atm con las mismas temperaturas iniciales y finales. Consultando la figura 6.1-1b de la p. 241, escriba una expresión para la velocidad de eliminación de calor necesaria en términos de las capacidades caloríficas y los calores latentes del CO_2 en las distintas fases.
- 8.41. Se empleará cloruro de sodio fundido como baño de temperatura constante en un reactor químico de alta temperatura. Se cargan 200 kilogramos de NaCl sólido a 300 K en un recipiente aislado, y se enciende un calentador eléctrico de 3000 kW, para llevar la sal a su punto de fusión a 1073 K y fundirla a presión constante de 1 atm.
- La capacidad calorífica (C_p) del NaCl sólido es $50.41 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ a $T = 300 \text{ K}$ y $53.94 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ a $T = 500 \text{ K}$, y el calor de fusión del NaCl a 1073 K es 30.21 kJ/mol . Utilice estos datos y determine una expresión lineal para $C_p(T)$ y calcule $\Delta\hat{H}(\text{kJ/mol})$ para la transición del NaCl de sólido a 300 K a líquido a 1073 K.
 - Escriba y resuelva la ecuación de balance de energía para este proceso isobárico de sistema cerrado, con objeto de determinar la alimentación de calor necesaria en kilojoules.
 - Si 85% de la energía de 3000 kW se utiliza para calentar y fundir la sal, ¿cuánto tarda el proceso?
- 8.42. Estime el calor de vaporización del etilbenceno en su punto de ebullición normal usando la regla de Trouton y la de Chen, y compare los resultados con algún valor tabulado de esta cantidad. Después, estime $\Delta\hat{H}_v$ a 100°C mediante la correlación de Watson.
- 8.43. Está escribiendo balances de energía para un compuesto cuyo calor latente y capacidad calorífica no puede encontrar. Lo único que sabe sobre el material es que su fórmula molecular es $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N})$ y que es líquido a temperatura ambiente y tiene un punto de ebullición normal de 200°C . Utilice esta información para estimar la entalpía del vapor de esta sustancia a 200°C en relación con el líquido a 25°C . (Recuerde la sección 8.3c.)
- 8.44. Estime el calor de vaporización (kJ/mol) del benceno a presión de 100 mm Hg, empleando cada una de las siguientes correlaciones y datos:
- El calor de vaporización en el punto de ebullición normal que se da en la tabla B.1, el punto de ebullición a 100 mm Hg determinado con la ecuación de Antoine y la correlación de Watson.
 - La ecuación de Clausius-Clapeyron y los puntos de ebullición a 50 mm Hg y 150 mm Hg determinados a partir de la ecuación de Antoine.
 - El calor de vaporización en el punto de ebullición normal dado en la tabla B.1, el punto de ebullición a 100 mm Hg determinado por la ecuación de Antoine, y los datos de capacidad calorífica que se dan en la tabla B.2.
- 8.45. Una corriente de vapor de ciclopentano puro, que fluye a razón de 1550 L/s a 150°C y 1 atm, entra a un enfriador donde 55% de la alimentación se condensa a presión constante.
- ¿Cuál es la temperatura en la salida del condensador? Explique cómo lo sabe (una oración es suficiente).
 - Prepare y llene una tabla de entalpías de entrada y salida, y calcule la velocidad de enfriamiento requerida en kW.
- 8.46. Se alimenta aire húmedo a 50°C y 1.0 atm con 2°C de sobrecalentamiento a un condensador. Las corrientes de gas y de líquido salen del condensador en equilibrio a 20°C y 1 atm.
- Asuma como base de cálculo 100 mol de aire de entrada, dibuje y marque un diagrama de flujo (incluyendo Q en el marcado) y haga el análisis de los grados de libertad para verificar si es posible determinar todas las variables marcadas.
 - Escriba por orden las ecuaciones que resolvería para calcular la masa de agua condensada (kg) por metro cúbico de aire alimentado al condensador. Encierre en un círculo a la variable desconocida que despejaría en cada ecuación. No realice ninguno de los cálculos.
 - Prepare una tabla de entalpías de entrada y salida insertando marcas para las entalpías específicas desconocidas ($\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots$). Escriba expresiones para las entalpías específicas marcadas, sustituyendo valores o fórmulas para las capacidades caloríficas y los calores latentes, pero sin calcular los valores de las entalpías específicas. Después, describa una expresión para la velocidad a la cual se debe transferir calor de la unidad (kJ) por metro cúbico de aire alimentado al condensador.

- (d) Resuelva sus ecuaciones a mano para calcular los kg de H_2O condensada/ m^3 aire alimentado y los kJ transferidos/ m^3 aire alimentado.
- *(e) Use un programa de solución de ecuaciones para realizar los cálculos del inciso (d).
- (f) ¿Qué velocidad de enfriamiento (kW) se requeriría para procesar 250 m^3 de alimentación de aire/h?
- 8.47. Un acondicionador de aire enfría $226 \text{ m}^3/\text{min}$ de aire húmedo que está a 36°C y 98% de humedad relativa, hasta 10°C .
- (a) Realice un análisis de grados de libertad para probar que dispone de suficiente información para determinar el trabajo necesario de enfriamiento (la velocidad de transferencia de calor).
- (b) Calcule la velocidad de condensación del agua en la unidad y el trabajo de enfriamiento en toneladas (1 tonelada = $12,000 \text{ Btu/h}$).
- 8.48. Una corriente de gas que contiene *n*-hexano en nitrógeno con saturación relativa de 90% se alimenta a un condensador a 75°C y 3.0 atm absolutas. El gas producido emerge a 0°C y 3.0 atm a velocidad de $746.7 \text{ m}^3/\text{h}$. Calcule el porcentaje de condensación del hexano (moles condensados/moles alimentados) y la velocidad (kW) a la cual se debe transferir calor del condensador.
- 8.49. Una corriente de gas que contiene acetona en aire fluye de una unidad de recuperación de solvente a razón de 142 L/s a 150°C y 1.3 atm. La corriente fluye a un condensador que licua la mayor parte de la acetona y las corrientes de salida de gas y de líquido están en equilibrio a -18°C y 5.0 atm. Se suministra trabajo de flecha al sistema a razón de 25.2 kW para lograr la compresión de 1.3 atm a 5.0 atm. Para determinar la composición de la corriente de alimentación al condensador, se toma una muestra de 3.00 litros del gas y se enfría a una temperatura a la cual casi toda la acetona de dicha muestra se recupera como líquido. El líquido se recibe en un matraz vacío con masa de 4.017 g. Se pesa el matraz que contiene la acetona líquida y se observa que tiene una masa de 4.973 g.



- (a) Haga el análisis de grados de libertad para demostrar que dispone de suficiente información para determinar las composiciones de todas las corrientes y la velocidad necesaria de transferencia de calor.
- (b) Escriba una serie completa de ecuaciones para las velocidades de flujo molar de todas las corrientes, las fracciones molares de acetona en las corrientes de gas alimentado y producido, y la velocidad (kW) a la cual se debe retirar calor en el condensador. *No haga cálculos.*
- (c) Resuelva a mano las ecuaciones del inciso (b).
- *(d) Resuelva las ecuaciones del inciso (b) con un programa para resolver ecuaciones.
- 8.50. Una mezcla de vapor de *n*-hexano y aire sale de una unidad de recuperación de solvente y fluye por un conducto con diámetro de 70 cm a velocidad de 3.00 m/s . En un punto de muestreo en el conducto la temperatura es 40°C , la presión 850 mm Hg y el punto de rocío de la muestra de gas es 25°C . El gas se alimenta a un condensador donde se enfría a presión constante y se condensa 60% del hexano en la alimentación.
- (a) Lleve a cabo el análisis de grados de libertad para demostrar que cuenta con suficiente información para calcular la temperatura necesaria de salida del condensador (en $^\circ\text{C}$) y la velocidad de enfriamiento (kW).
- (b) Haga los cálculos.
- (c) Si el diámetro del conducto de alimentación fuera 35 cm para la misma velocidad de flujo molar de alimentación de gas, ¿cuál sería la velocidad de este último?
- 8.51. Una mezcla líquida equimolar de *n*-pentano y *n*-hexano a 80°C y 5.00 atm se alimenta a un evaporador instantáneo a razón de 100.0 mol/s . Cuando la alimentación se expone a la presión reducida del evaporador, se vaporiza una cantidad considerable. La temperatura del tanque se mantiene a 65°C agregando calor. Las fases de vapor y líquida, que están en equilibrio entre sí, se dividen y descargan como co-

rrientes separadas. La corriente de producto líquido contiene 41.0 mol% de pentano. A continuación se incluye el diagrama de flujo y la tabla de entalpías de entrada y salida para el proceso.



Referencias: P(l, 65°C), H(l, 65°C)

Sustancia	\dot{n}_{entrada}	\dot{H}_{entrada}	\dot{n}_{salida}	\dot{H}_{salida}
P(l)	\dot{n}_a	\dot{H}_a	\dot{n}_c	\dot{H}_c
P(v)	—	—	\dot{n}_d	\dot{H}_d
H(l)	\dot{n}_b	\dot{H}_b	\dot{n}_e	\dot{H}_e
H(v)	—	—	\dot{n}_f	\dot{H}_f

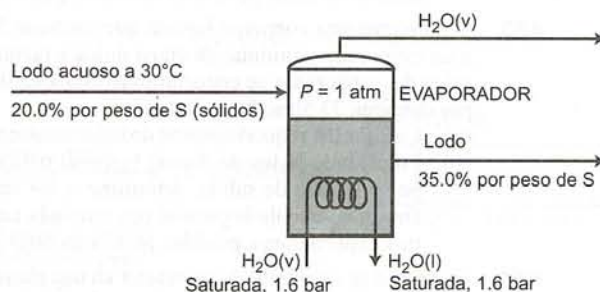
- (a) Use la ley de Raoult para cálculos de equilibrio vapor-líquido, calcule (i) la presión del sistema, $P_0(\text{atm})$; (ii) la fracción molar de pentano en el vapor producido, y_P , (iii) la velocidad de flujo volumétrico del vapor producido, $\dot{V}(\text{L/s})$; y (iv) la vaporización fraccional de pentano, f (moles vaporizados/moles alimentados).
- (b) Determine valores para todas las \dot{n} y \dot{H} de la tabla de entalpías y calcule la velocidad requerida de adición de calor para el evaporador, $\dot{Q}(\text{kW})$.
- 8.52. Se alimenta una corriente líquida que contiene 50.0 mol% de benceno y el balance de tolueno a 25°C a un evaporador continuo de etapa única a razón de 1320 mol/s. Las corrientes de líquido y vapor que salen del evaporador se encuentran ambas a 95.0°C. El líquido contiene 42.5 mol% de benceno y el vapor contiene 73.5 mol% de benceno.
- (a) Calcule los requerimientos de calentamiento para este proceso en kW.
- (b) Empleando la ley de Raoult (sección 6.4b) para describir el equilibrio entre las corrientes de vapor y líquido de salida, determine si los análisis dados para el benceno son congruentes entre sí. De serlo, calcule la presión (en torr) a la cual debe operar el evaporador; en caso contrario, dé varias explicaciones posibles para la incongruencia.
- 8.53. El gas que se desprende de un reactor en una planta de proceso, que está en el corazón de una remota república bananera, se ha estado condensando y está tapando la línea de ventilación, provocando una peligrosa acumulación de presión en el reactor. Se han formulado planes para transmitir el gas en forma directa del reactor a un condensador por enfriamiento, en el cual el gas y el condensado líquido se llevarán a 25°C.
- Suponga que le llaman como consultor para que ayude a diseñar esta unidad. Por desgracia, el jefe (y único) ingeniero de la planta ha desaparecido y nadie más le puede indicar la composición del gas que se desprende (ni proporcionarle otra información).
- Sin embargo, un trabajo es un trabajo, y decide hacer lo que pueda. Encuentra un análisis elemental en el cuaderno de apuntes del ingeniero, indicando que la fórmula del gas es $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. En otra página del cuaderno está la velocidad de flujo del gas de desprendimiento, 235 m^3/h a 116°C y 1 atm. Entonces toma una muestra del gas y la enfría a 25°C, punto en el cual se solidifica. Al calentar la muestra que se solidificó a 1 atm, observa que se funde a 52°C y hierve a 113°C. Por último, hace diversas suposiciones y estima la velocidad de eliminación del calor en kW requerida para que el gas de desprendimiento pase de 116°C a 25°C. ¿Qué resultado obtiene?
- 8.54. Una hoja de película de acetato de celulosa que contiene 5.00% por peso de acetona líquida se introduce a un secador adiabático, donde 90% de la acetona se evapora con una corriente de aire seco que fluye por encima de la película. Dicha película entra al secador a $T_{f1} = 35^\circ\text{C}$ y sale a $T_{f2} (^\circ\text{C})$. El aire entra al secador a $T_{a1} (^\circ\text{C})$ y 1.01 atm y sale de éste a $T_{a2} = 49^\circ\text{C}$ y 1 atm con una saturación relativa de 40%. C_p se puede considerar como 1.33 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ para la película seca y de 0.129 $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ para la acetona líquida. Haga una suposición razonable respecto a la capacidad calorífica del aire seco. El calor de vaporización de la acetona se puede considerar independiente de la temperatura. Tome como base 100 kg de película alimentada al secador para efectuar los cálculos necesarios.
- (a) Estime la proporción de alimentación [litros de aire seco (TPE)/kg de película seca].
- (b) Derive una expresión T_{a1} en términos del cambio de temperatura de la película ($T_{f2} - 35$) y utilícela para contestar los incisos (c) y (d).
- (c) Calcule el cambio de temperatura de la película si la temperatura del aire de entrada es 120°C.
- (d) Calcule el valor requerido de T_{a1} si la temperatura de la película desciende a 34°C y si aumenta a 36°C.

- (e) Si resolvió los incisos (c) y (d) correctamente, determinó que, aunque la temperatura del aire es más alta en forma consistente que la de la película en el secador, de modo que siempre se transfiere calor del aire a la película, la temperatura de esta última puede descender de la entrada a la salida. ¿Cómo es posible esto?

8.55. Se alimenta vapor saturado de propano a 2.00×10^2 psia a un intercambiador de calor bien aislado, a razón de 3.00×10^3 SCFH (pies cúbicos estándar por hora). El propano sale del intercambiador como líquido saturado (es decir, un líquido en su punto de ebullición) a la misma presión. El agua de enfriamiento entra al intercambiador a 70°F y fluye en el mismo sentido de la corriente de propano. La diferencia de temperaturas entre las corrientes de salida (propano líquido y agua) es 15°F .

- (a) ¿Cuál es la temperatura de la corriente de salida del agua? (Use el diagrama de Cox de la p. 247.) Diga si la temperatura del agua de salida es menor o mayor que la temperatura de salida del propano. Explique su respuesta en pocas palabras.
- (b) Estime la velocidad (Btu/h) a la cual se debe transferir calor del propano al agua en el intercambiador de calor y la velocidad de flujo de agua necesaria (lb_m/h). (Deberá escribir dos balances de energía.) Suponga que la capacidad calorífica del agua líquida es constante, a $1.00 \text{ Btu}/(\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F})$ y desprecie las pérdidas de calor hacia el exterior y los efectos de la presión sobre el calor de vaporización del propano.

8.56. Un lodo acuoso a 30°C que contiene 20.0% por peso de sólidos se alimenta a un evaporador, en el cual se vaporiza suficiente agua a 1 atm para producir un lodo de producto que contiene 35.0% por peso de sólidos. Se suministra calor al evaporador alimentándolo con vapor saturado a 1.6 bar absolutas a través de un serpentín sumergido en el líquido. El vapor se condensa sobre el serpentín y el lodo hierve en el punto de ebullición normal del agua pura. La capacidad calorífica de los sólidos puede considerarse como la mitad de la capacidad calorífica del agua líquida.

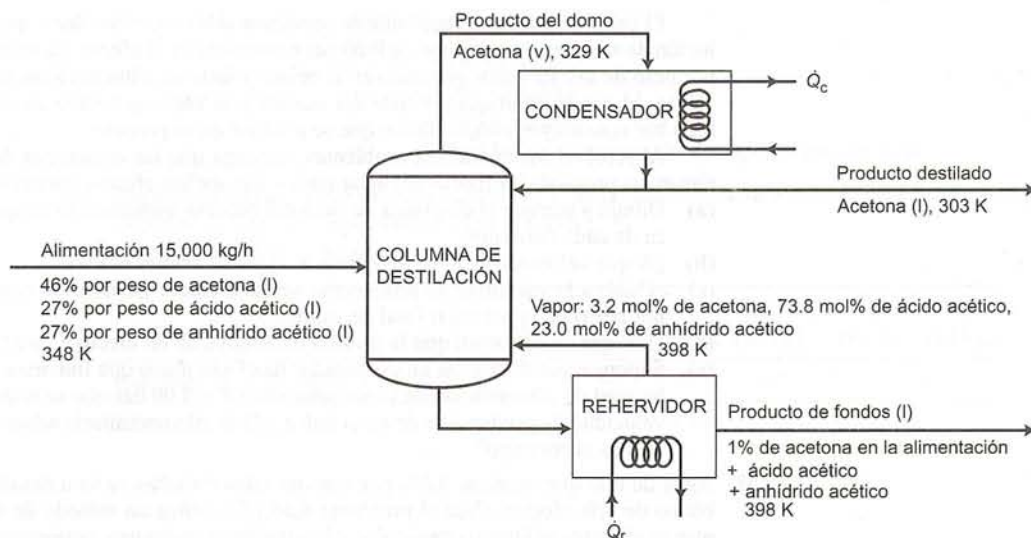


- (a) Calcule la velocidad de alimentación de vapor necesaria (kg/h) para una velocidad de alimentación de lodo de $1.00 \times 10^3 \text{ kg}/\text{h}$.
- (b) La **recompresión de vapor** se usa con frecuencia en la operación de los evaporadores. Suponga que el vapor generado en el evaporador descrito arriba se comprime a 1.6 bar, y se calienta en forma simultánea a la temperatura de saturación a 1.6 bar, de modo que no hay condensación. El vapor comprimido y el vapor saturado adicional a 1.6 bar se alimentan entonces al serpentín de evaporación, donde se produce una condensación isobárica. ¿Cuánto vapor adicional se requiere?
- (c) ¿Qué más necesitaría saber para determinar si la recompresión de vapor representa o no una ventaja económica en este proceso?

8.57. Una mezcla que contiene 46% por peso de acetona (CH_3COCH_3), 27% de ácido acético (CH_3COOH) y 27% de anhídrido acético [$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$] se destila a $P = 1 \text{ atm}$. La alimentación entra a la columna de destilación a $T = 348 \text{ K}$ a una velocidad de $15,000 \text{ kg}/\text{h}$. El producto ligero (del domo) es, en esencia, acetona pura, y el producto de fondos contiene 1% de la acetona de alimentación.

El vapor efluente de la parte superior de la columna entra a un condensador a 329 K y emerge como líquido a 303 K . La mitad del condensado se retira como producto ligero y el resto se envía como reflujo de nuevo a la columna. El líquido que sale por la parte inferior de la columna pasa a un rehervidor que se calienta con vapor, donde una parte se vaporiza. El vapor que sale del rehervidor se devuelve a la columna a temperatura de 398 K y el líquido residual, también a 398 K , constituye el producto de fondos. Al inicio de la página siguiente se da el diagrama de flujo del proceso y los datos termodinámicos pertinentes.

- (a) Calcule las velocidades de flujo molar y las composiciones de las corrientes de producto.
- (b) Calcule los requerimientos de enfriamiento del condensador $\dot{Q}_c(\text{kJ}/\text{h})$.
- (c) Realice un balance de energía total para determinar el requerimiento de calentamiento en el rehervidor $\dot{Q}_r(\text{kJ}/\text{h})$.
- (d) Si la condensación de vapor saturado proporciona el calor del rehervidor a una presión manométrica de 10 bar, ¿a qué velocidad se debe alimentar vapor?



Datos termodinámicos (Todas las temperaturas están en Kelvin)

Acetona: $C_{p1} = 2.30 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

$$C_{pv}[\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] = 0.459 + 3.15 \times 10^{-3}T - 0.790 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta\hat{H}_v(329 \text{ K}) = 520.6 \text{ kJ/kg}$$

Acido acético: $C_{p1} = 2.18 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

$$C_{pv}[\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] = 0.688 + 1.87 \times 10^{-3}T - 0.411 \times 10^{-6}T^2$$

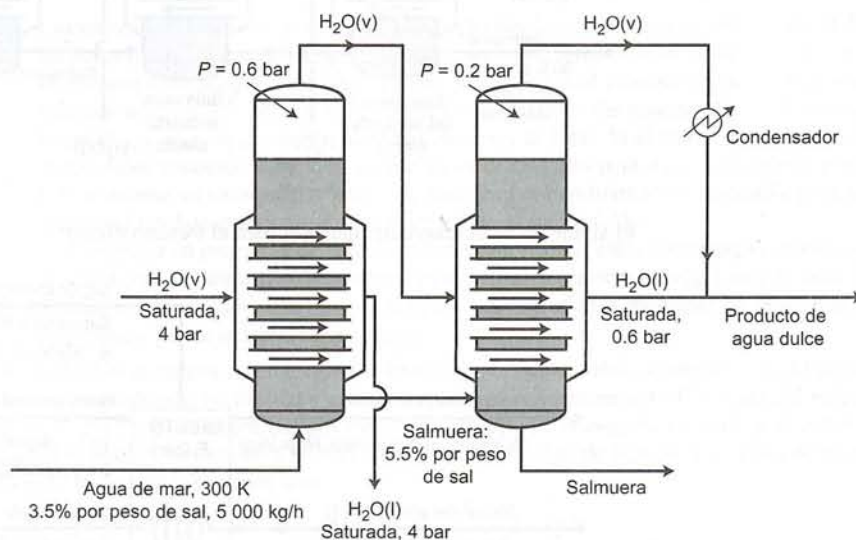
$$\Delta\hat{H}_v(391 \text{ K}) = 406.5 \text{ kJ/kg}$$

Anhídrido acético: $C_{p1}[\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] = ?$ (Estímelo —vea la Sección 8.3c.)

$$C_{pv}[\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] = 0.751 + 1.34 \times 10^{-3}T - 0.046 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta\hat{H}_v(413 \text{ K}) = ?$$
 (Estímelo —vea la sección 8.4b.)

- 8.58.** Un evaporador de doble efecto (constituido por dos evaporadores conectados en serie) se utiliza para obtener agua dulce a partir de agua de mar que contiene 3.5% por peso de sales disueltas. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso.



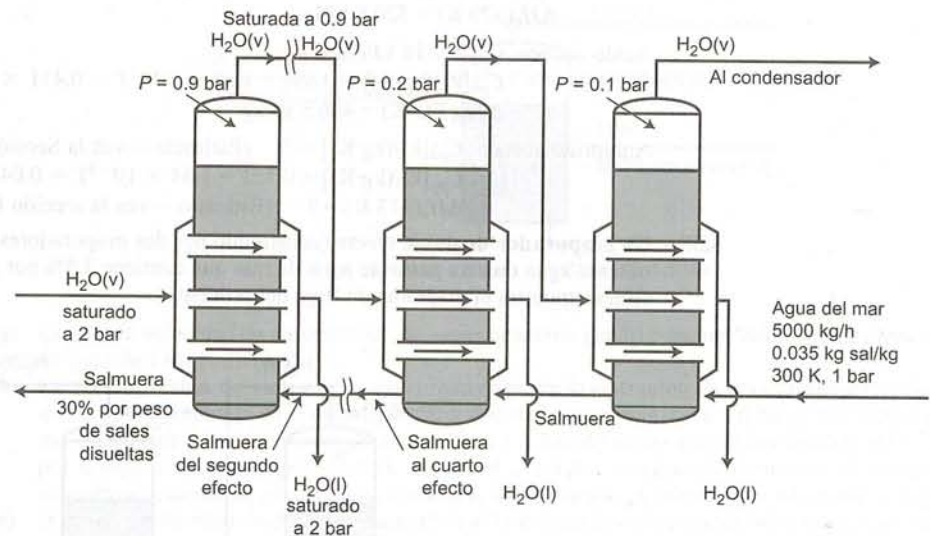
El agua de mar entra al primer efecto a 300 K a razón de 5000 kg/h, y se alimenta vapor saturado a 4.00 bar a un banco de tubos en el primer efecto. El vapor se condensa a 4.00 bar, y el condensado se retira a la temperatura de saturación que corresponde a esta presión.

El calor que cede el vapor que se condensa sobre los tubos hace que el agua se evapore de la solución de salmuera a la presión de 0.60 bar mantenida en el efecto. La salmuera de salida contiene 5.5% por peso de sal. El vapor generado en el primer efecto se alimenta a un macizo de tubos en el segundo efecto. El condensado que procede del macizo y el vapor generado en el segundo efecto a presión de 0.20 bar constituyen el agua dulce que se produce en el proceso.

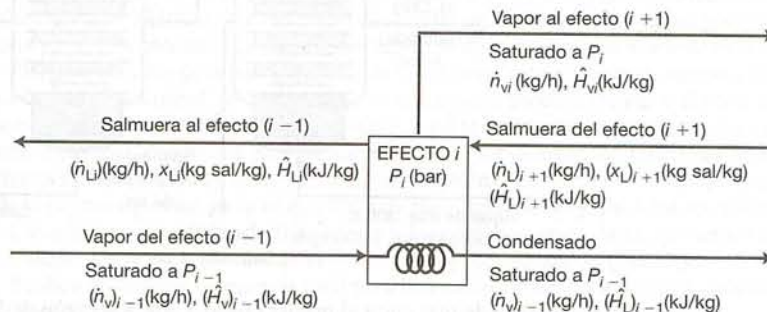
Al resolver los siguientes problemas, suponga que las soluciones de salmuera de ambos efectos tienen las propiedades físicas del agua pura y que dichos efectos operan en forma adiabática.

- Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso indicando la temperatura y la entalpía específica de cada corriente.
- ¿A qué velocidad se debe alimentar el vapor al primer efecto?
- ¿Cuál es la velocidad de producción de agua dulce? ¿Cuál es la concentración de sal (porcentaje por peso) de la solución final de salmuera?
- ¿Por qué es necesario que la presión disminuya de un efecto a otro?
- Suponga que se emplea un evaporador de efecto único que funciona a $P = 0.20$ bar. Calcule la velocidad de alimentación de vapor saturado a $P = 4.00$ bar que se requeriría para alcanzar la misma velocidad de producción de agua dulce. ¿Qué más necesitaría saber para determinar cuál proceso es más económico?

- *8.59. Agua de mar que contiene 3.5% por peso de sales disueltas se va a desalinizar en un evaporador adiabático de seis efectos. (Vea el problema 8.58.) Se utiliza un método de retroalimentación: el agua de mar se alimenta al último evaporador y la solución de salmuera, concentrada de manera progresiva, fluye a contracorriente respecto del sentido del flujo de vapor de un efecto al siguiente. Se alimenta vapor saturado a $P = 2$ bar al banco de tubos del primer efecto. Las presiones de operación en bars de los seis efectos son, cada una, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.2 y 0.1. La salmuera que sale del primer efecto contiene 30% por peso de sal. El diagrama de flujo muestra los efectos 1, 5 y 6.



El siguiente es el diagrama marcado para el i -ésimo efecto:



En términos de las variables definidas en este diagrama,

$$\begin{aligned}\dot{n}_{L7} &= 5000 \text{ kg/h} \\ x_{L7} &= 0.035 \text{ kg sal/kg} \\ x_{L1} &= 0.30 \text{ kg sal/kg} \\ \dot{n}_{V0} &= \text{velocidad de alimentación de vapor al primer efecto}\end{aligned}$$

- (a) Realice un balance de la sal para calcular \dot{n}_{L1} . Después utilice este resultado para determinar qué cantidad de agua dulce se obtiene en el proceso.
 (b) Prepare una tabla como sigue:

	P (bar)	T (K)	\dot{n}_L (kg/h)	x_L	\hat{H}_L (kJ/kg)	\dot{n}_V (kg/h)	\hat{H}_V (kJ/kg)
Corriente de agua dulce	2.0		—	—	—		
Efecto 1	0.9			0.30			
2	0.7						
3	0.5						
4	0.3						
5	0.2						
6	0.1						
(7)	1.0	300	5000	0.035		—	—

Escriba los valores de todas las variables conocidas (no haga cálculos todavía), incluyendo los valores obtenidos de las tablas de vapor, suponiendo que las propiedades físicas de la solución de salmuera son las del agua pura.

- (c) Demuestre que es posible derivar las siguientes ecuaciones de balances:

$$x_{Li} = (\dot{n}_L)_{i+1} x_{L,i+1} / \dot{n}_{Li} \quad (1)$$

$$(\dot{n}_V)_{i-1} = \frac{\dot{n}_{Vi} \hat{H}_{Vi} + \dot{n}_{Li} \hat{H}_{Li} - (\dot{n}_L)_{i+1} (\hat{H}_L)_{i+1}}{(\hat{H}_V)_{i-1} - (\hat{H}_L)_{i-1}} \quad (2)$$

$$(\dot{n}_L)_{i-1} = \dot{n}_{Li} - (\dot{n}_V)_{i-1} \quad (3)$$

- (d) Las entradas faltantes en la tabla del inciso (b) pueden determinarse resolviendo al mismo tiempo las ecuaciones 1 a 3 para todos los efectos, pero esta tarea es muy laboriosa. En vez de ello, puede recurrir a un método simple de prueba y error, el cual consiste en suponer un valor para \dot{n}_{V6} , calcular $\dot{n}_{L6} = \dot{n}_{L7} - \dot{n}_{V6}$, y resolver en forma sucesiva las ecuaciones 1 a 3 para x_{L6} , \dot{n}_{V5} , \dot{n}_{L5} , después x_{L5} , \dot{n}_{V4} , \dot{n}_{L4} , etcétera, hasta calcular x_{L1} al final. Si el valor estimado para x_{L1} es menor que el valor conocido de 0.3, se asume un valor más alto para \dot{n}_{V6} y se repite el proceso; si $x_{L1} > 0.3$, se asume un valor menor para \dot{n}_{V6} . Una primera aproximación razonable para \dot{n}_{V6} es $\frac{1}{2}$ de la velocidad total de evaporación [determinada en el inciso (a)].

Construya un programa de hoja de cálculo para realizar estas estimaciones usando la herramienta *goalseek* para la búsqueda por prueba y error del valor correcto de \dot{n}_{V6} . Llène la tabla del inciso (b).

- (e) Resuelva las ecuaciones del inciso (c) para los seis efectos mediante un programa para resolver ecuaciones. Llène la tabla del inciso (b).

- 8.60. Cierta líquido se coloca en un recipiente bien aislado, que se sella a continuación. Al principio, el recipiente y su contenido (el líquido y nitrógeno puro) se encuentran a 93°C y 1 atm; el volumen de líquido es 70 cm³, y el volumen del gas es 3.00 L. El líquido se evapora en parte y el sistema se enfría y alcanza el equilibrio térmico a 85°C, cuando aún queda algo de líquido. Los datos de propiedades físicas para el líquido y su vapor son:

$$\Delta \hat{U}_v = 20 \text{ kcal/mol a } 90^\circ\text{C}$$

$$(C_p)_{liq} = 20 \text{ cal/(mol}\cdot^\circ\text{C)}$$

$$(C_p)_{vap} = 10 \text{ cal/(mol}\cdot^\circ\text{C)}$$

$$(GE)_{liq} = 0.90$$

$$PM = 42$$

- (a) Determine $(C_v)_{\text{liq}}$ y $(C_v)_{\text{vap}}$. (Vea las ecuaciones 8.3-11 y 8.3-12.)
- (b) Dibuje y marque el diagrama de flujo para este sistema de proceso cerrado y escriba y simplifique la ecuación de balance de energía suponiendo que la operación es adiabática.
- (c) Use los balances de energía para calcular la masa de líquido que se evapora, tomando como capacidad calorífica del nitrógeno $4.97 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$.
- (d) Calcule la presión de vapor del líquido a 85°C , suponiendo que el volumen del gas permanece constante a 3.00 L .

8.61. Una pequeña compañía farmacéutica planea fabricar un nuevo fármaco y lo contrató como consultor para diseñar un condensador que separe dicho fármaco de una mezcla de gas-vapor. La mezcla, que contiene $20 \text{ mol}\%$ del fármaco y el balance de nitrógeno, se alimentará al condensador a 510 K y 1 atm a velocidad de 3.5 L/s . Se debe condensar 90% del fármaco alimentado a la unidad. No dispone de datos de propiedades físicas para el fármaco y parte de su trabajo es obtener la información necesaria para diseñar el condensador. La compañía le envió una muestra grande del fármaco líquido con este fin.

Compra un recipiente aislado de 2.000 litros de capacidad calorífica conocida, que cuenta con una bobina de calentamiento eléctrico integrada, la cual puede suministrar una alimentación de calor conocida al contenido del recipiente. Utiliza un termopar calibrado para medir la temperatura de dicho recipiente y mide la presión con un manómetro de mercurio.

Realiza una serie de experimentos un día en que la presión atmosférica es de 763 mm Hg .

Experimento 1. Llena el recipiente con líquido, lo sella y lo pesa.

$$\begin{aligned}\text{masa del recipiente} + \text{líquido} &= 4.4553 \text{ kg} \\ \text{masa del recipiente al vacío} &= 3.2551 \text{ kg}\end{aligned}$$

A continuación, comenzando a dos temperaturas diferentes (T_0), agrega una cantidad fija de calor al líquido, observa la temperatura final (T_f), y resta el calor absorbido por el recipiente del calor total alimentado para determinar la cantidad de calor agregado al líquido, Q_a .

$$\begin{aligned}T_0 &= 283.0 \text{ K}, Q_a = 800.0 \text{ J} \Rightarrow T_f = 285.4 \text{ K} \\ T_0 &= 330.0 \text{ K}, Q_a = 800.0 \text{ J} \Rightarrow T_f = 332.4 \text{ K}\end{aligned}$$

Suponga que la capacidad calorífica del líquido puede expresarse como función lineal de la temperatura ($C_v = aT + b$) al analizar estos resultados.

Experimento 2. Vacía una pequeña cantidad del fármaco en el recipiente, coloca este último en un baño de nitrógeno líquido para congelar el fármaco, evacua todo el aire, sella el recipiente y lo pesa una vez que alcanza la temperatura ambiente.

$$\text{masa del recipiente} + \text{fármaco} = 3.2571 \text{ kg}$$

Después calienta el recipiente sellado hasta que todo el líquido se evapora y repite el experimento 1.

$$\begin{aligned}T_0 &= 363.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -500 \text{ mm}, Q_a = 1.30 \text{ J} \Rightarrow T_f = 366.9 \text{ K} \\ T_0 &= 490.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -408 \text{ mm}, Q_a = 1.30 \text{ J} \Rightarrow T_f = 492.7 \text{ K}\end{aligned}$$

Suponga que la capacidad calorífica del vapor puede expresarse como función lineal de la temperatura al analizar estos resultados.

Experimento 3. Llena casi la mitad del recipiente con el fármaco, lo congela, evacua el aire y lo sella. Mide la presión a varias temperaturas, verificando que el líquido esté presente en el recipiente a cada temperatura.

$$\begin{aligned}T &= 315.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -564 \text{ mm} \\ T &= 334.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -362 \text{ mm} \\ T &= 354.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -2 \text{ mm} \\ T &= 379.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = +758 \text{ mm}\end{aligned}$$

- (a) Usando los datos dados, determine las siguientes propiedades físicas del fármaco: (i) la gravedad específica del líquido, (ii) el peso molecular, (iii) las expresiones lineales para las capacidades caloríficas a volumen constante [en $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], para el líquido y el vapor [$C_v = a + bT(\text{K})$], (iv) las expresiones lineales de C_p para el líquido y el vapor, (v) una expresión de Clausius-Clapeyron para $p^*(T)$, (vi) el punto de ebullición normal, y (vii) el calor de vaporización (en J/mol) en el punto de ebullición normal.
- (b) Calcule la temperatura necesaria en el condensador, suponiendo que opera a 1 atm .

- (c) Calcule la velocidad a la cual se debe retirar calor del condensador, considerando que la capacidad calorífica del nitrógeno es constante con un valor de $29.0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$.

8.62. La **lío-filización** es una técnica para deshidratar sustancias a bajas temperaturas, evitando así la degradación que puede acompañar al calentamiento. El material que se va a secar se enfría hasta una temperatura a la cual toda el agua presente se convierte en hielo. Después, la sustancia congelada se coloca en una cámara de vacío y también puede someterse a calentamiento radiante o con microondas; el hielo del alimento se sublima y el vapor es arrastrado por la bomba de vacío.

Se van a secar bisteces por liofilización en una cámara caliente a 1 torr (1 mm Hg). Los bisteces, que contienen 72% de agua por masa, entran a la cámara a -26°C a una velocidad de 50 kg/min. Del agua que entra junto con los bisteces, 96% sale como vapor a 60°C y el resto sale como líquido junto con los bisteces, a 50°C .

- (a) Emplee los datos de capacidad calorífica que se dan abajo y otros datos tabulados adicionales para el agua para calcular la alimentación de calor necesaria en kilowatts.

$$(C_p)_{\text{hielo}} = 2.17 \text{ J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$$

$$(C_p)_{\text{carne seca}} = 1.38 \text{ J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$$

- (b) Cuando no se llevan a cabo cambios grandes de temperatura en la operación con cambio de fase, se puede obtener una estimación razonable de la velocidad de transferencia de calor necesaria, despreciando las contribuciones que hacen los cambios de temperatura al cambio de entalpía total del proceso (es decir, tomando en cuenta sólo los cambios de fase). Más aún, a menudo es razonable usar los valores de calores latentes disponibles, despreciando su dependencia de la temperatura y la presión. En el caso del proceso de liofilización, una aproximación podría ser calcular sólo el calor necesario para fundir todo el hielo y vaporizar 96% del agua usando los calores latentes a los puntos normales de fusión y ebullición (tabla B.1) y despreciando el calor requerido para incrementar la temperatura de la carne y el agua. ¿Qué porcentaje de error se produciría en el valor calculado de \dot{Q} con esta aproximación? Tome el valor determinado en el inciso (a) como exacto.

8.63. La **concentración por congelación** se utiliza para producir concentrados de jugo de fruta. Una corriente de jugo de fruta fresco que contiene 12% por peso de sólidos solubles en agua a 20°C , se combina con una corriente de recirculación para formar un preconcentrado que se alimenta a un cristalizador. Una vez en él, la mezcla se enfría hasta -7°C , de modo que cristalizan 20,000 kg/h de hielo. El lodo que sale del cristalizador contiene 10% por peso de hielo y se alimenta a un filtro. El filtrado, que contiene 45% por peso de sólidos disueltos, se retira como producto del proceso. El lodo restante, que contiene todo el hielo y parte del concentrado (y también 45% de sólidos disueltos), se envía a un separador, que elimina con limpieza todo el hielo. El líquido residual es la corriente de recirculación que se combina con la alimentación fresca para formar el preconcentrado.

- (a) Determine las velocidades (kg/h) a las cuales se alimenta el jugo de frutas y se produce el concentrado y la velocidad de flujo másico (kg/h) y la concentración de sólidos del preconcentrado.
- (b) Calcule los requerimientos de enfriamiento (kW) del congelador, suponiendo que la temperatura de la corriente de recirculación es de 0°C y la capacidad calorífica de todas las soluciones es $4.0 \text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$.

8.64. Una mezcla que contiene 35.0 mol% de *n*-butano y el balance de isobutano a 10°C , entra a un intercambiador de calor a razón de 24.5 kmol/h y a presión lo bastante alta para que la mezcla sea líquida. El intercambiador se diseñó para calentar y vaporizar el líquido y calentar la mezcla de vapor hasta 180°C . El fluido de calentamiento es un líquido de alto peso molecular, con capacidad calorífica constante $C_p = 2.62 \text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$. Éste entra al intercambiador a 215°C y fluye a contracorriente de la mezcla de hidrocarburos.

- (a) Estime la presión mínima (bar) requerida para que el hidrocarburo que se alimenta sea líquido. Emplee en sus cálculos la ley de Raoult y el diagrama de Cox (figura 6.1-4).
- (b) Suponiendo que las capacidades caloríficas y los calores de vaporización del *n*-butano y del isobutano son independientes de la presión (de manera que pueda emplear los valores de las tablas B.1 y B.2), calcule el cambio de entalpía $\Delta \dot{H}(\text{kJ/h})$ que sufre la mezcla de hidrocarburos en el intercambiador de calor. Indique las trayectorias de proceso empleadas para el *n*-butano y el *i*-butano en sus cálculos. (Sugerencia: como este libro no incluye las capacidades caloríficas para el *n*-butano y el *i*-butano líquidos, utilice trayectorias de proceso que no requieran de ellas.)
- (c) Según los cálculos de diseño del intercambiador de calor, la temperatura de salida del fluido de calentamiento debe ser 45°C . Suponiendo que todo el calor que pierda el fluido de calentamiento se transfiera a la mezcla de hidrocarburos, ¿cuál será la velocidad requerida de flujo másico del fluido de calentamiento $\dot{m}_{\text{hf}}(\text{kg/h})$?
- (d) Cuando el intercambiador de calor se corre con \dot{m}_{hf} igual al valor calculado en el inciso (b), se mide la temperatura de salida de la mezcla de hidrocarburos, y se determina que es de apenas 155°C , en vez del valor de diseño de 180°C . El operador del proceso observa que el exterior del intercambiador se siente caliente al tacto, lo cual indica que parte del calor que pierde el fluido de calentamiento escapa hacia el medio en la planta, en vez de transferirse a la mezcla de hidrocar-

- buros. Tras discutir el caso con el ingeniero de producción, el operador aumenta poco a poco la velocidad de flujo del fluido de calentamiento y sigue vigilando la temperatura de salida del hidrocarburo. Cuando la velocidad de flujo alcanza 2540 kg/h, las temperaturas del fluido de salida se nivelan a sus valores de diseño (180°C para el hidrocarburo y 45°C para el fluido de calentamiento). ¿A qué velocidad (kJ/h) se transfiere calor del intercambiador al aire de la planta?
- (e) Cuando el fluido del calentamiento sale del intercambiador pasa por un calentador, que eleva su temperatura de nuevo a 215°C, y después se recircula al intercambiador. ¿Cómo se reducen las utilidades del proceso por la pérdida de calor del intercambiador al medio? (Intente pensar en dos costos ocasionados por la pérdida de calor.)
- (f) El ingeniero propone incrementar el aislamiento del intercambiador de calor para recortar las pérdidas caloríficas y reducir la velocidad requerida de flujo del fluido de calentamiento. ¿Cuáles serían las ventajas y desventajas de las dos respuestas propuestas para resolver el problema de pérdida de calor (agregar un aislante contra incrementar la velocidad de flujo del fluido de calentamiento)? ¿Cuál sería la mejor respuesta a largo plazo y por qué?
- 8.65. Una mezcla líquida de benceno y tolueno que contiene 50.0% por peso de benceno a 90°C y presión P_0 , se alimenta a razón de 32.5 m³/h a un **evaporador ultrarrápido**, un tanque con calentamiento que se mantiene a una presión $P_{\text{tanque}} \ll P_0$. Cuando la alimentación se expone a la presión reducida en esta unidad, una porción de la misma se evapora. Las corrientes de producto líquido y de vapor se encuentran en equilibrio, a 75°C y P_{tanque} . El producto líquido contiene 43.9 mol% de benceno. Al llevar a cabo los cálculos solicitados, suponga aditividad de volumen del benceno líquido y el tolueno —utilice la ley de Raoult y la ecuación de Antoine si es necesario—, y desprecie el efecto de la presión sobre la entalpía.
- (a) Calcule la velocidad de flujo molar (mol/s) y la composición molar (fracciones molares de los componentes) de la corriente de alimentación. Después calcule el valor mínimo de P_0 (atm) necesario para mantener la corriente de alimentación en estado líquido hasta que entre al tanque de vaporización ultrarrápida.
- (b) Calcule P_{tanque} (atm), la fracción molar de benceno en el vapor y las velocidades de flujo molar de los productos líquido y de vapor.
- (c) Calcule la velocidad de alimentación necesaria en kilowatts.
- (d) Una hora después de que se arranca el sistema, se corre un análisis cromatográfico del vapor producido y se determina que la fracción molar del benceno es 3% más alta que el valor calculado en el inciso (b). Se revisan de nuevo la temperatura y presión del sistema y se verifica que son correctas. Dé varias explicaciones posibles para la discrepancia entre los valores calculados y los medidos.
- (e) Explique en forma breve por qué es más baja la temperatura del producto que la de la alimentación. ¿Qué se requeriría para que la unidad funcionara de manera isotérmica?
- *8.66. Un tanque de evaporación ultrarrápida adiabática se va a usar para separar una mezcla líquida de dos sustancias (A y B). La alimentación entra a una temperatura T_F y alta presión, y se somete a evaporación ultrarrápida a baja presión, P , por lo que su temperatura desciende hasta T . Asumiendo una base de 1 mol/s de alimentación, sean

\dot{n}_L, \dot{n}_V = velocidades de flujo molar del producto líquido y en vapor

x_F, x, y = fracciones molares de A en la alimentación y de los productos líquido y en vapor

$p_A^*(T), p_B^*(T)$ = presiones de vapor de A y B

T_{RA}, T_{RB} = temperaturas de referencia para los cálculos de entalpía

$$\left. \begin{array}{l} \hat{H}_{AF}(T_F), \hat{H}_{AL}(T), \hat{H}_{AV}(T) \\ \hat{H}_{BF}(T_F), \hat{H}_{BL}(T), \hat{H}_{BV}(T) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{entalpías específicas de A y B en la alimenta-} \\ \text{ción, el producto líquido y el producto vapor, en} \\ \text{relación con } T_{RA} \text{ y } T_{RB} \end{array}$$

- (a) Derive las siguientes relaciones de la ley de Raoult y de los balances de materia y energía para el tanque de evaporación ultrarrápida:

$$x = \frac{P - p_B^*(T)}{p_A^*(T) - p_B^*(T)} \quad (1)$$

$$y = x p_A^*(T) / P \quad (2)$$

$$\dot{n}_L = \frac{y - x_F}{y - x} \quad (3)$$

$$\dot{n}_V = 1 - \dot{n}_L \quad (4)$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{n}_L [\dot{x} \hat{H}_{AL}(T) + (1 - x) \hat{H}_{BL}(T)] + \dot{n}_V [\dot{y} \hat{H}_{AV}(T) + (1 - y) \hat{H}_{BV}(T)] - [\dot{x}_F \hat{H}_{AF}(T_F) + (1 - x_F) \hat{H}_{BF}(T_F)] = 0 \quad (5)$$

- (b) Escriba un programa de hoja de cálculo para llevar a cabo los cálculos de evaporación ultrarrápida para una mezcla de alimentación de *n*-pentano y *n*-hexano. Cuando calcule las entalpías de estas especies, debe usar las siguientes fórmulas de capacidad calorífica para el líquido y el vapor, respectivamente:

$$C_{pl} = a_1$$

$$C_{pv} = a_v + b_v T(^{\circ}\text{C})$$

La hoja de cálculo debe tener la siguiente forma. Algunos valores se dan, otros deben consultarse en tablas de datos y el resto deben calcularse con las ecuaciones 1 a 5 y las fórmulas adecuadas para las entalpías específicas.

Capítulo 8—Problema 8.66								
Tref = 25 grados C								
Compuesto	A	B	C	al	av	bv	T _{peb}	DH _v
n- pentano	6.85221	1064.63	232.000	0.195	0.115	3.41 E-4	36.07	25.77
n-hexano				0.216	0.137	4.09E-4		
x _F	0.5	0.5	0.5	0.5				
T _f (grados C)	110	110	150					
P(mm Hg)	760	1000	1000					
HAF (kJ/mol)								
HBf (kJ/mol)								
T (grados C)	80.0							
pA* (mm Hg)								
pB* (mm Hg)								
x								
y								
n _L (mol/s)								
n _V (mol/s)								
HAL (kJ/mol)								
HBL (kJ/mol)								
HAV (kJ/mol)								
HBV (kJ/mol)								
DH (kJ/s)	-51.333							

En esta tabla, A, B y C son constantes de la ecuación de Antoine; al, av y bv son los coeficientes para las fórmulas de capacidad calorífica dadas; $T_{\text{peb}}(^{\circ}\text{C})$ y $\text{DH}_1(\text{kJ/mol})(\Delta \hat{H}_V)$ son el punto de ebullición normal y el de calor de vaporización; $x_F(\text{mol pentano/mol})$ es la fracción molar de pentano en la alimentación; $T_f(^{\circ}\text{C})$ es la temperatura de alimentación, $P(\text{mm Hg})$ es la presión del sistema; $\text{HAF}(\hat{H}_{\text{AF}})$ y $\text{HBF}(\hat{H}_{\text{BF}})$ son las entalpías específicas del pentano y el hexano en la corriente de alimentación; pA^* es la presión de vapor del n-pentano (que se determinará con la ecuación de Antoine); x y $nL(x \text{ y } \hat{n}_L)$ son la fracción molar de pentano en la corriente de producto líquido y la velocidad de flujo molar de dicha corriente, respectivamente; y nV son las propiedades correspondientes de la corriente de producto en vapor; HAL es la entalpía específica del pentano en la corriente de producto líquido; y $\text{DH}(\Delta \hat{H})$ es la expresión dada en la ecuación 5 para el cambio de entalpía total desde la entrada hasta la salida.

Introduzca las constantes y fórmulas adecuadas para A, B, C, al, av, bv, T_{peb} y DH_V para *n*-pentano y *n*-hexano, una aproximación inicial para T en la Columna 2 ($= 80.0$), y las fórmulas adecuadas para las demás variables en la Columna 2. Después, haga variar el valor de T hasta que el valor de $\Delta \hat{H}$ se acerque a 0 de la manera adecuada, empleando la herramienta *goalseek* si su programa de hoja de cálculo la incluye. El valor de $\Delta \hat{H}(-51.33 \text{ kJ/s})$, que corresponde a la aproximación inicial de 80°C , aparece en la segunda columna de la tabla. Su hoja de cálculo debe generar el mismo valor.

Tras completar los cálculos a la segunda columna, copie las fórmulas a la tercera y cuarta columnas, y lleve a cabo los cálculos para estos dos conjuntos de valores de los parámetros de entrada. Indique cómo afecta el aumento de presión del sistema y la temperatura de alimentación a la fracción de alimentación que se vaporiza (nV) y a la temperatura final del sistema (T). Explique, en pocas palabras, por qué sus resultados resultan lógicos.

- *(c) Escriba un programa de computadora para leer e imprimir los valores de x_F , $T_f(^{\circ}\text{C})$ y $P(\text{mm Hg})$ y para cada uno de los componentes de la mezcla de alimentación, los coeficientes de la ecuación de Antoine, una temperatura de referencia (p. ej., 25°C), la capacidad calorífica del líquido (suponiendo que es constante), el punto de ebullición normal, el calor de vaporización y los coeficientes de una fórmula de capacidad calorífica del vapor de dos términos $C_p = a + bT$. Luego, haga que el programa ejecute un procedimiento de prueba y error para calcular e imprimir la temperatura del tanque de evaporación ultrarrápida y las velocidades de flujo y composiciones de las corrientes de producto en vapor y líquido.

Un procedimiento sencillo, aunque poco eficiente, es asumir un valor para T (T_F constituye una primera aproximación razonable), resolver las ecuaciones 1 a 4 de manera sucesiva, y después evaluar el lado izquierdo de la ecuación 5 (que es igual a $\Delta \hat{H}$ para la temperatura asumida y debe ser positivo cuando $T = T_F$). A continuación, se reduce el valor de T en una cantidad fija pequeña, como 0.5°C , y se repite el procedimiento hasta que el signo de $\Delta \hat{H}$ cambia de positivo a negativo de una T a la siguiente. La T verdadera (para la cual $\Delta \hat{H} = 0$) debe encontrarse entre los dos últimos valores supuestos y puede estimarse por interpolación lineal. Cuando calcule las entalpías específicas, use las fórmulas de capacidad calorífica para el pentano y el hexano del inciso (b).

La figura P8.1 muestra el diagrama de flujo para un programa con el fin de instrumentar este procedimiento. Escriba el programa y pruébelo, estimando la temperatura del tanque de evaporación ultrarrápida y las velocidades de flujo de las corrientes de producto (mol/s) y sus composiciones (fracciones molares) para la vaporización ultrarrápida de un mol/s de una mezcla equimolar de *n*-pentano (A) y *n*-hexano (B) si la temperatura de alimentación es 110°C y la presión del tanque es 1.0 atm .

- 8.67. Una corriente de vapor saturado que contiene 10.9 mol% de propano, 75.2% de isobutano y 13.9% de *n*-butano, pasa de la parte superior de una columna de destilación a un condensador total. Setenta y cinco por ciento del condensado se regresa a la columna como reflujo, y el resto se retira de la columna, como producto del domo, a razón de 2500 kmol/h .

Es necesario decidir si es conveniente usar un refrigerante o agua de enfriamiento en el condensador. Si se emplea el refrigerante se alimentará al condensador como líquido y se vaporizará con el calor liberado por el vapor en condensación de la columna. La presión del refrigerante debe ser tal que la vaporización se lleve a cabo a -6°C , temperatura a la cual $\Delta \hat{H}_V = 151 \text{ kJ/kg}$. La otra opción requiere que el agua de enfriamiento se tome de un río cercano a su temperatura promedio de 25°C en el verano. Para evitar problemas ambientales, la temperatura del agua que se regrese al río no debe ser mayor de 34°C . Con cualquiera de estos sistemas, la temperatura del condensado debe ser 6°C mayor que la de salida del enfriamiento, de manera que si se emplea el refrigerante, el condensado saturado debe tener una temperatura de 0°C , y si se utiliza agua de enfriamiento, el condensado saturado debe estar a 40°C . La presión del condensador se fijará al valor mínimo necesario para condensar todo el vapor, es decir, el condensado se en-

*Problema de computadora.

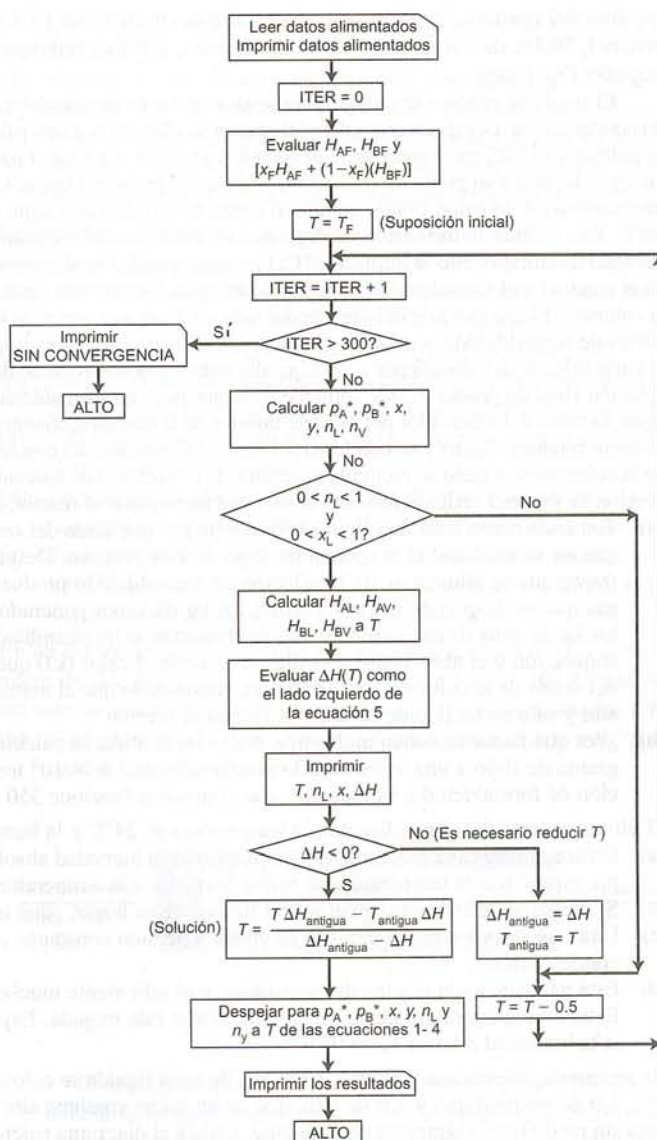
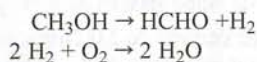


Figura P8.1 Diagrama de flujo para el programa del problema 8.66.

contrará a su temperatura de punto de burbuja a la presión del condensador. Puede emplear la ley de Raoult para todos los cálculos de punto de burbuja y punto de rocío (vea la sección 6.4c).

- Suponga que se usa el refrigerante para el enfriamiento. Estime la presión del condensador P (mm Hg); la temperatura T_f (°C) del vapor alimentado al condensador, suponiendo que el vapor se encuentre en su punto de rocío a la presión P , y la velocidad de flujo de refrigerante que se requiere (kg/h).
- Repita el inciso (a) suponiendo que se alimenta agua de enfriamiento al condensador.
- ¿Qué otros datos requeriría para decidir entre las dos opciones?

- 8.68. Se produce formaldehído a partir de metanol en un reactor de oxidación catalítica donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:



La corriente de metanol se une con una corriente de recirculación que también contiene metanol, y la corriente combinada se alimenta al reactor de conversión. Asimismo, entran al reactor aire (para oxidar parte del hidrógeno producido en la reacción de conversión del metanol) y vapor (para controlar la tem-

peratura del reactor). El gas producido en el reactor contiene 19.9 mol% de formaldehído, 8.34% de metanol, 30.3% de nitrógeno, 0.830% de oxígeno, 5.0% de hidrógeno y 35.6% de vapor de agua y está a 600°C y 1 atm.

El siguiente proceso se emplea para separar el formaldehído del metanol sin reaccionar y de los gases no condensables. Los gases que salen del reactor se alimentan a una caldera de calor de desecho, en la cual se enfrían a 145°C, en el proceso de generación de vapor a 3.1 bar a partir de agua líquida saturada (es decir, agua líquida a su punto de ebullición) a la misma presión. Después, los gases se enfrían a 100°C en un intercambiador de calor, donde entran en contacto térmico con agua de enfriamiento que se alimenta a 30°C. Para reducir la formación de depósitos en los tubos del intercambiador, el aumento de temperatura del agua de enfriamiento se limita a 15°C. Los gases ya fríos se alimentan a una columna de absorción, donde el metanol y el formaldehído se absorben en agua. Se alimenta agua pura a 20°C en la parte superior de la columna. El gas que sale del absorbedor está saturado con vapor de agua a 27°C y 1 atm y contiene 200 partes de formaldehído por millón de partes (en volumen) de gas total. La solución acuosa que sale de la parte inferior del absorbedor a 88°C se alimenta a una columna de destilación que funciona a 1 atm. La solución final de producto, que contiene 37% por peso de formaldehído, 1% de metanol y el balance de agua, se retira del rehervidor por la parte inferior de la columna, mientras que el vapor de metanol puro sale como producto ligero y se condensa a 1 atm. Una porción del condensado se refluja a la parte superior de la columna y el resto se recircula al reactor de conversión de metanol. La proporción del reflujo, o proporción de metanol refluído respecto al metanol recirculado al reactor, es 2.5:1.

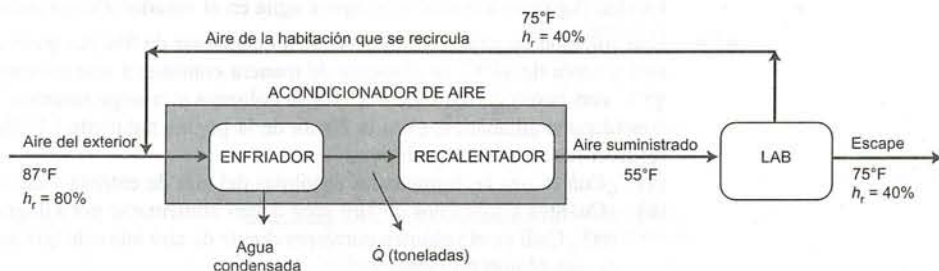
- (a) Tomando como base de cálculo 100 mol de gas que salen del reactor de conversión, dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo de este proceso. Después, calcule los moles de metanol fresco que se alimentan, de la solución de formaldehído producida, del metanol recirculado y del gas que se desprende del absorbedor, los kg de vapor generados en la caldera de recuperación y los kg de agua de enfriamiento que se alimentan al intercambiador de calor entre la caldera de recuperación y el absorbedor. Por último, calcule el calor (kJ) que debe retirarse en el condensador del domo de la columna de destilación, suponiendo que el metanol entra como vapor saturado a 1 atm y sale como líquido saturado a la misma presión.
 - (b) ¿Por qué factor se deben multiplicar todas las cantidades calculadas para ajustar la escala del diagrama de flujo a una velocidad de producción de 3.6×10^4 toneladas métricas por año de solución de formaldehído, suponiendo que el proceso funcione 350 días al año?
- 8.69. El último reporte del clima dice que la temperatura es 24°C y la humedad relativa es 50%.
- (a) Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la humedad absoluta, el volumen húmedo, la entalpía específica, la temperatura de bulbo húmedo, y la temperatura del punto de rocío del aire.
 - (b) Si monta un termómetro en el portal trasero de su hogar, ¿qué temperatura medirá?
 - (c) Una muestra de aire del exterior se enfría a presión constante. ¿A qué temperatura se iniciaría la condensación?
 - (d) Está nadando en la piscina del vecindario y al salir siente mucho frío hasta que se seca, ¿por qué? Estime la temperatura de su piel mientras aún está mojada. Explique su respuesta. ¿Qué diferiría si la humedad relativa fuera 98%?
- 8.70. Un recipiente abierto que contiene 0.205 lb_m de agua líquida se coloca en un cuarto vacío de 5 ft de ancho, 4 ft de profundidad y 7 ft de alto, que en un inicio contiene aire seco a 90°F. Toda el agua se evapora sin modificar la temperatura ambiente. Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la humedad relativa final, la temperatura de bulbo húmedo, el volumen húmedo, la temperatura del punto de rocío y la entalpía específica del aire de la habitación. Considere que el peso molecular del aire seco es 29.0 y, por simplicidad, suponga que la masa de aire seco en la habitación permanece constante, a su valor inicial.
- 8.71. El **psicrómetro de cabestrillo** es un dispositivo que se emplea para medir la humedad del aire. Una tela porosa (la **mecha**) se envuelve en torno al bulbo de un termómetro de mercurio, mismo que después se hace dar vueltas en el aire. Al evaporarse el agua de la mecha, la temperatura del bulbo del termómetro desciende, para estabilizarse al final a la temperatura de bulbo húmedo del aire. La temperatura de bulbo seco se lee mediante un segundo termómetro montado sobre el cabestrillo.
- Un día de verano, el meteorológico reporta una temperatura de 33°C y una humedad relativa de 40%. Usted se seca el sudor de la frente y comenta con un amigo que apostaría 5 dólares a que el reporte está mal, y que la humedad relativa es mayor de 80%. Su amigo pone de inmediato un billete de 5 dólares sobre la mesa aceptando su apuesta. Usted saca su psicrómetro de cabestrillo, lo hace girar y lee que la temperatura de bulbo seco es de 35°C y la de bulbo húmedo es 27°C. ¿Quién gana la apuesta?
- 8.72. Un matraz cerrado de 2.00 litros contiene aire húmedo a 40°C. El matraz se enfría despacio, y cuando la temperatura llega a 20°C, se hacen visibles gotas de humedad sobre sus paredes. Aunque la presión del matraz cambia cuando la temperatura desciende, permanece lo bastante cercana a 1 atm para que el diagrama psicrométrico sea una representación cercana del comportamiento del sistema durante el proceso. Emplee el diagrama para resolver los siguientes problemas:

- (a) ¿Qué valor tienen la humedad relativa, la humedad absoluta y la temperatura de bulbo húmedo de aire a 40°C ?
- (b) Calcule la masa de agua en el matraz. (Vea el ejemplo 8.4-5.)
- (c) Calcule el cambio de entalpía en joules que sufre el aire al pasar de 40°C a 20°C .
- (d) Escriba el balance de energía para este proceso de sistema cerrado, considerando que el aire húmedo dentro del matraz es el sistema, y úselo para calcular el calor en joules que debe transferirse del aire para lograr el enfriamiento. (Suponga comportamiento ideal del gas, de modo que $\hat{H} = \hat{U} + RT$.)
- 8.73. Unos sólidos húmedos pasan por un secador continuo. El aire caliente y seco entra a dicho secador a razón de 400 kg/min y recoge el agua que se evapora de los sólidos. El aire húmedo que sale del secador a 50°C contiene 2.44% por peso de vapor de agua, y pasa por un condensador donde se enfría a 10°C . La presión de 1 atm es constante en todo el sistema.
- (a) ¿A qué velocidad (kg/min) se evapora agua en el secador?
- (b) Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la temperatura de bulbo húmedo, la humedad relativa, el punto de rocío y la entalpía específica del aire que sale del secador.
- (c) Use el diagrama psicrométrico para estimar la humedad absoluta y la entalpía específica del aire que sale del condensador.
- (d) Emplee los resultados de los incisos (b) y (c) para calcular la velocidad de condensación del agua (kg/min) y la velocidad a la cual se debe transferir calor del condensador (kW).
- (e) Si el secador funciona de manera adiabática, ¿qué conclusión puede sacar respecto a la temperatura del aire de entrada? Explique su razonamiento en pocas palabras. ¿Qué información adicional necesitará para calcular esta temperatura?
- 8.74. En un día incómodo del verano, el aire se encuentra a 87°F y 80% de humedad relativa. El acondicionador de aire del laboratorio debe suministrar $1.00 \times 10^3\text{ ft}^3/\text{min}$ de aire a 55°F para mantener el aire del interior a una temperatura promedio de 75°F y con humedad relativa de 40%.
- (a) Si el interruptor de ventilación del aire acondicionado está “abierto”, el aire del exterior entra a la unidad, como se muestra abajo.



El acondicionador enfría el aire a una temperatura lo bastante baja para condensar la cantidad necesaria de agua y recalentarla a 55°F , punto en el cual tiene la misma humedad absoluta que el aire de la habitación. Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la velocidad (lb_m/min) a la cual se condensa el agua, la temperatura a la cual se debe enfriar el aire para condensar el agua a esta velocidad y las toneladas netas de enfriamiento necesarias (\dot{Q}) donde 1 ton de enfriamiento = $-12,000\text{ Btu/h}$. [Nota: el volumen húmedo del aire suministrado (a 55°F), el cual es difícil de leer en el diagrama psicrométrico, es $13.07\text{ ft}^3/\text{lb}_m$ de aire seco, y la capacidad calorífica del agua líquida es $1.0\text{ Btu}/(\text{lb}_m \cdot ^{\circ}\text{F})$.]

- (b) Si el interruptor de ventilación está “cerrado” (como es lo normal), el aire del interior se recircularía en el acondicionador como se muestra en el siguiente diagrama.

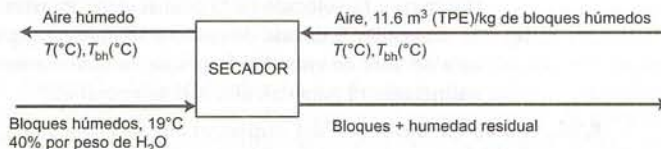


La relación de recirculación (ft^3 recirculados/ ft^3 extraídos) es 6:1. Calcule la velocidad de condensación y el requerimiento de enfriamiento total en toneladas, si el aire acondicionado se suministra a las mismas velocidad, temperatura y humedad relativa que en el inciso (a). ¿Qué porcentaje de la carga de enfriamiento del acondicionador se ahorra al recircular el aire? Explique en sus propias palabras por qué la velocidad de enfriamiento es menor cuando el aire de la habitación se recircula, en vez de que todo el aire se traiga del exterior.

- (c) Se requeriría una carga de enfriamiento aún más baja si *todo* el aire que pasa por el acondicionador se recirculara en vez de sus % partes, eliminando así la necesidad de aire exterior y de escape. ¿Por qué sería ésta una mala idea? (*Sugerencia:* piense en la gente que trabaja en el laboratorio.)

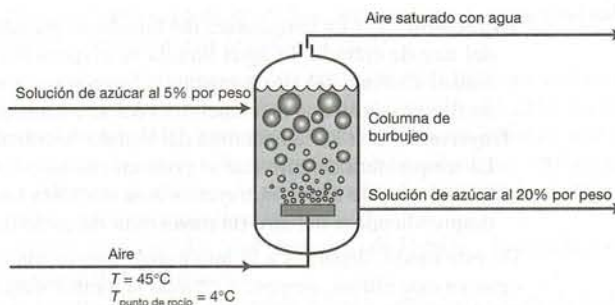
- 8.75. Unos bloques de madera húmeda se secan en un secador rotatorio continuo que funciona a presión atmosférica. Los bloques entran a 19°C , contienen 40% por peso de agua, y deben salir con un contenido menor de 15%. Se alimenta aire caliente al secador a razón de $11.6 \text{ m}^3(\text{TPE})/\text{kg}$ de bloques húmedos.

Vigilar el rendimiento del secador muestreando los bloques de salida y determinando su contenido de humedad de manera directa resultaría un proceso demasiado tedioso y casi imposible de automatizar. En vez de ello, se montan termómetros de bulbo húmedo y bulbo seco en las líneas de entrada y salida del aire, y se determina el contenido de humedad de los bloques que salen mediante un balance de materia.

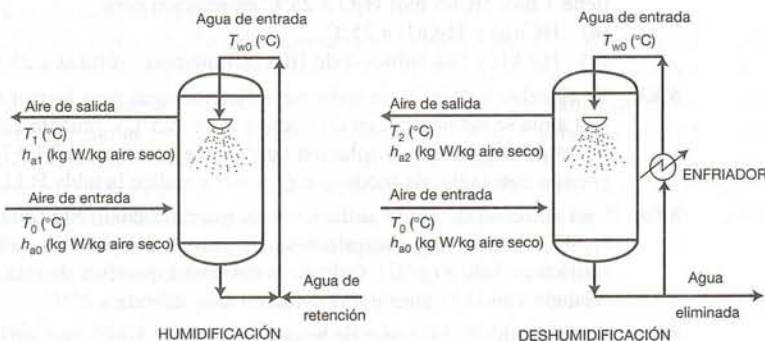


Después de que la unidad comienza a funcionar, se determina que la temperatura de bulbo seco del aire de entrada es 100°C , y la de bulbo húmedo es lo bastante baja como para considerar que el contenido de humedad del aire es despreciable. Se ve que la temperatura de bulbo seco del aire que sale es 38°C y la de bulbo húmedo es 29°C .

- (a) Utilice el diagrama psicrométrico para calcular la humedad absoluta ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg}$ aire seco) y la entalpía específica (kJ/kg aire seco) de la corriente de aire que sale. Después, calcule la masa de agua en el aire de salida por kilogramo de bloques húmedos alimentados, suponiendo que el aire seco tiene un peso molecular de 29.0.
- (b) Calcule el contenido de humedad de los bloques que emergen y determine si se ha alcanzado la especificación de diseño de menos de 15% de H_2O .
- (c) Si el funcionamiento de la unidad es adiabático y la capacidad calorífica de los bloques secos es $2.10 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$, ¿cuál será la temperatura de salida de dichos bloques? (Al estimar la entalpía específica del aire de entrada, recuerde que la temperatura de referencia para aire seco empleada para construir el diagrama psicrométrico de la figura 8.4-1 es 0°C .)
- 8.76. El aire a 45°C (temperatura de bulbo seco) y humedad relativa de 10%, se va a humedecer en forma adiabática a 60% de humedad relativa.
- (a) Emplee el diagrama psicrométrico para estimar la temperatura de saturación adiabática del aire.
- (b) Estime la temperatura final de aire y la velocidad a la cual se le debe agregar agua para humedecer $15 \text{ kg}/\text{min}$ de aire de entrada. (Ver ejemplo 8.4-7.)
- 8.77. Aire a 50°C con punto de rocío de 4°C entra a un secador textil a razón de $11.3 \text{ m}^3/\text{min}$ y sale saturado. El secador funciona adiabáticamente. Utilice el diagrama psicrométrico para determinar la humedad absoluta y el volumen húmedo del aire de entrada, y luego utilice el resultado para determinar la velocidad de flujo del aire *seco* (kg/min) que pasa por el secador, la temperatura final del aire y la velocidad (kg/min) a la cual se evapora agua en el secador. (*Sugerencia:* consulte la sección 8.4e.)
- 8.78. Una solución de azúcar en agua se va a concentrar de 5% por peso de azúcar a 20%. La solución, que está a cerca de 45°C , se alimenta de manera continua a una columna de burbujeo. Se burbujea aire a 45°C con punto de rocío de 4°C por la columna y emerge saturado. La humidificación del aire puede considerarse adiabática. (Vea la figura de la página siguiente.) Utilice el diagrama psicrométrico para resolver los siguientes problemas.
- (a) ¿Cuáles son las humedades absolutas del aire de entrada y del de salida?
- (b) ¿Cuántos kilogramos de aire seco deben alimentarse por kilogramo de solución de azúcar que entra? ¿Cuál es el volumen correspondiente de aire húmedo que entra? (También use el diagrama para este último problema.)

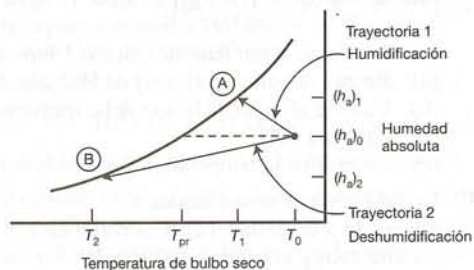


- 8.79. El aire frío a 20°F, 760 mm Hg de presión y con 70% de humedad relativa, se acondiciona haciéndolo pasar por un banco de serpentines de calentamiento, después por un aspersor de agua, y por último a través de un segundo conjunto de serpentines de calentamiento. Al pasar por el primer banco de serpentines, el aire se calienta a 75°F. La temperatura del agua que se suministra a la cámara de aspersión se ajusta a la de bulbo húmedo del aire que ingresa a la cámara, de modo que se puede suponer que la unidad de humidificación opera en forma adiabática. Se requiere que el aire que emerge de la unidad de acondicionamiento esté a 70°F y tenga 35% de humedad relativa. Utilice la figura 8.4-2 para resolver los siguientes problemas.
- Calcule la temperatura del agua que se suministra a la cámara de aspersión, y la humedad relativa y la temperatura de bulbo seco del aire que sale de dicha cámara.
 - Determine la masa de agua evaporada (lb_m) por pie cúbico de aire que se alimenta a la unidad de acondicionamiento.
 - Estime las velocidades de transferencia de calor necesarias (Btu/ft^3 de entrada) en cada uno de los bancos de serpentines de calentamiento.
 - Dibuje un diagrama psicrométrico y señale la trayectoria que sigue el aire en cada uno de los tres pasos de este proceso.
- 8.80. El enfriado por lluvia es una técnica para enfriar y humidificar o deshumidificar el aire, poniéndolo en contacto con una aspersión de agua líquida.



El agua líquida que sale de la torre se recircula y, en el caso de la deshumidificación, se enfría antes de devolverla a la torre.

A continuación se muestran las dos posibles trayectorias del diagrama psicrométrico correspondientes a las dos temperaturas distintas del líquido de entrada. En el diagrama, T_0 y T_{pr} son la temperatura de bulbo seco del aire de entrada y el punto de rocío, respectivamente.



Trayectoria (A): La temperatura del líquido de entrada (T_{w0}) se encuentra por encima del punto de rocío del aire de entrada. El agua líquida se evapora hacia el aire sobrecalentado, provocando que la humedad absoluta del aire aumente (la trayectoria se eleva), y la evaporación y el contacto con el líquido frío provocan que la temperatura del aire disminuya (la trayectoria se desplaza hacia la izquierda).

Trayectoria (B): La temperatura del líquido de entrada es inferior al punto de rocío del aire de entrada. La temperatura del aire que se pone en contacto con la aspersión fría descendiendo por debajo del punto de rocío (de nuevo la trayectoria se desplaza hacia la izquierda) y el vapor de agua se condensa, desprendiéndose del aire (la trayectoria descende).

De este modo, llegamos a la interesante conclusión de que *es posible retirar agua del aire asperjando agua en este último*, siempre y cuando la temperatura del líquido de entrada sea inferior al punto de rocío del aire de entrada. Utilice el diagrama psicrométrico para resolver los siguientes problemas de enfriado por lluvia.

- (a) Una torre de aspersión se emplea para enfriar y humidificar aire con temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo de 40°C y 18°C, respectivamente. El aire emerge de la torre a 20°C. El funcionamiento de la torre es tal, que el aire sigue una curva de humidificación adiabática (una línea de temperatura constante de bulbo húmedo sobre el diagrama psicrométrico). ¿Qué cantidad de agua debe agregarse como compensación por kilogramo de aire seco tratado?
- (b) Una corriente de aire a 37°C y con 50% de humedad relativa, que fluye a velocidad de 1250 kg/h, se enfriará a 15°C y se deshumidificará en una torre de aspersión. El aire que emerge de la torre está saturado. El agua líquida sale de la torre a 12°C; parte se retira, y el resto se enfría y se recircula. No se transfiere calor de la torre a sus alrededores. Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se debe retirar agua del ciclo de recirculación y el trabajo de calentamiento sobre el enfriador (kW). (Sugerencia: use un balance de energía total para este último cálculo.)

- 8.81. El calor de solución del amoníaco en agua a 1 atm es

$$\Delta \hat{H}_s(25^\circ\text{C}, r = 2 \text{ mol H}_2\text{O/mol NH}_3) = -78.2 \text{ kJ/mol}$$

Calcule el cambio de entalpía que acompaña a la solución de 400 mol de NH_3 en 800 mol de agua a 25°C y 1 atm.

- 8.82. Emplee la tabla B.11 para determinar la entalpía específica (kJ/mol HCl) del ácido clorhídrico que contiene 1 mol HCl/5 mol H_2O a 25°C en relación con:

- (a) HCl(g) y $\text{H}_2\text{O(l)}$ a 25°C.
- (b) $\text{H}_2\text{O(l)}$ y una solución de HCl infinitamente diluida a 25°C. (Observe la ecuación 8.5-2.)

- 8.83. Se disuelve hidróxido de sodio en suficiente agua para formar una solución de 20.0 mol%. Si el NaOH y el agua se encuentran en un inicio a 77°F (25°C), ¿cuánto calor (Btu/lb de solución de producto) debe retirarse para que la solución también se encuentre a 77°F? Suponga que el proceso se desarrolla a presión constante, de modo que $Q = \Delta H$ y utilice la tabla B.11 para evaluar $\Delta \hat{H}_s$.

- 8.84. Una solución de ácido sulfúrico está marcada como 8N (donde 1N = 1 g-equivalente/L y 1 mol de H_2SO_4 contiene 2 g-equivalentes). La gravedad específica de la solución es 1.230, y su capacidad calorífica es 3.00 J/(g·°C). Calcule la entalpía específica de esta solución (en kJ/mol H_2SO_4) a 60°C, en relación con H_2O pura y una solución muy diluida a 25°C.

- 8.85. Se van a diluir 2.00 mol de ácido sulfúrico al 100% con suficiente agua para producir una solución acuosa que contenga 30 mol%. El ácido y el agua se encuentran al principio a 25°C.

- (a) ¿Cuánto calor tendrá que eliminarse para mantener la solución final a 25°C?
- (b) Suponga que el matraz tiene una masa de 150 g, y que la capacidad calorífica de este y su contenido es 3.30 J/(g·°C). Si el matraz está lo bastante aislado para considerarlo adiabático, ¿cuál será la temperatura final de la solución?

- 8.86. Una solución 8 molar de ácido clorhídrico, $GE = 1.12$, $C_p = 2.76 \text{ J/(g·°C)}$ se produce absorbiendo cloruro de hidrógeno [HCl(g)] en agua. El agua líquida entra al absorbedor a 25°C y se alimenta HCl gaseoso a 20°C y 790 torr (absoluta). Se podría decir que todo el HCl que se alimenta a la columna se absorbe. Tome como base de cálculo 1 litro de la solución de producto.

- (a) Estime el volumen (litros) de HCl que debe alimentarse al absorbedor.
- (b) Calcule el calor (kJ) que debe transferirse del absorbedor si desea que la solución de producto emerja a 40°C.
- (c) Determine la temperatura final de la solución si el absorbedor opera en forma adiabática.

- 8.87. Una solución de sosa cáustica a 0.1 mol% (NaOH) se concentrará en un evaporador continuo. La solución entra a la unidad a 25°C a razón de 150 mol/min y se concentra hasta 5 mol% a 50°C. Se burbujea aire seco y caliente a 200°C y 1.1 bar absoluta por el evaporador, y sale saturado con agua a 50°C y 1 atm. Calcule la velocidad necesaria de flujo volumétrico del aire de entrada y la velocidad a la cual

se debe transferir calor hacia o desde la unidad. Suponga que la capacidad calorífica por masa unitaria de todas las soluciones en líquido es la del agua pura.

- 8.88. Se agrega agua en ácido sulfúrico puro en un matraz bien aislado que está en un inicio a 25°C y 1 atm, para producir una solución de ácido sulfúrico 4.00 molar ($GE = 1.231$). La temperatura final de la solución de producto debe ser 25°C, para que el agua añadida sea líquida y esté muy fría ($T < 25^\circ\text{C}$) o sea una mezcla de agua líquida y hielo. Tome como base de cálculo un litro de la solución del producto y suponga que $Q = \Delta H$ para el proceso. Si necesita saber la capacidad calorífica del hielo, considere que es la mitad de la del vapor del agua líquida.
- (a) Si sólo se agrega agua líquida, ¿qué masas (g) de H_2SO_4 y H_2O deberán mezclarse y cuál deberá ser la temperatura inicial del agua?
- (b) Si se agrega una mezcla de agua líquida y hielo, ¿cuántos gramos de cada uno deben alimentarse?
- 8.89. El ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) se produce como una solución acuosa diluida, que debe concentrarse antes de usarse. En una fábrica se van a concentrar 100 ton/día de una solución de P_2O_5 al 28% por peso [vea el inciso (a) de este problema] a 125°F en un evaporador único, para obtener P_2O_5 al 42% por peso. Se suministra calor al evaporador condensando vapor saturado a 27.5 psia. El evaporador debe operar a 3.7 psia, y hay una elevación del punto de ebullición de 37°F en la solución de P_2O_5 al 42% por peso que está en el evaporador (vea la sección 6.5c). El calor de solución del H_3PO_4 a 77°F puede tomarse como -5040 Btu/lb-mol de H_3PO_4 en relación con $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{l})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La capacidad calorífica de la solución al 28% es $0.705 \text{ Btu/(lb}_m \cdot ^\circ\text{F)}$ y la de la solución al 42% es $0.583 \text{ Btu/(lb}_m \cdot ^\circ\text{F)}$.
- (a) Es convencional expresar las composiciones de las soluciones de ácido fosfórico en términos de % por peso de P_2O_5 . Escriba la ecuación estequiométrica para la formación de ácido orto-fosfórico ($PM = 98.00$) a partir de pentóxido de fósforo ($PM = 141.96$), y utilícela para derivar la expresión siguiente:
- $$\% \text{ por peso de } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1.381 (\% \text{ por peso de } \text{P}_2\text{O}_5)$$
- (b) Calcule la relación (lb_m de agua evaporada/ lb_m de solución de alimentación).
- (c) Suponga que el agua evaporada se condensa después a presión constante de 3.7 psia. Determine la velocidad de flujo del condensado en gal/min. ¿Cuánto calor (Btu/min) puede recuperarse mediante la condensación de esta agua? ¿A qué temperatura se encontrará disponible este calor? (En otras palabras, si deseara transferir este calor a otra corriente, ¿cuál sería el límite superior de temperatura de dicha corriente?)
- (d) ¿Cuánto vapor (lb_m/h) debe aportarse al sistema para evaporar la cantidad necesaria de agua? Reformule su respuesta en términos de lb_m de vapor por lb_m de agua evaporada.
- 8.90. Doscientos kilogramos por hora de una solución acuosa que contiene 20.0 mol% de acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) entran a un cristizador evaporativo a 60°C. Cuando la solución se expone a la baja presión del evaporador, 16.9% del agua se evapora, y la solución restante se concentra y hace que se formen cristales de acetato de sodio trihidratado ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$). El producto es una mezcla en el equilibrio de cristales y una solución acuosa saturada que contiene 15.4 mol% de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Todos los efluentes (cristales, solución y vapor de agua) están a 50°C.
- (a) Calcule la velocidad de alimentación al cristizador en kmol/h .
- (b) Estime la velocidad de producción (kg/h) de cristales trihidratados y la velocidad de flujo másico (kg/h) de la solución líquida en la cual están suspendidos los cristales.
- (c) Determine la velocidad (kJ/h) a la cual se debe transferir calor a o desde el cristizador (diga qué sucede) empleando los siguientes datos de propiedades físicas:

$$(C_p)_{\text{todas las soluciones}} = 3.5 \text{ kJ/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$$

$$(C_p)_{\text{cristales}} = 1.2 \text{ kJ/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$$

$$(C_p)_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})} = 32.4 \text{ kJ/(kmol} \cdot ^\circ\text{C)}$$

$$(\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} = 4.39 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$$

Calor de solución del acetato de sodio anhidro:

$$\Delta \hat{H}_s(25^\circ\text{C}) = -1.71 \times 10^4 \text{ kJ/kmol NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

Calor de hidratación: $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{s}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{s})$

$$\Delta \hat{H}(25^\circ\text{C}) = -3.66 \times 10^4 \text{ kJ/kmol NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

- 8.91. Cincuenta mililitros de H_2SO_4 al 100% a 25°C se mezclan con 84.2 mL de agua líquida a 15°C. La capacidad calorífica de la solución que se produce es $2.43 \text{ J/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$. Estime la temperatura máxima que puede alcanzar la solución de producto, e indique en qué condiciones se alcanzaría esta temperatura, empleando los datos de calor de mezcla de la tabla B.11.

- 8.92.** Suponga que prepara una mezcla adiabática con $m_A(\text{g})$ de la especie A {peso molecular M_A , capacidad calorífica $C_{pA}[\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})]$ } a la temperatura $T_{A0}(^\circ\text{C})$ y $m_B(\text{g})$ de la especie B (M_B , C_{pB}) a la temperatura T_{B0} . El calor de mezcla de A y B a 25°C es $\Delta\hat{H}_m(r)(\text{J}/\text{mol A en solución})$, donde $r = (m_B/M_B)/(m_A/M_A)$. La capacidad calorífica de la solución producida es $C_{ps}[\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})]$. Todas las capacidades caloríficas pueden considerarse independientes de la temperatura.
- Derive una expresión para $T_{\text{máx}}$, la temperatura más alta que puede alcanzar la solución de producto en términos de las otras cantidades definidas. Indique las condiciones que deben cumplirse para poder alcanzar esta temperatura.
 - Use su expresión para estimar $T_{\text{máx}}$ para un proceso en el cual se combinan 100.0 g de hidróxido de sodio a 25°C y 225.0 g de agua a 40°C para formar una solución de producto con capacidad calorífica de $3.35 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$.
- 8.93.** Un g-mol de ácido sulfúrico líquido puro a temperatura $T_0(^\circ\text{C})$ se mezcla con r g-moles de agua líquida, también a temperatura $T_0(^\circ\text{C})$, en un recipiente adiabático. La temperatura final de la solución es $T_s(^\circ\text{C})$. Las capacidades caloríficas de la masa de ácido puro, el agua pura y la solución producida [$\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$] son C_{pa} , C_{pw} y C_{ps} , respectivamente, y todas pueden considerarse constantes (independientes de la temperatura).
- Sin hacer cálculos, dibuje la gráfica de T_s contra r que esperaría obtener para un valor de r que varíe entre cero y ∞ . (*Sugerencia:* primero piense en el valor de T_s que esperaría para valores extremos de r .)
 - Utilice un balance de energía para derivar una expresión para T_s en términos de las temperaturas iniciales y las capacidades caloríficas del ácido y el agua, la relación molar agua/ácido (r) y el calor de mezcla $\Delta\hat{H}_m(r, 25^\circ\text{C})(\text{kJ}/\text{mol H}_2\text{SO}_4)$.
- * (c)** Se agregan una serie de muestras de 1.00 mol de ácido sulfúrico líquido puro a 11 matraces aislados que contienen cantidades variables de agua. La tabla siguiente muestra la cantidad de agua en los matraces y las capacidades caloríficas de masa de las soluciones producidas:

r (mol H_2O)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
$C_p[\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})]$	1.58	1.85	1.89	1.94	2.10	2.27	2.43	3.03	3.56	3.84	4.00

Las capacidades caloríficas del ácido sulfúrico puro y el agua pura pueden determinarse a partir de las capacidades caloríficas molares de la tabla B.2, evaluada a 25°C . Todas las capacidades caloríficas deben considerarse independientes de la temperatura.

El acondicionador de aire del laboratorio ha estado descompuesto por tres semanas (el taller promete que lo reparará cualquier día de éstos) y la temperatura en la tarde de julio en que se realiza el experimento (que también es igual a la temperatura inicial del ácido y del agua) es de 40°C . Elabore una hoja de cálculo para generar una tabla y después grafique T_s , la temperatura final de cada matraz, contra r , la relación molar agua/ácido de la solución en el matraz. (*Sugerencia:* utilice un eje logarítmico para r .) Suponga que el mezclado es adiabático.

- La gráfica experimental real de T_s contra r se encontraría por debajo de la determinada en el inciso (c). ¿Por qué?

- *8.94.** Un tanque con agitación y un volumen $V_t(\text{L})$ se carga con $V_l(\text{L})$ de un líquido, B. El espacio sobre el líquido (volumen $V_g = V_t - V_l$) está ocupado por un gas puro, A, a una presión inicial $P_0(\text{atm})$. La temperatura inicial del sistema es $T_0(\text{K})$. Se enciende el agitador del tanque y A comienza a disolverse en B. La solución continúa hasta que el líquido se satura con A a la temperatura (T) y presión (P) finales del sistema.

La solubilidad de A en B en el equilibrio está regida por la siguiente expresión, la cual relaciona la proporción molar A/B en el líquido con la presión parcial de A en la fase gaseosa (que a su vez es igual a la presión en el tanque, ya que el gas es A puro):

$$r(\text{mol A/mol B}) = k_s p_A (\text{atm})$$

donde

$$k_s[\text{mol A}/(\text{mol B}\cdot\text{atm})] = c_0 + c_1 T(\text{K})$$

Emplee las siguientes definiciones de variables para responder a los problemas que se formulan a continuación:

- M_A, M_B = pesos moleculares de A y B.
- $C_{vA}, C_{vB}, C_{vs}[J/(g \cdot K)]$ = capacidades caloríficas a volumen constante de A(g), B(l) y las soluciones de A en B, respectivamente.
- GE_B = gravedad específica de B(l).
- $\Delta\hat{U}_s$ (J/mol A disuelto) = energía interna de la solución a 298 K (independiente de la composición en el rango de concentraciones a considerar).
- n_{A0}, n_{B0} = g-mol de A(g) y B(l) que se introducen inicialmente en el tanque.
- $n_{A(l)}, n_{A(v)}$ = g-mol de A disuelto y que permanece en fase gaseosa en el equilibrio, respectivamente.

Haga las siguientes suposiciones:

- Se evapora una cantidad despreciable de B.
 - El tanque es adiabático y el trabajo que se alimenta al tanque del agitador es despreciable.
 - La fase gaseosa se comporta en forma ideal.
 - Los volúmenes de las fases líquida y gaseosa pueden considerarse constantes.
 - Las capacidades caloríficas C_{vA}, C_{vB} y C_{vs} son constantes, e independientes de la temperatura y (en el caso de C_{vs}) de la composición de la solución.
- (a) Emplee balances de materia, la relación dada de solubilidad en el equilibrio, y la ecuación de estado de los gases ideales para derivar expresiones para $n_{A0}, n_{B0}, n_{A(v)}, n_{A(l)}$, y P en términos de la temperatura final, T , y las variables $M_A, M_B, GE_B, V_t, V_l, T_0, P_0, c_0$, y c_1 . Después realice un balance de energía para derivar la ecuación siguiente:

$$T = 298 + \frac{n_{A(l)}(-\Delta\hat{U}_s) + (n_{A0}M_A C_{vA} + n_{B0}M_B C_{vB})(T_0 - 298)}{n_{A(v)}M_A C_{vA} + (n_{A(l)}M_{A(l)} + n_{B0}M_B)C_{vs}}$$

- (b) Elabore una hoja de cálculo para estimar T a partir de los valores especificados para $M_A (= 47)$, $M_B (= 26)$, $GE_B (= 1.76)$, $V_t (= 20.0)$, $V_l (= 3.0)$, $c_0 (= 1.54 \times 10^{-3})$, $c_1 (= -1.60 \times 10^{-6})$, $C_{vA} (= 0.831)$, $C_{vB} (= 3.85)$, $C_{vs} (= 3.80)$ y $\Delta\hat{U}_s (= -1.74 \times 10^5)$, y varios valores distintos de T_0 y P_0 . La hoja de cálculo debe tener la estructura siguiente (se muestran los valores calculados para las temperatura y presión iniciales):

Problema 8.94										
Vt	MA	CvA	MB	CvB	SGB	c0	c1	DUs	Cvs	
20.0	47.0	0.831	26.0	3.85	1.76	0.00154	-1.60E-06	-174000	3.80	
V1	T0	P0	Vg	nB0	nA0	T	nA(v)	nA(l)	P	Tcalc
3.0	300	1.0								
3.0	300	5.0								
3.0	300	10.0	17.0	203.1	6.906	320.0	5.222	1.684	8.1	314.2
3.0	300	20.0								
3.0	330	1.0								
3.0	330	5.0								
3.0	330	10.0								
3.0	330	20.0								

Los valores de V_g, n_{B0} y n_{A0} deben calcularse primero a partir de los valores dados de las otras variables. Después se asumirá un valor para T (en el ejemplo de la tabla, el valor supuesto es 320 K),

los valores de $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$ y P deben calcularse de las ecuaciones derivadas en el inciso (a), y la temperatura debe recalcularse a partir del balance de energía en la columna marcada T_{calc} (que es igual a 314.2 en el ejemplo). Después debe hacer variar el valor de T hasta que sea igual al valor recalculado de T_{calc} . (Sugerencia: haga una nueva celda llamada $T - T_{\text{calc}}$ y utilice *goalseek* para encontrar el valor de T que hace que $T - T_{\text{calc}}$ tienda a cero.)

Escriba las fórmulas en las celdas para $V_1 = 3.0$ L, $T_0 = 300$ K y $P_0 = 10.0$ atm, y verifique que los valores de las celdas concuerden con los que aparecen antes. Luego, obtenga el valor correcto de T empleando el procedimiento recién descrito; copie las fórmulas en las otras filas de la tabla, y determine T para cada conjunto de condiciones iniciales. Resuma los efectos de la temperatura y la presión iniciales sobre el aumento adiabático de temperatura y explique en forma breve por qué son lógicos sus resultados.

- (c) Escriba un programa de computación para realizar los mismos cálculos que hizo con la hoja de cálculo en el inciso (b).
- Defina los valores de V_1 , M_A , C_{vA} , M_B , C_{vB} , GE_B , c_0 , c_1 , $\Delta\hat{U}_s$ y C_{vs} . Emplee los valores que se muestran en la cuarta fila de la hoja de cálculo.
 - Lea un conjunto de valores de V_B , T_0 y P_0 . Haga que el programa termine cuando $V_B \leq 0.0$.
 - Si se lee un valor positivo para V_B , calcule V_G , n_B y n_{A0} .
 - Suponga un valor de T . (Intente $1.1T_0$ como primera aproximación.)
 - Calcule $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$ y P a partir de las ecuaciones derivadas en el inciso (a) y después vuelva a calcular T a partir del balance de energía. Imprima los valores de la T (supuesta) P , $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$ y la T (recalculada).
 - Si los valores supuestos y recalculados de T tienen diferencia de 0.01 K uno respecto del otro, termine el ciclo y regrese a leer el siguiente conjunto de variables de alimentación. Si no la tienen y si han realizado más de 15 interacciones, termine con un mensaje de error. De lo contrario, repita el paso anterior usando el valor recalculado de T como valor supuesto para esta iteración.

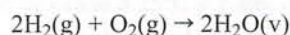
Corra el programa para los ocho conjuntos de condiciones que aparecen en la hoja de cálculo.

- 8.95. Una solución acuosa que contiene 85% por peso de H_2SO_4 a 60°F ($GE = 1.78$) se diluye con agua líquida pura a la misma temperatura. El volumen de la solución de alimentación es 350 mL. La mezcla puede considerarse adiabática y la presión se mantiene constante a 1 atm.
- (a) La solución del producto debe contener 30.0% por peso de H_2SO_4 . Calcule el volumen (mL) de agua que se necesita para la dilución, utilizando en forma ideal una ecuación unidimensional.
 - (b) Utilice el diagrama de entalpía-concentración de la figura 8.5-1 para estimar las entalpías específicas (Btu/lb_m) de la solución de alimentación y el agua. Después, escriba un balance de energía para este sistema cerrado de proceso a presión constante y resuélvalo para la entalpía específica de la solución de producto. Por último, utilice la figura 8.5-1 para verificar el valor calculado para $\hat{H}_{\text{producto}}$ y estimar la temperatura de la solución de producto. (Vea el ejemplo 8.5-3.)
 - (c) Utilice la figura 8.5-1 para estimar la temperatura máxima que puede alcanzarse mezclando la solución de alimentación con agua pura y la concentración (% por peso de H_2SO_4) de la solución producto.
 - (d) Las buenas prácticas de laboratorio exigen que se agregue el ácido al agua al hacer diluciones en lugar de lo contrario. Use la figura 8.5-1 para justificar esta regla para diluir la solución de alimentación en este problema.
- 8.96. Dos soluciones acuosas de ácido sulfúrico que contienen 15.0% y 80.0% por peso de H_2SO_4 se mezclan para formar una solución de producto con 60.0% por peso de ácido. La solución al 15% estaba en un laboratorio donde la temperatura era de 77°F. La solución al 80% se acababa de tomar de un gabinete del almacén con aire acondicionado y estaba a 60°F de temperatura al efectuarse la mezcla.
- (a) La masa de la solución al 15% es 2.30 lb_m. ¿Qué masa de solución al 60% se debe pesar?
 - (b) Utilice la figura 8.5-1 para estimar la temperatura de la solución de producto si la mezcla es adiabática. (Vea el ejemplo 8.5-3.)
 - (c) La temperatura de la solución de producto desciende al final a (77°F). ¿Cuánto calor (en Btu) se transfiere de la solución al aire del laboratorio en este proceso de enfriamiento a presión constante?
 - (d) Diga qué sería más seguro: agregar despacio la solución al 15% a la de 80%, o viceversa. Emplee la figura 8.5-1 para justificar su respuesta.
- 8.97. Tras analizar una solución acuosa de amoníaco, determina que contiene 30% por peso de NH_3 .
- (a) Use la figura 8.5-2 para determinar la fracción másica de NH_3 en el vapor que estaría en equilibrio con esta solución en un matraz cerrado a 1 atm y a la temperatura correspondiente del sistema.

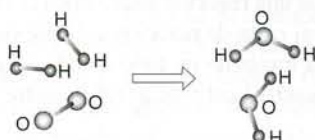
- (b) Si la fase líquida del inciso (a) corresponde a 90% de la masa total del sistema, calcule la composición global de este último y la entalpía específica mediante balances. (Vea el ejemplo 8.5-3.)
- 8.98. Una mezcla de $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ que contiene 60% por peso de NH_3 , se lleva al equilibrio en un recipiente cerrado a 140°F . La masa total de la mezcla es 250 g. Utilice la figura 8.5-2 para determinar las masas de amoníaco y agua en cada fase del sistema.
- 8.99. Una solución de amoníaco a alta presión se somete a vaporización ultrarrápida, a razón de $200 \text{ lb}_m/\text{h}$. La solución contiene $0.70 \text{ lb}_m \text{ NH}_3$ y su entalpía en relación con el $\text{H}_2\text{O}(l, 32^\circ\text{F})$ y $\text{NH}_3(l, -40^\circ\text{F})$, es $-50 \text{ Btu}/\text{lb}_m$. Las corrientes de gas y líquido emergen de la unidad a 1 atm y 80°F . Emplee la figura 8.5-2 para determinar las velocidades de flujo y las fracciones máscas de amoníaco en las corrientes de producto, vapor y líquido, y la velocidad (Btu/h) a la cual se debe transferir calor al vaporizador. (Vea el ejemplo 8.5-4.)

Balances en procesos reactivos

Considere la conocida reacción de formación del agua a partir de hidrógeno y oxígeno:



A nivel molecular, la reacción podría ilustrarse como sigue:



Cada vez que esta reacción tiene lugar, se rompen tres enlaces químicos (dos entre los átomos de hidrógeno y uno entre los de oxígeno) y se forman cuatro enlaces entre los átomos de las dos moléculas de agua. Al llevarse a cabo, se libera más energía cuando se forman los enlaces de la molécula de agua que la requerida para romper los enlaces moleculares de hidrógeno y oxígeno. Para que la temperatura del reactor permanezca constante, la energía neta liberada (cerca de 250 kJ por mol de agua formada) debe retirarse del reactor; de lo contrario, su temperatura podría elevarse varios miles de grados.

En *cualquier* reacción entre moléculas estables se requiere energía para romper los enlaces químicos del reactivo y se libera energía cuando se forman los enlaces del producto. Si el primer proceso absorbe menos energía de la que se libera en el segundo (como en la reacción de formación del agua), la reacción es **exotérmica**: las moléculas del producto a una temperatura y presión dadas tienen energías internas inferiores (y por tanto, entalpías menores) que las moléculas del reactivo a las mismas temperatura y presión. La energía neta liberada —el **calor de reacción**— debe transferirse del reactor como calor o trabajo; de lo contrario, la temperatura del sistema aumenta. Por otra parte, si se libera menos energía al formarse los enlaces del producto de la que tomó romper los enlaces del reactivo, la reacción es **endotérmica**: es necesario agregar energía al reactor como calor o trabajo para evitar que la temperatura disminuya.

Los grandes cambios de energía interna y entalpía asociados en forma común con las reacciones químicas pueden jugar papeles importantes en el diseño y la operación de los procesos químicos. Si una reacción es endotérmica, la energía necesaria para impedir que la temperatura del reactor (y en consecuencia la velocidad de reacción) descienda demasiado, puede costar lo suficiente para convertir un proceso económico en uno incosteable. Por otra parte, si la reacción es exotérmica, por lo general es necesario sacar calor del reactor para mantener la temperatura por debajo de un valor para evitar problemas de seguridad o de la calidad del producto. El calor transferido puede ser una ventaja, por ejemplo, cuando el reactor es un horno de combustión y el calor se emplea para generar vapor en una caldera. También puede ser un riesgo, por ejemplo, cuando una falla momentánea en el sistema de control de la temperatura del reactor puede conducir a un sobrecalentamiento rápido, y, quizá, a una explosión.

El balance de energía de un reactor indica al ingeniero de proceso el grado de calentamiento o enfriamiento requerido por el reactor para funcionar en las condiciones deseadas. En este capítulo demostraremos cómo se determinan los cambios de entalpía que acompañan a las reacciones químicas, a partir de las propiedades físicas tabuladas de los reactivos y productos, y cómo se incorporan las entalpías de reacción calculadas en los balances de energía para procesos reactivos.

AUTOEVALUACIÓN

1. Explique en sus propias palabras los conceptos de reacción endotérmica y reacción exotérmica. Utilice en su explicación los términos “enlaces químicos” y “calor de reacción”.
2. Las dos siguientes oraciones parecen ser contradictorias:

En una reacción exotérmica, los productos están a menor nivel energético que los reactivos. Sin embargo, si el reactor no se enfría, los productos están más calientes que los reactivos, lo cual significa que deben encontrarse a un nivel energético superior que los reactivos.

Identifique el error lógico en este párrafo.

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Suponga que una reacción exotérmica se lleva a cabo en un reactor continuo. Piense en varias formas para eliminar el calor de reacción e ilustre sus sugerencias con diagramas. (Por ejemplo, haciendo pasar un fluido frío a través de un tubo metálico hueco sumergido en el reactor, de modo que se transfiera calor del fluido reactivo caliente al refrigerante.)

9.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras los conceptos de calor de reacción; reacciones exotérmica y endotérmica; calor de formación; combustión; calor de combustión; calores estándar de formación, combustión y reacción; valor de calentamiento de un combustible; temperatura de flama adiabática; temperatura de ignición; retraso en la ignición; límites superior e inferior de inflamabilidad y punto de ignición de un combustible; una flama; flamas azules y amarillas; retorno (retrogradación) de la flama; y detonación.
- Dada (a) la cantidad de cualquier reactivo consumido o cualquier producto generado en una reacción a temperatura y presión dadas, y (b) el calor de la reacción a esas temperatura y presión, calcular el cambio total de entalpía.
- Determinar el calor de reacción a partir de los calores de otras reacciones mediante la ley de Hess. Determinar las entalpías estándar y las energías internas de reacción a partir de los calores estándar conocidos de formación y de combustión.
- Escribir y resolver un balance de energía para un reactor químico empleando ya sea el método del calor de reacción (tomando las especies de reactivos y productos como referencias para los cálculos de entalpía) o el método del calor de formación (tomando como referencias las especies elementales), y especificar el método de preferencia para un proceso dado. Escribir la trayectoria del proceso adoptada en forma implícita al emplear cada uno de estos métodos.
- Resolver problemas de balance de energía sobre sistemas reactivos para determinar: (a) la transferencia de calor necesaria para las condiciones específicas de entrada y de salida, (b) la temperatura de salida correspondiente a una alimentación específica de calor (p. ej., para un reactor adiabático), y (c) la composición de producto que corresponde a una alimentación específica de calor y una temperatura específica de salida.
- Resolver problemas de balance de energía para procesos que incluyen soluciones con calores de dilución significativos.
- Transformar un mayor valor de calentamiento de un combustible a uno menor, y viceversa.

9.1 CALORES DE REACCIÓN

Considere la reacción entre carburo de calcio sólido y agua líquida para formar hidróxido de calcio sólido y acetileno gaseoso:



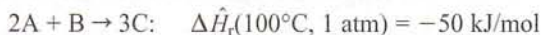
La expresión *cantidades estequiométricas de los reactivos* significa que las cantidades molares de los reactivos son numéricamente iguales a sus coeficientes estequiométricos. En la reacción del carburo de calcio, las cantidades estequiométricas de los reactivos en unidades del sistema SI serían 1 mol de $\text{CaC}_2(\text{s})$ y 2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Si se alimentan cantidades estequiométricas de los reactivos y la reacción se completa, ambos reactivos se consumen en su totalidad y se forman las cantidades estequiométricas de los productos. (Convénzase.)

El **calor de reacción** (o **entalpía de reacción**), $\Delta \hat{H}_r(T, P)$, es el cambio de entalpía para un proceso en el cual las cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura T y presión P reaccionan en su totalidad en una reacción única, para formar productos a las mismas temperatura y presión. Por ejemplo, el calor de la reacción del carburo de calcio a 25°C y 1 atm es

$$\Delta \hat{H}_r(25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -125.4 \text{ kJ/mol} \quad (9.1-2)$$

Las ecuaciones 9.1-1 y 9.1-2 indican en conjunto que cuando 1 mol de carburo de calcio sólido reacciona en su totalidad con 2 moles de agua líquida para formar 1 mol de hidróxido de calcio sólido y 1 mol de acetileno gaseoso, y las temperatura inicial y final son ambas 25°C , y las presiones inicial y final son ambas 1 atm, entonces $H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} = -125.4 \text{ kJ}$. Si la reacción se realiza en condiciones tales que el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$, entonces 125.4 kJ de calor deben transferirse desde el reactor en el curso de la reacción. (Recuerde que un Q negativo implica flujo de calor hacia fuera del sistema.)

Las unidades de $\Delta \hat{H}_r$ a menudo provocan confusión. Por ejemplo, si se reporta un calor de reacción de -50 kJ/mol , podría preguntarse: “¿por mol de qué?” Esta dificultad se evita recordando que la $\Delta \hat{H}_r$ dada se aplica a las cantidades estequiométricas de cada especie. Por ejemplo,



significa que el cambio de entalpía para la reacción dada es

$$\frac{-50 \text{ kJ}}{2 \text{ mol A consumidos}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol B consumido}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol C generados}}$$

Por ejemplo, si sabe que se generaron 150 mol de C/s en la reacción dada a 100°C y 1 atm, podría calcular el cambio de entalpía asociado como

$$\Delta \dot{H} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol C generados}} \left| \frac{150 \text{ mol C generados}}{\text{s}} \right| = -2500 \text{ kJ/s}$$

De manera más general, si ν_A es el coeficiente estequiométrico de un reactivo o producto de reacción A (positivo si A es un producto, negativo si es un reactivo) y se consumen o generan $n_{A,r}$ moles de A a $T = T_0$ y $P = P_0$, entonces el cambio de entalpía asociado es

$$\Delta H = \frac{\Delta \hat{H}_r(T_0, P_0)}{|\nu_A|} n_{A,r}$$

En el capítulo 4 definimos el *grado de avance de la reacción*, ξ , como medida del avance que alcanzó una reacción. Por la ecuación 4.6-3, esta cantidad es

$$\xi = \frac{|n_{A,\text{salida}} - n_{A,\text{entrada}}|}{|\nu_A|} = \frac{n_{A,r}}{|\nu_A|} \quad (9.1-3)$$

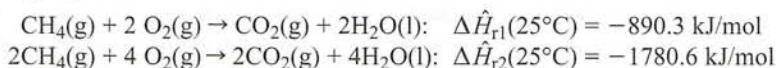
De las dos ecuaciones anteriores se deduce que si una reacción se lleva a cabo a la temperatura T_0 y la presión P_0 y el grado de avance de la reacción es ξ , el cambio de entalpía asociado es

$$\Delta H = \xi \Delta \hat{H}_r(T_0, P_0) \quad (9.1-4)$$

Para un proceso continuo, $n_{A,r}(\text{mol})$ se reemplazaría por $\dot{n}_{A,r}(\text{mol/s})$ en esta expresión, $\xi(\text{mol})$ se sustituiría por $\dot{\xi}(\text{mol/s})$, y $\Delta H(\text{kJ})$ se reemplazaría por $\Delta \dot{H}(\text{kJ/s})$.

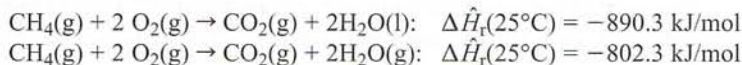
Los siguientes son varios términos y observaciones importantes relacionados con los calores de reacción:

1. Si $\Delta \hat{H}_r(T, P)$ es negativo, la reacción es **exotérmica** a temperatura T y presión P , y si $\Delta \hat{H}_r(T, P)$ es positivo, la reacción es **endotérmica** a T y P . Estas definiciones de exotérmico y endotérmico equivalen a las que dimos antes en términos de fuerzas del enlace químico. (Convénzase.)
2. A presiones bajas y moderadas, $\Delta \hat{H}_r(T, P)$ es casi independiente de la presión. Supondremos dicha independencia en los balances de este capítulo y escribiremos el valor de reacción como $\Delta \hat{H}_r(T)$.
3. El valor del calor de una reacción depende de cómo está escrita la ecuación estequiométrica. Por ejemplo,



Este resultado debe parecerle razonable si recuerda la definición de $\Delta \hat{H}_r$. La primera línea dice que la entalpía combinada de 1 gramo-mol de CO_2 más 2 gramos-mol de agua líquida es 890.3 kJ más baja que la entalpía combinada de 1 gramo-mol de metano más 2 gramos-mol de oxígeno a 25°C . Al duplicar la cantidad de reactivos en las condiciones dadas, se duplica la entalpía total de los reactivos en esas condiciones, y lo mismo sucede para los productos. La diferencia entre las entalpías de productos y reactivos en la segunda reacción (por definición, $\Delta \hat{H}_{r2}$) debe, por tanto, ser el doble de la diferencia de entalpía en la primera ($\Delta \hat{H}_{r1}$).

4. El valor de un calor de reacción depende de los estados de agregación (gas, líquido o sólido) de reactivos y productos. Por ejemplo,



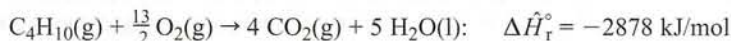
La única diferencia entre estas reacciones es que el agua que se forma es líquida en la primera y vapor en la segunda. Como la entalpía es una función de estado, la diferencia entre los dos calores de reacción debe ser el cambio de entalpía asociado con la vaporización de 2 mol de agua a 25°C —es decir, $2\Delta \hat{H}_v(25^\circ\text{C})$.

5. El **calor estándar de reacción**, $\Delta \hat{H}_r^\circ$, es el calor de reacción cuando reactivos y productos están a las temperatura y presión de referencia especificadas, por lo general 25°C y 1 atm (por lo menos en este libro).

EJEMPLO 9.1-1

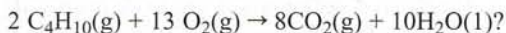
Cálculo de los calores de reacción

1. El calor estándar de la combustión del vapor de n -butano es



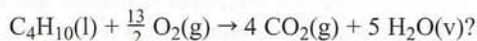
Calcule la velocidad del cambio de entalpía, $\Delta \dot{H}(\text{kJ/s})$, si se producen 2400 mol/s de CO_2 en esta reacción, y tanto los reactivos como los productos están a 25°C .

2. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción



Calcule $\Delta \dot{H}$ si se producen 2400 mol/s de CO_2 en esta reacción y reactivos y productos están a 25°C .

3. Los calores de vaporización del n -butano y el agua a 25°C son 19.2 kJ/mol y 44.0 kJ/mol, respectivamente. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción



Calcule $\Delta \dot{H}$ si se producen 2400 mol/s de CO_2 en esta reacción y tanto reactivos como productos están a 25°C .

SOLUCIÓN

1. De la ecuación 9.1-3,

$$\dot{\xi} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2})_r}{|\nu_{\text{CO}_2}|} = \frac{2400 \text{ mol/s}}{4} = 600 \text{ mol/s}$$

↓ Ecuación 9.1-4

$$\Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_r^\circ = \left(600 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \left(-2878 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \boxed{-1.73 \times 10^6 \text{ kJ/s}}$$

2. Como al duplicarse los coeficientes estequiométricos de una reacción, el calor de reacción también debe duplicarse,

$$\Delta \hat{H}_{r2}^\circ = 2\Delta \hat{H}_{r1}^\circ = 2(-2878 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-5756 \text{ kJ/mol}}$$

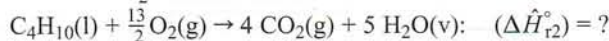
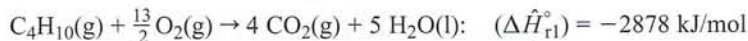
El cambio de entalpía asociado con la producción de 2400 mol/s de CO_2 a 25°C no puede depender de la manera en que está escrita la ecuación estequiométrica (las mismas cantidades de reactivos y productos a las mismas temperaturas deben tener entalpías iguales), y por tanto $\Delta \dot{H}$ debe calcularse en el inciso (a). No obstante, hagamos los cálculos para probarlo. Por la ecuación 9.1-3,

$$\dot{\xi} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2})_{\text{salida}}}{|\nu_{\text{CO}_2}|} = \frac{2400 \text{ mol/s}}{8} = 300 \text{ mol/s}$$

↓ Ecuación 9.1-4

$$\Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_r^\circ = \left(300 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \left(-5756 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \boxed{-1.73 \times 10^6 \text{ kJ/s}}$$

3. Compare las dos reacciones:



La entalpía total de los productos en la segunda reacción [4 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ + 5 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 25°C] es mayor que la de los productos en la primera reacción [4 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ + 5 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25°C] por una cantidad cinco veces mayor que el calor de vaporización del agua. De manera similar, la entalpía total de los reactivos en la segunda reacción es menor que la de los reactivos en la primera por el calor de vaporización del butano. (¿Por qué?) Como $\Delta \hat{H}_r = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ se deduce que

$$(\Delta \hat{H}_{r2}^\circ) = (\Delta \hat{H}_{r1}^\circ) + 5(\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} + (\Delta \hat{H}_v)_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$$

$$= [-2878 + 5(44.0) + 19.2] \text{ kJ/mol} = \boxed{-2639 \text{ kJ/mol}}$$

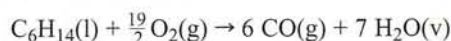
$$\Delta \dot{H} = \dot{\xi} \Delta \hat{H}_{r2}^\circ = \left(600 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \left(-2639 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = \boxed{-1.58 \times 10^6 \text{ kJ/s}}$$

Si una reacción se lleva a cabo en un reactor cerrado a volumen constante, el calor liberado o absorbido se determina por el cambio de energía interna entre reactivos y productos. La **energía interna de la reacción**, $\Delta \hat{U}_r(T)$, es la diferencia $U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}}$ si cantidades estequiométricas de los reactivos reaccionan en su totalidad a la temperatura T .

Suponga que ocurre una reacción y ν_i es el coeficiente estequiométrico del i -ésimo reactivo o producto gaseoso. Si es posible suponer comportamiento de gas ideal y los volúmenes específicos de los reactivos y productos líquidos y sólidos son despreciables en comparación con aquéllos de los gases, la energía interna de la reacción está relacionada con el calor de reacción por

$$\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) - RT \left(\sum_{\text{productos gaseosos}} |\nu_i| - \sum_{\text{reactivos gaseosos}} |\nu_i| \right) \quad (9.1-5)$$

Por ejemplo, para la reacción



la energía interna de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta \hat{U}_r(T) &= \Delta \hat{H}_r(T) - RT(6 + 7 - \frac{19}{2}) \\ &= \Delta \hat{H}_r(T) - \frac{7}{2} RT\end{aligned}$$

Si no hay reactivos o productos gaseosos, entonces, hasta una buena aproximación, $\Delta \hat{U}_r = \Delta \hat{H}_r$.

EJEMPLO 9.1-2

Evaluación de $\Delta \hat{U}_r$

El calor estándar de la reacción



es $\Delta \hat{H}_r^\circ = -420.8 \text{ kJ/mol}$. Calcule $\Delta \hat{U}_r^\circ$ para esta reacción.

SOLUCIÓN

De la ecuación estequiométrica

$$\begin{aligned}\sum \nu_i(\text{gases productivos}) &= 1 + 1 = 2 \\ \sum \nu_i(\text{gases reactivos}) &= 1 + 2 = 3\end{aligned}$$

De la ecuación 9.1-5

$$\begin{aligned}\Delta \hat{U}_r &= \Delta \hat{H}_r - RT(2-3) \\ &= -420.8 \text{ kJ/mol} - \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left| \frac{298 \text{ K}}{1} \right| \left| \frac{-1}{1} \right| \left| \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right| \\ &= \boxed{-418.3 \text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

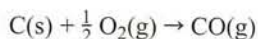
AUTOEVALUACIÓN

- ¿Qué es el calor de reacción? ¿Qué es el calor estándar de reacción?
- Suponga que $\Delta \hat{H}_r^\circ$ es -40 kJ/mol para la reacción $2\text{A} \rightarrow \text{B}$.
 - ¿Cuál es el valor de la relación (kJ/mol A que reaccionaron)?
 - Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 25°C y 1 atm.
 - Si los reactivos y productos están a la misma temperatura, indique si se debe agregar o retirar calor del reactor. (Suponga que el balance de energía se reduce a $\dot{Q} = \Delta \dot{H}$.)
 - Si el reactor es adiabático ($\dot{Q} = 0$), diga si los productos saldrán a mayor o menor temperatura que la de los reactivos que entran.
- $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l}) + \frac{19}{2} \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $\Delta \hat{H}_r^\circ = -4163 \text{ kJ/mol}$
 $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + \frac{19}{2} \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $\Delta \hat{H}_r^\circ = -4195 \text{ kJ/mol}$
 El estado estándar para los calores de reacción es 25° y 1 atm. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los dos valores dados de $\Delta \hat{H}_r^\circ$?
- Escriba la fórmula para $\Delta \hat{U}_r(T)$ en términos de $\Delta \hat{H}_r(T)$ para la reacción $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{l}) \rightarrow \text{D}(\text{g}) + 2\text{E}(\text{s})$.
- Derive la ecuación 9.1-5 a partir de la definición de \hat{H} como $\hat{U} + P\hat{V}$.

9.2 MEDICIÓN Y CÁLCULO DE LOS CALORES DE REACCIÓN: LEY DE HESS

El calor de reacción puede medirse en un **calorímetro** —un reactor cerrado inmerso en un fluido contenido en un recipiente bien aislado—. La elevación o el descenso de la temperatura del fluido puede medirse y usarse para determinar la energía liberada o absorbida por la reacción, y calcular entonces el valor de $\Delta \hat{H}_r^\circ$ a partir de esa energía y las capacidades caloríficas conocidas de reactivos y productos.

No obstante, esta técnica tiene limitaciones graves. Suponga, por ejemplo, que desea determinar $\Delta \hat{H}_r^\circ$ para la reacción



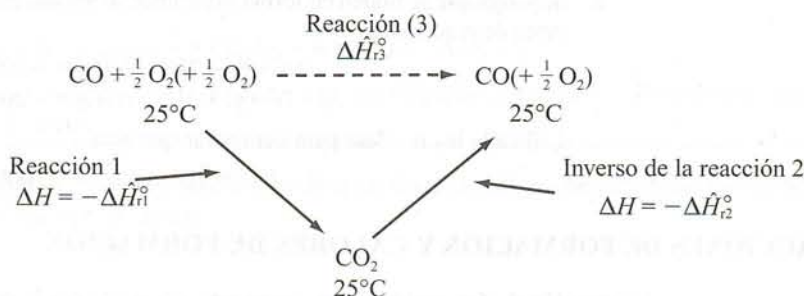
Podría colocar 1 mol de carbono y 0.5 mol de oxígeno juntos en el reactor, pero sería imposible obtener 1 mol de monóxido de carbono como producto final. Si los reactivos están en o cerca de 25°C, o a una temperatura menor, no ocurriría nada aparente, pues la velocidad a la cual reaccionan el carbono y el oxígeno a esta temperatura es baja en extremo. Si, por otra parte, se calentara la mezcla a una temperatura a la cual C y O₂ reaccionaran a una velocidad medible, el producto podría ser CO₂ puro o, en el mejor de los casos, una mezcla de CO y CO₂, lo que haría imposible determinar el calor de reacción de formación del CO por sí solo.

Sin embargo, *puede* llevar a cabo las reacciones

1. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$: $\Delta \hat{H}_{r1}^\circ = -393.51 \text{ kJ/mol}$
2. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$: $\Delta \hat{H}_{r2}^\circ = -282.99 \text{ kJ/mol}$

y determinar sus calores de reacción de manera experimental. Después puede construir una trayectoria de proceso para la reacción

3. $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$: $\Delta \hat{H}_{r3}^\circ = ?$

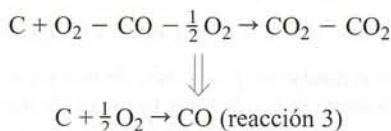


Como \hat{H} es una función de estado,

$$\Delta \hat{H}_{r3}^\circ = \Delta \hat{H}_{r1}^\circ + (-\Delta \hat{H}_{r2}^\circ) = (-393.51 + 282.99) \text{ kJ/mol} = -110.52 \text{ kJ/mol}$$

De este modo, calculó el calor de reacción deseado, el cual no puede medirse en forma directa, a partir de dos calores de reacción medibles.

Este resultado se podría haber obtenido de manera más concisa tratando las ecuaciones estequiométricas para las reacciones 1 y 2 como ecuaciones algebraicas. Si se resta la ecuación de la reacción 2 de aquella para la reacción 1, el resultado es



El calor estándar de la reacción 3 puede calcularse aplicando la misma operación a los calores de las reacciones 1 y 2 —es decir, $\Delta \hat{H}_{r3}^\circ = \Delta \hat{H}_{r1}^\circ - \Delta \hat{H}_{r2}^\circ$ — confirmando el resultado obtenido antes.

La declaración general de la validez de este proceso se denomina **ley de Hess**: *si la ecuación estequiométrica para la reacción 1 puede obtenerse mediante operaciones algebraicas (multiplicación por constantes, suma y resta) de las ecuaciones estequiométricas para las reacciones 2, 3, ..., entonces el calor de reacción $\Delta \hat{H}_{r1}^\circ$ puede obtenerse llevando a cabo las mismas operaciones para los calores de las reacciones $\Delta \hat{H}_{r2}^\circ, \Delta \hat{H}_{r3}^\circ, \dots$*

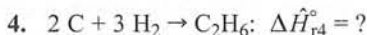
EJEMPLO 9.2-1

Ley de Hess

Los calores estándar de las siguientes reacciones de combustión se determinaron en forma experimental:

1. $\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$: $\Delta \hat{H}_{r1}^\circ = -1559.8 \text{ kJ/mol}$
2. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$: $\Delta \hat{H}_{r2}^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$
3. $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$: $\Delta \hat{H}_{r3}^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$

Aplique la ley de Hess y los calores de reacción dados para determinar el calor estándar de la reacción



SOLUCIÓN

Como

$$(4) = 2 \times (2) + 3 \times (3) - (1)$$

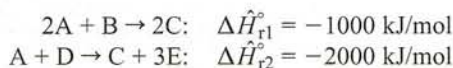
(verifiquelo), por la ley de Hess

$$\Delta\hat{H}_{r4} = 2\Delta\hat{H}_{r2} + 3\Delta\hat{H}_{r3} - \Delta\hat{H}_{r1} = -84.6 \text{ kJ/mol}$$

Este calor de reacción no podría haberse medido de manera directa, ya que es imposible hacer reaccionar carbono e hidrógeno de modo que el único producto de reacción sea el etano.

AUTOEVALUACIÓN

- ¿Qué es la ley de Hess?
- Suponga que se miden en forma experimental los calores de reacción a 25° para el siguiente conjunto de reacciones:



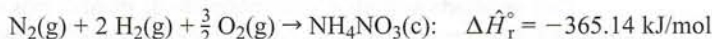
Utilice la ley de Hess para demostrar que para



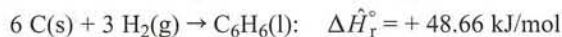
9.3 REACCIONES DE FORMACIÓN Y CALORES DE FORMACIÓN

La **reacción de formación** de un compuesto es aquella por la cual se forma dicho compuesto a partir de sus constituyentes elementales en la forma en que se encuentra normalmente en la naturaleza (p. ej., O_2 en lugar de O). El cambio de entalpía asociado con la formación de 1 mol del compuesto a la temperatura y presión de referencia (por lo general 25°C y 1 atm) es el **calor estándar de formación** de éste, $\Delta\hat{H}_f^\circ$.

Los calores estándar de formación de muchos compuestos aparecen en la tabla B.1 de este libro y en las pp. 2-187 a 2-198 del *Manual de Perry*.¹ Por ejemplo, $\Delta\hat{H}_f^\circ$ para el nitrato de amonio cristalino se da en la tabla B.1 como -365.14 kJ/mol , lo cual significa que



De manera similar, para el benceno líquido $\Delta\hat{H}_f^\circ = 48.66 \text{ kJ/mol}$, o



El **calor estándar de formación de una especie elemental** (p. ej., O_2) es **cero**. (¿Por qué?)

Mediante la ley de Hess se puede demostrar que si ν_i es el **coeficiente estequiométrico** de la i -ésima especie que participa en una reacción (+ para productos, - para reactivos) y $\Delta\hat{H}_f^\circ$ es el **calor estándar de formación de esta especie**, entonces el **calor estándar de la reacción** es

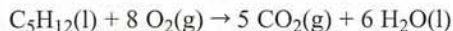
$$\Delta\hat{H}_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta\hat{H}_{fi}^\circ = \sum_{\text{productos}} |\nu_i| \Delta\hat{H}_{fi}^\circ - \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i| \Delta\hat{H}_{fi}^\circ \quad (9.3-1)$$

Los calores estándar de formación de todas las especies elementales deben igualarse a cero en esta fórmula. La validez de la ecuación 9.3-1 se ilustra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 9.3-1

Determinación de un calor de reacción a partir de los calores de formación

Determine el calor estándar de reacción para la combustión de n -pentano, suponiendo que $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es un producto de combustión.



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

SOLUCIÓN

Por la ecuación 9.3-1

$$\begin{aligned}\Delta \hat{H}_r^\circ &= 5(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 6(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})} \\ &\quad \Downarrow \text{Calores de formación tomados de la tabla B.1} \\ \Delta \hat{H}_r^\circ &= [5(-393.5) + 6(-285.84) - (-173.0)] \text{ kJ/mol} \\ &= \boxed{-3509 \text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

Para verificar la fórmula para $\Delta \hat{H}_r^\circ$, podemos escribir las ecuaciones estequiométricas para las reacciones de formación de reactivos y productos:

1. $5 \text{ C(s)} + 6 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l}): \Delta \hat{H}_{r1}^\circ = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})}$
2. $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}): \Delta \hat{H}_{r2}^\circ = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2(\text{g})}$
3. $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}: \Delta \hat{H}_{r3}^\circ = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O(l)}}$

La reacción deseada,

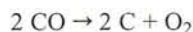
4. $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l}) + 8 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 5 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O(l)}: \Delta \hat{H}_r^\circ = ?$

puede obtenerse como $5 \times (2) + 6 \times (3) - (1)$ (*verifíquelo*), y entonces la fórmula dada para $\Delta \hat{H}_r^\circ$ se deduce de la ley de Hess.

Reid, Prausnitz y Poling² dan técnicas para estimar los calores de formación de compuestos con estructuras moleculares conocidas.

AUTOEVALUACIÓN

1. El calor estándar de la reacción



es $\Delta \hat{H}_r^\circ = +221.0 \text{ kJ/mol}$. Utilice este resultado para calcular el calor estándar de formación del CO y verifique su resultado con un valor tabulado.

2. Si $\Delta \hat{H}_f^\circ$ es -28.64 kcal/mol para $\text{C}_3\text{H}_8(\text{l})$ y -24.82 kcal/mol para $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, ¿cuál es la importancia física de la diferencia entre estos valores?
3. Considere la reacción

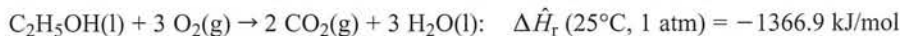


Escriba la fórmula para $\Delta \hat{H}_r^\circ$ en términos de los calores estándar de formación de reactivos y productos.

9.4 CALORES DE COMBUSTIÓN

El **calor estándar de combustión** de una sustancia, $\Delta \hat{H}_c^\circ$, es el calor de la combustión de dicha sustancia con oxígeno para dar productos específicos [p. ej., $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O(l)}$], cuando reactivos y productos están a 25°C y 1 atm (el estado de referencia arbitrario pero convencional).

La tabla B.1 presenta los calores estándar de combustión para numerosas sustancias. Los valores dados se basan en las siguientes suposiciones: (a) todo el carbono del combustible forma $\text{CO}_2(\text{g})$, (b) todo el hidrógeno forma $\text{H}_2\text{O(l)}$, (c) todo el azufre forma $\text{SO}_2(\text{g})$, y (d) todo el nitrógeno forma $\text{N}_2(\text{g})$. Por ejemplo, el calor estándar de combustión del etanol líquido se da en la tabla B.1 como $\Delta \hat{H}_c^\circ = -1366.9 \text{ kJ/mol}$, lo cual significa:



Las pp. 2-195 a 2-199 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1) dan calores de combustión adicionales.

²R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

Los calores estándar de reacciones que incluyen sólo a las sustancias combustibles y productos de la combustión, pueden calcularse a partir de los calores estándar de combustión tabulados, aplicando la ley de Hess de otro modo. Se puede construir una trayectoria de reacción hipotética en la cual (a) todos los reactivos combustibles se queman con O_2 a $25^\circ C$ y (b) el CO_2 y el H_2O se combinan para formar los productos de reacción más O_2 . El paso (b) implica el inverso de las reacciones de combustión de los productos de reacción. Como ambos pasos incluyen sólo reacciones de combustión, el cambio total de entalpía —que es igual al calor de reacción deseado— se puede determinar por entero a partir de los calores de combustión como

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -\sum_i \nu_i (\Delta \hat{H}_c^\circ)_i = \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i| (\Delta \hat{H}_c^\circ)_i - \sum_{\text{productos}} |\nu_i| (\Delta \hat{H}_c^\circ)_i \quad (9.4-1)$$

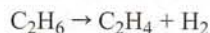
Cuando cualquiera de los reactivos o de los productos son en sí productos de combustión [CO_2 , $H_2O(l)$, SO_2 ,...], sus términos de $\Delta \hat{H}_c^\circ$ en la ecuación 9.4-1 deben igualarse a 0.

Observe que esta fórmula es similar a la que se empleó para determinar $\Delta \hat{H}_r^\circ$ a partir de los calores de formación, excepto que, en este caso, se toma el negativo de la suma. El siguiente ejemplo ilustra la validez de esta fórmula.

EJEMPLO 9.4-1

Cálculo de un calor de calor de reacción a partir de calores de combustión

Calcule el calor estándar de reacción para la deshidrogenación del etano:



SOLUCIÓN

De la tabla B.1

$$\begin{aligned} (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{C_2H_6} &= -1559.9 \text{ kJ/mol} \\ (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{C_2H_4} &= -1411.0 \text{ kJ/mol} \\ (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{H_2} &= -285.84 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

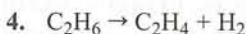
Por tanto, de la ecuación 9.4-1,

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{C_2H_6} - (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{C_2H_4} - (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{H_2} = \boxed{136.9 \text{ kJ/mol}}$$

Como ilustración, demostremos la validez de esta fórmula aplicando la ley de Hess. Las reacciones de combustión son

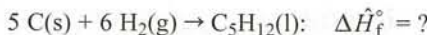
1. $C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$
2. $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$
3. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

Es fácil probar que



se obtiene como (1) – (2) – (3). (Demuéstrelo.) El resultado deseado se deduce de la ley de Hess.

Una de las principales aplicaciones de la ecuación 9.4-1 es para determinar los calores de formación de sustancias combustibles cuyas reacciones de formación no ocurren de manera natural. Por ejemplo, la reacción de formación del pentano



no puede llevarse a cabo en el laboratorio, pero es posible quemar carbono, hidrógeno y pentano y determinar en forma experimental sus calores estándar de combustión. El calor de formación del pentano puede, entonces, calcularse a partir de la ecuación 9.4-1 como

$$(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)} = 5(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{C(s)} + 6(\Delta \hat{H}_c^\circ)_{H_2(g)} - (\Delta \hat{H}_c^\circ)_{C_5H_{12}(l)}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Cuando se lleva a cabo una reacción exotérmica, la energía liberada eleva la temperatura del contenido del reactor a menos que éste se enfríe. Suponga que tal reacción ocurre en un reactor por lotes.

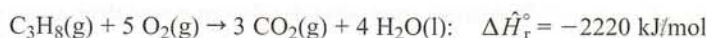
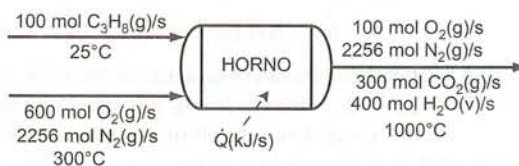
1. Piense en todas las razones posibles por las cuales no querría que la temperatura del reactor aumentara. (*Ejemplo:* el producto podría degradarse o descomponerse a temperaturas mayores.)
2. Piense en todos los métodos posibles para impedir que la temperatura del reactor aumente conforme se lleva a cabo la reacción. (*Ejemplo:* echarle un poco de hielo.)

9.5 BALANCES DE ENERGÍA EN PROCESOS REACTIVOS

9.5a Procedimientos generales

Para hacer los cálculos de balance de energía en un sistema reactivo, proceda del mismo modo que en sistemas no reactivos: (a) dibuje y marque el diagrama de flujo; (b) realice los balances de materia y relaciones de equilibrio de fase como la ley de Raoult para determinar tantas cantidades de las corrientes de los componentes y velocidades de flujo como sea posible; (c) elija estados de referencia para calcular la entalpía específica (o la energía interna), y prepare y llene una tabla de entalpías de entrada y salida (o de energía interna); y (d) calcule $\Delta \dot{H}$ (o ΔU o ΔH), sustituya el valor estimado en la forma adecuada de la ecuación de balance de energía, y complete los cálculos necesarios.

Hay dos métodos comunes que se usan para elegir estados de referencia para los cálculos de entalpía y determinar las entalpías específicas y $\Delta \hat{H}$.³ Más adelante se describen ambos, usando un proceso de combustión del propano para ilustrarlos. Para simplificar, los cálculos de balance de materia se realizaron para el proceso ilustrativo y los resultados se incorporaron en el diagrama de flujo.



Método del calor de reacción. En general este método se prefiere cuando hay una sola reacción para la cual se conoce $\Delta \hat{H}_r^\circ$.

1. Complete los cálculos del balance de materia para el reactor en el mayor grado posible.
2. Elija estados de referencia para los cálculos de entalpía específica. Las mejores opciones casi siempre son las especies de reactivos y productos a 25°C y 1 atm en los estados para los cuales se conoce el calor de reacción [$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en el proceso del ejemplo] y las especies no reactivas a cualquier temperatura conveniente, como la temperatura de entrada o de salida del reactor o la condición de referencia utilizada para la especie en alguna tabla de entalpía disponible [$\text{N}_2(\text{g})$ a 25°C y 1 atm, el estado de referencia para la tabla B.8].
3. Para una reacción en un proceso continuo, calcule el grado de avance de la reacción, ξ , mediante la ecuación 9.1-3.⁴ Cuando escriba la ecuación, elija como especie A cualquier reactivo o producto para el cual se conozcan las velocidades de flujo de alimentación y de producto. En el ejemplo podemos elegir cualquier reactivo o producto, pues conocemos las velocidades de flujo

³En lo que sigue, supondremos que se requiere el valor de $\Delta \hat{H}$ para el balance de energía. Si se necesita ΔU o ΔH , reemplace cada $\Delta \hat{H}$ que aparezca por U o H .

⁴Si ocurren reacciones múltiples se calcularía el grado de avance de cada reacción independiente, ξ_1, ξ_2, \dots (ecuación 4.6-6 de la p. 123), pero para tales procesos por lo general es mejor usar el método del calor de formación que se describe más adelante.

de todas las especies de entrada y de salida, y calcular la velocidad de consumo o generación de A ($\dot{n}_{A,r}$ en la ecuación 9.1-3) como $|(\dot{n}_A)_{\text{salida}} - (\dot{n}_A)_{\text{entrada}}|$. Si A es propano,

$$\xi = \frac{|(\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{salida}} - (\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{entrada}}|}{|\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}|} = \frac{|0 - 100| \text{ mol/s}}{1} = 100 \text{ mol/s}$$

Como ejercicio, sea A O_2 , CO_2 o H_2O y verifique que el valor de ξ es independiente de la especie elegida.

4. Prepare una tabla de entalpía de entrada y salida, insertando cantidades molares (n_i) o velocidades de flujo (\dot{n}_i) conocidas para todos los componentes de entrada y de salida. Si cualquiera de los componentes está en su estado de referencia, inserte 0 para la \hat{H}_i correspondiente. Para el proceso del ejemplo, la tabla sería como sigue:

Referencias: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
C_3H_8	100	0	—	—
O_2	600	\hat{H}_2	100	\hat{H}_4
N_2	2256	\hat{H}_3	2256	\hat{H}_5
CO_2	—	—	300	\hat{H}_6
H_2O	—	—	400	\hat{H}_7

5. Calcule la entalpía de cada componente desconocido de la corriente, \hat{H}_i , como $\Delta\hat{H}$ para la especie que pasa de su estado de referencia al de proceso, e inserte las entalpías en la tabla. En el ejemplo,

$$\hat{H}_2 = \Delta\hat{H} \text{ para el } \text{O}_2(25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{O}_2(300^\circ\text{C}) = 8.47 \text{ kJ/mol (de la tabla B.8)}$$

Procedemos del mismo modo para calcular $\hat{H}_3 = 8.12 \text{ kJ/mol}$, $\hat{H}_4 = 32.47 \text{ kJ/mol}$, $\hat{H}_5 = 30.56 \text{ kJ/mol}$, $\hat{H}_6 = 48.60 \text{ kJ/mol}$, y $\hat{H}_7 = 81.71 \text{ kJ/mol}$.

Considere este último resultado. Por definición

$$\hat{H}_7 = \Delta\hat{H} \text{ para el } \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 1000^\circ\text{C})$$

Podríamos emplear tablas de vapor para determinar $\Delta\hat{H}$ en un paso o calentar el agua líquida de 25°C a 100°C , vaporizarla, calentar el vapor de 100°C a 1000°C , y calcular $\hat{H}_7 = \int_{25^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} C_{p1} dT + \Delta\hat{H}_v(100^\circ\text{C}) + \int_{100^\circ\text{C}}^{1000^\circ\text{C}} C_{pv} dT$.

6. Calcule $\Delta\dot{H}$ para el reactor. Use alguna de las siguientes fórmulas:

$$\Delta\dot{H} = \xi \Delta\hat{H}_r + \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}} \text{ (reacción única)} \quad (9.5-1a)$$

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\text{reacciones}} \xi_j \Delta\hat{H}_{rj} + \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}} \text{ (reacciones múltiples)} \quad (9.5-1b)$$

Una forma de derivar estas ecuaciones se esboza después de presentar el método de calor de formación. La sustitución de los valores previamente calculados en la ecuación 9.5-1a nos da $\Delta\dot{H} = -1.26 \times 10^5 \text{ kJ/s}$.

7. Sustituya el valor calculado de $\Delta\dot{H}$ en el balance de energía ($\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$ para un sistema abierto) y complete los cálculos necesarios.

Método del calor de formación: este método por lo general es preferible para reacciones múltiples y reacciones únicas para las cuales no es fácil encontrar $\Delta\hat{H}_r$.

1. Complete los cálculos de balance de materia para el reactor en el mayor grado posible.
2. Elija estados de referencia para estimar la entalpía. (Éste es el paso que diferencia al método anterior de éste.) Las opciones deben ser las especies elementales que constituyen a los reactivos y productos en los estados en que se encuentran los elementos a 25°C y 1 atm [$\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$,

etcétera] y las especies no reactivas a cualquier temperatura conveniente. En el ejemplo, los estados de referencia serían C(s), H₂(g) y O₂(g) a 25°C (las especies elementales que constituyen a reactivos y productos), y N₂ a 25°C (la temperatura de referencia de la tabla B.8).

3. Prepare la tabla de entradas-salidas, insertando cantidades molares conocidas (\dot{n}_i) o velocidades de flujo (\dot{n}_i) para todos los componentes de las corrientes de entrada y salida. Para el proceso del ejemplo, la tabla debe ser como sigue:

Referencias: C(s), H₂(g), O₂(g), N₂(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
C ₃ H ₈	100	\hat{H}_1	—	—
O ₂	600	\hat{H}_2	100	\hat{H}_4
N ₂	2256	\hat{H}_3	2256	\hat{H}_5
CO ₂	—	—	300	\hat{H}_6
H ₂ O	—	—	400	\hat{H}_7

4. Calcule cada entalpía específica desconocida. Para un reactivo o producto, comience por la especie elemental a 25°C y 1 atm (las referencias) y forme 1 mol de la especie del proceso a 25°C y 1 atm ($\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_f^\circ$ de la tabla B.1). Después, lleve a la especie de 25°C y 1 atm a su estado de proceso, calculando $\Delta\hat{H}$ usando las capacidades caloríficas adecuadas de la tabla B.2, las entalpías específicas de la tabla B.8 o B.9 y los calores latentes de la tabla B.1. La entalpía específica que va en la tabla de entradas-salidas es la suma de los cambios de entalpía para cada paso de la trayectoria del proceso.

En el ejemplo, calcularíamos primero la entalpía específica de entrada del propano (\hat{H}_1) como sigue:



$$\Downarrow$$

$$\hat{H}_1 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{C}_3\text{H}_8\text{(g)}} = -103.8 \text{ kJ/mol (para la tabla B.1)}$$

Ésta es la entalpía del propano a 25°C (el estado del proceso) en relación con el C(s) y H₂(g) a 25°C (los estados de referencia). Si el propano hubiera entrado a una temperatura T_0 distinta de 25°C, se agregaría un término de la forma $\int_{25^\circ\text{C}}^{T_0} C_p dT$ al calor de formación del propano.

En seguida, calculamos la entalpía específica del O₂ a 300°C (el estado de proceso) en relación con el O₂ a 25°C (estado de referencia) como $\hat{H}_2 = 8.47 \text{ kJ/mol}$ (de la tabla B.8). No hay término de calor de formación, porque el O₂ es una especie elemental. Procedemos de la misma manera para calcular $\hat{H}_3 = 8.12 \text{ kJ/mol}$, $\hat{H}_4 = 32.47 \text{ kJ/mol}$, $\hat{H}_5 = 30.56 \text{ kJ/mol}$, $\hat{H}_6 = -344.9 \text{ kJ/mol}$ y $\hat{H}_7 = -204.1 \text{ kJ/mol}$. Para calcular \hat{H}_6 y \hat{H}_7 formamos las especies correspondientes [CO₂(g) y H₂O(v)] a 25°C a partir de sus elementos ($\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_f^\circ$), después los calentamos de 25°C a 1000°C ($\Delta\hat{H} = \hat{H}_{1000^\circ\text{C}}$ de la tabla B.8) y agregamos los términos de formación y calentamiento.

5. Calcule $\Delta\hat{H}$ para el reactor. Para reacciones únicas y múltiples, la fórmula es

$$\Delta\hat{H} = \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}} \quad (9.5-2)$$

Observe que los términos de calor de reacción no se requieren si los elementos se eligen como referencias. Los calores de reacción están incluidos de manera implícita cuando los calores de formación de los reactivos (incluidos en los términos \hat{H}_{entrada}) se restan de los de los productos (en los términos \hat{H}_{salida}) en la expresión para $\Delta\hat{H}$. Sustituyendo los valores calculados de \dot{n} y \hat{H} en la ecuación 9.5-2 se tiene $\Delta\hat{H} = -1.26 \times 10^5 \text{ kJ/s}$.

6. Sustituya el valor calculado para $\Delta\dot{H}$ en la ecuación de balance de energía y complete los cálculos necesarios.

Las trayectorias de proceso correspondientes a los métodos de calor de reacción y calor de formación son las siguientes:

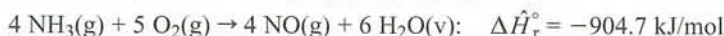


El método de calor de reacción consiste en llevar a los reactivos de sus condiciones de entrada a sus estados de referencia a 25°C ($\Delta\dot{H} = -\sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}$) efectuando la reacción a 25°C (por la ecuación 9.1-3, $\Delta\dot{H} = \xi \Delta\hat{H}_r^\circ$ o la suma de tales términos para reacciones múltiples), llevar los productos de sus estados de referencia a 25°C a sus estados de salida ($\Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}}$) y sumar los cambios de entalpía para estos tres pasos con el fin de calcular $\Delta\dot{H}$ para el proceso total. El método del calor de formación consiste en llevar los reactivos de sus condiciones de entrada a sus elementos constituyentes a 25°C ($\Delta\dot{H} = -\sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}$), llevando los elementos a los productos en sus estados de salida ($\Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}}$), y sumando los cambios de entalpía para estos dos pasos con el fin de calcular $\Delta\dot{H}$ para el proceso total.

EJEMPLO 9.5-1

Balance de energía en torno a un oxidador de amoníaco

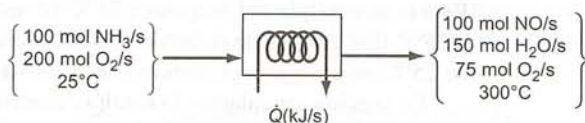
El calor de reacción estándar para la oxidación de amoníaco se da a continuación:



Cien mol de NH_3/s y 200 mol de O_2/s a 25°C se alimentan a un reactor donde el amoníaco se consume por completo. El gas producido emerge a 300°C . Calcule la velocidad a la cual se debe transferir calor hacia o desde el reactor, suponiendo que la operación se realiza a una presión aproximada de 1 atm.

SOLUCIÓN

Base: las velocidades de alimentación dadas



(Verifique las velocidades de flujo del producto.) Como sólo se lleva a cabo una reacción y se conoce $\Delta\hat{H}_r^\circ$, usaremos el método de calor de reacción para efectuar el balance de energía, eligiendo como referencias las especies de reactivos y productos en los estados para los cuales se da el calor de reacción. La tabla de entalpía tiene la siguiente apariencia:

Referencias: $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
NH_3	100	0	—	—
O_2	200	0	75	\hat{H}_1
NO	—	—	100	\hat{H}_2
H_2O	—	—	150	\hat{H}_3

Calcule las entalpías desconocidas

$O_2(g, 300^\circ C)$: de la tabla B.8, $\hat{H}_1 = 8.470 \text{ kJ/mol}$ (insertar el valor en la tabla de entalpía)

$NO(g, 300^\circ C)$: $\hat{H}_2 = \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} (C_p) dT \xrightarrow{\text{Tabla B.2}} \hat{H}_2 = 8.453$ (insertar en la tabla)

$H_2O(v, 300^\circ C)$: de la tabla B.8, $\hat{H}_3 = 9.570 \text{ kJ/mol}$ (insertar en la tabla)

Cálculo de ξ y $\Delta \hat{H}$

Como en el proceso se consumen 100 mol de NH_3/s ($A = NH_3, \dot{n}_{A,r} = 100 \text{ mol de } NH_3 \text{ consumido/s}$), la ecuación 9.1-3 se transforma en

$$\xi = \frac{\dot{n}_{NH_{3,r}}}{|\nu_{NH_3}|} = \frac{100 \text{ mol/s}}{4} = 25 \text{ mol/s}$$

↓ ecuación 9.5-1a

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} &= \xi \Delta \hat{H}_r + \underbrace{\sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}}_{\text{de la tabla}} \\ &= (25 \text{ mol/s})(-904.7 \text{ kJ/mol}) + [(75)(8.470) + (100)(8.453) \\ &\quad + (150)(9.570) - (100)(0) - (200)(0)] \text{ kJ/s} = -19,700 \text{ kJ/s} \end{aligned}$$

Balance de energía

Para este sistema abierto,

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta \hat{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p$$

$$\begin{aligned} \Downarrow \quad & \dot{W}_s = 0 \text{ (no hay partes móviles)} \\ & \Delta \dot{E}_p = 0 \text{ (unidad horizontal)} \\ & \Delta \dot{E}_k \approx 0 \text{ (despreciando los cambios de energía cinética)} \end{aligned}$$

$$\dot{Q} \approx \Delta \hat{H} = -19,700 \text{ kJ/s} = \boxed{-19,700 \text{ kW}}$$

Por tanto, 19,700 kW de calor deben transferirse del reactor para mantener la temperatura del producto a $300^\circ C$. Si se transfiriera menos calor, una cantidad mayor del calor de reacción pasaría a la mezcla de reacción y la temperatura de salida aumentaría.

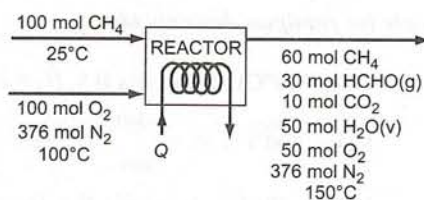
El método del calor de formación, que implica llevar a los constituyentes elementales de reactivos y productos en sus estados naturales como referencias para el cálculo de las entalpías, por lo general es conveniente para procesos que incluyen varias reacciones simultáneas. El siguiente ejemplo ilustra este método.

EJEMPLO 9.5-2**Balance de energía en un reactor de oxidación de metano**

Se oxida metano con aire para producir formaldehído en un reactor continuo. La combustión del metano para formar CO_2 es una reacción que compete con la anterior.

1. $CH_4(g) + O_2 \rightarrow HCHO(g) + H_2O(v)$
2. $CH_4(g) + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(v)$

El siguiente es el diagrama de flujo del proceso para la base supuesta de 100 mol de alimentación de metano al reactor.

**SOLUCIÓN**

Base: 100 mol de alimentación de CH_4

Como se conocen las cantidades de los componentes de todas las corrientes, podemos proceder directamente al balance de energía. Elegimos como referencias las especies elementales que forman a reactivos y productos a 25°C y 1 atm (estado para el cual se conocen los calores de formación) y las especies no reactivas $\text{N}_2(\text{g})$ también a 25°C y 1 atm (el estado de referencia para la tabla B.8). En seguida se muestra la tabla de entalpías de entrada y de salida:

Referencias: $\text{C}(\text{s})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	n_{entrada} (mol)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
CH_4	100	\hat{H}_1	60	\hat{H}_4
O_2	100	\hat{H}_2	50	\hat{H}_5
N_2	376	\hat{H}_3	376	\hat{H}_6
HCHO	—	—	30	\hat{H}_7
CO_2	—	—	10	\hat{H}_8
H_2O	—	—	50	\hat{H}_9

Cálculo de las entalpías desconocidas

En los cálculos siguientes, los valores de $\Delta\hat{H}_f^\circ$ se tomaron de la tabla B.1, las fórmulas para $C_p(T)$ de la tabla B.2, y los valores de $\hat{H}(T)$ para O_2 y N_2 son las entalpías específicas en relación con las especies gaseosas a 25°C tomadas de la tabla B.8. Se desprecian los efectos de cualquier cambio de presión sobre las entalpías y no se incluyen los detalles de los cálculos.

$$\text{CH}_4(25^\circ\text{C}): \hat{H}_1 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{CH}_4} = -74.85 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{O}_2(100^\circ\text{C}): \hat{H}_2 = \hat{H}_{\text{O}_2}(100^\circ\text{C}) = 2.235 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2(100^\circ\text{C}): \hat{H}_3 = \hat{H}_{\text{N}_2}(100^\circ\text{C}) = 2.187 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(150^\circ\text{C}): \hat{H}_4 &= (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{CH}_4} + \int_{25^\circ\text{C}}^{150^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{CH}_4} dT \\ &= (-74.85 + 4.90) \text{ kJ/mol} = -69.95 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{O}_2(150^\circ\text{C}): \hat{H}_5 = \hat{H}_{\text{O}_2}(150^\circ\text{C}) = 3.758 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2(150^\circ\text{C}): \hat{H}_6 = \hat{H}_{\text{N}_2}(150^\circ\text{C}) = 3.655 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{HCHO}(150^\circ\text{C}): \hat{H}_7 &= (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{HCHO}} + \int_{25^\circ\text{C}}^{150^\circ\text{C}} (C_p)_{\text{HCHO}} dT \\ &= (-115.90 + 4.75) \text{ kJ/mol} = -111.15 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CO}_2(150^\circ\text{C}): \hat{H}_8 &= (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2} - \hat{H}_{\text{CO}_2}(150^\circ\text{C}) \\ &= (-393.5 + 4.75) \text{ kJ/mol} = -388.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\text{v}, 150^\circ\text{C}): \hat{H}_9 &= (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})} + \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})}(150^\circ\text{C}) \\ &= (-241.83 + 4.27) \text{ kJ/mol} = -237.56 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

A medida que se calcula cada uno de estos valores, éste debe sustituirse en la tabla de entalpías de entrada y de salida. La tabla final tiene la siguiente apariencia:

Referencias: C(s), O₂(g), H₂(g), N₂(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	n_{entrada} (mol)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
CH ₄	100	-74.85	60	-69.95
O ₂	100	2.235	50	3.758
N ₂	376	2.187	376	3.655
HCHO	—	—	30	-111.15
CO ₂	—	—	10	-388.6
H ₂ O	—	—	50	-237.56

Evaluación de ΔH

Por la ecuación 9.5-2,

$$\Delta H = \sum n_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum n_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}} = -15,300 \text{ kJ}$$

Si las especies moleculares se hubieran elegido como referencia para estos cálculos de entalpías, habría sido necesario calcular el grado de avance de cada reacción (ξ_1 y ξ_2) y usar la ecuación 9.5-1b para determinar ΔH . Cuando más de una reacción ocurre en el proceso, se aconseja elegir la especie elemental como referencia para evitar estas complicaciones.

Balance de energía

Recuerde que estamos tratando con un proceso continuo y, por tanto, un sistema abierto. [La razón para usar $n(\text{mol})$ y no $\dot{n}(\text{mol/s})$ es que tomamos como base de cálculo 100 mol de CH₄.] Despreciando ΔE_k , ΔE_p y W_s , el balance de energía para el sistema abierto da

$$Q = \Delta H = -15,300 \text{ kJ}$$

9.5b Procesos con condiciones de salida desconocidas: reactores adiabáticos

En los sistemas reactivos que hemos examinado hasta el momento se especificaban las condiciones de entrada y salida, y la alimentación de calor necesaria se podía determinar a partir de un balance de energía.

En otra clase importante de problemas se especifican las condiciones de entrada, la alimentación de calor y la composición del producto, y debe calcularse la temperatura de salida. Para resolver dichos problemas, debe evaluar las entalpías de los productos en relación con los estados de referencia elegidos en términos de la temperatura final desconocida, y sustituir después las expresiones resultantes en el balance de energía ($\dot{Q} = \Delta \dot{H}$, o $\Delta \dot{H} = 0$ para un reactor adiabático) para calcular T_{salida} .

EJEMPLO 9.5-3

Balance de energía para un reactor adiabático

La deshidrogenación del etanol para formar acetaldehído

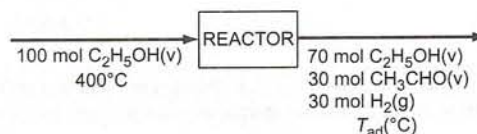


se lleva a cabo en un reactor adiabático continuo. Se alimenta vapor de etanol al reactor a 400°C, y se logra una conversión de 30%. Calcule la temperatura del producto.

SOLUCIÓN

Base: 100 mol de alimentación

Los balances de materia conducen a la información que se incluye en el siguiente diagrama de flujo:



Como sólo ocurre una reacción, también hubiéramos podido elegir los reactivos y productos $[C_2H_5OH(v), CH_3CHO(v), H_2(g)]$ o sus constituyentes elementales $[C(s), H_2(g), O_2(g)]$ como referencias para los cálculos de entalpía. Vamos a elegir la especie molecular.

Referencias: $C_2H_5OH(v), CH_3CHO(v), H_2(g)$ a $25^\circ C$ y 1 atm

Sustancia	n_{entrada} (mol)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	n_{salida} (mol/)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
C_2H_5OH	100.0	\hat{H}_1	70.0	\hat{H}_2
CH_3CHO	—	—	30.0	\hat{H}_3
H_2	—	—	30.0	\hat{H}_4

El balance de energía para el sistema abierto, despreciando los cambios de energía tanto cinética como potencial y el trabajo de flecha e igualando $Q = 0$ para este reactor adiabático, es

$$\Delta H = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ + \sum n_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum n_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}} = 0$$

La expresión para ΔH es la de la ecuación 9.5-1a.

Cálculo del grado de avance de la reacción

Podríamos usar cualquier reactivo o producto como base para calcular ξ . Emplearemos el acetaldehído. Por la ecuación 9.1-3,

$$\xi = \frac{|(n_{CH_3CHO})_{\text{salida}} - (n_{CH_3CHO})_{\text{entrada}}|}{|\nu_{CH_3CHO}|} = \frac{|30.0 \text{ mol} - 0 \text{ mol}|}{1} = 30.0 \text{ mol}$$

Cálculo del calor estándar de reacción

Por la ecuación 9.3-1 y la tabla B.1 (calores de formación),

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_r^\circ &= \sum \nu_i \Delta \hat{H}_f^\circ = (-1)(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{C_2H_5OH(v)} + (1)(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{CH_3CHO(v)} + (1)(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{H_2(g)} \\ &= [(-1)(-235.31) + (1)(-166.2) + (1)(0)] \text{ kJ/mol} = 69.11 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Cálculo de la entalpía de entrada

$$\hat{H}_1 = \int_{25^\circ C}^{400^\circ C} (C_p)_{C_2H_5OH} dT \xrightarrow{C_p \text{ de la tabla B.2}} \hat{H}_1 = 33.79 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo de las entalpías de salida

Las capacidades caloríficas del vapor de etanol e hidrógeno se dan en la tabla B.2. Reid, Prausnitz y Poling⁵ dan la capacidad calorífica para el vapor de acetaldehído:

$$(C_p)_{CH_3CHO} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot ^\circ C} \right) = 0.05048 + 1.326 \times 10^{-4} T - 8.050 \times 10^{-8} T^2 + 2.380 \times 10^{-11} T^3$$

Donde T está en $^\circ C$. Para las tres especies en la corriente de producto,

$$\hat{H}_i = \int_{25^\circ C}^{T_{ad}} C_{pi}(T) dT, \quad i = 1, 2, 3$$

Si se sustituyen las fórmulas de capacidad calorífica para las tres especies en esta expresión y se evalúan las integrales, los resultados son tres expresiones polinomiales de cuarto orden para $\hat{H}_2(T_{ad})$, $\hat{H}_3(T_{ad})$ y $\hat{H}_4(T_{ad})$:

$$\begin{aligned} C_2H_5OH: \quad \hat{H}_2(\text{kJ/mol}) &= 4.958 \times 10^{-12} T_{ad}^4 - 2.916 \times 10^{-8} T_{ad}^3 \\ &\quad + 7.860 \times 10^{-5} T_{ad}^2 + 0.06134 T_{ad} - 1.582 \end{aligned}$$

⁵R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York. La fórmula dada se derivó de una que aparece en esta referencia, para la capacidad calorífica en $J/(\text{mol} \cdot K)$ expresando la temperatura en Kelvin.

$$\begin{aligned}
 \text{CH}_3\text{CHO:} \quad \hat{H}_3(\text{kJ/mol}) &= 5.950 \times 10^{-12} T_{\text{ad}}^4 - 2.683 \times 10^{-8} T_{\text{ad}}^3 \\
 &\quad + 6.630 \times 10^{-5} T_{\text{ad}}^2 + 0.05048 T_{\text{ad}} - 1.303 \\
 \text{H}_2: \quad \hat{H}_4(\text{kJ/mol}) &= -0.2175 \times 10^{-12} T_{\text{ad}}^4 + 0.1096 \times 10^{-8} T_{\text{ad}}^3 \\
 &\quad + 0.003825 \times 10^{-5} T_{\text{ad}}^2 + 0.02884 T_{\text{ad}} - 0.7210
 \end{aligned}$$

Despejando T_{ad} del balance de energía

$$\Delta H = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ + (70.0 \text{ mol}) \hat{H}_2 + (30.0 \text{ mol}) \hat{H}_3 + (30.0 \text{ mol}) \hat{H}_4 - (100.0 \text{ mol}) \hat{H}_1 = 0$$

↓ Sustituyendo $\xi (= 30.0 \text{ mol})$, $\Delta \hat{H}_r^\circ (= 69.11 \text{ kJ/mol})$, $\hat{H}_1 (= 33.79 \text{ kJ/mol})$, y \hat{H}_2 a \hat{H}_4

$$\Delta H = 5.190 \times 10^{-10} T_{\text{ad}}^4 + 2.813 \times 10^{-6} T_{\text{ad}}^3 + 7.492 \times 10^{-3} T_{\text{ad}}^2 + 6.673 T_{\text{ad}} - 1477 = 0$$

Esta ecuación puede resolverse con un programa para resolver ecuaciones o una hoja de cálculo.⁶ La solución es

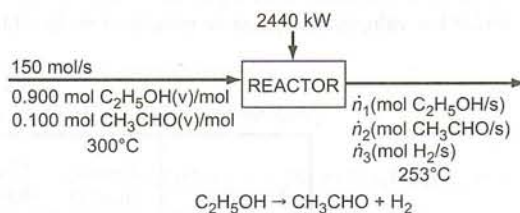
$$T_{\text{ad}} = 185^\circ\text{C}$$

Otro tipo de problemas incluye procesos para los cuales se especifican la alimentación de calor y la temperatura de salida, pero no el grado de avance de la reacción ni la composición del producto. Para resolver dichos problemas es necesario dar solución de manera simultánea a las ecuaciones de balance de materia y de energía, como ilustra el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 9.5-4

Balances simultáneos de materia y energía

La reacción de deshidrogenación del etanol del ejemplo 9.5-3 se realiza introduciendo la alimentación a 300°C . La alimentación contiene 90.0 mol% de etanol y el balance de acetaldehído y entra al reactor a razón de 150 mol/s. Para evitar que la temperatura descienda demasiado y entonces la velocidad de reacción disminuya a un nivel bajo inaceptable, se transfiere calor al reactor. Cuando la velocidad de adición de calor es 2440 kW, la temperatura de salida es 253°C . Calcule la fracción de conversión del etanol que se logra en el reactor.



SOLUCIÓN

El análisis de grados de libertad basado en balances de especies atómicas (vea la sección 4.7) es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 &3 \text{ variables marcadas desconocidas } (\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3) \\
 &- 2 \text{ balances de especies atómicas independientes (C y H)} \\
 &- 1 \text{ balance de energía} \\
 \hline
 &= 0 \text{ grados de libertad}
 \end{aligned}$$

(Convénzase de que sólo hay dos balances atómicos independientes escribiendo los balances de C y O y observando que dan la misma ecuación.)

⁶Para obtener la solución con una hoja de cálculo, coloque un valor supuesto de T_{ad} en una celda y la expresión para ΔH en la celda adyacente, y use la herramienta *goalseek* para determinar el valor de T_{ad} para el cual la expresión ΔH es cero. Una primera suposición podría ser el valor de T_{ad} obtenido eliminando los términos de orden alto de la expresión, y dejando $6.673 T_{\text{ad}} - 1134 = 0 \Rightarrow T_{\text{ad}} = 170^\circ\text{C}$.

Balance de C

$$\begin{array}{c}
 \frac{150 \text{ mol}}{\text{s}} \left| \frac{0.900 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{mol}} \right| \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \frac{150 \text{ mol}}{\text{s}} \left| \frac{0.100 \text{ mol CH}_3\text{CHO}}{\text{mol}} \right| \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CHO}} \\
 = \frac{\dot{n}_1(\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH})}{\text{s}} \left| \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right| + \frac{\dot{n}_2(\text{mol CH}_3\text{CHO})}{\text{s}} \left| \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CHO}} \right| \\
 \Downarrow \\
 \dot{n}_1 + \dot{n}_2 = 150 \text{ mol/s}
 \end{array} \quad (1)$$

Balance de H

$$\begin{array}{c}
 [(150)(0.900)(6) + (150)(0.100)(4)] \text{ mol H/s} = 6\dot{n}_1 + 4\dot{n}_2 + 2\dot{n}_3 \quad (\text{Convénzase}) \\
 \Downarrow \\
 3\dot{n}_1 + 2\dot{n}_2 + \dot{n}_3 = 435 \text{ mol H/s}
 \end{array} \quad (2)$$

Balance de energía

En el último ejemplo utilizamos especies moleculares como referencias para los cálculos de entalpía específica. Ahora usaremos las especies elementales [C(s), H₂(g), O₂(g)] a 25°C y 1 atm. (Para una reacción única ambas opciones requieren un esfuerzo computacional casi igual.) El balance de energía despreciando el trabajo de flecha y los cambios de energía, cinética y potencial se transforma en

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}$$

El valor de \dot{Q} es 2440 kJ/s y la expresión para $\Delta \dot{H}$ es la de la ecuación 9.5-2. Las entalpías específicas de las especies en la entrada y salida del proceso en relación con sus constituyentes elementales se calculan como

$$\hat{H}_i = \Delta \hat{H}_{fi}^\circ + \int_{25^\circ\text{C}}^T C_{pi}(T) dT$$

donde T es 300°C en la entrada y 253°C en la salida. Tomando los calores estándar de formación de la tabla B.1 y las fórmulas para C_p de la tabla B.2 y (para el vapor de acetaldehído) el ejemplo 9.5-3, se pueden calcular los valores de \hat{H}_i que se muestran en la tabla de entalpías de entrada-salida.

Referencias: C(s), H₂(g), O₂(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
C ₂ H ₅ OH	135	-212.19	\dot{n}_1	-216.81
CH ₃ CHO	15	-147.07	\dot{n}_2	-150.90
H ₂	—	—	\dot{n}_3	6.595

El balance de energía ($\dot{Q} = \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}$) se transforma en

$$2440 \text{ kJ/s} = [-216.81 \dot{n}_1 - 150.90 \dot{n}_2 + 6.595 \dot{n}_3 - (135)(-212.19) - (15)(-147.07)] \text{ kJ/s}$$



$$216.81 \dot{n}_1 + 150.90 \dot{n}_2 - 6.595 \dot{n}_3 = 28,412 \text{ kJ/s} \quad (3)$$

Al resolver de manera simultánea las ecuaciones 1 a 3 se obtiene

$$\begin{array}{l}
 \dot{n}_1 = 92.0 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH/s} \\
 \dot{n}_2 = 58.0 \text{ mol CH}_3\text{CHO/s} \\
 \dot{n}_3 = 43.0 \text{ mol H}_2/\text{s}
 \end{array}$$

La fracción de conversión del etanol es

$$x = \frac{(\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})_{\text{entrada}} - (\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})_{\text{salida}}}{(\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})_{\text{entrada}}} = \frac{(135 - 92.0) \text{ mol/s}}{135 \text{ mol/s}} = \boxed{0.319}$$

9.5c Termoquímica de las soluciones⁷

El cambio de entalpía asociado con la formación de una solución a partir de los elementos en forma de soluto y el solvente a 25°C se llama **calor estándar de formación de la solución**. Si una solución contiene n moles de solvente por mol de soluto, entonces

$$(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{solución}} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{soluto}} + \Delta \hat{H}_s^\circ(n) \quad (9.5-3)$$

donde $\Delta \hat{H}_s^\circ$ es el calor de solución a 25°C (sección 8.5). Por las definiciones de $\Delta \hat{H}_f^\circ$ y $\Delta \hat{H}_s^\circ$, las dimensiones del calor de formación de la solución son (energía)/(mol de soluto).

El calor estándar de una reacción que incluya soluciones puede calcularse a partir de los calores de formación de las soluciones. Por ejemplo, para la reacción



el calor estándar de reacción es

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_r^\circ &= (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})} + 2(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(l)} - 2(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{HNO}_3(\text{ac}, r = 25)} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ac}, r = \infty)} \\ &= -114.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

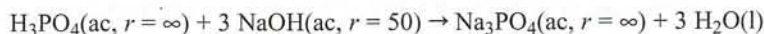
La última ecuación significa que si una solución que contiene 2 mol de HNO_3 en 50 mol de H_2O ($r = 25$) se neutraliza a 25°C con 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto en suficiente agua, de modo que la adición de más agua no provocaría un cambio medible de entalpía ($r = \infty$), dicho cambio es -114.2 kJ .

Si se tabula el calor estándar de formación para una solución que participa en una reacción, es posible sustituir en forma directa el valor tabulado en la expresión para $\Delta \hat{H}_r^\circ$; de lo contrario, será preciso calcular primero $(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{sol}}$ sumando el calor estándar de formación del soluto puro con el calor estándar de solución.

EJEMPLO 9.5-5

Calor estándar de una reacción de neutralización

1. Calcule $\Delta \hat{H}_r^\circ$ para la reacción



2. Si 5.00 mol de NaOH se disuelven en 250 mol de agua y se neutralizan en su totalidad a 25°C con ácido fosfórico diluido, ¿cuál es el cambio de entalpía concomitante?

SOLUCIÓN

1. $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$: $\Delta \hat{H}_f^\circ = -309.3 \text{ kcal/mol} = -1294 \text{ kJ/mol}$ [de la p. 2-189 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1)].

$$\text{NaOH}(\text{ac}, r = 50): (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{NaOH}(\text{ac})} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{NaOH}(s)} + \Delta \hat{H}_s^\circ(r = 50)$$

$$\begin{aligned} &\parallel \text{Tabla B.1 } (\Delta \hat{H}_f^\circ) \\ &\parallel \text{Tabla B.11 } (\Delta \hat{H}_s^\circ) \end{aligned}$$

$$= (-426.6 - 42.51) \text{ kJ/mol} = -469.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{ac}): (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{NaOH}(\text{ac})} = -471.9 \text{ kcal/mol} = -1974 \text{ kJ/mol} \text{ (tomado de la p. 2-193 del } \textit{Manual de Perry}).$$

⁷Repasar las secciones 8.5a y 8.5b antes de leer esta sección puede ser útil.

$$\text{H}_2\text{O(l)}: \Delta \hat{H}_f^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol (de la tabla B.1)}$$

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_f^\circ &= (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{ac})} + 3(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O(l)}} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})} - 3(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{NaOH(ac, } r=50)} \\ &= \boxed{-130.1 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

2. Si 5 mol disueltos de NaOH se neutralizan, entonces

$$\Delta H(25^\circ\text{C}) = \frac{-130.1 \text{ kJ}}{3.00 \text{ mol NaOH}} \left| \frac{5.00 \text{ mol NaOH}}{1} \right| = \boxed{-217 \text{ kJ}}$$

Cuando se calcula ΔH para el proceso reactivo como

$$\sum_{\text{productos}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{reactivos}} n_i \hat{H}_i$$

y si una de las especies de reactivos o productos es una solución, su entalpía específica por lo general tiene las dimensiones (energía)/(mol de soluto), de modo que el valor correspondiente de n_i debe ser en moles o velocidad de flujo molar del *soluto* y no de la solución total. Un factor de complicación puede ser el hecho de que, aunque el calor de formación de la solución siempre se obtiene en las unidades deseadas, las capacidades de calor de solución casi siempre se basan en una masa unitaria de la solución total en lugar de en el soluto. Para calcular la entalpía específica de una solución a una temperatura T en (energía)/(mol de soluto), primero debe calcular m , la masa de solución que corresponde a 1 mol de soluto disuelto, y después sumar

$$m \int_{25^\circ\text{C}}^T (C_p)_{\text{solución}} dT$$

al calor estándar de formación de la solución. El siguiente ejemplo ilustra este cálculo.

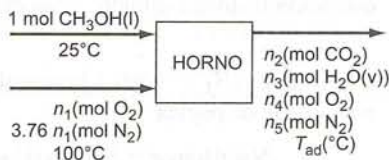
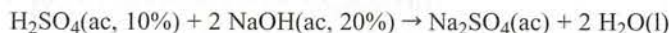
EJEMPLO 9.5-6

Balance de energía para un proceso de neutralización

Una solución acuosa al 10.0% por peso de H_2SO_4 a 40°C se neutralizará con una solución acuosa de NaOH al 20.0% por peso a 25°C en un reactor continuo. ¿A qué velocidad en kJ/kg de solución de H_2SO_4 se debe retirar calor del reactor si la solución de producto emerge a 35°C ?

SOLUCIÓN

Base: 1 kg de solución de H_2SO_4



Éste es un problema sencillo, pero el número de cálculos intermedios necesarios para resolverlo pueden hacer que parezca más difícil de lo que es. Resumamos lo que debe hacerse.

1. Hallar el valor de m_1 , m_2 y m_3 mediante balances de materia.
2. Calcular las proporciones molares solvente-soluta de todas las soluciones. (Estas cantidades se necesitan para determinar las entalpías de solución a partir de los calores de solución tabulados.)
3. Calcular las entalpías de las soluciones. (Esto requerirá de cálculos de composición adicionales para permitir el uso de las capacidades caloríficas de solución tabuladas.)
4. Escribir la ecuación de balance de energía y encontrar así la velocidad de eliminación de calor.

Observe que en realidad no hay nada nuevo, y al realizar los cálculos para llegar al resultado final reconoceremos que la mayoría de ellos son sólo conversiones de composiciones de la solución de fracciones másicas a proporciones molares y de nuevo a proporciones másicas —conversiones necesarias por la naturaleza de los datos disponibles para las propiedades de las soluciones.

1. Resolver para m_1 , m_2 y m_3 mediante balances de materia y calcular la cantidad de agua formada.

$$\begin{aligned} \text{Balance de S: } & \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{98.1 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \left| \frac{32.0 \text{ g S}}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \right| = \frac{m_2(\text{g Na}_2\text{SO}_4)}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \left| \frac{32.0 \text{ g S}}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \right| \\ & \Downarrow \\ & m_2 = 145 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \\ \\ \text{Balance de Na: } & \frac{0.200 m_1(\text{g NaOH})}{40.0 \text{ g NaOH}} \left| \frac{23.0 \text{ g Na}}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \right| = \frac{145 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \left| \frac{46.0 \text{ g Na}}{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \right| \\ & \Downarrow \\ & m_1 = 408 \text{ g NaOH(ac)} \\ \\ \text{Balance total de masa: } & 1000 \text{ g} + 408 \text{ g} = 145 \text{ g} + m_3 \Rightarrow m_3 = 1263 \text{ g H}_2\text{O(l)} \\ \text{Masa de solución de producto: } & m = m_2 + m_3 = 1408 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Agua formada en la reacción: } & = \frac{145 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ formado}}{142 \text{ g}} \left| \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \right| \left| \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \right| \\ & = 2.04 \text{ mol H}_2\text{O} \end{aligned}$$

2. Calcular las relaciones molares solvente/soluto (necesarias para determinar los calores de solución).

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}): & \quad (900 \text{ g H}_2\text{O})/(18.0 \text{ g/mol}) = 50.0 \text{ mol H}_2\text{O} \\ & \quad (100 \text{ g H}_2\text{SO}_4)/(98.1 \text{ g/mol}) = 1.02 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \\ & \quad \Downarrow \\ & \quad r = 50.0 \text{ mol H}_2\text{O}/1.02 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = 49.0 \text{ mol H}_2\text{O/mol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{NaOH (ac): } & \quad [(0.800 \times 408) \text{ g H}_2\text{O}]/(18.0 \text{ g/mol}) = 18.1 \text{ mol H}_2\text{O} \\ & \quad [(0.200 \times 408) \text{ g NaOH}]/(40.0 \text{ g/mol}) = 2.04 \text{ mol NaOH} \\ & \quad \Downarrow \\ & \quad r = 18.1 \text{ mol H}_2\text{O}/2.04 \text{ mol NaOH} = 8.90 \text{ mol H}_2\text{O/mol NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}): & \quad (1263 \text{ g H}_2\text{O})/(18.0 \text{ g/mol}) = 70.2 \text{ mol H}_2\text{O} \\ & \quad (145 \text{ g Na}_2\text{SO}_4)/(142 \text{ g/mol}) = 1.02 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \\ & \quad \Downarrow \\ & \quad r = 70.2 \text{ mol H}_2\text{O}/1.02 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 68.8 \text{ mol H}_2\text{O/mol Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

3. Calcular el grado de avance de la reacción. Para calcular ξ observamos que reaccionaron 1.02 mol de H_2SO_4 . Por la ecuación 9.1-3,

$$\xi = \frac{(n_{\text{H}_2\text{SO}_4})_{\text{reacción}}}{|\nu_{\text{H}_2\text{SO}_4}|} = \frac{1.02 \text{ mol}}{1} = 1.02 \text{ mol}$$

4. Calcular ΔH . Este problema es engañoso debido al hecho de que el agua no sólo es el solvente de las soluciones que participan, sino que también se forma como producto de reacción. Tomaremos como referencia las soluciones de reactivos y productos a 25°C y evaluaremos ΔH mediante la ecuación 9.5-1a:

$$\Delta H = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ + \sum n_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum n_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}$$

Al efectuar cálculos de química de soluciones es conveniente tabular los productos $n\hat{H}$ en vez de n y \hat{H} por separado. A continuación se muestra la tabla completa de entalpías, seguida por los cálculos que condujeron a las entradas:

Referencias: $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}, r = 49)$,
 $\text{NaOH}(\text{ac}, r = 8.9)$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}, r = 69)$ a 25°C

Sustancia	$n_{\text{entrada}}\hat{H}_{\text{entrada}}$	$n_{\text{salida}}\hat{H}_{\text{salida}}$	
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	57.8	—	$n\hat{H}$ en kJ
$\text{NaOH}(\text{ac})$	0	—	
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	—	58.9	

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}, r = 49, 40^\circ\text{C})$: de la tabla 2.217, p. 2-185 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1), la capacidad calorífica de una solución de ácido sulfúrico con la composición dada es $3.85 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$.

$$n\hat{H} = m \int_{25^\circ\text{C}}^{40^\circ\text{C}} C_p dT$$

$$= \frac{1000 \text{ g}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \left| \frac{3.85 \text{ J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \right| \left| \frac{(40-25)^\circ\text{C}}{1000 \text{ J}} \right| = 58.9 \text{ kJ}$$

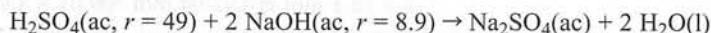
$\text{NaOH}(\text{ac}, r = 8.9, 25^\circ\text{C})$: $n\hat{H} = 0$

$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}, r = 69, 35^\circ\text{C})$: a falta de mejor información, supondremos que la capacidad calorífica de la solución es la del agua pura, $4.184 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$.

$$n\hat{H} = m \int_{25^\circ\text{C}}^{35^\circ\text{C}} C_p dT$$

$$= \frac{1408 \text{ g}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \left| \frac{4.184 \text{ J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \right| \left| \frac{(35-25)^\circ\text{C}}{1000 \text{ J}} \right| = 58.9 \text{ kJ}$$

Los calores de formación del $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ y el $\text{NaOH}(\text{c})$ se dan en la tabla B.1, y los calores de solución de estas especies en la tabla B.11. El *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1), en la p. 2-193, da el calor estándar de formación del $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}, r = 1100)$ como -330.82 kcal/mol $\text{Na}_2\text{SO}_4 = -1384 \text{ kJ/mol}$ Na_2SO_4 . En ausencia de datos de calor de solución, supondremos que este valor también se aplica a la solución para la cual $r = 69$ moles de agua por mol de soluto. Los calores estándar de formación de las especies que participan en la reacción



se obtienen de la ecuación 9.5-4 (el calor de formación de la solución es igual al calor de formación del soluto más el calor de solución) como

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}): \Delta\hat{H}_f^\circ &= [(-811.3) + (-73.3)] \text{ kJ/mol } \text{H}_2\text{SO}_4 = -884.6 \text{ kJ/mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{NaOH}(\text{ac}): \Delta\hat{H}_f^\circ &= [(-426.6) + (-41.5)] \text{ kJ/mol } \text{NaOH} = -468.1 \text{ kJ/mol } \text{NaOH} \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}): \Delta\hat{H}_f^\circ &= -1384 \text{ kJ/mol } \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2\text{O}(\text{l}): \Delta\hat{H}_f^\circ &= -285.84 \text{ kJ/mol } \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

y el calor estándar de la reacción es, en consecuencia,

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = [(-1384)(1) + (-285.84)(2) - (-884.6)(1) - (-468.1)(2)] \text{ kJ/mol}$$

$$= -134.9 \text{ kJ/mol}$$

5. Balance de energía.

$$Q = \Delta H = \xi \Delta\hat{H}_r^\circ + \sum n_{\text{salida}}\hat{H}_{\text{salida}} - \sum n_{\text{entrada}}\hat{H}_{\text{entrada}}$$

$$= (1.02 \text{ mol}) (-134.9 \text{ kJ/mol}) + (58.9 - 57.8) \text{ kJ} = \boxed{-136 \text{ kJ}}$$

Cuando se disuelven un ácido o una base fuertes en agua, se disocian en especies iónicas; por ejemplo, el NaOH disuelto existe como Na^+ y OH^- en solución diluida. Los **calores de formación de los iones** pueden determinarse a partir de los calores de solución de tales sustancias y emplearse para calcular los calores de formación de soluciones diluidas de materiales muy disociados. Hougen, Watson y Ragatz⁸ proporcionan una buena discusión de este tema y una tabla de calores de formación de iones.

AUTOEVALUACIÓN El calor de formación de A(s) es $(\Delta\hat{H}_f^\circ)_A = -100 \text{ kJ/mol}$; los calores de solución de A en el solvente B son $\Delta\hat{H}_s^\circ(r = 50 \text{ mol B/mol A}) = -10 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta\hat{H}_s^\circ(r = \infty) = -15 \text{ kJ/mol}$.

- ¿Cuál es el calor estándar de formación de A(sol, $r = 50$) en relación con B y los elementos de A(s)?
 - ¿Qué valor tiene $\Delta\hat{H}_f^\circ$ para A(sol, $r = \infty$) en relación con las mismas referencias?
- ¿Cuál es la entalpía (kJ/mol A) de una solución de A en B a 25°C para la cual $r = 50$, en relación con B y los elementos de A a 25°C ?
 - ¿Cuál es la entalpía (kJ) de una solución que contiene 5 mol de A en 250 mol de B a 25°C , en relación con A(s) y B(l) a 25°C ? ¿Cuál es su valor en relación con B(l) y los elementos de A a 25°C ?

9.6 COMBUSTIBLES Y COMBUSTIÓN

Quizá el uso del calor generado por una reacción de combustión para producir vapor, el cual impulsa turbinas para producir electricidad, constituya la aplicación comercial más importante de las reacciones químicas. (Vea el capítulo 14.)

El análisis de los combustibles y de las reacciones y los reactores de combustión siempre ha sido una actividad importante para los ingenieros químicos. En esta sección revisaremos las propiedades de los combustibles de uso más frecuente para la generación de energía y describiremos técnicas para hacer los balances de energía de reactores de combustión.

9.6a Los combustibles y sus propiedades

Los combustibles que se queman en los hornos de plantas de energía pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Algunos de los más comunes son:

Combustibles sólidos: el carbón es el principal (una mezcla de carbón, agua, ceniza no combustible, hidrocarburos y azufre), el coque (en su mayor parte carbón, el residuo sólido que queda después de calentar carbón o petróleo, eliminando las sustancias volátiles y descomponiendo los hidrocarburos), y madera y desechos sólidos (basura) en pequeña cantidad.

Combustibles líquidos: los hidrocarburos obtenidos por destilación de petróleo crudo son los principales; también el alquitrán de hulla y aceite de esquistos. Asimismo, hay gran interés en todo el mundo sobre el uso de alcoholes que se obtienen fermentando granos.

Combustibles gaseosos: sobre todo gas natural (80 a 95% de metano, el balance de etano, propano y pequeñas cantidades de otros gases); también los hidrocarburos ligeros obtenidos por tratamiento de petróleo o carbón, acetileno e hidrógeno (la producción de estos dos últimos es bastante cara).

PREGUNTAS PARA DISCUSIÓN

Carbono e hidrocarburos combustibles son los constituyentes principales del carbón, pero éste también contiene cantidades considerables de cenizas no combustibles y hasta 5% de azufre por peso.

- ¿Qué ocurre con el azufre al quemar carbón? ¿Qué puede decir sobre la ceniza? (Sugiera dos posibilidades para esta última.)

⁸O. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles*, Parte I, Wiley, Nueva York, pp 315-317.

2. Teniendo en cuenta su respuesta a la pregunta anterior, ¿por qué el carbón resulta menos deseable como combustible que el gas natural?
3. ¿Qué podría inducir a una compañía a usar carbón como su combustible primario a pesar de sus inconvenientes en comparación con los combustibles líquidos o gaseosos?

El **valor de calentamiento** de un material combustible es el negativo del calor estándar de combustión. El **valor superior de calentamiento** (o **valor total de calentamiento** o **valor burdo de calentamiento**) es $-\Delta\hat{H}_c^\circ$ con $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ como producto de combustión, y el **valor inferior de calentamiento** (o **valor neto de calentamiento**) es el valor basado en el $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ como producto. Como $\Delta\hat{H}_c^\circ$ siempre es negativo, el valor de calentamiento es positivo.

Para calcular el valor inferior de calentamiento de un combustible a partir de un valor superior de calentamiento o viceversa, es necesario determinar los moles de agua producidos cuando se quema un mol del combustible. Si designamos esta cantidad como n , entonces

$$VSC = VIC + n \Delta\hat{H}_v(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) \quad (9.6-1)$$

(Intente comprobar esta relación mediante las definiciones de VIC y VSC y la ley de Hess.) El calor de vaporización del agua a 25°C es

$$\Delta\hat{H}_v(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = 44.013 \text{ kJ/mol} \quad (9.6-2a)$$

$$= 18,934 \text{ Btu/lb-mol} \quad (9.6-2b)$$

Si un combustible contiene una mezcla de sustancias combustibles, su valor de calentamiento (inferior o superior) es

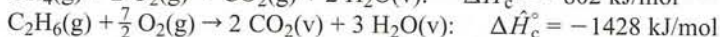
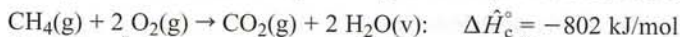
$$VC = \sum x_i (VC)_i \quad (9.6-3)$$

donde $(VC)_i$ es el valor de calentamiento de la i ésima sustancia combustible. Si los valores de calentamiento se expresan en unidades de (energía)/(masa), entonces las x_i son las fracciones máscas de los componentes del combustible, mientras que si las dimensiones de los valores de calentamiento son (energía)/(mol), entonces las x_i son las fracciones molares.

EJEMPLO 9.6-1

Cálculo de un valor de calentamiento

Un gas natural contiene 85% de metano y 15% de etano por volumen. Los calores de combustión del metano y el etano a 25°C y 1 atm tomando al vapor de agua como producto son los siguientes:



Calcule el valor superior de calentamiento (kJ/g) del gas natural.

SOLUCIÓN

Como se desea conocer el valor de calentamiento por masa unitaria del combustible, calculamos primero la composición con la masa como base:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol combustible} & \Rightarrow & 0.85 \text{ mol CH}_4 \Rightarrow 13.6 \text{ g CH}_4 \\ & & 0.15 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \Rightarrow 4.5 \text{ g C}_2\text{H}_6 \\ & & \hline & & 18.1 \text{ g total} \end{array}$$

Por tanto,

$$x_{\text{CH}_4} = 13.6 \text{ g CH}_4 / 18.1 \text{ g} = 0.751 \text{ g CH}_4/\text{g combustible}$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 - x_{\text{CH}_4} = 0.249 \text{ g C}_2\text{H}_6/\text{g combustible}$$

Los valores superiores de calentamiento de los componentes se calculan a partir de los calores de combustión dados (que son el negativo de los valores inferiores de calentamiento) como sigue:

$$\begin{aligned} (VSC)_{\text{CH}_4} &= (VIC)_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}(\Delta\hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \left[802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CH}_4} + \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol CH}_4} \left(44.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) \right] \frac{1 \text{ mol}}{16.0 \text{ g CH}_4} \\ &= 55.6 \text{ kJ/g} \\ (VSC)_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \left[1428 \frac{\text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} + \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \left(44.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) \right] \frac{1 \text{ mol}}{30.0 \text{ g C}_2\text{H}_6} \\ &= 52.0 \text{ kJ/g} \end{aligned}$$

El valor superior de calentamiento de la mezcla es, según la ecuación 9.6-3,

$$\begin{aligned} VSC &= x_{\text{CH}_4}(VSC)_{\text{CH}_4} + x_{\text{C}_2\text{H}_6}(VSC)_{\text{C}_2\text{H}_6} \\ &= [(0.751)(55.6) + (0.249)(52.0)] \text{ kJ/g} = \boxed{54.7 \text{ kJ/g}} \end{aligned}$$

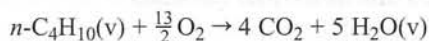
La sección 27 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1) incluye los valores superiores de calentamiento para sólidos, líquidos y combustibles gaseosos comunes. La tabla 9.6-1 incluye algunos valores representativos. Desde el punto de vista del valor de calentamiento por masa unitaria, es obvio que el hidrógeno es el mejor combustible; sin embargo, no se halla en la naturaleza en cantidades apreciables y el costo actual de producirlo lo hace menos económico que los otros combustibles de la tabla 9.6-1.

Tabla 9.6-1 Valores típicos de calentamiento de combustibles comunes

Combustible	<i>Valor superior de calentamiento</i>	
	kJ/g	Btu/lb _m
Madera	17	7700
Carbón suave	23	10,000
Carbón duro	35	15,000
Aceite combustible, gasolina	44	19,000
Gas natural	54	23,000
Hidrógeno	143	61,000

AUTOEVALUACIÓN

1. El calor estándar de la reacción



es -2658 kJ/mol . ¿Cuál es el valor inferior de calentamiento por mol de vapor de *n*-butano? ¿Y el valor superior de calentamiento?

2. Una mezcla gaseosa contiene 40.0% por peso de H_2 ($VSC = 143 \text{ kJ/g}$) y 60.0% por peso de CH_4 ($VSC = 55 \text{ kJ/g}$). Calcule el valor superior de calentamiento de esta mezcla en kJ/g .
3. En 1998 el carbón bituminoso para calefacción doméstica costaba cerca de \$150 por tonelada. ¿Cuánto debería costar el gas natural (\$/ton) para ser tan económico como el carbón en base (\$/Btu)? (Emplee la tabla 9.6-1.)

9.6b Temperatura de flama adiabática

Al quemar un combustible se libera una cantidad considerable de energía. Parte de ésta se transfiere como calor a través de las paredes del reactor y el resto eleva la temperatura de los productos de reacción; entre menos calor se transfiere, mayor es la temperatura del producto. La temperatura más alta posible se alcanza si el reactor es adiabático y toda la energía liberada por la combustión se utiliza para elevar la temperatura de los productos de combustión. Dicha temperatura se denomina **temperatura de flama adiabática**, T_{ad} .

El cálculo de la temperatura de flama adiabática sigue el procedimiento general descrito en la sección 9.5b. Primero se determinan las velocidades de flujo desconocidas de las corrientes mediante balances de materia. Se eligen condiciones de referencia, se estiman las entalpías específicas de los componentes de la alimentación y se expresan las entalpías específicas de los componentes del producto en términos de la temperatura de este último, T_{ad} . Al final, se evalúa $\Delta \dot{H}(T_{\text{ad}})$ para el proceso y se sustituye en la ecuación de balance de energía ($\Delta \dot{H} = 0$), de donde se despeja T_{ad} .

Suponga que se queman en su totalidad \dot{n}_f (mol/s) de una especie combustible con calor de combustión $\Delta \hat{H}_c^\circ$ con oxígeno puro o aire en un reactor adiabático continuo. Si los estados de referencia de la ali-

mentación molecular y las especies de producto son los que se usaron para determinar $\Delta\hat{H}_c^\circ$, el cambio de entalpía de la entrada a la salida se determina mediante la ecuación 9.5-2a⁹ como

$$\Delta\dot{H} = \dot{n}_f \Delta\hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i(T_{\text{ad}}) - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i(T_{\text{alimentación}})$$

Como el reactor es adiabático, $\dot{Q} = 0$ en el balance de energía. Si el trabajo de flecha y los cambios de energías potencial y cinética (W_s , $\Delta\hat{E}_k$, $\Delta\hat{E}_p$) son despreciables en comparación con cada uno de los dos primeros términos de la expresión para $\Delta\dot{H}$, el balance de energía se simplifica a $\Delta\dot{H} = 0$, lo cual a su vez conduce a

$$\sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i(T_{\text{ad}}) = -\dot{n}_f \Delta\hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i(T_{\text{alimentación}}) \quad (9.6-4)$$

De nuevo, los estados de referencia para determinar las entalpías específicas en esta ecuación deben ser aquellos utilizados para determinar el valor de $\Delta\hat{H}_c^\circ$. Si se emplean los calores de combustión de la tabla B.1, los estados de referencia serían el combustible, los productos de combustión (incluyendo el agua líquida) y las especies inertes a 25°C y 1 atm. El combustible estaría en cualquier estado (sólido, líquido o gaseoso) especificado en la tabla B.1.

Si las fórmulas polinomiales de tercer orden de capacidad calorífica de la tabla B.2 se usan para determinar $\hat{H}_i(T_{\text{ad}})$ para cada especie de producto, la ecuación 9.6-4 se transforma en una ecuación polinomial de cuarto orden. Resolver esta ecuación para T_{ad} es fácil con un programa de hoja de cálculo o para resolver ecuaciones. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento.

EJEMPLO 9.6-2

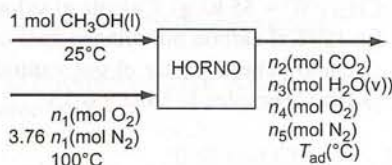
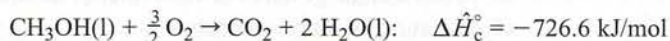
Cálculo de una temperatura de flama adiabática

Se quemará metanol líquido con 100% de aire en exceso. El ingeniero que diseña el horno debe calcular la temperatura más alta que tendrán que soportar las paredes del horno para elegir un material de construcción adecuado. Haga este cálculo, suponiendo que el metanol se alimenta a 25°C y el aire entra a 100°C.

SOLUCIÓN

Base: 1 mol de CH₃OH quemado

Suponga la combustión total. Por la tabla B.1,



$$\begin{aligned} \text{Cálculo de las cantidades de los componentes} \quad (n_{\text{O}_2})_{\text{teórico}} &= 1.50 \text{ mol} \\ n_1 &= (2)(1.50 \text{ mol}) = 3.00 \text{ mol O}_2 \text{ alimentado} \\ &\Downarrow \\ (3.76 \text{ mol N}_2/\text{mol O}_2)(3.00 \text{ mol O}_2) &= 11.28 \text{ mol N}_2 \text{ alimentado} \end{aligned}$$

Los balances de materia dan

$$\begin{aligned} n_2 &= 1.00 \text{ mol CO}_2 \\ n_3 &= 2.00 \text{ mol H}_2\text{O} \\ n_4 &= 1.50 \text{ mol O}_2 \\ n_5 &= 11.28 \text{ mol N}_2 \end{aligned}$$

⁹En la siguiente ecuación utilizamos el hecho de que los valores tabulados de $\Delta\hat{H}_c^\circ$ suponen un coeficiente estequiométrico de 1 para las especies de combustible, de modo que \dot{n}_f puede sustituirse por $\dot{\xi} = \dot{n}_f \nu_f$ en la ecuación 9.5-2a.

Cálculo de las entalpías de los componentes de la alimentación

Referencias: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$, O_2 , N_2 a 25°C

$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}, 25^\circ\text{C})$: $\hat{H} = 0$

Aire (100°C): $\hat{H} = 2.191 \text{ kJ/mol}$ (de la tabla B.8)

Evaluación del lado derecho de la ecuación 9.6-4

$$\begin{aligned} -n_f \Delta H_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} n_i \hat{H}_i &= -(1.00 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}) \left(-726.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\ &\quad + (1.00 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}) \left(0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + (14.28 \text{ mol aire}) \left(2.191 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\ &= 757.9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Cálculo de la entalpía de la corriente de producto

Referencias: $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25°C . (Suponga que el agua es líquida, pues éste es el estado para el cual se conoce $\Delta \hat{H}_c^\circ$.)

De la tabla B.2, las capacidades caloríficas de los gases producidos en $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ en términos de $T(^{\circ}\text{C})$ son

$$\begin{aligned} (C_p)_{\text{CO}_2} &= 0.03611 + 4.233 \times 10^{-5}T - 2.887 \times 10^{-8}T^2 + 7.464 \times 10^{-12}T^3 \\ (C_p)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} &= 0.03346 + 0.688 \times 10^{-5}T + 0.7604 \times 10^{-8}T^2 - 3.593 \times 10^{-12}T^3 \\ (C_p)_{\text{O}_2} &= 0.02910 + 1.158 \times 10^{-5}T - 0.6076 \times 10^{-8}T^2 + 1.311 \times 10^{-12}T^3 \\ (C_p)_{\text{N}_2} &= 0.02900 + 0.2199 \times 10^{-5}T + 0.5723 \times 10^{-8}T^2 - 2.871 \times 10^{-12}T^3 \end{aligned}$$

Podríamos integrar cada una de estas fórmulas desde la temperatura de referencia de 25°C hasta la T_{ad} desconocida para obtener expresiones para cada $(\hat{H}_i)_{\text{salida}}$, y después sustituirlas en $\sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i$; sin embargo, podemos ahorrar algo del tiempo dedicado a los cálculos sumando antes de integrar. Sustituyendo los valores de n_i calculados previamente y las capacidades caloríficas tabuladas, y recordando que para calcular $(\hat{H})_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ primero debemos vaporizar el líquido a 25°C (usando la ecuación 9.6-2a para $\Delta \hat{H}_v$), obtenemos

$$\begin{aligned} \sum n_i C_{pi} &= 0.4378 + 9.826 \times 10^{-5}T + 4.178 \times 10^{-8}T^2 - 30.14 \times 10^{-12}T^3 \\ &\Downarrow \\ \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i &= n_3 (\Delta \hat{H}_v)_{\text{H}_2\text{O}} + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{\text{ad}}} (\sum n_i C_{pi}) dT \\ &= 88.026 + 0.4378 T_{\text{ad}} + 4.913 \times 10^{-5} T_{\text{ad}}^2 + 1.393 \times 10^{-8} T_{\text{ad}}^3 \\ &\quad - 7.535 \times 10^{-12} T_{\text{ad}}^4 - 11.845 \\ &\Downarrow \\ \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i &= 76.18 + 0.4738 T_{\text{ad}} + 4.913 \times 10^{-5} T_{\text{ad}}^2 + 1.393 \times 10^{-8} T_{\text{ad}}^3 \\ &\quad - 7.535 \times 10^{-12} T_{\text{ad}}^4 \end{aligned}$$

Balance de energía

De la ecuación 9.6-4

$$\begin{aligned} \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i &= -n_f \Delta \hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} n_i \hat{H}_i = 757.9 \text{ kJ} \\ &\Downarrow \\ 7.535 \times 10^{-12} T_{\text{ad}}^4 &- 1.393 \times 10^{-8} T_{\text{ad}}^3 - 4.913 \times 10^{-5} T_{\text{ad}}^2 - 0.4738 T_{\text{ad}} + 681.7 = 0 \end{aligned}$$

Esta ecuación cuártica puede resolverse con una hoja de cálculo, un programa para resolver ecuaciones o una calculadora programada para resolver ecuaciones polinomiales. La solución es

$$T_{\text{ad}} = 1256^\circ\text{C}$$

Por tanto, las paredes del horno nunca estarán expuestas a temperaturas mayores de 1256°C, siempre y cuando las propiedades de la alimentación y el aire permanezcan iguales.

La temperatura de flama adiabática es mucho mayor cuando se alimenta al reactor oxígeno puro en vez de aire y alcanza su valor máximo cuando el combustible y el oxígeno se alimentan en proporción estequiométrica.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es la temperatura de flama adiabática de un combustible?
2. Suponga que T_{ad} es la temperatura de flama adiabática calculada para una alimentación dada de combustible + aire que se introduce a un horno. Indique dos motivos por los cuales la temperatura real del horno podría ser inferior a T_{ad} .
3. ¿Por qué la temperatura de flama adiabática debe ser mucho mayor para una alimentación de oxígeno puro que para una de aire?

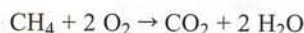
9.6c Inflamabilidad e ignición

En esta sección y en la siguiente, analizamos de manera cualitativa lo que ocurre durante la rápida reacción química entre el oxígeno y un combustible. En el transcurso, damos respuestas a las siguientes preguntas:

1. ¿Qué es una flama? ¿Por qué unas flamas son azules y otras amarillas?
2. Si enciende un cerillo en una mezcla de metano y aire que contiene 10% de CH_4 por volumen, la mezcla se quemará de manera explosiva, pero si contiene 20% de CH_4 nada ocurrirá. ¿Por qué?
3. ¿Qué es una explosión? ¿Qué es el fuerte sonido que escucha cuando algo explota?
4. El hidrógeno y el oxígeno reaccionan de manera explosiva para formar agua; sin embargo, si mezcla ambos gases en un matraz no pasa nada. ¿Por qué?

Hasta ahora sólo hemos considerado las condiciones iniciales y finales en un reactor químico y no el tiempo que tarda en pasar de una a otra. Cuando estudie la **cinética de las reacciones químicas**, aprenderá que la velocidad de una reacción depende en gran medida de la temperatura de reacción; en muchas reacciones, basta un aumento de temperatura de 10°C para duplicar la velocidad.

Suponga que una mezcla de metano y aire que contiene 10 mol% de CH_4 se calienta mediante una fuente de calentamiento central (p. ej., una bobina eléctrica) a presión atmosférica, comenzando a temperatura ambiente. Aunque el metano reacciona con el oxígeno



la reacción procede a una velocidad bajísima a temperatura ambiente, y un observador opinaría que no está ocurriendo nada en el reactor.

Al aumentar la temperatura, la velocidad de oxidación de la reacción también se incrementa, y aparecen cantidades medibles de CO_2 y H_2O . No obstante, si la fuente de calor se apaga, la temperatura del reactor vuelve a caer —la velocidad a la cual la reacción genera calor no basta para compensar la velocidad a la cual se pierde calor en la zona de reacción.

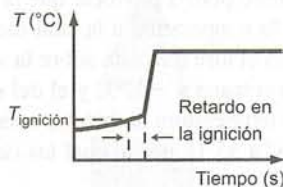
A pesar de esto, si la temperatura en cualquier punto del reactor alcanza cerca de 640°C o más, la velocidad de generación de calor de la reacción excede la velocidad de pérdida de calor en la zona de reacción. Entonces, el gas adyacente a esta zona se calienta por arriba de 640°C, provocando que la zona de reacción rápida se extienda. La temperatura del gas sube con rapidez varios cientos o hasta miles de grados en una fracción de segundo; incluso si se apaga la fuente de calor, la velocidad de generación de calor por la reacción —que ahora ocurre con gran rapidez— basta para mantener al sistema a su alta temperatura hasta que los reactivos se agotan.

La **combustión** se define como una reacción de oxidación rápida a alta temperatura. Lo que sucede en el reactor que acabamos de describir después de que la velocidad de reacción se acelera en forma dramática es una combustión, mientras que la reacción inicial lenta de oxidación entre el metano y el oxígeno para formar CO_2 y H_2O y otras reacciones entre estas especies, como la reacción de formación de formaldehído



no se clasifican como reacciones de combustión.

El incremento rápido en la velocidad de una reacción de oxidación cuando la mezcla de reacción excede determinada temperatura se llama **ignición**; la temperatura a la cual ocurre este fenómeno es la **temperatura de ignición**, y el tiempo entre el instante en que la mezcla alcanza la temperatura de ignición y el momento de la ignición es el **retardo en la ignición** o el **encendido**. La temperatura y el retardo de la ignición aparecen aquí en una gráfica representativa de la temperatura de una mezcla de combustible que se calienta.



El valor de la temperatura de ignición depende de muchas cosas para un combustible dado, incluyen la proporción combustible-aire, la presión total del reactor e incluso la geometría del mismo. Para cualquier combustible dado, hay un límite inferior de esta cantidad llamado **temperatura de autoignición**. Algunos valores representativos de esta cantidad para mezclas estequiométricas combustible-aire a 1 atm son 400°C para el H_2 , 540°C para el CH_4 y 515°C para el C_2H_6 . Los retardos en la ignición duran casi siempre entre 0.1 y 10 s y disminuyen al aumentar la temperatura por arriba de la de autoignición.

En la sección 9.6b se vio que la temperatura más alta que se puede alcanzar en una reacción de combustión —la de flama adiabática— depende de la proporción combustible-aire y establecimos, aunque no probamos, que este límite superior de temperatura es un máximo cuando el combustible y el oxígeno están presentes en proporción estequiométrica. Si la mezcla es **rica** (con exceso de combustible) o **pobre** (con exceso de O_2), la temperatura de flama adiabática disminuye.

Hay dos valores del porcentaje molar de combustible en una mezcla de reacción —el **límite inferior o pobre de inflamabilidad** y el **límite superior o rico de inflamabilidad**— para los cuales la temperatura de flama adiabática es igual a la temperatura de ignición de la mezcla. *Una mezcla combustible-aire cuya composición caiga fuera de estos límites no podrá encenderse ni explotar, aunque se exponga a una chispa o flama.* El rango de composición entre los dos límites de inflamabilidad se llama **rango explosivo** de la mezcla.

Por ejemplo, el porcentaje estequiométrico de metano en una mezcla metano-aire es 9.5 mol%. (Compruébelo.) Se observa, en forma experimental, que el límite inferior de inflamabilidad aproximado de las mezclas CH_4 -aire a 1 atm es 5% de CH_4 y el superior es cercano a 15% de CH_4 . De este modo, una mezcla CH_4 -aire que contenga de 5% a 15% de CH_4 debe considerarse un riesgo de incendio o explosión, mientras que una mezcla que contenga 3% de CH_4 puede considerarse segura, y otra que contenga 18% de CH_4 también puede considerarse segura, siempre y cuando no se ponga en contacto con oxígeno adicional.

Las tablas de las pp. 26-53 y 26-54 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1) dan listas de los límites de inflamabilidad de numerosas mezclas de hidrocarburos-aire. Los valores dados se aplican *grosso modo* a una temperatura inicial de 25°C y una presión de 1 atm.

EJEMPLO 9.6-3

Temperatura de ignición y límites de inflamabilidad

Se mezclarán gas propano y aire para alimentar un reactor de combustión. La combustión se iniciará con una antorcha de gas. Determine los porcentajes mínimo y máximo de propano en la alimentación al reactor y la temperatura mínima requerida para la flama de la antorcha.

SOLUCIÓNDe la tabla 26-10 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1)Mol% mínimo de C_3H_8 para la combustión = 2.1%Mol% máximo de C_3H_8 para la combustión = 9.5%

La temperatura de flama de la antorcha debe ser por lo menos tan alta como la temperatura de autoignición de una mezcla de propano-aire que, según la tabla 26-10, es 450°C.

Si un líquido (o un sólido volátil) se expone al aire, el vapor que se desprende de él podría formar una mezcla combustible con el aire que lo rodea, y una chispa o un cerillo que se encendiera en las cercanías del líquido podría provocar que la mezcla se encendiera o explotara. El **punto de inflamación** de un líquido es la temperatura a la cual dicho líquido desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire que está sobre la superficie del líquido. Por ejemplo, el punto de inflamación de la gasolina es cercana a -42°C y el del etanol es 13°C , de modo que estos líquidos constituyen riesgos de incendio a temperatura ambiente, mientras que los puntos de inflamación de los aceites combustibles varían de 38°C a 55°C , por lo cual los riesgos asociados con estos materiales son bastante menores.

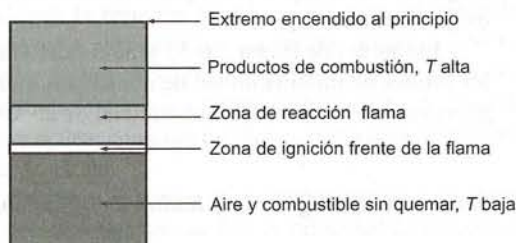
AUTOEVALUACIÓN

- Defina en pocas palabras los siguientes términos: (a) ignición, (b) temperatura de autoignición, (c) retardo de la ignición, (d) límites de inflamabilidad de una mezcla combustible-aire, y (e) punto de inflamación de un líquido.
- Los límites de inflamabilidad de las mezclas de metano-aire son 5% de CH_4 y 15% de CH_4 a 1 atm, y la temperatura de autoignición es 540°C .
 - ¿Qué sucedería si saltara una chispa en una mezcla de metano y aire que contuviera 10% de CH_4 ? ¿Y en una mezcla con 20% de CH_4 ?
 - Si una mezcla de metano-aire que contuviera 20% de CH_4 se calentara a 700°C , ¿se llevaría a cabo la reacción de combustión? ¿Qué ocurriría si se apagara la fuente de calor?
 - Es evidente que el metano puro no está dentro del rango explosivo de las mezclas de metano-aire; sin embargo, si escapa metano puro de un cilindro a una habitación y se enciende un cerillo cerca, se observa una flama que persiste después de retirar el cerillo. ¿A qué se debe esto?

9.6d Flamas y detonaciones

Suponga que hay una mezcla de gas combustible-aire en un tubo de extremo abierto, y que se aplica un cerillo u otra fuente de ignición a uno de los extremos. La mezcla de gas en este extremo se calienta y finalmente se enciende. El intenso calor generado por la reacción de combustión eleva la especie química formada durante la reacción a estados de energía altos. Cuando estas especies regresan a estados de energía menores y parte de la energía que pierden se desprende en forma de luz el resultado es una **flama** visible que acompaña a la combustión.

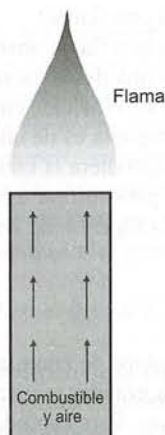
Al principio la flama está en el extremo del tubo que se encendió. No obstante, el calor de combustión lleva con rapidez el gas adyacente sin quemar a su punto de ignición, provocando que la flama “viaje” hacia el otro extremo del tubo. En cierto momento, el tubo tiene la siguiente apariencia:



El frente de la flama se desplaza en dirección de los gases sin quemar a la velocidad llamada **velocidad de flama**, la cual en general tiene un valor de 0.3 a 1 m/s. El valor exacto de la velocidad de fla-

ma depende de numerosos factores, incluyendo el tipo de combustible, la proporción combustible/aire, la temperatura y la presión iniciales de los gases sin quemar, y la geometría de la cámara de combustión.

Ahora suponga que en lugar de encontrarse estacionaria en el tubo, la mezcla de combustión se alimenta de manera continua a la parte inferior (como en un mechero de Bunsen), y la parte superior está encendida. Si la velocidad a la cual los gases salen del tubo es igual a la velocidad a la cual viajaría la flama hacia abajo en un gas estacionario, se obtiene una **flama estacionaria** en la parte superior. La pared del tubo disminuye la velocidad de flama, de modo que ésta arde en un extremo pero no penetra al tubo.



Si se incrementa la velocidad de flujo del gas, también aumentan el tamaño de la flama y la velocidad de generación de calor, pues se quema una mayor cantidad de gas. Sin embargo, una vez que la velocidad de flujo alcanza cierto valor crítico, la flama ya no puede regresar con la misma rapidez con la cual se aleja la región de combustión del quemador. Los gases en la región de combustión se diluyen cada vez más con el aire, hasta que al final la región se encuentra fuera de los límites de inflamabilidad y el fuego se extingue literalmente.

Por otra parte, si se reduce la velocidad de flujo de gas al tubo quemador, la velocidad de gas en el tubo puede hacerse menor a la velocidad de propagación de flama en el tubo. El resultado es un **retorno** (retrogresión) de la flama —ésta regresa por el tubo hacia la fuente de combustible—. La retrogresión es peligrosa en extremo, y cualquier sistema de flujo que incluya gases combustibles debe diseñarse para garantizar que la velocidad de flujo permanezca por arriba de la de propagación de flama.

Cuando se lleva a cabo la combustión de una mezcla bien combinada de aire y combustible, este último reacciona rápidamente con el oxígeno para formar diversas especies intermedias inestables (como átomos de oxígeno e hidrógeno y radicales OH y H₂O), las cuales pasan entonces por una serie de mecanismos en cadena complicados para formar CO₂ y H₂O. Algunas de estas especies experimentan transiciones que las hacen emitir radiaciones cuya longitud de onda cae dentro de la región azul del espectro visible y, como resultado, la flama se ve azul.

Por otra parte, cuando el combustible y el aire no están bien mezclados (como cuando se quema un hidrocarburo gaseoso puro conforme emerge de una chimenea y se mezcla con el aire atmosférico), la combustión procede con relativa lentitud y parte del combustible de hidrocarburo se descompone para formar carbono e hidrógeno elementales antes de que se dé la oxidación. El calor de reacción es suficiente para elevar la temperatura hasta un punto donde las partículas de carbón brillan en forma incandescente. El resultado es una flama amarilla.

Por último, suponga que la ignición del gas se realiza en un espacio total o parcialmente confinado. El amplio incremento de temperatura en la región de la combustión provoca una rápida acumulación de presión en esta región. Si la combustión es lo bastante rápida y el calor de reacción es lo bastante elevado, puede producirse una **detonación** en la cual un frente de alta presión muy bien definido u **onda de choque**, viaja por el gas a una velocidad muy superior a la de propagación de la flama. La onda de choque comprime y enciende el gas con rapidez al pasar, dando la apariencia de una combustión instantánea.

Incluso después de que la reacción de combustión que dio origen a la detonación consume todo el combustible disponible, la onda de choque puede persistir por grandes distancias, llevando consigo considerable energía. Hasta la energía de una pequeña onda de choque basta para hacer vibrar los tímpanos de cualquiera que esté cerca del sitio de la detonación, produciendo el “*bang*” que siempre acompaña a una explosión. La energía de una onda de choque grande puede ser suficiente para demoler una ciudad.

AUTOEVALUACIÓN Suponga que lo invitaron a dar una conferencia en la feria científica de una secundaria y le plantean las siguientes preguntas. ¿Cómo las respondería en términos comprensibles para un niño inteligente de 14 años?

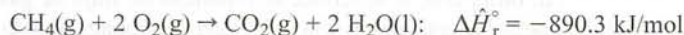
1. ¿Qué es una flama?
2. ¿Qué es una flama amarilla? ¿Y una flama azul?
3. ¿Qué es una detonación? ¿Qué es el fuerte ruido que se escucha cuando algo explota? ¿Qué derumba los edificios cuando se utiliza dinamita? ¿Cómo funciona una pistola?
4. (Esta pregunta es de uno de los maestros de ciencias, que considera que debieron haberle pedido a él que diera la conferencia.) Dice que el hidrógeno y el oxígeno reaccionan de manera explosiva para formar agua. ¿Por qué puedo mezclar hidrógeno y oxígeno en un matraz y nada ocurre? (*Sugerencia:* lea de nuevo el principio de la sección 9.6c.)

9.7 RESUMEN

Los grandes cambios de energía interna y entalpía a menudo están asociados con las reacciones químicas y conducen a grandes requerimientos de transferencia de calor (calentamiento o enfriamiento) en los reactores químicos. Este capítulo describe métodos para calcular $\Delta \hat{H}$ para sistemas de reacción abiertos y ΔU y ΔH para sistemas cerrados. Una vez que se determina la cantidad adecuada, puede sustituirse en el balance de energía para determinar la transferencia de calor necesaria.

- El **calor de reacción** (o **entalpía de reacción**), $\Delta \hat{H}_r(T, P)$, es el cambio de entalpía cuando las cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura T y presión P se consumen en su totalidad para formar productos a las mismas temperatura y presión. El **calor de reacción estándar** $\Delta \hat{H}_r^\circ$, es el calor de reacción a temperatura y presión específicas, que en este libro son 25°C y 1 atm. A presiones de bajas a moderadas, el calor de reacción es casi independiente de P .

Por ejemplo, el calor de reacción estándar para la combustión completa del metano es



lo cual significa que 1 g-mol de metano gaseoso y 2 g-mol de oxígeno gaseoso a 25°C y 1 atm reaccionan en su totalidad para formar 1 g-mol de dióxido de carbono gaseoso y 2 g-mol de agua líquida y los productos se regresan a 25°C y 1 atm; el cambio neto de entalpía sería $\Delta H = -890.3 \text{ kJ}$. Si el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$, 890.3 kJ de calor tendrían que eliminarse del reactor para mantener los productos a 25°C.

- Si $\Delta \hat{H}_r(T, P) < 0$, la reacción es **exotérmica** a T y P : se requiere menos energía para romper los enlaces que mantienen juntas a las moléculas del reactivo de la que se libera cuando se forman los enlaces de producto, dando como resultado una liberación neta de energía a medida que procede la reacción. Esta energía puede transferirse desde el reactor como calor o utilizarse para elevar la temperatura de la mezcla de reacción.
- De manera similar, si $\Delta \hat{H}_r(T, P) > 0$, la reacción es **endotérmica**: se requiere más energía para romper los enlaces de reactivo de la que se libera cuando se forman los enlaces de producto, conduciendo a una absorción neta de energía a medida que la reacción se realiza. A menos que se aporte esta energía al reactor como calor, la temperatura de la mezcla disminuye.
- Siempre que los reactivos y productos gaseosos se comporten de manera ideal y los volúmenes específicos de los reactivos líquidos y sólidos y de los productos sean despreciables en comparación con los volúmenes específicos de los gases, es posible calcular la **energía interna de reacción** mediante la ecuación 9.5-1. (Esta cantidad se requiere para hacer balances de energía en reactores intermitentes de volumen constante.)
- Según la **ley de Hess**, si es posible obtener la ecuación estequiométrica para una reacción como combinación lineal de las ecuaciones de otras reacciones (es decir, sumando y restando dichas ecuacio-

nes), se puede calcular el calor de la primera reacción como la misma combinación lineal de los calores de las otras reacciones.

- El **calor estándar de formación** de una especie, $\Delta \hat{H}_f^\circ$, es el calor de la reacción en la cual se forma un mol de la especie a partir de sus especies elementales constitutivas en sus estados naturales a 25°C y 1 atm. La tabla B.1 da los calores estándar de formación de muchas especies.
- Una consecuencia de la ley de Hess es la posibilidad de calcular el calor estándar de cualquier reacción como

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = \sum \nu_i \Delta \hat{H}_{fi}^\circ$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie de reactivo o producto i (es positivo para los productos y negativo para los reactivos), y $\Delta \hat{H}_{fi}^\circ$ es el calor estándar de formación de esa especie.

- El **calor estándar de combustión** de una especie, $\Delta \hat{H}_c^\circ$, es el calor de la reacción con el cual un mol de la especie se quema por completo para formar productos en estados especificados. La tabla B.1 da los calores estándar de combustión de numerosas especies, suponiendo que los productos de combustión son CO_2 , $\text{H}_2\text{O(l)}$ y SO_2 para especies que contienen azufre, y N_2 para especies que contienen nitrógeno. Una consecuencia de la ley de Hess es que el calor estándar de cualquier reacción que incluya sólo al oxígeno y especies combustibles puede calcularse como:

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = - \sum \nu_i \Delta \hat{H}_{ci}^\circ$$

Como antes, ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i .

- Al llevar a cabo balances de energía en procesos químicos reactivos, se pueden seguir dos procedimientos para calcular $\Delta \hat{H}$ (o ΔH o ΔU) que difieren en la elección de estados de referencia para el cálculo de entalpía o energía interna. En el **método del calor de reacción**, las referencias son las especies de reactivos y producto a 25°C y 1 atm en las fases (sólida, líquida o gaseosa) para las cuales se conoce el calor de reacción. En el **método del calor de formación**, las referencias son las especies elementales que constituyen las especies de reactivos y productos [p. ej., C(s) , $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, etcétera] a 25°C y 1 atm. En ambos métodos se pueden elegir por conveniencia estados de referencia para especies no reactivas, como se hizo en los procesos no reactivos de los capítulos 7 y 8.
- El método del calor de reacción puede ser un poco más fácil cuando sólo ocurre una reacción y se conoce el calor de reacción. Al emplear este método, la entalpía específica de cada especie en todas las corrientes de alimentación o producto se calcula eligiendo una trayectoria de proceso desde el estado de referencia hasta el estado de proceso, calculando $\Delta \hat{H}$ para cada paso de calentamiento y enfriamiento y en cada cambio de fase en la trayectoria, y sumando las entalpías de los pasos. Una vez calculadas las entalpías específicas para todas las especies en todos sus estados de entrada y salida, se estima $\Delta \hat{H}$ para un proceso continuo como:

$$\Delta \hat{H} = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ + \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

En esta ecuación, ξ es el grado de avance de la reacción (determinado mediante la ecuación 9.1-3), \dot{n}_i y \hat{H}_i son, respectivamente, la velocidad de flujo molar y la entalpía específica de una especie de proceso en una corriente de entrada o salida; y las sumatorias se efectúan sobre todas las especies en todos sus estados de entrada y salida. Una vez que se calcula $\Delta \hat{H}$ se sustituye en el balance de energía del sistema abierto, de donde se despeja \dot{Q} o cualquier otra variable desconocida.¹⁰

- El método de calor de formación por lo general es más sencillo cuando hay reacciones múltiples. Cuando se usa este método, se calcula la entalpía específica de la especie en la corriente de alimentación o de producto eligiendo una trayectoria para el proceso a partir del estado de referencia de los elementos ($\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_f^\circ$); evaluando $\Delta \hat{H}$ para cada paso subsecuente de calentamiento y enfriamiento y cada cambio de fase de la trayectoria; y sumando las entalpías para los pasos (incluyendo el de

¹⁰Si el sistema en cuestión es un sistema cerrado a presión constante, se eliminarían los puntos sobre las variables de las fórmulas anteriores y si el sistema es cerrado a volumen constante, U reemplazaría a H .

formación). Una vez calculadas las entalpías específicas para todas las especies en todos sus estados de entrada y salida, se calcula $\Delta\dot{H}$ para el sistema abierto como sigue:

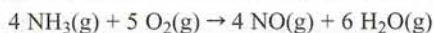
$$\Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Como antes, se toman sumatorias de todas las especies en todos los estados de entrada y salida. Una vez calculada, $\Delta\dot{H}$ se sustituye en el balance de energía del sistema abierto, del cual se despeja \dot{Q} o cualquier otra variable desconocida (vea nota de pie de página 10).

- A veces se especifican las condiciones de alimentación y la entrada de calor al reactor (como en uno adiabático) y se determina la temperatura de salida, T_{salida} . El procedimiento consiste en derivar expresiones para las entalpías específicas de las especies de salida del reactor en términos de T_{salida} ; sustituir estas expresiones en la sumatoria $\sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i$ en la expresión para $\Delta\dot{H}$; sustituir a su vez $\Delta\dot{H}(T_{\text{salida}})$ en el balance de energía, y resolver la ecuación resultante para T_{salida} .
- El **calor estándar de formación de una solución líquida** es la suma del calor estándar de formación del soluto y el calor estándar de solución calculado por los métodos de la sección 8.5. El calor estándar de una reacción que incluye soluciones puede determinarse como la suma ponderada de los calores de formación de reactivos y productos (incluyendo las soluciones), utilizando como factores de ponderación los coeficientes estequiométricos (positivos para los productos y negativos para los reactivos). Es posible escribir un balance de energía para un reactor en el cual las soluciones reaccionen o se formen tomando como referencias las soluciones de alimentación y de producto a 25°C y 1 atm y utilizando el método del calor de reacción.
- La **combustión** es una reacción rápida a alta temperatura entre un combustible y el oxígeno. El **valor superior de calentamiento** de un combustible es el negativo del calor estándar de combustión de dicho combustible ($-\Delta\hat{H}_c^\circ$) considerando al $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ como producto de combustión, y el **valor inferior de calentamiento** es el negativo del calor estándar de combustión basado en el $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ como producto. La ecuación 9.6-1 da la relación entre ambos valores de calentamiento.
- La **temperatura de flama adiabática** de un combustible es la temperatura que se alcanzaría si el combustible se quemara en una cámara de combustión adiabática y toda la energía liberada se utilizara para elevar la temperatura de los productos de reacción (lo opuesto a ser absorbido por o transferido a través de la pared del reactor).
- Cuando la temperatura de una mezcla combustible excede determinado valor, tras un breve retardo la velocidad de la reacción y la temperatura de la misma aumentan con suma rapidez. Este fenómeno se denomina **ignición**, y el tiempo transcurrido después de alcanzar $T_{\text{ignición}}$ y antes del aumento drástico de temperatura se llama **retardo en la ignición**. La temperatura más baja a la cual puede producirse la ignición en un combustible es la **temperatura de autoignición** de éste.
- Si el porcentaje molar de un combustible en una mezcla combustible-aire cae por debajo de cierto valor (el **límite inferior de inflamabilidad**) o por arriba de otro valor (el **límite superior de inflamabilidad**), la mezcla no se encenderá ni explotará aunque se exponga a una flama o chispa. El rango de composición entre los límites de inflamabilidad se denomina **rango explosivo** de la mezcla.

PROBLEMAS

9.1. El calor estándar de la reacción

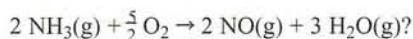


es

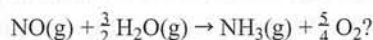
$$\Delta\hat{H}_r^\circ = -904.7 \text{ kJ/mol}$$

- Explique brevemente lo que esto significa. Su explicación puede tener la forma "Cuando _____ (especifique las cantidades de las especies reactivas y sus estados físicos) reaccionan para formar _____ (cantidades de especies de productos y sus estados físicos), el cambio de entalpía es _____."
- Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 25°C. ¿Tendría que calentar o enfriar el reactor para mantener la temperatura constante? ¿Qué ocurriría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué puede inferir sobre la energía requerida para romper los enlaces moleculares de los reactivos y aquella liberada cuando se forman los enlaces de los productos?

- (c) ¿Qué valor tiene $\Delta \hat{H}_r^\circ$ para



- (d) ¿Qué valor tiene $\Delta \hat{H}_r^\circ$ para



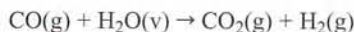
- (e) Estime el cambio de entalpía asociado con el consumo de 340 g NH_3/s si reactivos y productos están a 25°C. (Vea el ejemplo 9.1-1.) ¿Qué supuso acerca de la presión del reactor? (No es necesario inferir que es igual a 1 atm.)
- (f) Los valores para $\Delta \hat{H}_r^\circ$ que se dan en este problema se aplican al vapor de agua a 25°C y 1 atm, y sin embargo el punto de ebullición normal del agua es 100°C. ¿Puede existir el agua como vapor a 25°C y presión total de 1 atm? Explique su respuesta.
- 9.2. El calor estándar de reacción para la combustión del *n*-nonano líquido para formar CO_2 y agua líquida a 25°C y 1 atm es $\Delta \hat{H}_r^\circ = -6124 \text{ kJ/mol}$.
- (a) Explique en forma breve el significado de lo anterior. Su explicación puede tomar la forma "Cuando _____ (especifique las cantidades de especies reactivas y sus estados físicos) reaccionan para formar _____ (cantidades de las especies de productos y sus estados físicos), el cambio en entalpía es _____".
- (b) Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 25°C. ¿Será necesario calentar o enfriar el reactor para mantener la temperatura constante? ¿Qué ocurriría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué se puede inferir sobre la energía necesaria para romper los enlaces moleculares de los reactivos y la que se libera cuando se forman los enlaces del producto?
- (c) Si se consumen 25.0 mol/s de nonano líquido y reactivos y productos se encuentran todos a 25°C, estime la velocidad necesaria de entrada o salida de calor (especifique cuál) en kilowatts, suponiendo que $\dot{Q} = \Delta \hat{H}$ para el proceso. ¿Qué otra cosa supuso sobre la presión del reactor en sus cálculos? (No es necesario suponer que es igual a 1 atm.)
- (d) El calor estándar de combustión del vapor de *n*-nonano es $\Delta \hat{H}_r^\circ = -6171 \text{ kJ/mol}$. ¿Qué importancia física tiene la diferencia de 47 kJ/mol entre este calor de combustión y el que se da antes?
- (e) El valor de $\Delta \hat{H}_r^\circ$ que se da en el inciso (d) es aplicable al vapor de *n*-nonano a 25°C y 1 atm, y aun así el punto de ebullición normal de este compuesto es 150.6°C. ¿Puede existir el *n*-nonano como vapor a 25°C y una presión total de 1 atm? Explique su respuesta.
- 9.3. El calor estándar de la reacción de combustión del *n*-hexano líquido para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, con todos los reactivos y productos a 77°F y 1 atm, es $\Delta \hat{H}_r^\circ = -1.791 \times 10^6 \text{ Btu/lb-mol}$. El calor de vaporización del hexano a 77°F es 13,550 Btu/lb-mol y el del agua es 18,934 Btu/lb-mol.
- (a) Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 77°F. ¿Necesita calentar o enfriar el reactor para mantener constante la temperatura? ¿Qué pasaría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué se puede inferir sobre la energía necesaria para romper los enlaces moleculares de los reactivos y la que se libera al formarse los enlaces del producto?
- (b) Use los datos dados para calcular $\Delta \hat{H}_r^\circ$ (Btu/lb-mol) en la combustión del vapor de *n*-hexano para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- (c) Si $\dot{Q} = \Delta \hat{H}$, ¿a qué velocidad en Btu/s se absorbe o libera calor (indique cuál) si se consumen 120 lb_m/s de O_2 en la combustión de vapor de hexano, el producto es vapor de agua y los reactivos y productos están todos a 77°F?
- 9.4. El calor estándar de la reacción



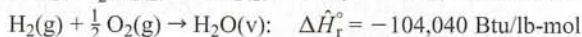
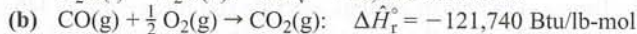
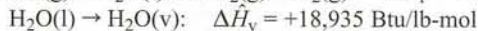
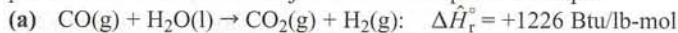
es $\Delta \hat{H}_r^\circ = +69.36 \text{ kJ/mol}$.

- (a) Diga si la reacción será exotérmica o endotérmica a 25°C. ¿Necesita calentar o enfriar el reactor para mantener constante la temperatura? ¿Qué ocurriría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué se puede inferir sobre la energía requerida para romper los enlaces moleculares de los reactivos y la que se libera cuando se forman los enlaces de producto?
- (b) Calcule $\Delta \hat{U}_r^\circ$ para esta reacción. (Vea el ejemplo 9.1-2.) Explique brevemente el significado físico del valor calculado.
- (c) Suponga que carga 150.0 g de CaC_2 y agua líquida en un recipiente rígido a 25°C, lo calienta hasta que el carburo de calcio reacciona en su totalidad, y enfría los productos de nuevo hasta 25°C, condensando casi toda el agua sin consumir. Escriba y simplifique la ecuación de balance de energía para este sistema cerrado de volumen constante y utilícela para determinar la cantidad neta de calor (kJ) que se debe transferir a o desde el reactor (indique qué sucede).

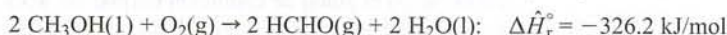
- 9.5. Use la ley de Hess para calcular el calor estándar de la reacción de desplazamiento agua-gas



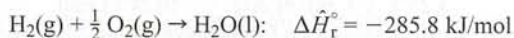
para cada uno de los dos conjuntos de datos que se dan aquí:



- 9.6. El formaldehído puede producirse en la reacción entre metanol y oxígeno:



El calor estándar de combustión del hidrógeno es



- (a) Utilice estos calores de reacción y la ley de Hess para determinar el calor estándar de la descomposición directa de metanol para formar formaldehído:



- (b) Explique por qué tendría mayores probabilidades de usar el método del inciso (a) para determinar el calor de la reacción de descomposición del metanol en forma experimental en vez de llevar a cabo la reacción de descomposición y medir $\Delta \hat{H}_r^\circ$ de manera directa.

- 9.7. Emplee los calores de formación tabulados (tabla B.1) para determinar los calores estándar de las siguientes reacciones en kJ/mol, igualando a uno el coeficiente estequiométrico del primer reactivo de cada reacción.

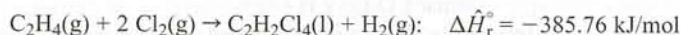
- (a) Reacción de nitrógeno + oxígeno para formar óxido nítrico (NO).

- (b) El *n*-pentano gaseoso + oxígeno reaccionan para formar monóxido de carbono + agua líquida.

- (c) Reacción de *n*-hexano líquido + oxígeno para formar dióxido de carbono + vapor de agua. Tras efectuar los cálculos, escriba las ecuaciones estequiométricas para la formación de las especies de reactivos y productos, luego utilice la ley de Hess para derivar la fórmula usada para calcular $\Delta \hat{H}_r^\circ$.

- (d) Reacción de sulfato de sodio líquido + monóxido de carbono para formar sulfuro de sodio líquido + dióxido de carbono. (Observe que la tabla B.1 sólo presenta los calores de formación de las sales de sodio sólidas. Para estimar el calor de reacción necesario también necesitará emplear los calores de fusión tabulados.)

- 9.8. El tricloroetileno, un solvente desengrasante de uso extenso en partes de maquinaria, se produce en una secuencia de reacción de dos pasos. Primero se clora el etileno para dar tetracloroetano, el cual se somete a deshidrocloración para formar tricloroetileno:



El calor estándar de formación del tricloroetileno líquido es -276.2 kJ/mol .

- (a) Aplique los datos dados y los calores de formación estándar tabulados del etileno y el cloruro de hidrógeno para calcular el calor estándar de formación del tetracloroetano y el calor estándar de la segunda reacción.

- (b) Utilice la ley de Hess para calcular el calor estándar de la reacción



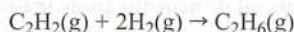
- (c) Si 300 mol/h de $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{(l)}$ se producen en la reacción del inciso (b) y reactivos y productos están todos a 25°C y 1 atm , ¿cuánto calor se desprende o absorbe en el proceso? (Suponga que $\dot{Q} = \Delta \hat{H}$.)

- 9.9. La tabla B.1 muestra que el calor estándar de combustión del acetileno es -1299.6 kJ/mol .

- (a) En sus propias palabras, explique en forma breve lo que esto significa. (Su explicación debe mencionar los estados de referencia empleados para definir los calores de combustión tabulados.)

- (b) Use los calores de formación tabulados para verificar el valor dado de $\Delta \hat{H}_c^\circ$.

- (c) Calcule el calor estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno



empleando (i) los calores de formación tabulados, y (ii) los calores de combustión tabulados (ecuación 9.4-1).

- (d) Escriba las ecuaciones estequiométricas para las reacciones de combustión de acetileno, hidrógeno y etano, y utilice la ley de Hess para derivar la fórmula que usó en el inciso (c-ii).

- 9.10. El calor estándar de combustión ($\Delta \hat{H}_c^\circ$) del 2,3,3-trimetilpentano líquido [C_8H_{18}] se reporta en una tabla de propiedades físicas como -4850 kJ/mol . Una nota de pie de página indica que la temperatura de referencia para el valor reportado es 25°C y los supuestos productos de combustión son $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

- (a) Explique en forma breve, y en sus propias palabras, el significado de todo esto.
 (b) Se duda de la exactitud del valor reportado, y le piden que determine el calor de combustión de manera experimental. Quema 2.010 gramos del hidrocarburo con oxígeno puro en un calorímetro de volumen constante y determina que el calor neto liberado cuando reactivos y productos [$\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$] están a 25°C es suficiente para elevar en 21.34°C la temperatura de 1.00 kg de agua líquida. Escriba un balance de energía para demostrar que el calor liberado en el calorímetro es igual a $n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \Delta \hat{U}_c^\circ$, y calcule $\Delta \hat{U}_c^\circ$ (kJ/mol). Después, calcule $\Delta \hat{H}_c^\circ$. (Vea el ejemplo 9.1-2.) ¿En qué porcentaje del valor medido difiere el valor tabulado del medido?
 (c) Emplee el resultado del inciso (b) para estimar $\Delta \hat{H}_f^\circ$ para el 2,3,3-trimetilpentano. ¿Por qué hay mayores probabilidades de que el calor de formación del 2,3,3-trimetilpentano se determinara de este modo en lugar de directamente a partir de la reacción de formación?

- 9.11. El *n*-butano se convierte en isobutano en un reactor continuo de isomerización que opera a temperatura constante de 149°C . La alimentación al reactor contiene 93 mol% de *n*-butano, 5% de isobutano y 2% de HCl a 149°C , y se logra transformar 40% del *n*-butano.

- (a) Tomando como base 1 mol de gas alimentado, calcule los moles de cada componente de las mezclas de alimentación y producto y el grado de avance de la reacción, $\xi(\text{mol})$.
 (b) Calcule el calor estándar de la reacción de isomerización (kJ/mol). Después, tomando como referencias las especies de alimentación y producto a 25°C , prepare una tabla de entalpías de entrada-salida y calcule y escriba las cantidades de los componentes (mol) y sus entalpías específicas (kJ/mol). (Vea el ejemplo 9.5-1.)
 (c) Calcule la velocidad de transferencia de calor necesaria (en kJ) hacia o desde el reactor (especificando qué ocurre). Después determine la velocidad requerida de transferencia de calor (kW) para una alimentación de 325 mol/h al reactor.
 (d) Emplee los resultados calculados para determinar el calor de la reacción de isomerización a 149°C , $\Delta \hat{H}_r(149^\circ\text{C})(\text{kJ/mol})$.

- 9.12. En la producción de muchos dispositivos microelectrónicos se usan procesos de **deposición química de vapores** (DQV) para depositar películas delgadas y excepcionalmente uniformes de dióxido de silicio sobre obleas de silicio. Cierta proceso DQV implica la reacción entre silano y oxígeno a presión muy baja:



El gas de alimentación, que contiene oxígeno y silano en una proporción de 8.00 mol $\text{O}_2/\text{mol SiH}_4$, entra al reactor a 298 K y 3.00 torr absoluta. Los productos de reacción emergen a 1375 K y 3.00 torr absoluta. Casi todo el silano de la alimentación se consume.

- (a) Tomando como base 1 m^3 de gas de alimentación, calcule los moles de cada componente en las mezclas de alimentación y producto y el grado de avance de la reacción, $\xi(\text{mol})$.
 (b) Calcule el calor estándar de la reacción de oxidación del silano (kJ/mol). Después, tomando las especies de la alimentación y el producto a 298 K (25°C) como referencias, prepare una tabla de entalpías de entrada-salida y calcule y anote las cantidades de los componentes (mol) y las entalpías específicas (kJ/mol). (Vea el ejemplo 9.5-1.)

Datos

$$(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{SiH}_4(\text{g})} = -61.9 \text{ kJ/mol}, (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{SiO}_2(\text{s})} = -851 \text{ kJ/mol}$$

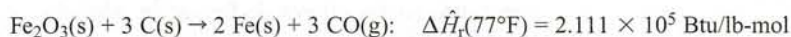
$$(C_p)_{\text{SiH}_4(\text{g})} [\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})] = 0.01118 + 12.2 \times 10^{-5}T - 5.548 \times 10^{-8}T^2 + 6.84 \times 10^{-12}T^3$$

$$(C_p)_{\text{SiO}_2(\text{s})} [\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})] = 0.04548 + 3.646 \times 10^{-5}T - 1.009 \times 10^{-3}/T^2$$

Las temperaturas en las fórmulas para C_p se dan en Kelvin.

- (c) Calcule el calor (kJ) que debe transferirse hacia o desde el reactor (especifique qué ocurre). Luego, determine la velocidad requerida de transferencia de calor (kW) para una alimentación de 27.5 m^3/h al reactor.

- 9.13. La producción de la mayor parte del acero que se fabrica en Estados Unidos se inicia con la reducción de mineral de hematita (principalmente óxido férrico) con coque (carbón) en altos hornos para obtener hierro en lingotes. La reacción básica es



Suponga que se alimentan cantidades estequiométricas de óxido férrico y carbón a 77°C , que la reacción es total y el hierro emerge como líquido a 2800°F , y que el CO sale a 570°F . Haga los siguientes cálculos, tomando como base 1 tonelada de hierro producido.

- Dibuje y marque un diagrama de flujo y realice todos los cálculos de balance de materia necesarios para determinar las cantidades (lb-mol) de cada componente en las corrientes de alimentación y producto.
- Tomando las especies de reactivos y productos en sus estados normales a 77°F como referencias, prepare una tabla de entalpías de entrada-salida, y calcule y anote todas las entalpías específicas desconocidas de los componentes (Btu/lb-mol). Use los siguientes datos de propiedades físicas del hierro:

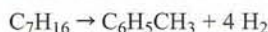
$$\text{Fe}(\text{s}): \quad C_p[\text{Btu}/(\text{lb-mol}\cdot^\circ\text{F})] = 5.90 + 1.50 \times 10^{-3} T(^\circ\text{F})$$

$$T_m = 2794^\circ\text{F}, \quad \Delta \hat{H}_m(T_m) = 6496 \text{ Btu/lb-mol}$$

$$\text{Fe}(\text{l}): \quad C_p[\text{Btu}/(\text{lb-mol}\cdot^\circ\text{F})] = 8.15$$

- Estime los requerimientos de calor del horno (Btu/ton de Fe producido).
- Señale las suposiciones que indican que el valor calculado en el inciso (b) sólo es una aproximación del requerimiento de calor del horno. (Una está relacionada con la presión del reactor.)

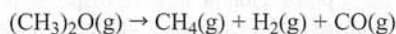
- 9.14. El heptano normal se deshidrocicliciza a tolueno en una reacción continua en fase vapor:



Se alimenta heptano puro a 400°C al reactor. Éste opera en forma isotérmica a 400°C y la reacción es completa.

- Tomando como base 1 mol de heptano alimentado, dibuje y marque el diagrama de flujo.
- Tomando como referencia las especies elementales $[\text{C}(\text{s}), \text{H}_2(\text{g})]$ a 25°C , prepare y llene la tabla de entalpías de entrada-salida. (Vea el ejemplo 9.5-2.)
- Calcule la transferencia de calor necesaria desde o hacia el reactor (especifique qué ocurre) en kJ.
- ¿Cuál es el calor de la reacción de deshidrociclicación del heptano ($\Delta \hat{H}_r$) a 400°C y 1 atm?

- 9.15. La descomposición térmica del éter dimetilico



se llevará a cabo en un reactor isotérmico de laboratorio de 2.00 litros a 600°C . El reactor se carga con éter dimetilico puro a presión de 350 torr. Cerca de 2 horas después, la presión del reactor es 875 torr.

- Diga si la reacción es completa al final del periodo de 2 horas. Si no lo es, ¿qué porcentaje de éter dimetilico se descompuso?
- Tomando como referencias las especies elementales $[\text{C}(\text{s}), \text{H}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g})]$ a 25°C , prepare y llene una tabla de entalpías de entrada-salida. (Vea el ejemplo 9.5-2.) Emplee los datos tabulados para metano, hidrógeno y monóxido de carbono, y los siguientes datos para el éter dimetilico:

$$\Delta \hat{H}_f^\circ = -180.16 \text{ kJ/mol}$$

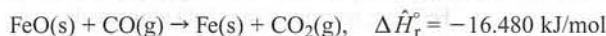
$$C_p[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})] = 26.86 + 0.1659T - 4.179 \times 10^{-5}T^2 \quad (T \text{ en Kelvin})$$

- Calcule $\Delta \hat{H}_r(600^\circ\text{C})$ y $\Delta \hat{U}_r(600^\circ\text{C})$ para la reacción de descomposición del éter dimetilico.
- ¿Cuánto calor (kJ) se transfirió hacia o desde el reactor (especifique qué sucede) durante el periodo de 2 horas de reacción?

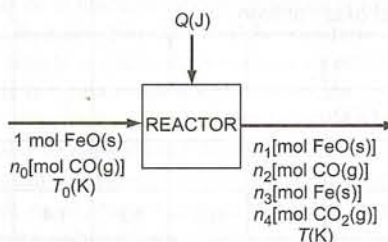
- 9.16. Se oxida dióxido de azufre a trióxido de azufre en el pequeño reactor de una planta piloto. El SO_2 y 100% en exceso de aire se alimentan al reactor a 450°C . La reacción procede hasta un 65% de conversión de SO_2 y los productos emergen del reactor a 550°C . La velocidad de producción del SO_3 es $1.00 \times 10^2 \text{ kg/min}$. El reactor está rodeado por una camisa de enfriamiento a la cual se alimenta agua a 25°C .

- Calcule las velocidades de alimentación (metros cúbicos estándar por segundo) de las corrientes de alimentación de SO_2 y aire y el grado de avance de la reacción, $\xi(\text{kmol/s})$.

- (b) Calcule el calor estándar de la reacción de oxidación del SO_2 , $\Delta \hat{H}_r^\circ$ (kJ/mol). Después, tomando las especies moleculares a 25°C como referencias, prepare y llene la tabla de entalpías de entrada-salida y escriba un balance de energía para calcular el calor (kW) que se debe transferir del reactor al agua de enfriamiento.
- (c) Calcule la velocidad mínima de flujo del agua de enfriamiento si su aumento de temperatura debe mantenerse por debajo de 15°C .
- (d) Explique en forma breve las diferencias que obtendría en sus cálculos y resultados si tomara como referencias a las especies elementales del inciso (b).
- 9.17. Monóxido de carbono a 25°C y vapor a 150°C se alimenta a un reactor continuo de desplazamiento agua-gas. El gas producido, que contiene 40.0 mol% de H_2 , 40.0% de CO_2 y el balance de $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$, emerge a 500°C a velocidad de 2.50 SCMH (metros cúbicos estándar por hora) y pasa a un condensador. Las corrientes de gas y líquido que salen del condensador están en equilibrio a 15°C y 1 atm. Se puede considerar que el líquido es agua pura (sin gases disueltos).
- (a) Calcule el porcentaje en exceso de vapor que se alimenta al reactor y la velocidad de condensación del agua (kg/h).
- (b) Calcule la velocidad (kW) a la cual se debe transferir calor del condensador.
- (c) Tomando las especies atómicas a 25°C como referencias, prepare y llene la tabla de entalpías de entrada-salida y calcule la velocidad requerida de transferencia de calor (kW) hacia o desde el reactor.
- (d) Se ha sugerido que la corriente de alimentación de monóxido de carbono podría pasar por un intercambiador de calor antes de entrar al reactor y el gas producido en este último podría pasar por el mismo intercambiador de calor antes de entrar al condensador. Dibuje y marque un diagrama de flujo para el cambiador de calor e indique los beneficios económicos que su uso podría generar. (*Sugerencia:* las operaciones de calentamiento y enfriamiento son caras.)
- *9.18. La reacción entre óxido ferroso y monóxido de carbono produce hierro metálico:



El siguiente diagrama de flujo ilustra este proceso para una base de alimentación de 1 mol de FeO.



- (a) Queremos explorar los efectos de las variables n_0 (la proporción de alimentación molar de CO respecto al FeO), T_0 (la temperatura de alimentación del monóxido de carbono), X (la fracción de conversión del FeO), y T (la temperatura del producto) sobre Q (el efecto térmico sobre el reactor). Sin hacer cálculos, dibuje las formas de las curvas que esperaría obtener en las siguientes gráficas:
- Sea $n_0 = 1$ mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, $T_0 = 400$ K, y $X = 1$. Varíe T de 298 K a 1000 K, calcule Q para cada T , y grafique Q contra T .
 - Sea $n_0 = 1$ mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, $T = 700$ K, y $X = 1$. Varíe T_0 de 298 K a 1000 K, calcule Q para cada T_0 , y grafique Q contra T_0 .
 - Sea $n_0 = 1$ mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, $T_0 = 400$ K, y $T = 500$ K. Varíe X de 0 a 1, calcule Q para cada X , y grafique Q contra X .
 - Sea $X = 0.5$, $T_0 = 400$ K, y $T = 400$ K. Varíe n_0 de 0.5 a 2 mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, calcule Q para cada n_0 , y grafique Q contra n_0 .

- (b) La siguiente es una tabla de entalpías de entrada y salida para el proceso:

Referencias: Fe(s), CO(g), Fe(s), CO₂(g) a 25°C

Sustancia	n_{entrada} (mol)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
FeO	1.00	0	n_1	\hat{H}_1
CO	n_0	\hat{H}_0	n_2	\hat{H}_2
Fe	—	—	n_3	\hat{H}_3
CO ₂	—	—	n_4	\hat{H}_4

Escriba una expresión para el efecto térmico sobre el reactor, $Q(\text{kJ})$, en términos de los valores de las n y \hat{H} de la tabla, el calor estándar de la reacción dada y el grado de avance de la reacción, ξ . Después, derive expresiones para las cantidades ξ , n_1 , n_2 , n_3 y n_4 en términos de las variables n_0 y X . Por último, derive expresiones para \hat{H}_0 en función de T_0 y para \hat{H}_1 , \hat{H}_2 , \hat{H}_3 y \hat{H}_4 en función de T . En estas últimas derivaciones, utilice las fórmulas siguientes para $C_p[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ en términos de $T(\text{K})$ adaptadas de la tabla 2-194 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1):

$$\text{FeO(s):} \quad C_p = 0.05280 + 6.243 \times 10^{-6}T - 3.188 \times 10^2 T^{-2}$$

$$\text{Fe(s):} \quad C_p = 0.01728 + 2.67 \times 10^{-5}T$$

$$\text{CO(g):} \quad C_p = 0.02761 + 5.02 \times 10^{-6}T$$

$$\text{CO}_2(\text{g}): \quad C_p = 0.04326 + 1.146 \times 10^{-5}T - 8.180 \times 10^2 T^{-2}$$

- (c) Calcule el efecto térmico, $Q(\text{kJ})$, para $n_0 = 2.0$ mol CO, $T_0 = 350$ K, $T = 550$ K, y $X = 0.700$ mol FeO que reaccionó/mol FeO alimentado.
- (d) Prepare una hoja de cálculo con el siguiente formato (se da la solución parcial para un conjunto de variables de proceso):

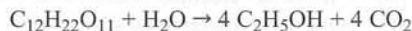
Problema de reducción del óxido ferroso														
									DHr =	-16480	J/mol			
n0	T0	X	T	Xi	n1	n2	n3	n4	H0	H1	H2	H3	H4	Q
(mol)	(K)		(K)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ)
2	350	0.7	550	0.7	0.3	1.3	0.7	0.7	1520	13482	11863

donde $\text{DHr} (= \Delta \hat{H}_r^\circ)$ denota el calor estándar de la reacción de reducción del FeO y $\text{Xi}(\xi)$ es el grado de avance de la reacción. Utilice la hoja de cálculo para generar las cuatro gráficas descritas en el inciso (a). Si las formas de las gráficas no concuerdan con sus predicciones, explique por qué.

- 9.19. El alcohol etílico (etanol) puede producirse por **fermentación** de azúcares derivados de granos y otros productos agrícolas. Algunos países que carecen de grandes reservas de petróleo y gas natural —como Brasil— encuentran redituable transformar parte de sus granos en etanol para mezclarlo con la gasolina como mejorador del octanaje o para utilizarlo como materia prima en la síntesis de otros productos químicos.

En un proceso de éstos, una porción del almidón de maíz se transforma en etanol a través de dos reacciones consecutivas: en la *sacarificación*, el almidón se descompone en presencia de ciertas enzimas (catalizadores biológicos) para formar un *mosto* acuoso que contiene maltosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, un azúcar) y varios otros productos de descomposición. El mosto se enfría y combina con agua adicional y un cultivo de levadura en un tanque de fermentación por lotes (fermentador). En la reacción de fermenta-

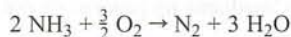
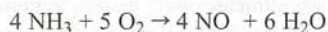
ción (que en realidad es una serie compleja de reacciones), el cultivo de levadura crece y en el proceso transforma la maltosa en etanol y dióxido de carbono:



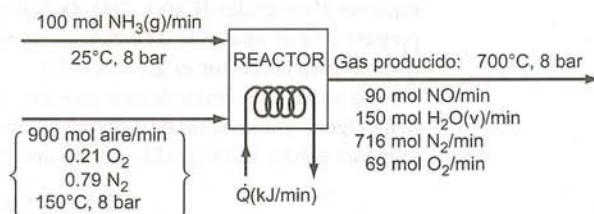
El fermentador es un tanque de 550,000 galones lleno al 90% de su capacidad con una suspensión de mosto y levadura en agua. La masa de la levadura es despreciable en comparación con la masa total del contenido del tanque. Se libera energía térmica por la conversión exotérmica de maltosa a etanol. En una etapa de operación adiabática, la temperatura del contenido del tanque aumenta de un valor inicial de 85°F a 95°F, y en una segunda etapa la temperatura se mantiene a 95°F mediante el sistema de enfriamiento del reactor. La mezcla final de reacción contiene dióxido de carbono disuelto en un lodo que contiene 7.1 % por peso de etanol, 6.9% por peso de sólidos solubles y en suspensión y el balance de agua. La mezcla se bombea a un evaporador ultrarrápido en el cual se vaporiza el CO_2 , y el etanol producido se separa de los componentes restantes de la mezcla en una serie de operaciones de destilación y agotamiento.

Datos

- Un bushel (56 lb_m) de maíz rinde 25 galones de mosto que se alimentan al fermentador, el cual a su vez rinde 2.6 galones de etanol. De cada acre de tierra se cosechan cerca de 101 bushels de maíz.
 - Un ciclo intermitente de fermentación (cargar el tanque de fermentación, correr la reacción, descargar el tanque y prepararlo para recibir la siguiente carga) toma 8 horas. El proceso opera 24 horas diarias, 330 días del año.
 - La gravedad específica de la mezcla de reacción de fermentación es casi constante, de 1.05. La capacidad calorífica promedio de la mezcla es 0.95 Btu/(lb_m·°F).
 - El calor estándar de combustión de la maltosa para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es $\Delta \hat{H}_c^\circ = -5649.1$ kJ/mol.
- (a) Calcule (i) la cantidad de etanol (lb_m) producido por lote, (ii) la cantidad de agua (gal) que deben agregarse al mosto y la levadura en el tanque de alimentación, y (iii) los acres de tierra que deben cosecharse cada año para mantener el proceso en funcionamiento.
 - (b) Calcule el calor estándar de la reacción de conversión de la maltosa, $\Delta \hat{H}_r^\circ$ (Btu/lb-mol).
 - (c) Estime la cantidad total de calor (Btu) que se debe transferir del fermentador durante el periodo de reacción. Considere sólo la conversión de maltosa en este cálculo (es decir, desprecie la reacción de crecimiento de la levadura y cualquier otra reacción que pueda ocurrir en el fermentador), suponga que el calor de reacción es independiente de la temperatura en el rango de 77°F (= 25°C) a 95°F y desprecie el calor de solución del dióxido de carbono en agua.
 - (d) Aunque Brasil y Venezuela son países vecinos, la producción de etanol a partir de granos para usarlo como combustible es un proceso importante en Brasil, pero casi inexistente en Venezuela. ¿Cuál es la diferencia entre ambos países a la que quizá se debe esto?
- 9.20. El amoníaco se oxida con aire para formar óxido nítrico en el primer paso de la producción de ácido nítrico. Ocurren dos reacciones principales:

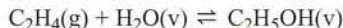


El siguiente es el diagrama de flujo del reactor:



- (a) Tomando como referencias las especies elementales $[N_2(g), H_2(g), O_2(g)]$ a $25^\circ C$, prepare y llene una tabla de entalpías de entrada-salida.
- (b) Calcule la velocidad necesaria de transferencia de calor en kW hacia o desde el reactor.
- (c) ¿Qué sería diferente en sus cálculos y resultados de los incisos (a) y (b) si hubiese tomado como referencias las especies moleculares en el inciso (a)?

9.21. El etanol se produce en forma comercial por hidratación del etileno:



Parte del producto se transforma en éter dietílico por una reacción secundaria indeseable



La alimentación combinada al reactor contiene 53.7 mol% de C_2H_4 , 36.7% de H_2O y el balance de nitrógeno, el cual entra al reactor a $310^\circ C$. Dicho reactor opera de manera isotérmica a $310^\circ C$. Se logra una conversión de etileno de 5%, y el rendimiento de etanol (mol etanol producido/mol de etileno consumido) es 0.900.

Datos para el éter dietílico

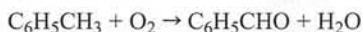
$$\Delta \hat{H}_f^\circ = -272.8 \text{ kJ/mol para el líquido}$$

$$\Delta \hat{H}_v = -26.05 \text{ kJ/mol (suponga que } T \text{ es independiente)}$$

$$C_p[\text{kJ/mol}\cdot^\circ C] = 0.08945 + 40.33 \times 10^{-5} T(^\circ C) - 2.244 \times 10^{-7} T^2$$

- (a) Calcule los requerimientos de calentamiento o enfriamiento del reactor en kJ/mol de alimentación.
- (b) ¿Por qué se diseñaría el reactor para dar una conversión tan baja de etileno? ¿Qué paso (o pasos) de procesamiento podrían realizarse después del reactor en la comercialización del proceso?

9.22. El benzaldehído se produce a partir de tolueno por la siguiente reacción catalítica:



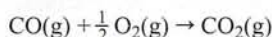
El aire seco y el vapor de tolueno se mezclan y se alimentan al reactor a $350^\circ F$ y 1 atm. El aire se suministra 100% en exceso. Del tolueno que se alimenta al reactor, 13% reacciona para formar benzaldehído y el 0.5% reacciona con el oxígeno para formar CO_2 y H_2O . Los gases producidos salen del reactor a $379^\circ F$ y 1 atm. Se hace circular agua por la camisa que rodea al reactor, y ésta entra a $80^\circ F$ y sale a $105^\circ F$. Durante un periodo de prueba de 4 horas, se condensan 29.3 lb_m de agua de los gases producidos. (Puede suponerse condensación total.) El calor estándar de formación de vapor del benzaldehído es $-17,200$ Btu/lb-mol; las capacidades caloríficas aproximadas de los vapores de tolueno y benzaldehído son de 31 Btu/(lb-mol $\cdot^\circ F$) para cada uno; y la del benzaldehído líquido es de 46 Btu/(lb-mol $\cdot^\circ F$).

- (a) Calcule las velocidades de flujo volumétrico (ft³/h) de la corriente combinada de alimentación al reactor y del gas producido.
- (b) Calcule la velocidad requerida de transferencia de calor del reactor (Btu/h) y la velocidad de flujo del agua de enfriamiento (gal/min).

9.23. La cal [óxido de calcio] se emplea de manera extensa para producir cemento, acero, medicinas, insecticidas, alimentos para plantas y animales, jabón, hule y muchos otros materiales conocidos. Por lo general se produce calentando y descomponiendo la piedra caliza ($CaCO_3$), un mineral abundante y barato, mediante un proceso de *calcinación*:



- (a) Se alimenta piedra caliza a $25^\circ C$ a un reactor continuo de calcinación. La calcinación es total y los productos salen a $900^\circ C$. Tomando como base 1 tonelada métrica (1000 kg) de piedra caliza y las especies elementales $[Ca(s), C(s), O_2(g)]$ a $25^\circ C$ como referencias para los cálculos de entalpía, prepare y llene una tabla de entalpías de entrada-salida y pruebe que la transferencia de calor requerida para el reactor es 2.7×10^6 kJ.
- (b) En una variación común de este proceso, se alimentan gases de combustión calientes que contienen oxígeno y monóxido de carbono (entre otros componentes) al reactor de calcinación junto con la piedra caliza. El monóxido de carbono se oxida en la reacción



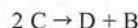
Suponga que

- el gas de combustión alimentado al reactor de calcinación contiene 75 mol% de N_2 , 2.0% de O_2 , 9.0% de CO y 14% de CO_2 ;
- el gas entra al reactor a $900^\circ C$ en una proporción de alimentación de 20 kmol de gas/kmol de piedra caliza;
- la calcinación es total;
- todo el oxígeno del gas alimentado se consume en la reacción de oxidación del CO;
- los efluentes del reactor están a $900^\circ C$.

Tomando de nuevo como base 1 Tm de piedra caliza calcinada, prepare y llene una tabla de entalpías de entrada-salida para este proceso [no vuelva a calcular las entalpías ya obtenidas en el inciso (a)] y estime la transferencia de calor necesaria para el reactor.

- (c) Debe haber determinado que el calor que hay que transferir al reactor es mucho más bajo al incluir el gas de combustión en la alimentación que sin él. ¿En qué porcentaje se reducen los requerimientos de calor? Señale dos motivos para esta reducción.

- *9.24. Un par de reacciones en fase gaseosa con las siguientes ecuaciones estequiométricas se llevan a cabo en un reactor continuo:



Las reacciones del etileno con hidrógeno para formar etanol, y del etanol para formar éter dietílico e hidrógeno constituyen tal sistema de reacción. (Vea el problema 9.21.)

- (a) Suponga que la alimentación al reactor contiene A, B y sustancias inertes (I), con fracciones molares x_{A0} , x_{B0} y x_{I0} , respectivamente. Sea f_A la fracción de conversión de A (mol de A consumidos/mol de A alimentados) y Y_C el rendimiento de C basado en el consumo de A (mol de C generados/mol de A consumidos); pruebe que, para una base de 1 mol de alimentación, el número de moles de cada especie en la salida es la siguiente:

$$n_A = x_{A0}(1 - f_A)$$

$$n_C = x_{A0}f_A Y_C$$

$$n_D = \frac{1}{2}(x_{A0}f_A - n_C)$$

$$n_B = x_{B0} - x_{A0}f_A + n_D$$

$$n_I = x_{I0}$$

- (b) Elabore una hoja de cálculo para realizar los balances de materia y energía tomando como base 1.00 mol de alimentación. El programa debe tomar como entradas:
- los calores estándar de formación (kJ/mol) de A(g), B(g), C(g) y D(g);
 - los coeficientes (a , b , c , d) de las fórmulas $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ para A, B, C, D e I gaseosos, donde C_p tiene las unidades kJ/(mol·°C);
 - las temperaturas de la alimentación y del producto, $T_f(^{\circ}C)$ y $T_p(^{\circ}C)$;
 - x_{A0} , x_{B0} , f_A y Y_C .

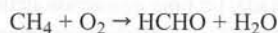
Debe generar una tabla de entalpías de entrada-salida basada en las especies elementales a $25^\circ C$ como referencias y después calcular la transferencia de calor necesaria hacia o desde el reactor, Q (kJ). La hoja de cálculo debe probarse usando las especies y reacciones del problema 9.21 y ser parecida a la que se muestra en la página siguiente. (Incluimos algunos de los resultados calculados y de los datos alimentados.)

Capítulo 9 — Problema 9.24						
Especies	Fórmula	DHf	a	b	c	d
A	C2H4(v)	+52.28	0.04075	11.47e-5	-6891e-5	17.66e-12
B	H2O(v)					
C	C2H5OH(v)					
D	(C4H10)O(v)	-246.8	0.08945	40.33e-5	-2.244e-7	
I	N2(g)					
Tf	Tp	xA0	xB0	xi0	fA	YC
310	310	0.537	0.367	0.096	0.05	0.90
	n(entrada)	H(entrada)	n(salida)	H(salida)		
Especies	(mol)	(kJ/mol)	(mol)	(kJ/mol)		
A						
B						
C						
D						
I						
Q(kJ) =	-1.31					

donde $DH_f [= \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{kJ/mol})]$ representa el calor estándar de formación.

- (c) Utilice el programa para calcular Q en las condiciones del reactor que aparecen en la hoja de cálculo, y luego para una temperatura de alimentación de 125°C manteniendo todos los demás parámetros de entrada iguales. (La tabla de entalpías y el valor de Q deben corregirse de manera automática en cuanto escriba el nuevo valor de T_F .) Imprima y entregue la producción de su programa para la segunda temperatura de alimentación.
- (d) Corra el programa con varios valores distintos de T_p , f_A y Y_C . Resuma los efectos de cada uno de estos parámetros sobre Q y explique en forma breve por qué sus resultados son lógicos.

- 9.25. Una mezcla gaseosa que contiene 85 mol% de metano y el balance de oxígeno se va a cargar en un recipiente de reacción de 10 litros bien aislado y al vacío a 25°C y 200 kPa. La bobina eléctrica del reactor, la cual aporta calor a razón de 100 watts, se encenderá durante 85 segundos y después se apagará. Se producirá formaldehído por la reacción:

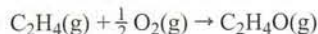


Los productos de ésta se enfriarán para descargarlos del reactor.

- (a) Calcule la máxima presión que es probable que el reactor tenga que soportar, suponiendo que no hay reacciones secundarias. Si hiciera la orden para el reactor, ¿por qué especificaría una presión aún más alta en la orden? (Dé varias razones.)
- (b) ¿Por qué debe agregarse calor a la mezcla de alimentación en vez de manejar el reactor de manera adiabática?
- (c) Suponga que la reacción se corre como se planeó, los productos de reacción se analizan en el cromatógrafo, y se detecta algo de CO_2 . ¿De dónde vino? Si lo hubiera tomado en cuenta, la presión

que calculó en el inciso (a) ¿hubiera sido mayor, menor o no puede decirlo sin hacer los cálculos detallados?

- 9.26. El óxido de etileno se produce por la oxidación catalítica del etileno:



Una reacción indeseable que compite es la combustión del etileno con CO_2 .

La alimentación al reactor contiene 2 mol C_2H_4 /mol O_2 . La conversión y el rendimiento en el reactor son, respectivamente, 25% y 0.70 mol de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ producido/mol C_2H_4 consumido. Un proceso de unidades múltiples separa los componentes de la corriente de salida del reactor: el C_2H_4 y el O_2 se reciclan al reactor, el $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ se vende, y CO_2 y H_2O se desechan. Las corrientes de entrada y salida del reactor están a 450°C cada una, y la alimentación fresca y todas las especies que salen del proceso de separación están a 25°C . La alimentación fresca y la corriente de reciclado combinadas se precalientan a 450°C .

- (a) Tomando como base 2 mol de etileno que entran al reactor, dibuje y marque el diagrama de flujo de todo el proceso (muestre el proceso de separación como una unidad) y calcule las cantidades molares y las composiciones de todas las corrientes de proceso.
- (b) Calcule los requerimientos de calor (kJ) para el proceso completo y para el reactor solo.

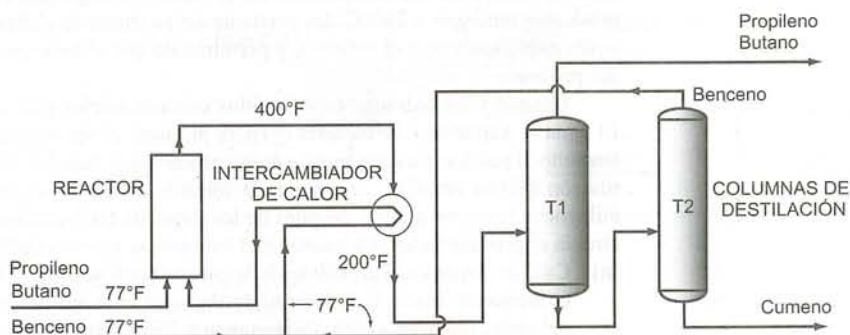
Datos para el $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$

$$\Delta \hat{H}_f^\circ = -51.00 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})] = -4.69 + 0.2061T - 9.995 \times 10^{-5}T^2$$

donde T está en Kelvin.

- (c) Calcule la velocidad de flujo (kg/h) y la composición de la alimentación fresca y los requerimientos de calor totales y del reactor (kW) para una velocidad de producción de 1500 kg de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ /día.
- 9.27. El cumeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$) se produce haciendo reaccionar benceno con propileno [$\Delta \hat{H}_r^\circ (77^\circ\text{F}) = -39,520 \text{ Btu/lb-mol}$].



Se introduce al reactor una alimentación líquida que contiene 75 mol% de propileno y 25% de *n*-butano y una segunda corriente líquida que contiene esencialmente benceno puro. El benceno fresco y el recirculado, ambos a 77°F , se mezclan en una proporción de 1:3 (1 mol de alimentación fresca/3 moles recirculados) y se pasan por un intercambiador de calor, donde el efluente del reactor los calienta antes de alimentarlos al reactor. El efluente del reactor entra al intercambiador a 400°F y sale a 200°F . La presión en el reactor es suficiente para mantener líquida la corriente de efluente.

Tras enfriarse en el intercambiador de calor, el efluente del reactor se alimenta a una columna de destilación (T1). Todo el butano y el propileno sin reaccionar se retiran como producto del domo de la columna, y el cumeno y el benceno sin reaccionar se retiran como producto de fondos y se alimentan a una segunda columna de destilación (T2), donde se separan. El benceno que sale de la parte superior de la segunda columna es la recirculación que se mezcla con la alimentación de benceno fresco. Del propileno alimentado al proceso, 20% no reacciona y sale en el producto del domo de la primera columna de destilación. La velocidad de producción de cumeno es $1200 \text{ lb}_m/\text{h}$.

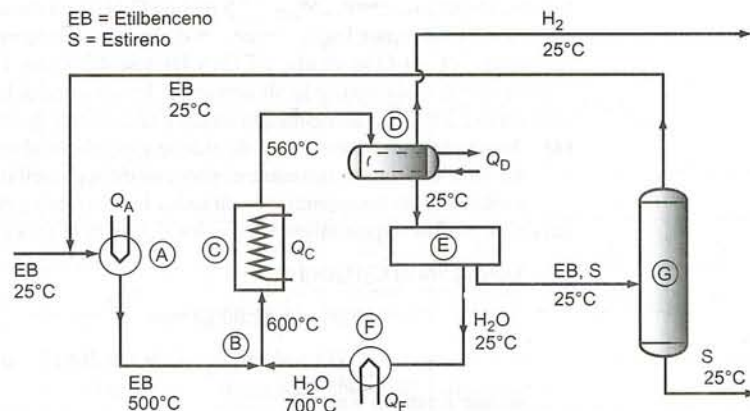
- (a) Calcule las velocidades de flujo másico de las corrientes alimentadas al reactor, la velocidad de flujo molar y la composición del efluente del reactor, y la velocidad de flujo molar y la composición del producto del domo de la primera columna de destilación, T1.
- (b) Calcule la temperatura de la corriente de benceno que se alimenta al reactor y la velocidad necesaria de adición o eliminación de calor del reactor. Use las siguientes capacidades caloríficas apro-

ximadas en sus cálculos: C_p [Btu/(lb_m·°F)] = 0.57 para el propileno, 0.55 para el butano, 0.45 para el benceno y 0.40 para el cumeno.

- 9.28. El etilbenceno se transforma en estireno en la reacción de deshidrogenación catalítica:



A continuación se muestra el diagrama de flujo de una versión simplificada del proceso comercial:



Se combinan etilbenceno líquido fresco y recirculado y se calientan de 25°C a 500°C (A), y el etilbenceno calentado se mezcla en forma adiabática con vapor a 700°C (B) para producir la alimentación al reactor a 600°C. (El vapor suprime las reacciones secundarias indeseables y retira el carbón depositado sobre la superficie del catalizador.) En el reactor se logra una conversión en un paso de 35% (C) y los productos emergen a 560°C. La corriente de producto se enfría a 25°C (D), condensando casi toda el agua, el etilbenceno y el estireno, y permitiendo que el hidrógeno salga como subproducto recuperable del proceso.

El agua y los hidrocarburos líquidos son inmiscibles y se separan en el tanque de decantación (E). El agua se vaporiza y se calienta (F) para producir el vapor que se mezcla con la alimentación de etilbenceno al reactor. La corriente de hidrocarburos que sale del decantador se alimenta a una torre de destilación (G) (en realidad, una serie de torres), donde se separa la mezcla en estireno casi puro y etilbenceno, ambos a 25°C después de los pasos de enfriamiento y condensación. El etilbenceno se recircula al precalentador del reactor y el estireno se retira como producto.

- Calcule, basándose en 100 kg/h de estireno producidos, la velocidad requerida de alimentación de etilbenceno fresco, la velocidad de flujo del etilbenceno recirculado y la velocidad de circulación del agua, todas en mol/h. (Suponga que $P = 1$ atm.)
- Calcule las velocidades requeridas de alimentación o eliminación de calor en kJ/h para el precalentador de etilbenceno (A), el generador de vapor (F) y el reactor (C).
- Sugiera posibles métodos para mejorar la economía de energía de este proceso.

Datos de propiedades físicas

Etilbenceno: $(C_p)_{\text{líquido}} = 182 \text{ J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}$
 $(\Delta \hat{H}_v) = 36.0 \text{ kJ/mol a } 136^\circ\text{C}$
 $(C_p)_{\text{vapor}}[\text{J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}] = 118 + 0.30T(^{\circ}\text{C})$

Estireno: $(C_p)_{\text{líquido}} = 209 \text{ J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}$
 $(\Delta \hat{H}_v) = 37.1 \text{ kJ/mol a } 145^\circ\text{C}$
 $(C_p)_{\text{vapor}}[\text{J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}] = 115 + 0.27T(^{\circ}\text{C})$

- 9.29. El formaldehído se produce por descomposición del metanol sobre un catalizador de plata:



Para proporcionar calor a esta reacción endotérmica, se incluye algo de oxígeno en la alimentación al reactor, lo cual conduce a la combustión parcial del hidrógeno producido en la descomposición del metanol.

La alimentación a un reactor adiabático de producción de formaldehído se obtiene burbujeando una corriente de aire a 1 atm a través de metanol líquido. El aire sale del vaporizador saturado con metanol y contiene 42% de metanol por volumen. La corriente pasa entonces por un calentador donde su temperatura se eleva a 145°C. Para evitar la desactivación del catalizador, la temperatura máxima en el reactor debe limitarse a 600°C. Con este fin, se introduce una cantidad medida de vapor saturado a 145°C a la corriente de aire-metanol, y la corriente combinada se introduce al reactor. En este último, se logra una fracción de conversión del metanol de 70.0% y el gas producido contiene 5.00 mol% de hidrógeno. El gas producido se enfría a 145°C en una caldera de recuperación que genera vapor saturado a 3.1 bar a partir de agua líquida a 30°C. Varias unidades de absorción y destilación siguen a la caldera de recuperación, y, al final, el formaldehído se recupera en una solución acuosa que contiene 37.0% por peso de HCHO. La planta está diseñada para producir 36 kilotoneladas métricas de esta solución al año, y opera 350 días/año.

- Dibuje el diagrama de flujo del proceso y márkelo en su totalidad. Muestre el tren de absorción/destilación como una sola unidad con el gas producido en el reactor, el agua adicional que entra, la solución de formaldehído y una corriente de salida de gas que contiene metanol, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.
- Calcule la temperatura de operación del vaporizador de metanol.
- Calcule la velocidad necesaria de alimentación de vapor al reactor (kg/h), y la velocidad de flujo molar y la composición del gas producido.
- Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se genera vapor en la caldera de recuperación.

9.30. La síntesis de cloruro de etilo se logra haciendo reaccionar etileno y cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio:



Los datos del proceso y un diagrama de flujo esquemático simplificado aparecen aquí:



Datos

Reactor: adiabático, temperatura de salida = 50°C

Alimentación A: 100% HCl(g), 0°C

Alimentación B: 93 mol% de C₂H₄, 7% de C₂H₆, 0°C

Producto C: consta de 1.5% de HCl, 1.5% de C₂H₄ y todo el C₂H₆ que entra al reactor

Producto D: 1600 kg C₂H₅Cl(l)/h, 0°C

Recirculación al reactor: C₂H₅Cl(l), 0°C

C₂H₅Cl: $\Delta \hat{H}_v = 24.7 \text{ kJ/mol}$ (suponga que es independiente de T)

$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(v)} [\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})] = 0.052 + 8.7 \times 10^{-5} T(^{\circ}\text{C})$

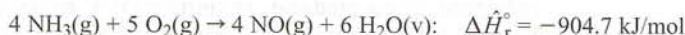
La reacción es exotérmica, y si el calor de reacción no se retirara de algún modo, la temperatura del reactor aumentaría hasta un nivel indeseable muy alto. Para evitar que esto ocurra, la reacción se lleva a cabo con el catalizador suspendido en cloruro de etilo líquido. A medida que la reacción procede, la mayor parte del calor liberado se emplea para vaporizar el líquido, lo cual permite mantener la temperatura de reacción en o por debajo de 50°C.

La corriente que sale del reactor contiene el cloruro de etilo formado en la reacción y el que se vaporiza en el reactor. Esta corriente pasa por un intercambiador de calor, donde se enfría a 0°C, condensando casi todo el cloruro de etilo y dejando sólo el C₂H₄, HCl sin reaccionar y C₂H₆ en la fase gaseosa. Una porción del condensado líquido se recircula al reactor a una velocidad igual a aquella a la cual se vaporiza el cloruro de etilo, y el resto se desprende como producto. En las condiciones del proceso, es posible despreciar los calores de mezcla y la influencia de la presión sobre la entalpía.

- ¿A qué velocidades (kmol/h) entran al proceso las dos corrientes de alimentación?
- Calcule la composición (fracciones molares de los componentes) y la velocidad de flujo molar de la corriente de producto C.

- (c) Escriba un balance de energía en torno al reactor y úselo para determinar la velocidad a la cual es necesario recircular el cloruro de etilo.
- (d) Se hicieron diversas suposiciones para simplificar la descripción del proceso y el análisis del sistema, de modo que los resultados obtenidos en una simulación más realista diferirían en gran medida de los que probablemente obtuvo en los incisos (a)-(c). Mencione todas las suposiciones de este tipo que se le ocurran.

9.31. El amoníaco se oxida en un reactor continuo bien aislado:



La corriente de alimentación entra a 200°C y los productos salen a la temperatura $T_{\text{salida}}(^{\circ}\text{C})$. La tabla de entalpías de entrada-salida para el reactor tiene el siguiente aspecto:

Referencias: $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
$\text{NH}_3(\text{g})$	4.00	\hat{H}_1	—	—
$\text{O}_2(\text{g})$	6.00	\hat{H}_2	\dot{n}_3	\hat{H}_3
$\text{NO}(\text{g})$	—	—	\dot{n}_4	\hat{H}_4
$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	—	—	\dot{n}_5	\hat{H}_5

- (a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso y calcule las cantidades molares de los componentes de la corriente de producto y el grado de avance de la reacción, ξ (mol/s). Anote los valores de \dot{n}_3 , \dot{n}_4 y \dot{n}_5 en la tabla de entalpías.
- (b) El balance de energía para este reactor se reduce a $\Delta \hat{H} \approx 0$. Resuma las suposiciones que deben hacerse para obtener este resultado.
- (c) Calcule los valores de \hat{H}_1 y \hat{H}_2 y escriba las expresiones para \hat{H}_3 , \hat{H}_4 y \hat{H}_5 en términos de la temperatura de salida, T_{salida} . Después calcule T_{salida} a partir del balance de energía, empleando ya sea una hoja de cálculo o una calculadora programable. (Vea el ejemplo 9.5-3.)
- (d) Una ingeniera de diseño obtuvo una estimación preliminar de la temperatura de salida del reactor usando nada más los primeros términos de las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2. [Por ejemplo, $(C_p)_{\text{NH}_3} \approx 0.03515 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$.] ¿Qué valor calculó? Considerando que el resultado del inciso (c) es correcto, determine el porcentaje de error en T_{salida} que resulta del uso de las fórmulas de capacidad calorífica de un solo término.
- (e) La estimación preliminar de T_{salida} se empleó de manera equivocada como base para el diseño y construcción del reactor. Diga si éste es un error peligroso desde el punto de vista de seguridad del reactor o si en realidad reduce el potencial de riesgo. Explique.

9.32. El coque puede convertirse en CO —un gas combustible— en la siguiente reacción:

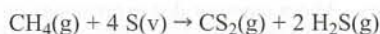


Un coque que contiene 84% de carbón por masa y el balance de cenizas no combustibles se alimenta a un reactor con una cantidad estequiométrica de CO_2 . El coque se alimenta a 77°F y el CO_2 entra a 400°F. Se transfiere calor al reactor a razón de 5859 Btu/lb_m de coque alimentado. Los productos gaseosos y el efluente sólido del reactor (las cenizas y el carbón sin quemar) salen del mismo a 1830°F. La capacidad calorífica del sólido es 0.24 Btu/(lb_m·°F).

- (a) Calcule el porcentaje de conversión del carbón del coque.
- (b) El monóxido de carbono producido de este modo puede emplearse como combustible o para calefacción doméstica, igual que el coque. Especule sobre las ventajas y desventajas de usar el gas. (Hay varias de cada una.)

9.33. La síntesis de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno se efectúa en un reactor continuo en fase vapor a 5.00 atm abs. La alimentación contiene CO y H_2 en proporción estequiométrica y entra al reactor a 25°C y 5.00 atm a velocidad de 17.1 m³/h. La corriente de producto emerge del reactor a 127°C. La velocidad de transferencia de calor del reactor es 17.05 kW. Calcule la fracción de conversión que se logra y la velocidad de flujo volumétrico (m³/h) de la corriente de producto. (Vea el ejemplo 9.5-4.)

- 9.34. El disulfuro de carbono, un componente clave para la fabricación de fibras de rayón, se produce por la reacción entre metano y vapor de azufre sobre un catalizador de óxido metálico:



$$\Delta \hat{H}_f(700^\circ\text{C}) = -274 \text{ kJ/mol}$$

El metano y el azufre fundido, ambos a 150°C , se alimentan a un intercambiador de calor en proporción estequiométrica. El calor se intercambia entre la alimentación al reactor y las corrientes de producto, y el azufre de la alimentación se vaporiza. El metano gaseoso y el azufre salen del intercambiador y pasan por un segundo precalentador en el cual se calientan a 700°C , temperatura a la cual entran al reactor. El calor se transfiere del reactor a velocidad de 41.0 kJ/mol de alimentación. Los productos de reacción emergen del reactor a 800°C , pasan por el intercambiador de calor y emergen a 200°C con el azufre como líquido. Use los datos de capacidad calorífica que se dan abajo para hacer los siguientes cálculos:

Capacidades caloríficas: $C_p[\text{J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})] \approx 29.4$ para $\text{S}(\text{l})$, 36.4 para $\text{S}(\text{v})$, 71.4 para $\text{CH}_4(\text{g})$, 31.8 para CS_2 y 44.8 para $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$.

- Estime la fracción de conversión que se logra en el reactor.
- Calcule la cantidad de calor (kJ/mol de alimentación) que debe transferirse en el segundo precalentador para que la alimentación llegue a 700°C .
- Sugiera un método para economizar más energía en el proceso.

- *9.35. La constante de equilibrio para la reacción de deshidrogenación del etano,



se define como

$$K_p(\text{atm}) = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{C}_2\text{H}_6}} P$$

donde $P(\text{atm})$ es la presión total y x_i es la fracción molar de la i -ésima sustancia en una mezcla en equilibrio. Se ha observado, en forma experimental, que la constante de equilibrio varía con la temperatura según la fórmula

$$K_p(T) = 7.28 \times 10^6 \exp[-17,000/T(\text{K})] \quad (1)$$

El calor de reacción a 1273 K es $+145.6 \text{ kJ/mol}$, y las capacidades caloríficas de las especies reactivas pueden calcularse en forma aproximada por las fórmulas

$$\left. \begin{aligned} (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} &= 9.419 + 0.1147T(\text{K}) \\ (C_p)_{\text{H}_2} &= 26.90 + 4.167 \times 10^{-3}T(\text{K}) \\ (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 11.35 + 0.1392T(\text{K}) \end{aligned} \right\} [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$$

Suponga que se alimenta etano puro a un reactor adiabático continuo a presión constante a 1273 K y presión $P(\text{atm})$, los productos emergen a $T_f(\text{K})$ y $P(\text{atm})$, y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor es lo bastante prolongada para que la corriente de salida se considere una mezcla en el equilibrio de etano, etileno e hidrógeno.

- Pruebe que la fracción de conversión del etano en el reactor es

$$f = \left(\frac{K_p}{P + K_p} \right)^{1/2} \quad (2)$$

- Escriba el balance de energía para el reactor y empléelo para probar que

$$f = \frac{1}{1 + \phi(T_f)} \quad (3)$$

donde

$$\phi(T_f) = \frac{\Delta \hat{H}_f(1273 \text{ K}) - \int_{T_f}^{1273\text{K}} [(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} + (C_p)_{\text{H}_2}] dT}{\int_{T_f}^{1273\text{K}} (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} dT} \quad (4)$$

Por último, sustituya $\Delta\hat{H}_r$ y las capacidades caloríficas en la ecuación 4 para derivar una expresión explícita para $\phi(T_f)$.

- (c) Ahora tenemos dos expresiones para la fracción de conversión f : las ecuaciones 2 y 3. Si se igualan estas expresiones, K_p es reemplazada por la expresión de la ecuación 1, y $\phi(T_f)$ se sustituye por la expresión derivada en el inciso (b), el resultado es una ecuación en una incógnita, T_f . Derive esta ecuación y trasponga el lado derecho para obtener una expresión de la forma

$$\psi(T_f) = 0 \quad (5)$$

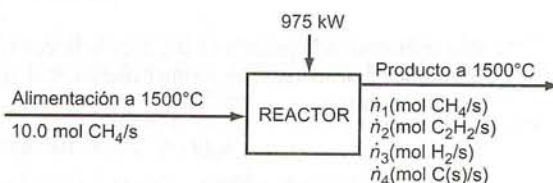
- (d) Elabore un programa de hoja de cálculo para tomar P como entrada, resuelva T_f de la ecuación 5 (utilice *goalseek*), y determine la fracción de conversión final, f . (Sugerencia: establezca columnas para P , T_f , f , K_p , ϕ y ψ .) Corra el programa para $P(\text{atm}) = 0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0, 5.0$, y 10.0. Grafique T_f contra P y f contra P , empleando una escala de coordenadas logarítmicas para P .
- (e) Utilice un programa simbólico de matemáticas o escriba un programa en Fortran o algún otro lenguaje para hacer los cálculos del inciso (d).
- 9.36. Está verificando el rendimiento de un reactor donde se produce acetileno a partir de metano por la reacción



La descomposición de acetileno es una reacción secundaria indeseable:



Se alimenta metano al reactor a 1500°C a velocidad de 10.0 mol CH_4/s . Se transfiere calor al reactor a velocidad de 975 kW. La temperatura del producto es 1500°C y la fracción de conversión de metano es 0.600. El diagrama de flujo del proceso y una tabla de entalpía se dan a continuación:



Referencias: $\text{C}(\text{s}), \text{H}_2(\text{g})$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	\dot{n}_{entrada} (mol/s)	\hat{H}_{entrada} (kJ/mol)	\dot{n}_{salida} (mol/s)	\hat{H}_{salida} (kJ/mol)
CH_4	10.0	41.65	\dot{n}_1	\hat{H}_1
C_2H_2	—	—	\dot{n}_2	\hat{H}_2
H_2	—	—	\dot{n}_3	\hat{H}_3
C	—	—	\dot{n}_4	\hat{H}_4

- (a) Use las capacidades caloríficas que se dan a continuación para calcular la entalpía; escriba y resuelva los balances de materia y un balance de energía para determinar las velocidades de flujo de los componentes del producto y el rendimiento de acetileno (mol de C_2H_2 producido/mol de CH_4 consumido).

$$\text{CH}_4(\text{g}): C_p \approx 0.079 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}): C_p \approx 0.052 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$$

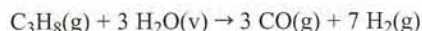
$$\text{H}_2(\text{g}): C_p \approx 0.031 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$\text{C}(\text{s}): C_p \approx 0.022 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$$

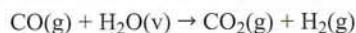
Por ejemplo, la entalpía específica del metano a 1500°C en relación con metano a 25°C es $[0.079 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})](1500^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) = 116.5 \text{ kJ/mol}$.

- (b) La eficiencia del reactor puede definirse como la proporción (rendimiento real de acetileno/rendimiento de acetileno sin reacción secundaria). ¿Cuál es la eficiencia del reactor en este proceso?

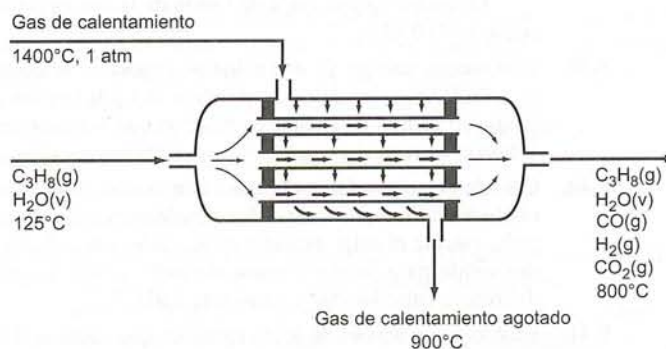
- 9.37. Se produce hidrógeno por la reformación con vapor del propano:



En el reactor también se efectúa la reacción de desplazamiento agua-gas, que lleva a la formación de hidrógeno adicional:



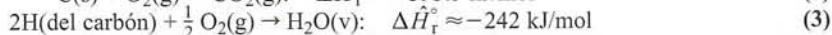
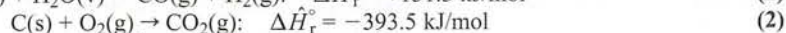
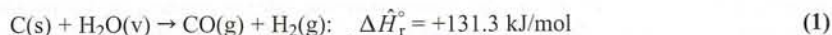
La reacción se realiza sobre un catalizador de níquel en los tubos de un reactor de tubería y coraza. La alimentación al reactor contiene vapor y propano en relación 6:1 a 125°C y los productos emergen a 800°C. El exceso de vapor en la alimentación asegura el consumo casi total del propano. Se agrega calor a la mezcla de reacción haciendo pasar un gas caliente por el exterior de los tubos que contienen el catalizador. El gas se alimenta a 4.94 m³/mol de C₃H₈ y entra a la unidad a 1400°C y 1 atm para salir a 900°C. La unidad puede considerarse adiabática.



Calcule la composición molar del gas producido, suponiendo que la capacidad calorífica del gas de calentamiento es 0.040 kJ/(mol·°C).

- 9.38. En el proceso de **gasificación de carbón**, el carbono (principal constituyente del carbón) reacciona con vapor para producir monóxido de carbono e hidrógeno (*gas de síntesis*). Este gas puede quemarse o someterse a mayor procesamiento para generar cualquier cantidad de productos químicos.

Un carbón contiene 10.5% por peso de humedad (agua) y 22.6% por peso de cenizas no combustibles. La fracción restante del carbón contiene 81.2 % por peso de C, 13.4% de O y 5.4% de H. Se alimenta un lodo de carbón que contiene 2.00 kg de carbón/kg de agua a 25°C a un reactor de gasificación adiabático junto con una corriente de oxígeno puro a la misma temperatura. En el reactor se producen las siguientes reacciones:



El gas y la escoria (cenizas fundidas) salen del reactor a 2500°C. El gas contiene CO, H₂, CO₂ y H₂O.¹¹

- (a) La alimentación de oxígeno al reactor reduce el rendimiento del gas de síntesis, pero ningún gasificador puede operar sin oxígeno suplementario. ¿Por qué reduce el rendimiento el oxígeno? ¿Por qué de todas maneras siempre se incluye en el proceso? (*Sugerencia:* toda la información necesaria está en las dos primeras ecuaciones estequiométricas y los calores de reacción asociados que se mencionan antes.)
- (b) Suponga que el oxígeno gaseoso alimentado al reactor y el oxígeno del carbón se combinan con todo el hidrógeno de este último (reacción 3) y con parte del carbono (reacción 2), y el resto del carbono se consume en la reacción 1. Tomando como base 1.00 kg de alimentación de carbón al reactor e igualando n_0 a los moles de O₂ alimentados, dibuje y marque el diagrama de flujo. Después derive expresiones para las velocidades de flujo molar de las cuatro especies gaseosas de salida en términos de n_0 . (Solución parcial: $n_{\text{H}_2} = 51.5 - n_0$.)

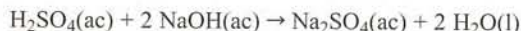
¹¹En un reactor real de gasificación de carbón, el azufre del carbón formaría sulfuro de hidrógeno en el gas producido, el nitrógeno del carbón formaría N₂, parte del monóxido de carbono formado en la primera reacción reaccionaría con vapor para formar dióxido de carbono y más hidrógeno, y parte del carbono del carbón reaccionaría con hidrógeno para formar metano. Por simplicidad, ignoramos estas reacciones.

- (c) El calor estándar de combustión del carbón se ha determinado como $-21,400 \text{ kJ/kg}$, considerando que $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son productos de combustión. Use este valor y la composición elemental dada del carbón para probar que el calor estándar de formación del carbón es -1510 kJ/kg . Luego, realice un balance de energía para calcular η_0 , utilizando las siguientes capacidades caloríficas aproximadas en sus cálculos:

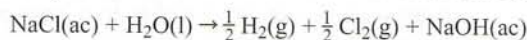
Especies	O_2	CO	H_2	CO_2	$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	Escoria (l)
$C_p [\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})]$	0.0336	0.0332	0.0300	0.0508	0.0395	—
$C_p [\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})]$	—	—	—	—	—	1.4

Considere que el calor de fusión de la ceniza (el calor necesario para transformar la ceniza en escoria) es 710 kJ/kg .

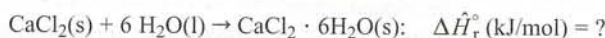
- 9.39. Tres metros cúbicos de una solución acuosa de ácido sulfúrico ($\text{GE} = 1.064$) 1.00 molar se almacenan a 25°C . Emplee los datos de las tablas B.1 y B.11 para calcular el calor estándar de formación de la solución en kJ/mol de H_2SO_4 en relación con los elementos del soluto y el agua, y la entalpía total de la solución en relación con las mismas condiciones de referencia.
- 9.40. Calcule el calor estándar (kJ/mol) de la reacción de neutralización entre soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, considerando que el calor de solución del NaCl es $+4.87 \text{ kJ/mol}$. Después, calcule el calor estándar de reacción entre el cloruro de hidrógeno gaseoso y el hidróxido de sodio sólido para formar cloruro de sodio sólido y agua líquida. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los dos valores calculados?
- 9.41. Una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene 10.0 mol% ($\text{GE} = 1.27$) se titulará hasta la neutralidad a 25°C con una solución 3.00 molar de sosa cáustica (hidróxido de sodio) ($\text{GE} = 1.13$):



- (a) Calcule la relación volumétrica requerida (cm^3 de solución cáustica/ cm^3 de solución ácida).
- (b) Calcule los calores estándar de formación (kJ/mol soluto) de cada una de las tres soluciones que participan en este proceso y el calor liberado (kJ/cm^3 de solución ácida neutralizada) si ambos, reactivos y productos, están a 25°C . El calor de solución del sulfato de sodio es -1.17 kJ/mol . Suponga que $Q = \Delta H$ para el proceso. (Vea el ejemplo 9.5-5.)
- 9.42. La mayor parte del cloro y el hidróxido de sodio del mundo se obtienen por electrólisis de salmuera:



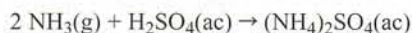
- (a) Determine los calores estándar de formación de $\text{NaCl}(\text{ac})$ y $\text{NaOH}(\text{ac})$ y después el calor estándar de la reacción de electrólisis de la salmuera. El calor estándar de la solución de NaCl es $\Delta \hat{H}_s(r = \infty) = +4.87 \text{ kJ/mol NaCl}$.
- (b) Hace varios años la producción anual de cloro en Estados Unidos era cercana a 8500 kilotoneladas métricas. Calcule los requerimientos de energía en $\text{MW} \cdot \text{h/año}$ que corresponden a esta tasa de producción, suponiendo que todo el cloro se produce por electrólisis a 25°C y la alimentación necesaria de energía es igual a ΔH para el proceso.
- 9.43. Le encargaron la tarea de determinar el calor estándar de la reacción donde se forma el cloruro de calcio hexahidratado a partir de cloruro de calcio anhidro:



Por definición, la cantidad deseada es el *calor de hidratación* del cloruro de calcio hexahidratado. No puede llevar a cabo la reacción de hidratación en forma directa, así que recurre a un método indirecto. Primero disuelve 1.00 mol de CaCl_2 anhidro en 10.0 mol de agua en un calorímetro y determina que deben eliminarse 64.85 kJ de calor del calorímetro para mantener la temperatura de la solución a 25°C . Luego disuelve 1.00 mol de la sal hexahidratada en 4.00 mol de agua y ve que deben transferirse 32.1 kJ de calor al calorímetro para mantener la temperatura a 25°C .

- (a) Emplee estos resultados para calcular el calor de hidratación deseado. (Sugerencia: comience por escribir las ecuaciones estequiométricas para los dos procesos de solución.)
- (b) Calcule el calor estándar de formación del $\text{CaCl}_2(\text{ac}, r = 10)$ en kJ/mol en relación con $\text{Ca}(\text{s})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25°C .

- 9.44. Una solución acuosa diluida de ácido sulfúrico a 25°C se usa para absorber amoníaco en un reactor continuo, produciendo así sulfato de amonio, un fertilizante,



- (a) Si el amoníaco entra al absorbedor a 75°C, el ácido sulfúrico entra a 25°C y la solución de producto emerge a 25°C, ¿cuánto calor se debe retirar de la unidad por mol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ producido? (Todos los datos necesarios de propiedades físicas pueden encontrarse en el Apéndice B.)
 - (b) Estime la temperatura final si el reactor del inciso (a) es adiabático y el producto de la solución contiene 1.00 mol% de sulfato de amonio. Considere que la capacidad calorífica de la solución es la del agua líquida pura $[4.184 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})]$.
 - (c) En un reactor real (con aislamiento imperfecto la temperatura final de la solución ¿sería menor, igual o mayor que el valor calculado en el inciso (b), o no puede saberlo sin contar con más información? Explique su respuesta en forma breve.
- 9.45. Una solución de ácido sulfúrico de 2.00 mol% se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio de 5.00 mol% en un reactor continuo. Todos los reactivos entran a 25°C. El calor estándar de solución del sulfato de sodio es $-1.17 \text{ kJ/mol Na}_2\text{SO}_4$, y las capacidades caloríficas de todas las soluciones pueden considerarse iguales a las del agua pura líquida $[4.184 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})]$.
- (a) ¿Cuánto calor (kJ/kg solución de ácido alimentada) se debe transferir hacia o desde el reactor (señale qué ocurre) si la solución de producto emerge a 40°C?
 - (b) Estime la temperatura de la solución producto si el reactor es adiabático, despreciando el calor transferido entre el contenido del reactor y la pared del mismo.
- 9.46. Una solución 12.0 molar de hidróxido de sodio ($GE = 1.37$) se neutraliza con 75.0 mL de una solución 4.0 molar de ácido sulfúrico ($GE = 1.23$) en un recipiente bien aislado.
- (a) Estime el volumen de la solución de hidróxido de sodio y la temperatura final de la solución si ambas soluciones de alimentación están a 25°C. Puede considerar que la capacidad calorífica de la solución producida es la del agua líquida pura, el calor estándar de solución del sulfato de sodio es -1.17 kJ/mol , y que el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$ para este proceso intermitente a presión constante.
 - (b) Mencione varias de las suposiciones adicionales que hizo para llegar al volumen y la temperatura estimados.
- 9.47. El lavado de amoníaco es uno de muchos procesos para remover dióxido de azufre de los gases de combustión. Dichos gases se burbujan en una solución acuosa de sulfito de amonio y el SO_2 reacciona para formar bisulfito de amonio:



En los pasos subsecuentes del proceso se obtiene SO_2 concentrado y se regenera al sulfito de amonio, el cual se recircula a la torre lavadora. El dióxido de azufre se oxida y se absorbe en agua para formar ácido sulfúrico o se reduce a azufre elemental.

Los gases de combustión de la caldera de una planta de energía que contienen 0.30% de SO_2 por volumen entran a una torre lavadora a razón de 50,000 mol/h a 50°C. El gas se burbuja en una solución acuosa que contiene 10.0 mol% de sulfito de amonio, que entra a la torre a 25°C. Los efluentes gaseoso y líquido de la torre lavadora emergen ambos a 35°C. Dicha torre retira 90% del SO_2 que entra junto con el gas de combustión. Se analiza el líquido efluente y se determina que contiene 1.5 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ por mol de NH_4HSO_3 . El calor de formación del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{ac})$ a 25°C es -890.0 kJ/mol y el del $\text{NH}_4\text{HSO}_3(\text{ac})$ es -760 kJ/mol . Puede considerar que las capacidades caloríficas de todas las soluciones líquidas son de $4.0 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ y la del gas de combustión puede considerarse igual a la del nitrógeno. La evaporación de agua es despreciable. Calcule la velocidad necesaria de transferencia de calor (kW) hacia o desde la torre lavadora.

- 9.48. Un gas natural se analiza y se determina que consta de 87.5% v/v (porcentaje de volumen) de metano, 7.0% de etano, 2.0% de propano y 3.5% de N_2 (no combustible).
- (a) Calcule los valores superior e inferior de calentamiento de este combustible en kJ/mol usando los calores de combustión de la tabla B.1.
 - (b) Calcule el valor inferior de calentamiento del combustible en kJ/kg.
 - (c) Indique, en sus propias palabras, el significado de la cantidad calculada en el inciso (b).
- 9.49. El análisis último (elemental) de cierto carbón consta de una serie de operaciones que dan los porcentajes por masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en el carbón. El valor de calenta-

miento del carbón se determina mejor en un calorímetro, pero puede estimarse con precisión razonable mediante un análisis último aplicando la **fórmula de Dulong**:

$$VSC(\text{kJ/kg}) = 33,801(C) + 144,158[(H) - 0.125(O)] + 9413(S)$$

donde (C), (H), (O) y (S) son las fracciones máscas de los elementos correspondientes. El término 0.125(O) se refiere al hidrógeno enlazado con el agua contenida en el carbón.

- (a) Derive una expresión para el valor superior de calentamiento (VSC) del carbón en términos de C, H, O y S, y compare su resultado con la fórmula de Dulong. Sugiera un motivo para la diferencia.
 - (b) Un carbón cuyo análisis último es 75.8% por peso de C, 5.1% de H, 8.2% de O, 1.5% de N, 1.6% de S y 7.8% de cenizas (no combustibles) se quema en el horno de una caldera de una planta de energía. Todo el azufre del carbón forma SO_2 . El gas que sale del horno se alimenta por una chimenea alta y se descarga a la atmósfera. La relación ϕ (kg de SO_2 en el gas de chimenea/kJ de valor de calentamiento del combustible) debe ser inferior a un valor específico para que dicha planta de energía cumpla con los reglamentos de la Agencia de Protección Ambiental en lo tocante a las emisiones de azufre. Estime ϕ mediante la fórmula de Dulong para el valor de calentamiento del carbón.
 - (c) La versión previa de los reglamentos de la EPA (Agencia de Protección Ambiental) especificaba que la fracción molar de SO_2 en el gas de combustión debía ser inferior a una cantidad específica para evitar una costosa multa y hacía necesario instalar una unidad lavadora de gas de combustión muy cara. Cuando esta especificación estaba en vigor, algunos operadores de plantas poco éticos introducían aire puro a la base de la chimenea mientras operaba el horno. Explique brevemente por qué lo hacían y por qué dejaron de hacerlo cuando se introdujo el nuevo reglamento.
- 9.50.** Se sabe que cierto gas combustible contiene metano, etano y monóxido de carbono. Una muestra del gas se carga a un recipiente evacuado de 2.000 litros a 25°C y 2323 mm Hg abs. El recipiente se pesa antes y después de introducirle la carga y se determina que la diferencia de masa es 4.929 g. En seguida, se determina el valor superior de calentamiento del gas en un calorímetro y se obtiene el valor de 841.9 kJ/mol. Calcule la composición molar del gas.
- 9.51.** Un gas combustible que contiene 85.0 mol% de metano y el balance de etano se quema por completo con oxígeno puro a 25°C y los productos se llevan de nuevo a 25°C.
- (a) Suponga que el reactor es continuo y tome como base de cálculo 1 mol/s del gas combustible, asuma algún valor para el porcentaje en exceso de oxígeno que se alimenta al reactor (el valor que elija no afectará los resultados), y calcule $-\dot{Q}$ (kW), la velocidad a la cual se debe transferir calor desde el reactor.
 - (b) Ahora suponga que la combustión se lleva a cabo en un reactor intermitente de volumen constante. Tome como base de cálculo 1 mol del gas combustible cargado al reactor, suponiendo cualquier porcentaje en exceso de oxígeno, y calcule $-Q$ (kJ). (*Sugerencia:* recuerde la ecuación 9.1-5.)
 - (c) Explique brevemente por qué los resultados de los incisos (a) y (b) no dependen del porcentaje en exceso de O_2 y por qué no cambiarían si se alimentara al reactor aire en vez de oxígeno puro.
- 9.52.** Se alimenta una mezcla de aire y una aspersión fina de gasolina a temperatura ambiente (la del aire del exterior) a un conjunto de cilindros con pistones de un motor automotriz. Las mezclas combustibles se encienden con chispas en un cilindro tras otro y el incremento rápido consecuente de temperatura en los cilindros hace que los productos de combustión se expandan e impulsen a los pistones. El movimiento ascendente y descendente de los pistones se transforma en movimiento rotatorio del árbol, que a su vez se transmite por un sistema de ejes y engranajes e impulsa el auto.

Considere un auto que circula en un día en que la temperatura ambiente es 298 K y suponga que la velocidad de pérdida de calor del motor hacia el aire externo está dada por la fórmula

$$-\dot{Q}_l \left(\frac{\text{kJ}}{\text{h}} \right) \approx \frac{15 \times 10^6}{T_a(\text{K})}$$

donde T_a es la temperatura ambiente.

- (a) Considere que la gasolina es líquida y tiene una gravedad específica de 0.70 y su valor superior de calentamiento es de 49.0 kJ/g, suponga que la combustión es total y que los productos de combustión que salen del motor están a 298 K, y calcule la velocidad mínima de alimentación de gasolina (gal/h) requerida para producir un trabajo de flecha de 100 hp.
- (b) Si los gases de combustión están a una temperatura muy superior a 298 K (lo cual es un hecho), el trabajo suministrado por los pistones ¿es mayor o menor que el valor determinado en el inciso (a)? Explique.
- (c) Si la temperatura ambiente fuese mucho menor de 298 K, el trabajo de la flecha de los pistones disminuiría. Indique dos motivos.

- 9.53. El valor de calentamiento de un aceite combustible se medirá en un calorímetro de bomba de volumen constante. La bomba se carga con oxígeno y 0.00215 lb_m del combustible, y después se sella y se sumerge en un recipiente aislado que contiene agua. La temperatura inicial del sistema es 77.00°F. La mezcla de combustible-oxígeno se enciende y el combustible se consume por completo. Los productos de combustión son CO₂(g) y H₂O(v). La temperatura final del calorímetro es 87.06°F. La masa del calorímetro, incluyendo la bomba y su contenido, es 4.62 lb_m, y la capacidad calorífica promedio del sistema (C_p) es 0.900 Btu/(lb_m·°F).
- Calcule $\Delta \hat{U}_c$ (Btu/lbm de aceite) para la combustión del aceite a 77°F. Explique sus cálculos.
 - ¿Qué más necesitaría saber para determinar el valor superior de calentamiento del aceite?
- 9.54. Se quema vapor de metanol con un exceso de aire en una cámara de combustión catalítica. El metanol líquido, en un inicio, a 25°C, se vaporiza a 1.1 atm y se calienta a 100°C; el vapor se mezcla con aire precalentado a 100°C, y la corriente combinada se alimenta al reactor a 100°C y 1 atm. El efluente del reactor emerge a 300°C y 1 atm. El análisis del gas producido da una composición en base seca de 4.8% CO₂, 14.3% O₂ y 80.9% de N₂.
- Calcule el porcentaje en exceso de aire aportado y el punto de rocío del gas producido.
 - Tomando como base 1 g-mol de metanol quemado, calcule el calor (kJ) necesario para vaporizar y calentar la alimentación de metanol, y el calor (kJ) que debe transferirse desde el reactor.
- 9.55. Metano a 25°C se quema en una caldera con 10.0% de aire en exceso precalentado a 100°C. Noventa por ciento de la alimentación de metano se consume, el gas producido contiene 10.0 mol de CO₂/mol de CO, y los productos de combustión salen del horno a 400°C.
- Calcule el calor transferido del horno $-\dot{Q}$ (kW), para una base de 1000 mol de CH₄ alimentado/s. (Entre mayor es el valor de $-\dot{Q}$, más vapor se produce en la caldera.)
 - Diga si los siguientes cambios aumentarán o disminuirán la velocidad de producción de vapor. (Suponga que la velocidad de alimentación del combustible y la fracción de conversión del metano permanecen constantes.) Dé una breve explicación de sus respuestas. (i) Aumentar la temperatura del aire de entrada; (ii) aumentar el porcentaje de aire en exceso para una temperatura dada del gas de combustión; (iii) aumentar la selectividad de formación de CO₂ respecto al CO en el horno; y (iv) aumentar la temperatura del gas de combustión.
- 9.56. Un combustible gaseoso que contiene metano y etano se quema con aire en exceso. El combustible entra al horno a 25°C y 1 atm, y el aire entra a 200°C y 1 atm. El gas de combustión sale del horno a 800°C y 1 atm y contiene 5.32 mol% de CO₂, 1.60% CO, 7.32% O₂, 12.24% H₂O y el balance de N₂.
- Calcule los porcentajes molares de metano y etano en el gas combustible y el porcentaje de aire en exceso alimentado al reactor.
 - Calcule el calor (kJ) transferido desde el reactor por metro cúbico de gas combustible alimentado.
- 9.57. Cierta carbón contiene 73.0% por peso de C, 4.7% de H (sin incluir el hidrógeno de la humedad del carbón), 3.7% de S, 6.8% de H₂O y 11.8% de cenizas. El carbón se quema a razón de 50,000 lb_m/h en la caldera de una planta de energía con 50% de aire en exceso del necesario para oxidar todo el carbono del carbón hasta CO₂. El aire y el carbón se alimentan ambos a 77°F y 1 atm. Se analiza el residuo sólido del horno y se determina que contiene 28.7% por peso de C, 1.6% de S, y el balance de cenizas. El azufre del carbón oxidado en el horno se transforma en SO₂(g). De las cenizas en el carbón, 30% emerge en el residuo sólido y el balance se emite junto con los gases de combustión como carboncillos. El gas de combustión y el residuo sólido emergen del horno a 600°F. El valor superior de calentamiento del carbón es 18,000 Btu/lb_m.
- Calcule las velocidades de flujo másico de todos los componentes del gas de combustión y la velocidad de flujo volumétrico de dicho gas. (Ignore la contribución del carboncillo en este último cálculo, y suponga que el gas de combustión contiene una cantidad insignificante de CO.)
 - Suponga que la capacidad calorífica del residuo sólido del horno es 0.22 Btu/(lb_m·°F), la del gas de combustión es la capacidad calorífica por masa unitaria de nitrógeno, y 35% del calor generado en el horno se usa para producir electricidad. ¿A qué velocidad en MW se produce electricidad?
 - Calcule la proporción (calor transferido del horno)/(valor de calentamiento del combustible). ¿Por qué es menor de uno esta proporción?
 - Suponga que la alimentación de aire al horno se precalentara en vez de alimentarse a temperatura ambiente, pero que todo lo demás (velocidades de alimentación, temperaturas de salida y fracción de conversión del carbón) fuera igual. ¿Qué efecto tendría este cambio sobre la proporción calculada en el inciso (c)? Explique. Sugiera un método económico para lograr este precalentamiento.
- 9.58. Una mezcla de metano, etano y argón a 25°C se quema con exceso de aire en la caldera de una planta de energía. Los hidrocarburos del combustible se consumen por completo. Las siguientes definiciones de variables se emplearán en este problema:

x_m = fracción molar del metano en el combustible

x_a = fracción molar de argón en el combustible

P_{xs} (%) = porcentaje de aire en exceso alimentado al horno

T_a (°C) = temperatura del aire de entrada

T_s (°C) = temperatura del gas de combustión

r = proporción de CO_2 respecto al CO en el gas de combustión (mol CO_2 /mol CO)

\dot{Q} (kW) = velocidad de transferencia de calor del horno a los tubos de la caldera

- (a) Sin hacer cálculos, dibuje las formas de las curvas que esperaría obtener al graficar \dot{Q} contra (i) x_m , (ii) x_a , (iii) P_{xs} , (iv) T_a , (v) T_s , y (vi) r , suponiendo en cada caso que las otras variables se mantienen constantes. Dé una breve explicación sobre su razonamiento para cada curva.
- (b) Tomando como base 1.00 mol/s de gas combustible, dibuje y marque el diagrama de flujo y derive expresiones para las velocidades de flujo molar de los componentes del gas de combustión en términos de x_m , x_a , P_{xs} y r . Luego, tome como referencias los elementos a 25°C, prepare y llene una tabla de entalpías de entrada-salida para el horno y derive expresiones para las entalpías molares específicas de los componentes de la alimentación y el gas de combustión en términos de T_a y T_s .
- (c) Calcule \dot{Q} (kW) para $x_m = 0.85$ mol CH_4 /mol, $x_a = 0.05$ mol Ar/mol, $P_{xs} = 5\%$, $r = 10.0$ mol CO_2 /mol CO , $T_a = 150^\circ\text{C}$, y $T_s = 700^\circ\text{C}$. (Solución: $\dot{Q} = -655$ kW.)
- *(d) Prepare una hoja de cálculo que tenga columnas para x_m , x_a , P_{xs} , T_a , r , T_s y \dot{Q} , más columnas para cualesquiera otras variables que pueda necesitar para calcular \dot{Q} a partir de los valores dados de las seis variables precedentes (es decir, velocidades de flujo molar de los componentes y entalpías específicas). Use una hoja de cálculo para generar gráficas de \dot{Q} contra cada una de las siguientes variables en los rangos especificados:

$x_m = 0.00 - 0.85$ mol CH_4 /mol

$x_a = 0.01 - 0.05$ mol Ar/mol

$P_{xs} = 0\% - 100\%$

$T_a = 25^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$

$r = 1 - 100$ mol CO_2 /mol CO (que el eje r sea logarítmico)

$T_s = 500^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$

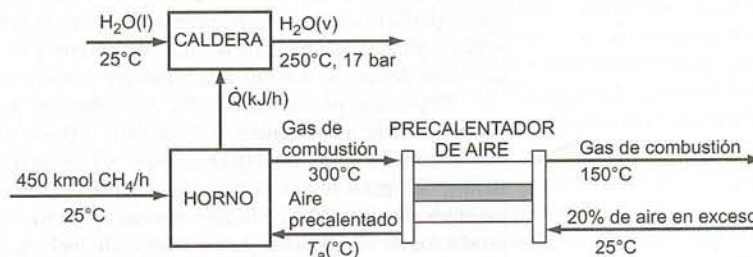
Al generar cada gráfica, emplee los valores de las variables del inciso (c) como base. (Por ejemplo, genere una gráfica de \dot{Q} contra x_m para $x_a = 0.05$, $P_{xs} = 5\%$, etcétera, haciendo variar x_m de 0.00 a 0.85 sobre el eje horizontal.) Si es posible, incluya las gráficas y los datos en la misma hoja de cálculo.

- 9.59. Una corriente de gas que consta de n -hexano en metano se alimenta a un condensador a 60°C y 1.2 atm. El punto de rocío del gas (considerando al hexano como el único componente condensable) es 55°C . El gas se enfría a 5°C en el condensador y se recupera hexano puro como líquido. El gas efluente sale del condensador saturado con hexano a 5°C y 1.1 atm y se alimenta a una caldera a razón de 207.4 L/s, donde se quema con 100% de aire en exceso, el cual entra al horno a 200°C . El gas de combustión sale a 400°C y 1 atm y no contiene monóxido de carbono ni hidrocarburos sin quemar. El calor transferido del horno se usa para generar vapor saturado a 10 bar a partir de agua líquida a 25°C .
- (a) Calcule las fracciones molares de hexano en la alimentación al condensador y las corrientes de gas producido y la velocidad de condensación de hexano (litros de condensado/s).
- (b) Calcule la velocidad a la cual se debe transferir calor del condensador (kW) y la velocidad de generación de vapor en la caldera (kg/s).
- 9.60. En el diseño preliminar de un horno para caldera industrial, el metano a 25°C se quema en su totalidad con 20% de aire en exceso, también a 25°C . La velocidad de alimentación del metano es 450 kmol/h. Los gases calientes de combustión salen del horno a 300°C y se descargan a la atmósfera. El calor transferido desde el horno (\dot{Q}) se utiliza para transformar el agua de alimentación de la caldera a 25°C en vapor sobrecalentado a 17 bar y 250°C .

Emplee las siguientes capacidades caloríficas aproximadas [$\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$] para resolver este problema: $\text{CH}_4(\text{g}) = 0.0431$, $\text{CO}_2(\text{g}) = 0.0423$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 0.0343$, $\text{O}_2(\text{g}) = 0.0312$, $\text{N}_2(\text{g}) = 0.0297$.

- (a) Dibuje y marque un diagrama de flujo para este proceso [éste debe ser similar al que se muestra en el inciso (b) sin el precalentador] y calcule la composición del gas que sale del horno. Después, empleando las capacidades caloríficas constantes dadas, calcule la capacidad calorífica molar promedio del gas. (Vea la ecuación 8.3-13.) Por último, calcule \dot{Q} (kJ/h) y la velocidad de producción de vapor en la caldera (kg/h).

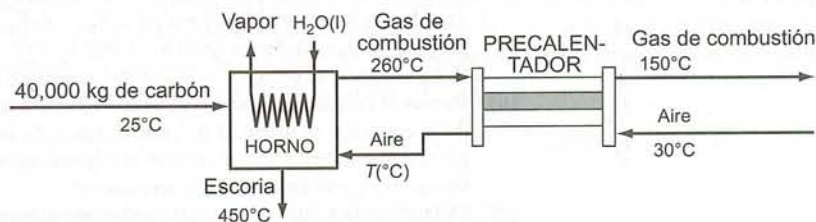
- (b) En el diseño real de la caldera, el aire alimentado a 25°C y el gas de combustión que sale del horno a 300°C pasan por un intercambiador de calor (el *precalentador de aire*). El gas de combustión se enfría a 150°C en el precalentador y luego se descarga a la atmósfera, y el gas calentado se alimenta al horno.



Calcule la temperatura del aire que entra al horno (se requiere una solución por prueba y error) y la velocidad de producción de vapor (kg/h).

- (c) Explique por qué el precalentamiento del aire incrementa la velocidad de producción de vapor. (*Sugerencia:* use el balance de energía del horno en su explicación.) ¿Por qué tiene sentido para la economía emplear el gas de combustión como medio de calentamiento?

- 9.61. Un carbón bituminoso se quema con aire en el horno de una caldera. El carbón se alimenta a razón de 40,000 kg/h y tiene un análisis último de 76% por peso de C, 5% de H, 8% de O, cantidades despreciables de N y S, y 11% de cenizas no combustibles (vea el problema 9.49), y su valor superior de calentamiento es de 25,700 kJ/kg. El aire entra al precalentador a 30°C y 1 atm con humedad relativa del 30%, intercambia calor con el gas de combustión caliente que sale de horno y entra al mismo a temperatura T_a (°C). El gas de combustión contiene 7.71 mol% de CO_2 y 1.29 mol% de CO en *base seca*, y el balance es una mezcla de O_2 , N_2 y H_2O . Sale del horno a 260°C y se enfría a 150°C en el precalentador. El residuo no combustible (*escoria*) sale del horno a 450°C y tiene una capacidad calorífica de 0.97 kJ/(kg·°C).



- (a) Compruebe que la proporción aire-combustible es 16.1 metros cúbicos estándar/kg de carbón y que el gas de combustión contiene 4.6% de H_2O por volumen.
- (b) Calcule la velocidad de enfriamiento necesaria para enfriar el gas de combustión de 260°C a 150°C y la temperatura a la cual se precalienta el aire. (*Nota:* se requiere un cálculo por prueba y error.)
- (c) Si 60% del calor transferido del horno ($-\dot{Q}$) se utiliza para producir vapor saturado a 30 bar a partir de la alimentación de agua líquida a la caldera a 50°C, ¿a qué velocidad (kg/h) se genera vapor?
- 9.62. Se quema monóxido de carbono con aire en exceso a 1 atm en un reactor adiabático. Los reactivos se alimentan a 25°C y la temperatura final (es decir, la temperatura de flama adiabática) es 1400°C.
- (a) Calcule el porcentaje de aire en exceso alimentado al reactor.
- (b) Si se incrementara el porcentaje de aire en exceso, ¿cómo se modificaría la temperatura de flama adiabática y por qué?
- 9.63. Un gas natural que contiene 82.0 mol% de CH_4 y el balance de C_2H_6 , se quema con 20% de aire en exceso en un horno de caldera. El gas combustible entra al horno a 298 K, y el aire se precalienta a 423 K. Se puede considerar que las capacidades caloríficas de los componentes del gas de combustión tienen los siguientes valores constantes:

$$\begin{aligned}\text{CO}_2: & C_p = 50.0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \\ \text{H}_2\text{O(v):} & C_p = 38.5 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \\ \text{O}_2: & C_p = 33.1 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \\ \text{N}_2: & C_p = 31.3 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}\end{aligned}$$

- (a) Suponiendo que el combustible se quema por completo, calcule la temperatura de flama adiabática.
- (b) ¿Cómo cambiaría la temperatura de flama si se incrementara el porcentaje de aire en exceso? ¿Cómo cambiaría si aumentara el porcentaje de metano en el combustible? Explique ambas respuestas en forma breve.
- 9.64. En una operación de recubrimiento, se asperja un polímero (plástico) disuelto en acetona líquida sobre una superficie sólida y después se sopla sobre la misma una corriente de aire caliente para vaporizar la acetona y dejar una película residual de polímero de grosor uniforme. Como las normas ambientales no permiten descargar acetona a la atmósfera, se debe evaluar una propuesta para incinerar la corriente. El proceso propuesto emplea dos columnas paralelas que contienen lechos de partículas sólidas. La corriente de aire-acetona, que contiene acetona y oxígeno en proporción estequiométrica, entra a uno de los lechos a 1500 mm Hg absoluta a velocidad de 1410 metros cúbicos estándar por minuto. Las partículas del lecho se han precalentado y transfieren calor al gas. La mezcla se enciende cuando su temperatura alcanza 562°C y la combustión se lleva a cabo con rapidez y en forma adiabática. Después, los productos de combustión pasan al segundo lecho y calientan las partículas del mismo, enfriándose hasta 350°C en el proceso. El flujo se cambia en forma periódica de manera que el lecho de salida que se calienta se transforma en el precalentador del gas de alimentación/reactor de combustión y viceversa. Emplee los siguientes valores promedio para C_p [kJ/(mol·°C)] para resolver las siguientes preguntas: 0.126 para el C_3H_6O , 0.033 para el O_2 , 0.032 para el N_2 , 0.052 para el CO_2 , y 0.040 para el $H_2O(v)$.
- (a) Si la saturación relativa de acetona en la corriente de alimentación es 12.2%, ¿cuál es la temperatura de la corriente?
- (b) Determine la composición del gas tras la combustión, suponiendo que toda la acetona se convierte en CO_2 y H_2O , y estime la temperatura de esta corriente.
- (c) Calcule las velocidades (kW) a las cuales se transfiere calor de las partículas del lecho de entrada al gas de alimentación antes de la combustión, y de los gases de combustión a las partículas del lecho de salida. Sugiera una alternativa al método de cambio de alimentación a los lechos que permita obtener los mismos resultados.
- 9.65. Se quema *n*-pentano líquido a 25°C con 30% de oxígeno en exceso (no con aire) alimentado a 75°C. La temperatura de flama adiabática es $T_{ad}(°C)$.
- (a) Tomando como base de cálculo 1.00 mol de $C_5H_{12}(l)$ quemado, realice un balance de energía sobre el reactor adiabático para derivar una ecuación de la forma $f(T_{ad}) = 0$, donde $f(T_{ad})$ es un polinomio de cuarto orden [$f(T_{ad}) = c_0 + c_1T_{ad} + c_2T_{ad}^2 + c_3T_{ad}^3 + c_4T_{ad}^4$]. Si su derivación es correcta, la proporción c_0/c_4 debe ser igual a -6.892×10^{14} . Después, resuelva la ecuación para determinar T_{ad} . (Esta solución se obtiene con facilidad mediante la herramienta *goalseek* de la hoja de cálculo.)
- (b) Repita el cálculo del inciso (a) usando en forma sucesiva los dos, tres y cuatro primeros términos de la ecuación polinomial de cuarto orden. Si la solución del inciso (a) se considera exacta, ¿qué porcentaje de error se asocia con las aproximaciones lineal (de dos términos), cuadrática (de tres términos) y cúbica (de cuatro términos)?
- (c) Determine la solución de cuarto orden por el método de Newton (Apéndice A.2), tomando la aproximación lineal como primera opción y deteniéndose cuando $|f(T_{ad})| < 0.01$.
- (d) ¿Por qué la solución de cuarto orden es cuando mucho una aproximación y quizá mala? (Sugerencia: examine las condiciones de aplicabilidad de las fórmulas de capacidad calorífica que encontró en la tabla B.2.)
- 9.66. Se quema metano con 25% de aire en exceso en un reactor adiabático continuo. El metano entra al reactor a 25°C y 1.10 atm a velocidad de 5.50 L/s y el aire de entrada está a 150°C y 1.1 atm. La combustión en el reactor es total y el gas efluente del mismo emerge a 1.05 atm. Calcule (a) la temperatura y (b) los grados de sobrecalentamiento del efluente del reactor. (Considere que el agua es la única especie condensable de dicho efluente.)
- 129.67. Metano y 30% de aire en exceso se alimentarán a un reactor de combustión. Un técnico inexperto confunde las instrucciones y carga los gases juntos en la proporción requerida a un tanque cerrado al vacío. (Se suponía que los gases debían alimentarse en forma directa al reactor.) El contenido del tanque cargado está a 25°C y 4.00 atm absoluta.
- (a) Calcule la energía interna estándar de combustión de la reacción de combustión del metano, $\Delta \hat{U}_c^\circ$ (kJ/mol), tomando al $CO_2(g)$ y $H_2O(v)$ como posibles productos. Después, pruebe que si la capacidad calorífica a presión constante de una especie de gas ideal es independiente de la tempe-

¹² Versión modificada de un problema en D.A. Crowl, D. W. Hubbard, y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, AIChE Center for Chemical Process Safety, New York.

ratura, la energía interna específica de esa especie a temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ en relación con la misma especie a 25°C está dada por la expresión

$$\hat{U} = (C_p - R_g)(T - 25^{\circ}\text{C})$$

donde R_g es la constante de los gases. Utilice esta fórmula en la siguiente parte del problema.

- (b) Desea calcular la temperatura máxima, $T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$, y la presión correspondiente, $P_{\text{máx}}(\text{atm})$, que el tanque tendría que soportar si la mezcla que contiene se encendiera por accidente. Tomando como referencia a las especies moleculares a 25°C y tratando a todas las especies como gases ideales, prepare una tabla de energías internas de entrada-salida para el proceso de combustión de sistema cerrado. Al derivar expresiones para cada \hat{U}_i en las condiciones finales del reactor ($T_{\text{máx}}$, $P_{\text{máx}}$), utilice los siguientes valores aproximados para $C_{p,i}[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^{\circ}\text{C})]$: 0.033 para el O_2 , 0.032 para el N_2 , 0.052 para el CO_2 y 0.040 para el $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$. Después, realice un balance de energía y la ecuación de estado de los gases ideales para realizar los cálculos necesarios.
- (c) ¿Por qué podrían ser menores la temperatura y presión alcanzadas en un tanque real respecto a los valores calculados en el inciso (a)? (Diga varias razones.)
- (d) Piense cómo podría encenderse por accidente el contenido del tanque. Su lista debe sugerir por qué los reglamentos de seguridad aceptados en la planta prohíben almacenar mezclas de vapores combustibles.

*9.68. El gas natural que contiene metano, etano y propano se quemará con aire húmedo. Se calculará la temperatura de flama adiabática a partir de los valores específicos de las siguientes cantidades:

$$\begin{aligned} y_{\text{CH}_4}, y_{\text{C}_2\text{H}_6}, y_{\text{C}_3\text{H}_8} &= \text{fracciones molares de los componentes del combustible} \\ T_f, T_a &= \text{temperaturas de entrada del combustible y el aire, } ^{\circ}\text{C} \\ P_{\text{xs}} &= \text{porcentaje de aire en exceso} \\ y_{\text{wo}} &= \text{fracción molar de agua en el aire de entrada} \end{aligned}$$

- (a) Sin hacer cálculos, prediga la dirección del cambio (aumento, disminución o ninguno) en la temperatura de flama adiabática que esperaría para un aumento de (i) y_{CH_4} con $y_{\text{C}_3\text{H}_8}$ constante, (ii) T_f , (iii) T_a , (iv) P_{xs} y (v) y_{wo} . Indique de manera breve su razonamiento para cada variable.
- (b) Tomando como base 1 g-mol de gas natural, calcule los gramos-mol de cada especie molecular en las corrientes de alimentación y de producto suponiendo combustión total y formación despreciable de CO. La respuesta debe expresarse en términos de las variables mencionadas antes.
- (c) Las siguientes son expresiones para las entalpías específicas de los componentes de la alimentación y el producto, en relación con sus elementos a 25°C .

$$\hat{H}_i(\text{kJ/mol}) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4, \quad T \text{ en } ^{\circ}\text{C}$$

Sustancia (i)	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^8$	$e \times 10^{12}$
(1) CH_4	-75.72	3.431	2.743	0.122	-2.75
(2) C_2H_6	-85.95	4.937	6.96	-1.939	1.82
(3) C_3H_8	-105.6	6.803	11.30	-4.37	7.928
(4) N_2	-0.7276	2.900	0.110	0.191	-0.7178
(5) O_2	-0.7311	2.910	0.579	-0.2025	0.3278
(6) $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	-242.7	3.346	0.344	0.2535	-0.8982
(7) CO_2	-394.4	3.611	2.117	-0.9623	1.866

Derive la expresión dada para la entalpía específica del metano a partir de los datos de capacidad calorífica de la tabla B.2. Después demuestre que ΔH para el reactor está dada por una expresión de la forma

$$\Delta H = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 + \alpha_4 T^4$$

donde T es la temperatura del producto y

$$\alpha_0 = \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{salida}} a_i - \sum_{i=1}^3 (n_i)_{\text{entrada}} \hat{H}_i(T_f) - \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{entrada}} \hat{H}_i(T_a)$$

$$\alpha_1 = \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{salida}} b_i \quad \alpha_3 = \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{salida}} d_i$$

$$\alpha_2 = \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{salida}} c_i \quad \alpha_4 = \sum_{i=4}^7 (n_i)_{\text{salida}} e_i$$

- (d) Escriba un programa de hoja de cálculo para tomar como valores de entrada y_{CH_4} , $y_{\text{C}_3\text{H}_8}$, T_f , T_a , P_{xs} y y_{W_0} , y resolver la ecuación de balance de energía [$\Delta H(T) = 0$] para determinar la temperatura de flama adiabática. Corra el programa para los siguientes conjuntos de valores variables de entrada:

Variable	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
y_{CH_4}	0.75	0.86	0.75	0.75	0.75	0.75
$y_{\text{C}_3\text{H}_8}$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
$T_f(^{\circ}\text{C})$	40	40	150	40	40	40
$T_a(^{\circ}\text{C})$	150	150	150	250	150	150
P_{xs}	25%	25%	25%	25%	100%	25%
y_{W_0}	0.0306	0.0306	0.0306	0.0306	0.0306	0.10

Sugerencia: cerca de la parte superior de la hoja de cálculo, escriba los valores de a , b , c , d y e para cada especie. Comenzando varias filas por debajo de la última de estas entradas, indique en la columna A los marcadores para las variables de entrada y todas las variables calculadas (velocidades de flujo molar de los componentes, entalpías específicas, T_{ad} , α_0 , $\alpha_1, \dots, \alpha_4$, ΔH), e introduzca en las columnas adyacentes los valores correspondientes o las fórmulas para estas variables en corridas sucesivas. (Solución para la corrida 1: $T_{\text{ad}} = 1743.1^{\circ}\text{C}$.)

- (e) Escriba un programa de computadora para llevar a cabo los cálculos anteriores usando la regla de Newton (Apéndice A.2), con una suposición inicial de 1000°C para cada corrida. Establezca un límite para el número de iteraciones en caso de que el programa no alcance la convergencia.

- 9.69. El acetileno se produce por pirolización —descomposición a alta temperatura— del gas natural (sobre todo metano):



El calor necesario para mantener esta reacción endotérmica se suministra aportando oxígeno al reactor y quemando una porción del metano para formar principalmente CO y algo de CO_2 .

La siguiente es una versión simplificada del proceso. Una corriente de gas natural, que para los fines de este problema puede considerarse como metano puro, y una corriente que contiene 96.0 mol% de oxígeno y el balance de nitrógeno se precalientan de 25°C a 650°C . Las corrientes se combinan y se alimentan a un convertidor adiabático, donde la mayor parte del metano y todo el oxígeno se consumen y el gas producido se enfría con rapidez a 38°C en cuanto emerge del convertidor. El tiempo de residencia en el convertidor es menos de 0.01 s, lo bastante bajo para evitar que la mayor parte del metano (pero no todo) se descomponga para formar hidrógeno y partículas sólidas de carbono (hollín). Del carbono en la alimentación, 5.67% sale como hollín.

El efluente enfriado pasa por un filtro de carbón que remueve el hollín. El gas limpio se comprime entonces, y se alimenta a una columna de absorción, donde entra en contacto con el solvente líquido recirculado dimetilformamida, o DMF (PM = 73.09). El gas desprendido del absorbedor contiene todo el hidrógeno y el nitrógeno, 98.8% del CO y 95% del metano del gas que se alimenta a la columna. El solvente “pobre” que se alimenta al absorbedor es en esencia DMF pura; y el solvente “rico” que sale de la columna contiene toda el agua y el CO_2 y 99.4% del acetileno del gas alimentado. Se analiza este solvente y se encuentra que contiene 1.55 mol% de C_2H_2 , 0.68% CO_2 , 0.055% CO, 0.055% CH_4 , 5.96% H_2O y 91.7% de DMF.

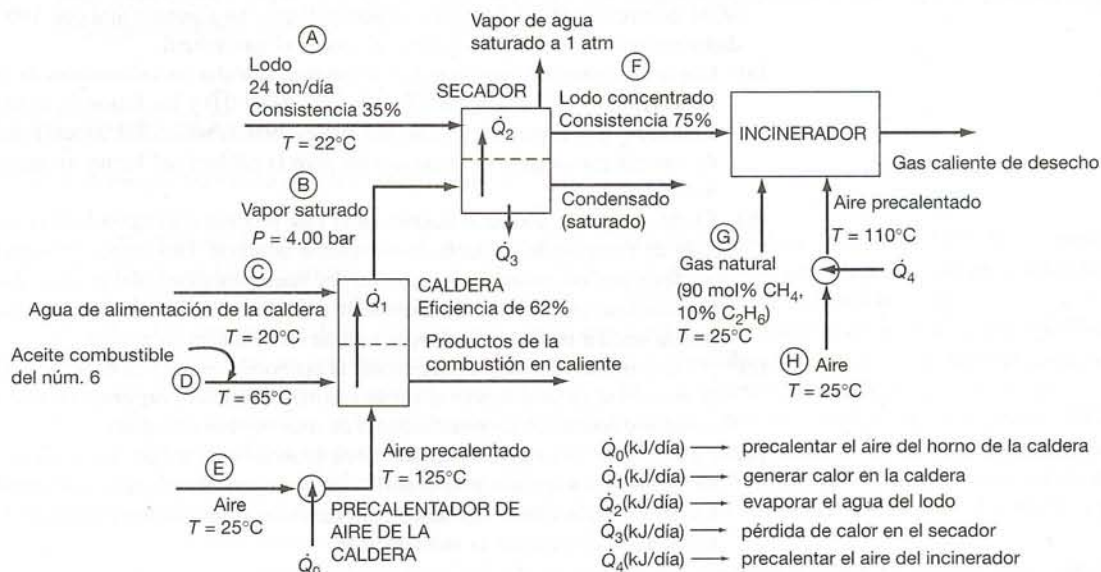
El solvente rico pasa a un proceso de separación de unidades múltiples, del cual emergen tres corrientes. Una —el *producto gaseoso*— contiene 99.1 mol% de C_2H_2 , 0.059% H_2O y el balance de CO_2 ; la segunda —el *gas de agotamiento*— contiene metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua; y la tercera —el *solvente regenerado*— es la DMF líquida alimentada al absorbedor.

Se diseña una planta para producir 5 Tm/día de gas. Calcule las siguientes cantidades:

- Las velocidades de flujo necesarias (SCMH) de las corrientes de alimentación de metano y oxígeno.
- Las velocidades de flujo molar (kmol/h) y las composiciones del gas alimentado al absorbedor, el gas que se desprende del absorbedor y el gas de agotamiento.
- La velocidad de circulación de la DMF (kmol/h).
- El rendimiento total de producto (mol de C_2H_2 en el gas producido/mol de CH_4 en la alimentación al reactor), y la fracción que esta cantidad representa con respecto al valor teórico máximo.
- Los requerimientos totales de calentamiento (kW) para los precalentadores de alimentación de metano y oxígeno.
- La temperatura lograda en el convertidor.

- 139.70. La planta de tratamiento de aguas de desecho de la Compañía Papelera Ossabaw genera cerca de 24 toneladas de lodo al día (1 tonne (Tm) = 1 ton métrica = 1000 kg). La consistencia del lodo es de 35%, lo cual implica que contiene 35% por peso de sólidos y el balance de líquidos. La planta invierte en la actualidad 40 dólares/Tm para disponer de los lodos en un relleno sanitario. El ingeniero ecologista de la planta ha determinado que si se pudiera incrementar la consistencia del lodo a 75%, éste se podría incinerar (quemar) para generar energía útil y eliminar el problema ambiental asociado con el desecho en el relleno sanitario.

El siguiente es el diagrama de flujo del diseño preliminar del proceso de tratamiento propuesto para el lodo. Para simplificar, supondremos que el líquido del lodo es sólo agua:



Descripción del proceso: El lodo de la planta de tratamiento de agua de desecho (Corriente (A)) pasa por un secador donde se vaporiza una porción de agua del lodo. El calor necesario para la vaporización proviene de la condensación de vapor saturado a 4.00 bar (Corriente (B)). El vapor que se alimenta al secador se produce en la caldera de la planta, que funciona con aceite, a partir del agua de alimentación a 20°C (Corriente (C)). El calor requerido para producir el vapor se transfiere del horno de la caldera en donde se quema aceite combustible (Corriente (D)) con 25% de aire en exceso (Corriente (E)). El lodo concentrado que viene del secador (Corriente (F)), que tiene una consistencia de 75%, se alimenta a un incinerador. El valor de calentamiento del lodo es insuficiente para mantener la temperatura del incinerador lo bastante alta para lograr la combustión total, de modo que se utiliza gas natural como combustible suplementario (Corriente (G)). Una corriente de aire del exterior a 25°C (Corriente (H)) se calienta a 110°C y se alimenta al incinerador junto con el lodo concentrado y el gas natural. El gas de desecho del incinerador se descarga a la atmósfera.

¹³ Problema planteado a partir del material aportado por Joseph Lemanskai, de Kymberly-Clark Corporation, y Morton Barlaz, de la Universidad Estatal de Carolina del Norte.

Aceite combustible: un aceite combustible del número 6 de bajo contenido de azufre. Su análisis último (elemental) con base en el peso es 87% C, 10% H, 0.84% S y el balance de oxígeno, nitrógeno y cenizas no volátiles. El valor superior de calentamiento del aceite es 3.75×10^4 kJ/kg y su capacidad calorífica es $C_p = 1.8$ kJ/(kg·°C).

Caldera: la caldera tiene una eficiencia de 62%, lo cual significa que 62% del valor de calentamiento del aceite combustible quemado se usa para producir vapor saturado a 4.00 bar a partir del agua de alimentación de la caldera a 20°C. Se alimentan aceite combustible a 65°C y aire seco a 125°C al horno de la caldera. La velocidad de alimentación del aire es 25% en exceso de la cantidad necesaria en teoría para el consumo total del combustible.

Lodo: el lodo de la planta de tratamiento de aguas contiene 35% p/p de sólidos (S) y el balance de líquidos (los cuales, para los fines del problema, pueden tratarse como agua sola) y entra al secador a 22°C. El lodo incluye numerosas especies orgánicas volátiles, algunas de las cuales pueden ser tóxicas y de un hedor terrible. La capacidad calorífica de los sólidos es casi constante, de 2.5 kJ/(kg·°C).

Secador: tiene una eficiencia de 55%, lo cual implica que el calor transferido al lodo, \dot{Q}_2 , es 55% del calor total perdido por el vapor que se condensa, y el resto, \dot{Q}_3 , se desprende hacia los alrededores. El secador funciona a 1 atm y el vapor de agua y el lodo concentrado emergen a la temperatura de saturación correspondiente. El vapor condensado sale del secador como líquido saturado a 4.00 bar.

Incinerador: el lodo concentrado tiene un valor de calentamiento de 19,000 kJ/kg de sólidos secos. Para una alimentación de lodo con consistencia de 75%, el incinerador requiere 195 SCM de gas natural/Tm de lodo húmedo [1 SCM = 1 m³(TPE)]. El requerimiento teórico de aire para el lodo es 2.5 SCM de aire/10,000 kJ de valor de calentamiento. Se alimenta aire con 100% en exceso de la cantidad necesaria en teoría para quemar el lodo y el gas natural.

- Use los balances de materia y de energía para calcular las velocidades de flujo másico (Tm/día) de las corrientes (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G) y (H) y los flujos de calor $\dot{Q}_0, \dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_4$ (kJ/día). Considere que el peso molecular del aire es 29.0. (*Precaución:* antes de hacer cálculos de balance de energía prolongados e innecesarios para la caldera del horno, recuerde la eficiencia dada del horno.)
- El dinero que se ahorra al instrumentar este proceso corresponde al costo actual de disponer del lodo de desecho de la planta en un relleno sanitario. Dos costos principales para instrumentar el proceso son los costos de instalación del nuevo secador y del incinerador. ¿Qué otros gastos deben tomarse en cuenta al determinar la factibilidad económica del proceso? ¿Por qué la gerencia podría decidir realizar el proyecto aunque no resultase redituable?
- ¿Qué oportunidades hay para mejorar la economía energética del proceso? (*Sugerencia:* piense en la necesidad de precalentar el aceite combustible y las corrientes de aire de la caldera y del incinerador y considere las posibilidades de intercambio de calor.)
- La fuerza impulsora para introducir este proceso es eliminar el costo ambiental del desecho de lodo. ¿Qué cosas incluye este costo? —es decir, qué penalidades ambientales y riesgos se asocian con el uso de rellenos sanitarios para desechos peligrosos?— ¿Qué problemas ambientales podría causar la incineración?

Cálculo de balances con ayuda de la computadora

Si estudió los nueve capítulos anteriores, sin duda estará consciente —quizá después de muchas dificultades— de que resolver los problemas de balances de materia y de energía a mano, inclusive para sistemas bastante sencillos, puede ser una tarea prolongada y tediosa. Imagine los cálculos que sería necesario realizar, por ejemplo, ¡para toda una refinería de petróleo! Una alternativa es diseñar un *algoritmo* (un procedimiento sistemático) para hacer los cálculos y luego programar una computadora para instrumentarlo. Esta técnica, ahora bastante común y que se denomina *elaboración de hojas de flujo* (*flowsheeting*), constituye el tema principal de este capítulo.

10.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Definir con claridad y en sus propias palabras los términos *variables de diseño* y *de estado*, *simulación modular secuencial en hoja de flujo*, *simulación de diagrama de flujo basada en ecuaciones*, *corriente de desgarre* (*tear stream*), *bloque de convergencia* y *especificación de diseño*.
- Dada la descripción de un proceso químico de una unidad, determinar el número de grados de libertad e identificar un conjunto de variables de diseño que conduzca a un procedimiento eficiente de cálculo (que minimice el número de ecuaciones que se deben resolver en forma simultánea).
- Dada la descripción de un proceso de unidades múltiples, determinar el número de grados de libertad, identificar un conjunto factible de variables de diseño y si hay ciclos en el diagrama de flujo, identificar variables razonables de la corriente de desgarre y planear el procedimiento de solución. Dibujar un diagrama modular secuencial de bloques para el proceso, insertando los bloques de convergencia necesarios.
- Elaborar una hoja de cálculo para realizar los cálculos de balances de materia y energía para procesos de unidades únicas y múltiples.

10.1 REPASO DEL ANÁLISIS DE GRADOS DE LIBERTAD

Según la definición de la sección 4.3d, los *grados de libertad* de un sistema, n_{df} , son el número de variables del sistema cuyos valores deben especificarse para poder calcular las variables restantes. Si un sistema está descrito por n_e ecuaciones independientes en n_v variables, entonces $n_{df} = n_v - n_e$.

- Si $n_{df} = 0$ (p. ej., si hay tres ecuaciones independientes con tres incógnitas), entonces es posible calcular las variables desconocidas del sistema en principio.
- Si $n_{df} > 0$ (p. ej., si se tienen tres ecuaciones con cinco incógnitas, de modo que $n_{df} = 2$), entonces es necesario especificar n_{df} variables como parte de la definición del sistema, y así será posible calcular las variables desconocidas restantes a partir de las ecuaciones del sistema. Las variables que se especifican de manera externa se denominan **variables de diseño**, y las que se calculan a partir de las ecuaciones del sistema se llaman **variables de estado**.

- Si $n_{df} < 0$, hay más ecuaciones que variables, y el proceso está *sobredefinido*: o escribió más ecuaciones de las necesarias (es decir, tres balances de materia para un sistema de dos componentes); o contó mal las variables, quizá porque no marcó el diagrama de flujo completo.

El resto de la presente sección ilustra el análisis de grados de libertad para sistemas cada vez más complejos: primero de una sola unidad de proceso no reactiva, después una sola unidad reactiva, y por último un sistema de varias unidades interconectadas.

10.1a La unidad única de proceso

El número de variables desconocidas para una sola unidad es la suma de las cantidades desconocidas de los componentes o velocidades de flujo de todas las corrientes de entrada y salida, más todas las temperaturas y presiones desconocidas de las corrientes, más las velocidades de transferencia de energía como calor y trabajo. Las ecuaciones disponibles para determinar estas variables desconocidas incluyen balances de materia para cada especie independiente, un balance de energía, relaciones de equilibrio químico y de fase, y relaciones adicionales especificadas entre las variables de proceso.

Consideremos primero un mezclador calentado donde una corriente de oxígeno y nitrógeno a 25°C se mezcla con otra de oxígeno puro a 40°C y la corriente combinada se calienta a 50°C.



El análisis de grados de libertad para este proceso simple sería el siguiente:

$$\begin{array}{rcl}
 & 6 \text{ variables } (n_1, \dots, n_5 \text{ y } Q) & \\
 - & 3 \text{ relaciones (2 balances de materia y 1 balance de energía)} & \\
 \hline
 = & 3 \text{ grados de libertad} &
 \end{array}$$

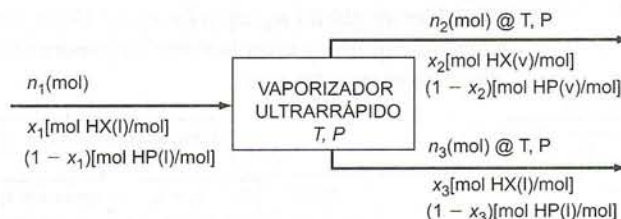
Así, se necesitarían tres especificaciones en el enunciado del problema, a partir de las cuales sería posible resolver las ecuaciones del sistema para despejar todas las incógnitas restantes. Bastaría con especificar los valores de tres de estas variables, lo mismo que dar los valores de dos de dichas variables y una relación entre las masas de las dos corrientes de alimentación. (Convénzase —elija valores para cualquiera de las tres variables y haga los cálculos mentalmente para las tres restantes a partir de las ecuaciones del sistema.)

El siguiente ejemplo ilustra el análisis de grados de libertad para un proceso que incluye equilibrios vapor-líquido entre corrientes efluentes del proceso.

EJEMPLO 10.1-1

Análisis de grados de libertad para un vaporizador ultrarrápido

Una mezcla líquida de *n*-hexano (HX) y *n*-heptano (HP) a alta presión se expone de manera abrupta a una presión más baja. Una porción de la mezcla se evapora, dando una mezcla de vapor rica en hexano (el más volátil de los dos componentes de la alimentación) y una mezcla líquida residual rica en heptano. Ambas corrientes de producto se encuentran en equilibrio a la temperatura T y la presión P ; sus composiciones están relacionadas por la ley de Raoult (sección 6.4b).



Las relaciones entre las variables del sistema son las siguientes:

$$n_1 = n_2 + n_3 \quad (\text{balance molar total}) \quad (1)$$

$$n_1 x_1 = n_2 x_2 + n_3 x_3 \quad (\text{balance de hexano}) \quad (2)$$

$$x_2 P = x_3 p_{\text{HX}}^*(T) \quad (3)$$

$$(1-x_2)P = (1-x_3)p_{\text{HP}}^*(T) \quad (4)$$

$$\log[p_{\text{HX}}^*(T)] = A_{\text{HX}} - B_{\text{HX}} / (T + C_{\text{HX}}) \quad (5)$$

$$\log[p_{\text{HP}}^*(T)] = A_{\text{HP}} - B_{\text{HP}} / (T + C_{\text{HP}}) \quad (6)$$

Haga un análisis de grados de libertad para este sistema y planee un procedimiento de solución con los siguientes conjuntos de variables de diseño:

1. n_1, x_1, T y x_3 .

2. n_2, x_2, n_3 y x_3 .

3. n_1, n_2, n_3 y T .

SOLUCIÓN

En estas seis ecuaciones hay diez variables — $n_1, n_2, n_3, x_1, x_2, x_3, T, P, p_{\text{HX}}^*, p_{\text{HP}}^*$ —. En consecuencia, el sistema tiene $10 - 6 = 4$ grados de libertad. Es preciso especificar cuatro de estas variables en el enunciado del problema, y con base en ello calcular las seis variables restantes a partir de las seis ecuaciones dadas. Observe que la dificultad de los cálculos depende esencialmente de cuáles son las cuatro variables especificadas (es decir, de aquellas que son las variables de diseño).

1. **Variables de diseño n_1, x_1, T y x_3 .** Si se especifican los valores de estas cuatro variables, se podría emplear el siguiente procedimiento directo para resolver las cuatro variables (de estado) restantes.

Especificar valores para n_1, x_1, T y x_3

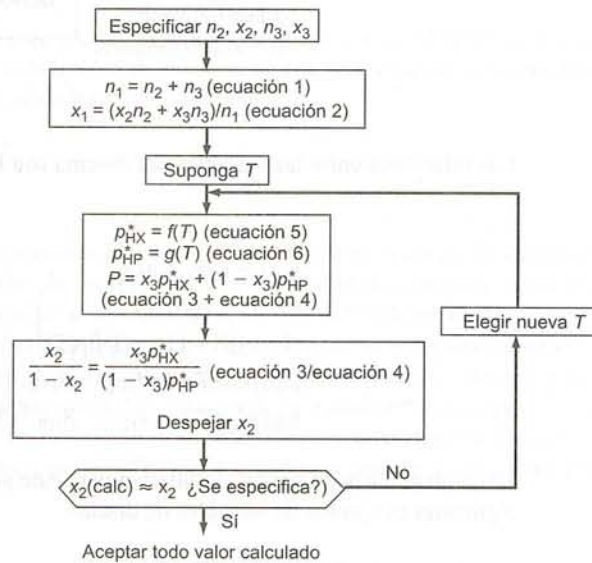
$$\begin{aligned} p_{\text{HX}}^* &= \dots \quad (\text{de la ecuación 5}) \\ p_{\text{HP}}^* &= \dots \quad (\text{de la ecuación 6}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P &= x_3 p_{\text{HX}}^* + (1-x_3)p_{\text{HP}}^* \quad (\text{ecuaciones 3 + 4}) \\ x_2 &= x_3 p_{\text{HX}}^* / P \quad (\text{ecuación 3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_2 + n_3 &= n_1 \quad (\text{ecuación 1}) \\ n_2 x_2 + n_3 x_3 &= n_1 x_1 \quad (\text{ecuación 2}) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} n_2 + n_3 &= n_1 \\ n_2 x_2 + n_3 x_3 &= n_1 x_1 \end{aligned}} \right\} \text{Despejar } n_2 \text{ y } n_3$$

Las primeras cuatro ecuaciones contienen una incógnita cada una y pueden resolverse de manera directa; las dos ecuaciones finales tienen dos incógnitas y son lineales, de modo que también pueden resolverse sin dificultad.

2. **Variables de diseño n_2 , x_2 , n_3 y x_3 .** Al elegir estas variables de diseño se requiere un procedimiento de prueba y error bastante largo para resolver las variables restantes. Un posible procedimiento se muestra aquí.



Se pueden emplear diversos métodos para el cálculo por prueba y error, como definir $F(T) = x_2(\text{calc}) - x_2$ (especificada) y emplear la herramienta *goalseek* de la hoja de cálculo y encontrar el valor de T para el cual $F(T) \approx 0$.

3. **Variables de diseño n_1 , n_2 , n_3 y T .** Algunas elecciones de variables de diseño conducen a contradicciones en las ecuaciones del sistema y por tanto no están permitidas. Por ejemplo, la elección de n_1 , n_2 y n_3 como variables de diseño está prohibida: una vez que se especifican dos variables cualesquiera de éstas, no puede asignarse un valor a la tercera en forma independiente, sino que debe estimarse mediante la ecuación 1.

AUTOEVALUACIÓN

1. Considere el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$x_1 + 2x_2 - x_3^2 = 0$$

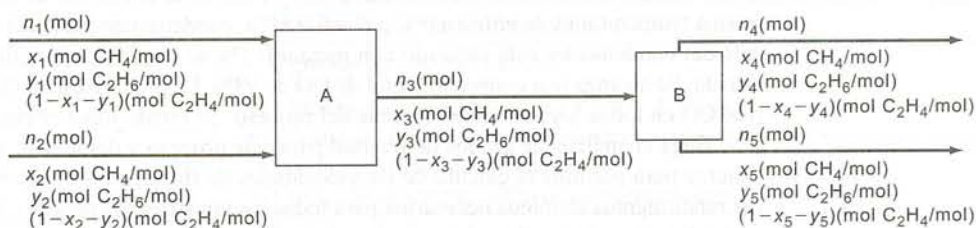
$$5x_1 - x_3^2 + 4 = 0$$

- ¿Cuántos grados de libertad posee este sistema?
 - ¿Qué elección de variables de diseño conduciría a un procedimiento más sencillo para despejar las variables de estado x_1 o x_3 ?
2. Una corriente líquida que contiene las especies A, B, C y D entra a un vaporizador (velocidades de flujo n_1, \dots, n_4 kg/s). Se vaporiza casi todo A, 25% de B y nada de D. C se distribuye entre los productos líquido y de vapor según una relación de equilibrio conocida. ¿Cuántos grados de libertad posee este proceso?
3. Considere las ecuaciones (i) $5x - 3y = 7$, (ii) $10x - 3y - 6z = 14$, y (iii) $y = 2z$.
- Intente resolver este sistema de ecuaciones para x , y y z y explique por qué es imposible hacerlo.
 - Pruebe que el conjunto de ecuaciones tiene un grado de libertad, elija una variable de diseño, especifique un valor para la misma y determine los valores correspondientes de las variables de estado.

10.1b Procesos de unidades múltiples

Un proceso que contiene dos o más unidades interconectadas tiene menos grados de libertad que la suma de grados de libertad de las unidades individuales sin conectar. Suponga, por ejemplo, que una co-

riente de salida de las dos primeras unidades es la corriente de alimentación a la segunda unidad y que no ocurren reacciones en ninguna unidad.



Hagamos primero el análisis de grados de libertad para la unidad A. Contamos nueve variables (tres por cada corriente que entra o sale de la unidad) y tres ecuaciones (balances de masa para metano, etano y etileno) para obtener seis grados de libertad. El mismo resultado se obtiene para la unidad B. En forma individual, por consiguiente, hay 12 grados de libertad *locales* —donde *local* significa que consideramos a cada unidad de manera aislada, sin conectar con las demás.

De hecho, las unidades *están* conectadas, de modo que contamos variables en exceso en el análisis anterior: de manera específica, las tres variables asociadas con la corriente de producto de la unidad A (n_3 , x_3 y y_3) son idénticas a las tres asociadas con la alimentación a la unidad B. El análisis procede como sigue:

$$\begin{array}{rcl} \text{variables del sistema} & = & 18 \text{ locales} - 3 \text{ en exceso} = 15 \\ \text{ecuaciones del sistema} & = & 3 \text{ balances para cada unidad} = 6 \\ \hline \text{grados de libertad} & = & 9 \end{array}$$

Por consiguiente, deben especificarse los valores de nueve variables de las corrientes del sistema para este último, y en este punto usar los balances para determinar las seis variables restantes.

En general, el número de grados de libertad de un sistema de unidades enlazadas es igual al número de grados de libertad de las unidades individuales —es decir, los grados de libertad locales totales— menos el número de *lazos* (variables comunes a dos o más unidades, y que por tanto se contaron en exceso), menos el número de cualquier relación adicional que no se contó en los análisis de las unidades individuales.

El procedimiento para llevar a cabo un análisis de grados de libertad en un proceso de unidades múltiples, puede resumirse como sigue:

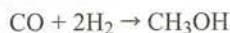
1. **Dibujar y marcar en su totalidad el diagrama de flujo.**
2. **Determinar los grados de libertad locales de cada unidad de proceso, el punto de mezcla y el punto de división de corrientes en el proceso.** Los grados de libertad locales son iguales al número de variables desconocidas que participan en las ecuaciones de la unidad, menos el número de relaciones independientes entre estas variables. Las relaciones pueden incluir balances de materia, un balance de energía, relaciones de equilibrio y especificaciones de conversiones, rendimientos, selectividades y proporciones de masa o molares. Sin embargo, si una relación incluye cualquier variable correspondiente a unidades distintas de la unidad en cuestión, debe contarla en el paso 3 en lugar de aquí.
3. **Determinar los grados de libertad del proceso total.** Esta cantidad es igual a la suma de los grados de libertad locales menos el número de relaciones independientes entre las variables de proceso que no se contaron en el paso 2 (como las conversiones totales de reactivos o porcentajes de recuperación), menos el número de lazos (variables contadas en exceso) entre las unidades.

Si el número de grados de libertad determinado así, es igual a cero, es posible determinar todas las variables desconocidas. Si n_{df} es mayor de cero, será necesario especificar n_{df} valores de variables como variables de diseño para poder calcular las variables de estado restantes. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento.

EJEMPLO 10.1-2

Análisis de grados de libertad para un proceso de unidades múltiples

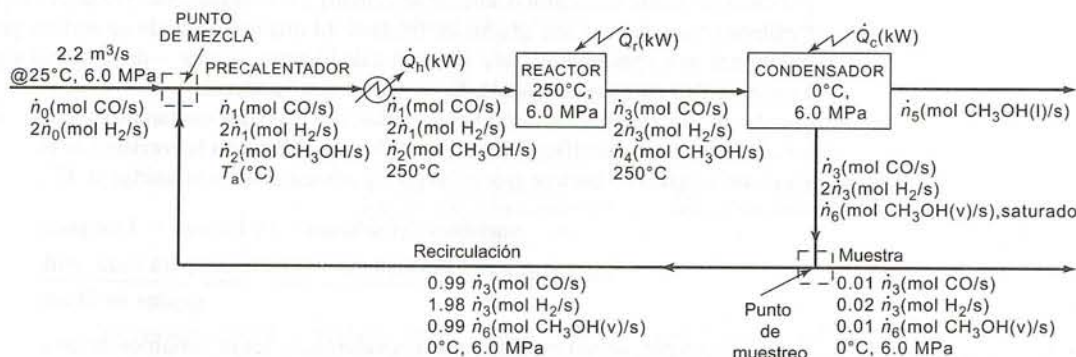
El metanol puede producirse a partir de monóxido de carbono e hidrógeno por la reacción



La alimentación fresca, que contiene CO y H₂ en proporción estequiométrica, entra al proceso a velocidad de 2.2 m³/s, 25°C y 6.0 MPa, y se combina en forma adiabática con una corriente de recirculación. La corriente combinada se calienta a 250°C y se alimenta al reactor. El efluente del reactor emerge a la misma temperatura y se enfría a 0°C a $P = 6.0$ MPa, condensando parte del metanol producido. El gas que sale del condensador está saturado con metanol: 1% se emplea para vigilar el proceso y el resto se recircula. Se alcanza una conversión total de CO de 98%. La proporción de H₂ respecto al CO es 2 mol H₂/1 mol CO en todos los puntos del sistema del proceso. Se puede suponer comportamiento ideal del gas.

Haga el análisis de grados de libertad para este proceso y demuestre que la información dada es suficiente para permitir el cálculo de las velocidades de flujo de los componentes de todas las corrientes, los rendimientos térmicos necesarios para todas las unidades del proceso, y la temperatura de la corriente de alimentación combinada para el precalentador del reactor.

SOLUCIÓN



Al marcar el diagrama de flujo, aprovechamos la circunstancia de que CO y H₂ permanecen en proporción estequiométrica durante todo el proceso, lo cual reduce el número de variables desconocidas que deben definirse: si la velocidad del flujo del CO es \dot{n}_i , la velocidad del flujo del H₂ debe ser $2\dot{n}_i$. Sin embargo, esto también significa que no se pueden escribir balances independientes para estas dos especies. Por tanto, no debemos dar margen para más de *dos* balances de materia independientes para cada unidad de proceso al hacer el análisis de grados de libertad, en vez de los tres que por lo general se admitirían cuando participan tres especies en el proceso.

Punto de mezcla

6 variables ($\dot{n}_0, \dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_6, T_a$)

– 4 relaciones (2 balances de materia, 1 de energía y una ecuación de estado de gases ideales para la alimentación fresca)

= 2 grados de libertad locales

Precalentador

4 variables ($\dot{n}_1, \dot{n}_2, T_a, \dot{Q}_h$)

– 1 relación (el balance de energía. No podemos contar los balances de materia, pues al marcar las velocidades de flujo de salida lo mismo que las de entrada, usamos de manera implícita los dos balances de materia permitidos)

= 3 grados de libertad locales

Reactor

5 variables ($\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{Q}_r$)

– 3 relaciones (2 balances de especies moleculares, 1 balance de energía)
+ 1 reacción química

= 3 grados de libertad locales

Condensador

5 variables ($\dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, \dot{n}_6, \dot{Q}_c$)

– 3 relaciones [1 balance de materia (¿comprende por qué?),
1 balance de energía, condición de saturación en la salida]

= 2 grados de libertad locales

Punto de purga2 variables (\dot{n}_3 , \dot{n}_6)

- 0 relaciones (al marcar el diagrama incluimos todos los balances permitidos. Si no entiende esto, intente escribir un balance, digamos, para el hidrógeno y observe el resultado.)

= 2 grados de libertad locales

Proceso12 grados de libertad locales ($2 + 3 + 3 + 2 + 2$)

- 11 lazos (\dot{n}_1 , \dot{n}_2 y \dot{n}_6 se contaron tres veces cada una, \dot{n}_3 cuatro veces, y \dot{n}_4 y T_a dos veces cada una)

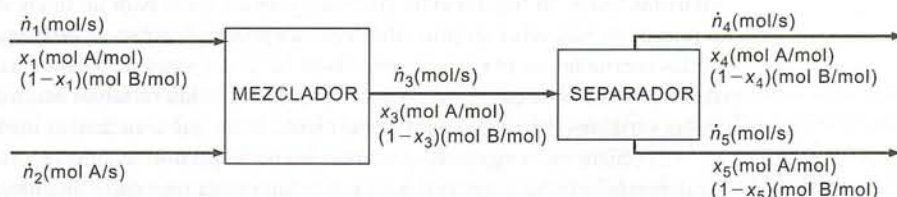
- 1 relación adicional (98% de conversión total)

= 0 grados de libertad

Por tanto, el proceso se especificó por completo.

La solución de las ecuaciones del sistema para todas las variables desconocidas es directa. Al aplicar la ecuación de estado de los gases ideales a la corriente de alimentación fresca se obtiene \dot{n}_0 . La conversión total de CO especificada da \dot{n}_3 a partir de la ecuación $0.01 \dot{n}_3 = (1 - 0.98) \dot{n}_0$. La ley de Raoult en la salida del condensador combinada con el valor calculado para \dot{n}_3 da \dot{n}_6 , y el balance total de carbono da \dot{n}_5 . Los balances para CO y CH_3OH en el punto de mezcla dan \dot{n}_1 y \dot{n}_2 , y un balance de energía para el mismo subsistema da T_a . Entonces, el balance de energía para el precalentador da \dot{Q}_h . El balance de metanol para el condensador da \dot{n}_4 , y entonces los balances de energía para el reactor y el condensador dan \dot{Q}_r y \dot{Q}_c , respectivamente.

AUTOEVALUACIÓN Considere el siguiente diagrama de flujo para un proceso no reactivo de mezcla y separación.



1. ¿Cuántos grados de libertad locales posee cada unidad de proceso?
2. ¿Cuántos grados de libertad locales posee todo el sistema de proceso?

10.1c Solución de ecuaciones algebraicas

Una vez especificados los valores de sus variables de diseño, enfrentará la tarea de resolver las ecuaciones del sistema para las variables de estado. En procesos muy simples, las técnicas manuales presentadas en capítulos anteriores son aplicables y deben emplearse.

Por desgracia, los procesos químicos rara vez son tan simples. Por ejemplo, la mayoría de los problemas descritos en este libro podrían reducirse a la solución de ecuaciones algebraicas lineales.

$$\left. \begin{aligned} 0.21n_{\text{aire}} &= 2015 && \text{Despejar } n_{\text{aire}} \\ n_1 + n_2 &= 100 \\ 0.96n_1 + 0.05n_2 &= 50 \end{aligned} \right\} \text{Despejar } n_1 \text{ y } n_2$$

Sin embargo, no en todos los casos. Al hablar de las ecuaciones de estado, encontró ecuaciones no lineales, por ejemplo:

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^4} + \frac{E}{\hat{V}^5} \quad \text{Dadas } P \text{ y } T, \text{ despejar } \hat{V}$$

y al estudiar el equilibrio vapor-líquido

$$\log_{10} p^* = A + B / (C + T) \quad \text{Dada } T, \text{ despejar } p^*$$

y al aplicar la primera ley de la termodinámica

$$\Delta \dot{H} = a(T - 25) + b(T^2 - 25^2) + c(T^3 - 25^3) \quad \text{Dada } \Delta \dot{H}, \text{ despejar } T$$

Resolver conjuntos de ecuaciones lineales es tedioso, pero directo. Resolver ecuaciones no lineales, por otra parte, puede o no ser sencillo. Para hacerlo, en todos, excepto en los casos más simples, es necesario aplicar un procedimiento de prueba y error, y por lo general no hay garantía de encontrar una solución ni de que la solución que encontró sea la única posible ni tampoco de que exista ésta.

A continuación damos algunas sugerencias para resolver n ecuaciones algebraicas con n incógnitas.

- Resuelva las ecuaciones lineales con $n \leq 3$ o una ecuación no lineal simple (por ejemplo, $y^2 - 2y - 3 = 0$, $e^{-x} = 0.2$ o $\sin \theta = 0.5$), a mano, usando los métodos de álgebra aprendidos en secundaria.
- Para una sola ecuación no lineal compleja de la forma $f(x) = 0$, utilice una hoja de cálculo o un programa para resolver ecuaciones. Si emplea la hoja de cálculo, coloque un valor estimado de x en una celda y la fórmula $f(x)$ en una segunda celda, luego use la herramienta *goalseek* para fijar el valor de la segunda celda igual a cero haciendo variar el valor de la primera celda. El valor final de la primera celda es la solución deseada.
- Para ecuaciones lineales con $n > 3$, o ecuaciones no lineales con $n \geq 2$, aplique un programa para resolver ecuaciones.

10.2 SIMULACIÓN MODULAR SECUENCIAL

Como señalamos a principios del capítulo, hay dos métodos generales para la solución automatizada de las ecuaciones de balance de un sistema de proceso: el **método modular secuencial** y el **método basado en ecuaciones**. Esta sección describe el primero de ellos. Se escriben y resuelven las ecuaciones de balance (y cualquier otra ecuación que surja de consideraciones físicas o especificaciones de proceso) para cada unidad. Si no hay corrientes de recirculación, el cálculo pasa de una unidad a la siguiente hasta cubrir las todas. Si hay un **ciclo** (término convencional para un bucle de recirculación en el diagrama de proceso) se requerirá un procedimiento de prueba y error: se asumen valores para una o más variables de las corrientes en el ciclo; se resuelven las ecuaciones de balance para las unidades del ciclo, una unidad a la vez, hasta que se recalculan los valores de las variables asumidas; se asumen nuevos valores para las variables, y se repite el procedimiento hasta que concuerdan los valores asumidos y los calculados.

El objeto de la siguiente presentación no es permitirle simular procesos complejos —la descripción es demasiado breve y general para eso— sino nada más darle una idea de la estructura de los programas de simulación de proceso, de los cálculos necesarios, y de lo que pueden hacer tales programas.

10.2a Elementos de una simulación modular

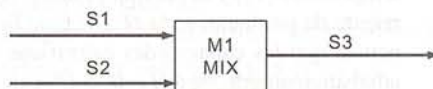
El primer paso para establecer un proceso para el método modular secuencial es reconstruir el diagrama de flujo en términos de **bloques** o **módulos** (unidades de proceso u operaciones) y las corrientes que los conectan. Los siguientes son diversos tipos de bloques y de nombres que se les podrían dar:

MIX	Mezclar varias corrientes de entrada de manera adiabática para formar una corriente de producto.
SPLIT	Separar una corriente de entrada en dos o más corrientes de producto de las mismas composición y temperatura.
COMPRESS	Elevar la presión de un gas en una cantidad específica.
PUMP	Aumentar la presión de un líquido en una cantidad específica.
FLASH	Convertir (ultrarrápido) una corriente de líquido a cierta presión en corrientes de líquido y vapor en equilibrio a una presión menor.
DISTILL	Simular los procesos de separación: destilación, extracción, cristalización y absorción.
EXTRACT	
CRYSTAL	
ABSORB	
REACT	Simular un reactor químico.

Otro bloque adicional —el de convergencia— tiene la función que se describe más adelante.

El programa de simulación contiene un subprograma integrado que corresponde a cada tipo de bloque. Para simular un proceso usaría el programa de simulación para construir el diagrama de flujo y después escribir los valores de las variables conocidas de los bloques y las corrientes en formas suministradas por el programa. Al correr la simulación en forma subsecuente, una serie de llamadas a las subrutinas de bloque llevarían a la solución de las ecuaciones de balance de materia y energía del proceso.

Por ejemplo, suponga que dos corrientes marcadas S1 y S2 se mezclan de manera adiabática para formar una tercera corriente, S3. Podría usarse un bloque de MIX para simular esta operación. (El siguiente ejemplo muestra la posible apariencia del subprograma para este bloque.)



El paso del programa que realizaría los balances de materia y energía para esta unidad se iniciaría mediante una declaración equivalente a la declaración del programa.

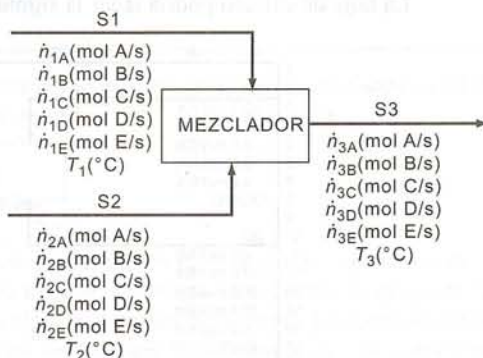
CALL MIX(M1, S1, S2, S3)

M1 es un marcador que identifica a la unidad que tiene a las corrientes S1 y S2 como entradas y a la S3 como salida. En el subprograma, S1, S2 y S3 corresponderían a arreglos, cuyos elementos contienen suficiente información para especificar la velocidad de flujo, composición y temperatura de cada corriente. Antes de esta declaración en el programa, se habrían especificado o determinado los valores de los elementos de los arreglos S1 y S2 como salidas de otros bloques. El subprograma calcularía las velocidades de flujo de los componentes de la corriente S3 resolviendo las ecuaciones de balance de materia y (si fuera necesario) la temperatura de la corriente resolviendo la ecuación de balance de energía ($\Delta H = 0$).

EJEMPLO 10.2-1

Estructura de una rutina de bloques de mezcla

Dos corrientes se mezclan adiabáticamente. Cada corriente puede contener cualquiera de cinco componentes (A, B, C, D y E). No hay cambios de fase. Las capacidades caloríficas de todos los componentes pueden aproximarse como constantes, y el calor de mezcla puede despreciarse. Se escribirá un programa de computadora para calcular las velocidades de flujo molar de los componentes y la temperatura de la corriente de producto a partir de valores especificados de estas cantidades para las corrientes de alimentación.



1. Escriba ecuaciones para las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la temperatura.
2. Elabore una hoja de cálculo para determinar las variables de la corriente de producto a partir de los valores dados de las variables de la corriente de alimentación.
3. Escriba una subrutina Fortran que realice los mismos cálculos.

SOLUCIÓN

1. El análisis de grados de libertad de esta unidad revela que hay 18 variables (seis para cada corriente) y seis ecuaciones (cinco balances de materia y uno de energía), para un total de 12 grados de libertad. Las variables de diseño son las 12 variables de la corriente de alimentación, y las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la temperatura quedan como variables de estado.

Las ecuaciones de balance de materia son triviales:

$$\dot{n}_{3A} = \dot{n}_{1A} + \dot{n}_{2A} \quad (1)$$

$$\dot{n}_{3B} = \dot{n}_{1B} + \dot{n}_{2B} \quad (2)$$

$$\dot{n}_{3C} = \dot{n}_{1C} + \dot{n}_{2C} \quad (3)$$

$$\dot{n}_{3D} = \dot{n}_{1D} + \dot{n}_{2D} \quad (4)$$

$$\dot{n}_{3E} = \dot{n}_{1E} + \dot{n}_{2E} \quad (5)$$

Elegiremos como estado de referencia para cada componente la fase del sistema (líquido o gas), la temperatura (T_1) y la presión (1 atm). La entalpía específica, digamos del componente A en la corriente de producto, sería $\hat{H}_{3A} = C_{pA}(T_3 - T_1)$. (Recuerde que no hay cambios de fase y que suponemos que las capacidades caloríficas son constantes.) El balance de energía para este sistema adiabático abierto es $\Delta\dot{H} = 0$, o

$$\begin{aligned} \Delta\dot{H} &= \sum \dot{n}_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}} \\ &= [\dot{n}_{A3}C_{pA} + \dot{n}_{B3}C_{pB} + \dots + \dot{n}_{E3}C_{pE}](T_3 - T_1) \\ &\quad - [\dot{n}_{A2}C_{pA} + \dot{n}_{B2}C_{pB} + \dots + \dot{n}_{E2}C_{pE}](T_2 - T_1) = 0 \end{aligned}$$

(Todas las entalpías de los componentes de la corriente 1 son cero.) Despejando T_3 de esta ecuación se obtiene

$$T_3 = T_1 + \frac{\dot{n}_{A2}C_{pA} + \dot{n}_{B2}C_{pB} + \dot{n}_{C2}C_{pC} + \dot{n}_{D2}C_{pD} + \dot{n}_{E2}C_{pE}}{\dot{n}_{A3}C_{pA} + \dot{n}_{B3}C_{pB} + \dot{n}_{C3}C_{pC} + \dot{n}_{D3}C_{pD} + \dot{n}_{E3}C_{pE}}(T_2 - T_1) \quad (6)$$

las ecuaciones 1 a 6 pueden resolverse en secuencia para determinar las variables de la corriente de producto.

- Es fácil construir un programa de hoja de cálculo que resuelva las seis ecuaciones del sistema. Con un poco más de esfuerzo podrá integrar un diagrama de flujo en la hoja de cálculo, de manera que las variables de la corriente de producto se actualicen en forma automática si se cambia cualquiera de las variables de la corriente de entrada. En el ejemplo a continuación se emplean las siguientes capacidades caloríficas:

Especies	A	B	C	D	E
$C_p[\text{J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})]$	77.3	135.0	159.1	173.2	188.7

La hoja de cálculo podría tener la siguiente apariencia:¹

	A	B	C	D	E	F	G	H												
1																				
2	S1																			
3	23.5 mol A/s																			
4	16.2 mol B/s																			
5	8.5 mol C/s																			
6	5.6 mol D/s																			
7	2.2 mol E/s																			
8	135.0 °C																			
9																				
10	S2																			
11	0.0 mol A/s																			
12	57.0 mol B/s																			
13	29.0 mol C/s																			
14	15.6 mol D/s																			
15	0.0 mol E/s																			
16	23.0 °C																			
17																				
18																				
19	<table><tr><th>Especies</th><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th>D</th><th>E</th></tr><tr><td>Cp</td><td>77.3</td><td>135.0</td><td>159.1</td><td>173.2</td><td>188.7</td></tr></table>								Especies	A	B	C	D	E	Cp	77.3	135.0	159.1	173.2	188.7
Especies	A	B	C	D	E															
Cp	77.3	135.0	159.1	173.2	188.7															
20																				

El diagrama de flujo muestra un conjunto de variables de entrada especificadas para las corrientes S1 y S2 y las variables para la corriente de producto calculadas a partir de las ecuaciones 1 a 6. La fórmula de la ecuación 1 para \dot{n}_{A3} ($= \dot{n}_{A1} + \dot{n}_{A2}$) se escribiría en la Celda G7 como sigue:

$$= A3 + A11$$

¹La hoja de cálculo se creó con Microsoft Excel®. Se escribieron primero los valores y fórmulas, y luego se usaron las herramientas para dibujar líneas y rectángulos, con objeto de crear el diagrama de flujo. Para mayor claridad, no aparecen la mayoría de las líneas de rejilla.

indicando que el valor de la Celda G7 se obtendría como la suma de los valores de las celdas A3 y A11. Si se modificara el valor de cualquiera de estas celdas en la hoja de cálculo, el valor de G7 cambiaría en consecuencia. De manera similar, la fórmula de la ecuación 6 para T_3 se escribiría en la Celda G12 como

$$= A8 + (A11*C19 + A12*D19 + A13*E19 + A14*F19 + A15*G19)*(A16-A8)/(G7*C19 + G8*D19 + G9*E19 + G10*F19 + G11*G19)$$

(Verifiquelo.) Al variar T_1 (en la Celda A8) o T_2 (en la Celda A16) en la hoja de cálculo, el nuevo valor de T_3 aparecería en la Celda G12.

3. La siguiente es una subrutina Fortran que realiza los mismos cálculos:

```

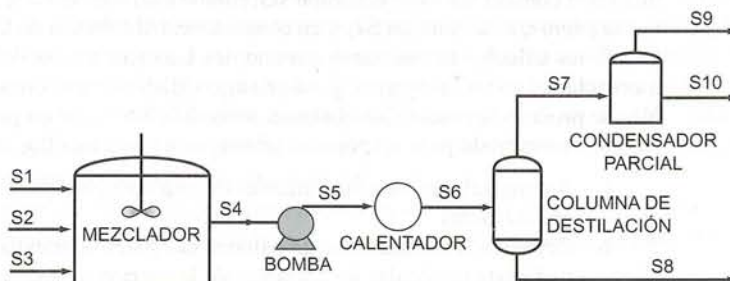
SUBROUTINE MIX (M, S1, S2, S3)
C**** M ES UN MARCADOR UNITARIO
C**** LOS ARREGLOS S1 Y S2 SON ENTRADAS Y S3 ES SALIDA
      DIMENSION S1(6), S2(6), S3(6)
      COMMON CP (5)
C**** RESOLVER BALANCES DE MATERIA
      DO 100J = 1, 5
        S3(J) = S1(J) + S2(J)
C**** IF T1 = T2, SET T3 = T1 AND RETURN
        T1 = S1(6)
        T2 = S2(6)
        IF (T1.EQ.T2) GO TO 200
C**** EVALUAR LAS SUMAS DE LOS BALANCES DE ENERGÍA
        SUM2 = 0.0
        SUM3 = 0.0
        DO 150J = 1, 5
          SUM2 = SUM2 + S2(J)*CP(J)
150    SUM3 = SUM3 + S3(J)*CP(J)
C**** DESPEJAR T3 DEL BALANCE DE ENERGÍA
        T3 = T1 + SUM2*(T2-T1)/SUM3
        S3(6) = T3
        RETURN
200    S3(6) = T1
      RETURN
      END
  
```

El siguiente ejemplo ilustra cómo estructurar la simulación secuencial de un proceso modular usando bloques de los tipos recién descritos.

EJEMPLO 10.2-2

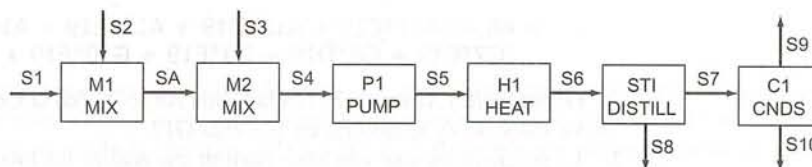
Simulación de un proceso acíclico

El diagrama de flujo que aparece aquí ilustra un proceso de separación de unidades múltiples. Tres corrientes líquidas se mezclan de manera adiabática; la corriente de producto se bombea a través de un calentador a una columna de destilación, y parte del producto del domo se condensa para obtener productos en líquido y vapor. Empleando los bloques MIX (mezcla de dos corrientes para formar una tercera), PUMP, HEAT, DISTILL y CNDS, construya un diagrama de bloques para simular este proceso.



SOLUCIÓN

Como en el proceso se mezclan tres corrientes pero la rutina MIX sólo puede manejar dos corrientes de alimentación, es necesario utilizar este bloque dos veces. En otros aspectos, el diagrama de bloques tendrá la misma apariencia que el diagrama de flujo del proceso:



En el programa principal de simulación se incluiría una serie de afirmaciones parecidas a las siguientes (el primer argumento de cada afirmación de llamada es el identificador de la unidad):

```

CALL MIX (M1, S1, S2, SA)
CALL MIX (M2, S3, SA, S4)
CALL PUMP (P1, S4, S5, parámetros)
CALL HEAT (H1, S5, S6, parámetros)
CALL DISTILL (ST1, S6, S7, S8, parámetros)
CALL CNDS (C1, S7, S9, S10, parámetros)
  
```

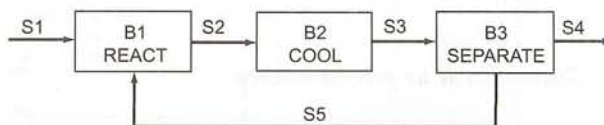
El cálculo de PUMP ocasionaría que la presión de la corriente del líquido se elevara en una cantidad específica; la rutina también podría calcular el trabajo de flecha necesario para esta operación, e inclusive podría especificar el tipo y tamaño de bomba necesaria para el trabajo. La rutina HEAT calcularía la alimentación de calor necesaria para lograr el cambio requerido de temperatura y también realizar cálculos para el diseño del intercambiador de calor.

La subrutina DISTILL resolvería ecuaciones de balances de materia y energía para determinar las velocidades de flujo y composiciones de ambas corrientes de producto y el requerimiento de calor para la columna de destilación. Dependiendo del nivel de sofisticación del programa de simulación, la subrutina podría incluso determinar los detalles del diseño de la columna para la separación dada.

La subrutina CNDS procedería de manera similar para los cálculos del condensador —primero resolvería balances de materia y energía para determinar las velocidades de flujo desconocidas y rendimiento térmico, y luego quizá haría cálculos de diseño.

10.2b Sistemas cíclicos y el bloque de convergencia

Suponga que el diagrama de bloques de un proceso tiene la siguiente apariencia:



Además, suponga que conoce los valores de las variables asociadas con la corriente S1 y desea calcular las variables de las corrientes restantes.

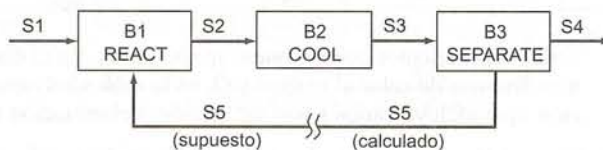
No puede aplicarse el procedimiento descrito en la sección anterior, pues no hay manera de iniciar los cálculos. Para resolver las ecuaciones del bloque B1 debe conocer los valores de las variables S1 y S5, pero es imposible conocer S5 hasta encontrar B3, para lo cual requiere S3, y por tanto la solución de B2, la cual a su vez requiere que se conozca S2, y en consecuencia la solución de B1, y estará de nuevo donde comenzó.

Si los cálculos se realizaran a mano, los balances totales del sistema y el subsistema darían al final n ecuaciones con n incógnitas, y, en principio, dichas ecuaciones podrían resolverse para todas las variables de proceso deseadas. No obstante, sería difícil escribir un programa modular secuencial para instrumentar este método para un proceso arbitrario. En vez de ello, se emplea el siguiente método iterativo.

1. Asuma valores para las variables de una corriente dentro del ciclo (esto se conoce como *desgarrrar el ciclo*).
2. Resuelva las ecuaciones de balance del sistema, trabajando en torno al ciclo de unidad en unidad hasta recalculer las variables de la corriente de desgarre.

3. Si las variables de la corriente de desgarre asumidas y calculadas concuerdan dentro de una tolerancia específica, la solución está completa; si no lo hacen, use nuevos valores o alguna combinación de valores nuevos y viejos para iniciar otra vuelta del ciclo. Haga iteraciones de este modo hasta lograr la convergencia.

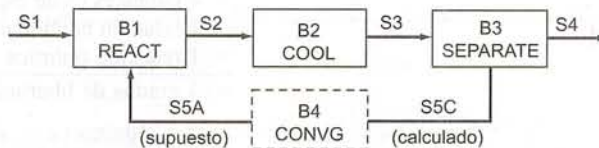
Suponga, por ejemplo, que en el proceso antes descrito elegimos S5 como corriente de desgarre. El diagrama de flujo podría ser como sigue:



El cálculo se iniciaría con una suposición de valores para las variables asociadas con la corriente S5. Entonces, las ecuaciones de los bloques B1, B2 y B3 se podrían resolver en secuencia. La solución de B3 daría los valores calculados de las variables para la corriente S5. Los nuevos valores variables asumidos para las variables se determinarían por alguno de los métodos que se describen a continuación, y el procedimiento se repetiría hasta que los valores asumidos y calculados para las variables S5 concordaran dentro de una tolerancia específica.

La aplicación de este procedimiento a una sola variable de corriente de desgarre equivale a resolver una ecuación de la forma $x = f(x)$, donde $f(x)$ es la “función” que genera un nuevo valor de la variable de la corriente de desgarre x al trabajar en torno al ciclo. Las técnicas que se describen en el Apéndice A2 —sustitución sucesiva y algoritmo de Wegstein— pueden utilizarse para hacer estos cálculos.

La mayoría de los programas de simulación tienen un bloque llamado **bloque de convergencia**, que lleva a cabo estos cálculos empleando el algoritmo de Wegstein. La corriente de salida de este bloque contiene el conjunto asumido de variables de la corriente de desgarre y la corriente de entrada contiene los valores calculados al trabajar en torno al ciclo. El diagrama de bloques de la simulación para el proceso simulado tendría la siguiente apariencia:



Por convención, se indica el bloque de convergencia mediante líneas punteadas, pues no corresponde a la operación física en el proceso.

EJEMPLO 10.2-3

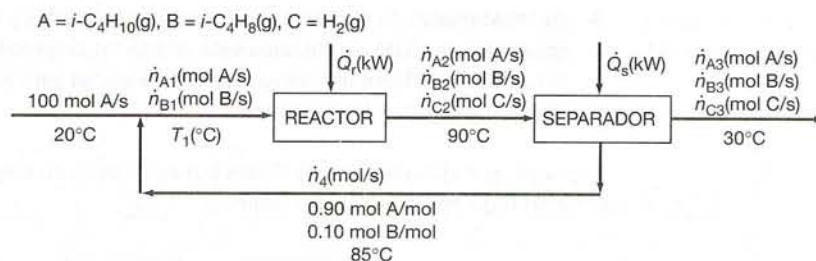
Simulación de un proceso cíclico

La deshidrogenación en fase gaseosa del isobutano a isobuteno



se lleva a cabo en un reactor continuo. Una corriente de isobutano puro (la alimentación fresca al proceso) se mezcla en forma adiabática con una corriente de recirculación que contiene 90 mol% de isobutano y el balance de isobuteno, y la corriente combinada pasa a un reactor catalítico. El efluente de este proceso atraviesa un proceso de separación de etapas múltiples: una corriente de producto que contiene todo el hidrógeno y 1% del isobutano que sale del reactor, además de algo de isobuteno, se envía a otra parte de la planta para procesamiento adicional, y la otra corriente de producto se recicla al reactor. La conversión en un paso de isobutano en el reactor es 35%.

El diagrama de flujo con una alimentación fresca de 100 mol de isobutano se muestra a continuación. Por simplicidad se usará el símbolo A para denotar al isobutano, B para el isobuteno, y C para el hidrógeno.



Todas las corrientes que se muestran son gases. En el diagrama de flujo, \dot{Q}_r es la velocidad necesaria de transferencia de calor al reactor y \dot{Q}_s es la velocidad neta de transferencia de calor al proceso de separación (que incluye varios pasos de adición y eliminación de calor).

- Haga el análisis de grados de libertad para el proceso.
- Elija una variable de corriente de desgarre y transforme el siguiente diagrama de flujo en un diagrama de bloques para una simulación secuencial modular, empleando los bloques MIX, REACT, SEP y un bloque de convergencia CONVG.
- Escriba un programa de hoja de cálculo para determinar las variables de proceso marcadas en el diagrama.

SOLUCIÓN

- El proceso comprende tres “unidades”: el reactor, la separación y el punto de mezcla, que en el proceso puede ser un tanque con agitación o una simple “T” en la línea de alimentación. Primero calcularemos los grados de libertad locales asociados a cada unidad, y después los grados netos de libertad para el proceso.

Punto de mezcla 4 incógnitas ($\dot{n}_{A1}, \dot{n}_{B1}, \dot{n}_4, T_1$)
 – 3 balances (2 balances de materia, 1 balance de energía)
 = 1 grado de libertad local

Reactor (Cuenta los balances de materia de las especies moleculares)
 7 incógnitas ($\dot{n}_{A1}, \dot{n}_{B1}, \dot{n}_{A2}, \dot{n}_{B2}, \dot{n}_{C2}, T_1, \dot{Q}_r$)
 – 4 balances (3 de especies moleculares, 1 de energía)
 – 1 relación adicional (35% de conversión en un paso)
 + 1 reacción química
 = 3 grados de libertad locales

Separador 8 incógnitas ($\dot{n}_{A2}, \dot{n}_{B2}, \dot{n}_{C2}, \dot{n}_{A3}, \dot{n}_{B3}, \dot{n}_{C3}, \dot{n}_4, \dot{Q}_s$)
 – 4 balances (3 de materia, 1 de energía)
 – 1 relación adicional (división del isobutano)
 = 3 grados de libertad locales

(Empleamos la información de que la recirculación no contiene hidrógeno y no marcamos la variable n_{C4} en el diagrama de flujo, así que no deberíamos contar este hecho como segunda relación adicional.)

Proceso total 7 grados de libertad local (1 + 3 + 3)
 – 7 lazos ($\dot{n}_{A1}, \dot{n}_{B1}, \dot{n}_{A2}, \dot{n}_{B2}, \dot{n}_{C2}, \dot{n}_4$ y T_1 se contaron 2 veces cada uno)
 = 0 grados netos de libertad

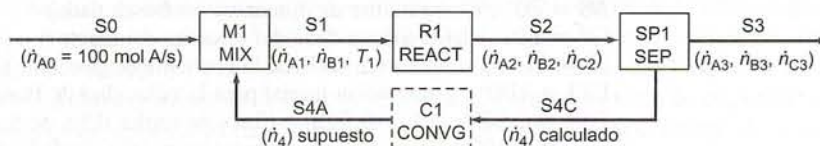
En principio, es posible resolver el problema para todas las variables marcadas.

- Antes de planear la estrategia de solución, observemos el diagrama de flujo y confirmemos que no podemos proceder de unidad en unidad sin el método de prueba y error.

La unidad de mezcla tiene un grado de libertad local y tres incógnitas. Es imposible despegar \dot{n}_{A1} y \dot{n}_{B1} hasta conocer \dot{n}_4 . Para determinar esta variable, debemos resolver las ecuaciones de balance del proceso de separación, pero no podemos hacerlo a menos que conozcamos \dot{n}_{A2} , \dot{n}_{B2} y \dot{n}_{C2} . Para calcular estas variables tenemos que resolver las ecuaciones del reactor. Por desgracia tampoco podemos resolverlas, pues primero es necesario conocer \dot{n}_{A1} y \dot{n}_{A2} , para lo cual es preciso resolver las ecuaciones del mezclador, y estamos de nuevo donde comenzamos.

La solución es desgarrar el ciclo. Podemos desgarrarlo en tres sitios distintos: entre el punto de mezcla y el reactor, entre el reactor y el proceso de separación, o entre el proceso de separación y el punto de mezcla. La primera elección implica la determinación por prueba y error de dos variables, la segunda de tres de ellas, y la tercera de sólo una (\dot{n}_4). Entre menos variables hay que determinar por prueba y error, mayores son las probabilidades de éxito. Por tanto, elegimos la corriente de recirculación como la de desgarrar.

El diagrama de bloques para la simulación se ve como sigue:

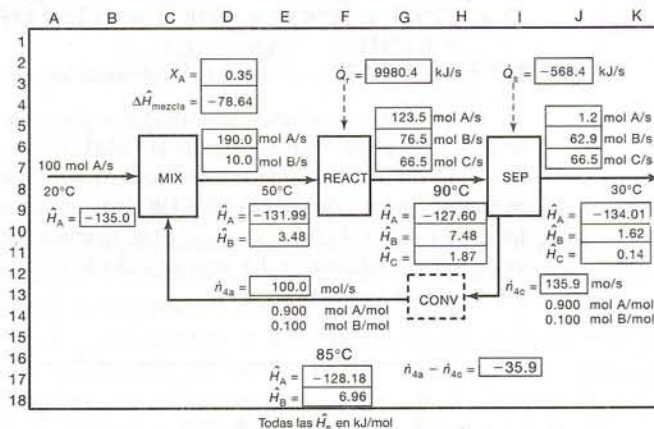


El programa tomaría como alimentación un valor supuesto para la variable de la corriente de desgarre \dot{n}_4 (corriente S4A) y podría contener la siguiente secuencia de declaraciones:

```
CALL MIX(M1, S0, S4A, S1)
CALL REACT(R1, S1, S2, QR)
CALL SEP(SP1, S2, S3, S4R, QS)
CALL CONV(C1, S4R, S4A)
```

(La primera unidad llamada es siempre la que sigue a la corriente de desgarre.) Llamar a SEP daría lugar a recalculer \dot{n}_4 a partir de los balances de proceso de separación (corriente S4R). CONV compararía este valor con el supuesto al inicio. Si los dos valores concuerdan dentro de una tolerancia específica, el cálculo terminaría; de lo contrario, el nuevo valor se usaría para iniciar otro viaje en torno al ciclo. La naturaleza del proceso iterativo realizado por CONV se discute en mayor detalle en el Apéndice A.2.

- Se podrían derivar y resolver las ecuaciones para todas las variables de proceso desconocidas, de modo que la solución por prueba y error sería innecesaria. Sin embargo, con fines ilustrativos, plantearemos la hoja de cálculo de manera paralela al procedimiento de solución secuencial modular de la parte 2.



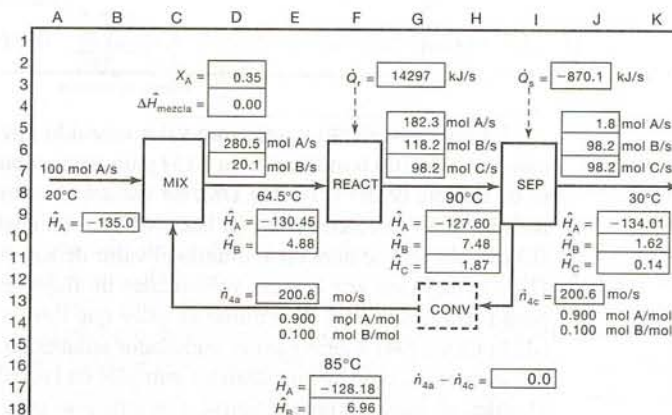
La hoja de cálculo muestra un valor asumido inicial para la velocidad de flujo de recirculación (\dot{n}_{4a}) de 100.0 mol/s (Celda E13) y un valor supuesto para la temperatura de salida del punto de mezcla de 50°C (Celda D8). Se variará el valor de \dot{n}_{4a} hasta que la velocidad de flujo de recirculación calculada (\dot{n}_{4c}) en la Celda J13 sea igual al valor supuesto, lo cual aún no ocurre. (El cálculo real se hará encontrando el valor de \dot{n}_{4a} que lleve el valor de $\dot{n}_{4a} - \dot{n}_{4c}$ de las celdas I17 a cero.) Una vez que las velocidades de flujo sean correctas, se variará la temperatura del punto de mezcla para determinar el valor que lleve a $\Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{salida} \hat{H}_{salida} - \sum \dot{n}_{entrada} \hat{H}_{entrada}$ (de la Celda D4) a cero para el mezclador adiabático.

A continuación se muestran las entradas en las celdas seleccionadas de la hoja de cálculo, en el orden en que podrían escribirse. Las entalpías específicas son para las especies gaseosas a las

temperaturas de las corrientes en relación con los elementos a 25°C, y los calores de formación de la tabla B.1 y las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2. Sus valores numéricos se dan en kJ/mol. Las otras celdas contienen marcadores para dar claridad (como $[\dot{H}_A =]$ en la Celda A9). Se utiliza la herramienta para dibujar las hojas de cálculo para hacer las líneas (denotando a las corrientes) y los recuadros (que representan los pasos del proceso).

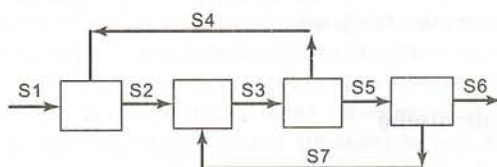
$$\begin{aligned}
 D3 &= 0.35 && \text{(fracción de conversión de A dada)} \\
 A7 &= 100 && \text{(base de cálculo)} \\
 A8 &= 20 && \text{(temperatura de alimentación fresca dada)} \\
 G8 &= 90 && \text{(temperatura dada del efluente del reactor)} \\
 J8 &= 30 && \text{(temperatura dada de la corriente de producto)} \\
 E13 &= 100 && \text{(suposición inicial para la velocidad de flujo de la corriente de recirculación)} \\
 E14 &= 0.900, J14 = 0.900 && \text{(fracción molar dada de A en la corriente de recirculación)} \\
 E15 &= 0.100, J15 = 0.100 && \text{(fracción molar calculada de B en la corriente de recirculación)} \\
 E16 &= 85 && \text{(temperatura dada de la corriente de recirculación)} \\
 D6 &= A7 + E13 \cdot E14 && \text{(un balance en el punto de mezcla)} \\
 D7 &= E13 \cdot E15 && \text{(balance de B en el punto de mezcla)} \\
 D8 &= 50 && \text{(suposición inicial para la temperatura de la corriente combinada. Variarla después hasta que } \Delta \hat{H}_{\text{mezclador}} = 0) \\
 G5 &= D6 \cdot (1 - D3) && \text{(A sin reaccionar)} \\
 G6 &= D7 + D6 \cdot D3 && \text{(balance de B para el reactor: salida = entrada + generación)} \\
 G7 &= D6 \cdot D3 && \text{(balance de C para el reactor: salidas = generación)} \\
 J5 &= 0.01 \cdot G5 && \text{(1\% de A en el efluente del reactor)} \\
 J13 &= (G5 - J5) / J14 && \text{(del balance de A en el separador)} \\
 J6 &= G6 - J13 \cdot H15 && \text{(balance de B en el separador)} \\
 J7 &= G7 && \text{(balance de C en el separador)} \\
 B9 &= -134.5 + 0.08946 \cdot (A8 - 25) + 30.13e-5 \cdot (A8^2 - 25^2) / 2 - 18.91e-8 \cdot (A8^3 - 25^3) / 3 + 49.87e-12 \cdot (A8^4 - 25^4) / 4 && \text{[} = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_A + \int C_{pA} dT, \text{ entalpia específica de A a 20°C en relación con los elementos a 25°C]} \\
 K9, K10, K11 &= && \text{entalpías específicas de A, B, y C a las temperaturas del proceso (vea la fórmula para B9)} \\
 D4 &= D6 \cdot E9 + D7 \cdot E10 - A7 \cdot B9 - E13 \cdot E14 \cdot F17 - E13 \cdot E15 \cdot F18 && (\Delta \hat{H}_{\text{punto de mezcla}}) \\
 G3 &= G5 \cdot H9 + G6 \cdot H10 - G7 \cdot H11 - D6 \cdot E9 - D7 \cdot E10 && (\Delta \hat{H}_{\text{reactor}}) \\
 J3 &= J5 \cdot K9 + J6 \cdot K10 + J7 \cdot K11 + J13 \cdot J14 \cdot F17 + J13 \cdot J15 \cdot F18 - G5 \cdot H9 - G6 \cdot H10 + G7 \cdot H11 && (\Delta \hat{H}_{\text{separador}}) \\
 I17 &= E13 - J13 && \text{(velocidad de recirculación supuesta - velocidad de recirculación recalculada)}
 \end{aligned}$$

Como se mencionó antes, una vez que se plantea la hoja de cálculo, el valor de la Celda E13(= \dot{n}_{4a}) se hace variar hasta que el valor de la Celda I17(= $\dot{n}_{4a} - \dot{n}_{4c}$) es igual a cero. Este cálculo se realiza con facilidad mediante la herramienta *goalseek* en la mayoría de las hojas de cálculo. Después, se hace variar el valor de la Celda D8 (la temperatura de la corriente combinada) hasta que el valor de la Celda D4 ($\Delta \hat{H}_{\text{punto de mezcla}}$) se iguala a cero, reflejando el balance de energía en el punto de mezcla adiabática. La hoja de cálculo resultante es el diagrama de flujo correcto para el proceso, y se ve como sigue:

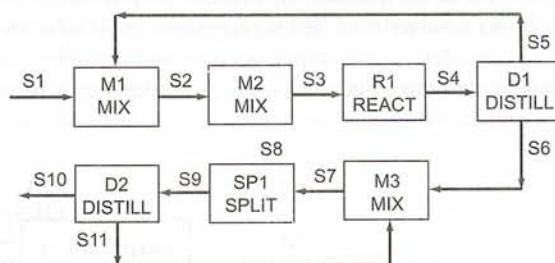


La velocidad de recirculación es 200.6 mol/s, y la temperatura de mezcla adiabática es 64.5°C. Cualquiera de las variables de los valores de entrada se podría modificar ahora y recalcular con facilidad el diagrama de flujo.

En procesos grandes a menudo se producen redes de ciclos de recirculación y la elección adecuada de la corriente de desgarrar podría minimizar el número de iteraciones necesarias para resolver las ecuaciones de balance de tales sistemas. Por ejemplo, considere el diagrama de bloques que aparecen abajo. En este proceso hay dos ciclos: S2-S3-S4 y S3-S5-S7. Para resolver las ecuaciones del sistema podría, por ejemplo, desgarrar S4 y S7, para lo cual sería necesario incluir dos bloques de convergencia y, por tanto, la solución simultánea de dos ciclos iterativos; sin embargo, también es posible desgarrar una corriente común a ambos ciclos (S3), quizá reduciendo de esta manera el tiempo de computación requerido para encontrar la solución.

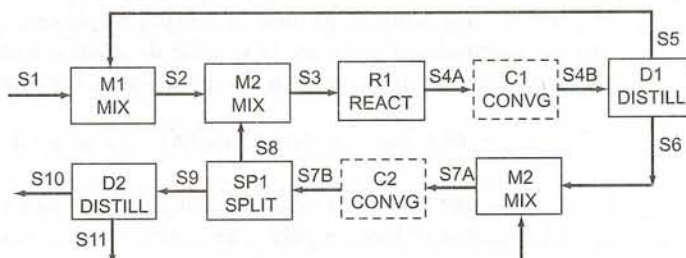


Por otra parte, a menudo encontrará sistemas donde no tendrá otra opción sino desgarrar dos o más corrientes, como ocurre en el siguiente:



Hay tres ciclos: S2-S3-S4-S5, S7-S9-S11 y S3-S4-S6-S7-S8, y no hay una sola corriente que al desgarrarse permitiera resolver todas las ecuaciones del sistema. Por ejemplo, si desgarrar S3 podría trabajar en torno al primer ciclo hasta la unidad M2, pero se atoraría ahí por desconocer S8; también se atoraría en la unidad M3 del tercer ciclo, pues se desconoce S11.

Una de muchas maneras posibles de analizar este sistema es desgarrar S4 y S7 (de modo que se desgarrar por lo menos una corriente de cada ciclo). Hay que llamar a los programas de bloque en el orden en que puedan resolverse. Recuerde que es probable que se conozcan S1, S4B y S7B, y convéncase de que el programa que siguiera al diagrama de bloques funcionaría en principio.



CALL	DISTILL (D1, S4B, S5, S6)	(Calcula S5, S6)
CALL	MIX (M1, S1, S5, S2)	(Calcula S2)
CALL	SPLIT (SP1, S7B, S8, S9)	(Calcula S8, S9)
CALL	MIX (M2, S2, S8, S3)	(Calcula S3)
CALL	REACT (R1, S3, S4A)	(Calcula S4A)
CALL	CONVG (C1, S4A, D1, S4B)	(Fuerza la convergencia de S4)
CALL	DISTILL (D2, S9, S10, S11)	(Calcula S10, S11)
CALL	MIX (M3, S6, S11, S7A)	(Calcula S7A)
CALL	CONVG (C2, S7A, D1, S7B)	(Fuerza la convergencia de S7)

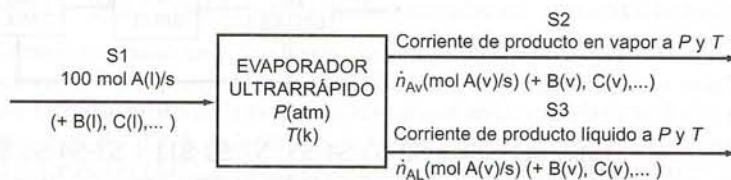
También se podrían elegir otras corrientes de desgarre, y algunos programas de simulación permitirían emplear un solo bloque de convergencia para forzar la convergencia simultánea de ambas corrientes de desgarre.

Existen técnicas para determinar en forma sistemática cuántas corrientes deben desgarrarse cuando ocurren ciclos múltiples y el orden en que pueden llevarse a cabo los cálculos subsecuentes. No analizaremos estos temas aquí.

10.2c Especificaciones de diseño

En las simulaciones de proceso discutidas hasta el momento, la dirección del flujo de información corresponde al sentido de flujo de las corrientes de proceso —de alimentaciones a productos y en torno a los ciclos—. Este tipo de flujo de información es adecuado si el objetivo es calcular las salidas de un proceso para una entrada dada y el conjunto de parámetros del proceso (temperaturas, presiones, etcétera); sin embargo, a menudo ocurre que la salida deseada se especifica, y deben calcularse los parámetros de entrada o de las unidades de proceso necesarios para lograr esta salida. En cálculos de este tipo se emplea una característica de los programas de simulación de proceso llamada *especificación de diseño*.

Considere, por ejemplo, un evaporador adiabático ultrarrápido único para el cual se conocen la velocidad de flujo, la composición, la temperatura y la presión de la corriente de alimentación:

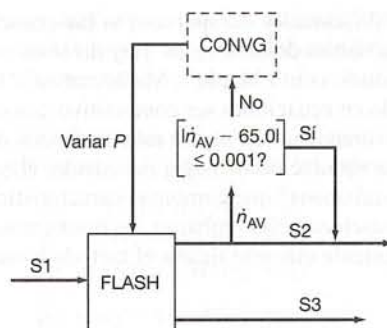


Si se especifica la presión en el evaporador, una sola llamada al subprograma FLASH (que contiene las correlaciones de equilibrio vapor-líquido aplicables) da las velocidades de flujo de los componentes en ambas corrientes de producto, además de la temperatura del evaporador. No obstante, suponga que se especifica una de las velocidades de flujo de los componentes de una de las corrientes de proceso (p. ej., $\dot{n}_{AV} = 65.0$ mol/s) y desea determinar el valor de P necesario para lograr la separación deseada. El programa FLASH por sí solo es incapaz de hacer esta determinación: está planteado para llevar a cabo sólo cálculos hacia adelante. El método consiste en plantear un ciclo artificial, variando el valor de P (la *variable manipulada*) hasta que la variable de salida calculada (la *variable muestreada*) esté dentro de una tolerancia específica respecto al valor deseado. Por ejemplo, podría especificar

$$|\dot{n}_{AV} - 65.0 \text{ mol A/s}| \leq 0.001 \text{ mol A/s} \quad (\text{es decir, } 64.999 \text{ mol A/s} \leq \dot{n}_{AV} \leq 65.001 \text{ mol A/s})$$

Esta desigualdad se llama la *especificación de diseño* para el proceso.

El diagrama de bloques para la simulación incorporando esta especificación de diseño sería el siguiente:



Se supone, de inicio, un valor para la variable manipulada (P) y se resuelven las ecuaciones del bloque FLASH para generar las variables asociadas con las corrientes S2 (incluyendo \dot{n}_{AV}) y S3. Se sustituye el valor de la variable muestreada (\dot{n}_{AV}) en la especificación de diseño ($|\dot{n}_{AV} - 65.0 \text{ mol A/s}| \leq 0.001$). Si no se cumple la especificación, el bloque de convergencia genera un nuevo valor de P y se repiten los cálculos. Cuando el valor de la variable muestreada satisface la especificación de diseño, se acepta el valor de la variable manipulada y la simulación procede a otros bloques corriente abajo. Las variables muestreadas en la especificación de diseño (puede haber varias de ellas) pueden asociarse con las corrientes de producto de la unidad para la cual se está ajustando la variable manipulada (como en este ejemplo), o bien pueden asociarse con corrientes muy distantes de esta unidad.

Cualquier número de especificaciones de diseño se puede integrar en la simulación, proporcionando considerable flexibilidad para el diseño de procesos. Sin embargo, debe recordar (y si hace muchas simulaciones sin duda lo tendrá presente) que siempre que los bloques de convergencia formen parte de la simulación no habrá garantía de lograr la convergencia, y de que entre más bloques de convergencia tenga, menor probabilidad habrá de alcanzarla. En general, entre mejores sean las suposiciones iniciales de los valores de las variables manipuladas, tendrá más probabilidades de lograr la convergencia y de hacerlo con rapidez.

El ejemplo 10.3-3 ilustra la simulación modular secuencial de un proceso bastante grande, después de una breve discusión del segundo método general de simulación de procesos.

10.3 SIMULACIÓN BASADA EN ECUACIONES

El método modular secuencial para simulación de procesos incluye las ecuaciones del sistema en los bloques que corresponden a las operaciones unitarias constitutivas del proceso. El aspecto del diagrama de bloques para el proceso es muy similar al diagrama de flujo tradicional. Como los ingenieros están acostumbrados a tomar los procesos químicos como secuencias de operaciones unitarias, se sienten más cómodos con este método.

El método basado en ecuaciones recopila estas expresiones para todas las unidades y las resuelve al mismo tiempo. Por tanto, se pierde la descomposición natural del sistema en sus operaciones unitarias constitutivas. Más aún, la solución simultánea de grandes números de ecuaciones, algunas de las cuales serían no lineales, puede ser tediosa y prolongada incluso para una computadora potente. Por todos estos motivos, la mayoría de los programas de simulación comerciales aún se basaban en el método modular secuencial cuando se escribió este libro.

No obstante, hay desventajas asociadas con el método modular secuencial. Las subrutinas de bloques para simular procesos unitarios específicos están diseñadas para operar sólo en un modo de cálculo hacia adelante: es decir, calculan las variables de las corrientes de producto a partir de valores dados de variables de las corrientes de alimentación y de condiciones del proceso. Con frecuencia, los problemas que desea resolver el ingeniero de proceso caen dentro de una de dos categorías: (a) dadas las condiciones del proceso y las variables de las corrientes de producto, calcular las variables de la corriente de alimentación; (b) dadas las variables de las corrientes de alimentación y de producto, calcular las condiciones del proceso. En ambos casos, se requieren cálculos iterativos que usen las especificaciones de diseño y bloques de convergencia para resolver los problemas empleando un programa modular secuencial.

Estas dificultades desaparecen si las ecuaciones del sistema simplemente se juntan y se resuelven todas las variables desconocidas. Hay diversos programas comerciales potentes de algoritmos para resolver ecuaciones, como Maple®, Mathematica®, Matlab®, Mathcad® y E-Z Solve®, que permiten al método basado en ecuaciones ser competitivo con el método modular secuencial. Muchos investigadores en este campo creen que, de seguir esta tendencia, el primer método reemplazará al último como método estándar para simulación de hojas de cálculo. (Los ingenieros también están trabajando en métodos “modulares simultáneos” que combinan características de ambos métodos, el modular secuencial y el que se basa en ecuaciones. Sin embargo, no trataremos estos refinamientos aquí.)

El siguiente ejemplo ilustra el método basado en ecuaciones.

EJEMPLO 10.3-1

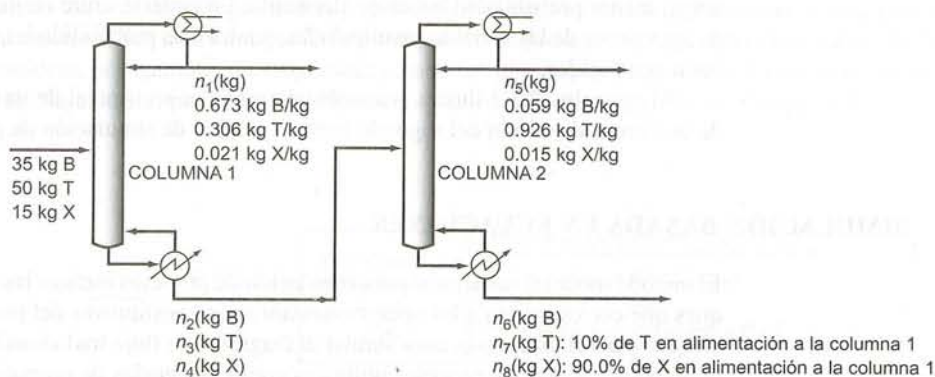
Simulación y diseño de un proceso de separación de dos columnas

Una corriente que contiene 35.0% por peso de benceno (B), 50.0% de tolueno (T) y el balance de xileno (X) se alimenta a una columna de destilación. El producto del domo contiene 67.3% en peso de benceno y 30.6% de tolueno. El producto de fondos se alimenta a una segunda columna. El producto del domo de la segunda columna contiene 5.9% por peso de benceno y 92.6% de tolueno. Del tolueno que se alimenta al proceso, 10.0% se recupera en el producto de fondos de la segunda columna, y el 90.0% del xileno alimentado al proceso se recupera en la misma corriente.

1. Haga un análisis de grados de libertad para el proceso y describa un procedimiento manual para determinar la composición de todas las corrientes.
2. Construya un conjunto de n ecuaciones con n variables desconocidas de las corrientes identificadas en la parte 1.

SOLUCIÓN

Base: 100 kg de alimentación



Columna 1	4 variables (n_1, \dots, n_4) – 3 balances de materia = 1 grado de libertad local
Columna 2	7 variables (n_2, \dots, n_8) – 3 balances de materia = 4 grados de libertad locales
Proceso	5 grados de libertad locales (1 + 4) – 3 lazos (n_2, n_3, n_4) – 2 relaciones adicionales (recuperación fraccionada de tolueno y xileno en el producto de fondos de la columna 2) = 0 grados netos de libertad

Por tanto, el proceso está bien definido y, en principio, es posible determinar todas las incógnitas.

La solución manual se planea con facilidad. Las recuperaciones especificadas de tolueno y xileno en los fondos de la segunda columna permiten la determinación inmediata de n_7 y n_8 , dejando tres incógnitas.

nititas — n_1 , n_5 y n_6 — en el sistema total del proceso. Los balances totales de tolueno y xileno proporcionan dos ecuaciones con dos incógnitas — n_1 y n_5 — y el balance total de masa da entonces n_6 . Por último, los balances para benceno, tolueno y xileno, ya sea en la columna 1 o en la 2, dan soluciones para n_2 , n_3 y n_4 .

A continuación se incluyen las ecuaciones del sistema. Primero escribimos los balances permitidos para la columna 1 y después aquellos para la 2, y por último las especificaciones adicionales del proceso:

Balances para la columna 1

$$\text{B: } 35.0 = 0.673n_1 + n_2 \quad (1)$$

$$\text{T: } 50.0 = 0.306n_1 + n_3 \quad (2)$$

$$\text{X: } 15.0 = 0.021n_1 + n_4 \quad (3)$$

Balances para la columna 2

$$\text{B: } n_2 = 0.059n_5 + n_6 \quad (4)$$

$$\text{T: } n_3 = 0.926n_5 + n_7 \quad (5)$$

$$\text{X: } n_4 = 0.015n_5 + n_8 \quad (6)$$

$$10\% \text{ de recuperación de T: } n_7 = 0.100(50.0) = 5.00 \quad (7)$$

$$93.3\% \text{ de recuperación de X: } n_8 = 0.933(15.0) = 14.0 \quad (8)$$

De este modo, se tienen ocho ecuaciones con ocho incógnitas. Las ecuaciones pueden introducirse con facilidad a un programa para resolver ecuaciones con el fin de obtener $n_1 = 48.1$, $n_2 = 2.65$, $n_3 = 35.3$, $n_4 = 14.0$, $n_5 = 32.7$, $n_6 = 0.72$, $n_7 = 5.0$, y $n_8 = 14.0$.

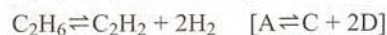
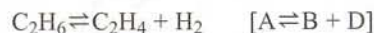
Aunque no es necesaria una computadora para resolver este conjunto particular de ecuaciones, puede usarse el mismo método para derivar conjuntos de ecuaciones para procesos mucho más complejos —que no ceden con facilidad ante las técnicas de solución manual.

El siguiente ejemplo ilustra el método basado en ecuaciones para un sistema que incluye relaciones no lineales y recirculación.

EJEMPLO 10.3-2

Simulación de un proceso de reacción/separación en equilibrio

Se deshidrogena etano para dar etileno y acetileno en el siguiente par de reacciones catalíticas:



Las reacciones se desarrollan a 977°C y 1 atm y proceden hasta un punto tal que la composición del gas producido satisface las siguientes condiciones de equilibrio:

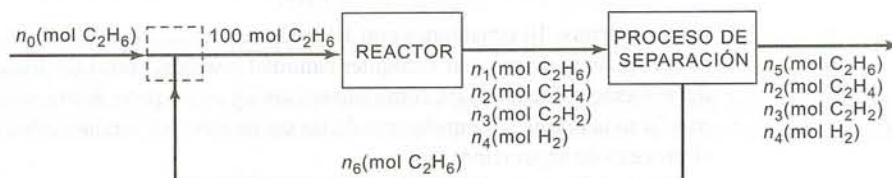
$$\frac{y_{\text{B}}y_{\text{D}}}{y_{\text{A}}} = 3.75 \quad \frac{y_{\text{C}}y_{\text{D}}^2}{y_{\text{A}}} = 0.135$$

donde y se refiere a la fracción molar. El gas producido pasa a un proceso de separación complejo, que separa 95% del etano sin reaccionar del etileno, acetileno e hidrógeno, y el etano separado se recircula al reactor.

Haga un análisis de grados de libertad de este proceso, plantee las ecuaciones para todas las variables desconocidas de las corrientes y esboce un método de solución.

SOLUCIÓN

Base: 100 mol de etano alimentados al reactor



El análisis de grados de libertad se realiza como de costumbre.

$$\begin{array}{l}
 \text{Punto de mezcla} \quad 2 \text{ variables } (n_0, n_6) \\
 \quad - 1 \text{ balance (etano)} \\
 \hline
 = 1 \text{ grado de libertad local}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Reactor (Contar los balances para las especies moleculares)} \\
 \quad 4 \text{ variables } (n_1, \dots, n_4) \\
 \quad - 4 \text{ balances de especies moleculares} \\
 \quad - 2 \text{ relaciones de equilibrio} \\
 \quad + 2 \text{ reacciones químicas} \\
 \hline
 = 0 \text{ grados de libertad locales}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Proceso de separación} \quad 6 \text{ variables } (n_1, \dots, n_6) \\
 \quad - 1 \text{ balance (etano. Utilizamos de manera implícita los balances para acetileno, etileno e hidrógeno al marcar las velocidades de flujo de salida de estas especies } n_2, n_3 \text{ y } n_4) \\
 \quad - 1 \text{ relación adicional (95\% del etano alimentado al separador sale con el producto)} \\
 \hline
 = 4 \text{ grados de libertad locales}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Proceso} \quad 5 \text{ grados de libertad locales } (1 + 0 + 4) \\
 \quad - 5 \text{ lazos } (n_1, \dots, n_4, n_6) \\
 \hline
 = 0 \text{ grados netos de libertad:}
 \end{array}$$

Las ecuaciones del sistema son las siguientes:

$$\text{Punto de mezcla} \quad n_0 + n_6 = 100 \quad (1)$$

Reactor

Emplearemos el método del grado de avance de la reacción para hacer el análisis del reactor (vea la sección 4.7e). A partir de las dos ecuaciones estequiométricas dadas,

$$n_1 = 100 \text{ mol} - \xi_1 - \xi_2 \quad (2)$$

$$n_2 = \xi_1 \quad (3)$$

$$n_3 = \xi_2 \quad (4)$$

$$n_4 = \xi_1 + 2\xi_2 \quad (5)$$

$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 100 \text{ mol} + \xi_1 + 2\xi_2 \quad (6)$$

La fracción molar del i -ésimo componente en el efluente del reactor es n_i/n_{total} . Las fracciones molares de las cuatro especies pueden expresarse en términos de ξ_1 y ξ_2 empleando las ecuaciones 2 a 6, y las expresiones resultantes pueden sustituirse en las ecuaciones de equilibrio dadas para obtener las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\xi_1(\xi_1 + 2\xi_2)}{(100 - \xi_1 - \xi_2)(100 \text{ mol} + \xi_1 + 2\xi_2)} = 3.75 \quad (7)$$

$$\frac{\xi_2(\xi_1 + 2\xi_2)^2}{(100 - \xi_1 - \xi_2)(100 \text{ mol} + \xi_1 + 2\xi_2)^2} = 0.135 \quad (8)$$

$$\text{Proceso de separación} \quad \text{División de etano: } n_5 = 0.05n_1 \quad (9)$$

$$\text{Balance de etano: } n_1 = n_5 + n_6 \quad (10)$$

Ahora tenemos 10 ecuaciones con 10 incógnitas ($n_0, \dots, n_6, n_{\text{total}}, \xi_1$ y ξ_2). Una vez resueltas las ecuaciones, es posible determinar cualquier cantidad deseada, como las fracciones molares de los componentes del efluente del reactor, las conversiones total y en un paso, los rendimientos y selectividades, y (si se especifican las fases y temperaturas de las corrientes) los rendimientos térmicos requeridos en el reactor y el proceso de separación.

Al examinar las diez ecuaciones, vemos que dos no son lineales (ecuaciones 7 y 8) y las demás sí lo son. El conjunto completo de diez ecuaciones simultáneas se podría introducir a un programa para resol-

ver ecuaciones, o se podría aplicar el siguiente procedimiento que no incluye más de dos ecuaciones simultáneas:

Resolver las ecuaciones 7 y 8 de manera simultánea y despejar ξ_1 y ξ_2 (por el método de prueba y error. (Vea abajo)

$$\begin{array}{ll}
 n_1 = 100 - \xi_1 - \xi_2 & (2) \\
 n_2 = \xi_1 & (3) \\
 n_3 = \xi_2 & (4) \\
 n_4 = \xi_1 + 2\xi_2 & (5) \\
 n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 & (6)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 n_5 = 0.05n_1 & (9) \\
 n_6 = n_1 - n_5 & (10)
 \end{array}$$

$$n_0 = 100 - n_6 \quad (1)$$

El único problema que queda es la solución simultánea de las ecuaciones 7 y 8. Primero reescribimos cada una de las ecuaciones en la forma $f(\xi_1, \xi_2) = 0$ multiplicando por los denominadores del lado izquierdo y colocando todos los términos a la izquierda del signo de igualdad. La ecuación 7 se transforma en

$$f_1(\xi_1, \xi_2) = \xi_1(\xi_1 + 2\xi_2) - 3.75(100 - \xi_1 - \xi_2)(100 + \xi_1 + 2\xi_2) = 0$$

y por la ecuación 8

$$f_2(\xi_1, \xi_2) = \xi_2(\xi_1 + 2\xi_2)^2 - 0.135(100 - \xi_1 - \xi_2)(100 + \xi_1 + 2\xi_2)^2 = 0$$

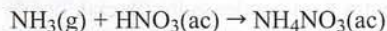
Estas dos ecuaciones se pueden resolver de manera simultánea mediante un programa para resolver ecuaciones, o por un procedimiento numérico como el algoritmo de Newton-Raphson (sección A.2h). La solución es $\xi_1 = 83.06$ mol, $\xi_2 = 6.127$ mol. Las ecuaciones 2-5, 9-10 y 1 dan, entonces, $n_1 = 10.81$ mol, $n_2 = 83.06$ mol, $n_3 = 6.127$ mol, $n_4 = 95.32$ mol, $n_5 = 0.5405$ mol, $n_6 = 10.27$ mol y $n_0 = 89.73$ mol.

El ejemplo final ilustra el análisis de un proceso de unidades múltiples con varios ciclos internos, utilizando el método modular secuencial y el basado en ecuaciones.

EJEMPLO 10.3-3

Simulación de una planta de nitrato de amonio²

El nitrato de amonio, constituyente de muchos fertilizantes, se fabrica en la reacción de amoníaco con ácido nítrico acuoso:



La figura 10.3-1 muestra un diagrama de flujo marcado. El siguiente párrafo resume las principales características del proceso.

El ácido nítrico que se alimenta al proceso es una solución al 59.5% por peso que entra a un tanque de carga a razón de 10,970 kg/h. También se alimentan al tanque dos corrientes de recirculación que vie-

²Este ejemplo se basa en una descripción de proceso de L. B. Andersen y L. A. Wenzel, del libro *Introduction to Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Nueva York.

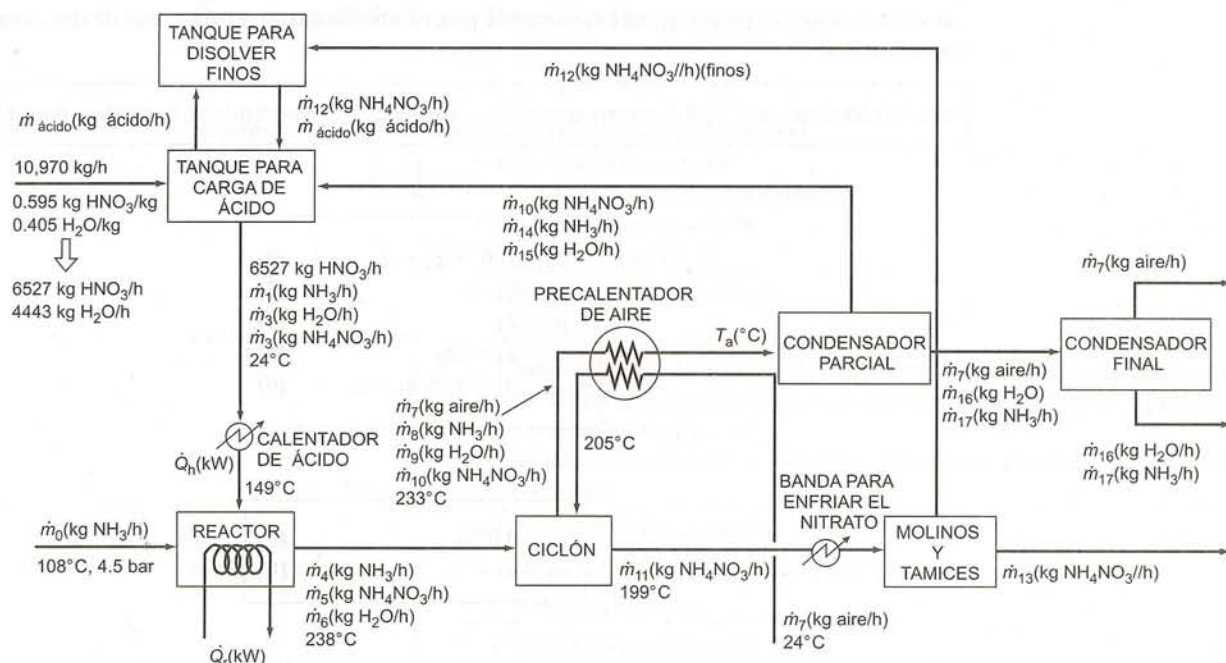


Figura 10.3-1 Diagrama de flujo de un proceso de producción de nitrato de amonio.

nen de diferentes partes del proceso. Ambas corrientes contienen nitrato de amonio y una contiene además amoníaco disuelto.

Una corriente líquida que sale del tanque de carga se calienta de 24°C a 149°C y se alimenta al reactor, junto con una corriente de vapor de amoníaco a 108°C y 4.5 bar. El amoníaco total alimentado al reactor está 5% en exceso respecto a la cantidad necesaria para reaccionar en su totalidad con el ácido nítrico en la alimentación. Bajo las condiciones de operación del reactor, el nitrato de amonio se forma como gotitas de líquido y la mayor parte del agua del ácido se vaporiza. La reacción procede hasta completarse.

El efluente del reactor —una mezcla de gas y líquido— sale del mismo a temperatura de 238°C y fluye a un separador de ciclón. El flujo tangencial de la mezcla genera una fuerza centrífuga sobre las gotitas de líquido, lo cual las impulsa hacia la pared, haciéndolas adherirse y escurrir por dicha pared hasta la base de la unidad, donde entran en contacto con aire caliente, el cual vaporiza casi toda el agua y una pequeña cantidad del nitrato de amonio, fundiendo el resto de este último. La proporción de masa del aire respecto al efluente del reactor que entra al ciclón es 0.045:1. Antes de entrar al ciclón, el aire se calienta de 24°C a 205°C por intercambio de calor con los gases que salen del ciclón.

La corriente de nitrato de amonio fundido sale del separador a 199°C y se enfría con aire sobre una banda transportadora lenta, hasta una temperatura a la cual se solidifica por completo. Después, el nitrato de amonio sólido se muele y se tamiza. Todas las partículas, con excepción de las más pequeñas (los “finos”), se someten a un proceso de recubrimiento y después se empaican y embarcan. Los finos, que constituyen 16.4% del nitrato alimentado al molino, se recirculan a un tanque donde se redisuelven en ácido y se recirculan al tanque de carga.

La corriente de gas que sale del ciclón contiene aire caliente, el amoníaco en exceso, el agua evaporada de la solución de ácido nítrico en el reactor y del líquido recolectado en el ciclón, y 3% del nitrato de amonio del efluente del reactor. La corriente sale del separador a 233°C, pasa por un precalentador de aire y entra a un condensador parcial, donde se condensa parte del agua y el amoníaco y casi todo el nitrato. La relación de equilibrio entre las composiciones de las corrientes de vapor y líquido que salen de esta unidad puede expresarse en la forma

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = f_1(x_{\text{H}_2\text{O}}, x_{\text{NH}_3})$$

$$y_{\text{NH}_3} = f_2(x_{\text{H}_2\text{O}}, x_{\text{NH}_3})$$

donde y y x denotan las fracciones másicas en las fases gaseosa y líquida, respectivamente. La corriente de gas que sale del condensador parcial pasa a un segundo condensador, el cual retira el agua y el amoníaco restantes, dejando aire puro en esencia para descargarlo a la atmósfera.

Se desea calcular las velocidades de flujo másico $\dot{m}_0, \dots, \dot{m}_{17}$ (vea la figura 10.3-1), la temperatura del gas que entra al condensador parcial (T_a) y los rendimientos térmicos en el calentador de ácido (\dot{Q}_h) y el reactor (\dot{Q}_r).

- Haga el análisis de grados de libertad para el proceso.
- Plantee una simulación modular secuencial del proceso utilizando los siguientes bloques:

MIX	Mezclar en forma adiabática dos o más corrientes de composición conocida para formar una corriente de salida única. Calcular las velocidades de flujo de los componentes y la temperatura de la corriente de salida.
REACT	Tomar como entrada una corriente de los reactivos a temperatura específica y llevar la reacción hasta su terminación a la temperatura de salida que se especifica.
SEPR	Separar una corriente de alimentación con velocidades de flujo específicas para los componentes en las dos corrientes de salida. Se especifican las fracciones de cada componente que integra a la primera corriente de salida.
CONDNS	Llevar a cabo una condensación parcial de una corriente de alimentación de componentes múltiples.
EXCH	Intercambiar el calor entre dos corrientes. Se especifican las velocidades de flujo de ambas corrientes, lo mismo que las temperaturas de entrada y salida de una corriente y la temperatura de entrada de la segunda.
HEAT	Elevar o reducir la temperatura de una corriente en una cantidad específica.
CONVG	Realizar una búsqueda Wegstein para determinar el valor de una o más variables de la corriente de desgarre.
CALC	Hacer un cálculo simple de una variable especificada de la corriente a partir de los valores de las variables de la corriente de entrada (una subrutina escrita por el usuario).
- Escribir un conjunto de ecuaciones para todas las variables desconocidas; es decir, plantear el problema de manera adecuada para resolverlo mediante un algoritmo para resolver ecuaciones.

SOLUCIÓN

- Análisis de grados de libertad.** Presentaremos el análisis con un mínimo de comentarios. Trate de justificar para sí mismo el número de relaciones dadas para cada unidad de proceso.

Reactor (Contar los balances para las especies moleculares.)

- 8 variables ($\dot{m}_0, \dots, \dot{m}_6, \dot{Q}_r$)
- 4 balances (amoníaco, agua, nitrato, energía) (No se incluye el balance del ácido nítrico porque no se marcó la velocidad de flujo de salida para esta especie.)
- 2 relaciones adicionales (% en exceso de amoníaco, conversión total)
- + 1 reacción química

- = 3 grados de libertad locales

Ciclón

- 8 variables ($\dot{m}_4, \dots, \dot{m}_{11}$)
- 3 balances (amoníaco, agua, nitrato de amonio) (¿Por qué no aire?)
- 2 reacciones adicionales (relación de masa de aire/efluente del reactor, división del nitrato de amonio)

- = 3 grados de libertad locales

Molinos

- 3 variables ($\dot{m}_{11}, \dots, \dot{m}_{13}$)
- 1 balance (nitrato de amonio)
- 1 relación adicional (% de finos)

- = 1 grado de libertad local

Precalentador

- 5 variables ($\dot{m}_7, \dots, \dot{m}_{10}, T_a$)
- 1 balance (de energía —¿Por qué no hay balances de materia?)

- = 4 grados de libertad locales

Condensador parcial

9 variables ($\dot{m}_7, \dots, \dot{m}_{10}, \dot{m}_{14}, \dots, \dot{m}_{17}, T_a$)
– 2 balances (amoníaco, agua)
– 2 relaciones adicionales (relaciones de equilibrio para el amoníaco y el agua)
= 5 grados de libertad locales

Condensador final

3 variables ($\dot{m}_7, \dot{m}_{16}, \dot{m}_{17}$)
– 0 balances (¿Por qué?)
= 3 grados de libertad locales

Tanque para disolver finos

1 variable (\dot{m}_{12}) (Ignoramos $\dot{m}_{\text{ácido}}$, por motivos que se discuten más adelante)
– 0 balances
= 1 grado de libertad local

Tanque para carga de ácido

7 variables ($\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3, \dot{m}_{10}, \dot{m}_{12}, \dot{m}_{14}, \dot{m}_{15}$)
– 3 balances (amoníaco, agua, nitrato de amonio)
= 4 grados de libertad locales

Calentador de ácido

4 variables ($\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3, \dot{Q}_h$)
– 1 balance (de energía)
= 3 grados de libertad locales

Proceso

27 grados de libertad locales
– 27 lazos (vaya a la figura 10.3-1 y cuéntelos)
= 0 grados de libertad netos locales

Por tanto, el proceso está bien definido.

Al realizar el análisis del tanque para disolver finos no prestamos atención a $\dot{m}_{\text{ácido}}$. Esto se debe a que, desde el punto de vista del análisis de proceso que se solicita, el valor de esta velocidad de flujo es, al mismo tiempo, indeterminado y poco importante. Cualquier cantidad de ácido que fluya al tanque para disolver finos desde el tanque de descarga de ácido, será la misma que fluya de regreso. Como el valor de $\dot{m}_{\text{ácido}}$ no tiene importancia para ninguno de los demás flujos de materia y no hay forma de calcular dicho valor a partir de la información dada acerca del proceso, podemos despreciarlo al plantear la simulación.

2. **Simulación modular secuencial.** El examen del diagrama de flujo de la figura 10.3-1 indica que hay dos ciclos en el proceso. El primero incluye al reactor, ciclón, precalentador, condensador parcial, tanque para carga de ácido y calentador de ácido; y el segundo incluye al reactor, ciclón, enfriador de nitrato de amonio, los molinos, el tanque para disolver finos, tanque para carga de ácido y calentador de ácido. Podemos desgarrar ambos ciclos al mismo tiempo entre el tanque de carga y el calentador de ácido, entre el calentador y el reactor, o entre el reactor y el ciclón. La corriente entre el reactor y el ciclón incluye tres variables (\dot{m}_4, \dot{m}_5 y \dot{m}_6), una de las cuales puede eliminarse de inmediato en virtud del porcentaje de amoníaco en exceso especificado en la alimentación al reactor. Como ninguna otra corriente potencial de desgarre incluye menor número de variables, elegiremos a éste como el punto de desgarre.

La figura 10.3-2 muestra el diagrama de bloques de la simulación. Observe las siguientes características del diagrama.

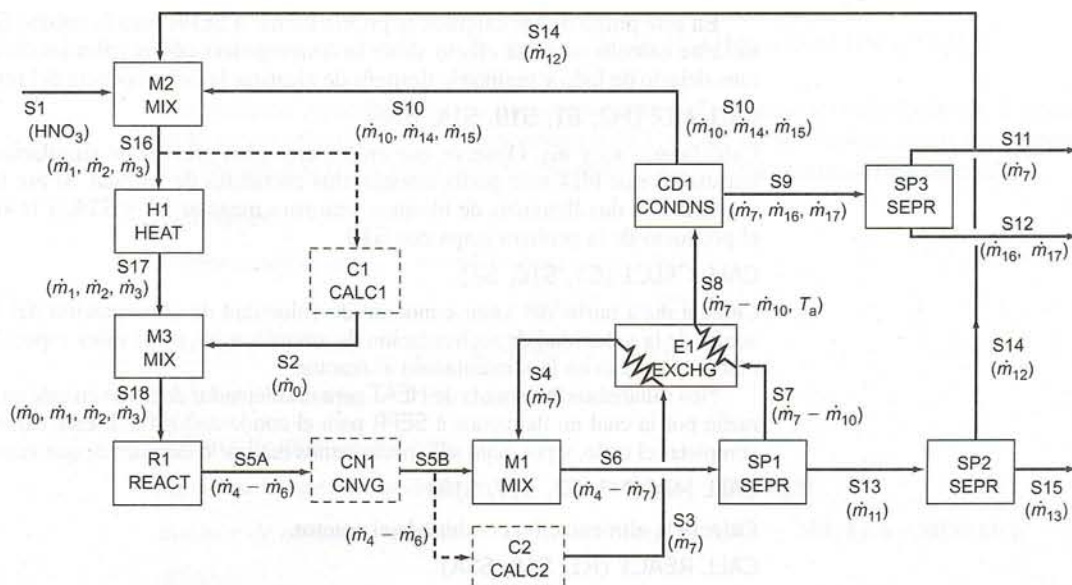


Figura 10.3-2 Diagrama de bloques para la simulación modular secuencial del proceso de nitrato de amonio.

1. No se incluyen bloques para el disolvedor de finos y el enfriador de nitrato de amonio, ya que ambas unidades sólo sirven para pasar una corriente de material de una a otra unidad. Si se requirieran balances de energía para estas unidades, entonces incluiríamos bloques para ellas.
2. Se incluyen dos bloques de cálculo. En el primero (C1), se calcula el valor de la velocidad de alimentación fresca de amoníaco (\dot{m}_0), a partir del valor conocido de velocidad de alimentación del ácido nítrico, la cantidad calculada de amoníaco recirculado (\dot{m}_1) y el porcentaje en exceso de amoníaco especificado en la alimentación al reactor (5%). En el segundo bloque (C2), se debe calcular la velocidad de flujo del aire (\dot{m}_7) a partir de la velocidad conocida de flujo másico del efluente del reactor ($\dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6$) y la relación de masas especificadas entre el aire y el efluente del reactor (0.045).
3. El bloque SEPR debe usarse para simular el ciclón. Sin embargo, como este bloque sólo acepta una corriente de alimentación, el efluente del reactor y la alimentación de aire deben combinarse primero en una operación de MIX, aunque no haya una etapa física de mezcla en el proceso.

La simulación comenzaría suponiendo valores para las variables de las corrientes de desgarre (S5B). La subrutina de llamado de la secuencia de simulación sería entonces como sigue:

CALL CALC2(C1, S5B, S3)

Calcula \dot{m}_7 y por tanto las corrientes S3, S4 y S11

CALL MIX (M1, S5B, S4, S6)

CALL SEPR (SP1, S6, S7, S13)

Toma como entrada las velocidades de flujo de aire \dot{m}_7 , amoníaco (\dot{m}_4), nitrato de amonio (\dot{m}_5) y agua (\dot{m}_6) que entran al ciclón y las separaciones conocidas de aire, amoníaco, agua y nitrato de amonio, y calcula las velocidades de flujo de los componentes de las corrientes S7 y S13 ($\dot{m}_8, \dots, \dot{m}_{11}$).

CALL SEPR (SP2, S13, S14, S15)

Calcula \dot{m}_{12} y \dot{m}_{13} a partir de la fracción especificada de finos en el producto del molino.

CALL EXCH (E1, S3, S4, S7, S8)

Calcula T_a a partir de las velocidades de flujo conocidas de las corrientes y las otras tres temperaturas de corriente.

CALL CONDS (CD1, S8, S9, S10)

Calcula $\dot{m}_{14}, \dots, \dot{m}_{17}$ a partir de las velocidades de flujo conocidas de la corriente S8 y las relaciones de equilibrio para amoníaco y agua. Si se especificaran las temperaturas de S9 y S10, la subrutina también podría determinar el rendimiento térmico necesario en el condensador.

En este punto de los cálculos se podría llamar a SEPR para la unidad SP3. Sin embargo, como este cálculo no tiene efecto sobre la convergencia de los cálculos cíclicos iterativos, podemos dejarlo de lado y realizarlo después de alcanzar la convergencia del procedimiento iterativo.

CALL MIX (M2, S1, S10, S14, S16)

Calcula \dot{m}_1 , \dot{m}_2 y \dot{m}_3 . Observe que en los ejemplos previos de simulación de hoja de cálculo, nuestro bloque MIX sólo podía manejar dos corrientes de entrada. Si ése fuese el caso aquí, necesitaríamos dos llamadas de bloques: una para mezclar S1 y S14, y la siguiente para mezclar el producto de la primera etapa con S10.

CALL CALC1 (C1, S16, S2)

Calcula \dot{m}_0 a partir del valor conocido de velocidad de alimentación del ácido nítrico, el valor actual de la velocidad de recirculación de amoníaco (\dot{m}_1) y el valor especificado de 5% de amoníaco en exceso en la alimentación al reactor.

Nos saltaremos la llamada de HEAT para el calentador de ácido en este punto, debido a la misma razón por la cual no llamamos a SEPR para el condensador final. Este cálculo no se necesita para completar el ciclo, y por tanto sólo necesitamos realizarlo después de que converja el cálculo cíclico.

CALL MIX (M3, S2, S17, S18)

Calcula la alimentación combinada al reactor.

CALL REACT (R1, S18, S5A)

Calcula las velocidades de flujo del efluente del reactor (S5A) \dot{m}_4 , \dot{m}_5 y \dot{m}_6 , y el rendimiento térmico necesario sobre el reactor, \dot{Q}_r .

CALL CONVG (CN1, S5A, S5B)

Compara los valores estimados (S5B) y recalculados (S5A) de las variables de la corriente de desgarre. Si no concuerdan dentro de una tolerancia específica, el programa genera un nuevo conjunto de valores estimados empleando el algoritmo de Wegstein y regresa al primer paso [CALL MIX (M1,...)] para iniciar un nuevo ciclo. Cuando se logra la convergencia, el programa procede a realizar los cálculos restantes.

CALL SEPR (SP3, S9, S11, S12)

Calcula las velocidades de flujo de dos de las corrientes de producto del proceso. Si se especificaran las temperaturas de S9, S11 y S12, también se podría realizar un balance de energía sobre esta unidad.

CALL HEAT (H1, S16, S17)

Calcula el rendimiento térmico requerido en el calentador de ácido, \dot{Q}_h .

3. **Simulación basada en ecuaciones.** Las siguientes son las ecuaciones del sistema. Verifique que cada conjunto de expresiones sea consistente con el análisis de grados de libertad para esa unidad.

Reactor

Ácido nítrico alimentado (y que reaccionó) = $(6527 \text{ kg/h}) / (63.0 \text{ kg/kmol}) = 103.6 \text{ kmol/h}$

$$\text{Exceso de amoníaco: } \frac{\dot{m}_0 + \dot{m}_1}{17.0 \text{ kg/kmol}} = 1.05 \times 103.6 \text{ kmol/h}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_0 + \dot{m}_1 = 1849 \text{ kg/h} \quad (1)$$

$$\text{Balance de agua: } \dot{m}_2 = \dot{m}_6 \quad (2)$$

$$\text{Balance de nitrato de amonio: } \dot{m}_5 = 103.6 \text{ kmol/h formados } (80.0 \text{ kg/kmol})$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_5 = 8288 \text{ kg/h}$$

$$\text{Balance de amoníaco: } \dot{m}_4 = 1849 \text{ kg/h alimentado} - (103.6 \text{ kmol/h reacciona})(17.0 \text{ kg/kmol})$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_4 = 88 \text{ kg/h}$$

$$\text{Balance de energía: } \dot{Q}_r = \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i \hat{H}_i + [103.6 \text{ kmol HNO}_3 / \text{h}] \Delta \hat{H}_r^\circ \quad (3)$$

Las entalpías especificadas para los componentes del producto y la alimentación se calcularían en kJ/kg, en relación con los componentes a 25°C (ácido nítrico líquido, amoníaco gaseoso y nitrato de amonio sólido) y el calor de reacción estándar se determinaría en kJ/kmol.

Centrífuga

$$\begin{aligned} \text{Alimentación de aire: } \dot{m}_7 &= 0.045(\dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6) \\ &\Downarrow \dot{m}_4 = 88 \text{ kg/h}, \dot{m}_5 = 8288 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_7 &= 0.045\dot{m}_6 + 377 \text{ kg/h} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{Balance de amoníaco: } \dot{m}_8 = \dot{m}_4 = 88 \text{ kg/h}$$

$$\text{Balance de agua: } \dot{m}_9 = \dot{m}_6 \quad (5)$$

$$\text{Vaporización de nitrato de amonio: } \dot{m}_{10} = 0.03\dot{m}_5 = 249 \text{ kg/h}$$

$$\text{Balance de nitrato de amonio: } \dot{m}_{11} = \dot{m}_5 - \dot{m}_{10} = (8288 - 249) \text{ kg/h} = 8039 \text{ kg/h}$$

Molinos

$$\text{Finos: } \dot{m}_{12} = 0.164\dot{m}_{11} = 1318 \text{ kg/h}$$

$$\text{Balance de nitrato de amonio: } \dot{m}_{13} = \dot{m}_{11} - \dot{m}_{12} = 6721 \text{ kg/h}$$

Precalentador de aire

$$\text{Balance de energía: } \left[\sum_i \dot{m}_i C_{pi} \right] (233^\circ\text{C} - T_a) = \dot{m}_7 C_{p7} (205^\circ\text{C} - 24^\circ\text{C}) \quad (6)$$

Condensador parcial

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{16} / (\dot{m}_7 + \dot{m}_{16} + \dot{m}_{17}) \quad (7)$$

$$y_{\text{NH}_3} = \dot{m}_{17} / (\dot{m}_7 + \dot{m}_{16} + \dot{m}_{17}) \quad (8)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{15} / (\dot{m}_{10} + \dot{m}_{14} + \dot{m}_{15}) \quad (9)$$

$$x_{\text{NH}_3} = \dot{m}_{14} / (\dot{m}_{10} + \dot{m}_{14} + \dot{m}_{15}) \quad (10)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = f_1(x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{NH}_3}) \quad (11)$$

$$y_{\text{NH}_3} = f_2(x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{NH}_3}) \quad (12)$$

$$\text{Balance de NH}_3: \dot{m}_8 = \dot{m}_{14} + \dot{m}_{17} \quad (13)$$

$$\text{Balance de H}_2\text{O: } \dot{m}_9 = \dot{m}_{15} + \dot{m}_{16} \quad (14)$$

Tanque de carga de ácido

$$\text{Balance de NH}_3: \dot{m}_{14} = \dot{m}_1 \quad (15)$$

$$\text{Balance de H}_2\text{O: } 4443 \text{ kg/h} + \dot{m}_{15} = \dot{m}_2 \quad (16)$$

$$\text{Balance de nitrato de amonio: } \dot{m}_{10} + \dot{m}_{12} = \dot{m}_3$$

$$\begin{aligned} &\Downarrow \dot{m}_{10} = 249 \text{ kg/h} \\ &\dot{m}_{12} = 1318 \text{ kg/h} \\ &\dot{m}_3 = 1567 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

Calentador de ácido

$$\text{Balance de energía: } \dot{Q}_h \left[\sum_{\text{todas las especies}} \dot{m}_i C_{pi} \right] (149^\circ\text{C} - 24^\circ\text{C}) \quad (17)$$

En este punto tenemos 17 ecuaciones con 17 incógnitas: $\dot{m}_0, \dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_6, \dot{m}_7, \dot{m}_9, \dot{m}_{14}$ a \dot{m}_{17} , $T_a, \dot{Q}_r, \dot{Q}_h$ y las cuatro fracciones másicas definidas por las ecuaciones 7 a 10. El sistema de ecuaciones puede resolverse mediante un algoritmo basado en ecuaciones.

10.4 PAQUETES COMERCIALES PARA SIMULACIÓN DE PROCESOS

Se ha escrito un gran número de programas para simular procesos en estado estacionario mediante un método modular secuencial (algunos con capacidad integrada para resolver ecuaciones simultáneas). Al momento de escribir este libro, los programas generales de uso más frecuente y las compañías que los distribuían eran ASPEN PLUS® (Aspen Tech), CHEMCAD® (Chemstations), HYSYS® (Hyprotech), DESIGN II® (WinSim) y PROVISION® (Simulation Sciences). Se han creado otros programas específicos para industrias particulares de proceso, como la de procesamiento del petróleo y las de fabricación de pulpa y papel.

Además de incluir previsiones para simular la mayoría de los principales tipos de equipos de proceso, los más extensos de estos programas tienen rutinas que generan las propiedades físicas de cientos de especies químicas, ya sea a partir de tablas de datos integrados en ellos o mediante fórmulas de estimación. Entre los datos almacenados hay puntos de fusión y de ebullición, densidades de líquidos, constantes críticas, capacidades caloríficas, calores latentes, solubilidades y presiones de vapor.

El programa de simulación se escribe de manera que una subrutina de bloques que requiera de una propiedad física la obtenga en forma automática del banco de datos. Además, el usuario puede tener acceso directo a los datos, y no es raro que se usen programas de simulación sólo para generar las propiedades físicas de los materiales sin realizar la simulación en realidad.

Es normal que el diseño de una unidad de proceso para lograr una salida deseada a partir de una entrada específica incluya el cálculo del tamaño de la unidad, el cual es el principal determinante de los costos de instalación y operación de la unidad. Se han propuesto incontables fórmulas generales de estimación para predecir el costo de un tipo específico de unidad a partir de un parámetro dependiente del tamaño (p. ej., volumen, área de transferencia de calor o potencia nominal de una bomba). Estas fórmulas se han integrado en algunos programas de simulación. El procedimiento normal para usarlas es resolver todos los balances de materia y energía del sistema de la manera que describimos, y después llamar las subrutinas que determinan los tamaños y costos de las unidades.

Los simuladores de hoja de cálculo basados en ecuaciones no habían alcanzado el nivel de comercialización de sus contrapartes modulares secuenciales al momento de escribir este libro, y el desarrollo de algoritmos eficientes para resolver ecuaciones es el tema de una gran cantidad de estudios en proceso.

10.5 CONSIDERACIONES FINALES

Este capítulo presenta la simulación de procesos por computadora —el uso de estas máquinas para llevar a cabo cálculos de balances de materia y energía para procesos en estado estacionario—. Al recordar el material del capítulo tenga en mente los siguientes puntos:

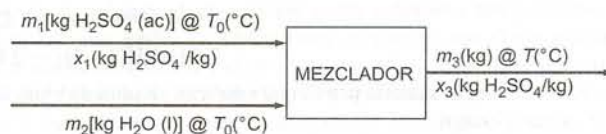
- Independientemente de que realice el análisis de procesos a mano o con un programa de hoja de cálculo o de simulación, sólo es posible determinar todas las variables desconocidas del proceso asociadas con el mismo si éste tiene 0 grados de libertad. Por tanto, siempre es conveniente llevar a cabo dicho análisis antes de intentar resolver las ecuaciones del sistema.
- Si un proceso tiene grados de libertad positivos, debe elegir tantas variables de diseño como grados de libertad, y luego resolver las ecuaciones de estado del sistema para determinar las variables restantes (de estado). Las variables que elija como las de diseño pueden tener un efecto determinante sobre la dificultad de los cálculos subsecuentes.
- Para procesos de una unidad, por lo general es deseable elegir variables de diseño que minimicen el número de ecuaciones de estado que deben resolverse de manera simultánea. Para procesos de unidades múltiples se recomienda escoger variables de diseño que minimicen el número de ciclos en el diagrama de flujo. Cuando haga cálculos para ciclos de diagramas de flujo, es deseable desgarrar tantos ciclos como sea posible con un número mínimo de variables de corrientes de desgarrar. Puede ser que estas reglas generales no siempre conduzcan a los cálculos más eficientes y es posible que se contradigan entre sí, así que encontrar la mejor combinación de variables de diseño y de corrientes de desgarrar en procesos complejos puede requerir innumerables aplicaciones de prueba y error.
- Al construir por primera vez una simulación, no crea en ninguno de los resultados iniciales que obtenga hasta que haya verificado el mayor número posible de los mismos con cálculos manuales. Una vez comprobado el primer conjunto de resultados, es probable que sea seguro creer en los resultados para casos adicionales. (Sin embargo, nunca hay garantías absolutas.)

En este punto le aconsejamos repasar los objetivos al principio del capítulo y el material del mismo sobre cualquier objetivo que sienta aún no haber dominado en su totalidad.

PROBLEMAS

- 10.1. Dibuje y marque el diagrama de flujo y determine el número de grados de libertad para cada uno de los sistemas dados. Proporcione un conjunto factible de variables de diseño y, de ser posible, un conjunto no factible. La solución al inciso (a) se da como ejemplo.

- (a) Una solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura T_0 se diluye con agua pura a la misma temperatura en un mezclador adiabático. Calcule la temperatura final de la mezcla.



Solución: 7 variables ($m_1, x_1, m_2, m_3, x_3, T_0, T$)
 – 3 relaciones (2 balances de materia y 1 de energía)
 = 4 grados de libertad

Un conjunto factible de variables de diseño (hay otros) es

$$\{m_1, x_1, m_2, T_0\}$$

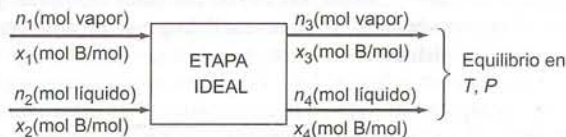
Si le dan los valores de estas variables puede calcular m^3 (balance total de masa), x_3 (balance H_2SO_4) y T (balance de energía). Un conjunto no factible es

$$\{m_1, m_2, m_3, T_0\}$$

Una vez especificados m_1 y m_2 , se fija m_3 al realizar el balance total de materia y no se le puede asignar un valor de manera independiente.

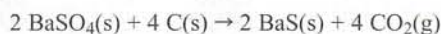
- (b) Un gas natural que contiene metano, etano y propano a temperatura T_1 , se mezcla con aire precalentado a temperatura T_2 , y la mezcla se calienta a 200°C . Calcule la alimentación necesaria de calor.
 (c) Una corriente que contiene vapor de hexano en nitrógeno a temperatura T_1 se enfría a presión constante, condensando 95% del hexano. Calcule la temperatura del producto.

- 10.2. Benceno (B) y clorobenceno (C) se separan en una columna de destilación. Se alimentan corrientes de vapor y líquido, cada una conteniendo ambas especies, a uno de los platos de la columna, y de dicho plato salen corrientes de vapor y líquido. El plato funciona como una **etapa ideal** (vea el problema 6.63): las corrientes del efuente están en equilibrio a la temperatura T y la presión P , con composiciones relacionadas por la ley de Raoult, ecuación 6.4-1.



Calcule el número de grados de libertad. Después, especifique conjuntos de variables de diseño para los cuales la resolución de las variables de estado restantes sería (a) directa, (b) iterativa, y (c) imposible.

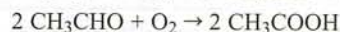
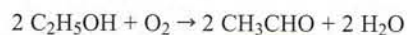
- 10.3. El sulfato de bario se reduce con carbono como parte del proceso de fabricación del litopone, un pigmento blanco:



Una mezcla de barita molida (un mineral que contiene x_B kg BaSO_4 /kg de barita) y carbón (que contiene x_C kg C/kg de carbón) a la temperatura $T_0(\text{K})$ se alimenta a un horno. Casi todo el sulfato de bario de la alimentación se transforma. Como parte del diseño del horno, y tomando como base 100 kg de mineral de barita, debe especificar las masas de carbón alimentado y de carbono, sulfuro de bario, dióxido de carbono y otros sólidos que emergen del reactor, además de la temperatura del producto y la alimentación necesaria de calor al horno.

- Dibuje y marque un diagrama de flujo y calcule los grados de libertad del proceso.
- Esboce el procedimiento de solución (es decir, enumere en orden las ecuaciones que escribiría y las variables que determinaría) si le dan los valores de x_B , x_C , T_0 , el porcentaje en exceso de alimentación de carbón y la temperatura del producto. Si una solución requiere una iteración o es imposible, indíquelo.
- Repita el inciso (b), suponiendo que las variables especificadas son x_B , x_C , T_0 , la masa de BaS producida y la alimentación de calor al horno.
- Repita el inciso (b), asumiendo que las variables especificadas son x_B , x_C , T_0 , el porcentaje en exceso de alimentación de carbón, y la alimentación de calor al horno.

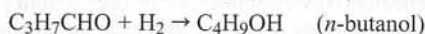
- 10.4. El alcohol etílico puede oxidarse con bacterias para dar ácido acético por la secuencia de fermentación en dos pasos:



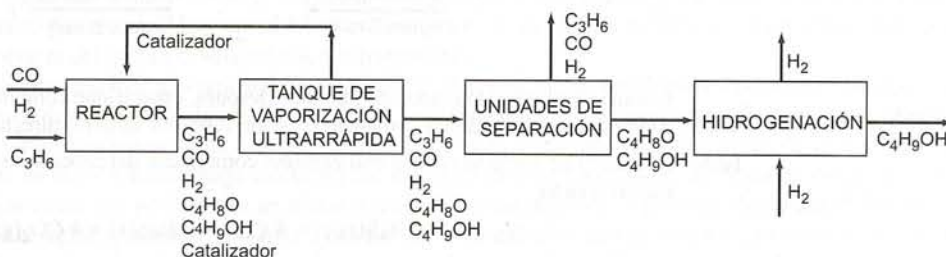
Si la materia prima que contiene alcohol es vino, cidra o solución de malta, la solución resultante es *vinagre*.

Una solución acuosa que contiene alcohol etílico en agua se fermenta para producir ácido acético diluido. La mezcla de alimentación (la solución de etanol y las bacterias que realizan la fermentación) y aire se alimentan a la temperatura T_0 . La solución de producto contiene etanol, acetaldehído (CH_3CHO), ácido acético y agua. Todos los efluentes líquidos y gaseosos están a la temperatura T . Las variables implicadas en el proceso son n_f (moles de solución de alimentación), x_{ef} (moles de etanol/moles de solución de alimentación), n_{aire} (moles de aire alimentado), P_{xs} (porcentaje de aire en exceso), n_e , n_{ah} , n_{aa} , n_w (gramos-mol de etanol, acetaldehído, ácido acético y agua, respectivamente, en la mezcla de producto), n_{ox} , n_n (gramos-mol de oxígeno y nitrógeno, en forma respectiva, que emergen del reactor), T_0 , T , y Q (kJ de calor transferido).

- Calcule el número de grados de libertad del proceso. ¿Cómo diferiría la respuesta si el reactor fuera adiabático?
 - Esboce el procedimiento de solución para determinar todas las variables desconocidas a partir de valores dados de n_f , x_{ef} , P_{xs} , n_e , n_{ah} , T_0 y T .
 - Especifique un conjunto de variables de diseño que harían necesaria una solución iterativa para las variables de estado restantes.
 - Especifique un conjunto infactible de variables de diseño.
- 10.5. El propileno se convierte en butiraldehído y *n*-butanol en la reacción en secuencia:



Propileno líquido, monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos, y un catalizador soluble de cobalto se alimentan a un reactor catalítico de alta presión. El efluente del reactor pasa a un tanque de vaporización ultrarrápida donde todos los constituyentes de la solución se vaporizan con excepción del catalizador, que se recircula al reactor. Los productos de reacción se separan de los reactivos sin consumir mediante un proceso de unidades múltiples, y la corriente de producto, que contiene butiraldehído y *n*-butanol, se somete a hidrogenación adicional con exceso de hidrógeno, convirtiendo todo el butiraldehído en butanol:



(La p. 769 del libro *Shreve's Chemical Process Industries*, de G.T. Austin, 5a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, incluye un diagrama de flujo más detallado.)

- Dibuje y marque de nuevo el diagrama de flujo, incluyendo en el marcado las velocidades de flujo molar de todos los componentes de las corrientes, las temperaturas de cada corriente y los rendimientos térmicos (\dot{Q}) para cada unidad. Si la cantidad completa de una especie que entra a la

unidad de proceso sale en una corriente de producto única, utilice el mismo marcador para la variable en la entrada y la salida. Calcule el número de grados de libertad para cada subproceso (el reactor, tanque de vaporización ultrarrápida, proceso de separación e hidrogenador) y luego el número de grados de libertad para todo el proceso. (Vea el ejemplo 10.3-1.)

(b) ¿Por qué la velocidad de circulación del catalizador debe ser una variable de diseño?

10.6. El butano normal se isomeriza en forma catalítica a isobutano. Una corriente fresca de alimentación que contiene *n*-butano puro a temperatura $T_1(^{\circ}\text{C})$ se mezcla de manera adiabática con otra de recirculación que contiene *n*-butano e isobutano, y la corriente combinada se alimenta al reactor, donde se transforma parte, pero no todo, del *n*-butano. El efluente del reactor se bombea a una columna de destilación. El contenido principal del producto del domo es isobutano y una pequeña cantidad de *n*-butano. El producto de fondos, que también contiene ambas especies, es la corriente que se recircula al reactor. Las corrientes que salen de la columna de destilación están a distintas temperaturas.

(a) Determine el número de grados de libertad que se asocian con el mezclador de la alimentación, el reactor, la columna de destilación y el proceso entero. Incluya todas las temperaturas desconocidas de las corrientes de proceso y los rendimientos térmicos de las unidades de proceso en su análisis.

(b) Suponga que se logra una conversión en un paso de 35.0% en el reactor, el producto del domo de la columna de destilación contiene 88.5 mol% de isobutano, y la corriente de recirculación contiene 85.0 mol% de *n*-butano. Calcule la conversión total, la proporción de recirculación (mol de recirculación/mol de alimentación fresca), y los gramos-mol de producto del domo generados por cada 100 mol de alimentación fresca.

(c) Resuelva de nuevo el problema del inciso (b), pero esta vez emplee un proceso de simulación modular secuencial del proceso. Tome como base de cálculo 100 mol de alimentación fresca y elija n_r (moles recirculados) como la variable de la corriente de desgarre. Comience suponiendo que $n_r = 100$ mol y lleve a cabo tres iteraciones sucesivas por sustitución (Apéndice A.2). ¿Cuál es el porcentaje de error en el tercer valor calculado para n_r ?

(d) Repita el inciso (c), pero realice un paso de aceleración de Wegstein (Apéndice A.2) después de las dos primeras iteraciones sucesivas de sustitución. ¿Cuál es el porcentaje de error en el último valor calculado para n_r ?

(e) Elabore una hoja de cálculo para realizar los cálculos de los incisos (c) y (d), usando el ejemplo 10.2-3 como modelo. Proceda hasta la convergencia.

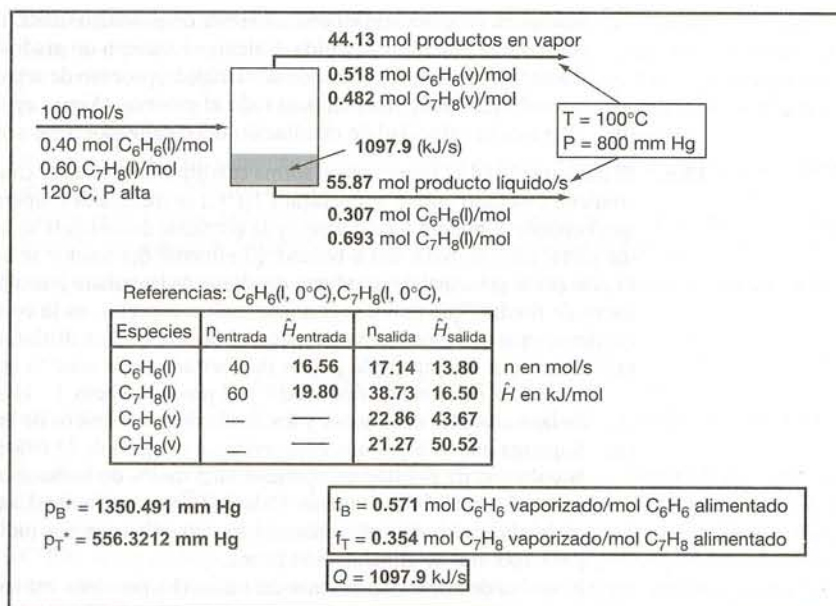
10.7. Simule un módulo llamado **SPLIT**, que tome una corriente de alimentación (SF) y se divida en dos corrientes (S1 y S2), cada una con la composición y temperatura de la corriente de alimentación. Una fracción X_1 de la corriente de alimentación se transforma en la corriente S1 y una fracción $(1-X_1)$ se convierte en S2. Puede haber hasta cuatro componentes en la corriente de alimentación, de modo que cada corriente tiene asociados cinco atributos: cuatro velocidades de flujo molar de los componentes y la temperatura de la corriente. Pruebe su simulación con una corriente de alimentación que fluye a una velocidad de 150 mol/h a $T = 315$ K y contiene 35 mol% de *n*-octano (A), 57% de isooctano (B), y el balance de una especie químicamente inerte (C), que se dividirá en dos corrientes en la proporción 60:40.

(a) Haga una hoja de cálculo para llevar a cabo la simulación. Dibuje un diagrama de flujo en la hoja de cálculo y marque cada corriente indicando las velocidades de flujo de los componentes y la temperatura (vea el ejemplo 10.2-1). Incluya la relación de división (X_1) en una celda aparte y varíela para demostrar su efecto sobre las velocidades de flujo de los componentes en las corrientes S1 y S2.

(b) Escriba un subprograma de computadora para simular el módulo (vea el ejemplo 10.2-1). Los argumentos del subprograma deben ser SF, S1 y S2 (arreglos de cinco miembros cada uno), X_1 y N , el número de componentes en la corriente de alimentación (que puede ser cualquier número del 1 al 4). X_1 , N y los elementos de SF son las variables de entrada y los elementos de S1 y S2 son las variables de salida. Escriba y corra un programa que se pueda llamar y que asigne los valores de los casos de prueba a las variables de alimentación, llame al subprograma del módulo, e imprima los atributos de S1 y S2.

10.8. Le asignaron la tarea de simular un evaporador ultrarrápido que separa una corriente de alimentación líquida que contiene benceno y tolueno a la temperatura $T_F(^{\circ}\text{C})$ en corrientes de producto líquido y en vapor en equilibrio a temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ y presión $P(\text{mm Hg})$. Las composiciones de las corrientes de producto se relacionan por la ley de Raoult (ecuación 6.4-1), y las presiones de vapor de los componentes se expresan por la ecuación de Antoine (tabla B.4).

La siguiente página muestra una hoja de cálculo que lleva a cabo los balances de materia y energía necesarios, y los cálculos del equilibrio vapor-líquido para esta unidad de proceso. En el caso de prueba, una mezcla de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno se alimenta al evaporador a $T_F = 120^{\circ}\text{C}$ y presión lo bastante alta para asegurar que la corriente de alimentación permanezca en estado líquido. La unidad funciona a $T = 100^{\circ}\text{C}$ y $P = 800$ mm Hg.



Las capacidades caloríficas del benceno líquido y el tolueno se toman como 0.138 kJ/(mol·°C) y 0.165 kJ/(mol·°C), respectivamente, y las capacidades caloríficas del vapor y los calores de vaporización de ambas especies son los que se dan en el Apéndice B.

- Derive expresiones para las cantidades en negritas de la hoja de cálculo —es decir, las velocidades de flujo y las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor, las presiones de vapor del benceno y el tolueno a la temperatura del evaporador, las fracciones de vaporización del benceno y tolueno, las entalpías específicas de benceno y tolueno líquidos a T_F y T y de benceno y tolueno en vapor a T (todas ellas en relación con la especie líquida a 0°C), y la velocidad requerida de transferencia de calor al evaporador.
- Elabore una hoja de cálculo similar a la que se muestra arriba, introduciendo las fórmulas derivadas en el inciso (a) y, de ser posible, integrando las gráficas para las corrientes y la unidad de proceso. En las fórmulas, introduzca las direcciones de las celdas de variables que aparecen en otros sitios en la hoja de cálculo: por ejemplo, si una fórmula incluye la fracción molar del benceno en la alimentación, no escriba "0.40" en la hoja de cálculo, sino la dirección de la celda de esta variable. De este modo, las variables como la fracción molar de benceno en la alimentación, y la temperatura y la presión del evaporador pueden cambiarse y los nuevos valores de las variables calculadas se determinarán de manera instantánea. Cuando la hoja de cálculo esté completa, úsela para determinar las temperaturas de los puntos de burbuja y de rocío de una mezcla de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno a $P = 800$ mm Hg. Imprima las hojas de cálculo para $T = 100^\circ C$ y para las temperaturas de los puntos de burbuja y de rocío.
- Escriba el código para un subprograma llamado FLASH que simule el evaporador. Las variables de entrada deben ser los atributos de la corriente de alimentación (velocidades de flujo de benceno y tolueno y T_F), T , P , y las propiedades físicas de las especies de la corriente de alimentación (constantes de Antoine, los coeficientes de la fórmula de capacidad calorífica para el líquido y el vapor y los calores de vaporización). Las variables de salida son los atributos de las corrientes de los productos de vapor y líquido y \dot{Q} . Escriba y corra un programa que se pueda llamar y defina los valores de las variables de la corriente de alimentación y otras variables de entrada (utilice los valores de los casos de prueba), que llame al subprograma e imprima las variables de salida. Las propiedades físicas pueden pasarse al subprograma ya sea como argumentos o a través de un bloque COMMON o GLOBAL.

10.9. Se le encomienda simular un evaporador ultrarrápido que convierta una corriente de alimentación líquida (SF) que contenga N especies a alta presión en corrientes de producto líquido y en vapor (SL, SV) en equilibrio a la temperatura $T(^{\circ}C)$ y presión $P(mm\ Hg)$. Las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor se relacionan por la ley de Raoult (ecuación 6.4-1), y las presiones de vapor de los componentes se expresan mediante la ecuación de Antoine, tabla B.4.

- (a) Escriba los balances de masa y energía para el sistema y las relaciones de equilibrio en términos de las siguientes variables:

NF, NL, NV	Las velocidades de flujo molar (mol/s) de la alimentación, el producto líquido y el producto de vapor.
XF(I)	{ Las fracciones molares del i -ésimo componente en la alimentación, el producto líquido y el producto de vapor, donde I abarca desde 1 hasta $(N - 1)$.
XL(I)	
XV(I)	
TF, T, P	Temperaturas de la alimentación, del vaporizador y la presión, respectivamente.
PV(I)	Presiones de vapor de las N especies a la temperatura T , donde I abarca de 1 a N .
A(I)	{ Constantes de la ecuación de Antoine para las N especies incluidas en el proceso (transmitidas a la subrutina a través de un enunciado COMMON o GLOBAL).
B(I)	
C(I)	
CP(I)	Capacidades caloríficas en la fase líquida [kJ/(mol·°C)] de las N especies (transmitidas a través de COMMON o GLOBAL). Suponga independencia de la temperatura.
HV(I)	Calores de vaporización (kJ/mol) de las N especies (transmitidas a través de COMMON o GLOBAL). Suponga independencia de la temperatura.
Q	La entrada necesaria de calor (kW) al vaporizador.

Demuestre que el sistema tiene $(N + 3)$ grados de libertad, contando como variables del sistema tres velocidades de flujo de corrientes, $3(N - 1)$ fracciones molares, N presiones de vapor, TF, T, P y Q. Después, elabore un procedimiento de prueba y error para determinar las velocidades de flujo de las corrientes de producto y las fracciones molares y Q a partir de los valores especificados para TF, T, P, y la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación y las fracciones molares de los componentes.

- (b) Escriba una subrutina modular FLASHN para implementar el procedimiento trazado en el inciso (a) para una corriente de alimentación que contenga hasta siete componentes. Los argumentos de la subrutina deben ser N, SF, SV, SL, P y Q, donde SF, SV y SL son arreglos de ocho miembros. Los primeros N elementos de cada arreglo son las velocidades de flujo molar de los componentes y el elemento $(N + 1)$ -ésimo es la temperatura de la corriente. Las variables de entrada son SL(N + 1) y SV(N + 1) (y ambas son iguales a la temperatura del vaporizador), P, y los atributos de SF (N velocidades de flujo molar y la temperatura de la alimentación), las variables de salida son Q y los atributos restantes de SV y SL.
- (c) Pruebe su código con una corriente de alimentación que contenga 34.8 mol% de n -pentano, 30.0 mol% de n -hexano y el balance de n -heptano y fluye a velocidad de 1.00 mol/s, la cual se someterá a vaporización ultrarrápida desde 363 K y alta presión hasta 338 K y 611 mm Hg. Las capacidades caloríficas del pentano, hexano y heptano [en kJ/(mol·K)] líquidos pueden considerarse como 0.188, 0.216 y 0.213, respectivamente, y los calores de vaporización pueden considerarse como los valores en los puntos de ebullición normales de estas sustancias. Escriba y corra un programa que pueda llamarse y defina los atributos de SF y otros parámetros de entrada (incluyendo las capacidades caloríficas y los calores de vaporización), que llame a la subrutina del módulo, e imprima los atributos de las corrientes de producto y la alimentación de calor necesaria.
- (d) Utilice un simulador de proceso para realizar los mismos cálculos.
- (e) Emplee un programa de resolución de ecuaciones para llevar a cabo los mismos cálculos.

- 10.10. Se le encarga simular un módulo de condensador parcial que convierta una corriente de alimentación de vapor (SF) que contenga una sola especie condensable a temperatura TF(K) en corrientes de producto líquido y en vapor (SL, SV) en equilibrio a la temperatura T(K). El proceso se lleva a cabo a presión constante P(atm). Las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor se relacionan mediante la ley de Raoult (ecuación 6.4-1), y las presiones de vapor de los componentes se correlacionan con la temperatura por la ecuación de Antoine, tabla B.4.

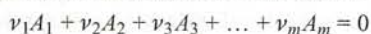
Las variables del sistema son las siguientes:

NF, NL, NV	mol/s de alimentación, producto líquido y producto en vapor.
XF	{ Fracciones molares de la sustancia condensable en la alimentación y el producto en vapor.
XV	
TF, T, P	Temperatura de la alimentación (K), temperatura del condensador (K), y presión del condensador (atm), respectivamente.
PV	Presión de vapor (mm Hg) de la sustancia condensable a la temperatura T.
A, B, C	Constantes de la ecuación de Antoine para la sustancia condensable.

CPL	Capacidad calorífica en fase líquida [kJ/(mol·K)] de la sustancia condensable. Suponer independencia de la temperatura.
HV	Calor de vaporización (kJ/mol) de la sustancia condensable. Asumir independencia de la temperatura.
CPV	Capacidades caloríficas [kJ/(mol·K)] del vapor condensable y el gas no condensable. Suponer independencia de la temperatura.
Q	Alimentación necesaria de calor (kW) del condensador. (Q será negativo.)

- Demuestre que el sistema tiene cinco grados de libertad, contando como variables del sistema tres velocidades de flujo de las corrientes, dos fracciones molares, una presión de vapor, TF, T, P y Q.
- Las variables de entrada al módulo serán las velocidades de flujo molar de los constituyentes condensables y no condensables de la corriente de alimentación [SF(1) y SF(2)], la temperatura de alimentación [SF(3) = TF], la presión de operación del condensador (P), y la fracción YC de las especies condensables en la alimentación que van a condensarse. (También deben proporcionarse las capacidades caloríficas y el calor de vaporización.) Las variables de salida son la velocidad de flujo molar de la corriente de producto líquido [SL(1)], las velocidades de flujo molar de los constituyentes de la corriente del producto en vapor [SV(1) y SV(2)], la temperatura de operación del condensador [SL(2) = SV(3) = T], y la velocidad requerida de transferencia de calor (Q). Esboce los cálculos necesarios.
- Escriba una hoja de cálculo para llevar a cabo las estimaciones del inciso (b) para una corriente de alimentación que fluye a 1.00 mol/s y contiene alcohol metílico en aire a 60°C y 1 atm con 85% de saturación relativa, de la cual se retirará 90% del metanol por condensación parcial a presión constante. Las capacidades caloríficas en kJ/(mol·K) de metanol líquido y en vapor y aire pueden considerarse como 0.078, 0.050 y 0.030, respectivamente. Después de generar la solución y registrar los valores de las variables de salida, utilice la hoja de cálculo para hacer una gráfica de la temperatura del condensador (T) contra la fracción de la eliminación del metanol (YC), y explique en forma breve por qué tiene esa forma la gráfica.
- Use un programa para resolver ecuaciones y haga los cálculos planeados en el inciso (c).
- Escriba un subprograma de computadora CNDNS para implementar el procedimiento del inciso (b) para el caso de prueba del inciso (c). Los argumentos de la subrutina deben ser SF, SV, SL, P, YC y Q. Las variables de entrada son YC, P y los atributos de SF, y las variables de salida son Q y los atributos de SV y SL. Los valores de los parámetros de propiedades físicas, A, B, C, CPL, CPV, CPG y HV deben transmitirse al subprograma, como argumentos adicionales o a través de los enunciados COMMON o GLOBAL. Después, escriba y corra un programa que pueda llamarse y defina los atributos de SF y otros parámetros de entrada y propiedades físicas, que llame al subprograma e imprima los valores de las variables de entrada y salida para el caso de prueba del inciso (c).

10.11. Simule un reactor de fase única donde se lleva a cabo una reacción. La reacción es de la forma general



En esta ecuación A_i es el i -ésimo reactivo o producto y ν_i es el coeficiente estequiométrico de esta especie (negativo para los reactivos y positivo para los productos). También es conveniente definir ν_i para cada especie inerte en la alimentación del reactor, asignándole un valor de 0. Las entradas al módulo son la velocidad de flujo de la corriente de alimentación, la composición y la temperatura, la fracción de conversión de uno de los reactivos y la temperatura de la corriente de producto. El módulo debe calcular las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la transferencia necesaria de calor al reactor.

Las ecuaciones del módulo deben escribirse en términos de las siguientes variables:

N	El número total de las especies reactivas e inertes presentes en las corrientes de alimentación y de producto.
SF(I), I = 1,..., N+1	Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de alimentación (mol/s) y temperatura de la corriente de alimentación (K).
SP(I), I = 1,..., N+1	Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de producto (mol/s) y la temperatura de la corriente de producto (K).
NU(I), I = 1,..., N	Coeficientes estequiométricos de todas las especies (− para reactivos, + para productos, 0 para inertes).
X	Fracción de conversión de uno de los reactivos.
IX	Número del reactivo para el cual se especifica la fracción de conversión.
CP(I), I = 1,..., N	Capacidades caloríficas de todas las especies, kJ/(mol·K) (suponer que son constantes).

HF(I), I = 1, . . . , N Los calores estándar de formación de todas las especies, kJ/mol.
 Q La entrada de calor al reactor, kW. (Si Q es negativo, debe transferirse calor al reactor.)

- Escriba las ecuaciones que emplearía para calcular Q y los primeros N componentes de SP a partir de los valores especificados de todas las demás variables definidas antes.
- Elabore una hoja de cálculo para hacer los cálculos del inciso (a) para un reactor donde el propano que fluye a velocidad de 270 metros cúbicos estándar por hora se quema con 20% de aire en exceso. La corriente combinada entra al reactor a 423 K y el gas de combustión sale a 1050 K. Noventa por ciento del propano alimentado se convierte y el gas de combustión no contiene CO. Considere que la capacidad calorífica de cada especie es su valor a 700 K, calculada a partir de la tabla B.2 [de modo que, por ejemplo CP(1) = 0.1431 KJ/(mol·K), donde (1) se refiere al propano]. Tras realizar los cálculos y registrar los valores de las variables de salida, utilice la hoja de cálculo para generar una gráfica de Q contra la temperatura del gas de combustión y explique brevemente por qué tiene esa apariencia la gráfica.
- Emplee un programa para resolver ecuaciones y haga los cálculos descritos en el inciso (b).
- Escriba un subprograma de computadora REACTS para implementar el procedimiento del inciso (a). Los argumentos del subprograma deben ser SF, SP, NU, N, X, IX y Q. Los arreglos para CP y HF deben transmitirse como argumentos adicionales o a través de los enunciados COMMON o GLOBAL. Escriba y corra un programa que se pueda llamar y defina las variables de entrada, llame al subprograma e imprima las variables de salida necesarias para el caso de prueba del inciso (b). Numere las especies que participan en el proceso como sigue: 1—C₃H₈, 2—O₂, 3—N₂, 4—CO₂, 5—H₂O. Por ejemplo, NU(1) = -1, NU(2) = -5, SF(1) = 3.348, SF(3) = 75.54, SF(6) = 423 y SP(6) = 1050. (Verifique estos valores como parte de la solución del problema.)

- 10.12. Simulará un reactor adiabático de fase única en el cual se lleva a cabo una reacción en fase gaseosa que tiene la forma general

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \dots + \nu_m A_m = 0$$

En esta ecuación A_i es el i -ésimo reactivo o producto y ν_i es el coeficiente estequiométrico de esta especie; ν_i es negativo para los reactivos y positivo para los productos. También es conveniente definir ν_i para cada especie inerte en la alimentación al reactor, asignándole un valor de 0. Las entradas al programa son los coeficientes estequiométricos, la velocidad de flujo de la corriente de alimentación, su composición y su temperatura, y la fracción de conversión de uno de los reactivos. El programa debe calcular las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la temperatura.

Las ecuaciones del programa deben escribirse en términos de las siguientes variables:

N	Número total de especies reactivas e inertes presentes en las corrientes de alimentación y de producto.
SF(I), 1 = I, ..., N + 1	Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de alimentación (mol/s) y temperatura de la corriente de la alimentación (K).
SP(I), 1 = I, ..., N+1	Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de producto (mol/s) y temperatura de la corriente de producto (K).
NU(I), 1 = I, ..., N	Coefficientes estequiométricos de todas las especies (- para reactivos, + para productos, 0 para inertes).
X	Fracción de conversión de uno de los reactivos.
IX	Número de reactivo para el cual se especifica la fracción de conversión.
ACP(I), 1 = I, ..., N BCP(I), 1 = I, ..., N CCP(I), 1 = I, ..., N DCP(I), 1 = I, ..., N DCP(I), 1 = I, ..., N	$\left. \begin{array}{l} \text{Coefficients de la fórmula de capacidad calorífica } C_p[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})] = \\ a + bT + cT^2 + dT^3. \end{array} \right\}$
	Calores estándar de formación de todas las especies en estado gaseoso, kJ/mol.

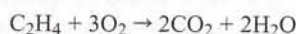
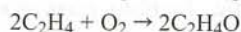
- Escriba las ecuaciones que usaría para calcular los atributos de SP a partir de los valores especificados de todas las demás variables ennumeradas. La última ecuación que derive debe ser de cuarto orden para la temperatura del reactor:

$$(\Delta H =) \alpha T^4 + \beta T^3 + \gamma T^2 + \delta T + \epsilon = 0$$

donde α , β , γ , δ y ϵ incluyen la mayoría de las variables del sistema.

- (b) Escriba una hoja de cálculo para hacer las estimaciones del inciso (a) para un reactor donde se oxida monóxido de carbono con 25% de aire en exceso a 1 atm para formar dióxido de carbono. La corriente de alimentación combinada entra al reactor a 650°C a velocidad de 23.0 kmol/h, y se logra una conversión de 45% del CO. Utilice la herramienta *goalseek* para resolver la ecuación de balance de energía de cuarto orden. Después de realizar los cálculos y anotar los valores de las variables de salida, utilice la hoja de cálculo para generar una gráfica de temperatura del gas producido contra el porcentaje de conversión de CO, y explique brevemente por qué tiene esa forma la gráfica.
- (c) Use un programa para resolver ecuaciones y haga los cálculos que se describen en el inciso (b).
- (d) Elabore un subprograma de computadora REACTAD para implementar el procedimiento del inciso (a). Los argumentos del subprograma deben ser SF, SP, NU, N, X e IX. Los arreglos ACP, BCP, CCP, DCP y DHF deben transmitirse como argumentos adicionales, o a través de COMMON o GLOBAL. Todos los argumentos, excepto los atributos de SP, deben considerarse variables de entrada. Aplique la regla de Newton (Apéndice A.2) para resolver la ecuación de balance de energía de cuarto orden. Escriba y corra un programa que pueda llamarse y que defina las variables de entrada, llame al subprograma e imprima las variables de salida requeridas para el caso de prueba del inciso (b). Numere las especies participantes en el proceso como sigue: 1—CO, 2—O₂, 3—N₂, 4—CO₂. Por ejemplo, NU(1) = -1, NU(2) = -1/2, SF(1) = 1.607 y SF(3) = 3.777. (Verifique estos valores como parte de la solución del problema.)

10.13. Las dos reacciones siguientes ocurren en el proceso de producción del óxido de etileno:



Una corriente que contiene cantidades equimolares de etileno y oxígeno se une a una corriente de recirculación que contiene etileno puro, y la corriente combinada se alimenta al reactor. La conversión en un paso de etileno en el reactor y el rendimiento de óxido de etileno en un paso basado en el consumo de etileno se definen como X_{sp} (mol de C₂H₄ que reaccionan/mol de C₂H₄ en la alimentación) y Y_{sp} (mol de C₂H₄O formados/mol de C₂H₄ que reaccionan). El efluente del reactor pasa por un proceso de separación de unidades múltiples que tiene tres corrientes de salida. La primera, que se vende, es óxido de etileno puro; la segunda, la cual se desecha, contiene todo el dióxido de carbono, oxígeno, agua y 5% del etileno sin reaccionar que sale del reactor, y la tercera, que es de recirculación, contiene el etileno restante sin reaccionar.

- (a) Tomando como base de cálculo 100 mol/s de alimentación fresca, e igualando $X_{\text{sp}} = 0.20$ y $Y_{\text{sp}} = 0.90$, elabore una hoja de cálculo para simular este proceso, considerando dicho proceso de separación como unidad. Use la velocidad de flujo de la corriente de recirculación como variable de la corriente de desgarre: es decir, asuma una velocidad de flujo de la recirculación que entra al punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca, resuelva las ecuaciones de balance del sistema para recalcular la velocidad de flujo de la recirculación en la salida del proceso de separación y encuentre el valor supuesto para el cual los valores asumidos y los recalculados sean los mismos. Determine la conversión total y el rendimiento:

X_0 (mol de C₂H₄ consumidos en el proceso/mol de C₂H₄ en la alimentación fresca)

Y_0 (mol de C₂H₄O producidos en el proceso/mol de C₂H₄ en la alimentación fresca)

y la velocidad de flujo molar de la corriente de recirculación.

- (b) Utilice la hoja de cálculo para determinar el rango de los rendimientos en un paso que son físicamente posibles en la conversión de etileno en un paso y la alimentación fresca dadas. (Un valor es imposible cuando conduce a una velocidad de flujo negativa de alguna especie en cualquier punto del proceso.) Observe los valores de Y_0 y la velocidad de recirculación en los extremos de dicho rango. Después, repita el cálculo para una conversión de 30% del etileno en un paso. Incluya sus resultados en una tabla con la siguiente forma:

X_{sp}	Y_{sp}	Y_0	n_{rec}
0.2	(Y_{min})		
0.2	($Y_{\text{máx}}$)		
0.3	(Y_{min})		
0.3	($Y_{\text{máx}}$)		

Explique por qué la velocidad de flujo de una especie se hace negativa cuando Y cae por debajo de cierto valor.

- (c) Resuma las ecuaciones que describen el comportamiento de este sistema y utilice un programa para resolver ecuaciones y encuentre los valores de las variables del inciso (a).
- 10.14. Debe escribir el código para un módulo de convergencia que pueda tratar con una a tres variables de corrientes de desgarre usando el algoritmo de Wegstein, como se describe en el Apéndice A.2. El objeto es determinar los valores de una, dos o tres de las variables x_1 , x_2 y x_3 que satisfagan las relaciones:

$$x_1 = f_1(x_1, x_2, x_3)$$

$$x_2 = f_2(x_1, x_2, x_3)$$

$$x_3 = f_3(x_1, x_2, x_3)$$

donde f_1 , f_2 y f_3 pueden ser funciones algebraicas simples, o representar el conjunto compuesto de los cálculos implicados en el procedimiento en torno a un ciclo de operaciones unitarias para poder recalcular las variables de las corrientes de desgarre. El cálculo consiste en suponer valores para las variables de las corrientes de desgarre $[x_{ia}, i = 1, \dots, 3]$; calcular $[x_{ic} = f_i(x_{1a}, x_{2a}, x_{3a}), i = 1, \dots, 3]$; determinar si x_{ia} y x_{ic} se encuentran dentro de una tolerancia especificada de una respecto a la otra para cada i ; y si no lo están, utilizar el algoritmo de Wegstein para estimar los valores de x_{1a} , x_{2a} y x_{3a} que se usarán en la siguiente iteración.

El código del módulo debe escribirse en términos de las siguientes variables:

N	Número de variables de las corrientes de desgarre (1, 2 o 3).
XA(I), I = 1, ..., N	Valores supuestos de x_i (supuestos inicialmente y calculados subsecuentemente por el algoritmo de Wegstein).
XC(I), I = 1, ..., N	Valores recalculados de x_i obtenidos a partir de funciones de f_i (o procediendo en torno al ciclo).
KMAX	Número máximo de iteraciones permitido.
EPS	Tolerancia de convergencia relativa (vea la ecuación A.2-9). La diferencia entre XA(I) y XC(I) dividida entre el valor de XC(I) debe ser menor de EPS para declarar la convergencia.
IPR	Parámetro de impresión. El código debe escribirse de modo que si IPR = 1 los valores de x_i se impriman después de cada iteración, mientras que si IPR = 0 se suprima la impresión.

- (a) Escriba el código para un subprograma modular llamado CONV G que tenga como argumentos XA, XC, N, KMAX, EPS e IPR. Los valores de N, KMAX, EPS, IPR y los elementos de XA son las variables de entrada, y los valores estimados finales de x_i se regresarán al arreglo XC. El código debe ejecutar el procedimiento trazado en la sección A.2g por separado para cada una de las N variables, hasta un máximo de KMAX iteraciones. Si se alcanza este límite y no se ha logrado la convergencia, debe imprimirse un mensaje de error y dar por terminado el programa.

En un simulador real de diagrama de flujo, el código se escribiría de modo que el módulo pueda insertarse como un bloque en el diagrama de flujo, y entonces las variables de las corrientes de desgarre XC(I) se recalcularían a partir de los valores supuestos de XA(I) procediendo en torno al ciclo. Sin embargo, para simplificar la codificación de este problema, pida al subprograma que llame a una subrutina generadora de función de la forma

CALL FUNC GEN(N, XA, XC)

Necesitará escribir una subrutina FUNC GEN para evaluar

$$XC(1) = f_1[XA(1), XA(2), XA(3)]$$

y lo mismo para XC(2) y XC(3).

- (b) Aplique su código al problema del ejemplo A.2-2. Integre un límite superior de 20 iteraciones (KMAX = 20).
- 10.15. Utilice un programa comercial de simulación de diagrama de flujo, como HYSYS o ASPEN, para simular el proceso de manufactura del nitrato de amonio descrito en el ejemplo 10.3-3.

Balances de procesos transitorios

Se dice que un sistema está en condición *transitoria* (o de *estado no estacionario*) si el valor de alguna de sus variables cambia con el tiempo. Los sistemas de proceso intermitente y semicontínuos siempre son transitorios: si en un sistema intermitente nada cambia con el tiempo, entonces no está ocurriendo nada; y en un proceso semicontínuo (que tenga corriente de entrada pero no de salida, o viceversa) por lo menos la masa del contenido del sistema debe variar con el tiempo. Los sistemas continuos siempre son transitorios al arrancar o detenerse, y se vuelven transitorios en otros momentos debido a cambios planeados o inesperados en las condiciones de operación.¹

Los procedimientos para derivar balances de sistemas transitorios son, en esencia, los desarrollados en los capítulos 4 (Balances de materia) y 7 (Balances de energía). La diferencia principal es que los balances transitorios tienen términos de acumulación diferentes de cero que son derivadas, de modo que en vez de ser ecuaciones algebraicas, los balances son ecuaciones diferenciales.

11.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Derivar ecuaciones de balance de materia y suministrar las condiciones iniciales para procesos transitorios bien mezclados de una unidad, y derivar ecuaciones de balance de energía y proveer las condiciones iniciales para procesos no reactivos transitorios, bien mezclados y de una unidad.
- Predecir el comportamiento del sistema transitorio por inspección de las ecuaciones de balance. Por ejemplo, dada una ecuación de la forma $[dC_A/dt = 4 - 2C_A, C_A(0) = 0]$, dibujar la gráfica esperada de C_A contra t sin integrar la ecuación.
- Obtener soluciones analíticas para problemas que incluyan ecuaciones diferenciales de balance de primer orden, únicas y separables.
- Derivar ecuaciones de balance para sistemas que incluyan varias variables dependientes [por ejemplo, $y_1 = C_A(t)$, $y_2 = C_B(t)$, $y_3 = T(t)$] y expresar las ecuaciones en una forma adecuada para resolverlas empleando el *software* idóneo $[dy_i/dt = f_i(y_1, y_2, \dots, y_n, t), i = 1, 2, \dots, n]$.

¹En realidad, el concepto de un estado estacionario verdadero es ficción, pues *siempre* hay fluctuaciones de las variables del proceso en los sistemas reales. Al suponer la operación en estado estacionario, se asume que estas fluctuaciones son lo bastante pequeñas como para despreciarse sin causar errores graves en los valores calculados.

11.1 LA ECUACIÓN GENERAL DE BALANCE... DE NUEVO

En la sección 4.2 se dio la ecuación general de balance (4.2-1) como

$$\text{acumulación} = \text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo}$$

Se discutieron dos formas de esta ecuación: balances diferenciales, que relacionan velocidades de cambio instantáneas en cierto momento, y balances integrales, que relacionan los cambios que ocurren durante un periodo finito. En esta sección examinaremos la naturaleza de la relación entre ambos tipos de balances; al hacerlo, demostraremos por qué se llaman diferenciales e integrales.

11.1a Balances diferenciales

Suponga que una especie A participa en un proceso. Sean \dot{m}_{entrada} (kg/s) y \dot{m}_{salida} (kg/s) las velocidades a las cuales A entra y sale del proceso cruzando sus fronteras, y sean \dot{r}_{gen} (kg/s) y \dot{r}_{cons} (kg/s) las velocidades de generación y consumo de A dentro del sistema por reacción química. Cualquiera o todas las variables, \dot{m}_{entrada} , \dot{m}_{salida} , \dot{r}_{gen} y \dot{r}_{cons} , pueden variar con el tiempo.

Escribamos ahora un balance sobre A para un periodo, de t a $t + \Delta t$, suponiendo que Δt es lo bastante pequeño para considerar que las cantidades \dot{m}_{entrada} , \dot{m}_{salida} , \dot{r}_{gen} y \dot{r}_{cons} son constantes. (Como posteriormente haremos que Δt tienda a 0, esta suposición no es restrictiva.) Los términos del balance para A se calculan con facilidad.

$$\text{entrada (kg)} = \dot{m}_{\text{entrada}} (\text{kg/s}) \Delta t (\text{s})$$

$$\text{salida} = \dot{m}_{\text{salida}} \Delta t$$

$$\text{generación} = \dot{r}_{\text{gen}} \Delta t$$

$$\text{consumo} = \dot{r}_{\text{cons}} \Delta t$$

También suponemos que la masa de A en el sistema cambia en una cantidad ΔM (kg) durante este pequeño intervalo de tiempo. Por definición, ΔM es la acumulación de A en el sistema. De la ecuación de balance (4.2-1),

$$\Delta M = (\dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{r}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{r}_{\text{cons}}) \Delta t \quad (11.1-1)$$

Si ahora dividimos entre Δt y luego dejamos que Δt tienda a 0, la proporción $\Delta M/\Delta t$ se transforma en la derivada de M respecto a t (dM/dt), y la ecuación de balance se convierte en

$$\boxed{\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{r}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{r}_{\text{cons}}} \quad (11.1-2)$$

Ésta es la ecuación general de balance diferencial: M es la cantidad del valor balanceado en el sistema y los cuatro términos del lado derecho son las velocidades que pueden variar con el tiempo.

Si se aplica la ecuación 11.1-2 a un sistema continuo en estado estacionario, la cantidad M debe ser una constante, por tanto su derivada de tiempo es igual a cero y la ecuación se reducirá a la conocida expresión introducida en el capítulo 4:

$$\text{entrada} + \text{generación} = \text{salida} + \text{consumo}$$

Sin embargo, mientras cualquier término varíe con el tiempo, la derivada del lado izquierdo de la ecuación 11.1-2 sigue siendo parte de la ecuación. En consecuencia, concluimos que *la ecuación de balance para un sistema en estado no estacionario en un instante dado del tiempo es una ecuación diferencial* (y de ahí el término balance diferencial).

La ecuación 11.1-2 es una ecuación diferencial común de primer orden. Antes de poder resolverla y obtener una expresión para $M(t)$, es necesario dar una **condición de frontera**—un valor específico de la variable dependiente (M) para cierto valor de la variable independiente (t)—. A menudo se especifica el

valor de M en el tiempo $t = 0$ (una "condición inicial"). La ecuación de balance completa sería la ecuación 11.1-2 seguida por

$$t = 0, M = \dots$$

o sólo

$$M(0) = \dots$$

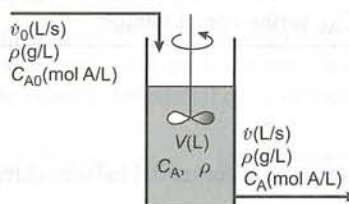
El análisis de un sistema transitorio no está completo a menos que toda ecuación diferencial que derive vaya acompañada de una condición de frontera similar a la que se acaba de describir.

EJEMPLO 11.1-1

Balances diferenciales de un reactor químico

Un reactor continuo con agitación se emplea para producir el compuesto R en la reacción en fase líquida $A \rightarrow R$. La alimentación entra al reactor a velocidad \dot{v}_0 (L/s); la concentración del reactivo en la alimentación es C_{A0} (mol A/L). El volumen del contenido del tanque es V (L). La mezcla en el recipiente se puede considerar perfecta, de modo que la concentración de A en la corriente de producto es igual a la del tanque. En este proceso, la velocidad de consumo de A es igual a kC_A [mol/(s·L de volumen de reacción)]. Puede considerarse que todos los fluidos (la alimentación, el contenido del tanque y el producto) tienen la misma densidad, ρ (g/L).

Escriba los balances diferenciales para la masa total y los moles de A, expresándolos en términos de las variables que se muestran en el siguiente diagrama:



SOLUCIÓN

Base: cantidades dadas

Balance total de masa (generación = 0, consumo = 0)

$$\text{acumulación} = \text{entradas} - \text{salidas}$$

$$\text{Masa en el reactor: } M(g) = V(L)\rho(g/L)$$

$$\text{acumulación (g/s)} = \frac{dM}{dt} = \frac{d(V\rho)}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} \quad (\text{porque } \rho \text{ es constante})$$

$$\text{entradas (g/s)} = \dot{v}_0(L/s) \rho(g/L)$$

$$\text{salidas (g/s)} = \dot{v}(L/s) \rho(g/L)$$

$$\rho \frac{dV}{dt} = \dot{v}_0 \rho - \dot{v} \rho$$

cancelar ρ

$$\boxed{\frac{dV}{dt} = \dot{v}_0 - \dot{v}}$$

$$\boxed{t = 0, V = V_0}$$

donde V_0 es el volumen inicial del contenido del tanque.

Pregunta: Si $\dot{v}_0 = \dot{v}$, ¿qué le indica el balance de masa?

Balance de A

acumulación = entradas - salidas - consumo

Moles de A en el reactor = $V(L)C_A(\text{mol/L})$

$$\Downarrow$$

$$\text{acumulación (mol A/s)} = \frac{d(VC_A)}{dt}$$

entradas (mol A/s) = $\dot{v}_0(L/s)C_{A0}(\text{mol A/L})$

salidas (mol A/s) = $\dot{v}(L/s)C_A(\text{mol A/L})$

consumo (mol A/s) = $kC_A[\text{mol A/(s}\cdot\text{L)}]V(L)$

\Downarrow

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = \dot{v}_0 C_{A0} - \dot{v} C_A - k C_A V$$

$$t = 0, \quad C_A = C_A(0)$$

donde $C_A(0)$ es la concentración de A en el contenido inicial del tanque. La manera de proceder para determinar la concentración de salida, $C_A(t)$, con esta ecuación depende de la forma en que las cantidades \dot{v}_0 , \dot{v} y C_{A0} varían con el tiempo.

11.1b Balances integrales

Reconsideremos la forma del balance diferencial dada en la ecuación 11.1-3

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{m}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{m}_{\text{cons}} \quad (11.1-3)$$

La ecuación puede reescribirse como:

$$dM = \dot{m}_{\text{entrada}} dt + \dot{m}_{\text{gen}} dt - \dot{m}_{\text{salida}} dt - \dot{m}_{\text{cons}} dt$$

e integrarse desde un tiempo inicial t_0 hasta uno posterior t_f , para obtener

$$\int_{t_0}^{t_f} dM = M(t_f) - M(t_0) = \int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{entrada}} dt + \int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{gen}} dt - \int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{salida}} dt - \int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{cons}} dt \quad (11.1-4)$$

Ésta es la ecuación integral de balance. El lado izquierdo es la acumulación de la cantidad balanceada en el sistema entre t_0 y t_f . El término $(\dot{m}_{\text{entrada}} dt)$ es la porción de la cantidad balanceada que entra al sistema en el intervalo infinitesimal desde t hasta $t + dt$, de modo que la integral

$$\int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{entrada}} dt$$

es la cantidad total incluida entre t_0 y t_f . Un razonamiento similar se puede aplicar a los otros términos, para llegar a la conclusión de que la ecuación 11.1-4 es sólo otra forma de la ecuación general de balance

$$\text{acumulación} = \text{entradas} + \text{generación} - \text{salidas} - \text{consumo} \quad (11.1-5)$$

sólo que ahora cada término representa una cantidad de la cantidad balanceada, en vez de una velocidad. Para un sistema cerrado (por lotes), si la cantidad balanceada es la masa (en oposición con la energía), $\dot{m}_{\text{entrada}} = \dot{m}_{\text{salida}} = 0$, y la ecuación puede escribirse como

$$M_{\text{inicial}} + \int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{generación}} dt = M_{\text{final}} + \int_{t_0}^{t_f} \dot{m}_{\text{consumo}} dt$$

o bien,

$$\text{entrada inicial} + \text{generación} = \text{salida final} + \text{consumo}$$

Ésta es la forma de la ecuación integral de balance que se dio en el capítulo 4 para un sistema cerrado.

El procedimiento a seguir al escribir un balance para un sistema transitorio es derivar la ecuación de balance diferencial, integrarla entre los tiempos inicial y final, y despejar la cantidad desconocida en la ecuación resultante.

EJEMPLO 11.1-2

Balance de agua para el depósito de una ciudad

El nivel de agua en un depósito municipal ha ido disminuyendo en forma constante durante la sequía y existe la preocupación de que ésta se prolongue otros 60 días. La compañía de aguas de la localidad estima que la velocidad de consumo de la ciudad se acerca a los 10^7 L/día. El Servicio de Conservación Estatal estima que la lluvia y el drenado de ríos hacia el depósito, aunados a la evaporación en éste, deben dar una velocidad de entrada neta de agua de $10^6 \exp(-t/100)$ L/día, donde t es el tiempo en días desde el inicio de la sequía, momento en el cual el depósito contenía cerca de 10^9 litros de agua.

1. Escriba el balance diferencial para el agua del depósito.
2. Integre el balance para calcular el volumen de agua del depósito al finalizar los 60 días de sequía continua.

SOLUCIÓN

1. Escribiremos un balance para la masa $M(\text{kg})$ de agua en el depósito, pero expresaremos la ecuación en términos de volúmenes para utilizar los datos dados, mediante la relación $M(\text{kg}) = \rho(\text{kg/L})V(\text{L})$. La ecuación de balance diferencial es la siguiente:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{r}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{r}_{\text{cons}} \quad (\text{cada término en kg/día})$$

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= \frac{d}{dt}(\rho V) = \rho(\text{kg/L}) \frac{dV}{dt} (\text{L/día}) && (\text{porque } \rho \text{ es constante}) \\ \dot{m}_{\text{entrada}} &= \rho(\text{kg/L})[10^6 e^{-t/100} (\text{L/día})] \\ \dot{m}_{\text{salida}} &= \rho(\text{kg/L})(10^7 \text{ L/día}) \\ \dot{r}_{\text{gen}} &= \dot{r}_{\text{cons}} = 0 && (\text{no se produce ni se consume agua en el depósito}) \\ &\downarrow && \text{Se cancela } \rho \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{dV(t)}{dt} = 10^6 \exp(-t/100) - 10^7}$$

$$t = 0, \quad V = 10^9 \text{ L}$$

2. Ahora separamos las variables y se integra la ecuación de balance diferencial de $t = 0$ a $t = 60$ días.

$$\begin{aligned} \int_{V(0)}^{V(60)} dV &= \int_0^{60 \text{ d}} [10^6 \exp(-t/100) - 10^7] dt \\ &\downarrow \\ V(60 \text{ días}) - V(0) &= \int_0^{60 \text{ d}} 10^6 e^{-t/100} dt - \int_0^{60 \text{ d}} 10^7 dt \\ &\downarrow V(0) = 10^9 \text{ litros} \\ V(60 \text{ días}) &= 10^9 - 10^6(10^2)e^{-t/100} \Big|_0^{60 \text{ d}} - 10^7 t \Big|_0^{60 \text{ d}} \\ &= \boxed{4.45 \times 10^8 \text{ L}} \quad (\text{verifíquelo}) \end{aligned}$$

AUTOEVALUACIÓN Un líquido, A, se vacía a una velocidad de 10 kg/h en un tanque que contiene un segundo líquido, B. Ambas sustancias reaccionan y A se consume, pero a una velocidad menor que aquella a la que se agrega. Se retira el líquido del recipiente de reacción a velocidad de 10 kg/h.

1. Diga cuáles términos de la ecuación general de balance

$$\text{acumulación} = \text{entradas} + \text{generación} - \text{salidas} - \text{consumo}$$

no es igual a cero en cada uno de los siguientes balances para el recipiente de reacción:

(a) Masa total. (b) Moles de A. (c) Moles de B.

2. Escriba un balance diferencial de masa para el sistema, donde $m(t)$ sea la masa total del contenido del sistema.

11.2 BALANCES DE MATERIA

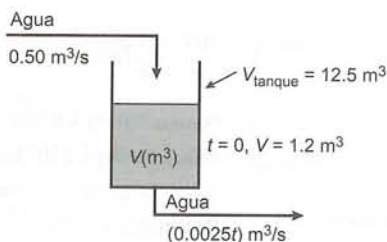
11.2a Balances totales de masa

Un balance total de masa necesariamente tiene la forma [acumulación = entradas - salidas], pues la masa no se crea ni se consume.² El término de acumulación siempre es dM/dt , donde $M(t)$ es la masa del contenido del sistema. Una vez que se determina $M(t)$ resolviendo la ecuación de balance diferencial, quizá deba verificar que la solución matemática permanezca dentro de los límites de la realidad física —que no sea negativa, por ejemplo—, o que no exceda la capacidad total del sistema.

EJEMPLO 11.2-1

Balace de masa para un tanque de almacenamiento de agua

Un tanque de 12.5 m³ se llena con agua a razón de 0.050 m³/s. En el momento en que el tanque contiene 1.20 m³ de agua, se desarrolla una fuga por la parte inferior, la cual empeora con el tiempo. La velocidad de la fuga puede aproximarse como 0.0025t (m³/s), donde t (s) es el tiempo desde el momento en que se inicia la fuga.



1. Escriba un balance de masa para el tanque y úselo para obtener una expresión para dV/dt , donde V es el volumen de agua en el tanque en cualquier momento. Proporcione una condición inicial para la ecuación diferencial.
2. Resuelva la ecuación de balance para obtener una expresión para $V(t)$ y dibuje una gráfica de V contra t .

SOLUCIÓN

1. La masa total del contenido del tanque es $M(\text{kg}) = \rho(\text{kg/m}^3)V(\text{m}^3)$, donde $\rho = 0.00100 \text{ kg/m}^3$ es la densidad del agua líquida. Entonces

$$\text{acumulación (kg/s)} = \frac{d(\rho V)}{dt} = \rho \frac{dV}{dt}$$

(El segundo paso se deduce del hecho de que la densidad del agua líquida en el tanque es independiente del tiempo y, por tanto, se puede sacar de la derivada.)

$$\text{entradas (kg/s)} = \rho(\text{kg/m}^3)(0.05 \text{ m}^3/\text{s}) = 0.05\rho$$

$$\text{salidas (kg/s)} = \rho(\text{kg/m}^3)[0.0025t \text{ (m}^3/\text{s)}] = 0.0025\rho t$$

²Excluimos a las reacciones nucleares de esta consideración.

Sustituyendo estos términos en la ecuación de balance del agua (acumulación = entradas - salidas) y cancelando ρ se obtiene la ecuación diferencial

$$\frac{dV}{dt} = 0.050 \text{ m}^3/\text{s} - 0.0025t$$

$$t = 0, \quad V = 1.2 \text{ m}^3$$

Verifique que cada término en la ecuación (incluyendo dV/dt) tenga unidades de m^3/s .

2. Para resolver la ecuación, se separan las variables (traslade dt al lado derecho) y se integra partiendo de la condición inicial ($t = 0, V = 1.2 \text{ m}^3$) hasta cualquier tiempo arbitrario, t , y el volumen correspondiente, V .

$$dV(\text{m}^3) = (0.050 - 0.0025t) dt \Rightarrow \int_{1.2 \text{ m}^3}^V dV = \int_0^t (0.050 - 0.0025t) dt$$

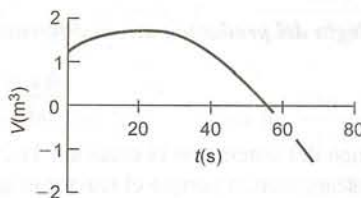
$$\Rightarrow V \Big|_{1.2 \text{ m}^3}^V = \left(0.050t - 0.0025 \frac{t^2}{2} \right) \Big|_0^t$$

$$\Rightarrow V(\text{m}^3) = 1.2 + 0.050t - 0.00125t^2$$

Verificación 1: cuando $t = 0, V = 1.2 \text{ m}^3$ (confirmando la condición inicial dada).

Verificación 2: $dV/dt = 0.050 - 0.0025t$ [al diferenciar $V(t)$ se obtiene la ecuación original para dV/dt].

La siguiente es una gráfica de la expresión derivada para $V(t)$:

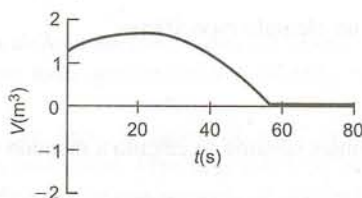


Al principio, el llenado ocasiona que el volumen del contenido del tanque aumente, pero a medida que crece la fuga, el tanque comienza a drenarse. El volumen máximo es 1.7 m^3 , muy por debajo de la capacidad del tanque de 12.5 m^3 . Cerca de $t = 57 \text{ s}$ el contenido se drena por completo. La fórmula matemática para V predice volúmenes negativos después de este tiempo, pero desde el punto de vista físico el volumen debe ser igual a cero (el líquido se descarga tan pronto como se introduce al tanque). En consecuencia, la solución real de la ecuación de balance es

$$V(\text{m}^3) = 1.2 + 0.050t - 0.00125t^2 \quad 0 \leq t \leq 57 \text{ s}$$

$$= 0 \quad t > 57 \text{ s}$$

La gráfica anterior se modificaría en el rango de $t > 57 \text{ s}$ a una línea que coincidiría con el eje t .



11.2b Un breve repaso de cálculo

Como verá, los balances para sistemas transitorios a menudo conducen a ecuaciones diferenciales con la siguiente apariencia:

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - (s^{-1})0.200VC_A \quad (11.2-1)$$

$$C_A(0) = 2.00 \text{ mol/L}$$

En esta ecuación, 1.50 mol/s sería la suma de los términos de entrada y generación en el balance de la especie A y $0.200C_A$ sería la suma de los términos de salida y consumo. El objetivo sería resolver el balance diferencial para determinar la concentración $C_A(\text{mol/L})$ como función del tiempo $t(\text{s})$, ya sea como función analítica o en forma de tabla o gráfica.

Esta sección repasa reglas y procedimientos de cálculo para resolver ecuaciones diferenciales, como la ecuación 11.2-1. En lo siguiente, x es una variable independiente, $y(x)$ una variable dependiente, y a una constante.

Regla 1: Derivada de una constante multiplicada por una función

$$\frac{d(ay)}{dx} = a \frac{dy}{dx} \quad (11.2-2)$$

Si el volumen del sistema de la ecuación 11.2-1 es constante, la ecuación se transforma en

$$V \frac{dC_A}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - 0.200VC_A$$

En breve repasaremos la forma de resolver esta ecuación.

Regla 2: Regla del producto para la diferenciación

$$\frac{d(y_1 y_2)}{dx} = y_1 \frac{dy_2}{dx} + y_2 \frac{dy_1}{dx} \quad (11.2-3)$$

Si el volumen del sistema en la ecuación 11.2-1 varía con el tiempo (p. ej., porque el tanque se esté llenando o descargando, o porque el reactor es un cilindro con pistón móvil), la regla del producto da

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - 0.200VC_A$$

o bien,

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{V} [1.50 \text{ mol/s} - 0.200VC_A] - \frac{C_A}{V} \left(\frac{dV}{dt} \right)$$

Si V es constante, esta ecuación se reduce a la dada después de la regla 1 (convéngase). Para despejar $C_A(t)$, sería necesario obtener una expresión independiente para dV/dt y resolver ambas ecuaciones al mismo tiempo. En la sección 11.5 discutiremos problemas de este tipo.

Regla 3: Solución de ecuaciones diferenciales separables de primer orden

La forma general de una ecuación diferencial de primer orden es

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

Considere un ejemplo específico:

$$\frac{dy}{dx} = 3xy$$

Los estudiantes novatos de cálculo a menudo se sienten tentados a resolver esta ecuación como sigue:

$$y = \int (3xy) dx$$

lo cual es correcto pero inútil, porque es imposible evaluar esta integral sin sustituir primero $y(x)$, la función que desea determinar.

Una ecuación diferencial *separable* de primer orden es la que puede escribirse en la forma

$$\frac{dy}{dx} = f_1(x)f_2(y)$$

$$x = 0, \quad y = y(0)$$

El procedimiento para resolver una ecuación separable es colocar todos los términos que contienen a y (incluyendo dy) en un lado de la ecuación y todos los términos que contienen a x (incluyendo dx) en el otro lado, y después integrar cada lado sobre su variable respectiva desde el valor inicial [0 para x , $y(0)$ para y] hasta un valor arbitrario:

$$\frac{dy}{dx} = f_1(x)f_2(y) \xrightarrow{\text{separe}} \frac{dy}{f_2(y)} = f_1(x)dx \xrightarrow{\text{integre}} \int_{y(0)}^y \frac{dy}{f_2(y)} = \int_0^x f_1(x)dx \quad (11.2-4)$$

$$x = 0, \quad y = y(0)$$

Cada integral incluye una función que sólo tiene la variable de integración (y a la izquierda, x a la derecha), de modo que es posible evaluar ambas integrales para obtener una expresión que relacione x y y .

Reconsidere la ecuación 11.2-1 de nuevo, igualando el volumen del sistema V a 1.00 litro.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - (0.200 \text{ L/s})C_A \\ t = 0, \quad C_A = 2.00 \text{ mol/L} \end{array} \right\}$$

$$\xrightarrow{\text{separe}} \frac{dC_A}{1.50 - 0.200C_A} = dt \xrightarrow{\text{integre}} \int_{(2.00)}^{C_A} \frac{dC_A}{1.50 - 0.200C_A} = \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{0.200} \ln(1.50 - 0.200C_A) \Big|_{2.00}^{C_A} = t \Rightarrow \ln\left(\frac{1.50 - 0.200C_A}{1.50 - 0.400}\right) = -0.200t$$

$$\Rightarrow \frac{1.50 - 0.200C_A}{1.10} = e^{-0.200t} \Rightarrow C_A(\text{mol/L}) = \frac{1}{0.200}(1.50 - 1.10e^{-0.200t(s)})$$

Intente seguir cada paso de este procedimiento. Se usará para resolver casi todas las ecuaciones de balance en el resto del capítulo.

AUTOEVALUACIÓN Separe las variables de cada una de las siguientes ecuaciones para obtener integrales de la forma de la ecuación 11.2-4. Después proceda hasta donde pueda para obtener las expresiones para $y(t)$.

1. $(dy/dt) = 2 - t$, $y(0) = 1$.
2. $(dy/dt) = 2 - y$, $y(0) = 1$.
3. $(dy/dt) = (2 - t)(2 - y)$, $y(0) = 1$.

11.2c Balances de unidades de proceso únicas bien mezcladas

Éste es el procedimiento general para escribir y resolver una ecuación de balance de materia transitorio:

1. Elimine los términos de la ecuación general de balance que sean iguales a cero (entradas y salidas para sistemas por lotes, generación y consumo para el balance de masa total y de especies no reactivas).
2. Escriba una expresión para la cantidad total de la especie balanceada en el sistema [$V(\text{m}^3)\rho(\text{kg/m}^3)$ para masa total, $V(\text{m}^3)C_A(\text{mol A/m}^3)$ o $n_{\text{total}}(\text{mol})x_A(\text{mol A/mol})$ para la especie A]. Diferencie la expresión con respecto al tiempo para obtener el término de acumulación en la ecuación de balance.

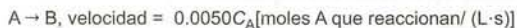
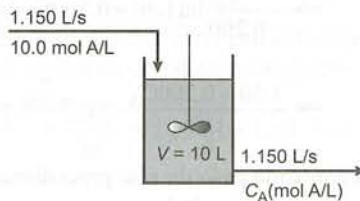
3. Sustituya las variables del sistema en los términos restantes (entradas, generación, salidas, consumo) en la ecuación de balance. Asegúrese de que todos los términos tengan las mismas unidades (kg/s, lb-mol/h, etcétera).
4. Si $y(t)$ es la variable dependiente que se va a determinar (p. ej., la masa del contenido del sistema, la concentración de la especie A, la fracción molar de metano), reescriba la ecuación para obtener una expresión explícita para dy/dt . Suministre alguna condición frontera —el valor de la variable dependiente en un momento específico (por lo general $t = 0$)—. Esta condición puede expresarse como $[t = 0, y = y_0]$ o simplemente $[y(0) = y_0]$, donde y_0 es un número.
5. Resuelva la ecuación, de manera analítica si es posible, de lo contrario en forma numérica. En los procesos que se analizan en este capítulo, casi siempre podrá emplear la separación de las variables para obtener la solución de manera analítica.
6. Verifique la solución. Puede hacerlo usando cualquiera (y de preferencia todos) de los siguientes métodos:
 - (a) Sustituya $t = 0$ y verifique que se obtenga la condición inicial conocida $[y(0) = y_0]$.
 - (b) Encuentre el valor asintótico (del estado estacionario) para tiempo prolongado de la variable dependiente igualando dy/dt a 0 en la ecuación original de balance y resolviendo la ecuación algebraica resultante para y_{ss} , y luego verifique que si $t \rightarrow \infty$ en su solución, $y \rightarrow y_{ss}$. (Quizá la ecuación no tenga una solución para estado estacionario, en cuyo caso este método no funcionará.)
 - (c) Diferencie la solución para obtener una expresión para dy/dt , sustituya para y y dy/dt en la ecuación diferencial original, y verifique que la ecuación se satisfaga.
7. Emplee su solución para generar una gráfica o tabla de y contra t .

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 11.2-2

Comportamiento transitorio de un reactor con tanque agitado

Una reacción en fase líquida con estequiometría $A \rightarrow B$ se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque agitado, bien mezclado, de 10.0 litros. A continuación mostramos un esquema del proceso:



Puede considerarse que la mezcla del reactor es perfecta, de modo que el contenido es uniforme y la concentración de A en la corriente de producto es igual a la que está dentro del tanque. Al principio, el tanque se llena con una solución que contiene 2.00 mol A/L y después se inician los flujos de entrada y de salida.

1. Escriba un balance para la especie A en el tanque y provea la condición inicial.
2. Calcule C_{AS} , la concentración en estado estacionario de A en el tanque (cuyo valor se aproxima como $t \rightarrow \infty$).
3. Dibuje la forma esperada de la gráfica de C_A contra t .
4. Despeje $C_A(t)$ en la ecuación de balance, verifique la solución y dibuje la gráfica real de C_A contra t .

SOLUCIÓN

Compare lo siguiente con el procedimiento general dado antes de este ejemplo.

1. Los moles totales de A en el reactor en cualquier momento son iguales a $(10.0 \text{ L})[C_A(\text{mol/L})] = 10.0 C_A (\text{mol A})$. Por tanto,

$$\text{Acumulación:} \quad \frac{d(10.0 C_A)}{dt} = 10.0 \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{\text{mol A}}{\text{s}} \right)$$

$$\text{Entradas:} \quad (0.150 \text{ L/s})(10.0 \text{ mol A/L}) = 1.50 \text{ mol A/s}$$

Salidas: $(0.150 \text{ L/s})[C_A(\text{mol A/L})] = 0.150C_A (\text{mol A/s})$
Generación: 0 mol A/s (A no es un producto de la reacción)
Consumo: $(10.0 \text{ L})[0.0050C_A(\text{mol A/(L} \cdot \text{s)})] = 0.050C_A (\text{mol A/s})$

Estos términos se sustituyen en la ecuación de balance de A (acumulación = entradas – salidas – consumo), la cual a su vez se divide entre 10.0 para obtener una expresión para dC_A/dt . El resultado junto con la condición inicial para la ecuación $[C_A(0) = 2.00 \text{ mol A/L}]$ es

$$\frac{dC_A}{dt} = 0.150 \text{ mol A/s} - (0.0200 \text{ L/s})C_A$$

$$t = 0, \quad C_A = 2.00 \text{ mol A/L}$$

2. En el estado estacionario nada varía con el tiempo, de modo que la derivada de C_A (y de cualquier otra variable del sistema) con respecto al tiempo debe ser igual a cero. Al fijar $dC_A/dt = 0$ en la ecuación de balance e igualar $C_A = C_{AS}$ (estado estacionario) en la ecuación resultante se obtiene

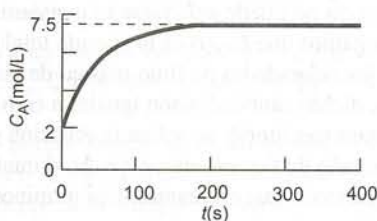
$$0 = 0.150 \text{ mol/s} - 0.0200C_{AS} \Rightarrow C_{AS} = 7.50 \text{ mol A/L}$$

Si C_{AS} no tuviera un límite asintótico (de estado estacionario), la ecuación no tendría una solución finita.

3. Ahora podemos deducir bastante sobre la gráfica de C_A contra t , aunque aún no se haya resuelto la ecuación de balance diferencial. Conocemos un punto en $t = 0$ (la condición inicial) y el valor asintótico como $t \rightarrow \infty$ (la solución en estado estacionario), y también tenemos una expresión para la pendiente de la gráfica en cualquier momento (dC_A/dt), en función de la concentración (pendiente = $0.150 - 0.0200C_A$). Resumimos lo que podemos deducir:
- La gráfica se origina en ($t = 0, C_A = 2.00 \text{ mol/L}$).
 - En $t = 0$, la pendiente de la gráfica es $[0.150 - 0.0200](2.00 \text{ mol/s}) = 0.110 \text{ mol/s}$. Como es positiva, C_A debe crecer a medida que aumenta t .
 - Como t crece junto con C_A , la pendiente de la curva ($0.150 - 0.0200C_A$) es cada vez menos positiva. Por tanto, la curva debe ser cóncava hacia abajo.

- En tiempos prolongados, la gráfica se vuelve asintótica hasta $C_A = 7.50 \text{ mol/L}$.

Combinando todas estas observaciones se obtiene la siguiente gráfica:



4. Ahora podemos resolver el balance diferencial para determinar los valores de C_A para valores específicos de t , o viceversa. Reconsidere la ecuación

$$\frac{dC_A}{dt} = 0.150 - 0.0200C_A$$

$$t = 0, \quad C_A = 2.00$$

Separando las variables e integrando como en la ecuación 11.2-4 se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{0.150 - 0.0200C_A} &= dt \Rightarrow \int_{2.00}^{C_A} \frac{dC_A}{0.150 - 0.0200C_A} = \int_0^t dt = t \\ \Rightarrow -\frac{1}{0.0200} \ln(0.150 - 0.0200C_A) \Big|_{2.00}^{C_A} &= t \Rightarrow \ln \frac{0.150 - 0.0200C_A}{0.150 - 0.0200(2.00)} = -0.0200t \\ \Rightarrow \frac{0.150 - 0.0200C_A}{0.110} &= e^{-0.0200t} \Rightarrow \boxed{C_A(\text{mol/L}) = 7.50 - 5.50e^{-0.0200t}} \end{aligned}$$

(Verifique cada paso.)

Siempre que obtenga la solución de una ecuación diferencial, es necesario verificarla por todos los métodos posibles. En este caso, tenemos tres de ellos:

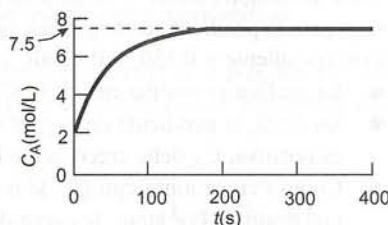
Verificación 1: sustituir $t = 0$ en la solución $\Rightarrow C_A(0) = 2.00$ mol/L (el valor inicial correcto).

Verificación 2: sustituir $t \rightarrow \infty$ en la solución para obtener $C_A(\infty) = 7.50$ mol/L (el valor de estado estacionario determinado antes).

Verificación 3: diferenciar la ecuación para obtener una expresión para dC_A/dt , y después sustituir tanto dC_A/dt como $C_A(t)$ en la ecuación original [$dC_A/dt = 1.50 - 0.200C_A$] para demostrar que la solución cumple con la ecuación.

Verifique que la solución derivada satisfaga cada una de estas condiciones.

La gráfica de la solución concuerda con la forma de gráfica esbozada antes.



11.3 BALANCES DE ENERGÍA PARA PROCESOS NO REACTIVOS DE UNA SOLA FASE

El balance general de energía tiene la forma

$$\text{acumulación} = \text{entradas} - \text{salidas} \quad (11.3-1)$$

pues la energía no puede generarse ni consumirse.

Supongamos que $E_{\text{sis}}(t)$ es la energía total (interna + cinética + potencial) de un sistema, y \dot{m}_{entrada} y \dot{m}_{salida} son las velocidades de flujo másico de las corrientes de entrada y salida del sistema. (Si este último es cerrado, dichas cantidades son iguales a cero.) Procediendo como en el desarrollo de la ecuación de balance de masa transitorio, se aplica la ecuación general de balance de energía (11.3-1) al sistema en un intervalo pequeño de tiempo, de t a $t + \Delta t$, durante el cual las propiedades de las corrientes de entrada y de salida permanecen casi constantes. Los términos de la ecuación son los siguientes (vea la sección 7.4):

$$\text{acumulación} = \Delta E_{\text{sis}} = \Delta U_{\text{sis}} + \Delta E_{k,\text{sis}} + \Delta E_{p,\text{sis}}$$

$$\text{entradas} = \dot{m}_{\text{entrada}} \left(\hat{H}_{\text{entrada}} + \frac{u_{\text{entrada}}^2}{2} + gz_{\text{entrada}} \right) \Delta t + \dot{Q} \Delta t$$

$$\text{salidas} = \dot{m}_{\text{salida}} \left(\hat{H}_{\text{salida}} + \frac{u_{\text{salida}}^2}{2} + gz_{\text{salida}} \right) \Delta t + \dot{W}_s \Delta t$$

donde las cantidades entre paréntesis son las entalpías específicas y las energías cinética y potencial de las corrientes de entrada y de salida, y \dot{Q} y \dot{W}_s son las velocidades de transferencia de calor y el trabajo de flecha. (Vea la sección 7.4c.) Cualquiera o todas las variables \dot{m} , \hat{H} , u , z , \dot{Q} y \dot{W}_s pueden variar con el tiempo.

Si ahora sustituimos las expresiones dadas para acumulación, entradas y salidas en la ecuación 11.3-1, dividimos entre Δt y hacemos que Δt tienda a cero, obtenemos el balance general diferencial de energía:

$$\begin{aligned} \frac{dU_{\text{sis}}}{dt} + \frac{dE_{k,\text{sis}}}{dt} + \frac{dE_{p,\text{sis}}}{dt} = \dot{m}_{\text{entrada}} \left(\hat{H}_{\text{salida}} + \frac{u_{\text{entrada}}^2}{2} + gz_{\text{entrada}} \right) \\ - \dot{m}_{\text{salida}} \left(\hat{H}_{\text{salida}} + \frac{u_{\text{salida}}^2}{2} + gz_{\text{salida}} \right) + \dot{Q} - \dot{W}_s \end{aligned} \quad (11.3-2)$$

Si hay varias corrientes de entrada y salida, debe incluirse un término de la forma

$$\dot{m} \left(\hat{H} + \frac{u^2}{2} + gz_{\text{entrada}} \right)$$

en la ecuación 11.3-2 para cada corriente.

Es bastante difícil resolver la ecuación 11.3-2, a menos de que se hagan varias simplificaciones. Restringiremos nuestras consideraciones a los sistemas que satisfagan las siguientes condiciones:

1. El sistema tiene cuando más una corriente de entrada y una de salida, cada una con la misma velocidad de flujo másico:

$$\dot{m}_{\text{entrada}} = \dot{m}_{\text{salida}} = \dot{m} \quad (11.3-3)$$

Una consecuencia de esta suposición es que la masa del contenido del sistema no cambia con el tiempo.

2. Los cambios de energía cinética y potencial en el sistema y entre las corrientes de entrada y salida son despreciables:

$$\frac{dE_{k,\text{sis}}}{dt} \approx \frac{dE_{p,\text{sis}}}{dt} \approx 0 \quad (11.3-4)$$

$$\dot{m} \left(\frac{u_{\text{entrada}}^2}{2} - \frac{u_{\text{salida}}^2}{2} \right) \approx 0 \quad (11.3-5)$$

$$\dot{m}(gz_{\text{entrada}} - gz_{\text{salida}}) \approx 0 \quad (11.3-6)$$

En estas condiciones, la ecuación 11.3-2 se simplifica a

$$\frac{dU_{\text{sis}}}{dt} = \dot{m}(\hat{H}_{\text{entrada}} - \hat{H}_{\text{salida}}) + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (11.3-7)$$

Si la ecuación se aplica a un sistema cerrado, $\dot{m} = 0$, y la velocidad de transferencia de energía como trabajo de flecha, \dot{W}_s , deben reemplazarse por la velocidad total de transferencia de energía como trabajo, \dot{W} .

La ecuación 11.3-7 parece simple, pero, en general, es todavía difícil de resolver. Si, por ejemplo, la composición o la temperatura del contenido del sistema varía con su posición dentro de éste, será difícil expresar la energía interna total U_{sis} en términos de cantidades medibles y se producirá un problema similar si se dan cambios de fase o reacciones químicas en el curso del proceso. Para ilustrar la solución de problemas de balance de energía sin internarnos mucho en las complejidades termodinámicas, impondremos las siguientes restricciones adicionales.

3. La temperatura y composición del contenido del sistema no varían con su posición dentro de éste (es decir, el sistema está mezclado a la perfección). En consecuencia, la corriente de salida y el contenido del sistema deben estar a la misma temperatura, o

$$T_{\text{salida}} = T_{\text{sis}} = T \quad (11.3-8)$$

4. No hay cambios de fase ni reacciones químicas dentro del sistema; \hat{U} y \hat{H} son independientes de la presión, y las capacidades caloríficas medias C_v y C_p del contenido del sistema (y de las corrientes de entrada y salida) son independientes de la composición y la temperatura, y por consiguiente no cambian con el tiempo. Entonces, si T_r es una temperatura de referencia a la cual \hat{H} se define como cero y M es la masa (o número de moles) del contenido del sistema,

$$U_{\text{sis}} = M\hat{U}_{\text{sis}} = M[\hat{U}(T_r) + C_v(T - T_r)]$$

\Downarrow $M, \hat{U}(T_r)$ y C_v son constantes

$$\frac{dU_{\text{sis}}}{dt} = MC_v \frac{dT}{dt} \quad (11.3-9)$$

$$\hat{H}_{\text{entrada}} = C_p(T_{\text{entrada}} - T_r) \quad (11.3-10)$$

$$\hat{H}_{\text{salida}} = C_p(T_{\text{salida}} - T_r)$$

\Downarrow Ecuación 11.3-8

$$\hat{H}_{\text{salida}} = C_p(T - T_r) \quad (11.3-11)$$

Por último, podemos sustituir las expresiones de las ecuaciones 11.3-3 a 11.3-11 en el balance general de energía (ecuación 11.3-2) y obtener, para un sistema abierto,

Sistema abierto:

$$MC_v \frac{dT}{dt} = \dot{m}C_p(T_{\text{entrada}} - T) + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (11.3-12)$$

(Verifique este resultado por sí mismo.) Para un sistema cerrado, la ecuación es

Sistema cerrado:

$$MC_v \frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \quad (11.3-13)$$

Para resumir, las condiciones en las cuales son válidas las ecuaciones 11.3-12 y 11.3-13 son: (a) cambios despreciables de energías cinética y potencial, (b) que no haya acumulación de masa en el sistema, (c) independencia de \hat{U} y \hat{H} , (d) que no haya cambios de fase ni reacciones químicas, y (e) una temperatura espacialmente uniforme en el sistema. Cualquiera o todas las variables T , T_{entrada} , \dot{Q} y \dot{W}_s (o \dot{W}) pueden variar con el tiempo, pero la masa del sistema, M , la velocidad de paso de masa, \dot{m} , y las capacidades caloríficas, C_v y C_p , deben ser constantes.

El siguiente ejemplo ilustra cómo se deriva y resuelve un balance de energía para un sistema cerrado que cumpla con estas restricciones.

EJEMPLO 11.3-1

Arranque de un reactor intermitente

Un reactor por lotes con buena agitación, envuelto en un manto de calentamiento eléctrico, se carga con una mezcla de reacción líquida. Los reactivos deben calentarse desde una temperatura inicial de 25°C a 250°C, para que la reacción pueda tener lugar a velocidad medible. Con los datos que se dan a continuación, determine el tiempo necesario para que se lleve a cabo este calentamiento.

Reactivos:	Masa = 1.50 kg $C_v = 0.900 \text{ cal/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$
Reactor:	Masa = 3.00 kg $C_v = 0.120 \text{ cal/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$
Velocidad de calentamiento:	$\dot{Q} = 500.0 \text{ W}$

Reacción despreciable y sin cambios de fase durante el calentamiento.
Energía despreciable añadida al sistema por agitación.

SOLUCIÓN

Primero observamos que las condiciones para la validez de la ecuación de balance de energía simplificada para un sistema cerrado, ecuación 11.3-13, se cumplen en su totalidad (*verifíquelo*); más aún, dado que el sistema tiene volumen constante y la entrada de energía debida al agitador se considera despreciable, $\dot{W} \approx 0$. Entonces, la ecuación se transforma en

$$MC_v \frac{dT}{dt} = \dot{Q}$$

$$t = 0, \quad T_{\text{sis}} = 25^\circ\text{C}$$

La tarea ahora es integrar esta ecuación desde el estado inicial del sistema ($t = 0$, $T = 25^\circ\text{C}$) hasta su estado final ($t = t_f$, $T = 250^\circ\text{C}$) y resolver la ecuación integrada para determinar el tiempo de calentamiento t_f . Reordenando la ecuación,

$$MC_v dT = \dot{Q} dt$$

$$\Downarrow \text{Integrar}$$

$$\int_{25^\circ\text{C}}^{250^\circ\text{C}} MC_v dT = \int_0^{t_f} \dot{Q} dt$$

$$\Downarrow \dot{Q}, M \text{ y } C_v \text{ son constantes}$$

$$MC_v(250^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) = \dot{Q}t_f$$

$$\Downarrow$$

$$t_f = \frac{225MC_v}{\dot{Q}}$$

La capacidad calorífica del sistema se obtiene de la ecuación 8.3-13 como sigue:

$$C_v = \frac{M_{\text{reactivos}}}{M}(C_v)_{\text{reactivos}} + \frac{M_{\text{reactor}}}{M}(C_v)_{\text{reactor}}$$

$$\Downarrow$$

$$MC_v = (1500 \text{ g}) \left(0.900 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right) + (3000 \text{ g}) \left(0.120 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \right)$$

$$= (1710 \text{ cal}/^\circ\text{C})(4.184 \text{ J/cal})$$

$$= 7150 \text{ J}/^\circ\text{C}$$

El resultado final es

$$t_f = \frac{225MC_v}{\dot{Q}}$$

$$\Downarrow MC_v = 7150 \text{ J}/^\circ\text{C}$$

$$\Downarrow \dot{Q} = 500 \text{ W} = 500 \text{ J/s}$$

$$t_f = \frac{7150(\text{J}/^\circ\text{C})}{500(\text{J/s})}(225^\circ\text{C})$$

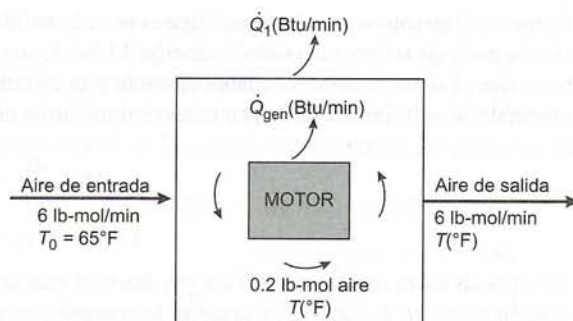
$$= 3220 \text{ s} \Rightarrow \boxed{53.7 \text{ min}}$$

Pregunta: ¿Qué restricción del balance de energía (ecuación 11.3-13) podría violarse si los reactivos no se agitaran?

El ejemplo final ilustra un balance transitorio de energía para un sistema continuo.

EJEMPLO 11.3-2**Comportamiento transitorio de un sistema para enfriamiento de aire**

Un motor con enfriamiento por aire genera calor a velocidad constante $\dot{Q}_{\text{gen}} = 8530 \text{ Btu/min}$.



El aire en la armadura del motor se hace circular con suficiente rapidez para que su temperatura se considere uniforme e igual a la del aire de salida. La velocidad de paso del aire por la armadura del motor es de 6.00 lb-mol/min, entra a temperatura de 65°F y la armadura contiene un promedio de 0.200 lb-mol de aire. (Despreciaremos la variación de esta cantidad al cambiar la temperatura del gas.) La armadura pierde calor hacia sus alrededores a razón de

$$\dot{Q}_{\text{perdido}}(\text{Btu/min}) = [33.0 \text{ Btu}/(\text{°F} \cdot \text{min})](T - 65\text{°F})$$

Suponga que el motor arranca cuando la temperatura del aire interior es de 65°F.

1. Calcule la temperatura del aire en estado estacionario si el motor funciona de manera continua durante un tiempo indefinido, suponiendo que

$$C_v = 5.00 \text{ Btu}/(\text{lb-mol} \cdot \text{°F})$$

2. Derive una ecuación diferencial para la variación de la temperatura de salida con el tiempo desde el arranque y resuélvala.

SOLUCIÓN

Sistema = el aire dentro de la armadura del motor.

1. La ecuación de balance de energía en estado estacionario puede obtenerse igualando dT/dt a cero en la ecuación 11.3-12.

$$0 = \dot{m}C_p(T_{\text{entrada}} - T) + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

$$T_{\text{entrada}} = 65\text{°F} \quad (\text{dado})$$

$$T = T_s(\text{°F}) \quad (\text{temperatura de salida en estado estacionario})$$

$$\dot{W}_s = 0 \quad (\text{sin partes móviles})$$

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{gen}} - \dot{Q}_{\text{perdido}}$$

$$\dot{m}C_p(T_s - 65.0\text{°F}) = 8530 \text{ Btu/min} - 33.0(T_{ss} - 65.0\text{°F})$$

Suponiendo comportamiento ideal del gas

$$C_p = C_v + R = (5.00 + 1.99) \text{ Btu}/(\text{lb-mol} \cdot \text{°F}) \quad (\text{Ecuación 8.3-12})$$

$$\dot{m}C_p = \frac{6.00 \text{ lb-mol}}{\text{min}} \left| \frac{6.99 \text{ Btu}}{\text{lb-mol} \cdot \text{°F}} \right| = 41.9 \frac{\text{Btu}}{\text{min} \cdot \text{°F}}$$

Por tanto, la ecuación de balance de energía se transforma en

$$41.9(T_s - 65.0\text{°F}) = 8530 \text{ Btu/min} - 33.0(T_s - 65.0\text{°F})$$



$$T_s = 179\text{°F}$$

2. La ecuación de balance en estado no estacionario (11.3-12) es, para nuestro sistema,

$$MC_v \frac{dT}{dt} = \dot{m}C_p(65^\circ\text{F} - T) + \dot{Q}_{\text{gen}} - \dot{Q}_{\text{perdida}}$$

$$M = 0.2 \text{ lb-mol}$$

$$C_v = 5.00 \text{ Btu/(lb-mol} \cdot ^\circ\text{F)}$$

$$\dot{m}C_p = 41.9 \text{ Btu/(min} \cdot ^\circ\text{F)} \text{ [de la parte 1]}$$

$$\dot{Q}_{\text{gen}} = 8530 \text{ Btu/min}$$

$$\dot{Q}_{\text{perdido}} = 33.0(T - 65) \text{ (Btu/min)}$$

$$\frac{dT}{dt} = -74.9T + 13,400^\circ\text{C} / \text{min}$$

$$t = 0, \quad T = 65^\circ\text{F}$$

Puede comprobar este resultado al establecer $dT/dt = 0$ y resolviendo la ecuación resultante para determinar el valor de T en estado estacionario. El resultado es $(13,400/74.9)^\circ\text{F} = 179^\circ\text{F}$, de acuerdo con el resultado de la parte 1.

La solución de la ecuación se logra separando las variables e integrando:

$$\int_{65^\circ\text{F}}^T \frac{dT}{13,400 - 74.9T} = \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{74.9} \ln(13,400 - 74.9T) \Big|_{65^\circ\text{F}}^T = t$$

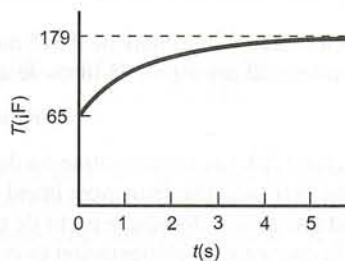
$$\ln(13,400 - 74.9T) = -74.9t + \ln(8530)$$

$$13,400 - 74.9T = 8530 \exp(-74.9t)$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 179 - 114 \exp(-74.9t)$$

Se puede verificar la solución sustituyendo $t = 0$ y verificando que T sea igual al valor inicial especificado, 65°F .

Al evaluar T con esta ecuación para diversos valores de t (s), la gráfica tiene la siguiente apariencia:



La gráfica comienza en la condición inicial de 65°F y se aproxima de manera asintótica al valor de estado estacionario de 179°F . La temperatura tarda 3.8 segundos en alcanzar 178°F , un grado menos de su valor final.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿En qué condiciones es válida la forma simplificada del balance de energía (ecuación 11.3-12)?
2. Suponga que la capacidad calorífica C_v es una función de T , que varía con el tiempo. ¿Dónde se rompería la derivación de la ecuación 11.3-12?

11.4 BALANCES TRANSITORIOS SIMULTÁNEOS

En este libro hemos visto que cuando más de una especie participa en un proceso, o cuando se requieren balances de energía, deben derivarse y resolverse al mismo tiempo varias ecuaciones de balance. Para sistemas en estado estacionario las ecuaciones son algebraicas, pero cuando los sistemas son transitorios, es necesario resolver ecuaciones diferenciales simultáneas. Para los sistemas más simples, las soluciones analíticas pueden obtenerse a mano, pero es más común que se requieran soluciones numéricas. Es fácil obtener paquetes de *software* que resuelven los sistemas generales de ecuaciones diferenciales ordinarias —como Mathematica®, Maple®, Matlab®, TK-Solver®, Polymath® y EZ-Solve®— para la mayoría de las computadoras. Otros paquetes de *software* están diseñados de manera específica para simular procesos químicos transitorios. Algunos de estos simuladores de procesos dinámicos se corren junto con los simuladores de diagrama de flujo en estado estacionario mencionados en el capítulo 10 (p. ej., SPEEDUP®, que se corre con Aspen Plus, y un componente dinámico de HYSYS®) y por tanto tienen acceso a bases de datos de propiedades físicas y correlaciones termodinámicas.

Suponga que $y_1(t), y_2(t), \dots, y_n(t)$ son las variables dependientes en un sistema de proceso (como las velocidades de flujo de las especies, concentraciones, fracciones molares o temperaturas) y que en el tiempo $t = t_0$ (que por lo general es 0, pero no siempre) estas variables tienen los valores $y_{1i}, y_{2i}, \dots, y_{ni}$. El objetivo es derivar un conjunto de n ecuaciones diferenciales que tengan la siguiente forma:

$$\frac{dy_1}{dt} = f_1(y_1, y_2, \dots, y_n, t) \quad (11.4-1)$$

$$y_1(t_0) = y_{1i}$$

$$\frac{dy_2}{dt} = f_2(y_1, y_2, \dots, y_n, t) \quad (11.4-2)$$

$$y_2(t_0) = y_{2i}$$

$$\vdots$$

$$\frac{dy_n}{dt} = f_n(y_1, y_2, \dots, y_n, t) \quad (11.4-n)$$

$$y_n(t_0) = y_{ni}$$

Las funciones del lado derecho de estas ecuaciones se derivan de los términos de entrada, salida, generación y consumo en las ecuaciones de balance. Las soluciones de las ecuaciones pueden expresarse como una tabla de y_1, y_2, \dots, y_n para valores crecientes de t o como gráficas de y_1 contra t , y_2 contra t , ..., y_n contra t . El siguiente ejemplo ilustra lo anterior.

EJEMPLO 11.4-1**Balances transitorios en un reactor semicontinuo**

Una solución acuosa que contiene 0.015 mol/L de la especie A se alimenta a un tanque de almacenamiento que contiene, al principio, 75 litros de agua pura. El reactivo se descompone a la velocidad

$$r[\text{mol A}/(\text{L} \cdot \text{s})] = 0.0375 C_A$$

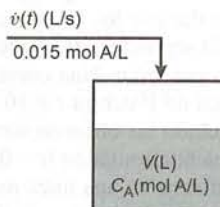
donde C_A (mol A/L) es la concentración de A en el tanque. La velocidad de alimentación volumétrica de la solución $\dot{v}(t)$ aumenta de manera lineal durante un periodo de 10 segundos desde 0 a 25 L/s y permanece constante a esa velocidad a partir de entonces, hasta que el tanque se llena al nivel deseado. La densidad de la corriente de alimentación es constante.

1. Escriba balances transitorios para la masa total del contenido y la masa de A en el tanque. Convierta estas expresiones en ecuaciones diferenciales para $V(t)$ (el volumen del contenido del tanque) y $C_A(t)$ (la concentración de A en el tanque) que tengan las formas de las ecuaciones 11.4-1 y 11.4-2, y especifique las condiciones iniciales.

- Dibuje las gráficas que esperaría obtener para el volumen del contenido del tanque, $V(L)$, y la concentración de A en el tanque, $C_A(\text{mol/L})$, contra el tiempo.
- Describa cómo resolvería las ecuaciones con el fin de derivar una expresión para $C_A(t)$ en el periodo desde $t = 0$ hasta $t = 60$ s.

SOLUCIÓN

El diagrama de flujo del proceso es el siguiente:



La concentración de A en el tanque cambia con el tiempo porque las moles de A en el tanque y el volumen del contenido del mismo varían.

- Balance total de masa:** acumulación = entradas (kg/s). La masa total del contenido del tanque (kg) en cualquier momento es $\rho(\text{kg/L})V(L)$ y la velocidad de flujo másico de la corriente de alimentación (kg/s) es $\rho(\text{kg/L})\dot{v}(\text{L/s})$. En consecuencia, el balance de masa se transforma en $d(\rho V)/dt = \rho\dot{v}$, o, sacando ρ (que sabemos es constante) de la derivada y cancelándolo,

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \dot{v} \\ V(0) &= 75.0 \text{ L} \end{aligned}} \quad (1)$$

Balance de A: acumulación (mol A/s) = entradas – consumo. El número de moles de A en el tanque en cualquier momento es igual a $V(L)C_A(\text{mol A/L})$. La ecuación de balance se transforma, entonces, en

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(VC_A) &= \dot{v} \left(\frac{\text{L}}{\text{s}} \right) \cdot 0.015 \frac{\text{mol A}}{\text{L}} - (0.0375C_A) \left(\frac{\text{mol A}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right) V(L) \\ &\quad \Downarrow \text{regla del producto} \\ V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} &= 0.015\dot{v} - 0.0375VC_A \\ &\quad \Downarrow \text{Sustituyendo } dV/dt \text{ de la ecuación 1, despejar } dC_A/dt \\ \boxed{\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= \frac{\dot{v}}{V} (0.015 \text{ mol A/L} - C_A) - 0.0375C_A \\ C_A(0) &= 0 \text{ mol A/L} \end{aligned}} \quad (2) \end{aligned}$$

La condición inicial en la ecuación 2 se deduce de la afirmación de que el tanque contenía agua pura al principio. En las ecuaciones 1 y 2,

$$\dot{v}(t) = 2.5t \quad 0 \leq t \leq 10\text{s} \quad (3a)$$

$$= 25 \text{ L/s} \quad t > 10 \text{ s} \quad (3b)$$

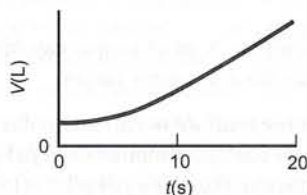
(Verifique la ecuación 3a.)

Las expresiones 1 y 2 son dos ecuaciones diferenciales con dos variables dependientes que tienen la forma de las ecuaciones 11.4-1 y 11.4-2, donde V y C_A corresponden a y_1 y y_2 , respectivamente. Por consiguiente, estas ecuaciones pueden resolverse con cualquiera de los programas de computación mencionados al comenzar la sección.³

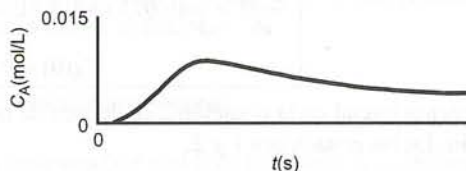
³En este problema en particular, sería más sencillo resolver la ecuación 1 de manera analítica y sustituir $V(t)$ en la ecuación 2. Los métodos que ilustramos funcionarían incluso si no se pudiera encontrar una solución analítica para la ecuación 1.

2. Para predecir la forma de la curva en una gráfica de V contra t , basta recordar que la pendiente de la curva es de dV/dt , la cual, a su vez, es igual a $\dot{v}(t)$ (por la ecuación 1). Intente seguir esta línea de razonamiento:

- Un punto sobre la gráfica de V contra t es la condición inicial ($t = 0$, $V = 75$ L).
- Durante los 10 primeros segundos, $dV/dt = 2.5t$ (por las ecuaciones 1 y 3a). Por tanto, la pendiente de la curva es igual a cero en $t = 0$ (de modo que la curva es horizontal en el eje V) y aumenta durante los 10 primeros segundos (de modo que la curva es cóncava hacia arriba).
- En $t = 10$ segundos, dV/dt alcanza un valor de 25 L/s y a partir de entonces permanece constante en ese valor. Una curva con pendiente constante es una línea recta. En consecuencia, la gráfica de V contra $t \geq 10$ s debe ser una línea recta con una pendiente de 25 L/s.
- Conjuntando las observaciones anteriores, concluimos que la gráfica de V contra t se inicia de forma horizontal en ($t = 0$, $V = 75$ L), se curva hacia arriba durante 10 segundos, y luego se transforma en una línea recta con pendiente de 25 L/s. Debe tener la siguiente apariencia:



- La gráfica de C_A contra t debe comenzar en ($t = 0$, $C_A = 0$), ya que el tanque contiene agua pura al principio.
- En $t = 0$, la expresión de la ecuación 2 para dC_A/dt es igual a cero, pues tanto t como C_A son cero en este punto. (Verifíquelo.) Por consiguiente, la gráfica de C_A contra t es horizontal en el eje C_A . Como se agrega A al tanque, su concentración debe aumentar y, por tanto, la curva debe hacerse cóncava hacia arriba.
- Al transcurrir el tiempo, un volumen cada vez mayor del tanque es ocupado por el líquido donde A ha tenido un largo tiempo para reaccionar. Podríamos anticipar que en un tiempo muy prolongado, el tanque contendría un gran volumen con muy poca A en él, y que el A que se agregara se diluiría hasta una concentración que tendería a cero. Por concomitancia, C_A aumentaría cerca de $t = 0$, se elevaría hasta un máximo, comenzaría a disminuir, y tendería a cero en tiempos prolongados.
- Más aún, la concentración en el tanque nunca puede ser mayor que aquella en la corriente de alimentación (0.015 mol/L) y, de hecho, siempre debe ser menor que esta cantidad ya que (a) la alimentación se diluye al inicio con agua en el tanque, y (b) parte de A de la alimentación reacciona una vez que está en el tanque. Por tanto, el valor máximo de C_A debe ser inferior a 0.015 mol A/L.
- Todas estas observaciones se combinan para predecir una gráfica de la siguiente forma:



3. Es necesario resolver el sistema de ecuaciones en dos etapas: la primera de $t = 0$ a $t = 10$ s (cuando $\dot{v} = 2.5t$) y la segunda para $t > 10$ s, cuando $\dot{v} = 25$ L/s. El procedimiento es como sigue:
- Sustituir $2.5t$ por $\dot{v}(t)$ en las ecuaciones 1 y 2.

$$\frac{dV}{dt} = 2.5t \quad (1a)$$

$$V(0) = 75.0 \text{ L}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{2.5t}{V}(0.015 - C_A) - 0.0375C_A \quad (2a)$$

$$C_A(0) = 0$$

Al despejar $V(t)$ y $C_A(t)$ de este par de ecuaciones (omitiremos los detalles del procedimiento de solución), se determina que $V(10 \text{ s}) = 200 \text{ L}$ y $C_A(10 \text{ s}) = 0.00831 \text{ mol A/L}$.

- Sustituya $\dot{v}(t) = 25 \text{ L/s}$ en las ecuaciones 1 y 2 y también sustituya los valores de las variables dependientes en $t = 10 \text{ s}$ para las condiciones iniciales:

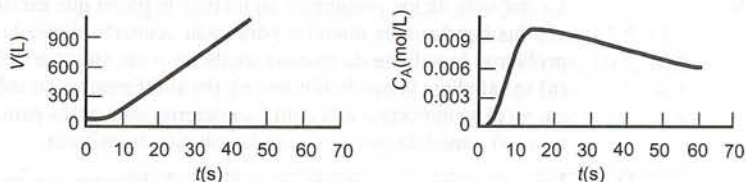
$$\frac{dV}{dt} = 25 \text{ L/s} \quad (1b)$$

$$V(10) = 200 \text{ L}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{25}{V}(0.015 - C_A) - 0.0375C_A \quad (2b)$$

$$C_A(10) = 0.00831 \text{ mol A/L}$$

Se pueden despejar $V(t)$ y $C_A(t)$ de estas ecuaciones para $t > 10 \text{ s}$. Estas soluciones, junto con las anteriores para $t \leq 10 \text{ s}$, aparecen en las siguientes gráficas:



11.5 RESUMEN

Todos los procesos intermitentes y semicontinuos son transitorios, igual que los procesos continuos al arrancar, detenerse o en transición de un estado de operación a otro. Los términos de acumulación en las ecuaciones de balance para sistemas transitorios no son cero (como lo son para los sistemas en estado estacionario) sino derivadas de variables del sistema con respecto al tiempo; en consecuencia, las ecuaciones de balance son diferenciales en lugar de algebraicas.

El procedimiento para escribir y resolver balances transitorios es como sigue:

- Escriba una expresión para la porción de la cantidad balanceada en el sistema (masa, moles de una especie dada, energía) e iguale el término de acumulación en la ecuación de balance con la derivada de dicha cantidad respecto al tiempo.
- Sustituya los términos de entradas, salidas, generación y consumo en la ecuación de balance y transforme la ecuación resultante en una con la forma siguiente:

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t)$$

$$y(0) = y_0$$

donde $y(t)$ es la variable dependiente del sistema que se determinará (masa total o volumen del contenido del sistema, concentración o fracción molar de una especie, temperatura) y y_0 es el valor inicial especificado para y .

- Dibuje la gráfica anticipada para y contra t , utilizando la condición inicial para ubicar el punto de inicio y lo que sabe sobre la pendiente (que es igual a dy/dt) para predecir la forma de la curva.
- Si la ecuación de balance puede resolverse de manera analítica (es decir, por separación de variables e integración), hágalo; de lo contrario, soluciónela usando *software* para resolver ecuaciones diferenciales.
- Si el sistema incluye más de una variable dependiente (p. ej., una unidad semicontinua en la cual el volumen y la composición del contenido del sistema varían, o un reactor donde ocurren varias reac-

ciones simultáneas), escriba ecuaciones de balance para todas las variables dependientes y conviértalas a la forma

$$\frac{dy_1}{dt} = f_1(y_1, y_2, \dots, y_n, t)$$

$$y_1(t_0) = y_{1i}$$

$$\vdots$$

$$\frac{dy_n}{dt} = f_n(y_1, y_2, \dots, y_n, t)$$

$$y_n(t_0) = y_{ni}$$

El *software* para resolver ecuaciones diferenciales podrá usarse entonces para generar tablas y/o gráficas de las variables dependientes contra el tiempo.

PROBLEMAS

La mayoría de los problemas siguientes le piden que escriba uno o más balances transitorios, que provea las condiciones iniciales para cada ecuación derivada y que integre las ecuaciones. Ya sea que el problema lo solicite de manera explícita o no, siempre deberá comprobar su solución verificando que (a) se satisfaga la condición inicial, (b) al diferenciar su solución obtenga la ecuación original de balance, y (c) se aproxime a la solución determinada antes para el estado estacionario (si es que se determinó una) a medida que $t \rightarrow \infty$ en la solución transitoria.

- 11.1. Una solución que contiene peróxido de hidrógeno con una fracción másica x_{p0} (kg H_2O_2 /kg) de solución se agrega a un tanque de almacenamiento a velocidad constante \dot{m}_0 (kg/h). Durante este proceso, el nivel de líquido llega a un punto de corrosión en la pared del tanque y se desarrolla una fuga. Conforme continúa el llenado, la velocidad de la fuga \dot{m}_1 (kg/h) empeora. Más aún, una vez en el tanque, el peróxido comienza a descomponerse a una velocidad

$$r_d(\text{kg/h}) = kM_p$$

donde M_p (kg) es la masa de peróxido en el tanque. El contenido del tanque está bien mezclado, de modo que la concentración de peróxido es la misma en todas las posiciones. En el tiempo $t = 0$ el nivel de líquido alcanza la mancha de corrosión. Sean M_0 y M_{p0} la masa total de líquido y la masa de peróxido, respectivamente, en el tanque en ese momento, y sea $M(t)$ la masa total de líquido en el tanque en cualquier momento a partir de entonces.

- Demuestre que la velocidad de fuga del peróxido de hidrógeno en cualquier momento es $\dot{m}_1 M_p / M$.
 - Escriba balances diferenciales para el contenido total del tanque y para el peróxido en este último e indique las condiciones iniciales. Su solución sólo debe incluir las cantidades \dot{m}_0 , \dot{m}_1 , x_{p0} , k , M , M_0 , M_p , M_{p0} y t .
- 11.2. Ciento cincuenta kmol de una solución acuosa de ácido fosfórico contienen 5.00 mol% de H_3PO_4 . La solución se concentra agregándole ácido fosfórico puro a razón de 20.0 L/min.
- Escriba un balance molar diferencial para el ácido fosfórico y suministre una condición inicial. [Comience por definir n_p (kmol) como la cantidad total de ácido fosfórico en el tanque en cualquier momento.]
 - Resuelva el balance y obtenga una expresión para $n_p(t)$. Con este resultado derive una expresión para $x_p(t)$, la fracción molar de ácido fosfórico en la solución.
 - ¿Cuánto tardará en concentrar la solución hasta 15% de H_3PO_4 ?
- 11.3. Se agrega metanol a un tanque de almacenamiento a razón de 1200 kg/h y se retira de éste de manera simultánea a velocidad $\dot{m}_w(t)$ (kg/h), la cual aumenta en forma lineal con el tiempo. En $t = 0$ el tanque contiene 750 kg del líquido y $\dot{m}_w = 750$ kg/h. Cinco horas después \dot{m}_w es igual a 1000 kg/h.
- Calcule una expresión para $\dot{m}_w(t)$, donde $t = 0$ represente el tiempo en el cual $\dot{m}_w = 750$ kg/h e incorpórela en un balance diferencial del metanol, donde M (kg) sea la masa de metanol en el tanque en cualquier momento.
 - Integre la ecuación de balance para obtener una expresión de $M(t)$ y verifique la solución de dos maneras (vea el ejemplo 11.2-1). Por ahora, suponga que el tanque tiene una capacidad infinita.
 - Calcule cuánto tiempo tardará la masa de metanol del tanque en alcanzar su valor máximo, también calcule dicho valor. Después calcule el tiempo que tomará vaciar el tanque.
 - Ahora suponga que el volumen del tanque es 3.40 m³. Dibuje una gráfica de M contra t , cubriendo el periodo desde $t = 0$ hasta una hora después de que se vació el tanque. Escriba expresiones para $M(t)$ en cada rango de tiempo donde la función cambie.

- 11.4. Un tanque de aire comprimido de 10.0 ft^3 se está llenando. Antes de iniciar el llenado, el tanque está abierto a la atmósfera. La lectura en un manómetro de Bourdon montado en dicho tanque aumenta en forma lineal, desde un valor inicial de 0.0 hasta 100 psi después de 15 segundos. La temperatura permanece constante a 72°F y la presión atmosférica es 1 atm.
- Calcule la velocidad $\dot{n}(\text{lb-mol/s})$ a la cual se agrega aire al tanque, suponiendo comportamiento ideal de gas. (*Sugerencia:* comience calculando el contenido del tanque en $t = 0$.)
 - Sea $N(t)$ el número de lb-mol de aire en el tanque en cualquier momento. Escriba un balance diferencial para el aire del tanque en términos de N y provea una condición inicial.
 - Integre el balance para obtener una expresión de $N(t)$. Verifique su solución de dos maneras.
 - Estime el número de lb-mol de oxígeno en el tanque transcurridos 2 minutos.
- 11.5. Un tanque para almacenamiento de gas con techo flotante recibe una alimentación constante de $540 \text{ m}^3/\text{h}$ de un gas natural. La velocidad a la que se saca gas del tanque, \dot{v}_w , varía en forma más o menos aleatoria durante el día y se registra a intervalos de 10 min. Un día, a las 8:00 a.m., el volumen de gas almacenado es $3.00 \times 10^3 \text{ m}^3$. Los siguientes son los datos de velocidad de salida del gas para las siguientes 4 horas:

Hora que comienza a	$\dot{v}_w(\text{m}^3/\text{min})$
8:00	11.4, 11.9, 12.1, 11.8, 11.5, 11.3
9:00	11.4, 11.1, 10.6, 10.8, 10.4, 10.2
10:00	10.2, 9.8, 9.4, 9.5, 9.3, 9.4
11:00	9.5, 9.3, 9.6, 9.6, 9.4, 9.9
12:00	9.8

La temperatura y la presión de los gases de entrada, almacenados y de salida, son iguales y casi constantes durante todo el periodo dado.

- Escriba un balance diferencial para los moles de gas del tanque, y demuestre que cuando se integra da la siguiente ecuación para el volumen del gas:

$$V(t) = 3.00 \times 10^3 + 9.00t - \int_0^t \dot{v}_w dt$$

donde $t(\text{min})$ es el tiempo transcurrido desde las 8:00 a.m.

- Calcule el volumen de gas almacenado al mediodía, aplicando la regla de Simpson (Apéndice A.3) para evaluar la integral.
- Aunque es importante correr una estimación del volumen del tanque, en la práctica quizá no se obtendría de la manera en que se indica. ¿Cómo podría obtenerse? ¿Qué podría inferir si el valor estimado en el inciso (b) fuera mayor que el obtenido por un método más preciso?
- *Haga una hoja de cálculo o un programa de computadora para leer los datos de $\dot{v}_w(t)$ y para estimar e imprimir el volumen del gas en cada tiempo para el cual se registre \dot{v}_w aplicando la regla trapezoidal (Apéndice A.3) para evaluar la integral sobre cada intervalo sucesivo de 10 min. ¿Cuál es el porcentaje de diferencia entre los volúmenes al mediodía estimados por la regla de Simpson y la regla trapezoidal? ¿Qué estimación sería más precisa?

- 11.6. Se agrega agua a distintas velocidades a un tanque con capacidad de 300 litros. Cuando se abre una válvula en la línea de descarga, el agua sale a una velocidad proporcional a la altura y, por tanto, al volumen V de agua en el tanque. El flujo de agua hacia el tanque se incrementa despacio, y el nivel se eleva en consecuencia hasta que, a una velocidad constante de entrada de 60.0 L/min , el nivel llega justo a la parte superior, pero no se derrama. Después, la velocidad de entrada se reduce de manera abrupta a 20.0 L/min .
- Escriba una ecuación que relacione la velocidad de descarga, $\dot{v}_{\text{salida}}(\text{L/min})$ con el volumen de agua en el tanque, $V(\text{L})$, y úsela para calcular el volumen en estado estacionario cuando la velocidad de entrada es de 20 L/min .
 - Escriba un balance diferencial para el agua del tanque durante el periodo que abarca desde el momento en que se disminuyó la velocidad de entrada ($t = 0$) hasta que se alcanza el estado estacionario ($t \rightarrow \infty$), expresándolo en la forma $dV/dt = \dots$. Provea una condición inicial.
 - Sin integrar la ecuación, utilícela para confirmar el valor en estado estacionario de V calculado en el inciso (a), y después para predecir la posible forma de la gráfica de V contra t . Explique su razonamiento.

*Problema de computadora.

- (d) Separe las variables e integre la ecuación de balance para derivar una expresión de $V(t)$. Calcule el tiempo en minutos necesario para que el volumen disminuya hasta un valor dentro del 1% de su valor en estado estacionario.

11.7. El supervisor de producción de una pequeña compañía farmacéutica observó un incremento en la demanda de regurgitol de potasio (PRG) en un periodo de dos meses, y como el gerente de la planta ha insistido en las bajas ventas de este producto en las juntas semanales, el supervisor decide discontinuar su producción de inmediato. El día en que toma esta decisión, el inventario de PRG es 18,000 kg. Basándose en las órdenes recibidas, el gerente proyecta la siguiente demanda semanal en las próximas seis semanas:

Semana	1	2	3	4	5	6
Demanda \dot{D} (kg/semana)	2385	1890	1506	1196	950	755

- (a) Haga una gráfica semilogarítmica de las cifras de demanda proyectadas y derive una ecuación para \dot{D} en función de t (semanas) a partir de este momento.
 (b) Escriba un balance diferencial para el inventario I (kg) de PRG, e intégrelo para determinar I en función de t .
 (c) Si la demanda sigue la tendencia proyectada en las siguientes seis semanas, ¿cuánto PRG será necesario descartar al final?

11.8. Un sistema de ventilación con volumen de 1100 m³ fue diseñado para un laboratorio grande. La velocidad de flujo volumétrico del aire de la ventilación es de 700 m³/min a 22°C y 1 atm. (Estos dos últimos valores también pueden tomarse como la temperatura y la presión del aire ambiental.) Un reactor de laboratorio es capaz de emitir hasta 1.50 mol de dióxido de azufre a la habitación si se rompe el sello. La presencia de una fracción molar de SO₂ mayor de 1.0×10^{-6} (1 ppm) en el aire de la habitación constituye un riesgo para la salud.

- (a) Suponga que el sello del reactor se rompe en el tiempo $t = 0$ y se emite la cantidad máxima de SO₂, la cual se distribuye de manera uniforme y casi instantánea en toda la habitación. Suponiendo que el flujo de aire sea suficiente para que la composición del aire ambiental sea uniforme en el espacio, escriba un balance diferencial de SO₂, donde N sea los moles totales de gas en la habitación (suponga que son constantes) y $x(t)$ la fracción molar de SO₂ en el aire del laboratorio. Convierta el balance en una ecuación para dx/dt y establezca una condición inicial. (Suponga que todo el SO₂ emitido está en la habitación a $t = 0$.)
 (b) Prediga la forma de la gráfica de x contra t . Explique su razonamiento usando la ecuación del inciso (a).
 (c) Separe las variables e integre el balance para obtener una expresión de $x(t)$. Verifique su solución.
 (d) Transforme la expresión de $x(t)$ en una expresión para la concentración de SO₂ en la habitación, C_{SO_2} (mol SO₂/L). Calcule (i) la concentración de SO₂ en la habitación dos minutos después de la ruptura, y (ii) el tiempo necesario para que la concentración de SO₂ alcance un nivel "seguro".
 (e) ¿Por qué es probable que todavía no fuera seguro entrar a la habitación después del tiempo calculado en el inciso (d)? (Sugerencia: quizá alguna de las suposiciones efectuadas en el problema no sea válida.)

11.9. Una fuga de gas hace que haya 1.00 mol% de monóxido de carbono en un laboratorio de 350 m³.⁴ La fuga fue descubierta y se selló, y el laboratorio se purgará con aire limpio hasta un punto en que el aire contenga menos de 35 ppm (en base molar), que es el nivel de exposición permisible (NEP) especificado por la OSHA (Administración de Seguridad y Salud Ocupacionales). Suponga que el aire limpio y el aire del laboratorio están a las mismas temperatura y presión, y que el aire del laboratorio se mezcla perfectamente durante el proceso de purga.

- (a) Sea t_r (h) el tiempo requerido para la reducción especificada de la concentración de monóxido de carbono. Escriba un balance molar diferencial para el CO donde N sea los moles totales de gas en la habitación (suponga que son constantes), x la fracción molar de CO en el aire de esta última, y \dot{v}_p (m³/h) la velocidad de flujo del aire de purga que entra a la habitación (y también la velocidad de flujo del aire del laboratorio que sale de la misma). Convierta el balance en una ecuación para dx/dt y provea una condición inicial.
 (b) Integre el balance y derive una ecuación para t_r en términos de \dot{v}_p .
 (c) Si la velocidad de flujo volumétrico es 700 m³/h (lo cual representa un reemplazo de dos volúmenes de la habitación por hora), ¿cuánto tardará la purga? ¿Qué velocidad de flujo volumétrico sería necesaria para reducir a la mitad el tiempo de purga?

⁴D. A. Crowl, D. W. Hubbard, y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, AIChE/CCPS, Nueva York.

- (d) Indique varias razones por las cuales no sería seguro reanudar el trabajo en el laboratorio transcurrido el tiempo de purga calculado. ¿Qué precauciones aconsejaría tomar en este punto?
- 11.10. Se disuelven 90 kg de nitrato de sodio en 110 kg de agua. Cuando la solución termina (en el tiempo $t = 0$), se alimenta agua pura al tanque a una velocidad constante \dot{m} (kg/min), y se retira solución del mismo a igual velocidad. Puede considerarse que el tanque está perfectamente mezclado.
- Escriba un balance total de masa para el tanque y úselo para comprobar que la masa total de líquido en el tanque permanece constante a su valor inicial.
 - Escriba un balance para el nitrato de sodio, donde $x(t, \dot{m})$ sea igual a la fracción másica de NaNO_3 en el tanque y la corriente de salida. Convierta el balance en una ecuación para dx/dt y establezca una condición inicial.
 - En una sola gráfica de x contra t , dibuje las formas de las gráficas que esperaría obtener para $\dot{m} = 50$ kg/min, 100 kg/min y 200 kg/min. (No haga cálculos.) Explique su razonamiento empleando la ecuación del inciso (b).
 - Separe las variables e integre el balance para obtener una expresión de $x(t, \dot{m})$. Compruebe su solución. Después, genere gráficas de x contra t para $\dot{m} = 50$ kg/min, 100 kg/min y 200 kg/min y muéstrelas en un mismo diagrama. (Se recomienda utilizar una hoja de cálculo para hacer este paso.)
 - Si $\dot{m} = 100$ kg/min, ¿cuánto tomará expulsar 90% del nitrato de sodio que estaba al principio en el tanque? ¿Cuánto tardaría en expulsar 99%? ¿Y 99.9%?
- 11.11. Un rastreador se usa para caracterizar el grado de mezcla en un tanque con agitación continua. Se introduce agua que sale del mezclador a razón de \dot{v} (m^3/min). Se han formado incrustaciones en el interior de las paredes del tanque, de modo que se desconoce el volumen efectivo V (m^3) del mismo. En el tiempo $t = 0$, una masa m_0 (kg) del rastreador se inyecta al tanque y se vigila la concentración C (kg/m^3) de éste en la corriente de salida.
- Escriba un balance diferencial para el rastreador en el tanque en términos de V , C y \dot{v} , suponiendo que el contenido del tanque se mezcla a la perfección y convierta el balance en una ecuación para dC/dt . Establezca una condición ideal, suponiendo que la inyección es lo bastante rápida para considerar que todo el rastreador está dentro del tanque en $t = 0$.
 - Integre el balance para probar que

$$C(t) = (m_0/V) \exp(-\dot{v}t/V)$$

- Suponga que la velocidad de flujo a través del mezclador es $\dot{v} = 30.0 \text{ m}^3/\text{min}$ y que se obtienen los siguientes datos:

Tiempo desde la inyección, t (min)	1	2	3	4
$C \times 10^3$ (kg/m^3)	0.223	0.050	0.011	0.0025

(Por ejemplo, a $t = 1$ min, $C = 0.223 \times 10^{-3} \text{ kg}/\text{m}^3$.) Verifique en forma gráfica que el tanque esté funcionando como mezclador perfecto —es decir, que la expresión del inciso (b) concuerde con los datos— y determine el volumen efectivo V (m^3) a partir de la pendiente de su gráfica.

- 11.12. Una cámara de oxígeno de 40.0 ft^3 contiene al principio aire a 68°F y 14.7 psia. En el tiempo $t = 0$, se inyecta en dicha cámara una mezcla de aire enriquecido, con 35.0% v/v de O_2 y el balance de N_2 a 68°F y 1.3 psig a razón de $60.0 \text{ ft}^3/\text{min}$, y se retira gas de ella a 68°F y 14.7 psia a una velocidad de flujo molar igual a la del gas de alimentación.
- Calcule las lb-mol totales de gas ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) en la cámara en cualquier momento.
 - Sea $x(t)$ igual a la fracción molar de oxígeno en la corriente de salida. Escriba un balance molar diferencial para el oxígeno, suponiendo que el contenido de la cámara se mezcló a la perfección (de modo que la temperatura, la presión y la composición del contenido sean las mismas que las propiedades de la corriente de salida). Transforme el balance en una ecuación para dx/dt y provea una condición inicial.
 - Integre la ecuación para obtener una expresión de $x(t)$. ¿Cuánto tardará la fracción molar de oxígeno de la cámara en alcanzar el valor de 0.27?
- 11.13. Un isótopo radiactivo se degrada a una velocidad proporcional a su concentración. Si la concentración del isótopo es C (mg/L), entonces su velocidad de degradación podría expresarse como sigue:

$$r_d[\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{s})] = kC$$

donde k es una constante.

- (a) El volumen $V(L)$ de una solución de radioisótopo cuya concentración es C_0 (mg/L), se coloca en un recipiente cerrado. Escriba un balance para el isótopo del recipiente e intégrelo para probar que la **vida media** $t_{1/2}$ del isótopo —por definición, el tiempo necesario para que la concentración del isótopo disminuya a la mitad de su valor inicial— es igual a $(\ln 2)/k$.
- (b) La vida media del ^{56}Mn es 2.6 h. Un lote de este isótopo utilizado en un experimento de radiomarcaje se recolectó en un tanque de retención. El oficial de seguridad de la radiación declara que la actividad (que es proporcional a la concentración del isótopo) debe degradarse al 1% de su valor actual para que se pueda desechar la solución. ¿Cuánto tardará esto?

11.14. Se dice que una reacción química con estequiometría $A \rightarrow \text{productos}$ sigue una ley de velocidad del n -ésimo orden si A se consume a velocidad proporcional a la n -ésima potencia de su concentración en la mezcla de reacción. Si r_A es la velocidad de consumo de A por volumen de la unidad del reactor, entonces

$$r_A[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] = kC_A^n$$

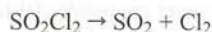
donde C_A (mol/L) es la concentración de reactivo, y la constante de proporcionalidad k es la *constante de velocidad* de la reacción. Las reacciones que siguen esta ley se denominan *reacciones de n -ésimo orden*. La constante de velocidad depende en gran medida de la temperatura, pero es independiente de la concentración de reactivo.

- (a) Suponga que se lleva a cabo una reacción de primer orden ($n = 1$) en un reactor intermitente isotérmico de volumen constante V . Escriba el balance de materia para A e intégrelo para derivar la expresión

$$C_A = C_{A0} \exp(-kt)$$

donde C_{A0} es la concentración de A en el reactor en el $t = 0$.

- (b) Se cree que la descomposición en fase gaseosa del cloruro de sulfúrico



sigue una ley de velocidad de primer orden. La reacción se realiza en un reactor intermitente isotérmico de volumen constante donde se mide la concentración de SO_2Cl_2 en diversos tiempos de reacción, con los siguientes resultados:

t (min)	4.0	21.3	39.5	63.4	120.0	175.6
C_A (mol/L)	0.0279	0.0262	0.0246	0.0226	0.0185	0.0152

Corrobore con una gráfica la ley de velocidad propuesta [es decir, demuestre que la expresión dada en el inciso (a) se ajusta a los datos de $C_A(t)$] y determine la constante de velocidad k , indicando su valor y sus unidades.

11.15. Cierta reacción de descomposición en fase gaseosa con estequiometría $2A \rightarrow 2B + C$ sigue una ley de velocidad de segundo orden (vea el problema 11.14):

$$r_d[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] = kC_A^2$$

donde C_A es la concentración del reactivo en mol/m^3 . La constante de velocidad k varía con la temperatura de la reacción según la **ley de Arrhenius**

$$k [\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})] = k_0 \exp(-E/RT)$$

donde

$$k_0[\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})] = \text{factor preexponencial}$$

$$E(\text{J/mol}) = \text{energía de activación de la reacción}$$

$$R = \text{constante de los gases}$$

$$T(\text{K}) = \text{temperatura de la reacción}$$

- (a) Suponga que la reacción se efectúa en un reactor intermitente a volumen constante $V(\text{m}^3)$ y temperatura constante $T(\text{K})$, comenzando con A puro a una concentración C_{A0} . Escriba el balance diferencial para A e intégrelo para obtener la expresión para $C_A(t)$ en términos de C_{A0} y k .
- (b) Sea $P_0(\text{atm})$ la presión inicial del reactor. Pruebe que $t_{1/2}$, el tiempo necesario para alcanzar una conversión de 50% de A en el reactor, es igual a RT/kP_0 , y derive una expresión para $P_{1/2}$, la presión del reactor en este punto, en términos de P_0 . Suponga comportamiento ideal del gas.

- (c) La descomposición del óxido nitroso (N_2O) en nitrógeno y oxígeno se lleva a cabo en un reactor intermitente de 5.00 litros a temperatura constante de 1015 K, comenzando con N_2O puro a diversas presiones iniciales. La presión del reactor $P(t)$ se vigila y se anotan los tiempos necesarios ($t_{1/2}$) para alcanzar 50% de conversión del N_2O .

$P_0(\text{atm})$	0.135	0.286	0.416	0.683
$t_{1/2}(\text{s})$	1060	500	344	209

Utilice estos resultados para verificar que la reacción de descomposición del N_2O es de segundo orden y determine el valor de k a $T = 1015 \text{ K}$.

- (d) El mismo experimento se realiza a diversas temperaturas, también con presión inicial de 1.00 atm, obteniendo los siguientes resultados:

$T(\text{K})$	900	950	1000	1050
$t_{1/2}(\text{s})$	5464	1004	219	55

Use un método gráfico para determinar los parámetros de la ley de Arrhenius (k_0 y E) para la reacción.

- (e) Suponga que la reacción se efectúa en un reactor intermitente a $T = 980 \text{ K}$, comenzando con una mezcla a 1.20 atm que contiene 70 mol% de N_2O y el balance de un gas químicamente inerte. ¿Cuánto (minutos) tomará lograr 90% de conversión del N_2O ?
- 11.16. En una reacción catalizada por enzimas con estequiometría $\text{A} \rightarrow \text{B}$, A se consume a una velocidad dada por una expresión de la forma de **Michaelis-Menten**:

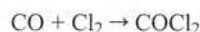
$$r_A [\text{mol} / (\text{L} \cdot \text{s})] = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

donde $C_A(\text{mol/L})$ es la concentración de reactivo, y k_1 y k_2 dependen sólo de la temperatura.

- (a) La reacción se lleva a cabo en un reactor intermitente isotérmico con mezcla de reacción de volumen constante $V(\text{litros})$, comenzando con A puro a la concentración C_{A0} . Escriba el balance para A e intégrele para obtener una expresión del tiempo necesario para alcanzar una concentración específica C_A .
- (b) Utilice la expresión del inciso (a) y diseñe un método gráfico para determinar k_1 y k_2 a partir de los datos de C_A contra t . Su gráfica debe incluir el ajuste de una línea recta y la determinación de ambos parámetros a partir de la pendiente y la intersección de la línea. (Hay varias soluciones posibles.) Luego aplique su método para determinar k_1 y k_2 para los siguientes datos tomados en un reactor de 2.00 litros, comenzando con A a una concentración C_{A0} y 5.00 mol/L.

$t(\text{s})$	60.0	120.0	180.0	240.0	480.0
$C_A(\text{mol/L})$	4.484	4.005	3.561	3.154	1.866

- 11.17. El fosgeno (COCl_2) se forma cuando el CO y el Cl_2 reaccionan en presencia de carbón activado:



A $T = 303.8 \text{ K}$, la velocidad de formación del fosgeno en presencia de 1 gramo de carbón es

$$R_f (\text{mol} / \text{min}) = \frac{8.75 C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}}{(1 + 58.6 C_{\text{Cl}_2} + 34.3 C_{\text{COCl}_2})^2}$$

donde C es la concentración en mol/L.

- (a) Suponga que la carga de un reactor intermitente de 3.00 litros es 1.00 g de carbón y un gas que contiene 60 mol% de CO y 40 mol% de Cl_2 , y que las condiciones iniciales del reactor son 303.8 K y 1 atm. Calcule las concentraciones iniciales (mol/L) de ambos reactivos, despreciando el volumen que ocupa el carbón. Después, tomando $C_p(t)$ como la concentración del fosgeno en un tiempo arbitrario t , derive relaciones para C_{CO} y C_{Cl_2} en términos de C_p .
- (b) Escriba un balance diferencial para el fosgeno y demuestre que puede simplificarse a

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{2.92(0.02407 - C_p)(0.01605 - C_p)}{(1.941 - 24.3C_p)^2}$$

Establezca una condición inicial para esta ecuación.

- (c) Comenzando por la ecuación del inciso (b), derive una expresión para el tiempo requerido para alcanzar una conversión de 75% del reactivo limitante. *Su solución debe tener la forma $t = \text{una integral definida}$.*

*(d) La integral derivada en el inciso (c) se puede evaluar de manera analítica; sin embargo, otras leyes de velocidad más complejas que la dada para la reacción de formación del fosgeno darían una integral que tendría que evaluarse en forma numérica. Un procedimiento consiste en evaluar el integrando en diversos puntos entre los límites de integración y usar una fórmula de cuadratura, como la regla trapezoidal o la de Simpson (Apéndice A.3) para estimar el valor de la integral.

Utilice una hoja de cálculo o escriba un programa de computadora para evaluar el integrando de la integral del inciso (c) en n_p puntos equidistantes entre, e incluyendo, los límites de integración, donde n_p es un número impar, y luego evalúe la integral empleando la regla de Simpson. Haga el cálculo para $n_p = 5, 21$, y 51 , y compare los resultados con el valor exacto de la integral.

- 11.18. Un gas que contiene CO_2 se pone en contacto con agua líquida en un absorbedor intermitente con agitación. La solubilidad del CO_2 en agua en el equilibrio está dada por la ley de Henry (sección 6.4b)

$$C_A = p_A / H_A$$

donde $C_A(\text{mol/cm}^3)$ = concentración del CO_2 en la solución
 $p_A(\text{atm})$ = presión parcial de CO_2 en la fase gaseosa
 $H_A[\text{atm}/(\text{mol/cm}^3)]$ = constante de la ley de Henry

La velocidad de absorción del CO_2 (es decir, la velocidad de transferencia de CO_2 del gas al líquido por unidad de área de interfase gas-líquido, está dada por la expresión

$$r_A[\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})] = k(C_A^* - C_A)$$

donde C_A = concentración real de CO_2 en el líquido
 C_A^* = concentración de CO_2 que se encontraría en equilibrio con el CO_2 en fase gaseosa ($C_A^* = p_A/H_A$)
 k (cm/s) = un coeficiente de transferencia de masa

La fase gaseosa está a una presión total $P(\text{atm})$ y contiene $y_A(\text{mol } \text{CO}_2/\text{mol de gas})$, y la fase líquida consiste en un inicio de $V(\text{cm}^3)$ de agua pura. La agitación de la fase líquida es suficiente para que su composición en el espacio pueda considerarse uniforme, y la cantidad de CO_2 absorbido es lo bastante baja para que P , V , y y_A puedan considerarse constantes durante todo el proceso.

- (a) Escriba un balance diferencial para el CO_2 en la fase líquida e intégrelo para derivar la relación

$$C_A(t) = C_A^*[1 - \exp(-kSt/V)]$$

donde $S(\text{cm}^2)$ es el área efectiva de contacto entre las fases líquida y gaseosa.

- (b) Suponga que la presión del sistema es 20.0 atm, el volumen del líquido es 5.00 litros, el diámetro del tanque es 10.0 cm, el gas contiene 30.0 mol% de CO_2 , la constante de la ley de Henry es de 9230 atm/(mol/cm³), y el coeficiente de transferencia de masa es 0.020 cm/s. Calcule el tiempo necesario para que C_A alcance 0.620 mol/L si las propiedades en fase gaseosa permanecen casi constantes.

- 11.19. Una reacción química en fase líquida de estequiometría $A \rightarrow B$ tiene lugar en un reactor semicontinuo. La velocidad de consumo de A por volumen de contenido de la unidad del reactor está dada por la expresión de velocidad de primer orden (vea el problema 11.14)

$$r_A[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] = kC_A$$

donde $C_A(\text{mol A/L})$ es la concentración del reactivo. El tanque está vacío al principio. Comenzando en el tiempo $t = 0$, se alimenta al tanque una solución que contiene A a una concentración $C_{A0}(\text{mol A/L})$, a una velocidad constante $\dot{v}(\text{L/s})$.

- (a) Escriba el balance diferencial de la masa total de contenido del reactor. Suponiendo que la densidad del contenido siempre sea igual a la de la corriente de alimentación, convierta el balance en una ecuación en dV/dt , donde V es el volumen total del contenido, y establezca una condición inicial. Después, escriba un balance molar diferencial para el reactivo, A, donde $N_A(t)$ sea igual a los moles totales de A en el recipiente, y provea una condición inicial. Su ecuación sólo debe contener las variables N_A , V y t y las constantes \dot{v} y C_{A0} . (Debe poder eliminar C_A como variable.)

*Problema de computadora.

- (b) Sin intentar integrar la ecuación, derive una fórmula para el valor de N_A en estado estacionario.
- (c) Integre las dos ecuaciones y derive expresiones para $V(t)$ y $N_A(t)$, y después derive una expresión para $C_A(t)$. Determine el valor asintótico de N_A como $t \rightarrow \infty$ y verifique que el valor en estado estacionario obtenido en el inciso (b) sea correcto. Explique en forma breve cómo es posible que N_A alcance un valor de estado estacionario si se continúa agregando A al reactor, y después indique dos motivos por los cuales este valor nunca se alcanzaría en un reactor real.
- (d) Determine el valor limitante de C_A cuando $t \rightarrow \infty$ a partir de las expresiones para $N_A(t)$ y $V(t)$. Después, explique por qué su resultado resulta lógico considerando los resultados del inciso (c).
- 11.20. Una tetera que contiene 3.00 litros de agua a temperatura de 18°C se coloca sobre una estufa eléctrica y alcanza la ebullición en cuatro minutos.
- (a) Escriba el balance de energía para el agua, despreciando la evaporación que pueda ocurrir durante el calentamiento.
- (b) ¿Cuál es la velocidad promedio (W) a la cual se agrega calor al agua durante este periodo? (Vea el ejemplo 11.3-1.)
- (c) La velocidad de salida de calor del elemento de la estufa difiere de manera significativa de la velocidad de calentamiento calculada en el inciso (b). ¿En qué dirección y por qué?
- 11.21. Una bobina eléctrica se utiliza para calentar 20.0 kg de agua en un recipiente sellado y bien aislado. Al principio el agua está a 25°C y 1 atm. La bobina suministra una corriente constante de 2.50 kW al recipiente y su contenido.
- (a) Escriba el balance diferencial de energía para el agua, suponiendo que 97% de la energía que suministra la bobina se usa para calentar el agua. ¿Qué ocurre con el 3% restante?
- (b) Integre la ecuación del inciso (a) para derivar una expresión de la temperatura del agua en función del tiempo.
- (c) ¿Cuánto tardará el agua en alcanzar el punto de ebullición normal? ¿Alcanzará la ebullición a esta temperatura? ¿Por qué no?
- 11.22. Una barra de hierro de $2.00\text{ cm} \times 3.00\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$ y temperatura de 95°C se deja caer en un barril de agua a 25°C . El barril es lo bastante grande para que la temperatura del agua aumente muy poco al enfriarse la barra. La velocidad de transferencia del calor de la barra al agua está dada por la expresión

$$\dot{Q}(\text{J/min}) = UA(T_b - T_w)$$

donde $U = 0.050\text{ J}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ es el *coeficiente de transferencia de calor*, $A(\text{cm}^2)$ es el área superficial expuesta de la barra, y $T_b(^{\circ}\text{C})$ y $T_w(^{\circ}\text{C})$ son la temperatura superficial de la barra y la temperatura del agua, respectivamente.

La capacidad calorífica de la barra es $0.460\text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$. El hierro conduce calor con la suficiente rapidez para que la temperatura $T_b(t)$ se considere uniforme en toda la barra.

- (a) Escriba un balance de energía para la barra, suponiendo que sus seis lados están expuestos. Su resultado debe ser una expresión en dT_b/dt y una condición inicial.
- (b) Sin integrar la ecuación, dibuje la gráfica esperada de T_b contra t , marcando los valores de T_b en $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$.
- (c) Derive una expresión para $T_b(t)$ y compruébela de tres maneras. ¿Cuánto tardará la barra en enfriarse a 30°C ?
- 11.23. Un serpentín de vapor se sumerge en un tanque de agitación con calentamiento. En el interior del serpentín se condensa vapor saturado a 7.50 bar y el condensado sale a su temperatura de saturación. Un solvente con capacidad calorífica de $2.30\text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ se alimenta al tanque a velocidad constante de 12.0 kg/min y temperatura de 25°C , y el solvente caliente se descarga a la misma velocidad de flujo. Al principio, el tanque contiene 760 kg de solvente a 25°C , punto en el cual se inician los flujos de la corriente y el solvente. La velocidad a la cual se transfiere calor del serpentín de vapor al solvente está dada por la expresión

$$\dot{Q} = UA(T_{\text{vapor}} - T)$$

donde UA (el producto del coeficiente de transferencia de calor y el área superficial del serpentín a través de la cual se transfiere calor) es igual a $11.5\text{ kJ}/(\text{min} \cdot ^\circ\text{C})$. El tanque está bien agitado, de modo que la temperatura del contenido es uniforme en el espacio y es igual a la temperatura de salida.

- (a) Demuestre que un balance de energía para el contenido del tanque se reduce a la ecuación que se da a continuación, y provea una condición inicial:

$$\frac{dT}{dt} = 1.50^\circ\text{C} / \text{min} - 0.0224T$$

- (b) Sin integrar la ecuación, calcule el valor en estado estacionario de T y dibuje el diagrama esperado de T contra t , marcando los valores de T_b en $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$.
- (c) Integre la ecuación de balance para obtener una expresión de $T(t)$ y calcule la temperatura del solvente después de 40 minutos.
- (d) Se instaló un nuevo montaje de agitación en el tanque de calentamiento. El proceso descrito antes se corre de nuevo con las mismas condiciones de vapor, velocidad de flujo del solvente y masa de este último introducida al tanque, y la temperatura 40 minutos después es 55°C en vez del valor calculado en el inciso (c). Una de las variables del sistema mencionadas en el enunciado del problema debe haber variado como resultado del cambio en el agitador. ¿Qué variable supondría que cambia y en qué porcentaje de su valor inicial?
- 11.24. A las 9:30 a.m., un estudiante de posgrado mide 350 gramos de benceno líquido a 20°C en un matraz de vidrio lo bastante sucio como para que su contenido no pueda verse, lo coloca abierto sobre un mechero bunsen, lo enciende y sale a tomar un descanso. La conversación durante el descanso es animada, y no regresa sino hasta las 10:10 a.m. Observa el matraz, ve que el líquido está hirviendo, apaga el mechero, siente una ligera irritación en un ojo y se lo talla con la mano, toma el matraz, dice “¡Ay!” (o algo apenas equivalente), coloca el matraz sobre la tarea de termodinámica de su compañero de laboratorio, y comienza a preparar el siguiente paso del experimento.
- (a) Suponga que la velocidad de entrada de calor al contenido del matraz es 40.2 W . Calcule el tiempo en el cual la temperatura del benceno alcanzó 40°C . Desprecie la evaporación del benceno durante el calentamiento y considere que la capacidad calorífica de este compuesto líquido es constante a $1.77\text{ J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$.
- (b) Calcule la cantidad de benceno que quedaba en el matraz a las 10:10 a.m., suponiendo que una vez que esta sustancia comienza a hervir, la velocidad de alimentación de calor al matraz (40.2 W) es igual a la velocidad de vaporización (g/s) multiplicada por el calor de vaporización (J/g).
- (c) El estudiante de posgrado tuvo suerte. Primero, ni su supervisor ni el oficial de seguridad de la universidad entraron al laboratorio durante este episodio, y, lo más importante, todavía estaba vivo y bien al final del día. Identifique todas las violaciones de seguridad que cometió, explique por qué son peligrosas y sugiera qué debería hacer en cada caso.
- 11.25. Un radiador de vapor se emplea para calentar una habitación de 60 m^3 . El vapor saturado a 3.0 bar se condensa dentro del radiador y emerge como líquido a la temperatura de saturación. Se pierde calor de la habitación hacia el exterior a la velocidad

$$\dot{Q}(\text{kJ/h}) = 30.0(T - T_0)$$

donde $T(^{\circ}\text{C})$ es la temperatura de la habitación y $T_0 = 0^\circ\text{C}$ es la temperatura del exterior. En el momento en que se enciende el radiador, la temperatura de la habitación es 10°C .

- (a) Sea $\dot{m}_g(\text{kg/h})$ la velocidad a la cual se condensa vapor en el radiador y $n(\text{kmol})$ la cantidad de aire en la habitación. Escriba el balance diferencial de energía para el aire de la habitación, suponiendo que n permanece constante a su valor inicial, y evalúe todos los coeficientes numéricos. Considere que la capacidad calorífica del aire (C_v) se mantiene constante a $20.8\text{ J/(mol}\cdot^\circ\text{C)}$.
- (b) Escriba el balance de energía en estado estacionario para el aire de la habitación y utilícelo para calcular la velocidad de condensación de vapor necesaria para mantener una temperatura constante de 24°C en la habitación.
- (c) Integre el balance transitorio para calcular el tiempo que se necesita para alcanzar una temperatura de 23°C , suponiendo que la velocidad del vapor es la que se calculó en el inciso (b).
- 11.26. Un calentador eléctrico sumergido se utiliza para elevar la temperatura del líquido de 20°C a 60°C en 20.0 min . La masa combinada del líquido y el recipiente es 250 kg , y la capacidad calorífica media del sistema es $4.00\text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$. El líquido se descompone de manera explosiva a 85°C .
- A las 10:00 a.m., un lote del líquido se vacía en el recipiente y el operador enciende el calentador y sale a llamar por teléfono. Diez minutos después, su supervisora pasa por ahí y observa la gráfica del suministro de potencia. Esto es lo que ve:



La supervisora apaga de inmediato el calentador y sale para hacer al operador varias observaciones breves que vienen a su mente.

- Calcule la entrada constante necesaria de calor \dot{Q} (kW), despreciando las pérdidas de energía del recipiente.
- Escriba e integre un balance de energía para el sistema, usando la regla de Simpson (Apéndice A.3), para estimar la temperatura de éste en el momento en que se apaga el calentador. Utilice los siguientes datos del diagrama de registro:

t (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
\dot{Q} (kW)	33	33	34	35	37	39	41	44	47	50	54

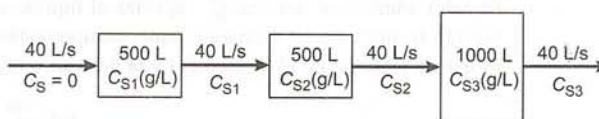
t (s)	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
\dot{Q} (kW)	58	62	66	70	75	80	85	90	95	100

- Suponga que si el calentamiento no se hubiera detenido, \dot{Q} habría seguido aumentando en forma lineal a razón de 10 kW/min. ¿En qué momento se hubieran dado cuenta las personas de la planta de que algo andaba mal?

11.27. Un tanque de 2000 litros contiene, en el inicio, 400 litros de agua pura. Comenzando en $t = 0$, una solución acuosa que contiene 1.00 g/L de cloruro de potasio fluye hacia el tanque a razón de 8.00 L/s y, al mismo tiempo, comienza a fluir una corriente de salida a razón de 4.00 L/s. El contenido del tanque está mezclado a la perfección, y la densidad de la corriente de alimentación y de la solución del tanque, ρ (g/L), pueden considerarse constantes. Sea $V(t)$ (L) el volumen del contenido del tanque y $C(t)$ (g/L) la concentración de cloruro de potasio en el contenido del tanque y la corriente de salida.

- Escriba el balance total de masa para el contenido del tanque, transfórmelo en una ecuación para dV/dt , y provea una condición inicial. Después, escriba un balance para el cloruro de potasio, conviértalo en una ecuación de la forma $dC/dt = f(C, V)$ y establezca una condición inicial. (Vea el ejemplo 11.4-1.)
- Sin resolver ninguna ecuación, dibuje las gráficas que esperaría obtener para V contra t y C contra t . Explique su razonamiento en pocas palabras.
- Resuelva la ecuación de balance de masa para obtener una expresión para $V(t)$. Luego, sustituya V en el balance de cloruro de potasio y despeje $C(t)$. Calcule la concentración de KCl en el tanque en el momento en que éste rebosa.

11.28. El siguiente diagrama muestra tres tanques continuos con agitación, conectados en serie:

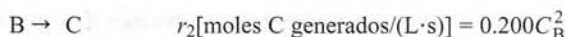
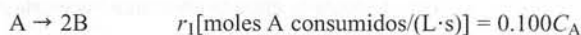


Los patrones de flujo y mezclado de este sistema se estudian disolviendo 1500 g de una sal (S) en el primer tanque, llenando los otros dos tanques con solvente puro, e iniciando después un flujo de 40 L/s a través del sistema. La corriente de salida de cada tanque se vigila mediante un detector de conductividad térmica en línea, calibrado para suministrar lecturas instantáneas de la concentración de sal. Los datos se grafican contra el tiempo y los resultados se comparan contra las gráficas que se esperaría obtener si los tanques estuvieran mezclados a la perfección. Su trabajo consiste en generar estas gráficas.

- Suponiendo que se alimenta solvente puro al primer tanque y que cada tanque está perfectamente mezclado (de modo que la concentración de sal de un tanque es uniforme e igual a la concentración de la corriente de salida), escriba los balances de sal para cada uno de los tres tanques, transfórmelos en expresiones para dC_{S1}/dt , dC_{S2}/dt y dC_{S3}/dt , y provea condiciones iniciales adecuadas.
- Sin hacer cálculos, dibuje en una misma gráfica las formas de las curvas de C_{S1} contra t , C_{S2} contra t , y C_{S3} contra t que esperaría obtener. Explique su razonamiento en forma breve.
- Utilice un programa para resolver ecuaciones diferenciales con el fin de solucionar las tres ecuaciones, procediendo hasta un tiempo en el cual C_{S3} sea menor de 0.01 g/L, y grafique los resultados.

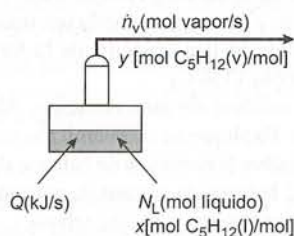
*Problema de computadora.

- 11.29. Las siguientes reacciones químicas tienen lugar en un reactor intermitente en fase líquida, de volumen constante V :



donde las concentraciones de C_A y C_B se dan en mol/L. El reactor se carga al principio con A puro a concentración de 1.00 mol/L.

- Escriba expresiones para (i) la velocidad de generación de B en la primera reacción, y (ii) la velocidad de consumo de B en la segunda reacción. (Si tarda más de 10 segundos en hacer esto, no ha entendido.)
 - Escriba los balances molares para A, B y C, conviértalos en expresiones para dC_A/dt , dC_B/dt y dC_C/dt , e indique las condiciones de frontera.
 - Sin hacer cálculos, dibuje en una sola gráfica las curvas que esperaría obtener para C_A contra t , C_B contra t y C_C contra t . Muestre en forma clara los valores de la función en $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$ y la curvatura (cóncava hacia arriba, hacia abajo o lineal) en las cercanías de $t = 0$. Explique su razonamiento en pocas palabras.
 - *Resuelva las ecuaciones derivadas en el inciso (b) empleando un programa para resolver ecuaciones diferenciales. En una sola gráfica, muestre las curvas de C_A contra t , C_B contra t , y C_C contra t desde $t = 0$ hasta $t = 50$ s. Verifique si sus predicciones para el inciso (c) fueron correctas. Si no es así, cámbielas y revise su explicación.
- 11.30. Una mezcla líquida que contiene, en un inicio, 70.0 mol de *n*-pentano y 30.0 mol de *n*-hexano a 46°C, se vaporiza en forma parcial a $P = 1$ atm en un aparato de destilación de una etapa (alambique de Rayleigh).



El calor añadido al sistema, \dot{Q} , vaporiza el líquido a la velocidad \dot{n}_V (mol/s). El producto en vapor y el líquido restante en un momento dado siempre están en equilibrio mutuo. La relación entre la fracción molar de pentano en el líquido (x) y la del vapor (y) es de la forma

$$y = \frac{ax}{x+b}$$

por lo que el sistema incluye cuatro variables dependientes del tiempo — N_L , \dot{n}_V , x y y , donde N_L denota los moles totales de líquido en el alambique en cualquier momento—. (Supondremos que la velocidad de transferencia de calor hacia el evaporador, \dot{Q} , es constante y conocida.) Se requerirán cuatro ecuaciones que relacionen las incógnitas para determinar estas variables. Las ecuaciones son dos balances de materia, uno de energía y la relación de equilibrio vapor-líquido recién dada.

- Cuando $x = 1$, ¿a qué debe ser igual y ? (Piense en las definiciones de estas cantidades.) Use su respuesta y la expresión de equilibrio vapor-líquido para derivar una ecuación que relacione a los parámetros a y b .
- Utilice la ley de Raoult (ecuación 6.4-1) y la ecuación de Antoine para calcular la fracción molar de pentano en la fase de vapor que está en equilibrio con la mezcla de alimentación de 70% de pentano-30% de hexano a la temperatura inicial del sistema de 46°C y presión de 1 atm. Después, aplique este resultado y el del inciso (a) para estimar a y b . (Supondremos que estos valores permanecen iguales en el rango de composiciones y temperaturas a que se somete el sistema.)
- Tomando el líquido residual del alambique como sistema, escriba un balance diferencial de los moles totales para obtener una expresión de dN_L/dt . Luego, escriba un balance para el pentano, reconociendo que ambas, N_L y x , son funciones del tiempo. (Sugerencia: recuerde la regla del producto

para la diferenciación.) Pruebe que el balance de pentano puede transformarse en la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\dot{n}_V}{N_L} \left(\frac{ax}{x+b} - x \right)$$

Provea condiciones iniciales para sus dos ecuaciones diferenciales.

- (d) En el inciso (c) derivó dos ecuaciones en tres variables dependientes desconocidas — $\dot{n}_V(t)$, $N_L(t)$ y $x(t)$ —. Para determinarlas necesitamos una tercera relación. Un balance de energía la da.

Un balance de energía riguroso consideraría la composición cambiante del líquido, los calores de vaporización ligeramente diferentes del pentano y el hexano, y los cambios de entalpía asociados con las variaciones de temperatura, lo cual haría que el problema fuera difícil de resolver. Una aproximación razonable es suponer que: (i) el líquido tiene un calor constante de vaporización de 27.0 kJ/mol, independiente de la composición y la temperatura; y (ii) que todo el calor suministrado al alambique [\dot{Q} (kJ/s)], se emplea para vaporizar el líquido (es decir, se desprecia la energía que eleva la temperatura del líquido o del vapor). Haga estas suposiciones, considere que \dot{Q} es constante y conocido, y derive una expresión simple para \dot{n}_V que pueda emplearse para eliminar esta variable de las ecuaciones diferenciales del inciso (c). A partir de esto, derive la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{\dot{Q} / 27.0}{100.0 \text{ mol} - \dot{Q} / 27.0} \left(\frac{ax}{x+b} - x \right)$$

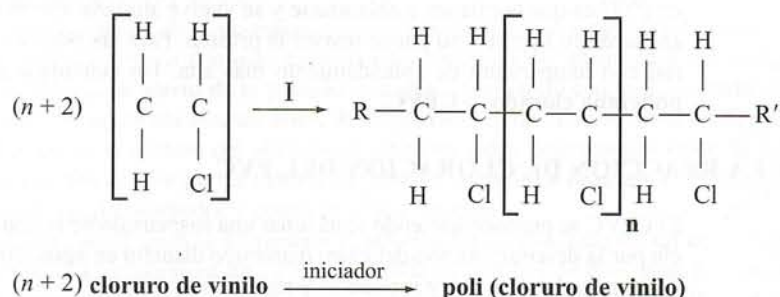
- *(e) Use un programa para resolver ecuaciones diferenciales y calcule x , y , N_L y \dot{n}_V desde $t = 0$ hasta el momento en que el líquido se evapora por completo. Realice el cálculo para (i) $\dot{Q} = 1.5$ kJ/s y para (ii) $\dot{Q} = 3.0$ kJ/s. En una sola gráfica, trace x y y contra t , mostrando las curvas para ambos valores de \dot{Q} .
- (f) En un párrafo corto, describa lo que sucede con las composiciones del producto en vapor y del líquido residual en el curso de una corrida. Incluya una explicación sobre la composición inicial y final del vapor y cómo afecta la velocidad de calentamiento al comportamiento del sistema.

Parte cuatro

Casos de estudio

Producción de cloruro de polivinilo clorado¹

Ciertos tipos de moléculas pueden reaccionar para formar **polímeros** —cadenas largas de moléculas con miles de enlaces—. Por ejemplo, el cloruro de vinilo (C_2H_3Cl) puede reaccionar en presencia de un *iniciador* (I) para formar cloruro de polivinilo, o PVC.



Varios términos asociados con los procesos de producción de polímeros pueden definirse basándose en esta reacción. El **monómero** es el cloruro de vinilo, la especie molecular que reacciona para formar el cloruro de polivinilo, un polímero de alto peso molecular. El **iniciador**, I, puede ser una especie químicamente reactiva, que se descompone en fragmentos que inician el crecimiento de la cadena, o algún tipo de radiación (p. ej., luz ultravioleta) que tiene el mismo efecto. Una vez que se inicia una cadena, crece en forma constante al continuar agregándose a ella las moléculas de monómero. La **terminación** del crecimiento ocurre cuando dos cadenas reaccionan entre sí, o cuando otra especie química de la mezcla de reacción se une al extremo activo de una cadena en crecimiento. Los símbolos R y R' denotan **grupos terminales**, fragmentos moleculares en los dos extremos de la molécula de polímero que participan en los pasos de iniciación o terminación del crecimiento de la cadena. Las unidades que se repiten en la cadena (C_2H_3Cl) se nombran con la terminación **-mero** (monómero = monómero sencillo, polímero = muchos monómeros). El símbolo n denota el número de -meros en la molécula de polímero, sin contar los dos que están en el extremo de la cadena. El **peso molecular del polímero** es aproximadamente igual a n veces el peso molecular del monómero, puesto que si n es del orden de varios miles o mayor, la contribución al peso molecular de los grupos terminales es despreciable.

¹ Este caso de estudio fue preparado por Gary S. Huvard, HRC, Inc., Richmond, VA, y Richard M. Felder.

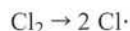
Todos los hules, vidrios y plásticos son polímeros. Quizá esté familiarizado con polímeros naturales como la celulosa (el bloque constitutivo de las fibras vegetales) y polímeros sintéticos como polietileno (envases de plástico para leche), poliisopreno (neumáticos automotrices), tereftalato de polietileno (botellas de refresco), metacrilato de polimetilo (Plexiglas®), cloruro de polivinilideno (envoltura transparente de plástico), politetrafluoroetileno (Teflon®), y diversos poliésteres (telas). El cloruro de polivinilo, el polímero que se muestra al inicio de este capítulo, se emplea, entre otras aplicaciones, para fabricar tuberías rígidas, paredes para casas, y cubiertas protectoras para asientos y tableros de autos.

El PVC puede fabricarse de distintas maneras, dependiendo de su uso final. Uno de los métodos, la **polimerización en suspensión**, produce un polvo seco y blanco llamado **resina**. En este proceso, las gotitas de cloruro de vinilo líquido se suspenden en agua (donde es insoluble el cloruro de vinilo) en un reactor de tanque agitado. La reacción de polimerización se produce en cada gotita, y el agua que las rodea se usa para llevarse el calor generado por esta reacción exotérmica. Al observar al microscopio, la suspensión de resina de PVC parece un diminuto racimo de uvas. Cada *macropartícula* del racimo mide cerca de 100 a 150 micras (micrómetros, μm) de diámetro, apenas un poco mayor que un grano de arena, y está compuesta, a su vez, por cientos de *micropartículas*, cada una de cerca de 1 a 3 micras de diámetro, unidas entre sí con gran fuerza y cubiertas por una membrana externa muy delgada.

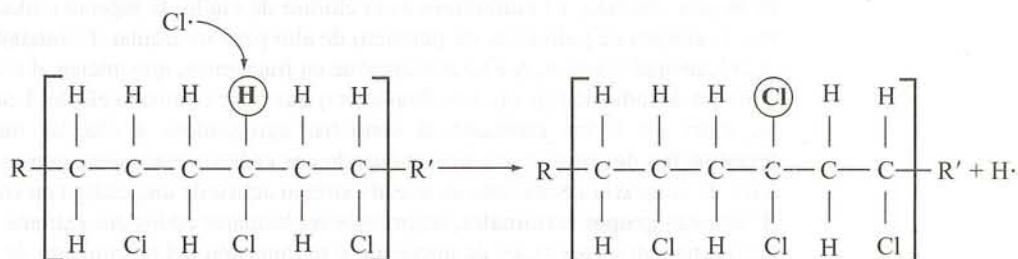
A temperatura ambiente, el PVC es rígido. Cuando se calienta a temperaturas lo bastante altas, se funde y puede **extruirse** en formas diversas, incluyendo tuberías y conexiones para las mismas. Los tubos de PVC son ahora el material de elección para las tuberías residenciales de agua fría; son más baratos que la tubería de cobre y más fáciles de instalar, pues las conexiones se pueden unir con pegamento en las secciones de tubería, en lugar de soldarlas como al cobre. Sin embargo, un problema de la tubería de PVC es que comienza a ablandarse y se vuelve ahulada alrededor de los 80°C ; una vez que se suaviza pierde su fuerza y no puede resistir la presión. Para las tuberías de agua caliente se requiere un material con temperatura de ablandamiento más alta. Un candidato para esta aplicación es el **cloruro de polivinilo clorado**, o **CPVC**.

QUÍMICA DE LA REACCIÓN DE CLORACIÓN DEL PVC

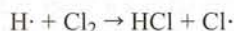
El CPVC se produce haciendo reaccionar una suspensión de resina de PVC con cloro. La reacción se inicia por la descomposición del cloro diatómico disuelto en agua, con calor fuerte o radiación ultravioleta, en átomos de cloro, muy inestables y reactivos,



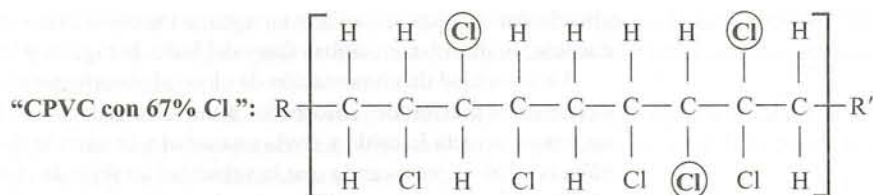
Una vez realizado el **paso de iniciación**, un átomo de cloro ataca a una cadena de PVC en algún punto al azar y reemplaza a un átomo de hidrógeno en la posición de ataque.



El átomo de hidrógeno liberado reacciona con una molécula de cloro para formar una molécula de cloruro de hidrógeno y otro átomo de cloro:



El nuevo átomo de cloro ataca a la molécula de polímero reemplazando a otro átomo de hidrógeno y esta **secuencia de propagación de la cadena** continúa mientras haya cloro gaseoso y átomos de hidrógeno en las cadenas de polímero del sistema. Si se agrega suficiente cloro al reactor, se puede obtener una estructura similar a la siguiente (los cloros agregados están en un círculo):



Cuando el polímero tiene esta estructura (lo cual requiere que se reemplace con cloro, más o menos, uno de cada cinco átomos de hidrógeno de las cadenas de PVC) contiene entre 67% y 68% de cloro por peso y su temperatura de ablandamiento es cercana a 110°C, lo bastante alta para que el material pueda emplearse en tuberías para agua caliente. Si el contenido de cloro es superior a 70% de Cl por peso, el polímero se hace demasiado difícil de procesar. En este caso de estudio analizaremos un proceso para producir CPVC a partir de PVC.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Paso 1. La resina sólida de PVC se combina con agua en un tanque con agitación para formar un **lodo** (suspensión de partículas sólidas en un líquido) que contiene cerca de 10% por peso de PVC. El lodo se bombea a un **absorbedor de cloro** continuo, un recipiente equipado con un impulsor que mantiene en agitación el contenido. Una corriente de vapor de cloro a 25°C también entra al absorbedor, que opera a 25°C.

El absorbedor de cloro está recubierto con una camisa a través de la cual es posible bombear un fluido caliente o frío para mantener el contenido del absorbedor a la temperatura deseada. Una **tubería de alivio de la presión** que sale de un punto cercano a la parte superior del absorbedor está equipada con un **disco de ruptura**, una membrana metálica delgada diseñada para romperse si la presión del absorbedor se eleva sobre determinado valor. Si esto sucede, el gas sale del absorbedor por la tubería de alivio a un **tanque igualador**, lo cual permite reducir la presión en el absorbedor y contener el gas liberado.

Paso 2. El cloro que al final se alimentará al absorbedor se almacena en un tanque como líquido bajo presión y a temperatura de 22°C. El líquido se bombea de este tanque a través de una **válvula de control de flujo del cloro** a un **evaporador de cloro**, un tanque alto que está lleno hasta la mitad con cloro líquido y la otra mitad con vapor de cloro. El líquido y el vapor están en equilibrio a 5°C. Se alimenta vapor saturado a 2 bar absolutos a través de una **válvula de control de flujo de vapor**, a un serpentín sumergido en el líquido del evaporador, y el calor transferido a través de la pared del serpentín vaporiza el cloro. El vapor de cloro fluye desde la parte superior del evaporador.

La presión y el nivel de líquido en el evaporador de cloro se controlan de manera automática. Al fluir el vapor, y salir por la parte superior, la presión del tanque comienza a disminuir. Un sensor de presión detecta la caída de ésta y envía una señal a la válvula de control de flujo del vapor, la cual se abre y alimenta más vapor al serpentín, provocando que se evapore más cloro líquido, y elevando la presión hasta el valor deseado. Al evaporarse el líquido, descende su nivel en el tanque. El sensor de nivel del líquido detecta el descenso y envía una señal a la válvula de control de flujo del cloro líquido. La válvula se abre y entra más líquido al tanque para reemplazar el que se evaporó, incrementando el nivel de líquido de nuevo hasta cierto valor fijo (deseado).

Paso 3. El vapor de cloro que sale del evaporador pasa por una **válvula de expansión** adiabática, y después por un **intercambiador de calor de vapor de cloro**. En el intercambiador, el vapor entra en contacto térmico con el gas de combustión caliente procedente del horno que se describe en el paso 15. El calor transferido del gas de combustión se usa para aumentar la temperatura del vapor de cloro a 25°C. El vapor calentado es el cloro que se alimenta al absorbedor mencionado en el paso 1.

Paso 4. El cloro entra al absorbedor por una tubería que está en el fondo de éste, la cual termina en un **aspersor** (similar a la boquilla de una regadera) ubicado cerca del impulsor. El cloro sale del aspersor en miles de diminutas burbujas, y el impulsor las dispersa en todo el lodo que está en el

absorbedor. El cloro es soluble en agua, e inclusive más soluble en la resina de PVC; en consecuencia, se disuelve en ambas fases del lodo: la líquida y la sólida.

La velocidad de alimentación de cloro al absorbedor se controla de manera automática para mantener la presión del absorbedor a un valor específico. Si la presión comienza a descender, un sensor detecta la caída y envía una señal a la válvula de expansión descrita en el paso 3. La válvula se abre, provocando que la velocidad de flujo de cloro aumente y elevando la presión del absorbedor hasta alcanzar cierto valor fijo. Si la presión aumenta por arriba de dicho valor, el sensor de presión envía una señal que ajusta la válvula de control para reducir la velocidad de flujo del cloro y la presión desciende de nuevo al valor fijo.

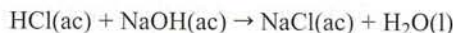
Paso 5. El lodo de resina de PVC que sale del absorbedor de cloro a 25°C se calienta a 50°C en el **precalentador del reactor**. Una cantidad muy pequeña de *iniciador* químico se agrega al lodo caliente que sale del precalentador. La cantidad de iniciador añadida es lo bastante pequeña para ser despreciable en los cálculos de balance de materia para el reactor.

Paso 6. El lodo caliente fluye hacia un **reactor de cloración**, que es una tubería larga y con camisa. En el reactor, el iniciador —que es inestable a 50°C o más— se descompone, e inicia la reacción en cadena de cloración del PVC descrita en la introducción. Mientras el lodo pasa por el reactor, el cloro disuelto en las partículas de resina reacciona con el polímero, formando cloruro de hidrógeno como subproducto. El HCl —que es, en esencia, insoluble en PVC y CPVC— se difunde hacia fuera de las partículas y entra a la fase líquida, formando ácido clorhídrico (por definición, una solución acuosa de cloruro de hidrógeno), y el cloro que se disolvió en la fase líquida se difunde hacia el interior de las partículas y reacciona. Todo el cloro alimentado al reactor se consume al final. La corriente de salida del reactor es un lodo de partículas de CPVC que contiene 67% a 68% de cloro por peso suspendido en ácido clorhídrico acuoso.

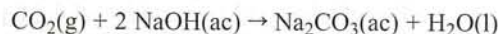
La reacción de cloración es muy exotérmica. Parte del calor de la reacción eleva la temperatura del lodo hasta su valor de salida de 65°C, y el agua de enfriamiento que fluye por la camisa del reactor retira el calor adicional que se genera. (Si la temperatura del reactor se elevara a más de 65°C, la velocidad de la reacción de cloración se volvería alta en extremo, todo el cloro disuelto en la fase líquida reaccionaría cerca de la superficie externa de las partículas, en vez de difundirse a través de los poros, y la calidad del producto final disminuiría.)

Paso 7. El lodo de CPVC fluye hacia la **centrífuga del reactor**, un tambor giratorio horizontal. Los sólidos se fuerzan contra la pared circular del tambor y se comprimen allí, el ácido clorhídrico líquido (**licor de desecho**) se recolecta en el tambor y rebosa por una abertura en uno de los extremos y la **torta húmeda** retenida sobre la pared, que contiene 90% por peso de resina de CPVC y 10% de ácido clorhídrico, se raspa mediante una gran banda transportadora interna de gusano.

Paso 8. El licor de desecho que procede de la centrífuga del reactor fluye hacia un **neutralizador de licor de desecho**, donde se neutraliza el HCl con una solución de sosa cáustica (hidróxido de sodio):



La corriente de CO₂ producida en el neutralizador de resina (paso 10) también entra al neutralizador líquido a través de un aspersor y reacciona con el hidróxido de sodio:



La solución cáustica que se alimenta al neutralizador, que proviene del tambor de alimentación de NaOH (paso 9), contiene 10% por peso de NaOH y algo de NaCl y Na₂CO₃.

Paso 9. La solución de cloruro de sodio y carbonato de sodio que sale del neutralizador de licor de desecho se combina con el licor de desecho que procede de la centrífuga de producto (paso 12). La solución combinada se divide en dos corrientes. Una pasa a la instalación para tratamiento de desechos y la otra al **tanque de compensación de NaOH**, que es un recipiente intermitente con camisa y agitación. A este tanque se agregan lentejas de hidróxido de sodio sólido para que la concentración de la solución sea de 10.0% por peso. Se hace circular agua de enfriamiento a través de la camisa del tanque de compensación para remover el considerable calor que se genera por la disolución de NaOH. Los lotes de solución se bombean desde el tanque de compensación de NaOH al **tambor de alimentación de NaOH** (un tanque de retención), y la solución se

bombea del tambor de alimentación al neutralizador de licor de desecho (paso 8). El tambor de alimentación siempre contiene suficiente producto para suministrar una alimentación continua al neutralizador.

- Paso 10.** La torta húmeda producida en la centrifuga del reactor se transfiere a un **neutralizador de resina**, otro recipiente grande, con camisa y agitación, donde el HCl de la resina se neutraliza con bicarbonato de sodio en la reacción



(Se utiliza bicarbonato de sodio, una base débil, porque una base fuerte como el hidróxido de sodio puede dañar a la resina.) Una solución acuosa de NaHCO_3 al 10.0% por peso a 21°C , bombeada desde el tambor de alimentación de NaHCO_3 (paso 11), se une a un flujo de agua limpia a 60°C , y la corriente combinada se alimenta al tanque. Se introduce suficiente solución de bicarbonato para neutralizar todo el HCl de la torta húmeda y se agrega suficiente agua adicional como para preparar un lodo de 15.0% por peso de CPVC en el recipiente.

Un controlador de pH monitorea el contenido del recipiente neutralizador y envía una señal a una válvula de control del flujo en la línea de alimentación de la solución de bicarbonato, si se requiere más o menos solución. La resina permanece en el neutralizador el tiempo suficiente para que se neutralice incluso el HCl atrapado en los poros de ésta. La corriente de salida del neutralizador es un lodo que contiene 15.0% por peso de CPVC en una solución acuosa de cloruro de sodio a 90°C y con $\text{pH} = 7$.

El vapor que se alimenta a la camisa del recipiente mantiene al contenido a 90°C . A esta temperatura, la reacción procede hasta su terminación y casi todo el dióxido de carbono formado por la reacción entre HCl y NaHCO_3 se expulsa de la fase acuosa. El CO_2 que sale del neutralizador de la resina se recircula al neutralizador del licor de desecho (paso 8).

- Paso 11.** La solución de bicarbonato de sodio alimentada al neutralizador de resina (paso 10) se produce disolviendo el polvo contenido en bolsas de 25 kg de NaHCO_3 en agua limpia en el **tanque de compensación de NaHCO_3** , un recipiente intermitente y con agitación. Este tanque de compensación no tiene camisa como el tanque de compensación de NaOH, ya que el calor de solución del bicarbonato de sodio es lo bastante bajo para que el calor generado en el tanque sea despreciable. Los lotes de solución procedentes del tanque de compensación se bombean al **tambor de alimentación de NaHCO_3** , y la solución se bombea de manera continua del tambor de alimentación hacia el neutralizador de resina.
- Paso 12.** El lodo que sale del neutralizador de resina pasa a la **centrifuga de producto**. La solución diluida de NaCl que se extrae de la resina en la centrifuga se enfría a 25°C en un intercambiador de calor. La solución enfriada se combina con la corriente efluente del neutralizador del licor de desecho (paso 8).
- Paso 13.** La torta húmeda de la centrifuga de producto, que contiene 90% por peso de CPVC, se transporta a un **secador rotatorio**. Esta unidad funciona como una secadora de ropa. La resina se seca en un tambor rotatorio inclinado, donde fluye aire caliente en sentido opuesto. El calor transferido del aire vaporiza la mayor parte del agua restante en la resina. El producto de resina de CPVC emerge del secador a 120°C y contiene apenas 0.1% de humedad por peso.
- Paso 14.** El aire húmedo que sale del secador rotatorio a 110°C , 1.3 atm y 20% de humedad relativa se divide en dos corrientes: 10% del aire se libera a la atmósfera, y 90% se combina con **aire del secador de compensación**, se calienta en el **horno de contacto indirecto** descrito en el paso siguiente y se alimenta de nuevo al secador rotatorio (paso 13).
- Paso 15.** En el **horno de contacto indirecto**, gas natural, que contiene 92.5 mol% de metano, 4.8 mol% de etano y el resto de propano, se quema en su totalidad con exceso de aire (**aire de combustión**). La corriente de alimentación de aire al secador (la combinación del aire del secador de compensación y el aire húmedo recirculado procedente de la salida del secador) pasa por canales metálicos en la zona de combustión del horno y sale del mismo hacia la entrada de aire del secador rotatorio. Los gases calientes de la zona de combustión del horno calientan las paredes del canal metálico, y las paredes, a su vez, calientan el aire del secador.

Paso 16. Los productos de combustión salen del horno a 250°C y fluyen por el intercambiador de calor de vapor de cloro (esta corriente es el gas de combustión mencionado en el paso 3) y luego a una **campana de combustión**, donde el monóxido de carbono y los hidrocarburos residuales del gas se queman y los productos se liberan a la atmósfera. La campana de combustión es una medida de seguridad: si el horno funciona como se desea, la cantidad de CO y el contenido de hidrocarburo del gas de combustión, deben ser despreciables.

PROBLEMAS*

- 12.1.** Dibuje, en una página de gran tamaño, el diagrama de flujo de este proceso. Marque cada corriente con un símbolo de identificación (p. ej., S1, S2, S3,...) y la información conocida sobre lo que es y/o contiene la corriente [p. ej., lodo, 10% por peso de PVC en agua; torta húmeda, 90% por peso de CPVC, 10% por peso de HCl (ac); 10% por peso de NaHCO_3 (ac)].
- 12.2.** En una segunda página (que quizá le sea útil generar con un programa de hoja de cálculo) prepare una tabla para acompañar al diagrama de flujo. Los encabezados de las columnas deben ser los identificadores de las corrientes del diagrama de flujo (S1, S2, S3, o cualquier sistema que haya empleado). Los marcadores de las filas deben ser los siguientes: T(°C), P(atm), PVC(kg/h), CPVC(kg/h), H_2O (kg/h), Cl_2 (kg/h), HCl(kg/h), NaOH(kg/h), NaHCO_3 (kg/h), NaCl(kg/h), Na_2CO_3 (kg/h), CH_4 (kg/h), C_2H_6 (kg/h), C_3H_8 (kg/h), O_2 (kg/h), N_2 (kg/h), CO_2 (kg/h), TOTAL(kg/h).
Empiece introduciendo todas las cantidades conocidas en la ubicación correcta dentro de la tabla, y coloque guiones (—) en cada celda de las columnas de las corrientes que corresponda a una especie no presente en dicha corriente. En adelante, al determinar la temperatura, presión, velocidad de flujo y/o composición de la corriente de proceso, calcule y escriba los valores correspondientes en la tabla. Cada vez que trabaje en todo el caso de estudio, cada celda deberá contener guiones o alguna cifra. *Cuando haga conversiones de masa/molares, use 35.45 como peso atómico del cloro.*
- 12.3.** En el espacio de una página o menos, resuma todo el proceso. Responda las preguntas siguientes en su resumen:
- ¿Para qué reacción fue diseñado el proceso?
 - ¿Cuáles son las alimentaciones al proceso?
 - ¿Cuál es el estado del producto final?
 - ¿Qué otras corrientes salen del proceso, cuál es su contenido y qué ocurre con ellas?
 - ¿Por qué se lleva a cabo el proceso? (¿Qué fin tiene la cloración del PVC?)
- 12.4.** Despreciando los grupos terminales, calcule las fracciones másicas de carbono, hidrógeno y cloro en el PVC y en el producto con “67% de Cl” que se obtiene en este proceso. (La estructura molecular de este producto se muestra en la sección de química de la reacción de cloración del PVC.)
- 12.5.** La planta debe producir 3.5×10^6 kg/año de producto con “67% de Cl”. Suponiendo que la planta opera 300 días al año, 24 horas diarias, calcule las velocidades requeridas de alimentación (kg/h) del lodo con 10% por peso de PVC y de Cl_2 (g) al absorbedor y la velocidad de producción de cloruro de hidrógeno (kg/h) en el reactor de cloración. (*Sugerencia:* escriba balances para el sistema formado por el absorbedor de cloro y el reactor de cloración.)
- 12.6.** Los siguientes son los datos de presión de vapor del cloro.

T(°C)	-20.0	-10.0	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0	100.0
p*(atm)	1.78	2.59	3.64	4.99	6.69	8.78	11.32	17.95	27.04	39.06

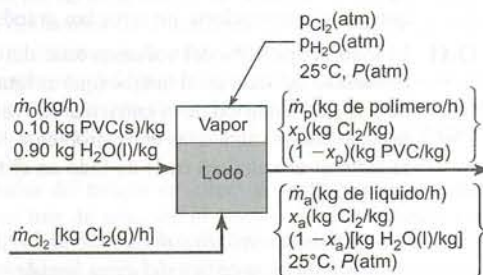
- Utilice estos datos y la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 6.1-3) para estimar el calor de vaporización del cloro (kJ/mol) y obtener una expresión para $P_{\text{Cl}_2}^*(T)$.
- ¿Cuál es la presión de operación en el evaporador de cloro (en torr)?
- ¿A qué velocidad (kW) se debe agregar calor al cloro del evaporador?

*Los problemas 12.1 a 12.21, incluyen material de los capítulos 2 a 6 de este libro. Los problemas 12.22 a 12.29 (capítulos 7 a 9) requieren cálculos de balance de energía.

- (d) ¿Cuál es el porcentaje de diferencia entre el valor calculado para $\Delta\hat{H}_v$ y el que se da en la tabla B.1? ¿Por qué podrían diferir ambos valores? (Mencione varias posibilidades.)

12.7. Especule sobre la razón por la cual el cloro se almacena como líquido en vez de comprarse y almacenarse como gas a la temperatura del absorbedor (25°C), si el hecho de almacenarlo como gas eliminaría la necesidad del evaporador de cloro y quizá del intercambiador de calor en la línea de alimentación del cloro.

Los problemas 12.8 a 12.12 tratan sobre el absorbedor de cloro que aparece en el siguiente diagrama.



El cloro que se alimenta al tanque se disuelve tanto en la fase líquida como en la polimérica. El lodo está bien mezclado dentro del tanque, de modo que su composición es la misma que aquella de la corriente de salida. El **espacio de presión** sobre el lodo contiene vapor de cloro en equilibrio con el cloro disuelto en ambas fases condensadas, y vapor de agua en equilibrio con el agua líquida de la fase acuosa. Las condiciones en el interior del absorbedor se muestran de manera esquemática en el siguiente diagrama:

Espacio de presión $p_{\text{Cl}_2}(\text{atm}), p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{atm})$ $25^\circ\text{C}, P(\text{atm})$	
Fase de polímero (sólido) x_p (kg Cl_2 /kg polímero) $(1-x_p)$ (kg PVC/kg polímero) 25°C	Fase acuosa (líquido) x_a (kg Cl_2 /kg líquido) $(1-x_a)$ [kg H_2O (l)/kg líquido] 25°C

Los siguientes datos de propiedades físicas corresponden al sistema:

- Las solubilidades del Cl_2 en PVC y en agua se correlacionan por una forma de la ley de Henry:

$$x_p(\text{kg Cl}_2/\text{kg fase de PVC}) = \alpha_p p_{\text{Cl}_2}, \quad x_a(\text{kg Cl}_2/\text{kg fase acuosa}) = \alpha_a p_{\text{Cl}_2}$$

donde p_{Cl_2} es la presión parcial de cloro en el espacio de presión. Los coeficientes α_p y α_a dependen de la temperatura del sistema.

- Los datos de solubilidad siguientes se obtuvieron para cloro en PVC a 25°C :

$p_{\text{Cl}_2}(\text{atm})$	0.75	1.18	1.23	2.95	3.03	3.87	4.82
% por peso de Cl_2	2.9%	4.6%	5.1%	11.9%	12.3%	15.4%	19.8%

- A 25°C , el cloro gaseoso es 2.68 veces más soluble en PVC que en agua a cualquier presión parcial del cloro.
- La ley de Raoult provee una buena correlación para el equilibrio entre el agua líquida y en vapor del sistema.

12.8. Utilice los datos dados para calcular los coeficientes modificados de la ley de Henry, α_p y α_a , para cloro en PVC y en agua a 25°C . Cuando determine α_p grafique los datos de solubilidad para asegurarse de que la correlación de la ley de Henry es válida y utilice el método de los mínimos cuadrados para forzar el ajuste atravesando el origen y obtener la pendiente de la gráfica. (Vea el apéndice A.1.)

- 12.9. El diagrama de flujo para el absorbedor incluye siete variables desconocidas (\dot{m}_0 y \dot{m}_{Cl_2} se determinaron en el problema 12.5). Escriba las siete ecuaciones que usaría para calcular esas variables, observando que las cantidades de cloro y agua en el espacio de presión son constantes, y, por tanto, no entran en los balances de materia en estado estacionario. Después resuelva las ecuaciones. (Nota: el método de prueba y error se requerirá como parte de la solución. Un programa para resolver ecuaciones o de hoja de cálculo es una herramienta conveniente para realizar los cálculos necesarios.)
- 12.10. Comenzando por la fracción molar de cloro disuelto en fase acuosa calculada en el problema 12.9 (x_a), utilice la ley de Raoult para estimar la presión parcial del cloro en la fase gaseosa. ¿Qué porcentaje de error resulta de esta estimación, suponiendo que el valor de p_{Cl_2} del problema 12.9 sea correcto? ¿Por qué no es sorprendente un error tan grande?
- 12.11. El lodo ocupa 70% del volumen total del tanque y el espacio de presión 30%. El *tiempo promedio de residencia* del lodo en el tanque (que es igual al volumen del lodo en el tanque dividido entre la velocidad de flujo volumétrico de la corriente que sale de dicho tanque) es 12 minutos. Emplee esta información, las cantidades calculadas en el problema 12.9, y los datos de volumen específico que se dan abajo, para estimar el volumen (m^3) de lodo en el tanque, el volumen de espacio de presión y el volumen total del tanque.

Volumen específico del PVC = 0.709 L/kg

Volumen específico del agua líquida = 1.00 L/kg

Volumen específico del cloro disuelto (ya sea en PVC o en agua) = 0.690 L/(kg disuelto)

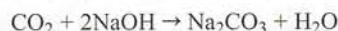
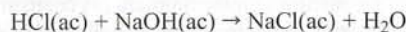
- 12.12. Calcule la masa total de cloro (kg) en el tanque absorbedor de cloro, suponiendo comportamiento ideal del gas en el espacio de presión. (Sugerencia: tome como base de cálculo una masa específica de lodo, calcule el volumen que su cantidad base ocuparía y la masa de cloro que contendría, y ajuste la escala de los resultados al volumen real del lodo en el tanque calculado en el problema 12.11. Después, calcule la masa de cloro en el espacio de presión.)
- 12.13. Haga una lista de los procesos de reacción y transferencia de masa que ocurren en el reactor de cloración. (¿Qué reacciona y qué se forma? ¿Qué especie se difunde entrando y saliendo de las partículas de resina?)
- 12.14. La longitud del reactor es un parámetro importante de diseño. ¿Cuáles serían los inconvenientes de que el reactor fuera (i) demasiado corto, y (ii) demasiado largo?
- 12.15. El cloruro de hidrógeno es muy soluble en agua y casi insoluble en CPVC. Estime el pH de la fase acuosa (ácido clorhídrico) que sale del reactor, considerando que la densidad de esta fase es 1.005 g/cm^3 y suponiendo que el HCl se disocia por completo para dar H^+ y Cl^- .
- 12.16. Recordando que la centrífuga del reactor separa el lodo que sale de este último en una torta húmeda con 90% por peso de CPVC y una corriente de licor de desecho de ácido clorhídrico, calcule las velocidades de flujo másico de la torta húmeda, del licor de desecho, y la composición (fracciones másicas de los componentes) de este último.
- 12.17. La torta húmeda que sale de la centrífuga del reactor se transporta a un neutralizador de resina, el cual es un reactor con camisa donde el ácido clorhídrico se neutraliza con una base débil, bicarbonato de sodio:



La torta húmeda entra al neutralizador a 60°C . Una corriente que consta de una solución acuosa de $NaHCO_3$ al 10.0% por peso a 21°C que procede del tambor de alimentación de $NaHCO_3$, se diluye con agua a 60°C , y la corriente combinada se alimenta al neutralizador de resina. El producto lodoso que sale del neutralizador contiene 15.0% por peso de CPVC y tiene un pH de 7.0. El vapor que circula por la camisa del neutralizador mantiene el contenido a 90°C . El dióxido de carbono es casi insoluble en cloruro de sodio acuoso a esta temperatura, de modo que puede suponer que todo el CO_2 formado en la reacción se libera del neutralizador como gas. Calcule las velocidades de flujo másico de la solución de bicarbonato al 10% por peso y el agua de dilución alimentada al neutralizador, las velocidades de flujo másico del lodo de CPVC y de la corriente de dióxido de carbono que salen del neutralizador y la fracción másica de NaCl en el líquido del producto lodoso. (Recuerde: al escribir el balance para el agua, no olvide el agua generada en la reacción.)

- 12.18. Ácidos y bases fuertes a altas temperaturas degradan el CPVC; los ácidos corroen las unidades de proceso, a menos que se utilicen materiales de construcción muy caros resistentes a la corrosión, y los lodos acuosos con alto contenido de sólido son difíciles de bombear. Utilice estos hechos para explicar por qué la torta húmeda de la centrífuga no se envía directamente al secador en vez de hacerla pasar a través del neutralizador de resina, por qué se emplea bicarbonato de sodio para la neutralización, y por qué se suministra agua adicional al neutralizador.

- 12.19. La solución de bicarbonato de sodio al 10% se prepara en la planta agregando dos bolsas de 50 lb_m de NaHCO₃ en polvo a un tanque de solución por lotes, lleno apenas al 80% de su capacidad. Del tanque, la solución se envía a un tambor de alimentación, desde donde se bombea en forma continua al neutralizador de resina. Un operador tarda cuatro horas en preparar un lote de solución, bombearla al tambor de alimentación y enjuagar el tanque de solución para preparar el siguiente lote. El tambor de alimentación puede contener una provisión de solución para 2.5 días. La adición de cada nuevo lote de solución permite que el tambor de alimentación contenga una provisión suficiente hasta para dos días (48 horas), de modo que la planta podría seguir funcionando por lo menos 40 horas si el inventario de bicarbonato en polvo se agotase o se cerrara el tanque de solución por mantenimiento. (Nota: la gravedad específica de una solución de bicarbonato de sodio al 10% por peso es 1.08.)
- Calcule el volumen del tambor de alimentación (litros), el de la solución preparada en cada lote (litros) y el (probable) del tanque de solución (litros).
 - ¿Cuál es el volumen mínimo del tanque de solución necesario para cubrir las necesidades del proceso, suponiendo que se requieren cerca de cuatro horas para preparar un lote de cualquier tamaño, y que el tanque siempre está lleno al 80% de su capacidad? ¿Cuáles son las ventajas de emplear un tanque más grande?
 - Suponga que el agitador del tanque de solución se descompone justo después de que un operador acaba de transferir un lote de solución al tambor de alimentación y que tardan 32 horas en repararlo. ¿Con qué rapidez pueden reponer los operadores el suministro de 48 horas de solución en el tambor de alimentación una vez reparado el agitador? ¿Qué hubiera ocurrido si se hubiese usado el volumen mínimo del tanque calculado en el inciso (b)?
 - El tambor de alimentación está a la intemperie. Despreciando la disociación del NaHCO₃ en solución, estime la temperatura externa (°C) a la cual la congelación del contenido del tanque produciría problemas. (Utilice la ecuación 6.5-11.) La temperatura calculada sería una estimación conservadora, ya que la disociación de la sal abatiría el punto de congelación aún más.
- 12.20. El lodo que sale del neutralizador de resina, que contiene 15.0% por peso de CPVC en una solución acuosa de NaCl, se concentra en la centrifuga de producto. La torta húmeda que sale de la centrifuga contiene 90.0% por peso de CPVC y 10.0% de solución, y el licor efluente contiene el resto de la solución de entrada. Calcule las velocidades de flujo másico (kg/h) de las dos corrientes que salen de la centrifuga.
- 12.21. En el neutralizador de licor de desecho, el ácido clorhídrico separado de la torta húmeda en la centrifuga del reactor y el CO₂ generado en el neutralizador de resina se neutralizan con una solución acuosa que contiene 10% por peso de NaOH y algo de NaCl y Na₂CO₃ disueltos.



La corriente de salida del neutralizador se une con el licor efluente de la centrifuga de producto. La mayor parte de la corriente combinada se alimenta a una instalación para tratamiento de desechos, pero una porción de la misma se alimenta al tanque de compensación de NaOH (un tanque por lotes con agitación), para preparar más solución cáustica de alimentación para el neutralizador. Se agrega suficiente NaOH(s) al tanque de compensación para que la solución contenga 10% en peso de NaOH. Cada lote preparado de esta manera contiene suficiente solución para suministrar al neutralizador de licor de desecho durante ocho horas de operación (un turno). Una vez que las lentejas de NaOH se disuelven por completo y el lote está listo, se abre una válvula en la línea de salida del tanque y se alimenta el lote por gravedad al tambor de alimentación de NaOH, desde el cual se bombea solución todo el tiempo hacia el neutralizador de licor de desecho.

- Dibuje y marque un diagrama de flujo de esta parte del proceso.
 - Especule sobre la razón por la cual es necesario neutralizar el HCl.
 - Calcule la velocidad de flujo másico (kg/h) necesaria y la composición (fracciones másicas de los componentes) de la solución cáustica alimentada al neutralizador, la velocidad de flujo másico y la composición de la solución que sale del neutralizador, y la fracción de la solución salina combinada que se envía al tanque de compensación.
 - Calcule (i) la masa de NaOH sólido (kg) requerida por lote de solución preparada en el tanque y (ii) el tamaño necesario del tanque si la gravedad específica de la solución de salida es 1.11 y un lote ocupa 60% del volumen total del tanque.
 - Determine las toneladas métricas de NaCl y Na₂CO₃ que deben procesarse cada año en la instalación para tratamiento de desechos. (Recuerde que la planta funciona 300 días al año.)
- 12.22. Cloro líquido a 22°C se bombea de manera continua al evaporador de cloro. El proceso de vaporización provoca que la temperatura del cloro descienda. Considere que el calor de vaporización de cloro es 290 kJ/kg y la capacidad calorífica del vapor de cloro es 0.48 kJ/(kg·°C).

- (a) El calor necesario para mantener la temperatura de salida del cloro a 5°C es suministrado por vapor saturado a 2 bar (absolutos) que se condensa en un serpentín sumergido en el cloro líquido del tanque. El condensado emerge a la temperatura de saturación del vapor. Calcule la velocidad necesaria de condensación de vapor.
- (b) Si el proceso de vaporización fuera adiabático, ¿cuál sería la temperatura del vapor de cloro que sale? (*Sugerencia:* tome como base 1 kg de cloro líquido a 22°C, calcule la ganancia de entalpía cuando el cloro se vaporiza a esa temperatura, e iguale a la pérdida de entalpía cuando el vapor se enfría desde 22°C hasta la temperatura de vaporización adiabática.) ¿Es posible este resultado desde el punto de vista físico?
- 12.23. El vapor de cloro que sale del evaporador pasa por una válvula de expansión adiabática en la cual su presión desciende 640 mm Hg y su temperatura disminuye a 3°C. Después pasa por un intercambiador de calor donde su temperatura se eleva a 25°C, y de ahí procede al absorbedor de cloro. Calcule la velocidad (kJ/h) a la cual se debe transferir calor al vapor de cloro en el intercambiador, utilizando la capacidad calorífica aproximada que se da en el problema 12.22.
- 12.24. La corriente que sale del absorbedor de cloro debe calentarse de 25°C a 50°C antes de que entre al reactor de cloración. La capacidad calorífica del PVC es 1.2 kJ/(kg·°C) y la capacidad calorífica del cloro disuelto (en PVC o en agua) es 0.96 kJ/(kg·°C). ¿A qué velocidad (kJ/h) se debe transferir calor al lodo que está en el precalentador del reactor?
- 12.25. En el reactor de cloración, el lodo de alimentación entra a 50°C y los productos salen a 65°C. La mayor parte del calor generado por la reacción se transfiere al agua de enfriamiento que fluye por la camisa que rodea al reactor. El agua de enfriamiento entra a 15°C y sale a 45°C.
- (a) ¿Qué pasa con el calor generado por la reacción que no se transfiere al agua de enfriamiento?
- (b) Utilizando los datos que aparecen abajo y despreciando los efectos del calor de solución, estime el calor transferido al agua de enfriamiento (kJ/h) y la velocidad de flujo requerida (kg/h) del agua de enfriamiento.

Datos

Calor de reacción a 50°C = -1770 kJ/(kg/Cl₂ consumido)

Capacidad calorífica del CPVC = 1.9 kJ/(kg·°C)

Capacidad calorífica promedio del ácido clorhídrico = 4.0 kJ/(kg·°C)

- (c) Estime la temperatura que podría alcanzar la corriente de producto si el flujo de agua de enfriamiento se interrumpiera (es decir, si la operación del reactor se volviera adiabática). Mencione varios problemas graves que podrían surgir en ese caso.
- 12.26. Se preparan lotes de solución cáustica para neutralizar resina llenando el tanque de compensación con la cantidad necesaria de solución mixta de sal a 25°C, y agregando luego la masa necesaria de lentejas de NaOH, también a 25°C (vea el problema 12.21), y encendiendo de inmediato el agitador para ayudar al proceso de solución. Cuando el NaOH sólido se disuelve en agua se libera considerable energía térmica. Para impedir que el lote se caliente demasiado, se bombea agua de enfriamiento inicialmente a 15°C a través de la camisa que rodea el tanque de compensación. La solución se completa en cuatro horas. El flujo de refrigerante continúa después de ese punto hasta que el contenido del tanque regresa a 25°C, momento en que se detienen el flujo de agua de enfriamiento y el agitador del tanque, y el lote se vacía en el tambor de alimentación de NaOH.

El balance integral de energía para el contenido del tanque de $t = 0$ hasta un tiempo arbitrario t , tiene la forma

$$\dot{Q}t - \dot{W}_s t = N_{\text{NaOH}} \Delta \hat{H}_s^\circ + M_{\text{soln}} C_p (T - 25)$$

donde

\dot{Q} (kJ/h) = velocidad de transferencia de calor de la camisa del tanque al tanque

$-\dot{W}_s$ (kJ/h) = trabajo de flecha, velocidad de adición de energía al contenido de tanque por el agitador

N_{NaOH} (mol NaOH) = g-mol de hidróxido de sodio disuelto en el lote en el tiempo t

$\Delta \hat{H}_s^\circ$ (kJ/mol NaOH) = calor de solución del hidróxido de sodio a 25°C, disponible en la tabla B.11

M_{soln} (kg) = masa total del contenido del tanque en el tiempo t

C_p [kJ/(kg·°C)] = capacidad calorífica de la solución. Asuma independencia de la temperatura

T (°C) = temperatura de la solución en el tiempo t .

- (a) Se transfiere calor del tanque al refrigerante a velocidad promedio de 2.5×10^5 kJ/h durante la producción de un lote de solución. El agitador tiene una potencia máxima de 20 kW. A la velocidad de agitación utilizada en el proceso de mezcla, en realidad se usa cerca de 65% de la potencia

- nominal, de la cual 80% se transfiere como trabajo de flecha al contenido del tanque y 20% se pierde como calor de desecho a los alrededores. Utilice esta información para calcular los valores de \dot{Q} (kJ/h) y \dot{W}_s (kJ/h) en la ecuación de balance de energía dada. (Asegúrese de que los valores tengan los signos correctos.)
- Calcule la temperatura del reactor cuando el NaOH se disuelve por completo ($t = 4$ h). Emplee los datos de calor de solución de la tabla B.11 en sus cálculos, y considere que la capacidad calorífica promedio del contenido del tanque es $3.8 \text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$.
 - ¿Cuánto tiempo debe continuarse el enfriamiento después de terminar la solución para que la temperatura de dicha solución descienda a 25°C ? (Recuerde que el agitador se apaga durante esta fase de la operación.) ¿Cuál es el tiempo total necesario para producir un lote desde el momento en que se agregan las lentejas de hidróxido de sodio?
 - Comenzando con la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado que opera a presión constante [\dot{Q} (kJ) - \dot{W}_s (kJ) = ΔH (kJ)], donde $-\dot{W}_s$ es el trabajo de flecha total agregado al sistema], derive la ecuación de balance de energía dada, definiendo una trayectoria de proceso adecuada para determinar ΔH .
- 12.27.** La torta húmeda de CPVC sale de la centrífuga de producto a 80°C y 1 atm y se alimenta al extremo elevado de un secador rotatorio (un cilindro rotatorio con inclinación cercana a 35° respecto de la horizontal). Una corriente de aire fresco a 27°C y 1 atm con humedad relativa de 60% se mezcla en forma adiabática con la corriente de aire recirculado del escape del secador, y la corriente combinada se calienta en el horno de aire y se alimenta al extremo inferior del secador. El agua se evapora de la torta húmeda que se mueve hacia abajo en el tambor rotatorio y pasa al aire caliente que se mueve en dirección opuesta. El aire del escape sale del secador a 110°C , 1.3 atm y 20% de humedad relativa. *El secador funciona adiabáticamente.* Se recircula 90% del aire de escape y el resto se libera a la atmósfera. La resina polimérica seca sale del secador a 120°C y contiene 0.1% de agua en peso.
- En sus propias palabras, explique el objetivo de esta parte del proceso. Incluya comentarios sobre la necesidad de que el secador esté inclinado, por qué la temperatura del aire desciende conforme éste se desplaza por el secador y por qué se requiere el precalentador (horno de aire).
 - Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo para esta porción del proceso sustituyendo los valores de las variables obtenidos en cálculos previos e incluyendo la velocidad necesaria de transferencia de calor al aire en el precalentador en su marcado. Use las velocidades de flujo molar y las fracciones molares al marcar las corrientes de gas.
 - Lleve a cabo el análisis de grados de libertad del proceso y verifique que dispone de suficiente información para determinar todas las velocidades de flujo desconocidas de las corrientes y las fracciones molares (aire) y másicas (resina húmeda) de los componentes, la temperatura del aire que entra al secador y el calor transferido al aire en el horno. Escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar las variables desconocidas, encerrando en un círculo la variable que despejaría de cada ecuación. Emplee como referencias para los cálculos de entalpía CPVC sólido a 80°C , el agua líquida a 0°C y el aire seco a 110°C (todos a 1 atm), desprece la contribución del cloruro de sodio al balance de energía, use las tablas para determinar las presiones de vapor y el calor de vaporización del agua y utilice las siguientes capacidades caloríficas: CPVC(s), $1.88 \text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$; aire seco, $29.2 \text{ kJ/(kmol}\cdot^\circ\text{C)}$; $\text{H}_2\text{O(l)}$, $4.2 \text{ kJ/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$; $\text{H}_2\text{O(v)}$, $34.0 \text{ kJ/(kmol}\cdot^\circ\text{C)}$. No haga los cálculos en este inciso.
 - Resuelva las ecuaciones del inciso (c) para determinar las velocidades de flujo desconocidas de las corrientes, las fracciones de los componentes y la temperatura del aire que entra al secador, y la velocidad de transferencia de calor al aire del horno (kW).
- 12.28.** En el horno de aire del secador, un gas natural que contiene 92.5 mol% de metano, 4.8% de etano y el resto de propano se quema con 20% de aire en exceso. El combustible entra al horno a 25°C y el aire a 27°C , 1 atm y 60% de humedad relativa. Casi todo el combustible se consume, y el gas de combustión contiene una cantidad despreciable de monóxido de carbono. Se transfiere calor de los productos calientes de la combustión a través de la pared del horno hacia el aire del secador. Los productos de combustión salen del horno a 250°C . Calcule la velocidad de alimentación de combustible (kg/h) necesaria para lograr la velocidad de calentamiento calculada en el problema 12.27(d). (*Sugerencia:* suponga una alimentación de combustible de 100 mol/s, calcule la transferencia de energía correspondiente a esta base de cálculo, y luego ajuste la escala de los resultados para determinar la velocidad real de alimentación de combustible.)
- 12.29.** Tras varios años de investigación, la compañía desarrolló un nuevo grado de CPVC que contiene 70.0% de cloro por peso. La elevada temperatura de ablandamiento y la incombustibilidad del nuevo material lo hacen adecuado para gabinetes de computadora y otros productos con potencial comercial. El departamento de ingeniería de la planta determinó que es posible fabricar ambos grados de CPVC, el antiguo y el nuevo, procesando la misma cantidad total de PVC al año. El problema es determinar si la

producción del CPVC con 70% de Cl se justifica en el aspecto económico, y, de ser así, la fracción de operación anual que debe dedicarse a producir cada grado.

En la actualidad el PVC cuesta 0.70 dls/kg y el cloro cuesta 0.15 dls/kg. El CPVC con 67% de Cl se vende a 2.50 dls/kg, y el CPVC con 70% de Cl puede venderse a 2.90 dls/kg. Los costos de manufactura de ambos productos (incluyendo costos por mantenimiento y reemplazo del equipo, personal, servicios y mercadotecnia, pero sin incluir los del PVC y el cloro) están dados por las siguientes funciones:

$$C_{67}(\$/\text{kg } 67\% \text{ Cl CPVC}) = 1.80 - (6.0 \times 10^{-8})M_{67}$$

$$C_{70}(\$/\text{kg } 70\% \text{ Cl CPVC}) = 1.85 - (5.0 \times 10^{-8})M_{70} + (4.0 \times 10^{-14})(M_{70})^2$$

donde M_{67} (kg) y M_{70} (kg) son las masas de cada producto. El segundo término de cada función expresa el hecho de que algunos costos de manufactura (como los salarios) son independientes, hasta cierto punto, de la cantidad de producto obtenida, y por tanto el costo por kilogramo de producto (C) disminuye al aumentar la cantidad de producto fabricado (M). El tercer término de la segunda función es una penalización por generar demasiado del nuevo producto, y refleja el costo de la publicidad adicional, volver a capacitar al personal de ventas y el soporte técnico adicional. (Se espera que los costos adicionales desaparezcan en unos tres años.)

- (a) El PVC contiene 38.4% por peso de carbono y 56.8% por peso de cloro; el CPVC con 67% de Cl contiene 29.4% por peso de carbono y 67.6% por peso de cloro; el CPVC con 70.0% por peso de Cl contiene 27.4% por peso de carbono y 70.0% por peso de cloro. Calcule el consumo total de cloro (kg/año) necesario para producir cada grado de CPVC.
- (b) Sea X igual a la fracción del año de 300 días en el cual se produce CPVC con 67% de Cl y $(1 - X)$ la fracción en la cual se produce CPVC con 70% de Cl. Derive una expresión para la ganancia anual bruta [$P(X)$ = ingresos por ventas - costo de la materia prima - costo de manufactura], suponiendo que todo el CPVC producido puede venderse. Después, determine el valor óptimo de X (el que maximiza P) y el porcentaje de incremento correspondiente de P respecto de las utilidades obtenidas si sólo se produce CPVC con 67% de Cl.
- (c) Hay otra complicación. Si la planta produce el nuevo material durante más de 30% del año, no habrá suficiente polímero del 67% de Cl para venderlo a los clientes actuales. Mercadotecnia podría asignar una cantidad reducida de producto a todos los clientes (de modo que obtuvieran un porcentaje fijo de la cantidad que recibían en el pasado), pero la compañía se arriesgaría a perder sus clientes más grandes. Como alternativa, la empresa podría continuar surtiendo a sus clientes mayores y dejar de vender el material de 67% a los clientes pequeños. Por desgracia, la mayoría de los clientes pequeños han optimizado sus procesos para emplear este polímero, y el costo de adaptar sus procesos a un polímero distinto podría ser lo bastante alto como para arruinar sus negocios. Discuta ésta y otras opciones disponibles para la compañía, y haga una recomendación explicando su razonamiento.

Reformación por vapor del gas natural y síntesis subsecuente de metanol¹

La capacidad industrial para la producción mundial de metanol en 1994 era de 2.42×10^7 toneladas métricas al año,² de las cuales cerca de 85% se empleaba como materia prima en la producción de otras sustancias químicas o como solvente.³ El metanol se usa como materia prima en la fabricación de formaldehído, ácido acético, éter metil *ter*-butilico (MTBE), tereftalato de dimetilo, cloruro de metilo, metilaminas y muchos otros compuestos. También puede utilizarse como combustible no contaminante.

Los procesos para la manufactura del metanol han evolucionado con el tiempo y la historia proporciona una perspectiva informativa sobre la relación entre el mejoramiento de la tecnología y la economía de los negocios químicos.⁴ Durante el siglo XIX y a comienzos del XX, la forma principal para producir metanol era la destilación en seco de la madera, por lo cual aún suele llamarse *alcohol de madera*. En 1913, BASF sintetizó metanol con éxito haciendo reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno sobre un catalizador de cromito de zinc a altas temperaturas y presiones elevadas (320°C a 450°C; 25 a 35 MPa). En ese punto, la industria cambió de manera abrupta del uso de las tecnologías basadas en madera a aquellas basadas en un catalizador, empleando como materia prima el **gas de síntesis** (esto es, una mezcla de CO, CO₂ y H₂). Esta revolución en la tecnología del proceso redujo en forma dramática el costo de producción del metanol y los volúmenes de producción aumentaron en gran medida.

En 1966, ICI comercializó un proceso para metanol que empleaba un catalizador de cobre-óxido de zinc mucho más activo. Aunque la actividad de este catalizador es más sensible a las impurezas (envenenamiento), la tecnología a base de cobre-óxido de zinc usa temperaturas y presiones más moderadas (200° a 300°C; 5 a 10 MPa) que la del cromito de zinc, lo cual reduce de manera importante los costos de manufactura. Hoy en día, muchos productores ofrecen el catalizador de cobre-óxido de zinc y dicha tecnología predomina en la industria mundial del metanol.

Hay tres tipos distintos de reactores adiabáticos y no adiabáticos para la síntesis industrial de metanol. Algunos son de tubos y coraza y están diseñados para retirar el calor producido del lado de la reacción (en los tubos) hirviendo agua del lado de la coraza. Otros emplean el lado de dicha coraza para la reacción, y el de los tubos para precalentar la alimentación. En el reactor estilo amortiguador, en el que se centra este capítulo, el gas de síntesis reacciona en lechos catalíticos adiabáticos sucesivos. En cada lecho catalítico, las reacciones químicas exotérmicas aumentan la temperatura de los gases del reactor entre 40° y 90°C. Entre los lechos se inyecta alimentación fresca a menor temperatura, la cual se mezcla con los gases calientes del reactor. Esta forma de enfriamiento por contacto directo se usa para controlar la temperatura en los lechos de reacción, protegiendo el catalizador y limitando la formación de subproductos. Sin importar el estilo del reactor, las conversiones de CO y CO₂ en un paso son moderadas (por ejemplo, de 30 a 70%).

¹ Preparado por Ronald W. Rousseau y Brian Keyes, Celanese Ltd., Corpus Christi, TX.

² *Chemical Marketing Reporter*, p. 3.

³ E. Fiedler, G. Grossman, B. Kersebohm, G. Weiss, y C. Witte, "Metanol", en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5a. edición, vol. A 16, Wiley-VCH, Nueva York, p. 465.

⁴ R. J. Hawkins, R. J. Kane, W. E. Slinkard y J. L. Trumbley, "Metanol", en *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, J. J. McKetta y W. A. Cunningham, eds., vol. 29, Marcel Dekker, Nueva York, p. 418.

Por lo general, las plantas de metanol son muy grandes. La razón de esto se basa en diversos factores, incluyendo la reducción en los costos capitales por unidad de producto al aumentar la capacidad de la planta. (Vea, por ejemplo, R. H. Perry y D. Green, *Manual de Perry*, pp. 9-63ss.) Una planta moderna de metanol puede producir de 3×10^5 a 8×10^5 Tm anuales de metanol de grado-especificación ($> 99.85\%$ por peso de metanol), y el gas de síntesis a partir del cual se genera el metanol puede derivarse de numerosas materias primas, incluyendo gas natural, residuos de petróleo, carbón y nafta. Casi 70% del metanol producido en el mundo se obtiene del gas natural⁵ y, por tanto, describimos este proceso a continuación.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Las figuras 13.1 a 13.4 son diagramas de flujo marcados de manera incompleta para todo el proceso y versiones simplificadas de las unidades del reformador, de recuperación de calor y compresión, y del bucle convertidor. La siguiente es una descripción del proceso, que incluye detalles que pueden agregarse a los diagramas de flujo del proceso y/o las unidades.

Reformador

Una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono se produce mediante **reformación por vapor**, un proceso donde se mezclan gas natural y vapor, y se hacen reaccionar en un **reformador** que funciona a 1.6 MPa. Se puede considerar que el gas natural consta en forma casi exclusiva de metano (CH_4), aunque puede contener otros compuestos en bajas concentraciones. En este proceso se alimentan vapor y gas natural al reformador en proporción de 3.0 moles de vapor por mol de metano. El reformador consta de un conjunto de tubos verticales llenos de catalizador cerámico impregnado con níquel. Las hileras de estos tubos se localizan dentro de una caja de fuego aislada, donde se calientan por la combustión del gas natural.

El gas natural y el vapor que se mezclan para convertirse en la alimentación al reformador, entran al proceso a 30°C y 210°C , respectivamente. La mezcla se precalienta a 450°C con el gas de escape de la caja de fuego, y se introduce al reformador a través de un cabezal que distribuye la mezcla de manera equitativa entre los tubos reformadores paralelos. Se llevan a cabo dos reacciones clave: la propia **reacción de reformación por vapor**,



y la **reacción de desplazamiento agua-gas**,



El gas que se produce sale del reformador a 855°C y 1.6 MPa.

La eficiencia energética de la reformación por vapor se mejora mediante la recuperación del calor del gas de escape del quemador, que sale de la caja de fuego a 960°C . El gas de escape se enfría en una serie de operaciones de intercambio de calor, que precalientan las corrientes de alimentación al reformador hasta 450°C , produciendo vapor sobrecalentado a 4.8 MPa y 100°C de sobrecalentamiento a partir del agua de alimentación de la caldera a 30°C , y precalientan el aire de combustión a 300°C . El vapor

⁵ L. W. Wade, R. B. Gengelback, J. L. Trumbley y W. L. Hallbauer, "Metanol", en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. edición, vol. 15, Wiley, Nueva York, p. 398.

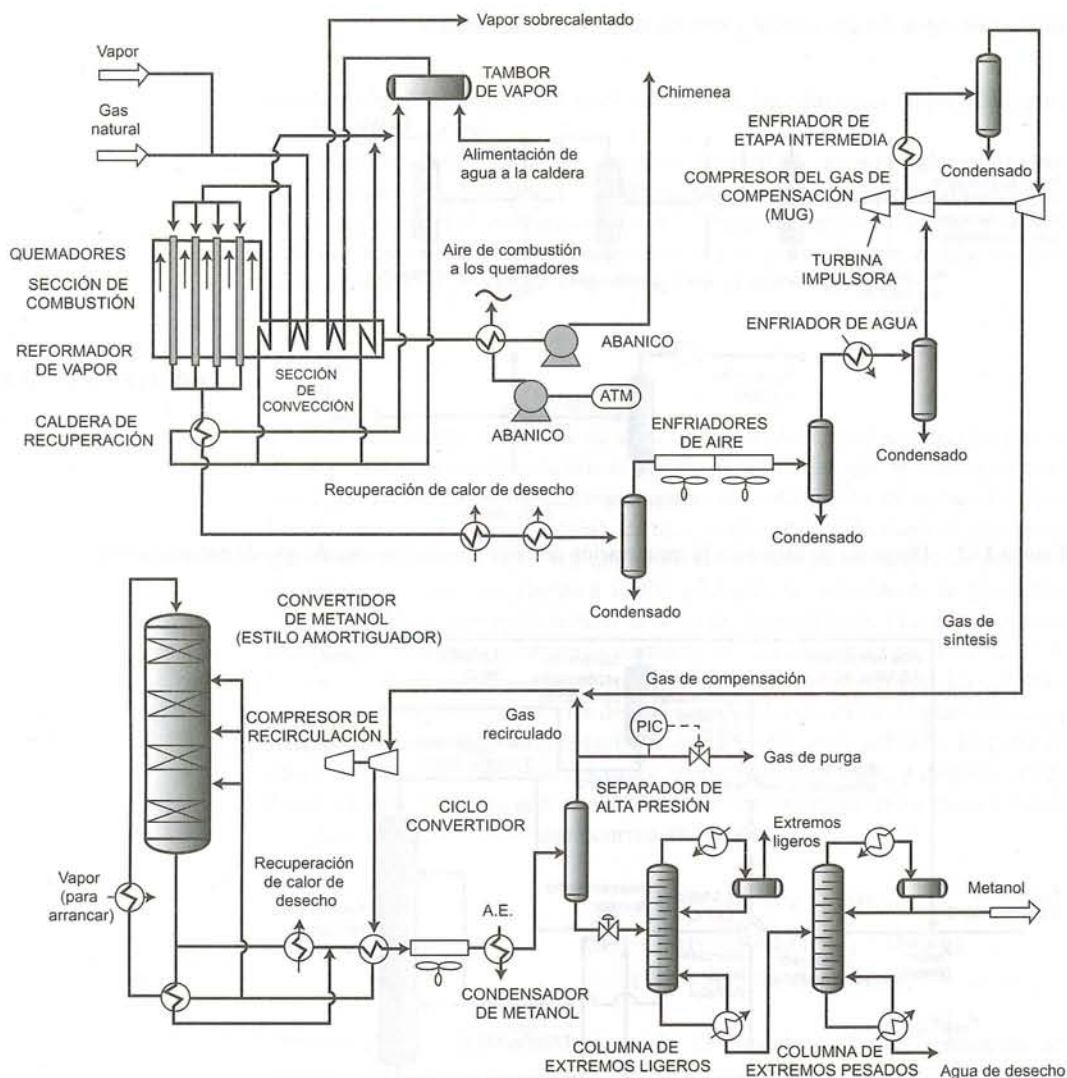


Figura 13.1 Diagrama de flujo para el proceso global de síntesis de metanol.

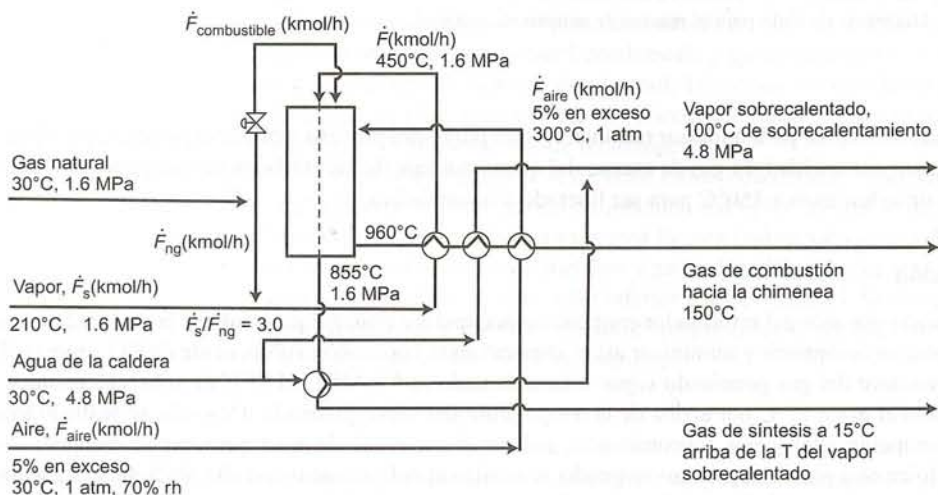


Figura 13.2 Diagrama esquemático detallado del reformador.

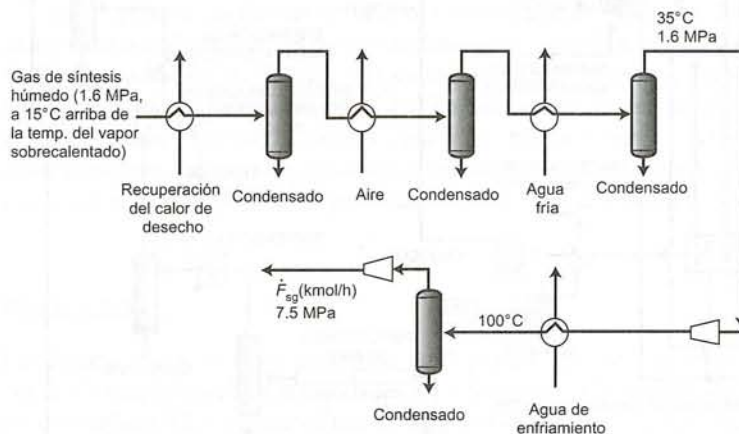


Figura 13.3 Diagrama de flujo para la recuperación de calor y la compresora del gas de compensación.

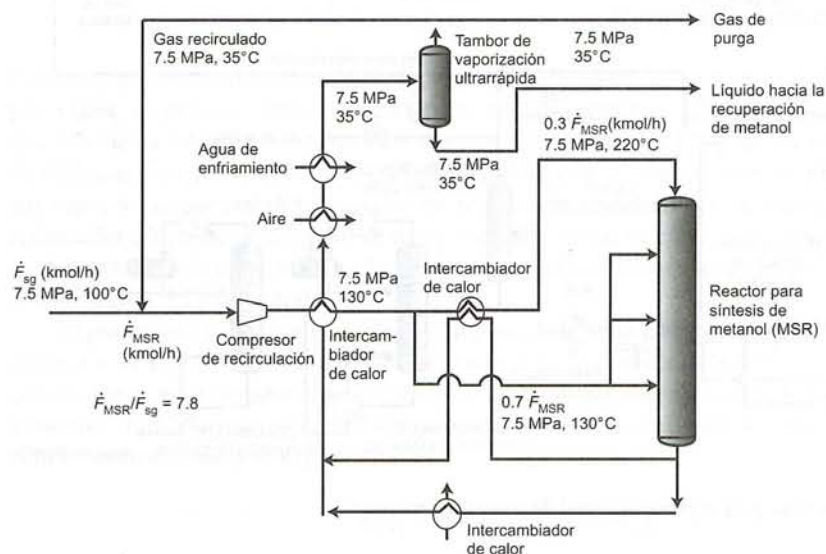


Figura 13.4 Diagrama de flujo para el reactor de síntesis de metanol.

sobrecalentado se emplea para impulsar turbinas en otro punto del proceso o puede exportarse, por ejemplo, para generar electricidad. El gas de escape del quemador sale de las unidades de recuperación de calor y entra a una chimenea a 150°C para ser liberado a la atmósfera.

Recuperación de calor y compresión

El gas producido que sale del reformador contiene agua que debe retirarse para reducir la cantidad de gas que será necesario comprimir y minimizar así el impacto en la conversión subsecuente de CO a metanol. El calor se remueve del gas generando vapor sobrecalentado (a 4.8 MPa y 100°C de sobrecalentamiento), y enfriando el gas a 15°C por arriba de la temperatura del vapor generado. Después, se realizan tres pasos para recuperar calor y, por concomitancia, reducir el contenido de agua: primero, se recupera calor para usarlo en otra parte del proceso; segundo, se realiza el enfriamiento con aire ambiental en un enfriador de aire; y tercero, se utiliza el agua de enfriamiento para reducir la temperatura del gas de síntesis a 35°C. El agua condensada se separa del gas en cada uno de estos pasos y se recolecta en un tambor de

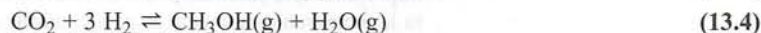
condensado. Ahora que gran parte del agua se ha eliminado, el producto puede llamarse, en forma adecuada, **gas de síntesis**.

El compresor del gas de compensación (MUG, por sus siglas en inglés) incrementa la presión del gas de síntesis de 1.6 MPa a 7.5 MPa en dos etapas, para que pueda inyectarse en un **ciclo convertidor**. Entre las etapas del compresor se emplea agua de enfriamiento para reducir la temperatura del gas a 100°C y eliminar cualquier condensado que se forme. El gas de síntesis comprimido se introduce a un ciclo convertidor, en donde se combina con el gas recirculado.

Ciclo convertidor

El ciclo convertidor consta de un compresor de recirculación, cuyo fin principal es suministrar la cabeza de presión necesaria para que el gas fluya por el sistema, el reactor de síntesis de metanol (MSR, por sus siglas en inglés), cambiadores de calor, un condensador de metanol y un separador gas-líquido (tanque de vaporización ultrarrápida). La mezcla que se transformará en alimentación para el MSR consta de gas fresco de síntesis. Una vez que se mezclan estos gases, la mezcla fluye a través del compresor de recirculación y luego se calienta a 130°C mediante la corriente de un producto enfriado en parte que sale del MSR. (El enfriamiento parcial se describe más adelante.) La compresora de recirculación tiene el tamaño adecuado para desplazar la corriente de circulación a una velocidad 7.8 veces mayor que aquella a la cual se alimenta el gas de síntesis fresco al ciclo convertidor. La combinación recirculación-mezcla fresca de alimentación que sale del intercambiador de calor después del compresor se divide en dos corrientes: una, con 30% de la mezcla, se envía a otro intercambiador de calor donde su temperatura se eleva a 220°C por una fracción del vapor producido en el MSR, y después se inyecta a la primera etapa del MSR; el otro 70%, que aún está a 130°C, se inyecta en diversos puntos a lo largo del MSR.

Las reacciones clave que ocurren en el MSR son:



Observe que la reacción de la ecuación 13.5 es el inverso de la reacción de desplazamiento agua-gas, ecuación 13.2.

El gas producido que sale del MSR se enfría parcialmente dividiéndolo en dos corrientes, cada una de las cuales atraviesa un intercambiador de calor antes de recombinarse; una se emplea para calentar a 220°C la corriente de alimentación de la primera etapa del MSR, y la otra pasa a través de una unidad de recuperación de calor de desecho. La corriente recombinada del producto se enfría aún más en un intercambiador de enfriamiento por aire antes de ser llevada a 35°C con agua de enfriamiento. A 35°C un líquido constituido por metanol condensado y gases disueltos se separa de la corriente de gas y se envía a una unidad de purificación de metanol. Los gases sin condensar se dividen y una porción se purga del sistema, y el resto forma el gas de recirculación que se mezcla con gas de síntesis fresco, para formar la alimentación al compresor de recirculación.

Después de recuperar el metanol crudo condensado en el separador de alta presión, éste se envía a una columna de purificación de metanol. Lo típico es que la purificación del metanol requiera dos columnas, una para retirar los extremos ligeros (sobre todo subproductos generados en el reactor de síntesis de metanol como éter dimetilico y gases disueltos), y otra para separar el metanol y el agua y cualquier otro subproducto con volatilidad inferior a la del metanol. Se recupera metanol grado especificación (que contiene más de 99.85% por peso de metanol) como producto del domo de la columna de extremos pesados y se envía para su almacenamiento.

PROBLEMAS

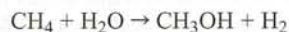
Su compañía está considerando adquirir una planta que emplea la tecnología antes descrita. La empresa a la cual es posible que se haga la compra indica que la planta produce 4.3×10^5 Tm anuales de metanol grado especificación. Suponga que la planta opera 350 días al año.

Le pidieron que realice un análisis que será la clave para determinar el precio que se ofrecerá por la planta. Los objetivos más importantes para completar la asignación son:

- Cuantificar las velocidades de flujo y las composiciones de las corrientes del proceso.
- Determinar los requerimientos de energía y materia prima.

El equipo que negocia la adquisición formuló los siguientes problemas en las sesiones, y deben ser útiles para realizar su tarea. Están ordenados según el avance del proceso (es decir, desde el reformador hasta la separación y purificación del metanol). A medida que estructure sus esfuerzos de trabajo, quizá pueda resolver o por lo menos plantear procedimientos de solución para los problemas al final de la secuencia, al mismo tiempo que desarrolla las destrezas necesarias para resolver los problemas iniciales.

- 13.1. La manera más simple de describir el objetivo del proceso es la conversión de metano y agua en metanol e hidrógeno, y la posterior purificación del metanol, para que cumpla con las especificaciones. La estequiometría del proceso general está dada por la siguiente relación:



A partir de ella, estime las velocidades de alimentación de gas natural (kmol/h, SCMM) y vapor (kmol/h, kg/h) que se alimentan como reactivos (lo contrario del combustible) al reformador. (*Nota: En la estimación solicitada, se desprecian la formación de subproductos y la pérdida de monóxido y dióxido de carbono en el vapor de purga.*)

- 13.2. Cinco por ciento de aire en exceso se usa para la quema del combustible del reformador; se introduce el sistema a 30°C y 70% de humedad relativa. Estime el peso molecular promedio del aire. ¿Por qué difiere del valor de 29 determinado en el ejemplo 3.3-4 aunque la proporción de nitrógeno respecto al oxígeno es la misma? Determine la velocidad de flujo de esta corriente (kmol, m³) por kmol de gas natural quemado.
- 13.3. ¿Cuáles son las composiciones (fracciones molar y másica) y las velocidades de flujo volumétrico (m³/kmol de CH₄ alimentado a los quemadores) (a) del gas efluente de los quemadores del reformador, y (b) del gas que entra a la chimenea? ¿Cuál es su gravedad específica en relación con el aire ambiental (30°C, 1 atm, 70% humedad relativa) del gas de combustión al entrar a la chimenea? ¿Por qué es importante esta cantidad para el diseño de dicha chimenea? ¿Por qué podría haber un límite inferior para la temperatura a la cual se puede enfriar el gas antes de introducirlo a la chimenea?

Use una velocidad de alimentación de metano al reformador de 1600 kmol/h como base para los cálculos subsecuentes. Una vez terminados, ajuste la escala de los resultados basándose en la velocidad de producción requerida para el metanol grado especificación.

- 13.4. El principal objetivo del reformador es convertir metano y agua en monóxido de carbono e hidrógeno (ecuación 13.1). El equilibrio químico limita el grado de avance de esta reacción.⁶

$$K_{p_{13.1}} = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} P^2 \quad (13.6)$$

donde $\log_{10} K_{p_{13.1}} = -\frac{11,769}{T(\text{K})} + 13.1927 \quad (13.7)$

El subíndice 13.1 se refiere a la reacción de reformación por vapor (ecuación 13.1), y_i es la fracción molar de la especie i , P es la presión del sistema (atm), y T es su temperatura (K).

- (a) Si la ecuación 13.1 fuese la única reacción que ocurriera en el reformador, estime la composición del gas producido que saldría del reformador y la transformación de CH₄, asumiendo que la corriente de producto ha alcanzado el equilibrio químico a 855°C y 1.6 MPa. ¿Cuál sería la velocidad total de flujo de esta corriente (kmol/h, kg/h)?
- (b) Se especifica que la proporción molar de vapor respecto al metano que se alimenta al reformador es 3.0, mientras que la proporción estequiométrica para la reacción de reformación (ecuación 13.1) es 1 mol de agua por mol de metano. Estime la conversión de metano para las proporciones de alimentación de vapor-metano 1:2 y 2:1, y compárelas con la conversión del inciso (a). Con base en sus resultados, explique en sus propias palabras por qué piensa que se eligió la proporción de 3 moles de vapor por mol de metano para el proceso.

⁶ P. L. Morse, *Hydrocarbon Processing*, 52(1):113.

- 13.5. Como se señala en la descripción del proceso, la reacción de desplazamiento agua-gas (ecuación 13.2) ocurre en el reformador junto con la reacción de reformación (ecuación 13.1). También está controlada por el equilibrio químico

$$K_{p_{13.2}} = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13.8)$$

$$\log_{10} K_{p_{13.2}} = \frac{1197.8}{T(\text{K})} - 1.6485 \quad (13.9)$$

donde la nomenclatura es análoga a la del problema anterior.

- (a) Tomando en cuenta que se producen las reacciones dadas por las dos ecuaciones 13.1 y 13.2, estime la composición del gas producido que sale del reformador y la conversión de CH_4 , suponiendo que la corriente de producto que sale del reformador ha alcanzado el equilibrio químico a 855°C y 1.6 MPa. ¿Cuál es la velocidad total de flujo de esta corriente en kmol/h y kg/h? ¿Qué efecto tiene la reacción de desplazamiento agua-gas sobre la producción de CO en las condiciones del reformador?
- (b) La proporción de CO respecto al H_2 puede ser una variable importante en el uso eficiente de la materia prima. En este caso de estudio, se especificó una proporción molar de vapor-metano de 3:1 en las corrientes de alimentación. Determine cómo afecta esta proporción de alimentación la proporción de CO respecto al H_2 en el producto del reformador, suponiendo que los productos de reacción están en equilibrio químico a 855°C y 1.6 MPa.
- 13.6. Demuestre en forma cuantitativa que las temperaturas elevadas y las presiones bajas favorecen la formación de CO y H_2 en el reformador. Para ello calcule y después grafique las velocidades de producción (kmol/kmol de CH_4 alimentado) de CO y H_2 en la corriente de producto del reformador en el rango de temperaturas de 750°C a 950°C a 1.2, 1.6 y 2.0 MPa. Más aún, construya gráficas mostrando el efecto de la temperatura y la presión sobre la selectividad (definida como kmol de CO formados por kmol de CO_2 formados) en el mismo rango de condiciones. Asumiendo que sus resultados apoyen la hipótesis de que las altas temperaturas y las bajas presiones favorecen la formación de CO y H_2 , especule sobre por qué la temperatura y presión tienen los valores que se especifican en la descripción del proceso (855°C y 1.6 MPa), en vez de una temperatura mayor y una presión menor.
- 13.7. El gas producido en el reformador sale a 855°C .
- (a) Utilice la velocidad de flujo del gas producido que se determinó en el problema 13.5 y calcule la velocidad (kJ/h) a la cual debe transferirse calor de los gases de combustión a los que fluyen por el interior de los tubos del reformador.
- (b) ¿Cuál es la velocidad de flujo de gas natural necesaria (kmol/h y SCMM) a los quemadores del reformador? Suponga que el gas natural se quema en su totalidad en la caja de fuego del reformador y que los gases de combustión salen de esta caja a 960°C .
- (c) La **eficiencia térmica** de la caja de fuego puede definirse como el porcentaje del valor inferior de calentamiento del combustible transferido a los gases del reformador. Estime el valor inferior de calentamiento del metano y, suponiendo que los gases de combustión salen de la caja de fuego a 960°C , la eficiencia térmica correspondiente de la misma.
- 13.8. La longitud de la tubería que se calienta en el reformador es 10 m y el diámetro externo de los tubos es 10.5 cm. Si la velocidad de transferencia de calor \dot{Q} de los gases de combustión en la caja de fuego a los gases del reformador se lograra por entero mediante la convección,⁷ se aplicaría la siguiente ecuación:

$$\dot{Q} = U_0 A_0 \Delta T_{lm}$$

donde U_0 es el **coeficiente de transferencia de calor** total basado en el área de superficie externa de los tubos del reformador en la caja de fuego, A_0 es el área de superficie externa total de los tubos y ΔT_{lm} es la diferencia promedio entre las temperaturas de la fuente de calor (gases de combustión) y el foso de calor (gases de reacción del reformador):

$$\Delta T_{lm} = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)}$$

donde ΔT_1 y ΔT_2 son diferencias de temperatura entre el gas del reformador y el de combustión en la entrada y la salida de la caja de fuego. Si se asume que los gases de combustión tienen una temperatura

⁷ La **convección** es un mecanismo de transferencia de calor que implica el desplazamiento en masa del fluido a temperatura elevada hacia una región de menor temperatura.

constante en la caja de fuego de 960°C (es decir, están mezclados a la perfección) y $U_0 \approx 50$ Btu/(°F·ft²·h),⁸ ¿cuántos tubos se requieren en la caja de fuego? De hecho, una fracción considerable de calor se transfiere a los tubos por un mecanismo distinto a la convección. ¿Qué mecanismo es ese? (Sugerencia: Piense en su experiencia al estar cerca de una flama asociada con la combustión del gas natural.) ¿Qué significa la consideración de este mecanismo adicional en términos del número de tubos necesarios para la caja de fuego?

- 13.9. Se dispone de los datos de operación para el último periodo operativo de la planta. Durante el mismo, los operadores determinaron la composición del gas producido en el reformador muestreando la corriente de gas producido y analizándola en un cromatógrafo de gases. Se determinaron las velocidades totales de flujo de las corrientes de alimentación del metano y el vapor y de la corriente de producto mediante flujómetros calibrados. Los datos obtenidos indican que la corriente que sale del reformador está a 900°C y 1.6 MPa.

- (a) Las velocidades de flujo de los componentes que aparecen en la siguiente tabla se calcularon a partir de las composiciones y velocidades de flujo medidas. Suponiendo que la temperatura, presión, velocidad de flujo y las medidas de composición sean exactas, diga si el gas producido alcanzó el equilibrio.
- (b) Si los cálculos del inciso (a) no concuerdan con el hecho de que el gas producido esté en equilibrio, dé por lo menos dos razones posibles y sugiera pasos mediante los cuales puede probar sus hipótesis.

Componente	Entrada (kmol/h)	Salida (kmol/h)
Metano (CH ₄)	1600.0	203.6
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.0	500.0
Monóxido de carbono (CO)	0.0	896.4
Hidrógeno (H ₂)	0.0	4689.2
Agua (H ₂ O)	4800.0	2903.6

- 13.10. La generación de vapor a partir del calor producido en el reformador es esencial para la viabilidad económica de esta operación de energía intensiva.

- (a) ¿A qué velocidad (kg/h) se genera vapor sobrecalentado a 4.8 MPa y 100°C de sobrecalentamiento, al recuperar el calor de los gases de combustión del reformador? El vapor sobrecalentado se forma a partir del agua de alimentación de una caldera a 30°C y 4.8 MPa.
- (b) ¿Cuánto vapor sobrecalentado (a 100°C de sobrecalentamiento y 4.8 MPa) adicional se produce al enfriar gas de síntesis caliente que sale del reformador?
- (c) Las especificaciones del proceso indican que el gas de síntesis caliente debe enfriarse en el generador de vapor a 15°C por arriba de la temperatura del vapor sobrecalentado en la caldera de recuperación. Indique una ventaja y una desventaja de modificar esta especificación para que el gas de síntesis se enfríe hasta tener una diferencia de 5°C respecto al vapor generado.

- 13.11. Suponga que CO, CO₂, H₂ y CH₄ son insolubles en agua líquida.

- (a) Determine la temperatura de punto de rocío del gas producido en el reformador a 1.6 MPa.
- (b) ¿Cuál es la composición de la corriente de gas después de que el gas del reformador se enfría y equilibra a 1.6 MPa y 35°C? ¿A qué velocidad (kg/h) se retiró el agua de la corriente?
- (c) Suponga que un tercio de la eliminación total de agua que se determinó en el inciso (b) ocurre en cada unidad (recuperación de calor de desecho, enfriador de aire, enfriador de agua) de las que preceden al compresor de gas de compensación. Estime las temperaturas de las corrientes gaseosa y líquida que salen de cada tambor de recuperación de condensado en esta parte del proceso. ¿A qué velocidad se elimina calor (kJ/h) en las unidades de recuperación, enfriamiento de aire y enfriamiento de agua? Especule sobre por qué la eliminación de calor se realiza por etapas; en otras palabras, ¿por qué no usar sólo aire o agua de enfriamiento para reducir la temperatura?

- 13.12. Cada etapa de compresión en la unidad de compresión MUG funciona de manera adiabática. Si supone comportamiento ideal del gas, la temperatura de este último al salir de cada etapa del compresor (T_{salida}) está dada por la expresión:

$$T_{\text{salida}} = T_{\text{entrada}} \left(\frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right)^{(k-1)/k}$$

⁸ Reconocemos que en este caso se introdujeron unidades del sistema americano de ingeniería, pero muchas referencias comunes aún presentan los parámetros de proceso en este tipo de unidades.

donde T_{salida} y T_{entrada} son temperaturas absolutas, P_{salida} y P_{entrada} son presiones absolutas, y k es $C_p/C_v \approx 1.4$. La proporción entre las presiones de salida y entrada es la misma en cada etapa del compresor. Determine si se condensa agua al ir enfriando al gas de síntesis entre las etapas del compresor de gas. ¿A qué velocidad se retira calor entre las etapas del compresor? ¿Cuál es la composición (fracciones molares) y la velocidad de flujo (en kmol/h y m³/min) del gas de síntesis cuando entra al ciclo convertidor?

- 13.13.** Con el fin de analizar los efectos de la recirculación en la economía del proceso, considere una variación respecto al diagrama del flujo del proceso, que lleva gas de síntesis que sale del compresor MUG directamente al MSR. Suponga que el gas de síntesis que se alimenta al MSR contiene 5 mol % de metano, 25% de CO, 5% de CO₂ y lo demás de hidrógeno, y que la corriente de producto que sale del MSR está a 250°C y 7.5 MPa. Asimismo, por el momento, desprece todas las reacciones en el MSR, excepto la que da la ecuación 13.3 gobernada por la siguiente relación de equilibrio:

$$K_{\alpha_{13.3}} = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} \frac{K_{\phi_{13.3}}}{P^2} \quad (13.10)$$

donde

$$K_{\alpha_{13.3}} = \exp \left(21.225 + \frac{9143.6}{T} - 7.492 \ln T + 4.076 \times 10^{-3} T - 7.161 \times 10^{-8} T^2 \right) \quad (13.11)$$

T es la temperatura en K, P es la presión en atm y $K_{\phi_{13.3}}$ es un término que explica las desviaciones respecto al comportamiento ideal del gas. Asuma que $K_{\phi_{13.3}} = 1.0$ y determine la composición de la corriente de producto partiendo del MSR y las conversiones (%) del CO y el H₂. Basándose en estos resultados, comente sobre la razón del ciclo de recirculación que se discute en la descripción del proceso.

- 13.14.** Considere de nuevo la configuración modificada del sistema descrita en el problema anterior y estime los efectos de la temperatura y la presión sobre la conversión. Lleve esto a cabo calculando las conversiones de CO y H y la producción de metanol en las siguientes condiciones:

$T(^{\circ}\text{C})$	250	250	200	300
$P(\text{MPa})$	5	10	7.5	7.5

Describa en forma cualitativa los efectos de la presión y la temperatura en la conversión y sugiera motivos para usar los valores intermedios de la descripción del proceso.

- 13.15.** Como se indica en la descripción del proceso, hay tres reacciones primarias en el MSR, que se describen mediante las ecuaciones 13.3, 13.4 y 13.5. Sin embargo, la determinación del equilibrio químico entre las especies H₂, CO, CO₂, H₂O y CH₃OH incluye sólo dos de las tres reacciones porque cada una es la combinación lineal de las otras dos. Cherednichenko⁹ da una aproximación para las relaciones de equilibrio en la ecuación 13.3 (vea el problema 13.13) y en la ecuación 13.5:

$$K_{\alpha_{13.5}} = \exp \left(13.148 + \frac{5639.5}{T} - 1.077 \ln T - 5.44 \times 10^{-4} T + 1.125 \times 10^{-7} T^2 + \frac{49170}{T^2} \right) \quad (13.12)$$

La constante de equilibrio $K_{\alpha_{13.5}}$ se define por la relación

$$K_{\alpha_{13.5}} = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}} K_{\phi_{13.5}} \quad (13.13)$$

donde T está en Kelvin y $K_{\phi_{13.5}}$ da cuenta del comportamiento no ideal de la fase gaseosa.

- (a) Igual que en los problemas 13.13 y 13.14, suponga que el gas de síntesis que sale del compresor MUG se alimenta en forma directa al MSR y que la composición de este gas es 5 mol % de metano, 25% CO, 5% CO₂ y el resto de hidrógeno. La corriente de producto que sale del MSR está a 250°C y 7.5 MPa y puede suponer que $K_{\phi_{13.3}} = K_{\phi_{13.5}} = 1.0$. Vuelva a determinar las conversiones de CO y H₂ con esta configuración del proceso y utilice estos resultados para justificar el ciclo de recirculación.

⁹ V. M. Cherednichenko, Dissertation, Karpova, Physico Chemical Institute, Moscú, 1953.

- (b) Demuestre que la eliminación de agua del gas producido en el reformador minimiza el impacto de la conversión de CO a metanol, determinando sus efectos sobre las conversiones de CO y H₂ y la selectividad definida por los moles de CH₃OH formados por mol de CO que reacciona si la composición dada de gas de alimentación al MSR del inciso (a) se da en base seca y la propia corriente contiene 5 mol % de agua.
- 13.16. Una situación frecuente en los datos termodinámicos es que las diferentes fuentes pueden presentar distintas correlaciones para una cantidad dada. Por ejemplo, en este caso de estudio se dan dos expresiones diferentes para la constante de equilibrio de la reacción de desplazamiento agua-gas, las ecuaciones 13.9 y 13.12. ¿En qué porcentaje difieren las conversiones de CO y H₂ y la producción de metanol si, en vez de usar la ecuación 13.12 en el problema 13.15(a), se utiliza la ecuación 13.9? Mencione por lo menos dos razones para las variaciones de la constante de equilibrio del desplazamiento agua-gas en ambas ecuaciones.
- 13.17. Los valores de $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ pueden desviarse de manera significativa de la unidad; los valores típicos para $K_{\phi_{13.3}}$ abarcan de 0.7 a 0.9 a una presión de 7.5 MPa y las temperaturas típicas del MSR de 200°C a 320°C, mientras que los valores para $K_{\phi_{13.5}}$ van de 0.8 a 0.95. Se pueden obtener estimaciones para K_{ϕ_i} de una ecuación de estado, pero tales cálculos están fuera del alcance de la presente discusión.¹⁰ Más aún, las alternativas de computación a menudo requieren elegir entre modelos simplificados y otros más realistas, pero complejos. Un caso que ilustra esta situación es la estimación de $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ para su uso en la determinación de las constantes de equilibrio de reacción.
- (a) ¿Qué modelo físico se invoca si suponemos que $K_{\phi_{13.3}} = K_{\phi_{13.5}} = 1.0$?
- (b) En los cálculos del problema 13.15 se consideró que $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ valían 1.0. Determine la importancia de las suposiciones de gas ideal estimando de nuevo las conversiones de CO y H₂ primero con $K_{\phi_{13.3}} = 0.7$ y $K_{\phi_{13.5}} = 1.0$, después con $K_{\phi_{13.3}} = 1.0$ y $K_{\phi_{13.5}} = 0.8$ y, por último, con $K_{\phi_{13.3}} = 0.7$ y $K_{\phi_{13.5}} = 0.8$.
- (c) Partiendo de los incisos anteriores de este problema, ¿cuál sería su decisión (¿y por qué?) respecto de la inclusión de métodos para estimar $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ en el análisis del proceso?
- 13.18. Necesita examinar diversos métodos para controlar la temperatura en el MSR porque el catalizador es sensible a las altas temperaturas, y se ha reportado que éstas conducen a la generación de subproductos inaceptables. Al realizar el análisis, suponga que el gas que se alimenta al MSR contiene 5 mol % de metano, 25% CO, 5% CO₂ y el resto de hidrógeno, y que el MSR opera a 7.5 MPa. Considere que $K_{\phi_{13.3}} = K_{\phi_{13.5}} = 1.0$.
- (a) Determine la temperatura de la corriente que sale del MSR si no se retira calor del reactor (es decir, si funciona de manera adiabática), la conversión del CO es de 45%, la del CO₂ es del 30% y toda la alimentación entra a la parte superior del MSR a 210°C y 7.5 MPa.
- (b) ¿Cuánto calor se debe retirar del MSR en el inciso (a) para asegurar que la temperatura no exceda los 250°C? Dé su respuesta en kJ/kmol de alimentación.
- (c) Repita los cálculos del inciso (a) si 70% de la alimentación total al MSR entra como corrientes de amortiguación (vea la descripción del proceso) a 130°C y 7.5 MPa, mientras que el resto entra en la parte superior del convertidor a 210°C. Suponga que la presión de salida es 7.5 MPa.
- (d) Suponga que 70% de la alimentación al MSR entra como corrientes de amortiguación a 130°C y 7.5 MPa, mientras que el resto de ésta entra a la parte superior del convertidor a 210°C. Determine las conversiones de CO y CO₂ en el equilibrio si el MSR funciona en forma adiabática.
- 13.19. Explique en términos del principio de Le Châtelier por qué la reformación por vapor se realiza a presiones bajas mientras que la síntesis de metanol se efectúa a presiones de moderadas a altas. Explique por qué la reformación se realiza a altas temperaturas y la síntesis de metanol a temperaturas de bajas a moderadas.
- 13.20. Haga un análisis del ciclo convertidor determinando la composición y la velocidad de flujo de la corriente de purga usando como base 100 kmol de alimentación que procede del compresor MUG.
- (a) Suponga que la alimentación está compuesta por: 3 mol% de metano, 8% de CO₂, 15% de CO y el resto de hidrógeno.
- (b) Revise la composición de la alimentación con respecto a la calculada en el problema 13.12. Como se indica en la descripción del proceso, la velocidad de flujo molar de material al MSR es 7.8 veces la velocidad de flujo de la alimentación fresca.

Para simplificar los cálculos, suponga que el líquido que sale del tambor de vaporización ultrarrápida no contiene metano, CO₂, CO ni hidrógeno, y que el gas no contiene agua ni metanol. La conversión

¹⁰ T. Chang, R. W. Rousseau, y P. K. Kilpatrick, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25, 477.

de CO y CO₂ en un paso es de 15% y 10%, respectivamente. Puede ayudarse en sus cálculos suponiendo las velocidades de flujo de los componentes en la corriente de recirculación que se mezcla con el gas fresco de síntesis que entra al ciclo convertidor. En este método la corriente de recirculación se conoce como **corriente de desgarre**, y requerirá una solución iterativa para determinar los valores solicitados. Estos cálculos se realizan con facilidad mediante un programa de simulación del tipo descrito en el capítulo 10. Asimismo, puede escribir su propio programa u hoja de cálculo para obtener los resultados deseados. Si desarrolla una hoja de cálculo para hacer los cálculos, puede ser suficiente la sustitución directa de los valores calculados para las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de desgarre para realizar nuevas estimaciones (éste es el método de sustitución sucesiva que describe el apéndice A.2).

- 13.21. La corriente de purga puede usarse para reemplazar una porción del metano que se quema en el reformador. Suponiendo que el gas de purga está a 35°C y que se alimenta de manera directa a los quemadores del reformador con 5% de aire en exceso a 300°C, ¿cuánto calor liberarían 100 kmol de gas de purga? Estime el ahorro (dólares por kmol de gas de purga) si se utilizara la corriente de purga como combustible en vez de gas natural. (Tome 3 dólares por millón de Btu como el costo aproximado del gas natural.)
- 13.22. ¿Cuánto calor se debe retirar para enfriar los productos de reacción del MSR a 35°C? Exprese su respuesta en kJ/mol de los productos de reacción del MSR.
- 13.23. El líquido que sale del tanque de vaporización ultrarrápida del ciclo convertidor se alimenta a una columna de destilación, donde se produce metanol grado especificación. La columna está diseñada para recuperar 95% del metanol en la corriente del domo que contiene 99.85% por peso de metanol. El alcohol restante y el agua salen de la columna de destilación en la corriente del fondo. Estime las velocidades de flujo de las corrientes del domo y del fondo (kmol/h y kg/h) y la composición (fracciones molares) de la corriente del fondo.
- 13.24. Ajuste la escala de los resultados de sus cálculos en los problemas 13.5(a); 13.7(a),(b); 13.10(a),(b); 13.20(b); 13.22 y 13.23 para que las cantidades que se solicitan en cada uno correspondan a la velocidad de producción especificada de metanol.

Problemas y temas adicionales

- 13.25. Relaje las suposiciones acerca de la división de componentes en el tanque de vaporización ultrarrápida, incorporando la siguiente información en sus cálculos. Utilizando todas las demás condiciones del problema 13.20, recalcule la composición y la velocidad de flujo de la corriente de purga. Se tienen los siguientes valores para K en el separador de alta presión (y_i/x_i):

Componente	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH
K	29.8	5.12	39.9	86.3	2.85×10^{-3}	6.80×10^{-3}

- 13.26. El ciclo convertidor es un generador neto de energía (¿por qué?) y la utilización adecuada de esa energía mejora la economía del proceso. Suponiendo que el gas de compensación está a 100°C y que el gas de purga y el metanol crudo están a 35°C, ¿cuál será la velocidad neta de la energía liberada en el ciclo convertidor en el problema 13.20? Como el compresor de recirculación sólo sirve para desplazar el gas de recirculación, puede despreciar la entrada de trabajo desde esta unidad. Suponga comportamiento ideal del gas.

Uso del lodo de piedra caliza en el lavado para separar el dióxido de azufre de los gases de combustión en plantas de energía¹

La protección del ambiente a través del desarrollo de procesos que produzcan un impacto ecológico mínimo es una de las responsabilidades más importantes que actualmente enfrentan los ingenieros químicos. Más aún, con frecuencia es necesario aplicar los principios de ingeniería química para remediar los diversos problemas ambientales existentes. En este capítulo examinamos una situación en la cual se diseña una planta de energía que funciona con carbón, de manera que se minimiza su impacto sobre el ambiente.

El carbón es una fuente de energía abundante y práctica, y puede ser fuente de materias primas que se usan para fabricar productos químicos. El carbón se encuentra en diversas formas,² y la aplicación que se le da a cada una a menudo depende de su disponibilidad en la región. El carbono es el constituyente que predomina en el carbón. Sin embargo, también contiene muchos otros elementos, incluyendo metales, compuestos nitrogenados y azufre, además de materia hidrocarbonada volátil que puede quemarse para producir calor, agua y dióxido de carbono (CO_2).

El carbón se quema en diversas plantas de producción de energía para generar electricidad. Si los gases de chimenea de los hornos que funcionan con carbón no se tratan antes de ser liberados a la atmósfera, se produce contaminación ambiental significativa. Los gases sin tratar contienen hollín (partículas finas de carbón sin quemar), óxidos de nitrógeno (NO_x), cenizas y dióxido de azufre (SO_2).

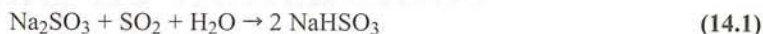
Las emisiones de dióxido de azufre de los hornos que funcionan con carbón están reguladas en Estados Unidos por la Environmental Protection Agency (EPA) y las agencias estatales y locales apropiadas. Las normas actuales de la EPA requieren que los gases liberados a la atmósfera de las plantas nuevas y de las ya existentes (algunas de estas últimas están sometidas a normas menos rigurosas) no contengan más de 520 nanogramos de SO_2 por joule del valor superior de calentamiento del combustible que se alimenta al horno ($1.2 \text{ lb}_m \text{ SO}_2/\text{millón de Btu}$). Además, estas plantas deben retirar por lo menos 90% del SO_2 liberado al quemar el carbón.³ Las normas de emisiones para algunas plantas ya existentes pueden cumplirse quemando carbón con bajo contenido de azufre y retirando el azufre del carbón antes de la combustión, o retirando el SO_2 de los gases producidos antes de liberarlos a la atmósfera. Los estándares de emisión de las nuevas plantas son más estrictos y es posible que en la práctica sólo se logren eli-

¹ Preparado por Ronald W. Rousseau y Jack Winnick, Escuela de Ingeniería Química, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA; y Norman Kaplan, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Research Triangle Park, NC.

² R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 27-4 a 27-6.

minando el SO_2 de los gases de combustión. La tecnología para llevar a cabo esto último es más avanzada que la usada para eliminar altos porcentajes de azufre directamente del carbón, y hay un gran número de procesos comerciales de desulfurización de los gases de combustión. En este caso de estudio examinamos uno de ellos.

Los procesos comerciales para la eliminación del SO_2 se clasifican en regenerativos o de desecho, dependiendo de que el agente empleado para retirar el SO_2 pueda volverse a utilizar. Algunos procesos de desecho pueden modificarse para obtener algún producto comercializable (yeso) sin regenerar el material absorbente. Los procesos regenerativos tienen dos pasos principales: la eliminación del SO_2 diluido de los gases de combustión mediante un agente de separación, seguida por la eliminación del SO_2 en forma concentrada del agente de separación, el cual se recircula de nuevo al primer paso. Un ejemplo de este procedimiento es el proceso Wellman-Lord, en donde el SO_2 se absorbe primero en una solución acuosa de sulfito de sodio (Na_2SO_3). En la solución ocurre la siguiente reacción:



En forma subsecuente, se calienta la solución y, a la alta temperatura resultante, el proceso se invierte:



La solución regenerada de Na_2SO_3 se recircula al absorbedor y el SO_2 concentrado que se produce se captura y se somete a mayor procesamiento para recuperar azufre elemental.

Los procesos de desecho utilizan un agente de separación para retirar el SO_2 de los gases de combustión y después se desechan ambos: el SO_2 en forma inocua ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) y el agente de separación en lodo, constituido por carbonato de calcio (CaCO_3). Aunque hay muchos procesos que implican la inyección de piedra caliza húmeda o seca en el horno de la planta de energía, elegimos el lavado con el lodo de piedra caliza para este caso de estudio.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Quinientos megawatts (500 MWe)⁴ de energía eléctrica deben generarse en la planta. El carbón, con las propiedades que se indican en la tabla 14.1, se alimenta a 25°C a un horno en donde se quema con 15% de aire en exceso. Durante la combustión del carbón, el azufre reacciona para formar SO_2 y una cantidad despreciable de trióxido de azufre (SO_3), mientras que el carbono y el hidrógeno se oxidan por completo hasta CO_2 y H_2O . En esencia, todo el nitrógeno del carbón sale del horno como N_2 .⁵ Las cenizas del carbón salen del horno en dos corrientes: 80% sale como carboncillo (cenizas en suspensión) en los gases de combustión y el resto sale como cenizas depositadas en el fondo a 900°C.

El aire de combustión entra al proceso a 25°C y con 50% de humedad relativa y se envía al intercambiador de calor, donde su temperatura se incrementa a 315°C por intercambio de calor con el gas de combustión del horno. Después se alimenta a la caldera, donde reacciona con el carbón. El gas de combustión sale del horno a 330°C, pasa a un precipitador electrostático donde se elimina 99.9% de su ma-

³ Las Normas Federales de Estados Unidos para el Desempeño de Nuevas Fuentes (*Federal New Source Performance Standards*) para el control del SO_2 de las plantas de energía son aplicables a unidades generadoras de vapor utilizable en electricidad capaces de producir más de 73 MW (250 millones de Btu/h) de entrada de calor de combustible fósil y para las cuales se inició la construcción o modificación después del 18 de septiembre de 1978. Este reglamento se publicó en el *Federal Register*, vol. 3, núm. 182, el 19 de septiembre de 1978. El límite de 520 ng/J se aplica a combustibles sólidos.

⁴ La anotación MWe debe leerse como megawatts de electricidad.

⁵ Una fracción muy pequeña del nitrógeno en el carbón y/o en el aire se convierte en NO_x gaseoso durante la combustión. Éstos son contaminantes que también deben eliminarse del gas de combustión, o controlarse modificando dicha combustión, pero esa tecnología no está dentro del campo de este caso de estudio.

Tabla 14.1 Propiedades promedio del carbón

<i>Composición (análisis elemental)</i>	
Componente	% en peso seco
Carbono	75.2
Hidrógeno	5.0
Nitrógeno	1.6
Azufre	3.5
Oxígeno	7.5
Cenizas	7.2

Humedad: 4.80 kg/100 kg carbón seco.

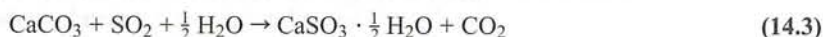
HHV: 30,780 kJ/kg de carbón seco (vea la sección 9.6a).

Carbón seco: $C_p = 1.046 \text{ kJ/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$.

Cenizas: $C_p = 0.921 \text{ kJ/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$.

terial particulado, y después se envía a un precalentador de aire, donde intercambia calor con el aire de combustión. El gas de combustión sale del precalentador y se divide en dos corrientes iguales, cada una de las cuales se alimenta a dos trenes de lavado idénticos. Cada tren está construido para procesar 60% de los gases de combustión, permitiendo flexibilidad y redundancia parcial en caso de que uno de ellos deba detenerse para su mantenimiento.

En cada uno de los trenes de lavado, la corriente de gas dividida se alimenta a una torre lavadora donde entra en contacto con un lodo acuoso de piedra caliza y se somete a un enfriamiento adiabático a 53°C. El lodo absorbe el dióxido de azufre, el cual reacciona con la piedra caliza:



El lodo sólido-líquido de piedra caliza entra a la torre lavadora a 50°C; la porción líquida del lodo fluye a 15.2 kg de líquido/kg de gas de entrada y la proporción de sólido/líquido en el lodo es de 1:9 por peso. El líquido está saturado con CaCO_3 y CaSO_3 . El gas de combustión limpio cumple con los estándares para emisiones de SO_2 de la EPA; sale de la torre lavadora saturado con agua a 53°C conteniendo el CO_2 generado en el lavado, pero sin rastro alguno de los carbonillos que entran. El dióxido de azufre es el único constituyente de los gases de combustión que es absorbido en la torre lavadora. El gas de combustión limpio se recalienta entonces a 80°C, se mezcla con la corriente limpia de gases de combustión del otro tren y se envía a la chimenea, donde se libera a la atmósfera.

Los sólidos del lodo acuoso usado que sale de la torre contienen CaCO_3 sin reaccionar, carbonillos depositados del gas de combustión, materiales inertes que entran al proceso con la piedra caliza fresca y CaSO_3 formado por la reacción de la ecuación 14.3. La porción líquida del lodo está saturada con CaCO_3 y CaSO_3 y tiene una gravedad específica de 0.988. El lodo lavado se divide en dos corrientes. Una se envía a un tanque mezclador donde se combina con piedra caliza fresca finamente molida, agua de compensación, y una corriente de recirculación cuya fuente se describirá en breve. La corriente fresca de lodo que viene del tanque mezclador se alimenta a la parte superior de la torre lavadora. La otra corriente de lodo lavado se envía a un filtro, donde los sólidos húmedos que contienen carbonillos, materiales inertes, CaSO_3 y CaCO_3 , se separan del filtrado, el cual está saturado con estos dos últimos componentes y es la corriente de reciclado que se alimenta al tanque mezclador. Los sólidos húmedos contienen 50.2% en peso de líquido que tiene la misma composición que el filtrado.

La piedra caliza molida fresca se alimenta al tanque mezclador a una velocidad que está 5.2% en exceso de lo requerido para reaccionar con el SO_2 absorbido del gas de combustión. El material de piedra caliza que se alimenta consta de 92.1% de CaCO_3 y el resto es material inerte insoluble.

La generación de vapor y su uso en la producción de electricidad en esta instalación son típicos de muchas plantas de energía.⁶ La caldera que se emplea en este caso genera vapor a condiciones supercrí-

⁶ *Steam: Its Generation and Use*, 39a edición, Babcock & Wilcox, Nueva York.

ticas: 540°C y 24.1 MPa absolutas. Se deriva trabajo mecánico por la expansión del vapor a través de un sistema de turbinas generadoras de energía; se utilizan calentadores y separadores de humedad adecuados para facilitar la operación. El vapor a baja presión que se extrae del sistema de energía contiene 27.5% de agua líquida a 6.55 kPa absolutas. Se retira calor del vapor húmedo a baja presión en un condensador mediante agua de enfriamiento que entra a este último a 25°C y sale a 28°C. El condensador produce un condensado saturado a 38°C, el cual se bombea de regreso a la caldera.

PROBLEMAS

Los problemas 14.2 a 14.10 deben resolverse empleando una base de 100 kg de carbón seco/min alimentado al horno.

- 14.1. Construya el diagrama de flujo del proceso y marque las corrientes en su totalidad. Indique los detalles de un solo tren de la torre lavadora de SO_2 .
- 14.2. Estime la velocidad de flujo molar (kmol/min) de cada elemento del carbón (excepto los contenidos en las cenizas).
- 14.3. Determine la velocidad de alimentación (kmol/min) de O_2 necesaria para la combustión total del carbón.
- 14.4. Si se alimenta 15% en exceso de O_2 al horno de combustión, estime lo siguiente:
 - (a) Las velocidades de alimentación del oxígeno y el nitrógeno (kmol/min).
 - (b) La fracción molar de agua en el aire húmedo, el peso molecular promedio, el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento del aire húmedo y la velocidad de flujo molar (kmol/min) del agua en la corriente de aire.
 - (c) La velocidad de alimentación de aire (kmol/min, metros cúbicos estándar/min, metros cúbicos/min).
- 14.5. Estime la velocidad de flujo (kg/min y kmol/min) de cada componente y la composición (fracciones molares) de los gases de combustión del horno. (Desprecie los carbonillos al calcular las fracciones molares.) ¿A qué velocidad (kg/min) se retiran los carbonillos de los gases de combustión en el precipitador electrostático?
- 14.6. Suponga que el sistema cumple con las normas de eliminación de 90% del SO_2 liberado en la combustión.
 - (a) Determine la velocidad de flujo (kg/min y kmol/min) de cada componente del gas de combustión limpio que sale de la torre lavadora.
 - (b) Determine la velocidad de flujo (kg/min) del lodo que entra a la torre lavadora.
 - (c) Determine la relación de masas sólido/líquido en el lodo que sale de la torre lavadora.
 - (d) Estime la velocidad de alimentación (kg/min) de piedra caliza fresca molida al tanque de mezclado.
 - (e) ¿Cuáles son las velocidades de flujo (kg/min) de las sustancias inertes, CaSO_3 , CaCO_3 , carbonillos y el agua en los sólidos húmedos que se retiran del filtro? ¿Qué fracciones de CaCO_3 y CaSO_3 están disueltas en la porción líquida de los sólidos húmedos?
 - (f) Estime la velocidad (kg/min, L/min) a la cual se recircula el filtrado al tanque mezclador. ¿A qué velocidad (kg/min, L/min) se agrega agua al tanque mezclador?
- 14.7. ¿A qué velocidad se retira calor del horno? Suponiendo que todo este calor se usa para generar vapor (es decir, no sale nada a los alrededores), estime la velocidad de generación de vapor en el ciclo de generación de energía.
- 14.8. Determine el efecto del porcentaje en exceso de aire alimentado a la caldera calculando la velocidad de generación de vapor (kg/min) para velocidades de flujo de aire que están 5% y 25% en exceso de las necesarias en teoría. Especule sobre el motivo para elegir un 15% de exceso de aire en el proceso descrito, indicando una razón posible para no usar menos aire y una para no usar más.
- 14.9. Determine la temperatura del gas de combustión al salir del intercambiador de calor (precalentador de aire) después de la caldera. Estime este valor para dos velocidades alternativas de flujo de aire correspondientes al 5% y 25% de oxígeno en exceso.
- 14.10. Compare la liberación de SO_2 en el gas de combustión lavado (determinada en el problema 14.6) con el límite de la EPA que indica no más de 520 nanogramos de SO_2 por joule de alimentación de calor a la caldera. (Nota: Si determinó que para cumplir con este requisito es necesario eliminar más de 90% del SO_2 , en la práctica tendría que revisar sus cálculos previos.)
- 14.11. Las plantas de energía del tipo que aquí se describe operan con una eficacia cercana a 39%, es decir, por cada unidad de calor liberado de la combustión del carbón, 0.39 unidades se convierten en energía eléctrica. Basándose en esta eficiencia y en la producción de energía especificada de 500 MWe, determine lo siguiente:

- (a) La velocidad de alimentación del carbón (kg/h).
 - (b) La velocidad de alimentación del aire (kmol/min, metros cúbicos estándar/min, metros cúbicos/min).
 - (c) La velocidad de flujo de cada componente del gas que sale del horno (kmol/min, kg/min).
 - (d) La velocidad de generación del vapor (kg/h).
- 14.12. Considerando la velocidad de alimentación de carbón requerida, ajuste los resultados del problema 14.6 y determine, para cada tren de lavado, las velocidades reales de flujo (kg/h) de sólidos húmedos y filtrado del filtro, y las velocidades de flujo del lodo que entra y sale de la torre lavadora, del gas (kg/h y m^3/min) que entra y sale de la torre lavadora, y del agua fresca y la piedra caliza (kg/h) que se alimenta a cada tanque mezclador.
- 14.13. ¿Por qué se recalienta el gas de combustión lavado antes de enviarlo a la chimenea?
- 14.14. Las siguientes son alternativas para recalentar el gas de combustión lavado: (1) derivar *bypass* de la torre lavadora una fracción del gas de combustión que sale del precalentador de aire y mezclar esta corriente con gas de combustión limpio; (2) quemar gas natural y mezclar los productos de combustión con el gas de combustión lavado; y (3) usar el vapor del ciclo de potencia ya sea para calentar el aire que se mezcla con el gas de combustión lavado, o para calentar el gas de combustión en un intercambiador de calor.
- (a) Indique un motivo para rechazar la alternativa 1.
 - (b) Al evaluar la alternativa 2, suponga que el gas natural consta en su totalidad de metano a 25°C y que se quema en forma adiabática con 10% de aire en exceso y tiene las mismas condiciones que el aire alimentado al horno. Si los productos de combustión se mezclan con el gas de combustión limpio, ¿a qué velocidad sería necesario quemar el metano para elevar la temperatura del gas de combustión al valor deseado?
 - (c) ¿Cuánto carbón (kg carbón seco/h) adicional sería necesario quemar para la alternativa 3 si la cantidad de calor liberado por la combustión de este material (kJ/kg de carbón seco) es la misma que se determinó en el problema 14.7? Sugiera dos procesos alternativos que permitan transferir calor al gas de combustión.
- 14.15. Suponiendo que se elija la opción 2 del problema 14.14, construya una gráfica de la velocidad del gas de combustión (1 atm, 80°C) contra el diámetro de la chimenea. Abarque un rango de velocidades de 5 a 15 m/s.
- 14.16. ¿Qué velocidad de flujo del agua de enfriamiento (kg/h y L/h) se requiere para condensar el vapor de baja presión en el ciclo de potencia?
- 14.17. La bomba empleada para transportar el condensado de vapor en el ciclo de potencia del condensador a la caldera tiene una eficiencia de 80% (es decir, 80% del trabajo que realiza la bomba es sobre el condensado), ¿qué capacidad de bomba (en kW y caballos de fuerza) se requiere para la velocidad de flujo de agua estimada? ¿Qué suposición hizo para realizar estos cálculos?
- 14.18. Se supuso una eficiencia de 39% para esta planta de energía, lo cual implica que por cada unidad de calor liberado con la combustión del carbón, 0.39 unidades se convierten en energía eléctrica. Utilice un balance de energía en torno al sistema generador de potencia de turbinas, recalentadores y separadores de condensado para estimar la eficiencia de energía, definida como la energía eléctrica generada (500 MWe) multiplicada por 100, y dividida entre el cambio de entalpía del vapor que fluye a través del sistema generador de energía.
- 14.19. ¿Por qué las normas de la EPA para las nuevas plantas de energía tienen dos criterios? Explíquelos en sus propias palabras de manera comprensible para el público informado. Incluya en su discusión el impacto de los reglamentos sobre el uso de carbón limpio.
- 14.20. Si se hubiera seguido un criterio de 520 ng/I, ¿cuál sería la tasa de emisión de SO_2 en kg/día?

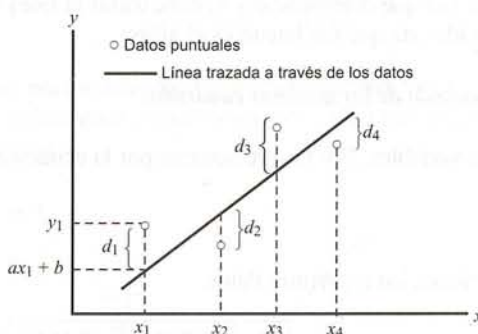
Técnicas computacionales

Este apéndice presenta diversos conceptos y métodos matemáticos de amplia utilización en el análisis de los procesos químicos. Su comprensión requiere conocimientos básicos del cálculo elemental, pero no de álgebra lineal ni de análisis numérico. El estudiante que desee una discusión más amplia o profunda de los temas que se analizan, deberá recurrir a una referencia de análisis numérico.

Apéndice A.1 EL MÉTODO DE LOS MÍNIMOS CUADRADOS

En esta sección describimos una técnica estadística para ajustar una línea recta a datos de y contra x . Sin embargo, debe estar consciente de que al hacerlo apenas tocamos el campo del análisis estadístico; no discutiremos las técnicas para ajustar funciones de varias variables, la determinación cuantitativa de las incertidumbres asociadas a un ajuste ni la comparación de las funciones alternativas utilizadas para ajustar un conjunto dado de datos.

Suponga que mide y para cuatro valores de x , marca los datos en una gráfica de y contra x y dibuja una línea que pasa por los datos puntuales.



Si la línea dibujada es $y = ax + b$, entonces en un punto de la abscisa x_i ($i = 1, 2, 3$ o 4) el valor medido de y es y_i y el valor correspondiente de y sobre la línea es $ax_i + b$. La distancia vertical d_i respecto al i -ésimo dato puntual en la línea (llamado el i -ésimo **residual**) es, en consecuencia,

$$d_i = y_i - (ax_i + b), \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (\text{A.1-1})$$

Si d_i es positivo entonces el i -ésimo dato puntual debe estar arriba de la línea (¿por qué?), si d_i es negativo el punto está por debajo de la línea, y si d_i es igual a cero la línea pasa por el punto. Se dice que una línea se ajusta bien a los datos cuando la mayoría de los residuales se acercan a cero.

Hay varios métodos para determinar la línea que mejor se ajusta al conjunto de datos, que difieren sobre todo por la definición de "mejor ajuste". El más común es el de los **mínimos cuadrados**.

Suponga que hay n puntos graficados $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, de modo que una línea $y = ax + b$ dibujada a través de los puntos da un conjunto de n residuales d_1, d_2, \dots, d_n . Según el método de los mínimos cuadrados, la mejor línea que pasa por los datos es aquella que minimiza la suma de los cuadrados de los residuales.¹ Por tanto, la tarea es encontrar los valores de a y b que minimicen a

$$\phi(a, b) = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - ax - b)^2 \quad (\text{A.1-2})$$

Puede obtener expresiones para los mejores valores de a y b en términos de cantidades conocidas, diferenciando la ecuación para ϕ (ecuación A.1-2) respecto de a y b , igualando las derivadas a cero y resolviendo las ecuaciones algebraicas resultantes para a y b . Los siguientes son los resultados de estos cálculos. Si definimos

$$\begin{aligned} s_x &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i & s_{xx} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \\ s_y &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i & s_{xy} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{aligned} \quad (\text{A.1-3})$$

entonces

1. La mejor línea: $y = ax + b$

$$\text{Pendiente:} \quad a = \frac{s_{xy} - s_x s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} \quad (\text{A.1-4})$$

$$\text{Intersección:} \quad b = \frac{s_{xx} s_y - s_{xy} s_x}{s_{xx} - (s_x)^2} \quad (\text{A.1-5})$$

2. Mejor línea que pasa por el origen: $y = ax$

$$\text{Pendiente:} \quad a = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad (\text{La intersección es igual a } 0.0.) \quad (\text{A.1-6})$$

Una vez que determine a y b , debe trazar la línea $y = ax + b$ en la misma gráfica que los datos para tener una idea de qué tan bueno es el ajuste.

EJEMPLO A.1-1

El método de los mínimos cuadrados

Dos variables, P y t , se relacionan por la ecuación

$$P = \frac{1}{mt^{1/2} + r}$$

Se tienen los siguientes datos:

P	0.279	0.194	0.168	0.120	0.083
t	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0

Calcule m y r por el método de los mínimos cuadrados.

SOLUCIÓN

La ecuación puede escribirse en la forma

$$\frac{1}{P} = mt^{1/2} + r$$

¹ También se podría elegir como mejor línea la que minimiza la suma de los valores absolutos de los residuales, o la suma de las cuartas potencias de los residuales. El uso de los cuadrados se hace simplemente por comodidad en los cálculos.

de modo que una gráfica de $1/P$ contra $t^{1/2}$ debe ser una línea con pendiente m e intersección r . Según los datos tabulados,

$y = 1/P$	3.584	5.155	5.952	8.333	12.048
$x = t^{1/2}$	1.0	1.414	1.732	2.236	3.162

$$\frac{1}{P} = mt^{1/2} + r$$

$$\Downarrow y = 1/P, x = t^{1/2}$$

$$y = mx + r$$

Evalúe las cantidades de la ecuación A.1-3:

$$s_x = \frac{1}{5} (1.000 + 1.414 + 1.732 + 2.236 + 3.162) = 1.909$$

$$s_y = 7.014$$

$$s_{xx} = 4.200$$

$$s_{xy} = 15.582$$

Entonces, por la ecuación A.1-4,

Pendiente:
$$m = \frac{s_{xy} - s_x s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} = 3.94$$

y según la ecuación A.1-5,

Intersección:
$$r = \frac{s_{xx}s_y - s_{xy}s_x}{s_{xx} - (s_x)^2} = -0.517$$

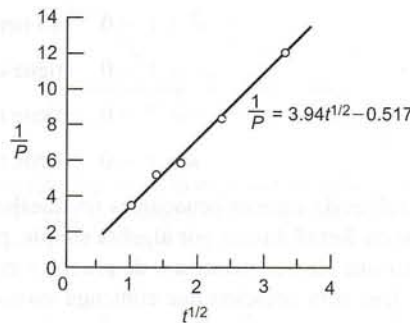
de modo que el resultado final es

$$P = \frac{1}{3.94t^{1/2} - 0.517}$$

Verifique el resultado graficando $1/P$ contra $t^{1/2}$, y mostrando los datos puntuales y la línea

$$\frac{1}{P} = 3.94t^{1/2} - 0.517$$

Si la elección de esta función para ajustar los datos dados es razonable y no se cometen errores en los cálculos, los datos puntuales deben estar dispersos en torno a la línea. De hecho, éste es el caso, como se muestra en el siguiente diagrama:



AUTOEVALUACIÓN

1. La línea $y = 3x + 2$ se ajustó a un conjunto de datos que incluyen los puntos $(x = 1, y = 4)$ y $(x = 3, y = 13)$. ¿Cuáles son los residuales en estos dos puntos?
2. ¿Cuál es la definición de la mejor línea que atraviesa un conjunto de datos puntuales, misma que forma la base del método de los mínimos cuadrados?

3. ¿Se podría emplear el método de los mínimos cuadrados para ajustar una línea recta a datos puntuales que caigan sobre una curva definida? (*Corolario:* diga si la línea que se ajusta “mejor” a los datos siempre se ajusta bien a ellos.)
4. Una alternativa al método de los mínimos cuadrados podría ser minimizar la suma de los residuales, en vez de la suma de los cuadrados de los residuales. ¿Qué estaría mal en este método?

Apéndice A.2 SOLUCIÓN ITERATIVA DE ECUACIONES ALGEBRAICAS NO LINEALES

A.2a Ecuaciones lineales y no lineales

A continuación se da la ecuación de estado de Van der Waals:

$$(P + a/\hat{V})(\hat{V}-b) = RT$$

Es sencillo resolver esta ecuación y calcular P para una \hat{V} y una T dadas, mientras que despejar \hat{V} para valores específicos de P y T es bastante difícil.

Lo que hace que una ecuación sea fácil o difícil de resolver es su **linealidad** o **no linealidad** respecto a la variable desconocida. Las ecuaciones que contienen variables desconocidas elevadas sólo a la primera potencia (x , pero no x^2 o $x^{1/2}$) y que no contienen productos (xy) ni funciones trascendentales ($\sin x$, e^x) de las variables desconocidas se denominan **ecuaciones lineales**. Las ecuaciones que no satisfacen estas condiciones se denominan **ecuaciones no lineales**.

Por ejemplo, si a , b y c son constantes, y x , y y z son variables,

$$ax + by = c \text{ es lineal}$$

$$ax^2 = by + c \text{ no es lineal (contiene } x^2)$$

$$x - \ln x + b = 0 \text{ no es lineal (contiene } \ln x)$$

$$ax + by = cx \text{ es lineal}$$

Las ecuaciones lineales que contienen una sola incógnita tienen una, y sólo una, solución (una **raíz**).

$$7x - 3 = 2x + 4 \Rightarrow x = 1.2$$

$$\left. \begin{array}{l} P\hat{V} = RT \\ P = 3, R = 2, T = 300 \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{V} = RT/P = (2)(300)/(3) = 200$$

En contraste, las ecuaciones no lineales que contienen una sola variable desconocida pueden tener cualquier número de raíces reales (lo mismo que imaginarias y complejas). Por ejemplo,

$$x^2 + 1 = 0 \quad \text{no tiene raíces reales}$$

$$x^2 - 1 = 0 \quad \text{tiene dos raíces reales } (x = +1 \text{ y } x = -1)$$

$$x - e^{-x} = 0 \quad \text{tiene una raíz real } (x = 0.56714...)$$

$$\sin x = 0 \quad \text{tiene un número infinito de raíces reales } (x = 0, \pi, 2\pi, ...)$$

Las raíces de algunas ecuaciones no lineales, como la segunda de las arriba mencionadas, pueden obtenerse en forma directa por álgebra simple, pero la mayoría de las ecuaciones no lineales deben resolverse por una técnica iterativa o de prueba y error.

Una sola ecuación que contenga varias variables puede ser lineal respecto a algunas de ellas, y no lineal respecto a otras. Por ejemplo,

$$xy - e^{-x} = 3$$

es lineal en y y no lineal en x . Si se conoce x , será fácil despejar y de la ecuación, mientras que la solución de x para una variable conocida de y es mucho más difícil de obtener. Otro ejemplo es la ecuación virial de estado de tres términos:

$$P\hat{V} = RT \left(1 + \frac{B(T)}{\hat{V}} + \frac{C(T)}{\hat{V}^2} \right)$$

donde B y C son funciones conocidas de temperatura. Esta ecuación es lineal en P y no lineal en \hat{V} y T . En consecuencia, es fácil despejar P para valores dados de T y \hat{V} y difícil despejar \hat{V} o T para valores dados de las otras dos variables.

La mayoría de los problemas que debe resolver en este libro se reducen a una o dos ecuaciones lineales, con ese mismo número de incógnitas. La parte difícil de los problemas (si es que la hay) es derivar las ecuaciones; resolverlas es un asunto de álgebra simple. No obstante, muchos problemas de proceso incluyen ecuaciones no lineales. Las técnicas para resolver problemas de este tipo constituyen el tema de esta sección.

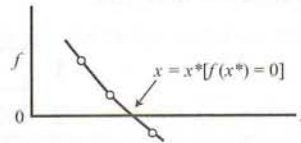
AUTOEVALUACIÓN Clasifique las siguientes ecuaciones de variables únicas como lineales o no lineales, considerando a , b y c como constantes.

1. $3x + 17 = 23x - 12$
2. $3x = a(\ln x) + b$
3. $x \exp(x) = 14$
4. $axy - b^2 = cy/x$
 - (a) x es conocida
 - (b) y es conocida
5. $14x \cos(y) - 8/z = 23$
 - (a) x y y son conocidas
 - (b) x y z son conocidas
 - (c) y y z son conocidas

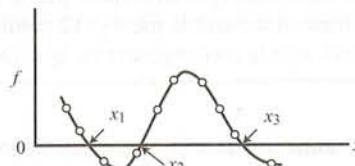
A.2b Solución gráfica

En ésta y en las siguientes secciones, discutiremos métodos para resolver una ecuación no lineal con una incógnita. La sección A.2i presenta extensiones para problemas de múltiples variables.

Suponga que debe resolver una ecuación de la forma $f(x) = 0$ —es decir, encontrar la raíz o las raíces de la función $f(x)$ —. [Cualquier ecuación se puede escribir de esta forma colocando todos los términos del lado izquierdo. Por ejemplo, $x = e^{-x}$ se transforma en $f(x) = x - e^{-x} = 0$.] Una técnica evidente de solución es graficar $f(x)$ contra x y ubicar por interpolación gráfica el punto donde la curva atraviesa el eje.



Hay varios problemas con esta técnica: es manual, bastante lenta y no muy precisa. Su principal ventaja es que permite ver cómo varía f con x , lo cual es de particular utilidad cuando se trata de funciones con varias raíces.



Los puntos x_1 , x_2 y x_3 son todos *raíces* (soluciones) de la ecuación $f(x) = 0$. Las técnicas de cálculo que describiremos dentro de poco localizarían una u otra de estas raíces, dependiendo de la suposición inicial; sin embargo, el método gráfico es el único conveniente para detectar la existencia y ubicación aproximada de las raíces múltiples de todas las funciones, con excepción de las polinomiales simples. Por consiguiente, a menos que sepa que sólo existe una raíz, o se conozca la ubicación aproximada de cada raíz que necesita determinar, un buen procedimiento es graficar f contra x y usar la gráfica para realizar estimaciones iniciales para métodos de obtención de raíces más precisos.

AUTOEVALUACIÓN

1. Utilice un argumento gráfico para justificar la declaración de que una función lineal sólo tiene una raíz.
2. ¿Cuántas raíces tiene la función $f(x) = x - \exp(-x)$? [Sugerencia: dibuje gráficas de $f_1(x) = x$ y $f_2(x) = \exp(-x)$ contra x , y utilícelas para obtener su respuesta.]

A.2c Solución con hoja de cálculo

Si tiene acceso a un programa de hoja de cálculo, le será bastante fácil obtener soluciones para ecuaciones no lineales de una sola variable. Si la ecuación tiene la forma $f(x) = 0$, sólo necesita introducir un valor supuesto para x en una celda de la hoja de cálculo, insertar la fórmula de $f(x)$ en una celda adyacente y después hacer variar el valor de la primera celda, hasta que el valor de la segunda se acerque lo suficiente a cero para cumplir un criterio de convergencia específico. El siguiente ejemplo ilustra este método.

EJEMPLO A.2-1

Solución de una ecuación no lineal con hoja de cálculo

Estime la solución de la ecuación $x = e^{-x}$ empleando una hoja de cálculo.

SOLUCIÓN

El primer paso es expresar la ecuación en una forma $f(x) = 0$ colocando todos los términos de un lado de la ecuación. El resultado es

$$f(x) = x - e^{-x} = 0$$

Se inicia la hoja de cálculo como sigue, tomando 1.0 como suposición inicial para resolver la ecuación.

	A	B
1	x	f(x)
2	1	0.632121

La fórmula que escribiría en la celda B2 sería $=A2 - \exp(-A2)$. Al modificar el valor de x en la celda A2, el valor de $f(x)$ en la celda B2 cambia como corresponde. La estrategia es encontrar el valor en la celda A2 que lleve, en forma satisfactoria, al valor de la celda B2 lo más cerca de cero. Si esto se hace, se obtiene el siguiente resultado:

	A	B
1	x	f(x)
2	0.56714	-5.2E-06

La solución deseada es $x = 0.56714$, para la cual $f(x) = -0.0000052$. Si se deseara una solución más precisa, se podría agregar una sexta cifra significativa al valor dado de x , pero es raro que se necesiten incluso cinco cifras significativas.

La solución es todavía más fácil de obtener si el programa de hoja de cálculo está equipado con la herramienta *goalseek*. Una vez construida alguna de las primeras hojas de cálculo que se muestran antes, seleccione *Goal Seek* (por lo general puede encontrarse en el menú de "Herramientas") y escriba **B2** como celda meta, 0.0 como la meta y **A2** como la celda variable. La hoja de cálculo procede a buscar y (casi siempre) hacer la convergencia en la solución en una fracción de segundo.

Una limitación de este método (y de todos los demás métodos numéricos para resolver ecuaciones no lineales) es que cuando se encuentra una solución, no se puede tener la seguridad de que no existan

soluciones adicionales. La manera de determinar la existencia de raíces múltiples es evaluar $f(x)$ en un rango más amplio de valores de x y encontrar los intervalos en los cuales $f(x)$ cambia de signo (vea la segunda figura de la sección anterior). Puede entonces realizar suposiciones iniciales dentro de cada uno de estos intervalos y utilizar la hoja de cálculo para determinar las raíces con precisión.

A.2d Método regula-falsi

En ésta y en las siguientes subsecciones describimos algoritmos para encontrar las raíces de ecuaciones de variables únicas de la forma $f(x) = 0$. El primero de ellos, llamado **método regula-falsi**, se usa de manera adecuada cuando no se dispone de una expresión analítica para la derivada de f respecto a x —como, por ejemplo, cuando $f(x)$ se obtiene como resultado de un programa de computadora para un valor de entrada x —. El algoritmo es el siguiente:

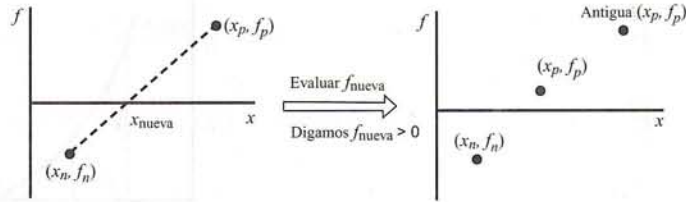
1. Encuentre un par de valores de x — x_n y x_p — de modo que $f_n = f[x_n] < 0$ y $f_p = f[x_p] > 0$.
2. Estime el valor de la raíz de $f(x)$ mediante la siguiente fórmula:

$$x_{\text{nueva}} = \frac{x_n f_p - x_p f_n}{f_p - f_n} \quad (\text{A.2-1})$$

y evalúe $f_{\text{nueva}} = f[x_{\text{nueva}}]$.

3. Utilice el nuevo punto para reemplazar alguno de los puntos originales manteniendo a ambos en lados opuestos del eje x . Si $f_{\text{nueva}} < 0$, reemplace la x_n y la f_n anteriores por x_{nueva} y f_{nueva} . Si $f_{\text{nueva}} > 0$, reemplace x_p y f_p por x_{nueva} y f_{nueva} . (Si $f_{\text{nueva}} = 0$, habrá encontrado la raíz y no necesitará más pasos.)
4. Vea si las nuevas x_n y x_p están lo bastante cercanas para declarar la convergencia (vea la sección A.2h). Si no es así, repita el paso 2.

Lo que hace con este procedimiento es el equivalente algebraico de dibujar una línea recta entre los puntos $[x_n, f_n]$ y $[x_p, f_p]$ en una gráfica de f contra x , y usar la intersección de esta línea con el eje x como primera estimación de la raíz.



Los puntos sucesivos determinados de este modo se aproximan en forma clara al eje x (donde $f = 0$). El procedimiento termina cuando f_{nueva} está lo bastante cerca de cero para satisfacer un criterio específico de convergencia.

El método *regula-falsi* es el procedimiento que emplean muchos programas de hoja de cálculo en sus algoritmos de *goalseek*.

AUTOEVALUACIÓN

1. Suponga que un programa de computadora de “caja negra” le da los valores de una función $f(x)$ para valores específicos de x . La función, desconocida para la programadora, es

$$f = 4 - (x - 2)^2$$

- (a) ¿Cuáles son las raíces de esta función? (Para responder, debe ser suficiente con una inspección.)
 - (b) Suponga que la programadora prueba los valores $x_p = 3$ y $x_n = 5$. Si usa el método *regula-falsi*, ¿cuál será el siguiente par de valores? ¿Hacia qué raíz convergerá el método al final?
2. Derive la ecuación A.2-1.

A.2e Regla de Newton

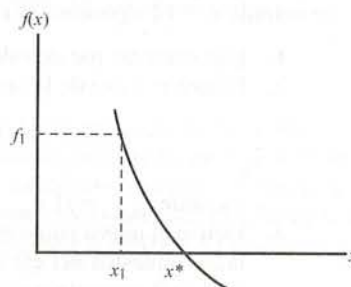
El siguiente algoritmo para encontrar la raíz de una función $f(x)$ es la **regla de Newton**. Es mucho más eficiente que el método *regula-falsi*, pero sólo para aquellas funciones para las cuales la derivada $f'(x) =$

df/dx puede evaluarse de manera analítica. La fórmula para proceder de una estimación de la raíz a la siguiente es

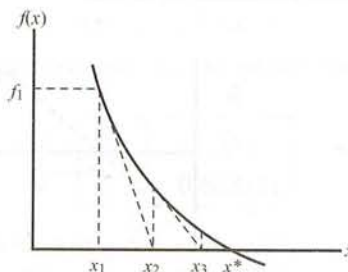
$$x_{k+1} = x_k - \frac{f_k}{f'_k} \quad (\text{A.2-2})$$

donde x_k es la k -ésima estimación de la raíz, $f_k = f(x_k)$ y $f'_k = df/dx$ evaluadas a $x = x_k$. Como siempre, se comienza estimando un valor para la raíz, x_1 . Después se generan estimaciones sucesivas mediante la ecuación A.2-2, aplicando una prueba de convergencia (sección A.2h) después de obtener cada estimación.

La manera más sencilla de entender cómo funciona la regla de Newton es gráficamente. Suponga que la curva de f contra x tiene la siguiente apariencia:

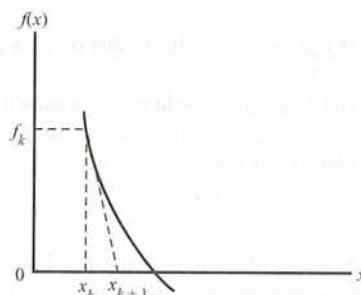


Aunque no sea evidente a primera vista, la regla de Newton equivale a elegir un valor para x_1 y calcular $f_1 = f(x_1)$, dibujando una línea tangente a la curva en (x_1, f_1) y empleando la intersección de esta línea con el eje x como la siguiente estimación (x_2). Como se ve en el siguiente diagrama, los valores sucesivos de x generados de este modo (x_2, x_3, x_4, \dots) pueden converger sobre la raíz x^* , aunque la convergencia no está garantizada.



La fórmula para cada estimación (x_{k+1}) en términos de la estimación previa (x_k) puede derivarse con facilidad. La siguiente página muestra la representación gráfica de un paso del procedimiento. La pendiente de la tangente es $(df/dx)_{x_k} = f'_k$; sin embargo, dos puntos conocidos sobre esta línea son $(x_{k+1}, 0)$ y (x_k, f_k) , de modo que la pendiente también es igual a $(0 - f_k)/(x_{k+1} - x_k)$. Igualando estas dos expresiones para la pendiente se obtiene

$$f'_k = \frac{-f_k}{x_{k+1} - x_k}$$



La solución de esta ecuación para x_{k+1} es la regla de Newton, ecuación A.2-2:

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f_k}{f'_k}$$

EJEMPLO A.2-2

Regla de Newton

Determine la raíz de la ecuación $x = e^{-x}$ por la regla de Newton.

$$f(x) = x - e^{-x}$$

$$f'(x) = df/dx = 1 + e^{-x}$$

Cuando $x = 0$, $f(x)$ es negativo, mientras que, cuando $x = 1$, $f(x)$ es positivo (*verifíquelo*). Por tanto, la raíz x^* debe encontrarse entre 0 y 1. Pruebe $x_1 = 0.2$ como primera aproximación.

Primera iteración: $x_1 = 0.2$

$$\Downarrow$$

$$f(x_1) = 0.2 - e^{-0.2} = -0.6187$$

$$\Downarrow$$

$$f'(x_1) = 1 + e^{-0.2} = 1.8187$$

$$\Downarrow$$

$$x_2 = x_1 - f(x_1)/f'(x_1) = 0.5402$$

Segunda iteración: $x_2 = 0.5402$

$$\Downarrow$$

$$f(x_2) = 0.5402 - e^{-0.5402} = -0.0424$$

$$\Downarrow$$

$$f'(x_2) = 1 + e^{-0.5402} = 1.5826$$

$$\Downarrow$$

$$x_3 = x_2 - f(x_2)/f'(x_2) = 0.5670$$

Tercera iteración: $x_3 = 0.5670$

$$\Downarrow$$

$$f(x_3) = 0.5670 - e^{-0.5670} = 2.246 \times 10^{-4}$$

$$\Downarrow$$

$$f'(x_3) = 1 + e^{-0.5670} = 1.5672$$

$$\Downarrow$$

$$x_4 = x_3 - f(x_3)/f'(x_3) = 0.56714$$

Las estimaciones sucesivas de x^* son, por consiguiente,

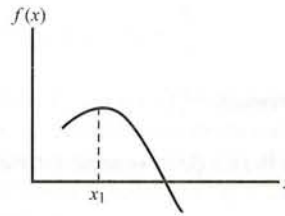
$$0.2 \Rightarrow 0.5402 \Rightarrow 0.5670 \Rightarrow 0.56714$$

Se ve con claridad que ésta es una secuencia convergente. Dependiendo de la precisión que se requiera, el proceso se podría detener aquí o realizar una o dos iteraciones más. Detengámonos aquí y consideremos que $x^* \approx 0.56714$.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Podría usar la regla de Newton para encontrar una raíz de la ecuación $x^2 - 3x - 3 = 0$? ¿La utilizaría? ¿Por qué no?

2. Suponga que desea encontrar una raíz de $f(x) = 0$, donde $f(x)$ contra x tiene la siguiente apariencia:



¿Qué sucedería si tomara como primera aproximación el valor de x_1 que se muestra? (Lo que ocurriría demuestra que la regla de Newton no siempre funciona si no se elige bien x_1 .)

A.2f Sustitución sucesiva y sustitución sucesiva modificada

Los problemas que implican la resolución de ecuaciones no lineales a menudo pueden expresarse en la forma

$$x = f(x)$$

donde $f(x)$ es una función no lineal. (Ejemplo: $x = e^{-x}$.) Como se muestra en el capítulo 10, las ecuaciones de balance para procesos con unidades múltiples y recirculación con frecuencia caen dentro de esta categoría: x sería el valor asumido para una variable de corriente de desgarré, y $f(x)$ sería el valor generado haciendo cálculos en torno al ciclo.

El método de solución más simple es el de **sustitución sucesiva**. Se elige una estimación inicial $x^{(1)}$; se calcula $f(x^{(1)})$; y se utiliza el valor calculado como la siguiente estimación de la raíz. La fórmula es

$$x^{(i+1)} = f(x^{(i)}) \quad (\text{A.2-3})$$

El procedimiento se repite hasta que se satisface el criterio de convergencia especificado.

En ocasiones la sustitución sucesiva funciona muy bien y converge en pocos pasos. Sin embargo, de cuando en cuando se observan tres patrones de convergencia insatisfactoria. En el primero, las estimaciones sucesivas oscilan en torno a un valor central:

$$37.6, 2.3, 36.8, 2.6, 34.4, 2.9, \dots$$

La raíz se encuentra entre 3 y 30, pero es evidente que el procedimiento requerirá muchas iteraciones para determinarla.

El problema aquí es que la sustitución sucesiva genera pasos demasiado largos. En vez de saltar desde 37.6 a 2.3, como dicta la sustitución sucesiva, debemos recorrer sólo parte del camino del primer al segundo valor para obtener la estimación de $x^{(2)}$. Para ello, podemos emplear una sustitución sucesiva modificada (llamada también **sustitución sucesiva amortiguada**). La fórmula es

$$x^{(i+1)} = x^{(i)} + p[f(x^{(i)}) - x^{(i)}] \quad (\text{A.2-4})$$

donde p , el **parámetro de amortiguación**, es un número entre 0 y 1. Si $p = 1$, el procedimiento se reduce a una sustitución sucesiva pura, y a medida que p se aproxima a cero, el tamaño del paso se hace cada vez más pequeño. Unas cuantas iteraciones por prueba y error deben dar un buen valor de p para un problema específico.

El segundo caso de convergencia lenta en la sustitución sucesiva se refiere a una progresión lenta como

$$151.7, 149.5, 147.4, 145.6, 143.8, \dots$$

De nuevo, parece ser que el procedimiento podría converger hacia una solución, pero también es evidente que lo hará con mucha lentitud.

El remedio para este problema es **acelerar** el procedimiento de convergencia —saltar muchas de las soluciones intermedias a las cuales conduciría la sustitución sucesiva continua—. La siguiente sección describe el método de Wegstein, uno de los algoritmos de aceleración que se emplean con mayor frecuencia.

El tercer patrón de convergencia insatisfactoria es la inestabilidad. Por ejemplo, si la sustitución sucesiva da una secuencia

$$1.0, 2.5, -6.8, 23.5, 97.0, \dots$$

es evidente, entonces, que la sustitución sucesiva no funcionará, sin importar cuántas iteraciones se intenten. Una mejor primera estimación podría dar una secuencia convergente, o quizá el problema sea intrínsecamente inestable y deba reestructurarse o resolverse por una técnica distinta. Los libros sobre análisis numérico describen las condiciones de estabilidad para los algoritmos de solución de ecuaciones no lineales, pero su consideración está fuera del alcance de este apéndice.

AUTOEVALUACIÓN

- Indique, para cada una de las siguientes secuencias de estimaciones sucesivas de una raíz, si la sustitución sucesiva parece adecuada o si mejor recurriría a la sustitución sucesiva modificada o a un método de aceleración (señale cuál).
 (a) 165, 132, 163, 133, 162, 133, ...
 (b) 43, 28, 26, 26.7, 26.71, ...
 (c) 21.0, 21.2, 21.4, 21.59, 21.79, ...
- Suponga que $x^{(i)} = 14.0$, $f(x^{(i)}) = 13.0$ y está usando una sustitución sucesiva modificada con $p = 0.4$. ¿Cuál sería su siguiente estimación de la raíz?

A.2g Algoritmo de Wegstein

El procedimiento descrito en esta sección abarca la sustitución sucesiva y la sustitución sucesiva modificada como casos especiales, y además provee capacidad de aceleración.

- Comience por elegir $x^{(1)}$. Calcule $f(x^{(1)})$ e iguale $x^{(2)} = f(x^{(1)})$. (Es decir, realice un paso de sustitución sucesiva.) Sea $k = 2$.
- Calcule $f(x^{(k)})$.
- Verifique la convergencia. Si $x^{(k)}$ y $f(x^{(k)})$ están lo bastante cercanas para cumplir con el criterio de convergencia, dé por terminado el procedimiento. Si no se logra la convergencia, calcule

$$w = \frac{f(x^{(k)}) - f(x^{(k-1)})}{x^{(k)} - x^{(k-1)}} \quad (\text{A.2-5a})$$

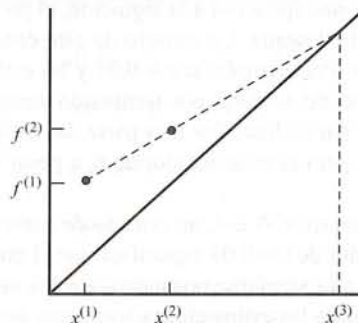
$$q = w/(w-1) \quad (\text{A.2-5b})$$

- Calcule

$$x^{(k+1)} = qx^{(k)} + (1-q)f(x^{(k)}) \quad (\text{A.2-6})$$

- Incremente k en 1 y regrese al paso 2.

No es difícil demostrar que el método de Wegstein equivale a generar dos puntos sobre la curva de $f(x)$ contra x y determinar como la siguiente estimación la intersección entre estos dos puntos y la línea de 45° [en la cual $x = f(x)$].



Si examina la ecuación A.2-6 observará que si el parámetro q es igual a cero, el procedimiento se reduce a una sustitución sucesiva; si q está entre 0 y 1, el procedimiento es una sustitución sucesiva modificada; y si q es negativo, el procedimiento implica aceleración.

AUTOEVALUACIÓN El esfuerzo para resolver la ecuación $x = f(x)$ comienza con dos pasos sucesivos de sustitución:

$$x = 2.00 \rightarrow f(x) = 2.30$$

$$x = 2.30 \rightarrow f(x) = 2.45$$

1. Calcule el siguiente valor de x usando el algoritmo de Wegstein.
2. Haga una gráfica de $f(x)$ contra x , indicando los dos puntos dados, y demuestre en ella que el valor calculado de x es el correcto.

A.2h Criterios de convergencia

Un problema común a todos los métodos iterativos de cálculo es saber cuándo detenerse. Un método iterativo casi nunca da una raíz precisa, sino más bien aproximaciones sucesivas que (si el método converge) se aproximan a la raíz cada vez más. No importa que haga los cálculos a mano o escriba un programa para ello, es necesario especificar en qué momento el punto está lo bastante cercano.

Suponga que se desea encontrar una solución para la ecuación $f(x) = 0$ por un método que dé estimaciones sucesivas $x^{(1)}, x^{(2)}$, etcétera. Varios criterios diferentes se pueden usar para determinar cuándo detener el procedimiento. El más directo pide la terminación cuando el valor absoluto de $f(x^{(i)})$ cae dentro de un intervalo especificado en torno a $f = 0$:

$$|f(x^{(i)})| < \varepsilon \quad (\text{A.2-7})$$

donde ε , la *tolerancia de convergencia*, se elige para que sea varios órdenes de magnitud más pequeña que los valores típicos de $f(x)$ en el rango que se explora. La reducción del valor de ε lleva a una estimación más precisa de la solución, pero aumenta el número de pasos (y, por tanto, el tiempo del cálculo) para llegar a ella. Hay maneras formales de elegir el valor de ε , pero es igual de fácil elegir un valor (por ejemplo, 0.0001 multiplicado por el valor de f en el primer valor supuesto para x), encontrar la raíz, luego reducir el valor de ε por un factor de 10, buscar de nuevo comenzando por el valor convergente previo y ver si la solución cambia lo suficiente como para que importe.

El criterio de convergencia (A.2-7) puede dar una solución falsa si la función $f(x)$ es casi horizontal en un rango amplio en torno a la raíz, de modo que $|f(x^{(i)})|$ puede ser menor que ε (cumpliendo con el criterio de convergencia) cuando $x^{(i)}$ aún esté muy lejos de la raíz. En este caso, sería más apropiado emplear alguno de los siguientes criterios de convergencia:

$$|x^{(i)} - x^{(i-1)}| < \varepsilon \quad (\text{A.2-8})$$

$$\frac{|x^{(i)} - x^{(i-1)}|}{x^{(i)}} < \varepsilon \quad (\text{A.2-9})$$

La ecuación A.2-8 es un *criterio de convergencia absoluto*. Si el valor de x cambia en proporción menor a ε de una iteración a la siguiente, el procedimiento se termina y se considera que el último valor de x es la raíz deseada. Lo estricto de este criterio para una ε dada depende de la magnitud de los valores estimados. Por ejemplo, si $\varepsilon = 0.01$ y las estimaciones sucesivas de x son 358,234.5 y 358,234.6, el procedimiento no se daría por terminado aunque sin duda las estimaciones son lo bastante cercanas para cualquier fin realista. Por otra parte, las estimaciones sucesivas de 0.0003 y 0.0006 conducirían a la terminación para el mismo valor de ε , a pesar del hecho de que ambas estimaciones difieren por un factor de dos.

La ecuación A.2-9, un *criterio de convergencia relativo*, evita esta dificultad. Si se utiliza este criterio, un valor de $\varepsilon = 0.01$ especifica que el procedimiento se terminará cuando el valor de x cambie de una iteración a la siguiente por menos de 1% sin importar la magnitud de dicho valor. Este criterio no funciona cuando las estimaciones sucesivas de x convergen a un valor de cero.

A.2i Algoritmos para búsqueda de raíces de valores múltiples

Resolver n ecuaciones no lineales con n incógnitas casi siempre es un problema difícil y un tratamiento general está fuera del alcance de este libro. En esta sección presentamos varios métodos sin prueba ni explicaciones amplias. Si requiere detalles adicionales, debe consultar libros estándar sobre análisis numérico.

Tres métodos que pueden emplearse para encontrar los valores de x_1, \dots, x_n que satisfacen a n ecuaciones simultáneas son extensiones de los métodos que se dan antes para problemas de variables únicas. Éstos son: (a) sustitución sucesiva, (b) el algoritmo de Wegstein, y (c) el método de Newton-Raphson (una extensión de variables múltiples de la regla de Newton). El ejemplo que concluye esta sección ilustra los tres algoritmos mencionados.

Sustitución sucesiva. Suponga que las ecuaciones pueden expresarse en la forma

$$\begin{aligned} x_1 &= f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ x_2 &= f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &\vdots \\ x_n &= f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{aligned} \quad (\text{A.2-10})$$

(Un ciclo con n variables de corriente de desgarre cae dentro de esta categoría.) El método de sustitución sucesiva consiste en suponer valores para cada una de las n variables desconocidas, evaluar las funciones f_1, \dots, f_n , y usar los valores calculados como los siguientes estimados de las variables. El procedimiento se termina cuando todos los valores de las variables cumplen con un criterio específico de convergencia. Por ejemplo, si $x_i^{(k)}$ es el valor de la i -ésima variable en la k -ésima iteración, el procedimiento podría terminarse cuando

$$\frac{|x_i^{(k)} - x_i^{(k-1)}|}{x_i^{(k)}} < \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.2-11})$$

Este método es simple, pero por lo general no es muy eficaz. Entre mayor es el número de variables, más tarda el procedimiento en alcanzar la convergencia si es que la alcanza. Casi siempre es preferible emplear los métodos de Wegstein o de Newton-Raphson, dependiendo de que las derivadas parciales de las funciones f_1, \dots, f_n puedan ser evaluadas de manera analítica o no. (Utilice el método de Newton-Raphson si se pueden evaluar así; de lo contrario, intente el de Wegstein, pero no se sorprenda demasiado si no converge.)

Algoritmo de Wegstein. Si las ecuaciones por resolver tienen la forma de la ecuación A.2-10 [es decir, $x_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$], suponga valores para las n variables y aplique a cada una por separado el procedimiento de la sección A.2g. Termine el proceso cuando los criterios de convergencia se satisfagan para todas las variables.

Este procedimiento funciona bastante bien si la función generadora depende casi en su totalidad de x_1, f_2 depende sólo de x_2 , etcétera (es decir, si hay poca interacción entre las variables). Si éste no es el caso, por lo general la convergencia será muy difícil de lograr.

Método Newton-Raphson. Ahora suponga que las ecuaciones por resolver toman la forma

$$\begin{aligned} g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ g_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.2-12})$$

El método de Newton-Raphson es el que sigue:

1. Estime (o sólo suponga) los valores de las n variables (x_1, x_2, \dots, x_n), llamando a las estimaciones $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}$. Sea $k = 1$ (el número de la iteración).

2. Evalúe los valores de las funciones (g_1, \dots, g_n) que corresponden a la estimación más reciente de los valores x_i :

$$g_i^{(k)} = g_i[x_1^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}], \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.2-13})$$

3. Si los valores de g_i se van a usar como base de una prueba de convergencia, declare que el procedimiento converge si

$$|g_i^{(k)}| < \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

La tolerancia de convergencia para la i -ésima ecuación, ε_i , debe ser una fracción muy pequeña de los valores típicos de g_i (por ejemplo, $0.0001g_i^{(1)}$). Si el procedimiento no converge, vaya al paso 4.

4. Evalúe las derivadas parciales con respecto a cada variable

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial g_i}{\partial x_j} \right) \text{ a } [x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}] \quad (\text{A.2-14})$$

5. Resuelva el siguiente conjunto de ecuaciones lineales para determinar las variables d_1, d_2, \dots, d_n .

$$\begin{aligned} a_{11}d_1 + a_{12}d_2 + \dots + a_{1n}d_n &= -g_1^{(k)} \\ a_{21}d_1 + a_{22}d_2 + \dots + a_{2n}d_n &= -g_2^{(k)} \\ &\vdots \\ a_{n1}d_1 + a_{n2}d_2 + \dots + a_{nn}d_n &= -g_n^{(k)} \end{aligned} \quad (\text{A.2-15})$$

Si sólo hay dos o tres ecuaciones, puede resolverlas por técnicas algebraicas simples. Para resolver sistemas de ecuaciones más grandes deberá utilizar un programa de computadora.

6. Calcule el siguiente conjunto de valores x_i como sigue

$$x_i^{(k+1)} = x_i^{(k)} + d_i \quad (\text{A.2-16})$$

7. Si los cambios en los valores de x se emplearán como base de una prueba de convergencia, declare que el procedimiento ha convergido a $[x_1^{(k+1)}, x_2^{(k+1)}, \dots, x_n^{(k+1)}]$ si se satisface algún criterio absoluto o relativo de convergencia.

$$|d_i| < \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{o} \quad |d_i / x_i^{(k)}| < \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

De lo contrario, aumente el valor de k en 1 (de modo que lo calculado en el paso 6 como $x_i^{(k+1)}$ sea ahora $x_i^{(k)}$) y regrese al paso 2.

El método de Newton-Raphson se basa en la linealización de las funciones g_1, \dots, g_n en torno a cada conjunto de raíces estimado y en una resolución de las ecuaciones lineales resultantes para obtener la siguiente estimación. (Si no tiene idea de lo que todo esto significa, no se preocupe.) Es un procedimiento eficaz para usarlo cuando es conveniente evaluar derivadas analíticas parciales de las funciones g_1, \dots, g_n . Cuando sólo hay una ecuación ($n = 1$), el algoritmo se reduce a la regla de Newton (sección A.2e).

El siguiente ejemplo ilustra los tres métodos para resolver ecuaciones no lineales de variables múltiples descritas en esta sección.

EJEMPLO A.2-3

Solución de ecuaciones no lineales con variables múltiples

Encuentre las soluciones de las siguientes ecuaciones simultáneas:

$$\begin{aligned} g_1(x, y) &= 2x + y - (x + y)^{1/2} - 3 = 0 \\ g_2(x, y) &= 4 - y - 5/(x + y) = 0 \end{aligned}$$

1. Por sustitución sucesiva.
2. Usando el algoritmo de Wegstein.
3. Mediante el método de Newton-Raphson.

En cada caso, emplee un valor inicial ($x = 2, y = 2$) y deténgase cuando los cambios relativos en x y y de una iteración a la siguiente sean, cada uno, menores de 0.001. (Vea la ecuación A.2-11.)

SOLUCIÓN

1. **Sustitución sucesiva.** Las ecuaciones $g_1 = 0$ y $g_2 = 0$ deben reescribirse para obtener expresiones explícitas para x y y . Una manera de hacerlo es la siguiente:

$$\begin{aligned}x_c &= 0.5[3 - y_a + (x_a + y_a)^{1/2}] \\y_c &= 4 - 5/(x_a + y_a)\end{aligned}$$

donde el subíndice "a" significa asumido y "c" calculado. Asumimos valores de x y y , recalculamos x y y empleando estas expresiones, y hacemos iteraciones hasta alcanzar la convergencia. Los cálculos se realizan como sigue:

Iteración	Valores supuestos		Valores calculados	
	x	y	x	y
1	2.000	2.000	1.500	2.750
2	1.500	2.750	1.156	2.824
3	1.156	2.824	1.086	2.744
4	1.086	2.744	1.107	2.694
5	1.107	2.694	1.128	2.684
6	1.128	2.684	1.134	2.688
7	1.134	2.688	1.133	2.692
8	1.133	2.692	1.132	2.693
9	1.1320	2.6929	1.1314	2.6928

Como los cambios relativos de x y y en la última iteración son, cada uno, menores de 0.001, el cálculo se termina en este punto y los valores finales se aceptan como las raíces de las dos ecuaciones dadas.

2. **Algoritmo de Wegstein.** Las mismas funciones se emplean para generar valores calculados de x y y a partir de valores asumidos, sólo que ahora las ecuaciones de la sección A.2g se utilizan para generar nuevos valores asumidos tras la primera iteración. Los resultados son los que se muestran en la tabla siguiente. (Compruebe la primera serie de números con una calculadora manual para asegurarse de que sabe cómo aplicar las fórmulas.)

Iteración	Valores supuestos		Valores calculados	
	x	y	x	y
1	2.000	2.000	1.500	2.750
2	1.500	2.750	1.156	2.824
3	0.395	2.832	0.982	2.450
4	1.092	2.641	1.146	2.660
5	1.162	2.651	1.151	2.689
6	1.150	2.670	1.142	2.691
7	1.123	2.694	1.130	2.690
8	1.136	2.690	1.133	2.693
9	1.1320	2.6919	1.1318	2.6924

En este caso, el método de Wegstein no aceleró la convergencia. De hecho, el gran salto en el valor de x en la iteración 3 (cuando se usó por primera vez el procedimiento de Wegstein) podría haber sido el primer síntoma de inestabilidad, pero el algoritmo se recuperó bien.

3. **Método de Newton-Raphson.** Las fórmulas necesarias son las siguientes:

$$\begin{aligned}g_1(x, y) &= 2x + y - (x + y)^{1/2} - 3 \\g_2(x, y) &= 4 - y - 5/(x + y) \\a_{11}(x, y) &= \partial g_1 / \partial x = 2 - 0.5(x + y)^{-1/2} \\a_{12}(x, y) &= \partial g_1 / \partial y = 1 - 0.5(x + y)^{-1/2} \\a_{21}(x, y) &= \partial g_2 / \partial x = 5/(x + y)^2 \\a_{22}(x, y) &= \partial g_2 / \partial y = -1 + 5/(x + y)^2\end{aligned}$$

Para este problema bidimensional, las ecuaciones A.2-15 se reducen a:

$$\begin{aligned}a_{11}d_1 + a_{12}d_2 &= -g_1 \\ a_{21}d_1 + a_{22}d_2 &= -g_2\end{aligned}$$

El procedimiento consiste en suponer valores de x y y ; calcular g_1 , g_2 , a_{11} , a_{12} , a_{21} y a_{22} a partir de las fórmulas dadas; despejar d_1 y d_2 de las dos ecuaciones anteriores, y calcular las nuevas estimaciones de la raíz como

$$\begin{aligned}x_c &= x_a + d_1 \\ y_c &= y_a + d_2\end{aligned}$$

Entonces se aplica la prueba de convergencia y si los valores supuestos y los calculados no están lo bastante cercanos, los últimos valores se utilizan para reemplazar a los primeros y se repite el cálculo. A continuación se muestran los resultados:

Iteración	Valores supuestos		Valores calculados	
	x	y	x	y
1	2.000	2.000	1.130	2.696 (<i>verifíquelo</i>)
2	1.130	2.696	1.1315	2.6925
3	1.1315	2.6925	1.1315	2.6925

La superioridad del método de Newton-Raphson respecto a otros es evidente en este ejemplo, y es todavía más evidente cuando deben resolverse más de dos ecuaciones de manera simultánea. En general, cuando se disponga de derivadas analíticas, se recomienda usar el método de Newton-Raphson para resolver ecuaciones algebraicas no lineales múltiples.

Apéndice A.3 INTEGRACIÓN NUMÉRICA

En el capítulo 8 demostramos que el cambio de entalpía asociado con el calentamiento o enfriamiento de una sustancia se evalúa integrando la capacidad calorífica de la sustancia $C_p(T)$ de la temperatura inicial a la final. Éste es uno de los muchos casos que encontrará en el análisis de procesos en los que se requiere una integración como parte de la solución de un problema.

Con frecuencia ocurre que los valores requeridos de las integrales definidas no pueden obtenerse por los métodos de cálculo elemental. Por ejemplo, si es necesario evaluar una expresión como la siguiente:

$$\int_0^{10} e^{-x^3} dx$$

no serán de ayuda un libro de cálculo ni una tabla de integrales; simplemente no existe una expresión analítica para la integral de $\exp(-x^3)$.

Sin embargo, es posible sustituir cualquier operación matemática, como la diferenciación o integración, con una serie de operaciones aritméticas que dan el mismo resultado aproximado. Las operaciones aritméticas por lo general son sencillas, pero numerosas y repetitivas, y en consecuencia son ideales para la computadora.

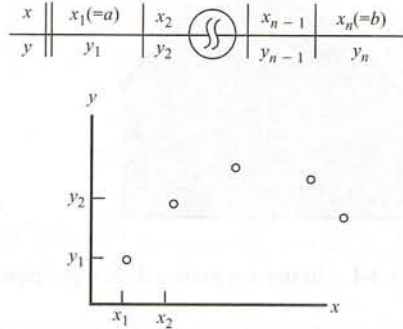
A.3a Cuadratura

El problema general que discutiremos es la evaluación de una integral definida:

$$I = \int_a^b y(x) dx \quad (\text{A.3-1})$$

Hay varias razones posibles por las cuales quizá no podría evaluar I de manera analítica: $y(x)$ puede ser una función analítica no integrable, como $\exp(-x^3)$, o una serie de datos puntuales tabulados (x, y) o una gráfica de y contra x .

Se requiere un método de **integración numérica** (también llamado **cuadratura**) para evaluar I en cualquiera de estos casos. Las técnicas específicas que presentaremos son algebraicas, pero el método general para resolver el problema se visualiza mejor mediante una gráfica. Por el momento, supondremos que todo lo que tenemos para relacionar x con y es una tabla de datos puntuales, que pueden marcarse en una gráfica de x contra y .

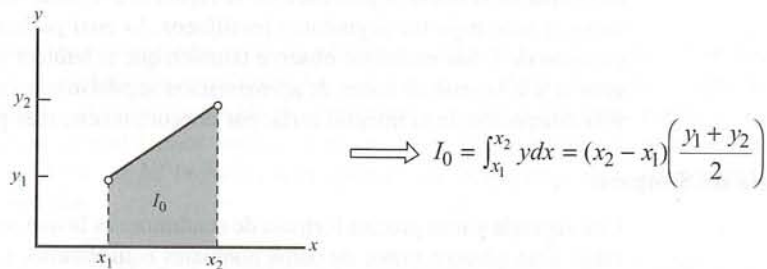


La integral que se desea evaluar (I de la ecuación A.3-1) es igual al área bajo la curva continua de y contra x , pero no se dispone de esta curva; sólo conocemos los valores de la función en los datos puntuales discretos. El procedimiento que se sigue por lo general es ajustar funciones aproximadas a los datos puntuales, y después integrarlas de manera analítica.

Las numerosas fórmulas de cuadratura que existen sólo difieren por la elección de funciones para ajustarlas a los datos puntuales. Dos de las aproximaciones más sencillas consisten en ajustar líneas rectas entre puntos sucesivos y sumar el área bajo las líneas, y ajustar parábolas a tripletes sucesivos de puntos y sumar las áreas bajo dichas parábolas. Estas aproximaciones conducen a las fórmulas de cuadratura que se conocen, en forma respectiva, como **regla trapezoidal** y **regla de Simpson**. A continuación discutiremos cada una de ellas.

A.3b La regla trapezoidal

El área bajo la línea que pasa por (x_1, y_1) y (x_2, y_2) en una gráfica de y contra x , se calcula con facilidad.



El área bajo una serie de puntos de x_1 a x_n se obtiene por la sumatoria de estos términos:

$$I = \frac{1}{2} [(x_2 - x_1)(y_1 + y_2) + (x_3 - x_2)(y_2 + y_3) + \cdots + (x_n - x_{n-1})(y_{n-1} + y_n)]$$



Regla trapezoidal:

$$\int_{x_1}^{x_n} y(x) dx \approx \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} (x_{j+1} - x_j)(y_j + y_{j+1})$$

(A.3-2)

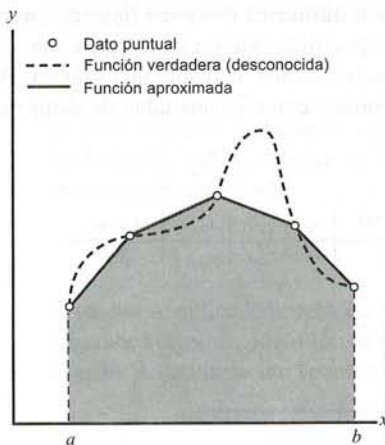


Figura A.3-1 Ilustración gráfica de la regla trapezoidal.

Si los valores de las abscisas de los datos puntuales están espaciados a intervalos iguales, entonces la regla trapezoidal se simplifica a

$$I = \frac{h}{2} [(y_1 + y_2) + (y_2 + y_3) + \cdots + (y_{n-1} + y_n)]$$



Regla trapezoidal—intervalos iguales:

$$\int_{x_1}^{x_n} y(x) dx \approx \frac{h}{2} \left(y_1 + y_n + 2 \sum_{j=2}^{n-1} y_j \right) \quad (\text{A.3-3})$$

donde h es la distancia entre los valores de x de los datos puntuales adyacentes. Observe que para usar la regla trapezoidal no es necesario graficar nada —basta con sustituir los datos tabulados en las ecuaciones A.3-2 o (para espaciamientos iguales) A.3-3.

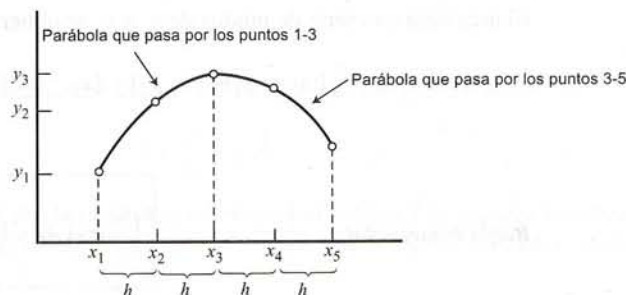
La regla trapezoidal es una aproximación, como todas las demás fórmulas de cuadratura. La figura A.3-1 ilustra la naturaleza del error introducido por su uso. La integral que se va a evaluar

$$I = \int_a^b y(x) dx$$

es el área bajo la curva punteada de la figura A.3-1, mientras que la regla trapezoidal, ecuación A.3-2, daría el área bajo los segmentos rectilíneos, lo cual podría diferir de manera significativa del valor correcto de I . Sin embargo, observe también que si hubiera muchos más datos puntuales en el intervalo entre a y b , la serie de líneas de aproximación seguirían a la curva punteada en forma mucho más cercana, y la estimación de la integral sería, por concomitancia, más precisa.

A.3c Regla de Simpson

Una segunda y más precisa fórmula de cuadratura es la que se emplea con mayor frecuencia. Sólo es aplicable a un número impar de datos puntuales equidistantes y se basa en ajustar funciones parabólicas a grupos sucesivos de tres puntos.



Se puede demostrar, después de un buen número de operaciones algebraicas, que el área debajo de una parábola que pasa por los puntos equidistantes (x_1, y_1) , (x_2, y_2) y (x_3, y_3) es

$$I_0 = \frac{h}{3}(y_1 + 4y_2 + y_3)$$

donde h es el intervalo entre valores sucesivos de x . En consecuencia, el área bajo una serie de parábolas de este tipo ajustadas a n puntos equidistantes es

$$I = \frac{h}{3}[(y_1 + 4y_2 + y_3) + (y_3 + 4y_4 + y_5) + \cdots + (y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n)]$$



Regla de Simpson:

$$\int_{x_1}^{x_n} y(x) dx \approx \frac{h}{3} \left(y_1 + y_n + 4 \sum_{\substack{j=2, \\ 4, \dots, \\ n-1}} y_j + 2 \sum_{\substack{j=3, \\ 5, \dots, \\ n-2}} y_j \right)$$

(A.3-4)

Si cuenta con un número par de datos puntuales, puede integrarlos todos, excepto el primer o el último subintervalo (omite aquél que contribuya menos a la integral) utilizando la regla de Simpson, y sobre el subintervalo restante empleando la regla trapezoidal.

EJEMPLO A.3-1

Regla de Simpson

La capacidad calorífica de un gas se tabula a una serie de temperaturas:

$T(^{\circ}\text{C})$	20	50	80	110	140	170	200	230
$C_p[\text{J}/(\text{mol}\cdot^{\circ}\text{C})]$	28.95	29.13	29.30	29.48	29.65	29.82	29.99	30.16

Calcule el cambio de entalpía para 3.00 g-mol de este gas que va de 20°C a 230°C .

SOLUCIÓN

$$\Delta H(J) = n \int_{20^{\circ}\text{C}}^{230^{\circ}\text{C}} C_p dT$$

Los datos puntuales son equidistantes en la variable independiente (T), de modo que se puede aplicar la regla de Simpson a la integración; pero como hay un número par de puntos, se debe aplicar la regla trapezoidal en el primer o el último intervalo de temperatura. Como C_p aumenta con la temperatura, aplicaremos la regla trapezoidal menos precisa al intervalo de 20°C a 50°C y emplearemos la regla de Simpson de 50°C a 230°C . Si $\Delta T (= 30^{\circ}\text{C})$ es el intervalo de temperatura entre datos puntuales, las ecuaciones A.3-3 y A.3-4 dan

$$\int_{T_1}^{T_n} C_p dT \approx \frac{\Delta T}{2}(C_{p1} + C_{p2}) + \frac{\Delta T}{3}[C_{p2} + C_{p8} + 4(C_{p3} + C_{p5} + C_{p7}) + 2(C_{p4} + C_{p6})]$$

$$= 6208 \text{ J/mol}$$



$$\Delta H = (3.00 \text{ mol})(6208 \text{ J/mol}) = 1.86 \times 10^4 \text{ J}$$

La regla trapezoidal es exacta si la función a integrar es, de hecho, lineal en cada intervalo entre datos puntuales, mientras que la regla de Simpson es exacta si la función real es parabólica o cúbica en cada intervalo. (El último punto está lejos de ser evidente; para comprobarlo, consulte cualquier referencia de análisis numérico.)

A.3d Integración numérica de funciones analíticas

Cuando se tiene una expresión analítica para un integrando $y(x)$, pero no se puede llevar a cabo la integración de $x = a$ a $x = b$ de manera analítica, el procedimiento consiste en evaluar y para una serie de valores de x de a hasta b —es decir, generar una tabla de datos— y después usar una fórmula de cuadratura como la regla de Simpson para estimar la integral. Ahora, sin embargo, debe elegir el número de evaluaciones de $y(x)$ a efectuar.

Por regla general, la precisión de la fórmula de cuadratura aumenta con el número de puntos en el intervalo de integración, pero lo mismo sucede con el tiempo necesario para los cálculos. La elección del número de puntos para suministrar una combinación adecuada de exactitud y tiempo breve de computación puede hacerse usando técnicas sofisticadas de análisis numérico, pero con frecuencia el método simple de prueba y error es más que suficiente. Un procedimiento común consiste en evaluar la integral empleando (por ejemplo) 9 puntos, después 17, luego 33, etcétera ($n_{\text{nuevo}} = 2n_{\text{antiguo}} - 1$), hasta que los valores calculados de manera sucesiva concuerden dentro de una tolerancia específica. El último valor debe ser una buena aproximación del valor exacto de la integral.

AUTOEVALUACIÓN Suponga que $f(x) = x^3 + 4$. Evalúe $\int_0^4 f(x) dx$:

1. En forma analítica.
2. Empleando la regla trapezoidal, con puntos en $x = 0, 1, 2, 3, 4$.
3. Usando la regla de Simpson con puntos en $x = 0, 1, 2, 3, 4$. Explique la relación entre las respuestas a los incisos 1 y 3.

Tablas de propiedades físicas

TABLA		PÁGINAS
B.1	Datos selectos de propiedades físicas	632–638
B.2	Capacidades caloríficas	639–641
B.3	Presión de vapor del agua	642–643
B.4	Constantes de la ecuación de Antoine	644–645
B.5	Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas	646–647
B.6	Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones	648–653
B.7	Propiedades del vapor sobrecalentado	654–655
B.8	Entalpías específicas de gases selectos: unidades SI	
B.9	Entalpías específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería	656 656
B.10	Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp	657
B.11	Calores integrales de solución y mezcla a 25°C	657

Tabla B.1 Datos selectos de propiedades físicas^a

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f^{\circ})^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^{\circ})^{i,j}$ kJ/mol
Acetaldehído	CH_3CHO	44.05	0.783 ^{18°}	-123.7	—	20.2	25.1	461.0	—	-166.2(g)	-1192.4(g)
Acetato de etilo	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.10	0.901	-83.8	—	77.0	—	523.1	37.8	-463.2(l)	-2246.4(l)
Acetato de metilo	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74.08	0.933	-98.9	—	57.1	—	506.7	46.30	-426.8(g)	—
Acetileno	C_2H_2	26.04	—	—	—	-81.5	17.6	309.5	61.6	-409.4(l)	-1595(l)
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.08	0.791	-95.0	5.69	56.0	30.2	508.0	47.0	+226.75(g)	-1299.6(g)
										-248.2(l)	-1785.7(l)
Ácido acético	CH_3COOH	60.05	1.049	16.6	12.09	118.2	24.39	594.8	57.1	-216.7(g)	-1821.4(g)
Ácido benzoico	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122.12	1.266 ^{15°}	122.2	—	249.8	—	—	—	-486.18(l)	-871.69(l)
Ácido fórmico	CH_2O_2	46.03	1.220	8.30	12.68	100.5	22.25	—	—	-438.15(g)	-919.73(g)
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98.00	1.834 ^{18°}	42.3	10.54	(-½ H ₂ O a 213°C)	—	—	—	—	-3226.7(g)
										-409.2(l)	-262.8(l)
										-362.6(g)	—
										-1281.1(c)	—
										-1278.6(ac), 1H ₂ O	—
Ácido nítrico	HNO_3	63.02	1.502	-41.6	10.47	86	30.30	—	—	-173.23(l)	—
Ácido oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	90.04	1.90	—	—	Se descompone a 186°C	—	—	—	-206.57(ac)	—
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	1.834 ^{18°}	10.35	9.87	Se descompone a 340°C	—	—	—	-826.8(c)	-251.9(s)
										-811.32(l)	—
										-907.51(ac)	—
Agua	H_2O	18.016	1.004 [°]	0.00	6.0095	100.00	40.656	647.4	218.3	-285.84(l)	—
										-241.83(g)	—
Alcohol bencílico	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108.13	1.045	-15.4	—	205.2	—	—	—	—	-3741.8(l)
Alcohol etílico (etanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	0.789	-114.6	5.021	78.5	38.58	516.3	63.0	-277.63(l)	-1366.91(l)
Alcohol isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60.09	0.785	-89.7	—	82.24	—	508.8	53.0	-235.31(g)	-1409.25(g)
Alcohol metílico (metanol)	CH_3OH	32.04	0.792	-97.9	3.167	64.7	35.27	513.20	78.50	-310.9(l)	-1986.6(l)
Alcohol <i>n</i> -propílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60.09	0.804	-127	—	97.04	—	536.7	49.95	-238.6(l)	726.6(l)
										-201.2(g)	-764.0(g)
										-300.70(l)	-2010.4(l)
										-255.2(g)	-2068.6(g)

Amoníaco	NH ₃	17.03	—	-77.8	5.653	-33.43	23.351	405.5	111.3	-67.20(l) -46.19(g)	-382.58(g)
Anilina	C ₆ H ₇ N	93.12	1.022	-6.3	—	184.2	—	699	52.4	—	—
Azufre (monoclínico)	S ₈	256.53	1.96	119	14.17	444.6	83.7	—	—	+0.30(c)	—
Azufre (rómico)	S ₈	256.53	2.07	113	10.04	444.6	83.7	—	—	0(c)	—
Benceno	C ₆ H ₆	78.11	0.879	5.53	9.837	80.10	30.765	562.6	48.6	+48.66(l) +82.93(g)	-3267.6(l) -3301.5(g)
Benzaldehído	C ₆ H ₅ CHO	106.12	1.046	-26.0	—	179.0	38.40	—	—	-88.83(l) -40.04(g)	-3520.0(l)
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	84.01	2.20	—	Se descompone a 270°C				—	-945.6(c)	—
Bisulfato de sodio	NaHSO ₄	120.07	2.742	—	—	—	—	—	—	-1126.3(c)	—
Bromo	Br ₂	159.83	3.119	-7.4	10.8	58.6	31.0	584	102	0(l)	—
Bromuro de etilo	C ₂ H ₅ Br	108.98	1.460	-119.1	—	38.2	—	504	61.5	-54.4(g)	—
Bromuro de hidrógeno	HBr	80.92	—	-86	—	-67	—	—	—	-36.23(g)	—
1.2-butadieno	C ₄ H ₆	54.09	—	-136.5	—	10.1	—	446	—	—	—
1.3-butadieno	C ₄ H ₆	54.09	—	-109.1	—	-4.6	—	425	42.7	—	—
<i>n</i> -butano	C ₄ H ₁₀	58.12	—	-138.3	4.661	-0.6	22.305	425.17	37.47	-147.0(l) -124.7(g)	-2855.6(l) -2878.5(g)
1-Buteno	C ₄ H ₈	56.10	—	-185.3	3.8480	-6.25	21.916	419.6	39.7	+1.17(g) -1206.9(c)	-2718.6(g)
Carbonato de calcio	CaCO ₃	100.09	2.93	—	Se descompone a 825°C				—	—	—
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	105.99	2.533	—	Se descompone a 854°C				—	-1130.9(c)	—
Carbono (grafito)	C	12.010	2.26	3600	46.0	4200	—	—	—	0(c)	-393.51(c)
Carburo de calcio	CaC ₂	64.10	2.2218°	2300	—	—	—	—	—	-62.76(c)	—
Cianuro de hidrógeno	HCN	27.03	—	-14	—	26	—	—	—	+130.54(g)	—

(continúa)

Tabla B.1 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_v)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_v)^{i,j}$ kJ/mol
Cianuro de sodio	NaCN	49.01	—	562	16.7	1497	155	—	—	-89.79(c)	—
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.16	0.779	6.7	2.677	80.7	30.1	553.7	40.4	-156.2(l)	-3919.9(l)
										123.1(l)	-3953.0(g)
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70.13	0.745	-93.4	0.609	49.3	27.30	511.8	44.55	-105.9(l)	-3290.9(l)
										-77.2(g)	-3319.5(g)
Cinc	Zn	65.38	7.140	419.5	6.674	907	114.77	—	—	0(c)	—
Cloro	Cl ₂	70.91	—	-101.00	6.406	-34.06	20.4	417.0	76.1	0(g)	—
Clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl	112.56	1.107	-45	—	132.10	36.5	632.4	44.6	—	—
Cloroetano	C ₂ H ₅ Cl	Ver cloruro de etilo									
Cloroformo	CHCl ₃	119.39	1.489	-63.7	—	61.0	—	536.0	54.0	-131.8(l)	-373(l)
Cloruro de calcio	CaCl ₂	110.99	2.152 ^{15°}	782	28.37	>1600	—	—	—	-794.96(c)	—
Cloruro de etilo	C ₂ H ₅ Cl	64.52	0.903 ^{15°}	-138.3	4.452	13.1	24.7	460.4	52.0	-105.0(g)	—
Cloruro de hidrógeno	HCl	36.47	—	-114.2	1.99	-85.0	16.1	324.6	81.5	-92.31(g)	—
Cloruro de magnesio	MgCl ₂	95.23	2.325 ^{25°}	714	43.1	1418	136.8	—	—	-641.8(c)	—
Cloruro de metilo	CH ₃ Cl	50.49	—	-97.9	—	-24	—	416.1	65.80	-81.92(g)	—
Cloruro de sodio	NaCl	58.45	2.163	808	28.5	1465	170.7	—	—	-411.0(c)	—
Cobre	Cu	63.54	8.92	1083	13.01	2595	304.6	—	—	0(c)	—
<i>n</i> -Decano	C ₁₀ H ₂₂	142.28	0.730	-29.9	—	173.8	—	619.0	20.8	-249.7(l)	-6778.3(l)
										—	-6829.7(g)
Dióxido de azufre	SO ₂	64.07	—	-75.48	7.402	-10.02	24.91	430.7	77.8	-296.90(g)	—
Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	—	-56.6 a 5.2 atm	8.33	(Se sublima a -78°C)	—	304.2	72.9	-412.9(l)	—
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	46.01	—	-9.3	7.335	21.3	14.73	431.0	100.0	-393.5(g)	—
Dióxido de silicio	SiO ₂	60.09	2.25	1710	14.2	2230	—	—	—	+33.8(g)	—
Disulfuro de carbono	CS ₂	76.14	1.261 ^{22°/20°}	-112.1	4.39	46.25	26.8	552.0	78.0	-851.0(c)	—
										+87.9(l)	-1075.2(l)
										+115.3(g)	1102.6(g)

Etano	C_2H_6	30.07	—	-183.3	2.859	-88.6	14.72	305.4	48.2	-84.67(g)	-1559.9(g)
Éter dietílico	$(C_2H_5)_2O$	74.12	0.708 ^{25°}	-116.3	7.30	34.6	26.05	467	35.6	-272.8(l)	-2726.7(l)
3-Etil hexano	C_8H_{18}	114.22	0.717	—	—	118.5	34.27	567.0	26.4	-250.5(l)	-5407.1(l)
Etilbenceno	C_8H_{10}	106.16	0.867	-94.67	9.163	136.2	35.98	619.7	37.0	-210.9(g)	-5509.8(g)
Etilén glicol	$C_2H_6O_2$	62.07	1.113 ^{19°}	-13	11.23	197.2	56.9	—	—	-12.46(l)	-4564.9(l)
										+29.79(g)	-4607.1(g)
										-451.5(l)	-1179.5(l)
										-387.1(g)	—
Etileno	C_2H_4	28.05	—	-169.2	3.350	-103.7	13.54	283.1	50.5	+52.28(g)	-1410.99(g)
Fenol	C_6H_5OH	94.11	1.071 ^{25°}	42.5	11.43	181.4	—	692.1	60.5	-158.1(l)	-3063.5(s)
										-90.8(g)	—
										-268.6(g)	—
Fluoruro de hidrógeno	HF	20.0	—	-83	—	20	—	503.2	—	-316.9(ac, 200)	—
Formaldehído	H_2CO	30.03	0.815 ^{-20°}	-92	—	-19.3	24.48	—	—	-115.90(g)	-563.46(g)
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	310.19	3.14	1670	—	—	—	—	—	-4138(c)	—
Fósforo (blanco)	P_4	123.90	1.82	44.2	2.51	280	49.71	—	—	—	—
Fósforo (rojo)	P_4	123.90	2.20	590 ^{43atm}	81.17	Se enciende con el aire, a 725°C	—	—	—	—	-17.6(c) —
										0(c)	—
Glicerol	$C_3H_8O_3$	92.09	1.260 ^{50°}	18.20	18.30	290.0	—	—	—	-665.9(l)	-1661.1(l)
Helio	He	4.00	—	-269.7	0.02	-268.9	0.084	5.26	2.26	0(g)	—
n-Heptano	C_7H_{16}	100.20	0.684	-90.59	14.03	98.43	31.69	540.2	27.0	-224.4(l)	-4816.9(l)
										-187.8(g)	-4853.5(g)
n-Hexano	C_6H_{14}	86.17	0.659	-95.32	13.03	68.74	28.85	507.9	29.9	-198.8(l)	-4163.1(l)
										-167.2(g)	-4194.8(g)
Hidrógeno	H_2	2.016	—	-259.19	0.12	-252.76	0.904	33.3	12.8	0(g)	-285.84(g)
Hierro	Fe	55.85	7.7	1535	15.1	2800	354.0	—	—	0(c)	—
Hidróxido de amonio	NH_4OH	35.03	—	—	—	—	—	—	—	-366.48(ac)	—
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	74.10	2.24	—	—	(-H ₂ O A 580°C)	—	—	—	-986.59(c)	—
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	58.43	2.4	—	Se descompone a 350°C	—	—	—	—	—	—
Hidróxido de sodio	NaOH	40.00	2.130	319	8.34	1390	—	—	—	-426.6(c)	—
										-469.4(ac)	—

(continúa)

Tabla B.1 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)^{i,j}$ kJ/mol
Isobutano	C_4H_{10}	58.12	—	-159.6	4.540	-11.73	21.292	408.1	36.0	-158.4(l)	-2849.0(l)
Isopentano	C_5H_{12}	72.15	0.62 ^{19°}	-160.1	—	27.7	—	461.00	32.9	-134.5(g)	-2868.8(g)
Magnesio	Mg	24.32	1.74	650	9.2	1120	131.8	—	—	0(c)	—
Mercurio	Hg	200.61	13.546	-38.87	—	-356.9	—	—	—	0(c)	—
Metano	CH_4	16.04	—	-182.5	0.94	-161.5	8.179	190.70	45.8	-74.85(g)	-890.36(g)
Metil amina	CH_3N	31.06	0.699-11°	-92.7	—	-6.9	—	429.9	73.60	-28.0(g)	-1071.5(l)
Metil etil cetona	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.10	0.805	-87.1	—	78.2	32.0	—	—	—	-2436(l)
Monóxido de carbono	CO	28.01	—	-205.1	0.837	-191.5	6.042	133.0	34.5	-110.52(g)	-282.99(g)
Naftaleno	C_{10}H_8	128.16	1.145	80.0	—	217.8	—	—	—	—	-5157(g)
Níquel	Ni	58.69	8.90	1452	—	2900	—	—	—	0(c)	—
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	80.05	1.725 ^{25°}	169.6	5.4	—	—	—	—	-365.14(c)	—
Nitrato de sodio	NaNO_3	85.00	2.257	310	15.9	Se descompone a 380°C	—	—	—	-399.36(ac)	—
Nitrito de sodio	NaNO_2	69.00	2.168 ^{0°}	271	—	Se descompone a 320°C	—	—	—	-466.7(c)	—
Nitrobenceno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	123.11	1.203	5.5	—	210.7	—	—	—	-359.4(c)	—
Nitrógeno	N_2	28.02	—	-210.0	0.720	-195.8	5.577	126.20	33.5	0(g)	-3092.8(l)
<i>n</i> -Nonano	C_9H_{20}	128.25	0.718	-53.8	—	150.6	—	595	23.0	-229.0(l)	-6124.5(l)
<i>n</i> -Octano	C_8H_{18}	114.22	0.703	-57.0	—	125.5	—	568.8	24.5	-249.9(l)	-6171.0(g)
Óxido de calcio	CaO	56.08	3.32	2570	50	2850	—	—	—	-208.4(g)	-5470.7(l)
Óxido de magnesio	MgO	40.32	3.65	2900	77.4	3600	—	—	—	-635.6(c)	-5512.2(g)
Óxido de plomo	PbO	223.21	9.5	886	11.7	1472	213	—	—	-219.2(c)	—
Óxido férrico	Fe_2O_3	159.70	5.12	—	—	Se descompone a 1560°C	—	—	—	-822.2(c)	—
Óxido ferroso	FeO	71.85	5.7	—	—	—	—	—	—	-2.66.5(c)	—
Óxido nítrico	NO	30.01	—	-163.6	2.301	-151.8	13.78	179.20	65.0	+90.37(g)	—
Óxido nítrico	N_2O	44.02	1.226-89°	-91.1	—	-88.8	—	309.5	71.70	+81.5(g)	—
Óxígeno	O_2	32.00	—	-218.75	0.444	-182.97	6.82	154.4	49.7	0(g)	—

<i>n</i> -Pentano	C ₅ H ₁₂	72.15	0.6318°	-129.6	8.393	36.07	25.77	469.80	33.3	-173.0(l)	-3509.5(l)
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	70.13	0.641	-165.2	4.94	29.97		474	39.9	-146.4(g)	-3536.1(g)
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	141.95	2.387		Se sublima a 250°C					-20.9(g)	-3375.8(g)
Pentóxido de nitrógeno	N ₂ O ₅	108.20	1.6318°	30	-	47	-	-	-	-1506.2(c)	-
Plomo	Pb	207.21	11.337 ^{20°/20°}	327.4	5.10	1750	179.9	-		0(c)	-
Propano	C ₃ H ₈	44.09	-	-187.69	3.52	-42.07	18.77	369.9	42.0	-119.8(l)	-2204.0(l)
<i>n</i> -Propil-benceno	C ₉ H ₁₂	120.19	0.862	-99.50	8.54	159.2	38.24	638.7	31.3	-103.8(g)	-2220.0(g)
Propileno	C ₃ H ₆	42.08	-	-185.2	3.00	-47.70	18.42	365.1	45.4	-38.40(l)	-5218.2(l)
Silicato de calcio	CaSiO ₃	116.17	2.915	1530	48.62	-	-	-	-	+7.82(g)	-5264.48(g)
Sulfato cúprico	CuSO ₄	159.61	3.606 ^{15°}							+20.41(g)	-2058.4(g)
Sulfato de amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.14	1.769	513	-		Se descompone a > 600°C		-	-1584(c)	-
Sulfato de calcio	CaSO ₄	136.15	2.96	-	-		Se descompone a 513°C tras la fusión		-	-769.9(c)	-
Sulfato de calcio (yeso)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172.18	2.32		(-1.5 H ₂ O a 128°C)		-	-	-	-843.1(ac)	-
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	142.05	2.698	890	24.3	-	-	-	-	-1179.3(c)	-
Sulfito de sodio	Na ₂ SO ₃	126.05	2.633 ^{15°}		Se descompone		-	-	-	-1173.1(ac)	-
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34.08	-	-85.5	2.38	-60.3	18.67	373.6	88.9	-1432.7(c)	-562.59(g)
Sulfuro de sodio	Na ₂ S	78.05	1.856	950	6.7	-	-	-	-	-1450.4(ac)	-
Sulfuro ferroso	FeS	87.92	4.84	1193	-	-	-	-	-	-2021(c)	-
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	153.84	1.595	-22.9	2.51	76.7	30.0	556.4	45.0	-139.5(l)	-352.2(l)
Tetróxido de nitrógeno	N ₂ O ₄	92.0	1.448	-9.5	-	21.1	-	431.0	99.0	-106.7(g)	-385.0(g)
Tiosulfato de sodio	Na ₂ S ₂ O ₃	158.11	1.667	-	-	-	-	-	-	+9.3(g)	-
										-1117.1(c)	-

(continúa)

Tabla B.1 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(^{\circ}\text{C})^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(\text{K})^f$	$P_c(\text{atm})^g$	$(\Delta\hat{H}_f)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)^{i,j}$ kJ/mol
Tolueno	C_7H_8	92.13	0.866	-94.99	6.619	110.62	33.47	593.9	40.3	+12.00(l) +50.00(g)	-3909.9(l) -3947.9(g)
Trióxido de azufre	SO_3	80.07	-	16.84	25.48	43.3	41.80	491.4	83.8	-395.18(g)	-
<i>m</i> -Xileno	C_8H_{10}	106.16	0.864	-47.87	11.569	139.10	36.40	619	34.6	-25.42(l) +17.24(g)	-4551.9(l) -4594.5(g)
<i>o</i> -Xileno	C_8H_{10}	106.16	0.880	-25.18	13.598	144.42	36.82	631.5	35.7	-24.44(l) +18.99(g)	-4552.9(l) -4596.3(g)
<i>p</i> -Xileno	C_8H_{10}	106.16	0.861	13.26	17.11	138.35	36.07	618	33.9	-24.43(l) 17.95(g)	-4552.9(l) -4595.2(g)
Yodo	I_2	253.8	4.93	113.3	-	184.2	-	826.0	-	0(c)	-

^a Adaptado en parte de D. M. Himmelblau. *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*. 3ª edición. © 1974. tablas D.1 y F.1 Adaptado con autorización de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.

^b Punto de fusión a 1 atm.

^c Calor de fusión a T_m y 1 atm.

^d Punto de ebullición a 1 atm.

^e Calor de vaporización a T_b y 1 atm.

^f Temperatura crítica.

^g Presión crítica.

^h Calor de formación a 25°C y 1 atm.

ⁱ Calor de combustión a 25°C y 1 atm. Los estados estándar de los productos son $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{ac})$ y $\text{N}_2(\text{g})$. Para calcular $\Delta\hat{H}_c$ con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ como producto, sume $44.01n_w$ al valor tabulado, donde n_w = moles de H_2O formados/moles de combustible quemados.

^j Para transformar $\Delta\hat{H}$ a kcal/mol, divida el valor dado entre 4.184; para convertir a Btu/lb-mol, multiplique por 430.28.

Tabla B.2 Capacidades caloríficas^a

Forma 1: $C_p[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})]$ o $[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})] = a + bT + cT^2 + dT^3$ Forma 2: $C_p[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})]$ o $[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})] = a + bT + cT^{-2}$ <i>Ejemplo:</i> $(C_p)_{\text{acetona(g)}} = 0.07196 + (20.10 \times 10^{-5})T - (12.78 \times 10^{-8})T^2 + (34.76 \times 10^{-12})T^3$, donde T está en $^\circ\text{C}$.										
<i>Nota:</i> Las fórmulas para gases se aplican en forma estricta a presiones lo bastante bajas para que la ecuación de estado de los gases ideales sea válida.										
Compuesto	Fórmula	Peso molecular	Estado	Forma	Unidad de temp.	$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$d \times 10^{12}$	Rango (unidades de T)
Acetileno	C_2H_2	26.04	g	1	$^\circ\text{C}$	42.43	6.053	-5.033	18.20	0-1200
Acetona	CH_3COCH_3	58.08	l	1	$^\circ\text{C}$	123.0	18.6			-30-60
Ácido nítrico	HNO_3	63.02	g	1	$^\circ\text{C}$	71.96	20.10	-12.78	34.76	0-1200
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	l	1	$^\circ\text{C}$	110.0				25
Agua	H_2O	18.016	l	1	$^\circ\text{C}$	139.1	15.59			10-45
Aire		29.0	g	1	$^\circ\text{C}$	75.4				0-100
Alcohol etílico (etanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	g	1	$^\circ\text{C}$	33.46	0.6880	0.7604	-3.593	0-1500
			g	1	$^\circ\text{C}$	28.94	0.4147	0.3191	-1.965	0-1500
			l	1	K	28.09	0.1965	0.4799	-1.965	273-1800
			l	1	$^\circ\text{C}$	103.1				0
			l	1	$^\circ\text{C}$	158.8				100
Alcohol metílico (metanol)	CH_3OH	32.04	g	1	$^\circ\text{C}$	61.34	15.72	-8.749	19.83	0-1200
			l	1	$^\circ\text{C}$	75.86	16.83			0-65
Amoniaco	NH_3	17.03	g	1	$^\circ\text{C}$	42.93	8.301	-1.87	-8.03	0-700
Azufre	S	32.07	g	1	$^\circ\text{C}$	35.15	2.954	0.4421	-6.686	0-1200
			c	1	K	15.2	2.68			273-368
			(Rómbico)							
			c	1	K	18.3	1.84			368-392
			(Monoclínico)							

Nota: Las fórmulas para gases se aplican en forma estricta a presiones lo bastante bajas para que la ecuación de estado de los gases ideales sea válida.

(continúa)

Tabla B.2 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	Estado	Forma	Unidad de temp.	$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$d \times 10^{12}$	Rango (unidades de T)
Benceno	C_6H_6	78.11	1	1	°C	126.5	23.4			6-67
Bromuro de hidrógeno	HBr	80.92	g	1	°C	74.06	32.95	-25.20	77.57	0-1200
<i>n</i> -Butano	C_4H_{10}	58.12	g	1	°C	29.10	-0.0227	0.9887	-4.858	0-1200
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	100.09	g	1	°C	92.30	27.88	-15.47	34.94	0-1200
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	105.99	c	2	K	82.34	4.975	-12.87×10^{10}	-	273-1033
Carbonato de sodio decahidratado	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	286.15	c	1	K	121				288-371
Carbono	C	12.01	c	2	K	11.18	1.095	-4.891×10^{10}		273-1373
Carburo de calcio	CaC_2	64.10	c	2	K	68.62	1.19	-8.66×10^{10}	-	298-720
Cianuro de hidrógeno	HCN	27.03	g	1	°C	35.3	2.908	1.092		0-1200
Ciclohexano	C_6H_{12}	84.16	g	1	°C	94.140	49.62	-31.90	80.63	0-1200
Ciclopentano	C_5H_{10}	70.13	g	1	°C	73.39	39.28	-25.54	68.66	0-1200
Cloro	Cl_2	70.91	g	1	°C	33.60	1.367	-1.607	6.473	0-1200
Cloruro de hidrógeno	HCl	36.47	g	1	°C	29.13	-0.1341	0.9715	-4.335	0-1200
Cloruro de magnesio	$MgCl_2$	95.23	c	1	K	72.4	1.58			273-991
Cobre	Cu	63.54	c	1	K	22.76	0.6117			273-1357
Cumeno	C_9H_{12}	120.19	g	1	°C	139.2	53.76	-39.79	120.5	0-1200
(isopropilbenceno)										
Dióxido de azufre	SO_2	64.07	g	1	°C	38.91	3.904	-3.104	8.606	0-1500
Dióxido de carbono	CO_2	44.01	g	1	°C	36.11	4.233	-2.887	7.464	0-1500
Dióxido de nitrógeno	NO_2	46.01	g	1	°C	36.07	3.97	-2.88	7.87	0-1200
Etano	C_2H_6	30.07	g	1	°C	49.37	13.92	-5.816	7.280	0-1200
Etileno	C_2H_4	28.05	g	1	°C	+40.75	11.47	-6.891	17.66	0-1200
Formaldehído	CH_2O	30.03	g	1	°C	34.28	4.268	0.0000	-8.694	0-1200
Helio	He	4.00	g	1	°C	20.8				0-1200
<i>n</i> -Hexano	C_6H_{14}	86.17	1	1	°C	216.3				20-100

(continúa)

Hidrógeno	H ₂	2.016	g	1	°C	137.44	40.85	-23.92	57.66	0-1200
Hidróxido de calcio	Ca(OH) ₂	74.10	g	1	°C	28.84	0.00765	0.3288	-0.8698	0-1500
Isobutano	C ₄ H ₁₀	58.12	g	1	K	89.5				276-373
Isobuteno	C ₄ H ₈	56.10	g	1	°C	89.46	30.13	-18.91	49.87	0-1200
Metano	CH ₄	16.04	g	1	°C	82.88	25.64	-17.27	50.50	0-1200
			g	1	°C	34.31	5.469	0.3661	-11.00	0-1200
			g	1	K	19.87	5.021	1.268	-11.00	273-1500
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	98.18	g	1	°C	121.3	56.53	-37.72	100.8	0-1200
Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84.16	g	1	°C	98.83	45.857	-30.44	83.81	0-1200
Monóxido de carbono	CO	28.01	g	1	°C	28.95	0.4110	0.3548	-2.220	0-1500
Nitrógeno	N ₂	28.02	g	1	°C	29.00	0.2199	0.5723	-2.871	0-1500
Óxido de calcio	CaO	56.08	c	2	K	41.84	2.03	-4.52×10^{10}		273-1173
Óxido de magnesio	MgO	40.32	c	2	K	45.44	0.5008	-8.732×10^{10}		273-2073
Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	159.70	c	2	K	103.4	6.711	-17.72×10^{10}	-	273-1097
Óxido nítrico	NO	30.01	g	1	°C	29.50	0.8188	-0.2925	0.3652	0-3500
Óxido nitroso	N ₂ O	44.02	g	1	°C	37.66	4.151	-2.694	10.57	0-1200
Oxígeno	O ₂	32.00	g	1	°C	29.10	1.158	-0.6076	1.311	0-1500
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72.15	l	1	°C	155.4	43.68			0-36
			g	1	°C	114.8	34.09	-18.99	42.26	0-1200
Propano	C ₃ H ₈	44.09	g	1	°C	68.032	22.59	-13.11	31.71	0-1200
Propileno	C ₃ H ₆	42.08	g	1	°C	59.580	17.71	-10.17	24.60	0-1200
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	153.84	l	1	K	93.39	12.98			273-343
Tetróxido de nitrógeno	N ₂ O ₄	92.02	g	1	°C	75.7	12.5	-11.3		0-300
Tolueno	C ₇ H ₈	92.13	l	1	°C	148.8	32.4			0-110
			g	1	°C	94.18	38.00	-27.86	80.33	0-1200
Trióxido de azufre	SO ₃	80.07	g	1	°C	48.50	9.188	-8.540	32.40	0-1000
Sulfato de amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.15	c	1	K	215.9				275-328
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34.08	g	1	°C	33.51	1.547	0.3012	-3.292	0-1500

^a Adaptado en parte de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3a. edición, © 1974, tabla E.1. Adaptado con autorización de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.

Tabla B.3 Presión de vapor del agua^a

		$p_v(\text{mm Hg})$ contra $T(^{\circ}\text{C})$									
		<i>Ejemplo: La presión de vapor del agua líquida a 4.3°C es 6.230 mm Hg</i>									
	$T(^{\circ}\text{C})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
↓ Hielo	-14	1.361	1.348	1.336	1.324	1.312	1.300	1.288	1.276	1.264	1.253
	-13	1.490	1.477	1.464	1.450	1.437	1.424	1.411	1.399	1.386	1.373
	-12	1.632	1.617	1.602	1.588	1.574	1.559	1.546	1.532	1.518	1.504
	-11	1.785	1.769	1.753	1.737	1.722	1.707	1.691	1.676	1.661	1.646
	-10	1.950	1.934	1.916	1.899	1.883	1.866	1.849	1.833	1.817	1.800
	-9	2.131	2.122	2.093	2.075	2.057	2.039	2.021	2.003	1.985	1.968
	-8	2.326	2.306	2.285	2.266	2.246	2.226	2.207	2.187	2.168	2.149
	-7	2.537	2.515	2.493	2.472	2.450	2.429	2.408	2.387	2.367	2.346
	-6	2.765	2.742	2.718	2.695	2.672	2.649	2.626	2.603	2.581	2.559
	-5	3.013	2.987	2.962	2.937	2.912	2.887	2.862	2.838	2.813	2.790
	-4	3.280	3.252	3.225	3.198	3.171	3.144	3.117	3.091	3.065	3.039
	-3	3.568	3.539	3.509	3.480	3.451	3.422	3.393	3.364	3.336	3.308
	-2	3.880	3.848	3.816	3.785	3.753	3.722	3.691	3.660	3.630	3.599
	-1	4.217	4.182	4.147	4.113	4.079	4.045	4.012	3.979	3.946	3.913
	-0	4.579	4.542	4.504	4.467	4.431	4.395	4.359	4.323	4.287	4.252
↓ Agua líquida	0	4.579	4.613	4.647	4.681	4.715	4.750	4.785	4.820	4.855	4.890
	1	4.926	4.962	4.998	5.034	5.070	5.107	5.144	5.181	5.219	5.256
	2	5.294	5.332	5.370	5.408	5.447	5.486	5.525	5.565	5.605	5.645
	3	5.685	5.725	5.766	5.807	5.848	5.889	5.931	5.973	6.015	6.058
	4	6.101	6.144	6.187	6.230	6.274	6.318	6.363	6.408	6.453	6.498
	5	6.543	6.589	6.635	6.681	6.728	6.775	6.822	6.869	6.917	6.965
	6	7.013	7.062	7.111	7.160	7.209	7.259	7.309	7.360	7.411	7.462
	7	7.513	7.565	7.617	7.669	7.722	7.775	7.828	7.882	7.936	7.990
	8	8.045	8.100	8.155	8.211	8.267	8.323	8.380	8.437	8.494	8.551
	9	8.609	8.668	8.727	8.786	8.845	8.905	8.965	9.025	9.086	9.147
	10	9.209	9.271	9.333	9.395	9.458	9.521	9.585	9.649	9.714	9.779
	11	9.844	9.910	9.976	10.042	10.109	10.176	10.244	10.312	10.380	10.449
	12	10.518	10.588	10.658	10.728	10.799	10.870	10.941	11.013	11.085	11.158
	13	11.231	11.305	11.379	11.453	11.528	11.604	11.680	11.756	11.833	11.910
	14	11.987	12.065	12.144	12.223	12.302	12.382	12.462	12.543	12.624	12.706
	15	12.788	12.870	12.953	13.037	13.121	13.205	13.290	13.375	13.461	13.547
	16	13.634	13.721	13.809	13.898	13.987	14.076	14.166	14.256	14.347	14.438
	17	14.530	14.622	14.715	14.809	14.903	14.997	15.092	15.188	15.284	15.380
	18	15.477	15.575	15.673	15.772	15.871	15.971	16.071	16.171	16.272	16.374
	19	16.477	16.581	16.685	16.789	16.894	16.999	17.105	17.212	17.319	17.427
	20	17.535	17.644	17.753	17.863	17.974	18.085	18.197	18.309	18.422	18.536
	21	18.650	18.765	18.880	18.996	19.113	19.231	19.349	19.468	19.587	19.707
	22	19.827	19.948	20.070	20.193	20.316	20.440	20.565	20.690	20.815	20.941
	23	21.068	21.196	21.324	21.453	21.583	21.714	21.845	21.977	22.110	22.243
	24	22.377	22.512	22.648	22.785	22.922	23.060	23.198	23.337	23.476	23.616

^a De R. H. Perry y C. H. Chilton, eds., *Chemical Engineers' Handbook*, 5a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, tablas 3-3 y 3-5. Reimpresión con autorización de McGraw-Hill Book Co.

(continúa)

Tabla B.3 (Continuación)

$T(^{\circ}\text{C})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
25	23.756	23.897	24.039	24.182	24.326	24.471	24.617	24.764	24.912	25.060
26	25.209	25.359	25.509	25.660	25.812	25.964	26.117	26.271	26.426	26.582
27	26.739	26.897	27.055	27.214	27.374	27.535	27.696	27.858	28.021	28.185
28	28.349	28.514	28.680	28.847	29.015	29.184	29.354	29.525	29.697	29.870
29	30.043	30.217	30.392	30.568	30.745	30.923	31.102	31.281	31.461	31.642
30	31.824	32.007	32.191	32.376	32.561	32.747	32.934	33.122	33.312	33.503
31	33.695	33.888	34.082	34.276	34.471	34.667	34.864	35.062	35.261	35.462
32	35.663	35.865	36.068	36.272	36.477	36.683	36.891	37.099	37.308	37.518
33	37.729	37.942	38.155	38.369	38.584	38.801	38.018	39.237	39.457	39.677
34	39.898	40.121	40.344	40.569	40.796	41.023	41.251	41.480	41.710	41.942
35	42.175	42.409	42.644	42.880	43.117	43.355	43.595	43.836	44.078	44.320
36	44.563	44.808	45.054	45.301	45.549	45.799	46.050	46.302	46.556	46.811
37	47.067	47.324	47.582	47.841	48.102	48.364	48.627	48.891	49.157	49.424
38	49.692	49.961	50.231	50.502	50.774	51.048	51.323	51.600	51.879	52.160
39	52.442	52.725	53.009	53.294	53.580	53.867	54.156	54.446	54.737	55.030
40	55.324	55.61	55.91	56.21	56.51	56.81	57.11	57.41	57.72	58.03
41	58.34	58.65	58.96	59.27	59.58	59.90	60.22	60.54	60.86	61.18
42	61.50	61.82	62.14	62.47	62.80	63.13	63.46	63.79	64.12	64.46
43	64.80	65.14	65.48	65.82	66.16	66.51	66.86	67.21	67.56	67.91
44	68.26	68.61	68.97	69.33	69.69	70.05	70.41	70.77	71.14	71.51
45	71.88	72.25	72.62	72.99	73.36	73.74	74.12	74.50	74.88	75.26
46	75.65	76.04	76.43	76.82	77.21	77.60	78.00	78.40	78.80	79.20
47	79.60	80.00	80.41	80.82	81.23	81.64	82.05	82.46	82.87	83.29
48	83.71	84.13	84.56	84.99	85.42	85.85	86.28	86.71	87.14	87.58
49	88.02	88.46	88.90	89.34	89.79	90.24	90.69	91.14	91.59	92.05
$T(^{\circ}\text{C})$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	92.51	97.20	102.09	107.20	112.51	118.04	123.80	129.82	136.08	142.60
60	149.38	156.43	163.77	171.38	179.31	187.54	196.09	204.96	214.17	223.73
70	233.7	243.9	254.6	265.7	277.2	289.1	301.4	314.1	327.3	341.0
80	355.1	369.7	384.9	400.6	416.8	433.6	450.9	468.7	487.1	506.1
$T(^{\circ}\text{C})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
90	525.76	527.76	529.77	531.78	533.80	535.82	537.86	539.90	541.95	544.00
91	546.05	548.11	550.18	552.26	554.35	556.44	558.53	560.64	562.75	564.87
92	566.99	569.12	571.26	573.40	575.55	577.71	579.87	582.04	584.22	586.41
93	588.60	590.80	593.00	595.21	597.43	599.66	601.89	604.13	606.38	608.64
94	610.90	613.17	615.44	617.72	620.01	622.31	624.61	626.92	629.24	631.57
95	633.90	636.24	638.59	640.94	643.30	645.67	648.05	650.43	652.82	655.22
96	657.62	660.03	662.45	664.88	667.31	669.75	672.20	674.66	677.12	679.69
97	682.07	684.55	687.04	689.54	692.05	694.57	697.10	699.63	702.17	704.71
98	707.27	709.83	712.40	714.98	717.56	720.15	722.75	725.36	727.98	730.61
99	733.24	735.88	738.53	741.18	743.85	746.52	749.20	751.89	754.58	757.29
100	760.00	762.72	765.45	768.19	770.93	773.68	776.44	779.22	782.00	784.78
101	787.57	790.37	793.18	796.00	798.82	801.66	804.50	807.35	810.21	813.08

Tabla B.4 Constantes de la ecuación de Antoine^a

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad p^* \text{ en mm Hg, } T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

Ejemplo: La presión de vapor del acetaldehído a 25°C se determina como sigue:

$$\log_{10} p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^*(25^\circ\text{C}) = 8.00552 - \frac{1600.017}{25 + 291.809} = 2.9551$$

$$\Rightarrow p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^*(25^\circ\text{C}) = 102.9551 = 902 \text{ mm Hg}$$

Compuesto	Fórmula	Rango (°C)	A	B	C
Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	-0.2 a 34.4	8.00552	1600.017	291.809
Acetato de etilo	C ₄ H ₈ O ₂	15.6 a 75.8	7.10179	1244.951	217.881
Acetato de etilo*	C ₄ H ₈ O ₂	-20 a 150	7.09808	1238.710	217.0
Acetato de metilo	C ₃ H ₆ O ₂	1.8 a 55.8	7.06524	1157.630	219.726
Acetato de vinilo	C ₄ H ₆ O ₂	21.8 a 72.0	7.21010	1296.130	226.655
Acetona	C ₃ H ₆ O	-12.9 a 55.3	7.11714	1210.595	229.664
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	29.8 a 126.5	7.38782	1533.313	222.309
Ácido acético*	C ₂ H ₄ O ₂	0 a 36	7.18807	1416.7	225
Ácido acrílico	C ₃ H ₄ O ₂	20.0 a 70.0	5.65204	648.629	154.683
Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	20.0 a 150.0	8.71019	2433.014	255.189
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	37.4 a 100.7	7.58178	1699.173	260.714
Ácido propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	72.4 a 128.3	7.71423	1733.418	217.724
Agua*	H ₂ O	0 a 60	8.10765	1750.286	235.000
Agua*	H ₂ O	60 a 150	7.96681	1668.210	228.000
Amoniaco*	NH ₃	-83 a 60	7.55466	1002.711	247.885
Anhídrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	62.8 a 139.4	7.14948	1444.718	199.817
Anilina	C ₆ H ₇ N	102.6 a 185.2	7.32010	1731.515	206.049
Benceno	C ₆ H ₆	14.5 a 80.9	6.89272	1203.531	219.888
Bromuro de metilo	CH ₃ Br	-70.0 a 3.6	7.09084	1046.066	244.914
<i>i</i> -Butano	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-85.1 a -11.6	6.78866	899.617	241.942
<i>n</i> -Butano	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-78.0 a -0.3	6.82485	943.453	239.711
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	89.2 a 125.7	7.36366	1305.198	173.427
2-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	72.4 a 107.1	7.20131	1157.000	168.279
1-Buteno	C ₄ H ₈	-77.5 a -3.7	6.53101	810.261	228.066
Cianuro de hidrógeno	HCN	-16.4 a 46.2	7.52823	1329.49	260.418
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	19.9 a 81.6	6.84941	1206.001	223.148
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	93.7 a 160.7	6.25530	912.866	109.126
Clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl	62.0 a 131.7	6.97808	1431.053	217.550
Clorobenceno*	C ₆ H ₅ Cl	0 a 42	7.10690	1500.0	224.0
Clorobenceno*	C ₆ H ₅ Cl	42 a 230	6.94504	1413.12	216.0
Cloroformo	CHCl ₃	-10.4 a 60.3	6.95465	1170.966	226.232
Cloroformo*	CHCl ₃	-30 a 150	6.90328	1163.03	227.4
Cloruro de etilo	C ₂ H ₅ Cl	-55.9 a 12.5	6.98647	1030.007	238.612
Cloruro de metilo	CH ₃ Cl	-75.0 a 5.0	7.09349	948.582	249.336
<i>n</i> -Decano	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	94.5 a 175.1	6.95707	1503.568	194.738
1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	86.8 a 171.6	6.95433	1497.527	197.056
1,1-Dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂	-38.8 a 17.6	6.97702	1174.022	229.060
1,2-Dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl	-30.8 a 99.4	7.02530	1271.254	222.927
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	-40.0 a 40	7.40916	1325.938	252.616
Dietilcetona	C ₅ H ₁₀ O	56.5 a 111.3	7.02529	1310.281	214.192
Dietilenglicol	C ₄ H ₁₀ O ₂	130.0 a 243.0	7.63666	1939.359	162.714
Dimetilamina	C ₂ H ₇ N	-71.8 a 6.9	7.08212	960.242	221.667
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	30.0 a 90.0	6.92796	1400.869	196.434

(continúa)

Tabla B.4 (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Rango (°C)	A	B	C
1,4-Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	20.0 a 105.0	7.43155	1554.679	240.337
Disulfuro de carbono	CS ₂	3.6 a 79.9	6.94279	1169.110	241.593
Estireno	C ₈ H ₈	29.9 a 144.8	7.06623	1507.434	214.985
Etanol	C ₂ H ₆ O	19.6 a 93.4	8.11220	1592.864	226.184
Etanolamina	C ₂ H ₇ NO	65.4 a 170.9	7.45680	1577.670	173.368
Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	-60.8 a 19.9	6.92032	1064.066	228.799
Éter dimetilico	C ₂ H ₆ O	-78.2 a -24.9	6.97603	889.264	241.957
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	56.5 a 137.1	6.95650	1423.543	213.091
1,2-Etilendiamina	C ₂ H ₈ N	26.5 a 117.4	7.16871	1336.235	194.366
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	50.0 a 200.0	8.09083	2088.936	203.454
Fenol	C ₆ H ₆ O	107.2 a 181.8	7.13301	1516.790	174.954
Formaldehído	HCHO	-109.4 a -22.3	7.19578	970.595	244.124
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	183.3 a 260.4	6.16501	1036.056	28.097
<i>i</i> -Heptano	<i>i</i> -C ₇ H ₁₆	18.5 a 90.9	6.87689	1238.122	219.783
<i>n</i> -Heptano	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	25.9 a 99.3	6.90253	1267.828	216.823
1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	21.6 a 94.5	6.91381	1265.120	220.051
<i>i</i> -Hexano	<i>i</i> -C ₆ H ₁₄	12.8 a 61.1	6.86839	1151.401	228.477
<i>n</i> -Hexano	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	13.0 a 69.5	6.88555	1175.817	224.867
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	15.9 a 64.3	6.86880	1154.646	226.046
Metacrilato de metilo	C ₅ H ₈ O ₂	39.2 a 89.2	8.40919	2050.467	274.369
Metanol	CH ₃ OH	14.9 a 83.7	8.08097	1582.271	239.726
Metanol*	CH ₃ OH	-20 a 140	7.87863	1473.11	230.0
Metilamina	CH ₅ N	-83.1 a -6.2	7.33690	1011.532	233.286
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	25.6 a 101.8	6.82827	1273.673	221.723
Metiletilcetona	C ₄ H ₈ O	42.8 a 88.4	7.06356	1261.339	221.969
Metilisobutilcetona	C ₆ H ₁₂ O	21.7 a 116.2	6.67272	1168.408	191.944
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	80.3 a 179.5	7.03358	1756.328	204.842
Nitrobenceno	C ₆ H ₅ NO ₂	134.1 a 210.6	7.11562	1746.586	201.783
Nitrometano	CH ₃ NO ₂	55.7 a 136.4	7.28166	1446.937	227.600
<i>n</i> -Nonano	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	70.3 a 151.8	6.93764	1430.459	201.808
1-Noneno	C ₉ H ₁₈	66.6 a 147.9	6.95777	1437.862	205.814
<i>i</i> -Octano	<i>i</i> -C ₈ H ₁₈	41.7 a 118.5	6.88814	1319.529	211.625
<i>n</i> -Octano	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	52.9 a 126.6	6.91874	1351.756	209.100
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	44.9 a 122.2	6.93637	1355.779	213.022
Óxido de etileno	C ₂ H ₄ O	0.3 a 31.8	8.69016	2005.779	334.765
Óxido de propileno	C ₃ H ₆ O	-24.2 a 34.8	7.01443	1086.369	228.594
<i>i</i> -Pentano	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	16.3 a 28.6	6.73457	992.019	229.564
<i>n</i> -Pentano	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	13.3 a 36.8	6.84471	1060.793	231.541
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	74.7 a 156.0	7.18246	1287.625	161.330
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	12.8 a 30.7	6.84268	1043.206	233.344
Piridina	C ₅ H ₅ N	67.3 a 152.9	7.04115	1373.799	214.979
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60.2 a 104.6	7.74416	1437.686	198.463
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	52.3 a 89.3	7.74021	1359.517	197.527
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	14.1 a 76.0	6.87926	1212.021	226.409
Tolueno	C ₇ H ₈	35.3 a 111.5	6.95805	1346.773	219.693
1,1,1-Tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	-5.4 a 16.9	8.64344	2136.621	302.769
1,1,2-Tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	50.0 a 113.7	6.95185	1314.410	209.197
Tricloroetileno	C ₂ HCl ₃	17.8 a 86.5	6.51827	1018.603	192.731
<i>m</i> -Xileno	<i>m</i> -C ₈ H ₁₀	59.2 a 140.0	7.00646	1460.183	214.827
<i>o</i> -Xileno	<i>o</i> -C ₈ H ₁₀	63.5 a 145.4	7.00154	1476.393	213.872
<i>p</i> -Xileno	<i>p</i> -C ₈ H ₁₀	58.3 a 139.3	6.98820	1451.792	215.111

^a Adaptada de T. Boublik, V. Fried, y E. Hala, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam. Las constantes con asterisco (*) se tomaron de *Lange's Handbook of Chemistry*, 9a. edición, Handbook Publishers, Inc., Sandusky, OH.

Tabla B.5 Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas^a

$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{bar})$	$\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg})$		$\hat{U}(\text{kJ/kg})$		$\hat{H}(\text{kJ/kg})$		
		Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
0.01	0.00611	0.001000	206.2	cero	2375.6	+0.0	2501.6	2501.6
2	0.00705	0.001000	179.9	8.4	2378.3	8.4	2496.8	2505.2
4	0.00813	0.001000	157.3	16.8	2381.1	16.8	2492.1	2508.9
6	0.00935	0.001000	137.8	25.2	2383.8	25.2	2487.4	2512.6
8	0.01072	0.001000	121.0	33.6	2386.6	33.6	2482.6	2516.2
10	0.01227	0.001000	106.4	42.0	2389.3	42.0	2477.9	2519.9
12	0.01401	0.001000	93.8	50.4	2392.1	50.4	2473.2	2523.6
14	0.01597	0.001001	82.9	58.8	2394.8	58.8	2468.5	2527.2
16	0.01817	0.001001	73.4	67.1	2397.6	67.1	2463.8	2530.9
18	0.02062	0.001001	65.1	75.5	2400.3	75.5	2459.0	2534.5
20	0.0234	0.001002	57.8	83.9	2403.0	83.9	2454.3	2538.2
22	0.0264	0.001002	51.5	92.2	2405.8	92.2	2449.6	2541.8
24	0.0298	0.001003	45.9	100.6	2408.5	100.6	2444.9	2545.5
25	0.0317	0.001003	43.4	104.8	2409.9	104.8	2442.5	2547.3
26	0.0336	0.001003	41.0	108.9	2411.2	108.9	2440.2	2549.1
28	0.0378	0.001004	36.7	117.3	2414.0	117.3	2435.4	2552.7
30	0.0424	0.001004	32.9	125.7	2416.7	125.7	2430.7	2556.4
32	0.0475	0.001005	29.6	134.0	2419.4	134.0	2425.9	2560.0
34	0.0532	0.001006	26.6	142.4	2422.1	142.4	2421.2	2563.6
36	0.0594	0.001006	24.0	150.7	2424.8	150.7	2416.4	2567.2
38	0.0662	0.001007	21.6	159.1	2427.5	159.1	2411.7	2570.8
40	0.0738	0.001008	19.55	167.4	2430.2	167.5	2406.9	2574.4
42	0.0820	0.001009	17.69	175.8	2432.9	175.8	2402.1	2577.9
44	0.0910	0.001009	16.04	184.2	2435.6	184.2	2397.3	2581.5
46	0.1009	0.001010	14.56	192.5	2438.3	192.5	2392.5	2585.1
48	0.1116	0.001011	13.23	200.9	2440.9	200.9	2387.7	2588.6
50	0.1234	0.001012	12.05	209.2	2443.6	209.3	2382.9	2592.2
52	0.1361	0.001013	10.98	217.7	2446	217.7	2377	2595
54	0.1500	0.001014	10.02	226.0	2449	226.0	2373	2599
56	0.1651	0.001015	9.158	234.4	2451	234.4	2368	2602
58	0.1815	0.001016	8.380	242.8	2454	242.8	2363	2606
60	0.1992	0.001017	7.678	251.1	2456	251.1	2358	2609
62	0.2184	0.001018	7.043	259.5	2459	259.5	2353	2613
64	0.2391	0.001019	6.468	267.9	2461	267.9	2348	2616
66	0.2615	0.001020	5.947	276.2	2464	276.2	2343	2619
68	0.2856	0.001022	5.475	284.6	2467	284.6	2338	2623

^aTomada de R. W. Haywood, *Thermodynamic Tables in SI (Metric) Units*, Cambridge University Press, Londres. \hat{V} = volumen específico, \hat{U} = energía interna específica, y \hat{H} = entalpía específica.

Nota: $\text{kJ/kg} \times 0.4303 = \text{Btu/lb}_m$.

(continúa)

Tabla B.5 (Continuación.)

$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{bar})$	$\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg})$		$\hat{U}(\text{kJ/kg})$		$\hat{H}(\text{kJ/kg})$		
		Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
70	0.3117	0.001023	5.045	293.0	2469	293.0	2333	2626
72	0.3396	0.001024	4.655	301.4	2472	301.4	2329	2630
74	0.3696	0.001025	4.299	309.8	2474	309.8	2323	2633
76	0.4019	0.001026	3.975	318.2	2476	318.2	2318	2636
78	0.4365	0.001028	3.679	326.4	2479	326.4	2313	2639
80	0.4736	0.001029	3.408	334.8	2482	334.9	2308	2643
82	0.5133	0.001030	3.161	343.2	2484	343.3	2303	2646
84	0.5558	0.001032	2.934	351.6	2487	351.7	2298	2650
86	0.6011	0.001033	2.727	360.0	2489	360.1	2293	2653
88	0.6495	0.001034	2.536	368.4	2491	368.5	2288	2656
90	0.7011	0.001036	2.361	376.9	2493	377.0	2282	2659
92	0.7560	0.001037	2.200	385.3	2496	385.4	2277	2662
94	0.8145	0.001039	2.052	393.7	2499	393.8	2272	2666
96	0.8767	0.001040	1.915	402.1	2501	402.2	2267	2669
98	0.9429	0.001042	1.789	410.6	2504	410.7	2262	2673
100	1.0131	0.001044	1.673	419.0	2507	419.1	2257	2676
102	1.0876	0.001045	1.566	427.1	2509	427.5	2251	2679

Tabla B.6 Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones^a

P(bar)	T(°C)	$\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg})$		$\hat{U}(\text{kJ/kg})$		$\hat{H}(\text{kJ/kg})$	
		Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación Vapor
0.00611	0.01	0.001000	206.2	cero	2375.6	+0.0	2501.6
0.008	3.8	0.001000	159.7	15.8	2380.7	15.8	2508.5
0.010	7.0	0.001000	129.2	29.3	2385.2	29.3	2514.4
0.012	9.7	0.001000	108.7	40.6	2388.9	40.6	2519.3
0.014	12.0	0.001000	93.9	50.3	2392.0	50.3	2523.5
0.016	14.0	0.001001	82.8	58.9	2394.8	58.9	2527.3
0.018	15.9	0.001001	74.0	66.5	2397.4	66.5	2530.6
0.020	17.5	0.001001	67.0	73.5	2399.6	73.5	2533.6
0.022	19.0	0.001002	61.2	79.8	2401.7	79.8	2536.4
0.024	20.4	0.001002	56.4	85.7	2403.6	85.7	2539.0
0.026	21.7	0.001002	52.3	91.1	2405.4	91.1	2541.3
0.028	23.0	0.001002	48.7	96.2	2407.1	96.2	2543.6
0.030	24.1	0.001003	45.7	101.0	2408.6	101.0	2545.6
0.035	26.7	0.001003	39.5	111.8	2412.2	111.8	2550.4
0.040	29.0	0.001004	34.8	121.4	2415.3	121.4	2554.5
0.045	31.0	0.001005	31.1	130.0	2418.1	130.0	2558.2
0.050	32.9	0.001005	28.2	137.8	2420.6	137.8	2561.6
0.060	36.2	0.001006	23.74	151.5	2425.1	151.5	2567.5
0.070	39.0	0.001007	20.53	163.4	2428.9	163.4	2572.6
0.080	41.5	0.001008	18.10	173.9	2432.3	173.9	2577.1
0.090	43.8	0.001009	16.20	183.3	2435.3	183.3	2581.1
0.10	45.8	0.001010	14.67	191.8	2438.0	191.8	2584.8
0.11	47.7	0.001011	13.42	199.7	2440.5	199.7	2588.1
0.12	49.4	0.001012	12.36	206.9	2442.8	206.9	2591.2
0.13	51.1	0.001013	11.47	213.7	2445.0	213.7	2594.0
0.14	52.6	0.001013	10.69	220.0	2447.0	220.0	2596.7

0.15	54.0	0.001014	10.02	226.0	2448.9	226.0	2373.2	2599.2
0.16	55.3	0.001015	9.43	231.6	2450.6	231.6	2370.0	2601.6
0.17	56.6	0.001015	8.91	236.9	2452.3	236.9	2366.9	2603.8
0.18	57.8	0.001016	8.45	242.0	2453.9	242.0	2363.9	2605.9
0.19	59.0	0.001017	8.03	246.8	2455.4	246.8	2361.1	2607.9
0.20	60.1	0.001017	7.65	251.5	2456.9	251.5	2358.4	2609.9
0.22	62.2	0.001018	7.00	260.1	2459.6	260.1	2353.3	2613.5
0.24	64.1	0.001019	6.45	268.2	2462.1	268.2	2348.6	2616.8
0.26	65.9	0.001020	5.98	275.6	2464.4	275.7	2344.2	2619.9
0.28	67.5	0.001021	5.58	282.7	2466.5	282.7	2340.0	2622.7
0.30	69.1	0.001022	5.23	289.3	2468.6	289.3	2336.1	2625.4
0.35	72.7	0.001025	4.53	304.3	2473.1	304.3	2327.2	2631.5
0.40	75.9	0.001027	3.99	317.6	2477.1	317.7	2319.2	2636.9
0.45	78.7	0.001028	3.58	329.6	2480.7	329.6	2312.0	2641.7
0.50	81.3	0.001030	3.24	340.5	2484.0	340.6	2305.4	2646.0
0.55	83.7	0.001032	2.96	350.6	2486.9	350.6	2299.3	2649.9
0.60	86.0	0.001033	2.73	359.9	2489.7	359.9	2293.6	2653.6
0.65	88.0	0.001035	2.53	368.5	2492.2	368.6	2288.3	2656.9
0.70	90.0	0.001036	2.36	376.7	2494.5	376.8	2283.3	2660.1
0.75	91.8	0.001037	2.22	384.4	2496.7	384.5	2278.6	2663.0
0.80	93.5	0.001039	2.087	391.6	2498.8	391.7	2274.1	2665.8
0.85	95.2	0.001040	1.972	398.5	2500.8	398.6	2269.8	2668.4
0.90	96.7	0.001041	1.869	405.1	2502.6	405.2	2265.6	2670.9
0.95	98.2	0.001042	1.777	411.4	2504.4	411.5	2261.7	2673.2
1.00	99.6	0.001043	1.694	417.4	2506.1	417.5	2257.9	2675.4
1.01325	100.0	0.001044	1.673	419.0	2506.5	419.1	2256.9	2676.0
(1 atm)								

^a Tomado de R. W. Haywood, *Thermodynamic Tables in SI (Metric) Units*, Cambridge University Press, Londres. \hat{V} = volumen específico, \hat{U} = energía interna específica, \hat{H} = entalpía específica. Nota: $\text{kJ/kg} \times 0.4303 = \text{Btu/lb}_m$.

(continúa)

Tabla B.6 (Continuación)

P(bar)	T(°C)	$\dot{V}(\text{m}^3/\text{kg})$		$\dot{U}(\text{kJ/kg})$		$\dot{H}(\text{kJ/kg})$	
		Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Vapor
1.1	102.3	0.001046	1.549	428.7	2509.2	428.8	2679.6
1.2	104.8	0.001048	1.428	439.2	2512.1	439.4	2683.4
1.3	107.1	0.001049	1.325	449.1	2514.7	449.2	2687.0
1.4	109.3	0.001051	1.236	458.3	2517.2	458.4	2690.3
1.5	111.4	0.001053	1.159	467.0	2519.5	467.1	2693.4
1.6	113.3	0.001055	1.091	475.2	2521.7	475.4	2696.2
1.7	115.2	0.001056	1.031	483.0	2523.7	483.2	2699.0
1.8	116.9	0.001058	0.977	490.5	2525.6	490.7	2701.5
1.9	118.6	0.001059	0.929	497.6	2527.5	497.8	2704.0
2.0	120.2	0.001061	0.885	504.5	2529.2	504.7	2706.3
2.2	123.3	0.001064	0.810	517.4	2532.4	517.6	2710.6
2.4	126.1	0.001066	0.746	529.4	2535.4	529.6	2714.5
2.6	128.7	0.001069	0.693	540.6	2538.1	540.9	2718.2
2.8	131.2	0.001071	0.646	551.1	2540.6	551.4	2721.5
3.0	133.5	0.001074	0.606	561.1	2543.0	561.4	2724.7
3.2	135.8	0.001076	0.570	570.6	2545.2	570.9	2727.6
3.4	137.9	0.001078	0.538	579.6	2547.2	579.9	2730.3
3.6	139.9	0.001080	0.510	588.1	2549.2	588.5	2732.9
3.8	141.8	0.001082	0.485	596.4	2551.0	596.8	2735.3
4.0	143.6	0.001084	0.462	604.2	2552.7	604.7	2737.6
4.2	145.4	0.001086	0.442	611.8	2554.4	612.3	2739.8
4.4	147.1	0.001088	0.423	619.1	2555.9	619.6	2741.9
4.6	148.7	0.001089	0.405	626.2	2557.4	626.7	2743.9
4.8	150.3	0.001091	0.389	633.0	2558.8	633.5	2745.7
5.0	151.8	0.001093	0.375	639.6	2560.2	640.1	2747.5
5.5	155.5	0.001097	0.342	655.2	2563.3	655.8	2751.7
6.0	158.8	0.001101	0.315	669.8	2566.2	670.4	2755.5
6.5	162.0	0.001105	0.292	683.4	2568.7	684.1	2758.9
7.0	165.0	0.001108	0.273	696.3	2571.1	697.1	2762.0

7.5	167.8	0.001112	0.2554	708.5	2573.3	709.3	2055.5	2764.8
8.0	170.4	0.001115	0.2403	720.0	2575.5	720.9	2046.5	2767.5
8.5	172.9	0.001118	0.2268	731.1	2577.1	732.0	2037.9	2769.9
9.0	175.4	0.001121	0.2148	741.6	2578.8	742.6	2029.5	2772.1
9.5	177.7	0.001124	0.2040	751.8	2580.4	752.8	2021.4	2774.2
10.0	179.9	0.001127	0.1943	761.5	2581.9	762.6	2013.6	2776.2
10.5	182.0	0.001130	0.1855	770.8	2583.3	772.0	2005.9	2778.0
11.0	184.1	0.001133	0.1774	779.9	2584.5	781.1	1998.5	2779.7
11.5	186.0	0.001136	0.1700	788.6	2585.8	789.9	1991.3	2781.3
12.0	188.0	0.001139	0.1632	797.1	2586.9	798.4	1984.3	2782.7
12.5	189.8	0.001141	0.1569	805.3	2588.0	806.7	1977.4	2784.1
13.0	191.6	0.001144	0.1511	813.2	2589.0	814.7	1970.7	2785.4
14	195.0	0.001149	0.1407	828.5	2590.8	830.1	1957.7	2787.8
15	198.3	0.001154	0.1317	842.9	2592.4	844.7	1945.2	2789.9
16	201.4	0.001159	0.1237	856.7	2593.8	858.6	1933.2	2791.7
17	204.3	0.001163	0.1166	869.9	2595.1	871.8	1921.5	2793.4
18	207.1	0.001168	0.1103	882.5	2596.3	884.6	1910.3	2794.8
19	209.8	0.001172	0.1047	894.6	2597.3	896.8	1899.3	2796.1
20	212.4	0.001177	0.0995	906.2	2598.2	908.6	1888.6	2797.2
21	214.9	0.001181	0.0949	917.5	2598.9	920.0	1878.2	2798.2
22	217.2	0.001185	0.0907	928.3	2599.6	931.0	1868.1	2799.1
23	219.6	0.001189	0.0868	938.9	2600.2	941.6	1858.2	2799.8
24	221.8	0.001193	0.0832	949.1	2600.7	951.9	1848.5	2800.4
25	223.9	0.001197	0.0799	959.0	2601.2	962.0	1839.0	2800.9
26	226.0	0.001201	0.0769	968.6	2601.5	971.7	1829.6	2801.4
27	228.1	0.001205	0.0740	978.0	2601.8	981.2	1820.5	2801.7
28	230.0	0.001209	0.0714	987.1	2602.1	990.5	1811.5	2802.0
29	232.0	0.001213	0.0689	996.0	2602.3	999.5	1802.6	2802.2
30	233.8	0.001216	0.0666	1004.7	2602.4	1008.4	1793.9	2802.3
32	237.4	0.001224	0.0624	1021.5	2602.5	1025.4	1776.9	2802.3
34	240.9	0.001231	0.0587	1037.6	2602.5	1041.8	1760.3	2802.1
36	244.2	0.001238	0.0554	1053.1	2602.2	1057.6	1744.2	2801.7
38	247.3	0.001245	0.0524	1068.0	2601.9	1072.7	1728.4	2801.1

(continúa)

Tabla B.6 (Continuación)

P(bar)	T(°C)	$\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg})$		$\hat{U}(\text{kJ/kg})$		$\hat{H}(\text{kJ/kg})$	
		Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación Vapor
40	250.3	0.001252	0.0497	1082.4	2601.3	1087.4	1712.9
42	253.2	0.001259	0.0473	1096.3	2600.7	1101.6	1697.8
44	256.0	0.001266	0.0451	1109.8	2599.9	1115.4	1682.9
46	258.8	0.001272	0.0430	1122.9	2599.1	1128.8	1668.3
48	261.4	0.001279	0.0412	1135.6	2598.1	1141.8	1653.9
50	263.9	0.001286	0.0394	1148.0	2597.0	1154.5	1639.7
52	266.4	0.001292	0.0378	1160.1	2595.9	1166.8	1625.7
54	268.8	0.001299	0.0363	1171.9	2594.6	1178.9	1611.9
56	271.1	0.001306	0.0349	1183.5	2593.3	1190.8	1598.2
58	273.3	0.001312	0.0337	1194.7	2591.9	1202.3	1584.7
60	275.6	0.001319	0.0324	1205.8	2590.4	1213.7	1571.3
62	277.7	0.001325	0.0313	1216.6	2588.8	1224.8	1558.0
64	279.8	0.001332	0.0302	1227.2	2587.2	1235.7	1544.9
66	281.8	0.001338	0.0292	1237.6	2585.5	1246.5	1531.9
68	283.8	0.001345	0.0283	1247.9	2583.7	1257.0	1518.9
70	285.8	0.001351	0.0274	1258.0	2581.8	1267.4	1506.0
72	287.7	0.001358	0.0265	1267.9	2579.9	1277.6	1493.3
74	289.6	0.001364	0.0257	1277.6	2578.0	1287.7	1480.5
76	291.4	0.001371	0.0249	1287.2	2575.9	1297.6	1467.9
78	293.2	0.001378	0.0242	1296.7	2573.8	1307.4	1455.3
80	295.0	0.001384	0.0235	1306.0	2571.7	1317.1	1442.8
82	296.7	0.001391	0.0229	1315.2	2569.5	1326.6	1430.3
84	298.4	0.001398	0.0222	1324.3	2567.2	1336.1	1417.9
86	300.1	0.001404	0.0216	1333.3	2564.9	1345.4	1405.5
88	301.7	0.001411	0.0210	1342.2	2562.6	1354.6	1393.2
90	303.3	0.001418	0.02050	1351.0	2560.1	1363.7	1380.9
92	304.9	0.001425	0.01996	1359.7	2557.7	1372.8	1368.6
94	306.4	0.001432	0.01945	1368.2	2555.2	1381.7	1356.3

96	308.0	0.001439	0.01897	1376.7	2552.6	1390.6	1344.1	2734.7
98	309.5	0.001446	0.01849	1385.2	2550.0	1399.3	1331.9	2731.2
100	311.0	0.001453	0.01804	1393.5	2547.3	1408.0	1319.7	2727.7
105	314.6	0.001470	0.01698	1414.1	2540.4	1429.5	1289.2	2718.7
110	318.0	0.001489	0.01601	1434.2	2533.2	1450.6	1258.7	2709.3
115	321.4	0.001507	0.01511	1454.0	2525.7	1471.3	1228.2	2699.5
120	324.6	0.001527	0.01428	1473.4	2517.8	1491.8	1197.4	2689.2
125	327.8	0.001547	0.01351	1492.7	2509.4	1512.0	1166.4	2678.4
130	330.8	0.001567	0.01280	1511.6	2500.6	1532.0	1135.0	2667.0
135	333.8	0.001588	0.01213	1530.4	2491.3	1551.9	1103.1	2655.0
140	336.6	0.001611	0.01150	1549.1	2481.4	1571.6	1070.7	2642.4
145	339.4	0.001634	0.01090	1567.5	2471.0	1591.3	1037.7	2629.1
150	342.1	0.001658	0.01034	1586.1	2459.9	1611.0	1004.0	2615.0
155	344.8	0.001683	0.00981	1604.6	2448.2	1630.7	969.6	2600.3
160	347.3	0.001710	0.00931	1623.2	2436.0	1650.5	934.3	2584.9
165	349.8	0.001739	0.00883	1641.8	2423.1	1670.5	898.3	2568.8
170	352.3	0.001770	0.00837	1661.6	2409.3	1691.7	859.9	2551.6
175	354.6	0.001803	0.00793	1681.8	2394.6	1713.3	820.0	2533.3
180	357.0	0.001840	0.00750	1701.7	2378.9	1734.8	779.1	2513.9
185	359.2	0.001881	0.00708	1721.7	2362.1	1756.5	736.6	2493.1
190	361.4	0.001926	0.00668	1742.1	2343.8	1778.7	692.0	2470.6
195	363.6	0.001977	0.00628	1763.2	2323.6	1801.8	644.2	2446.0
200	365.7	0.00204	0.00588	1785.7	2300.8	1826.5	591.9	2418.4
205	367.8	0.00211	0.00546	1810.7	2274.4	1853.9	532.5	2386.4
210	369.8	0.00220	0.00502	1840.0	2242.1	1886.3	461.3	2347.6
215	371.8	0.00234	0.00451	1878.6	2198.1	1928.9	366.2	2295.2
220	373.7	0.00267	0.00373	1952	2114	2011	185	2196
221.2	374.15	0.00317	0.00317	2038	2038	2108	0	2108

(Punto crítico)

Tabla B.7 Propiedades del vapor sobrecalentado^a

$P(\text{bar})$ ($T_{\text{sat.}}^{\circ}\text{C}$)	Agua sat.	Vapor sat.	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) →							
			50	75	100	150	200	250	300	350
0.0 (—)	\hat{H} — \hat{U} — \hat{V} —	— — —	2595 2446 —	2642 2481 —	2689 2517 —	2784 2589 —	2880 2662 —	2978 2736 —	3077 2812 —	3177 2890 —
0.1 (45.8)	\hat{H} 191.8 \hat{U} 191.8 \hat{V} 0.00101	2584.8 2438.0 14.7	2593 2444 14.8	2640 2480 16.0	2688 2516 17.2	2783 2588 19.5	2880 2661 21.8	2977 2736 24.2	3077 2812 26.5	3177 2890 28.7
0.5 (81.3)	\hat{H} 340.6 \hat{U} 340.6 \hat{V} 0.00103	2646.0 2484.0 3.24	209.3 209.2 0.00101	313.9 313.9 0.00103	2683 2512 3.41	2780 2586 3.89	2878 2660 4.35	2979 2735 4.83	3076 2811 5.29	3177 2889 5.75
1.0 (99.6)	\hat{H} 417.5 \hat{U} 417.5 \hat{V} 0.00104	2675.4 2506.1 1.69	209.3 209.2 0.00101	314.0 313.9 0.00103	2676 2507 1.69	2776 2583 1.94	2875 2658 2.17	2975 2734 2.40	3074 2811 2.64	3176 2889 2.87
5.0 (151.8)	\hat{H} 640.1 \hat{U} 639.6 \hat{V} 0.00109	2747.5 2560.2 0.375	209.7 209.2 0.00101	314.3 313.8 0.00103	419.4 418.8 0.00104	632.2 631.6 0.00109	2855 2643 0.425	2961 2724 0.474	3065 2803 0.522	3168 2883 0.571
10 (179.9)	\hat{H} 762.6 \hat{U} 761.5 \hat{V} 0.00113	2776.2 2582 0.194	210.1 209.1 0.00101	314.7 313.7 0.00103	419.7 418.7 0.00104	632.5 631.4 0.00109	2827 2621 0.206	2943 2710 0.233	3052 2794 0.258	3159 2876 0.282
20 (212.4)	\hat{H} 908.6 \hat{U} 906.2 \hat{V} 0.00118	2797.2 2598.2 0.09950	211.0 209.0 0.00101	315.5 313.5 0.00102	420.5 418.4 0.00104	633.1 603.9 0.00109	852.6 850.2 0.00116	2902 2679 0.111	3025 2774 0.125	3139 2862 0.139
40 (250.3)	\hat{H} 1087.4 \hat{U} 1082.4 \hat{V} 0.00125	2800.3 2601.3 0.04975	212.7 208.6 0.00101	317.1 313.0 0.00102	422.0 417.8 0.00104	634.3 630.0 0.00109	853.4 848.8 0.00115	1085.8 1080.8 0.00125	2962 2727 0.0588	3095 2829 0.0665
60 (275.6)	\hat{H} 1213.7 \hat{U} 1205.8 \hat{V} 0.00132	2785.0 2590.4 0.0325	214.4 208.3 0.00101	318.7 312.6 0.00103	423.5 417.3 0.00104	635.6 629.1 0.00109	854.2 847.3 0.00115	1085.8 1078.3 0.00125	2885 2668 0.0361	3046 2792 0.0422
80 (295.0)	\hat{H} 1317.1 \hat{U} 1306.0 \hat{V} 0.00139	2759.9 2571.7 0.0235	216.1 208.1 0.00101	320.3 312.3 0.00102	425.0 416.7 0.00104	636.8 628.2 0.00109	855.1 845.9 0.00115	1085.8 1075.8 0.00124	2787 2593 0.0243	2990 2750 0.0299
100 (311.0)	\hat{H} 1408.0 \hat{U} 1393.5 \hat{V} 0.00145	2727.7 2547.3 0.0181	217.8 207.8 0.00101	322.9 311.7 0.00102	426.5 416.1 0.00104	638.1 627.3 0.00109	855.9 844.4 0.00115	1085.8 1073.4 0.00124	1343.4 1329.4 0.00140	2926 2702 0.0224
150 (342.1)	\hat{H} 1611.0 \hat{U} 1586.1 \hat{V} 0.00166	2615.0 2459.9 0.0103	222.1 207.0 0.00101	326.0 310.7 0.00102	430.3 414.7 0.00104	641.3 625.0 0.00108	858.1 841.0 0.00114	1086.2 1067.7 0.00123	1338.2 1317.6 0.00138	2695 2523 0.0115
200 (365.7)	\hat{H} 1826.5 \hat{U} 1785.7 \hat{V} 0.00204	2418.4 2300.8 0.005875	226.4 206.3 0.00100	330.0 309.7 0.00102	434.0 413.2 0.00103	644.5 622.9 0.00108	860.4 837.7 0.00114	1086.7 1062.2 0.00122	1334.3 1307.1 0.00136	1647.1 1613.7 0.00167
221.2(P_c) (374.15)(T_c)	\hat{H} 2108 \hat{U} 2037.8 \hat{V} 0.00317	2108 2037.8 0.00317	228.2 206.0 0.00100	331.7 309.2 0.00102	435.7 412.8 0.00103	645.8 622.0 0.00108	861.4 836.3 0.00114	1087.0 1060.0 0.00122	1332.8 1302.9 0.00135	1635.5 1600.3 0.00163
250 (—)	\hat{H} — \hat{U} — \hat{V} —	— — —	230.7 205.7 0.00100	334.0 308.7 0.00101	437.8 412.1 0.00103	647.7 620.8 0.00108	862.8 834.4 0.00113	1087.5 1057.0 0.00122	1331.1 1297.5 0.00135	1625.0 1585.0 0.00160
300 (—)	\hat{H} — \hat{U} — \hat{V} —	— — —	235.0 205.0 0.0009990	338.1 307.7 0.00101	441.6 410.8 0.00103	650.9 618.7 0.00107	865.2 831.3 0.00113	1088.4 1052.1 0.00121	1328.7 1288.7 0.00133	1609.9 1563.3 0.00155
500 (—)	\hat{H} — \hat{U} — \hat{V} —	— — —	251.9 202.4 0.0009911	354.2 304.0 0.00100	456.8 405.8 0.00102	664.1 611.0 0.00106	875.4 819.7 0.00111	1093.6 1034.3 0.00119	1323.7 1259.3 0.00129	1576.3 1504.1 0.00144
1000 (—)	\hat{H} — \hat{U} — \hat{V} —	— — —	293.9 196.5 0.0009737	394.3 295.7 0.0009852	495.1 395.1 0.00100	698.0 594.4 0.00104	903.5 795.3 0.00108	1113.0 999.0 0.00114	1328.7 1207.1 0.00122	1550.5 1419.0 0.00131

^a Adaptado de R. W. Haywood, *Thermodynamic Tables in SI (Metric) Units*, Cambridge University Press, Londres. El agua es un líquido en la región comprendida entre 50°C y 350°C. \hat{H} = entalpía específica (kJ/kg), \hat{U} = energía interna específica (kJ/kg), \hat{V} = volumen específico (m³/kg). Nota: kJ/kg \times 0.4303 = Btu/lb_m.

(continúa)

Tabla B.7 (Continuación)

$P(\text{bar})$ ($T_{\text{sat.}}^{\circ}\text{C}$)		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)→							
		400	450	500	550	600	650	700	750
0.0	\hat{H}	3280	3384	3497	3597	3706	3816	3929	4043
(—)	\hat{U}	2969	3050	3132	3217	3303	3390	3480	3591
	\hat{V}	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	\hat{H}	3280	3384	3489	3596	3706	3816	3929	4043
(45.8)	\hat{U}	2969	3050	3132	3217	3303	3390	3480	3571
	\hat{V}	21.1	33.3	35.7	38.0	40.3	42.6	44.8	47.2
0.5	\hat{H}	3279	3383	3489	3596	3705	3816	3929	4043
(81.3)	\hat{U}	2969	3049	3132	3216	3302	3390	3480	3571
	\hat{V}	6.21	6.67	7.14	7.58	8.06	8.55	9.01	9.43
1.0	\hat{H}	3278	3382	3488	3596	3705	3816	3928	4042
(99.6)	\hat{U}	2968	3049	3132	3216	3302	3390	3479	3570
	\hat{V}	3.11	3.33	3.57	3.80	4.03	4.26	4.48	4.72
5.0	\hat{H}	3272	3379	3484	3592	3702	3813	3926	4040
(151.8)	\hat{U}	2964	3045	3128	3213	3300	3388	3477	3569
	\hat{V}	0.617	0.664	0.711	0.758	0.804	0.850	0.897	0.943
10	\hat{H}	3264	3371	3478	3587	3697	3809	3923	4038
(179.9)	\hat{U}	2958	3041	3124	3210	3296	3385	3475	3567
	\hat{V}	0.307	0.330	0.353	0.377	0.402	0.424	0.448	0.472
20	\hat{H}	3249	3358	3467	3578	3689	3802	3916	4032
(212.4)	\hat{U}	2946	3031	3115	3202	3290	3379	3470	3562
	\hat{V}	0.151	0.163	0.175	0.188	0.200	0.211	0.223	0.235
40	\hat{H}	3216	3331	3445	3559	3673	3788	3904	4021
(250.3)	\hat{U}	2922	3011	3100	3188	3278	3368	3460	3554
	\hat{V}	0.0734	0.0799	0.0864	0.0926	0.0987	0.105	0.111	0.117
60	\hat{H}	3180	3303	3422	3539	3657	3774	3892	4011
(275.6)	\hat{U}	2896	2991	3083	3174	3265	3357	3451	3545
	\hat{V}	0.0474	0.0521	0.0566	0.0609	0.0652	0.0693	0.0735	0.0776
80	\hat{H}	3142	3274	3399	3520	3640	3759	3879	4000
(295.0)	\hat{U}	2867	2969	3065	3159	3252	3346	3441	3537
	\hat{V}	0.0344	0.0382	0.0417	0.0450	0.0483	0.0515	0.0547	0.0578
100	\hat{H}	3100	3244	3375	3500	3623	3745	3867	3989
(311.0)	\hat{U}	2836	2946	3047	3144	3240	3335	3431	3528
	\hat{V}	0.0264	0.0298	0.0328	0.0356	0.0383	0.0410	0.0435	0.0461
150	\hat{H}	2975	3160	3311	3448	3580	3708	3835	3962
(342.1)	\hat{U}	2744	2883	2999	3105	3207	3307	3407	3507
	\hat{V}	0.0157	0.0185	0.0208	0.0229	0.0249	0.0267	0.0286	0.0304
200	\hat{H}	2820	3064	3241	3394	3536	3671	3804	3935
(365.7)	\hat{U}	2622	2810	2946	3063	3172	3278	3382	3485
	\hat{V}	0.009950	0.0127	0.0148	0.0166	0.0182	0.0197	0.0211	0.0225
221.2(P_c) (374.15)(T_c)	\hat{H}	2733	3020	3210	3370	3516	3655	3790	3923
	\hat{U}	2553	2776	2922	3045	3157	3265	3371	3476
	\hat{V}	0.008157	0.0110	0.0130	0.0147	0.0162	0.0176	0.0190	0.0202
250	\hat{H}	2582	2954	3166	3337	3490	3633	3772	3908
(—)	\hat{U}	2432	2725	2888	3019	3137	3248	3356	3463
	\hat{V}	0.006013	0.009174	0.0111	0.0127	0.0141	0.0143	0.0166	0.0178
300	\hat{H}	2162	2826	3085	3277	3443	3595	3740	3880
(—)	\hat{U}	2077	2623	2825	2972	3100	3218	3330	3441
	\hat{V}	0.002830	0.006734	0.008680	0.0102	0.0114	0.0126	0.0136	0.0147
500	\hat{H}	1878	2293	2723	3021	3248	3439	3610	3771
(—)	\hat{U}	1791	2169	2529	2765	2946	3091	3224	3350
	\hat{V}	0.001726	0.002491	0.003882	0.005112	0.006112	0.007000	0.007722	0.008418
1000	\hat{H}	1798	2051	2316	2594	2857	3105	3324	3526
(—)	\hat{U}	1653	1888	2127	2369	2591	2795	2971	3131
	\hat{V}	0.001446	0.001628	0.001893	0.002246	0.002668	0.003106	0.003536	0.003953

Tabla B.8 Entalpías específicas de gases selectos: unidades SI

T	$\hat{H}(\text{kJ/mol})$						
	Estado de referencia: Gas, $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$						
	Aire	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	-0.72	-0.73	-0.73	-0.72	-0.73	-0.92	-0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23
500	14.37	15.03	14.24	13.83	14.38	21.34	17.01
600	17.55	18.41	17.39	16.81	17.57	26.53	20.91
700	20.80	21.86	20.59	19.81	20.82	31.88	24.92
800	24.10	25.35	23.86	22.85	24.13	37.36	29.05
900	27.46	28.89	27.19	25.93	27.49	42.94	33.32
1000	30.86	32.47	30.56	29.04	30.91	48.60	37.69
1100	34.31	36.07	33.99	32.19	34.37	54.33	42.18
1200	37.81	39.70	37.46	35.39	37.87	60.14	46.78
1300	41.34	43.38	40.97	38.62	41.40	65.98	51.47
1400	44.89	47.07	44.51	41.90	44.95	71.89	56.25
1500	48.45	50.77	48.06	45.22	48.51	77.84	61.09

Tabla B.9 Entalpías específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería

T	$\hat{H}(\text{Btu/lb-mol})$						
	Estado de referencia: Gas, $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{ref}} = 77^\circ\text{F}$						
	Aire	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
32	-312	-315	-312	-310	-312	-394	-361
77	0	0	0	0	0	0	0
100	160	162	160	159	160	206	185
200	858	875	857	848	859	1132	996
300	1563	1602	1558	1539	1564	2108	1818
400	2275	2342	2265	2231	2276	3129	2652
500	2993	3094	2976	2925	2994	4192	3499
600	3719	3858	3694	3621	3720	5293	4359
700	4451	4633	4418	4319	4454	6429	5233
800	5192	5418	5150	5021	5195	7599	6122
900	5940	6212	5889	5725	5945	8790	7025
1000	6695	7015	6635	6433	6702	10015	7944
1100	7459	7826	7399	7145	7467	11263	8880
1200	8230	8645	8151	7861	8239	12533	9831
1300	9010	9471	8922	8581	9021	13820	10799
1400	9797	10304	9699	9306	9809	15122	11783
1500	10590	11142	10485	10035	10606	16436	12783
1600	11392	11988	11278	10769	11409	17773	13798
1700	12200	12836	12080	11509	12220	19119	14831
1800	13016	13691	12888	12254	13036	20469	15877
1900	13837	14551	13702	13003	13858	21840	16941
2000	14663	15415	14524	13759	14688	23211	18019

Tabla B.10 Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp^a

Elemento	$C_{pu}[\text{J}/(\text{g-atom} \cdot ^\circ\text{C})]$	
	Sólidos	Líquidos
C	7.5	12
H	9.6	18
B	11	20
Si	16	24
O	17	25
F	21	29
P	23	31
S	26	31
Todos los demás	26	33

^a D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3a. edición, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 270.

Tabla B.11 Calores integrales de solución y mezcla a 25°C

$r(\text{mol H}_2\text{O/mol soluto})$	$(\Delta\hat{H}_s)_{\text{HCl(g)}}$ kJ/mol HCl	$(\Delta\hat{H}_s)_{\text{NaOH(s)}}$ kJ/mol NaOH	$(\Delta\hat{H}_m)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ kJ/mol H ₂ SO ₄
0.5	—	—	-15.73
1	-26.22	—	-28.07
1.5	—	—	-36.90
2	-48.82	—	-41.92
3	-56.85	-28.87	-48.99
4	-61.20	-34.43	-54.06
5	-64.05	-37.74	-58.03
10	-69.49	-42.51	-67.03
20	-71.78	-42.84	—
25	—	—	-72.30
30	-72.59	-42.72	—
40	-73.00	-42.59	—
50	-73.26	-42.51	-73.34
100	-73.85	-42.34	-73.97
200	-74.20	-42.26	—
500	-74.52	-42.38	-76.73
1 000	-74.68	-42.47	-78.57
2 000	-74.82	-42.55	—
5 000	-74.93	-42.68	-84.43
10 000	-74.99	-42.72	-87.07
50 000	-75.08	-42.80	—
100 000	-75.10	—	-93.64
500 000	—	—	-95.31
∞	-75.14	-42.89	-96.19

Tomado de J. C. Whitwell y R. K. Toner, *Conservation of Mass and Energy*, pp. 344-346. Copyright © 1969 by McGraw-Hill, Inc. Uso autorizado por McGraw-Hill.

RESPUESTAS A LAS AUTOEVALUACIONES

p. 9

- Una proporción de valores equivalentes de una cantidad expresados en unidades diferentes.
- $(60 \text{ s})/(1 \text{ min})$
- $(1 \text{ min}^2)/(3600 \text{ s}^2)$
- $(1 \text{ min}^3)/(10^6 \text{ cm}^3)$

p. 11

- (a) $(1000 \text{ mm})/(1 \text{ m})$; (b) $(10^{-9} \text{ s})/(1 \text{ ns})$;
(c) $(1 \text{ m}^2)/(10^4 \text{ cm}^2)$; (d) $(1 \text{ m}^3)/(35.3145 \text{ ft}^3)$;
(e) $(9.486 \times 10^{-4} \text{ Btu/s})/(1.341 \times 10^{-3} \text{ hp})$
- m/s; cm/s; ft/s

p. 13

- 2 N; $(2/32.174) \text{ lb}_f$
- No
- 1 kg; igual; menos.
- 2 lb_m ; igual; menos.

p. 15

- (a) 1.22×10^4 (3 c.s.); (b) 1.22000×10^4 (6 c.s.);
(c) 3.040×10^{-3} (4 c.s.)
- (a) 134,000 (3 c.s.); (b) 0.01340 (4 c.s.); (c) 4200 (3 c.s.)
- (a) 3 c.s.; (b) 2 c.s.; (c) 3 c.s., 11.2; (d) 2 c.s., 12
- (a) 1460; (b) 13.4; (c) 1.76×10^{-7}
- (a) 4.25–4.35; (b) 4.295–4.305;
(c) 2.7775×10^{-3} – 2.7785×10^{-3} ;
(d) 2450–2550; (e) 2499.5–2500.5

p. 18

- Descomposturas, paradas de rutina o sin planear, o instalación del equipo nuevo en la segunda semana. (Hay muchas otras posibilidades.)
- 35.5 o 35 lotes/semana.
- 40 lotes/semana. La segunda semana fue claramente anormal y no debe influir en la predicción.

p. 19

- $\bar{V} = 237.4 \text{ cm}^3/\text{s}$, rango = $21 \text{ cm}^3/\text{s}$, $s_V^2 = 66.3 \text{ cm}^6/\text{s}^2$,
 $s_V = 8.1 \text{ cm}^3/\text{s}$
- $\dot{V} = 237.4 \text{ cm}^3/\text{s} \pm 16.2 \text{ cm}^3/\text{s}$

p. 22

- Todos los términos aditivos tienen las mismas dimensiones. No. Sí.
- $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$

- Una combinación multiplicativa de factores sin unidades netas; st^2/r o r/st^2 .

- $a(\text{lb}_f)$; Q es adimensional.

p. 23

- Sustituir en la ecuación 2.7-1.
- Correcto; demasiado alto; demasiado bajo; demasiado bajo.

p. 27

- $y = a(x^2 - 2)$
- (b) Graficar $1/y$ contra $(x - 3)^2$; a = pendiente, b = intersección.
(c) Graficar y^3 contra x^2 ; a = pendiente, b = -intersección.
(d) Graficar $\sqrt{x}/\sin y$ contra x ; a = pendiente, b = intersección.
(e) Graficar $\ln y$ contra x : $b = \ln(y_2/y_1)/(x_2 - x_1)$,
 $\ln a = \ln y_1 - b_{x1}$, $a = e^{\ln a}$.
(f) Graficar $\ln y$ contra $\ln x$: $b = \ln(y_2/y_1)/\ln(x_2/x_1)$, $\ln a = \ln y_1 - b \ln x_1$, $a = e^{\ln a}$.

p. 29

- (a) $P = at + b$; (b) $P = ae^{bt}$;
(c) $P = at^b$; (d) $y^2 = 3 + a \exp(b/x^2)$;
(e) $1/F = a(t^2 - 4)^b$.
- (a) P contra t en papel semilogarítmico;
(b) P contra t en papel logarítmico;
(c) P^2 contra t^3 en papel semilogarítmico;
(d) $1/P$ (o P) contra $(t - 4)$ en papel logarítmico.

p. 45

- Adimensional.
- 0.50 g/cm^3 ; $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$; $31 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$; 1.5 g ; 36 cm^3
- Sí.
- No; quizá se usaron densidades de referencia distintas para cada uno.
- $\rho_{\text{H}_2\text{O(s)}} < \rho_{\text{H}_2\text{O(l)}}; \rho_{\text{NBA(s)}} > \rho_{\text{NBA(l)}}$
- Cuando T aumenta, el mercurio del termómetro se expande. Por tanto, a mayores temperaturas la misma masa ocupa un mayor volumen, indicando que la densidad del mercurio ($= m/V$) disminuye.

p. 47

- $10.0 \text{ cm}^3/\text{s}$
- 159.5 g/min
- Igual; igual; mayor en la salida.

p. 48

- 100 mL/min ; 100 g/min
- Flujómetros —vea la figura 3.2-1.

3. Demasiado baja (el gas es mucho menos denso, de modo que debe fluir a una velocidad mucho mayor que el líquido para elevar el flotador a la misma posición).

p. 50

- (a) 6.02×10^{23} moléculas;
(b) M gramos.
- El peso molecular de la especie expresada en toneladas.
- (a) 1 lb-mol, 2 lb_m
(b) 2 lb-mol, 2 lb_m
- 2000
- 50 kmol/h

p. 53-a

- (a) 80/81; (b) 0.5
- 0.25 lb_m A/lb_m; 0.75 lb_m B/lb_m; 0.333 mol A/mol; 0.667 mol B/mol; 100 lb_m A/min; 100 lb-mol B/min; 400 lb_m/min; 150 lb-mol/min

p. 53-b

- n/V (mol/L)
- nM/V (g/L)
- $(20/C_A)$ (L)
- $(120c_A)$ g/h

p. 55

- $x = 125 \times 10^{-9}$ kg C₆H₅OH/kg líquido (o g/g o lb_m/lb_m)
- 0.125 mg C₆H₅OH
- 125×10^{-6} g C₆H₅OH/L. (Densidad de la solución ≈ 1 kg/L.)

p. 57-a

- Vea las figuras 3.4-1 y 3.4-2 y la ecuación 3.4-2.
- La presión del fluido es mayor en el fondo que en la parte superior (efecto de cabeza hidrostática). No. Quizá. Sí. (Las respuestas dependen del tamaño del tanque.)
- No. Convertir 1300 mm Hg a (por ejemplo) dinas/cm², luego multiplicar por 4 cm² para calcular F (dinas).
- 79 mm Hg

p. 57-b

- No
- Presión en relación con el vacío; presión en relación con la presión atmosférica.
- 735 mm Hg (absolutas); 20 mm Hg de vacío.
- 4 in. Hg; 33.9 in. Hg

p. 60

- Vea la figura 3.4-3; 0-7000 atm; manométrica.
- Vea la figura 3.4-4.

3. (a) verdadera; (b) verdadera; (c) falsa.

4. -14 mm Hg

p. 63

- Sumergir en una mezcla de hielo-agua, marcar el nivel de mercurio como 0°. Sumergir en agua hirviendo, marcar el nivel como 100°. Dividir el intervalo de 0 a 100 en 100 subintervalos iguales, marcarlos de manera adecuada.
- 1°C
- 1°C

p. 84

- Semicontinuo, transitorio.
- Intermitente, transitorio.
- Semicontinuo, transitorio
- (a) Continuo, transitorio;
(b) Continuo, estado estacionario.

p. 89

- Estado estacionario, sin reacciones o sin cambio molar neto en la reacción (es decir, $A \rightarrow B$, pero no $A \rightarrow 2B$ ni $A + B \rightarrow C$).
- Estado estacionario, A es no reactivo.
- Estado estacionario, sin cambio de densidad de la entrada a la salida. (Buena aproximación para líquidos y sólidos; en efecto, requiere que no haya reacciones y temperatura y presión constantes para los gases.)

p. 93

- $\dot{m}_T = 250(1 - x)/60$
- $n = (75)(1.595)/(154)$
- $\dot{m} = 50 + \dot{m}_{dg}$; $\dot{m}_{co} = 0.25 \dot{m}_{dg}$; $y = 0.75 \dot{m}_{dg}/(50 + \dot{m}_{dg})$

p. 95

- (átomos)_{entrada} = (átomos)_{salida} para cada especie atómica; multiplicar todas las cantidades de las corrientes por un factor constante; una cantidad supuesta para una corriente de entrada o de salida.
- (a) Las velocidades de flujo son 1000, 20,000 y 21,000 (todas en kmol/h), las fracciones molares no cambian.
(b) Las velocidades de flujo son 200, 100 y 100 (todas en lb_m/min), las fracciones másicas no cambian.

p. 98

- H₂: $(5 \text{ lb}_m)_{\text{entrada}} = (1 \text{ lb}_m + 4 \text{ lb}_m)_{\text{salida}}$; O₂: $(5 \text{ lb}_m)_{\text{entrada}} = (4 \text{ lb}_m + 1 \text{ lb}_m)_{\text{salida}}$; masa total: $(10 \text{ lb}_m)_{\text{entrada}} = (10 \text{ lb}_m)_{\text{salida}}$.
- Haga el balance para B, despeje \dot{m}_1 ; efectúe el balance para C, despeje x ; lleve a cabo el balance total de masa, despeje \dot{m}_2 .

p. 117

1. Sí
2. 4
3. (4 mol de H₂O producidos)/(6 mol de O₂ consumidos)
4. (400)(6)/(4) = 600
5. 200 mol/min

p. 119

1. C₂H₄
2. 100%
3. 50 kmol O₂; 100 kmol C₂H₄O; 50 kmol
4. 50 kmol C₂H₄; 75 kmol O₂; 50 kmol C₂H₄O; 25 kmol
5. 0.80; 0.40; 40 kmol

p. 125

1. 0.90
2. 80%
3. 16 mol B/mol C
4. 80 mol, 10 mol

p. 128

1. Tres especies moleculares independientes (C₂H₄, C₄H₈, N₂). Dos especies atómicas independiente (N y ya sea C o H).
2. (a) CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O
(b) CH₄ + $\frac{3}{2}$ O₂ → CO + 2H₂O
(c) C₂H₆ + $\frac{7}{2}$ O₂ → 2CO₂ + 3H₂O
(d) C₂H₆ + $\frac{5}{2}$ O₂ → 2CO + 3H₂O

Dado que (b) puede obtenerse como (a) - $\frac{1}{2}[(c) - (d)]$ (verifíquelos), las cuatro ecuaciones no son independientes.

p. 134

1. 60 mol; 0.60
2. 120 mol; 0.48
3. 40 mol CH₄ = 100 mol CH₄ - $\xi \Rightarrow \xi = 60$ mol
130 mol O₂ = 250 mol O₂ - 2 $\xi \Rightarrow \xi = 60$ mol
60 mol CO₂ = 0 mol O₂ + $\xi \Rightarrow \xi = 60$ mol
4. Balances de cuatro especies moleculares (CH₄, O₂, CO₂, H₂O). Balances de tres especies atómicas (C, H, O).
5. (b) I = O. (250)(2) mol de O entran = [(130)(2) + (60)(2) + (120)(1)] mol de O salen.
(c) I = O + C. 250 mol de O₂ entran = 130 mol de O₂ salen + 120 mol de O₂ consumidos.
(d) G = O. 120 mol de H₂O generados = 120 mol de H₂O salen.
(e) I = O. (100)(4) mol de H entran = [(40)(4) + (120)(2)] mol de H salen.

p. 135

1. Total = 100/110 = 0.909 mol A consumidos/mol A alimentados; paso único = 100/200 = 0.500 mol A consumidos/mol A alimentados.

p. 138

1. Conversión total = 0.833 (83.3%), conversión en un paso = 0.25 (25%).
2. Los clientes quieren B, no una mezcla que contenga principalmente A. No tiene sentido pagar por 200 moles de A (alimentación fresca) y luego desechar 140 moles de ella.
3. C continuaría acumulándose en el sistema. Derivar una corriente de purga de la recirculación.
4. El costo del reactor necesario para lograr 83.3% de conversión en un paso sería mucho mayor que el del equipo de separación y recirculación.

p. 145

1. 21% O₂, 79% N₂; 79/21 = 3.76 mol de N₂/mol de O₂
2. 25% H₂, 25% O₂, 50% H₂O; 50% H₂, 50% O₂
3. 20; 0.95; 5/95 = 0.0526

p. 146

1. 200 mol O₂/h
2. 200 mol O₂/h
3. (4.76 × 200) mol de aire/h
4. (2 × 4.76 × 200) mol de aire/h
5. 50%

p. 190

1. 255 cm³/s. Si T aumenta, la velocidad de flujo másico permanece constante pero la velocidad de flujo volumétrico aumenta poco. Buscaría la densidad del agua líquida a 75°C y la dividiría entre 200 g/s.
2. $P_h = \rho gh$ y ρ_{Hg} varía con la temperatura. La diferencia sería mínima.
3. $V_{tot} = \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \dots + \frac{m_n}{\rho_n}$;
 $\frac{1}{\rho} = \frac{V_{tot}}{m_{tot}} = \frac{m_1}{m_{tot}\rho_1} + \frac{m_2}{m_{tot}\rho_2} + \dots = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} + \dots$

p. 193

1. Una relación entre la presión absoluta, el volumen específico y la temperatura absoluta de una sustancia. $P\hat{V} = RT$. Alta T, baja P.
2. (c), (e). La masa y la densidad de masa del CO₂ son mayores, cada una por un factor de (PM_{CO2}/PM_{H2}) = 22.
3. (a) y (c).

$$\dot{V} = \frac{\dot{n}RT}{P} = \frac{\dot{m}}{PM} \frac{RT}{P}$$

Donde E denota al etileno y B al buteno. $PM_B = 2PM_E \Rightarrow \dot{V}_E = 2\dot{V}_B$.

$\hat{V} = RT/P$, que es el mismo para B y E.

Densidad de masa: $\rho = \dot{m}/\dot{V} = (PM)P/RT = \rho_B = 2\rho_E$

4. $RT/P = [0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})](200 \text{ K})/(20 \text{ atm}) = 0.8206 \text{ L/mol} < 5 \text{ L/mol}$. De la ecuación 5.2-3, es probable que el error sea mayor de 1%.

p. 196

1. Vea la tabla 5.2-1.
2. $V_{\text{nuevo}} = V_{\text{antiguo}}/2$; $V_{\text{nuevo}} = 2V_{\text{antiguo}}$
3. Disminuye (n no cambia, V aumenta); nada.
4. (a)

p. 197

1. (b), (d)
2. 5 bar; 50 m³; p_{H_2} aumenta, v_{H_2} no cambia.
3. Mayor que.

p. 200

1. Vapor.
2. (a) $P_a < P_b$; (b) $\rho_{va} ? \rho_{vb}$; (c) $\rho_{la} > \rho_{lb}$
3. Gas. Fluido supercrítico.

p. 206

1. La ecuación para determinar \hat{V} para valores dados de T y P , es cúbica.
2. Temperatura y presión críticas (tabla B.1), factor acéntrico de Pitzer (tabla 5.3-1).
3. (b), (a), (c)

p. 210

1. No; $T_r = (-190)/(T_c + 8)$, $P_r = 300/(P_c + 8)$, buscar z en gráficas y calcular $V = znRT/P$.
2. Se necesita una gráfica diferente para cada especie.
3. Vea p. 207.

p. 212

Vea el ejemplo 5.3-4. Compuestos no polares con propiedades críticas similares.

p. 238

1. Destilación. Las naftas se desprenden por la parte superior de la columna, los aceites lubricantes por la parte inferior y los aceites de calentamiento en la parte media.
2. Evaporación, filtración, centrifugación.
3. Evaporación, ósmosis inversa (filtración con membrana a alta presión).
4. Condensación, absorción.
5. Adsorción.

p. 243

1. -5°C , 3 mm Hg

2. -56.6°C , 5.112 atm
3. Todo el CO_2 se solidifica a 1 atm, el sólido se funde a 9.9 atm y -56°C , el líquido hierve a 9.9 atm y -40°C .
4. 1 atm; 9.9 atm
5. -78.5°C ; -56°C , -40°C ; 6. No.

p. 246

1. Diagrama de Cox (figura 6.1-4); ecuación de Antoine (ecuación 6.1-4).
2. Grafique p^* contra $1/T_{\text{absoluta}}$ en papel semilogarítmico, dibuje una línea que pase por los puntos y extrapole a $1/T_4$.
3. Es más probable que la gráfica sea lineal en un diagrama de Cox.

p. 249

1. Ecuación. 6.2-1
2. (a) 2; (b) 2; (c) 4; (d) 3

p. 253

1. Sí; sí.
2. 200 mm Hg; 600 mm Hg; 200/960; consulte o calcule la temperatura a la cual $p_{\text{acetona}}^* = 960 \text{ mm Hg}$.
3. (a) La temperatura a la cual el gas debe enfriarse antes de que se condense cualquier constituyente; sobrecalentado, saturado.
(b) $y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_0)/P_0$ (i) nada; (ii) condensación; (iii) condensación; (iv) nada.
(c) $p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{pr}}) = y_{\text{H}_2\text{O}}/P_0$. Consulte la temperatura a la cual la presión de vapor es $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$.
(d) $T_{\text{pr}} = T_0 - T_{\text{hs}}$; $y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{pr}})/P_0$

p. 254

1. 82°C
2. 50%
3. $s_m = 0.111$, $s_p = 44.4\%$

p. 258

1. Ley de Raoult: $p_A = x_A p_A^*$, donde x_A es la fracción molar de A en la fase líquida; es más probable que sea válida cuando $x_A \rightarrow 1.0$.
2. Ley de Henry: $p_A = x_A H_A$; es más probable que sea válida cuando $x_A \rightarrow 0$.
3. Una solución en la cual se cumple la ley de Raoult o la de Henry, para todas las especies y en todas sus composiciones.
4. Ley de Henry para x_{CO_2} y p_{CO_2} , ley de Raoult para $x_{\text{H}_2\text{O}}$ y $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Consultar la constante de la ley de Henry para el CO_2 (*Manual de Perry*, 7a. edición, p. 2-125) y la presión de vapor del H_2O (tabla B.3 de este libro).

p. 264

1. La temperatura a la cual se forma la primera burbuja de vapor cuando el líquido se calienta a una presión dada. La temperatu-

ra a la cual se forma la primera gota de líquido si la mezcla de vapor se enfría a la presión dada.

2. 92°C; 0.70 mol benceno/mol (de la figura 6.4-1a).
3. 99°C; 0.30 mol benceno/mol (de la figura 6.4-1a); disminuye.
4. Aumenta (vea la ecuación 6.4-4); aumenta (vea la ecuación 6.4-6).
5. La cabeza hidrostática del líquido debe agregarse a la presión en la superficie del líquido. Transformar 5 ft de agua a atm, sumarlo a 1 atm, y consultar el punto de ebullición del agua a la presión corregida.
6. Las ecuaciones no lineales no pueden resolverse de manera explícita para I .

p. 268

1. 380 g. La sal agregada no quedará sin disolverse.
2. 55°C. Al incrementar las cantidades de KNO_3 los cristales precipitan (salen de la solución).
3. Vea la p. 267. Sulfato de magnesio tetrahidratado.
4. $120.4 / 138.4 = 0.870$
5. Arriba de 40°C los cristales que precipitan son sales hidratadas.

p. 270

1. Una propiedad de la solución que depende sólo de la concentración, y no de la identidad del soluto y del solvente. Presión de vapor, punto de ebullición y punto de congelación.
2. 850 mm Hg. El soluto es no volátil, no disociativo y no reactivo con el solvente. Se cumple la ley de Raoult.
3. Mayor. $P^* = (1000 \text{ mm Hg})/0.85 = 1176 \text{ mm Hg}$.
4. Abate el punto de congelación del agua, de modo que impide que se forme hielo a temperaturas a las cuales es normal que lo haga.
5. El anticongelante abate el punto de congelación y eleva el punto de ebullición del agua, de modo que es menos probable que el radiador se congele en invierno o hierva en el verano.

p. 273

1. Vea la definición en la parte inferior de la p. 271. La extracción es la transferencia de un soluto de un solvente líquido a otro.
2. Menos soluble; $m_{VA} \gg m_W$

p. 274

1. Una línea de enlace conecta las composiciones de dos fases en equilibrio.
2. Fase rica en H_2O —95.0% de H_2O , 2.5% de acetona, 2.5% de MIBK; fase rica en MIBK —92.5% de MIBK, 2.5% de H_2O , 5% de acetona. Relación de masas de la fase de MIBK respecto a la de $\text{H}_2\text{O} = \frac{0.950 - 0.450}{0.450 - 0.025} = 1.18$.

p. 278

1. En la absorción, una especie gaseosa se disuelve en un líquido; en la adsorción una especie líquida o gaseosa se adhiere a la superficie de un sólido.
2. Un adsorbato es una especie que se adhiere a la superficie de un adsorbente sólido.
3. La concentración es igual a la presión parcial multiplicada por una constante (y viceversa).
4. Las especies tóxicas del aire se adsorben a la superficie del carbón. El carbón sin activar tiene un área de superficie mucho menor, así que la máscara se saturaría mucho más pronto.

p. 316

1. Cinética, potencial, interna; calor, trabajo.
2. El calor sólo se define en términos de transferencia de energía.
3. $E_i + Q - W = E_f$

p. 318

1. Las velocidades de flujo másico son las mismas; $\rho_{\text{salida}} < \rho_{\text{entrada}}$; $V_{\text{salida}} > V_{\text{entrada}}$.
2. $\Delta E_p > 0$, $\Delta E_k > 0$

p. 319

1. Sistema cerrado: la masa no atraviesa las fronteras del sistema. Sistema abierto: la masa atraviesa las fronteras del sistema. Sistema adiabático: no hay transferencia de calor hacia o desde él.
2. $Q = 250 \text{ J}$
 $W = -250 \text{ J}$
3. $\Delta U = -50 \text{ kcal}$
4. Si la sustancia es un líquido o un sólido, o un gas en condiciones casi ideales, es razonable despreciar la dependencia de U respecto a la presión.

p. 321

1. $\dot{V}_{\text{entrada}} = \dot{V}_{\text{salida}}$
2. $P_{\text{entrada}} > P_{\text{salida}}$

p. 322

1. 6000 cal
2. 1000 cal/min
3. El volumen y la presión específicos: $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$

p. 324

1. $\dot{W}_s = 0$
2. $\dot{Q} = 0$

3. $\Delta \dot{E}_k = 0$

4. $\Delta \dot{E}_p = 0$

p. 327

1. Una propiedad cuyo cambio de valor en cualquier proceso depende sólo de sus estados inicial y final, y no de la trayectoria entre ellos.

2. (a) 0;

(b) 5000 J/kg;

(c) $\Delta \hat{H} = \hat{H}_A(v, 0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) - \hat{H}_A(v, 30^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$
 $= (5000 \text{ J/kg} - 7500 \text{ J/kg}) = -2500 \text{ J/kg}$

(e) No — \hat{H} es una propiedad de estado.

p. 337

1. Líquido incompresible, transferencia despreciable de calor, y que no haya cambios de energía interna sino aquellos debidos a la fricción.

2. Lo de arriba, más ninguna fricción ni trabajo de flecha.

p. 359

$$\hat{H} = -2751 \text{ kJ/kg}, \quad \hat{U} = -2489 \text{ kJ/kg}$$

p. 361

2. Disminuir P de manera isotérmica hasta 1 atm, enfriar a 1 atm hasta 80.7°C , condensar a 80.7°C y 1 atm, enfriar el líquido a 1 atm hasta 25°C y aumentar la presión a 5 atm.

3. Manteniendo la presión constante a 1 atm, enfriar el agua a 25°C , disolver NaOH en agua a 25°C , y llevar la solución a 50°C .

4. Manteniendo la presión constante a 1 atm, enfriar el O_2 a 25°C , mezclar el O_2 con CH_4 a 25°C , llevar a cabo la reacción a 25°C , calentar el gas producido a 300°C .

p. 366

1. (a) ii; (b) i; (c) iii

2. Determinando z para el C_2H_6 en cada una de las condiciones del sistema. Si z se acerca a 1 en ambos estados, puede ser razonable despreciar $\Delta \hat{H}$.

p. 368

1. $C_v = (\partial \hat{U} / \partial T)_v$,
 $C_p = (\partial \hat{H} / \partial T)_p$

2. (a) exacta;

(b) imprecisa;

(c) buena aproximación.

3. $\Delta H = (5 \text{ g})[0.5 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})](20^\circ\text{C}) = 50 \text{ cal}$

p. 371

1. $28.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$

2. $5 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$; $7 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$

3. (a) 22.44 kJ/mol ;

(b) -25.78 kJ/mol ;

(c) $-2.22 \times 10^5 \text{ Btu/h}$. (Despreciar los efectos de la presión.)

p. 373

1. $(\text{CaCO}_3(\text{s})): C_p = 26 + 7.5 + 3(17) = 84.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$

2. $\Delta H = \{(2 \text{ kg})[2.5 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})]$
 $+ (1 \text{ kg})(1.8 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}))\}(10^\circ\text{C}) = 68 \text{ kJ}$
 $\Delta \hat{H} = 68 \text{ kJ}/3 \text{ kg} = 23 \text{ kJ/kg}$

3. $\Delta \hat{H} = 25 \text{ cal/g}$

4. $(C_p)_{\text{mezcla}} = [(0.50)(1.00) + (0.50)(0.54)] \text{ cal/g} = 0.77 \text{ cal/g}$

p. 381

1. Sí; no.

2. (a) 0; (b) 900 J/mol

(c) Enfriar el vapor a 75°C ; condensarlo a 75°C ; enfriar el líquido a 25°C .

3. $\Delta \hat{U}_f \approx 5500 \text{ cal/mol}$

$\Delta U_v = \Delta \hat{H}_v - RT = 26,710 \text{ cal/mol}$

p. 382

1. Ecuación 8.4-3.

2. Ecuación 8.4-4.

3. De la ecuación 8.4-6, la pendiente de la línea es $-\Delta \hat{H}_v/R$.

4. De la ecuación 8.4-7, la pendiente de la tangente a la curva en $p^* = 1 \text{ atm}$ es $-\Delta \hat{H}_v/R$.

5. Ecuación 8.4-8.

6. $\Delta \hat{H}_v(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p1} dT + \Delta \hat{H}_v(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pv} dT$

p. 392

Aire a 25°C , $h_r = 20\% \Rightarrow h_a = 0.0040 \text{ kg H}_2\text{O/kg}$ aire seco; $T_{bh} = 12.5^\circ\text{C}$; $T_{pr} = 0.5^\circ\text{C}$; $\hat{V}_H = 0.85 \text{ m}^3/\text{kg}$ de aire seco, $\hat{H} = (35.00 - 0.27) \text{ kJ/kg}$ de aire seco = 34.73 kJ/kg de aire seco.

p. 395

1. (a) $(C_p)_{\text{gas}}$, $(C_p)_{\text{líquido}}$ y $(\Delta \hat{H}_v)_{\text{líquido}}$ son independientes de la temperatura, y el cambio de entalpía del líquido sin evaporar es pequeño comparado con el calor de vaporización y la entalpía del gas.

(b) Sí. (c) No.

2. $T_{as} = 11^\circ\text{C}$; $h_a = 0.0069 \text{ kg H}_2\text{O/kg}$ aire seco; $h_r = 70\%$; $\hat{H} = (31.60 - 0.06) \text{ kJ/kg}$ aire seco = 31.54 kJ/kg aire seco.

p. 397

1. (a) $\hat{H} = -40 \text{ kJ/mol A}$; (b) $\hat{H} = 20 \text{ kJ/mol A}$

2. $Q = \Delta H = (5)(-40) \text{ kJ} = -200 \text{ kJ}$ (desprendidos)

3. $Q = 5(-60 + 40) \text{ kJ} = -100 \text{ kJ}$ (desprendidos)

p. 402

1. -97 Btu/lb_m de solución.
2. 77°F (la temperatura de referencia del H_2SO_4).
3. 190°F . 65% por peso de H_2SO_4 . (La temperatura más alta en una línea entre los puntos de alimentación.)
4. (a) -60 Btu/lb_m de solución. (b) 30 Btu/lb_m de solución. El calor de la solución a 77°F (o la energía necesaria para calentar la solución de 77°F hasta su temperatura aproximada de mezcla adiabática, de 195°F).

p. 406

1. 130°F , 0.15
2. 600 Btu/lb_m
3. Fracción de vapor $\approx (0.50 - 0.18)/(0.88 - 0.18) = 0.46$

p. 442

2. La segunda oración es incorrecta y la primera es correcta, pero sólo si reactivos y productos están a la misma temperatura. La energía liberada por la ruptura de los enlaces de los reactivos y la formación de enlaces en los productos debe transferirse del reactor para mantener los productos a la misma temperatura; de lo contrario, permanecerá en el reactor y elevará la temperatura del producto. Si el reactor es adiabático, los productos a mayor temperatura estarán en el mismo nivel de energía que los reactivos a menor temperatura.

p. 446

1. $H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ cuando se alimentan cantidades estequiométricas de reactivos, la reacción procede hasta su terminación, y reactivos y productos están a las mismas temperatura y presión. Igual que arriba, con reactivos y productos a 25°C y 1 atm.
2. (a) -20 kJ/mol A reaccionaron; (b) exotérmica; (c) retirarse; (d) mayor.
3. La del calor latente de vaporización de C_6H_{14} a 25°C y 1 atm.
4. $\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) + 2 RT$
5. $\Delta \hat{H}_r = \sum_{\text{productos}} |v_i| \hat{H}_i - \sum_{\text{reactivos}} |v_i| \hat{H}_i$

En general, $\hat{H}_i = \hat{U}_i + P\hat{V}_i$; para líquidos y sólidos $\hat{H}_i \approx \hat{U}_i$; y para gases ideales $P\hat{V}_i = RT$, de modo que $\hat{H}_i = \hat{U}_i + RT$. Para obtener el resultado deseado, sustituir \hat{H}_i en la expresión para $\Delta \hat{H}_r$ y reconocer que

$$\Delta \hat{U}_r + \sum_{\text{productos}} |v_i| \hat{U}_i - \sum_{\text{reactivos}} |v_i| \hat{U}_i$$

p. 448

1. Vea el último párrafo de la sección 9.2.
2. Multiplique la ecuación 2 por -2 y sume el resultado a la ecuación 1.

$$2A + B - 2A - 2D \rightarrow 2C - 2C - 6E$$

$$\Downarrow$$

$$B + 6E \rightarrow 2D, \Delta \hat{H}_r = \Delta \hat{H}_{r1} - 2 \Delta \hat{H}_{r2} = 3000 \text{ kJ/mol}$$

p. 449

1. La reacción de formación del CO es $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$, de modo que el calor de formación es $-\frac{1}{2}$ veces el calor de la reacción dada, o -110.5 kJ/mol . (Esto concuerda con el valor de la tabla B.1.)
2. El calor de vaporización del propano a 25°C .
3. $\Delta \hat{H}_r = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CO}_2} + 2(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(v)} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{\text{CH}_4}$

p. 465

1. (a) $\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{soln}, n = 50) = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_A - 100 - 10 = -110 \text{ kJ/mol A}$
 (b) $\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{soln}, n = \infty) = -115 \text{ kJ/mol A}$
2. (a) $\hat{H}(25^\circ\text{C}) = -110 \text{ kJ/mol A}$
 (b) $H(25^\circ\text{C}) = -550 \text{ kJ}$

p. 467

1. $LHV = 2658 \text{ kJ/mol}$
 $HHV = 2658 \text{ kJ/mol} + 5(44.013 \text{ kJ/mol}) = 2878 \text{ kJ/mol}$
2. $HHV = (0.40)(143 \text{ kJ/g}) + (0.60)(55 \text{ kJ/g}) = 90.2 \text{ kJ/g}$
3. Para el carbón:
 $(\$150/\text{ton})(1 \text{ lb}_m/15,000 \text{ Btu})(1 \text{ ton}/2000 \text{ lb}_m) = 5.0 \times 10^{-6} \$/\text{Btu}$

Para el gas natural:

$$x(\$/\text{ton})(1 \text{ ton}/2000 \text{ lb}_m)(1 \text{ lb}_m/23,000 \text{ Btu}) = 5.0 \times 10^{-6} \$/\text{Btu}$$

$$\Downarrow$$

$$x = \$230/\text{ton}$$

p. 470

1. La temperatura del producto cuando el combustible se quema por completo en un reactor adiabático.
2. Calor perdido a través de las paredes del reactor, reacción incompleta.
3. Con la alimentación de aire, el calor liberado por la combustión de una cantidad fija (p. ej., 1 mol) de combustible se emplea para calentar el nitrógeno del aire, lo mismo que los productos de reacción y el exceso de oxígeno, mientras que sólo este último debe calentarse en una alimentación de O_2 puro. Si se agrega una cantidad fija de calor a una mayor cantidad de material, el aumento de temperatura resultante debe ser menor.

p. 472

1. (a) Ignición —incremento abrupto de la velocidad de una reacción de oxidación.
 (b) Temperatura de ignición —temperatura a la cual se realiza la ignición cuando una mezcla de combustible se calienta despacio.

- (c) Retardo en la ignición —tiempo entre el momento en que la mezcla alcanza su temperatura de ignición y el inicio de dicha ignición.
- (d) Límites de inflamabilidad —límites de una composición fuera de los cuales no puede darse la ignición ni la explosión.
- (e) Punto de inflamación de un líquido —temperatura a la cual el líquido desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire sobre la superficie del líquido.
2. (a) Una explosión o ignición; no habría reacción alguna.
 (b) Sí; la reacción cesaría.
 (c) Hay una región entre el chorro emergente (metano puro) y la masa del aire de la habitación (casi sin metano) dentro de la cual la fracción de metano cae entre los límites de inflamabilidad. La flama persiste en esta región.

p. 474

1. Una flama es una zona de combustión en la cual diversas especies sufren transiciones de estados de alta energía a otros de menor energía. La energía perdida en las transiciones se desprende como luz visible.
2. En flamas de baja temperatura, que se forman cuando el combustible y el oxígeno no están bien mezclados, se generan partículas de carbón que no se queman, pero el calor en la zona de reacción las eleva a una temperatura en la cual brillan de manera incandescente. El resultado es una flama amarilla. A temperaturas de combustión mayores, se forman diversas especies intermedias que se excitan a estados de alta energía y emiten luz azul al regresar a los estados inferiores. El resultado es una flama azul.
3. En una detonación, se forma un frente de presión (onda de choque) que se propaga a velocidad supersónica, comprimiendo y encendiendo con rapidez la mezcla inflamable y dando la apariencia de una combustión instantánea. En la vecindad de la detonación, la fuerza de la onda de choque puede demoler un edificio o impulsar una bala. El ruido es la vibración de los tímpanos provocada por la onda de choque.
4. La velocidad de la reacción depende en gran medida de la temperatura; la temperatura ambiente es inconmensurablemente baja.

p. 508

1. (a) 1; (b) x_1
2. Diez variables (flujos de A, B, C y D en la entrada, A, B y C en el producto en vapor, y B, C y D en el producto líquido) —4 balances (A, B, C y D) —2 relaciones (dada la división de B, la relación de equilibrio para C) = 4 grados de libertad.

p. 511

1. Mezclador—3, separador—4.
2. 5 grados de libertad (7 grados de libertad locales—2 enlaces).

p. 550

1. (a) Acumulación, entrada, salida (aunque el balance de masa dará el resultado de que la acumulación = 0).
 (b) Todos, excepto generación;
 (c) Acumulación, salida, consumo.
2. $dm/dt = 10 \text{ kg/h} - 10 \text{ kg/h} = 0 \text{ kg/h}$

p. 553

$$1. \quad dy = (2 - t)dt \Rightarrow \int_1^y dy = \int_0^t (2 - t)dt$$

$$\Rightarrow y = 1 + 2t - \frac{t^2}{2}$$

$$2. \quad \frac{dy}{2 - y} = dt \Rightarrow \int_1^y \frac{dy}{2 - y} = \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow -\ln(2 - y)]_1^y = t$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2 - y}\right) = t$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{2 - y}\right) = e^t$$

$$\Rightarrow y = 2 - e^{-t}$$

$$3. \quad \frac{dy}{2 - y} = (2 - t)dt \Rightarrow \int_1^y \frac{dy}{2 - y} = \int_0^t (2 - t)dt$$

$$\Rightarrow -\ln(2 - y)]_1^y = 2t - \frac{t^2}{2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2 - y}\right) = 2t - \frac{t^2}{2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{2 - y}\right) = \exp\left(2t - \frac{t^2}{2}\right)$$

$$\Rightarrow y = 2 - \exp\left(-2t - \frac{t^2}{2}\right)$$

p. 562

1. Desprecie los cambios en \dot{E}_k y \dot{E}_p sin acumulación de masa; \dot{U} y \dot{H} independientes de P ; no hay cambios de fase ni reacciones químicas; no hay variaciones espaciales en T ; C_v y C_p constantes.
2. Cuando se diferencia la expresión de U_{sis} para obtener la ecuación 11.3-9, si C_v varía con la temperatura (y , por tanto, con el tiempo), sería necesario agregar otro término de la forma $M(T_{\text{sis}} - T_r)(dC_v/dt)$.

p. 613

1. $-1, +2$
2. La línea para la cual la suma de los cuadrados de los residuos es un mínimo.

3. Sí. (Corolario—no.)
4. Las desviaciones positivas y negativas de la línea se cancelarían, quizá haciendo que un pésimo ajuste se viera bien.

p. 615

1. Lineal.
2. No lineal.
3. No lineal.
4. (a) Lineal; (b) no lineal
5. (a) Lineal (multiplicar la ecuación por z); (b) no lineal; (c) lineal.

p. 616

1. Una línea recta en una gráfica de f contra x sólo puede intersectar el eje x en un punto.
2. Una raíz. (La intersección de una línea de 45° que pasa por el origen con una curva que se inicia en 1 cuando $x = 0$ y disminuye, tendiendo a 0 conforme x tiende a infinito.)

p. 617

1. (a) $x = 4$ y $x = 0$; (b) $x_p = 15/4$; $x_n = 5$. Converge hacia $x = 4$.
2. La ecuación para una línea en una gráfica de f contra x que pasa por (x_n, f_n) y (x_p, f_p) es $f = f_n + [(f_p - f_n)/(x_p - x_n)](x - x_n)$.

La intersección de esta línea con el eje x , que llamaremos x_{nueva} , se obtiene estableciendo $f = 0$ y despejando x de la ecuación obtenida. El resultado es la ecuación A.2-1.

p. 619

1. Sí. No. Se pueden obtener las raíces en forma directa.
2. El valor de $f'(x_0)$ sería 0, y el término de corrección f/f' se dispararía.

p. 621

1. (a) Sustitución sucesiva modificada; (b) sustitución sucesiva; (c) aceleración.
2. 13.6

p. 622

1. 2.60
2. Una línea en una gráfica de f contra x que pasa por $(2, 2.3)$ y $(2, 3.245)$, interseca la línea de 45° en $x = 2.60$.

p. 630

1. 80
2. 84
3. 80. La función es cúbica, así que la regla de Simpson es exacta.

CAPÍTULO DOS

2. (c) 120 hp
6. 4.3×10^5 millas
8. (b) 2.6 kg
10. 25 m^3
14. (b) 0.135 m/s^2
18. (a) $s_T = 2.3^\circ\text{C}$
20. (a) $s_X = 2.2$
24. (a) 88.8 cm/s (o 0.888 m/s)
26. (b) 1.13 g/cm^3
28. (b) $t(C = 0.1 \text{ mol/L}) = 1.12 \text{ min}$ (extrapolado), 1.70 min (exacto)
30. (d) $xy = 2e^{3y/x}$
32. (b) 109 kg/h
34. (a) $k = 93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
36. $k = 1.573$ (adimensional). La respuesta puede variar un poco.
38. (b) Corridas 1, 2, 3, 4 $\Rightarrow b = 0.52$. La respuesta puede variar un poco.
40. (c) $t = 209.5 \text{ h}$
42. (b) Para el Lab 1, $k = 0.0062 \text{ s}^{-1}$
44. $a = 6.536$

CAPÍTULO TRES

2. $360 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$
4. \$68.42 en Francia
6. (a) 445 L
8. $(GE)_{\text{solución}} = 1.5$
10. (b) $1.00 \times 10^3 \text{ N}$
12. (b) 4.6 kg Ile/h
14. (f) $1.08 \times 10^6 \text{ g C}$
16. (b) $8715 \text{ lb}_m/\text{h}$
18. $0.300 \text{ g CaCO}_3/\text{g}$ de suspensión
20. (c) $3.84 \times 10^{-5} \text{ kg CaSO}_4$
22. (a) $GE = 0.903$
24. 0.917 g/cm^3
26. (a) Muestra 1: 15.6 mol\% de CH_4 , 6.2% por peso de CH_4
28. (c) 87.7 s
30. 0.155 g
32. (e) 0.737 atm
36. $P = 32.9 \text{ psi}$
38. (b) $F_{\text{min}} = 2.0 \times 10^5 \text{ N}$
40. $P_{\text{atm}} = 775 \text{ mm Hg}$

42. (a) $x = 10 \text{ cm} \Rightarrow R_{\text{agua}} = 424 \text{ cm}$
44. (b) 6.54 psig
46. (a) 393 mm Hg
48. (c) 153°F
50. (b) 3.26°C/s
52. (b) $2.6 \text{ lb}_m \text{ CO}$
54. A 94°C , $k = 0.707 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$

CAPÍTULO CUATRO

4. (d) $x_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ } n_2/(n_1 + n_2)$
6. (b) Deben especificarse dos incógnitas
8. (c) Se rompen 0.22 (22%) de los huevos grandes
10. 207 gal
12. (b) $5.80 \times 10^3 \text{ mol CH}_3\text{OH/h}$
14. (a) 6480 lb-mol/h
16. (b) 2.96 L solución al 20% /L solución al 60%
18. (b) $\$8.8 \times 10^7/\text{año}$
20. (a) $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O(v)}/\text{mol}$
22. (c) $x_P = 0.20$, $m_P = 100.0 \Rightarrow n_A = 3.29$, $n_B = 1.10$
24. (b) velocidad = 8.33 m/s
26. (c) $423 \text{ kg SO}_2/\text{min}$ retirados del gas de alimentación
28. 3 balances para el sistema global, 2 para la Unidad 1
30. (c) 39.8% de sal en el efluente del cuarto evaporador
32. (b) 28.6 kg de concentrado al 42%
34. (b) Tasa de recirculación = 1.60
36. (b) 9.71 kg de C_6H_{14} recirculados/kg C_6H_{14} alimentados
38. (c) 3796 kg de vapor alimentado al depurador
40. (c) 17.6% en exceso de NH_3
42. $\xi = 56.2 \text{ mol/s}$
44. $7380 \text{ kg } 80\% \text{ H}_2\text{SO}_4$
46. (b) $X_A = X_B = 0.496$
48. (c) $X_{\text{CO}} = 0.156$
50. (c) Rendimiento fraccionario de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = 0.875$
52. 1533 kg de mineral
54. Para la 1a. mezcla de alimentación, $y_A = 0.2027$, $y_E = 0.0393$
56. (b) El CH_3OH entra al reactor a velocidad de 50.0 kmol/h
58. (c) 85.9 kmol/h de recirculación
60. (a) Conversión en un paso = 14%
62. (b) $2.535 \times 10^4 \text{ kmol/h } n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ en la recirculación de la emulsión, $2220 \text{ kmol H}_2\text{SO}_4/\text{h}$ y $1200 \text{ kmol H}_2\text{O/h}$ en la recirculación del ácido, y $1040 \text{ kmol } i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{h}$ recirculados de la columna de destilación
64. (b) 66.5 kmol/h

66. 250 kmol/h
 68. (b-iii) 9.1 mol% de CO_2
 70. (c) 18.6% de aire en exceso
 72. (a) Porcentaje de aire en exceso que se desea = 11%
 74. 10.7% CO_2 , 9.8% H_2O
 76. (b) 3.72×10^5 mol de aire/Tm de carbón
 78. Derivación (bypass) del 30%
 80. (b) Porcentaje mínimo de aire en exceso = 117%.

CAPÍTULO CINCO

2. Densidad a granel = 3.26 g/cm³
 4. (c) 35.4 kg CuSO_4 (anhidro)
 6. (b) 9.3% de error
 8. (b) 555
 10. 165 m/s
 12. PM desconocido = 3.9
 14. (a) 880 cm³/s
 16. 71.2%
 18. 1.52
 20. (c) 58.5 g/L
 22. (a) y_B (9 am) = 0.62×10^{-6}
 24. (b) \$1,048,000/mes
 26. (b) 3595 mol de aire de dilución/s
 28. (b) 3.3 cm H_2O
 30. 4.0×10^4 m³ (TPE) de aire/h
 32. (a) 346 kPa
 34. (c) 1.2×10^5 Å
 36. (b) $x = 0.5 \Rightarrow V = 2.16 \times 10^4$ L
 38. (b) 71% de conversión de propileno
 40. (b) 196 kg de acetona vaporizada/h
 42. 0.150 mol Cl_2 /mol
 44. 1.8% Fe_2O_3
 46. (a) 4.08×10^5 L gas/min salen del condensador
 48. (b) $f_{\text{SO}_2} = 0.602$ a 600°C
 50. 846 SCMH recirculados
 52. 25.7 mol% CO_2 , 6.5% CO_2 ,...
 54. (a) Efluente del reactor (C): 49.4 kmol/h, 26% H_2 , 53% CH_3OH , 0.03% H_2O
 56. 135 m³/h
 58. $P_{\text{SRK}} = 7.3$ atm
 60. 1.57×10^4 L/h
 62. (b) 37.4 lb_m
 64. (b) $z = 1.6$
 66. 320°F
 68. 74.3 mol

70. (b) $P > 2.1 \times 10^4$ atm; (c) 5 ciclos
 72. (b) 34,900 galones
 74. 0.041 m³
 76. 126 ft³/min
 78. (b) 29.9 m³/h
 80. 1.63 kmol/min
 82. (b) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$

CAPÍTULO SEIS

2. (b) 0.235 g vapor/g total
 4. 58.8 kJ/mol
 6. $T_b = 116^\circ\text{C}$
 8. 8.0×10^{-4} mol
 10. (b) 6.85°C
 12. (b) 99.7% de condensación
 14. A 70°F y 50% r. h., $\rho_{\text{aire}} = 1.196$ g/L
 16. 5.07×10^4 ft³/min
 18. 0.310 m³ aire de salida/m³ aire de alimentación
 20. (c) 0.479 lb-mol de octano perdidas
 22. (c) 2.52°C
 24. (b) 29°C
 26. (b) 96% de recuperación si se emplea el refrigerante
 28. 1.81 gal. condensados/min
 30. (b) Enfriar a 7.8°C
 32. (a) 0.0148 kmol CH_3OH /min
 34. $\dot{V}_{\text{entrada}} = 2.09 \times 10^5$ ft³/h
 36. (b) $\dot{V}_{\text{entrada}} = 2590$ ft³/h
 38. $T_{\text{pr}} = 58.8^\circ\text{C}$
 40. (b) $x = 0.00536$ mol C_3H_8 /mol
 42. (a) 1097 mol salen del convertidor, 15.5% de N_2O
 44. (b) 8.33×10^{-2} m³ alimentación en gas/kg alimentación líquida
 46. 0.0711 mol benceno/mol
 48. $x_{\text{CH}_4} = 1.46 \times 10^{-4}$ mol CH_4 /mol
 50. (c) 127 cm³
 52. 85.85°C
 54. (a) $P = 151$ psig
 56. (a) 0.096 mol C_6H_6 /min
 58. (b) 22.6% de benceno = $T_{\text{peb}} = 108.1^\circ\text{C}$
 60. (d) 0.39 m
 62. (d) $x_B = 0.400 \Rightarrow y_B = 0.795$,
 $P = 444$ mm Hg
 66. (c) 0.46 mol de vapor/mol de líquido
 68. (d) 64.5°C
 70. 79.9°C

72. (c) 0.19 lb-mol H₂O/lb-mol
74. 32.3%
76. (c) 23.0 kg A
78. 0.428 lb_m de cristales/lb_m de líquido
80. 2044 kg/h recirculados
82. (c) 64 lb_m recirculadas/lb_m de alimentación fresca
84. $T_m = 1.9^\circ\text{C}$
86. 83.5 g/mol, 6.38 kJ/mol
88. 4.5 g de estireno en la fase de etilenglicol
90. (a) La extracción requiere 13,000 kg de hexano
92. (b) 0.2965 kg de solución alcalina/kg de caldo acidificado
94. Fase rica en agua: 21% de acetona, 3% de MIBK, 76% de agua (las respuestas pueden variar)
96. (c) Para el sistema 2, $\beta_{aw} = 41.8$ (las respuestas pueden variar)
98. (a) 33.1 gramos de gel de sílice
100. (b) 1.13 horas (68 minutos)

CAPÍTULO SIETE

2. (b) 3000 PM
4. (a) $\dot{E}_k = 1.40 \times 10^{-5}$ hp
6. (b) $u = 25.4$ ft/s
8. $\dot{E}_{\text{máx}} = 3.43 \times 10^6$ kW · h/wk
10. (b) $Q = -765$ J
12. 2338 J/mol
14. 9.0×10^3 cal
16. (a) (i) 941 cm³, (ii) 19.5 J, (iii) 64.3 J
18. (c) $\Delta \dot{E}_p = -\dot{W}_s, \dot{W}_s > 0$
20. (a) 246 L/s
22. 477 m/s
24. (a) 6.02×10^7 J/s
26. 5.80×10^4 kW
28. (b) 2.09 kg de vapor/s
30. (a) 300 kJ/h
32. (b) 12 kW
34. (a) Cada 13 segundos
36. (a) Se evaporan 0.296
38. (b) 2920 kJ/s
40. 587 kJ/h
42. (a) 2.63×10^4 cal
44. (c) 5.70×10^4 kJ
46. 38 g
48. (a) Se evaporan 0.53 g
50. Se evaporan 2.6 g
52. (a) 0.894 m/s
54. (a) 122 L/min

56. 76.2 m³/min
58. 0.62 kW

CAPÍTULO OCHO

2. (c) $\Delta \hat{U} = 2160$ J/mol
4. (d) 31.71 kJ/mol
6. (c) -110.7 kJ/mol
8. 7193 kW
10. (b) $C_p \approx 0.223$ kJ / (mol · K)
12. (c) Costo diario total = \$4.72
14. (a) -2156 kW
16. 1833 Btu/h
18. -0.07643 kJ/g
20. 1810 m²
22. 3.41 m³/s
24. (c) 0.400 m³ de vapor/m³ de propano
26. (b) Humedad relativa = 79.7%
28. 1.39×10^6 J/día
30. (b) 290 kW
32. (a) 792°C
34. $\Delta \hat{H}_{\text{analítica}} = -1730$ cal/g
36. (c) 60.12 kJ/mol
38. -1.90×10^4
40. (a) 1.95×10^5 kJ/h
42. $\Delta \hat{H}_v(100^\circ\text{C}) \approx 38.2$ kJ/mol
44. (c) 33.4 kJ/mol
46. (d) -181 kJ/m³ de aire alimentado
48. 733 kW
50. (b) 257 kW
52. (a) 2.06×10^4 kW
54. (d) $T_{f2} = 34^\circ\text{C} \Rightarrow T_{a1} = 504.6^\circ\text{C}$
56. (b) 163 kg/h de vapor adicional
58. (c) 3733 kg/h de agua fresca
60. (c) 0.51 g se evaporan
62. (a) 1760 kW
64. (d) 1.16×10^5 kJ/h
66. (b) $x_F = 0.5, T_F = 110^\circ\text{C},$
 $P = 760$ mm Hg $\Rightarrow T_{\text{evap}} = 52.2^\circ\text{C}$
68. (a) 0.840 kg de vapor generado, 973 kJ transferidos del condensador
70. $T_{\text{pr}} = 77.3^\circ\text{F}, \hat{H} = 43.9$ Btu/lb_m DA
72. (d) $Q = -31$ J
74. (b) 1.35 toneladas de enfriamiento
76. (b) 0.0119 kg de H₂O agregados/min
78. (b) 67 m³

Índice

- Absorbedor, 168
- Absorción, 237, 279
 - torre de, 168
- Aceleración gravitacional, 12
- Acetileno, síntesis a partir de metano, 492, 502
- Ácido sulfúrico fumante, *ver* Óleum
- Ácido tereftálico (TPA), 228-229
- Adiabático:
 - enfriamiento, 392-393
 - humidificación, 393
 - proceso, 314, 319
 - proceso de mezcla, 401
 - saturación, curva de, 395
 - sistema, 338
 - temperatura, de flama, 236, 467
 - temperatura de saturación, 395
- Aditividad de volumen, 189
- Adsorbato, 275
- Adsorbente, 275
- Adsorción, 238, 275
 - isoterma de, 275
- Agotamiento, torre de, 168
- Agua de hidratación, 69, 267
- Aire:
 - acondicionador de, 431
 - 100% seco, 251
 - de dilución, 159
 - en exceso, 145
 - mezclas con vapor de agua, 384
 - teórico, 145
- Aire teórico, 145
- Ajuste de curvas:
 - datos dispersos, 30
 - datos no lineales, 25
 - función de la ley de potencias, 27
 - función exponencial, 27
 - línea recta, 24
- Ajuste de escala (aumentada y reducida) del diagrama de flujo de un proceso, 94
- Alfa Centauri, 31
- Algoritmo, 505
- Amagat, ley de, 197
- Amortiguación, parámetro de, 620
- Análisis de Orsat, 144
- Análisis último o elemental:
 - aproximado, 184
 - de aceite combustible, 225
 - de datos de proceso, 22
 - del carbón, 495
- Antoine, ecuación de, 246
 - constantes, 644-645
- API, grados ($^{\circ}$ API), 45
- Aplicaciones de la ingeniería química, 3-5
- Arquímedes, principio de, 32
- Arrhenius, ecuación y ley de, 41, 570
- Aspersor (rociador), 217
- Avogadro, número de, 49
- Bajantes, 164
- Balance, 85
- Balance de energía mecánica, 333, 334
- Balances:
 - cierre de, 151
 - de energía, 98, 313, 337
 - de especies atómicas, 125, 129, 133
 - de especies moleculares, 125, 128
 - de hidrógeno atómico, 125
 - de hidrógeno molecular, 125
 - de masa, 83
 - de materia, 83
 - de procesos continuos en estado estacionario, 86
 - de procesos reactivos, 125
 - de un proceso, 96
 - diferenciales, 86, 153, 546
 - ecuación general, 85, 153, 546
 - en procesos de unidades múltiples, 104-105
 - generales, 104
 - independiente, en sistema no reactivo, 96
 - independiente, en sistema reactivo, 126
 - integral, 85, 153, 548
 - integrales en procesos continuos y semicontinuos, 88
 - integrales en procesos intermitentes, 87
 - simultáneos, 562
 - transitorios, 562
- Balances de materia, cálculos, 89, 99
- Balances independientes, 96
- Balances simultáneos de materia y energía, 332, 459
- Barómetro, 58
- Base de cálculo, 51, 93, 95, 154

- Baumé, grados (°Bé), 45
- Benedict-Webb-Rubin, ecuación de, 202
- Bernoulli, ecuación de, 340
- Biomasa, combustión de, 72
- Bloque:
 - de convergencia, 517
 - proceso en, 511
- Bourdon, calibrador de, 58
- Brouillette, P., 220
- Btu (unidad térmica británica), 316
- Bung, 32

- Cabeza, 54
 - espacio de presión, 587
- Cabzal, de un reactor, 74
- Caja seca, 215
- Calcinación, 484
- Cálculo, reglas útiles, 552
- Cálculos con ayuda de la computadora, 505
- Caldera de recuperación de calor residual, 375, 413
- Calibración, 22, 68
- Calidad del vapor, 347
- Calor, 315
 - de combustión estándar, 449
 - de formación, 448
 - de iones, 465
 - de solución, 461
 - estándar, 448
 - de fusión, *ver* Calor latente
 - de hidratación, 494
 - de mezcla, 396
 - de neutralización, 461
 - de reacción, 441, 443-444
 - a partir de los calores de combustión, 450
 - a partir de los calores de formación, 448
 - de solución, 396
 - valores selectos, 657
 - de vaporización, *ver* Calor latente sensible, 366
- Calor latente, 378
 - de fusión, 378
 - de diversas sustancias, tabla B.1
 - de vaporización, 243, 378
 - del agua, 378
 - estimación, 381
- Caloría, 316
- Calorímetro, 411, 446
- Cambios de fase, operación de, 237
- Campana de combustión, 586
- Cantidades adimensionales, 20, 22
- Capacidad calorífica:
 - a presión constante, 368
 - a volumen constante, 366
 - de una mezcla, 373
 - estimación por la regla de Kopp, 372
 - tabla de, 639-641
- Carbón:
 - análisis aproximado, 184
 - análisis último o elemental, 494
 - carbono fijo, 185
 - ceniza, 185
 - contenido de humedad, 184
 - gasificación, 492
 - materia volátil, 184
 - materia mineral, 185
- Carbón activado, 275
- Caída en la producción, 43
- Cemento Portland, 225
- Centrífuga, 584
- Chen, ecuación de, 381
- Ciclo, 512
 - desgarrar el, 516
- Ciclo convertidor, 597
- Cierre del balance de materia, 151
- Cifras significativas, 13, 30
- Cinética de Michaelis-Menten, 571
- Clapeyron, ecuación de, 243, 381
- Claus, proceso de, 225
- Clausius-Clapeyron, ecuación de, 244
- Cloruro de etilo, síntesis de, 489
- Cloruro de polivinilo (PVC), 581
 - clorado (CPVC), 582
- Coefficiente de distribución, 271
- Coefficiente de transferencia de calor, 599
- Columna de destilación, 157
- Combustibles, 465
- Combustión, 142, 155, 470
 - balance de materia para la, 146
 - de biomasa, 72
 - incompleta, 143, 155
 - parcial, 143, 155
 - reacciones de, 142
 - química de la, 142-143
- Composición:
 - en base húmeda, 143
 - en base seca, 143
 - estimación a partir de los productos de combustión, 149
 - química, 48
- Compresión de vapor, 420
- Comprobación de una respuesta lógica, 15
- Compresibilidad, gráfica general de, 207
- Compuestos hidratados, 69
- Concentración, 53, 65
 - másica, 53
 - molar, 53
- Concentración por congelación, 425

- Condensación, 249, 278
- Condición de frontera, 546
- Consistencia de una mezcla sólido-líquido, 503
- Constantán, 78
- Constante de los gases, *ver* tabla de la cara interna de la cubierta delantera
- Control de calidad, 33
- Control estadístico de calidad, 19
- Convección, 599
- Convergencia:
 - criterios de, 622
 - tolerancia de, 622
- Conversión:
 - en un paso, 135
 - porcentaje de, 118
 - total, 135
- Coordenadas logarítmicas, 28
 - escala logarítmica, 28
 - papel semilogarítmico, 28
- Corazón, 345
- Corriente de purga, 138
- Cox, diagrama de, 246
 - para diversas sustancias, 247
- Cristalización, 238
- Cromatógrafo de gases, 71
- Cuadratura, 377, 626-627
- Cuellos de botella, solución de, 43
- Cultivo microbiano, 35
- Curva de calibración, 68
- Curva de rompimiento, 309
- Dalton, ley de, 197
- Datos termodinámicos, tablas de, 325-329
- Deacon, proceso, 172
- Densidad, 44, 64
 - absoluta, 214
 - de líquidos y sólidos, 189
 - estimaciones para mezclas, 189
 - estimación a partir de la ecuación de estado de los gases ideales, 193
 - total, 67, 214
- Densitómetro, 66
- Depósito de vapores químicos, 4
- Derivación (*bypass*), 110, 116
- Desgarre:
 - del ciclo, 516
 - corriente de, 516, 603
- Deshidrogenación de etano, 490
- Deshumidificación, 392
- Desorbedor, 168
- Destilación, proceso de, 237, 278
- Destilado ligero, 294
- Desviación estándar, 18-19, 31
- Detonación, 473
- Diagrama P_{xy} , 262
- Diagrama T_{xy} , 262
 - para benceno-tolueno, 262
- Diagrama de fases, 240, 278
 - para CO_2 , 241
 - para H_2O , 241
 - para agua-acetona-MIBK, 273, 274
 - para sistemas ternarios, 273-275
- Diagrama de fases de MIBK-acetona-agua, 274
- Diagrama de flujo, 90
 - ajuste de escala, 93, 94
- Diagramas psicrométricos, 384
 - para aire-agua, 385, 386
- Diagramas de entalpía-concentración, 399
 - amoníaco-agua, 403
 - $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 399
- Difusividad, 41
- Dilución del rastreador, método de, 163
- Diluyente, 107
- Dimensión, 8
- Disco de ruptura, 583
- Diseño, 42
 - especificación, 522
 - variables, 505
- Díálisis, fluido de, 162
- Duhring, gráficas de, 246
- Dulong, fórmula de, 495
- Duplicados, diferencia media entre, 68
- Ebullición, 263
 - de una mezcla, 263
 - elevación del punto de, 271
 - normal, 242
 - punto de, 242, 253
- Ecuación dimensional, 9
- Ecuación estequiométrica, 116
 - coeficientes, 117
 - proporciones, 116
 - relación, 117
 - requerimiento, 118
- Ecuaciones:
 - cálculos basados en, 512
 - simulación basada en, 523-524
- Ecuaciones cúbicas de estado, 203
- Ecuaciones de estado:
 - cúbica, 203
 - de Benedict-Webb-Rubin, 202
 - de los gases ideales, 191
 - de Peng-Robinson, 203
 - de Redlich-Kwong, 203
 - de Van der Waals, 203
 - definición, 191

- del factor de compresibilidad, 206
- para gases no ideales, 199
- SRK (Soave-Redlich-Kwong), 203, 213
- virial, 201
- Ecuaciones independientes, 127
- Eficiencia térmica, 599
- Elementos, *ver* tabla de la cara interna de la cubierta posterior
- Energía:
 - cinética, 315
 - interna, 315
 - potencial, 315
- Energía cinética específica, 314, 321
- Energía de activación, 41
- Energía interna, 315
 - de la reacción, 445
- Energía potencial, 315
- Enfriado por lluvia, 433
- Enfriamiento por aspersión, 392, 433
- Entalpía:
 - de reacción, 443
 - definición, 322
 - desviación, 388
 - específica, 314, 322
 - tabla, 363
- Enzima, 4, 482
 - inmovilizadas, 4
- Equilibrio:
 - constante de, para una reacción química, 122
 - de reacciones reversible e irreversible, 121
 - etapa en, 295
 - gas-líquido:
 - multicomponente, 255
 - un componente condensable, 249
 - líquido-líquido, 271
 - químico, 121
 - cinética del, 121
 - sólido-líquido, 264
 - termodinámica del, 121
 - vapor-líquido, 255
- Escala logarítmica, 28
- Escalas de temperatura, 61, 65
 - Celsius, 61, 65
 - Fahrenheit, 61, 65
 - Kelvin, 61, 65
 - Rankine, 61, 65
- Escoria, 225
- Espacio-velocidad, 235
- Especies independientes, 126
- Estado:
 - de referencia, 314
 - propiedad, 326
 - variables, 505
- Estado crítico, 200
- Estados correspondientes, ley de los, 207, 213
- Estequiometría, 116
- Estimaciones del orden de magnitud, 15, 16
- Estándar:
 - calor, de combustión, 449
 - calor, de formación, 448
 - calor, de reacción, 444
 - condiciones, 194
 - desviación, 18
- Etanol, síntesis a partir de etileno, 175
- Etapa, 107
- Etapa en el equilibrio, 295
- Etapa ideal, 295, 535
- Evaporación del agua de mar, 422
- Evaporador de doble efecto, 421-422
- Evaporador ultrarrápido, 426
- Exceso de aire y aire teórico, 145
- Extracción, proceso de, 237
- Extracción líquida, 157, 237, 271
- Extracto, 107
- Extrapolación, 23
- Factor de compresibilidad, 206
 - ecuación de estado, 206
 - gráficas generales, 207-211
- Factor preexponencial, 41
- Factores de conversión, 9
 - fracciones másicas y fracciones molares, 50
 - tabla de, *ver* la cara interna de la cubierta delantera
 - uso de, 9
 - velocidades de flujo másico y de flujo volumétrico, 45
 - velocidades de flujo másico y de flujo molar, 49
- Farblunget, J. S., 78
- Fermentación, 482
- Fern, 32
- Filtros de bolsas de tela, 355
- Flama, 472-473
 - estacionaria, 473
 - frente de la, 472
 - retorno de la, 473
 - velocidad de la, 472
 - zona de ignición, 472
 - zona de reacción, 472
- Flotación, 217
- Flotación con espuma, 217
- Fluido manométrico, 58
- Fluido supercrítico, 200, 213
- Flujo, con la corriente y a contracorriente, 347
- Flujómetro, 24, 47
- Flujómetro de Thomas, 345

- Formación de depósitos de vapores químicos (DQV), 4, 222, 479
- Formaldehído, síntesis de:
a partir de metano, 174
a partir de metanol, 429, 488
- Fracción de conversión, 117, 118, 154
- Fracción de grasa del cuerpo humano, 66
- Fracción másica, 50, 65
- Fracción molar, 50, 65
- Fracción vacía, 67, 214
- Fuerza, 12
- Función exponencial, 27
- Función objetiva, 99
- Garganta, 354
- Gas de combustión, 142, 159
- Gas de síntesis, 593, 597
- Gas licuado de petróleo, 142
- Gas natural, 142
- Gas perfecto, *ver* Gases ideales
- Gases ideales, 192
ecuación de estado, 79, 191
mezclas, 196
- g_c , 12
- Generación de energía, 602
- Generación de energía hidráulica, 336
- Grado de avance de la reacción, 117, 119, 154
uso en balances de masa, 130
- Grado de temperatura, 61, 62
- Grados de libertad, 98, 99, 247, 505
a partir de la regla de las fases de Gibbs, 247
análisis de los, 98, 154, 505
en sistemas reactivos, 126
- Grados de sobrecalentamiento, 250
- Grados Twaddell ($^{\circ}\text{Tw}$), 45
- Gráficas:
de una sustancia de referencia a temperaturas iguales, 245
logarítmicas, 28
semilogarítmicas, 28
- Gráfica de la sustancia de referencia, 245
- Gramo-mol, 49, 65
- Gravedad específica, 44, 64
valores selectos, 632-638
- Grupos terminales, 581
- Hemodializador de fibras huecas, 162
- Herramienta *goalseek*, 616
- Hidratos gaseosos, 300
- Hidrógeno, balances molecular y atómico, 125
- Hielo seco, 417
- Higrómetro, 36, 224, 285
- Hoja de cálculo, ecuación no lineal, 616
- Homogeneidad dimensional, 20
- Humedad, 253, 384
absoluta, 253, 384
contenido de, 184, 384
diagrama, 384, *ver* Diagrama psicrométrico
molar, 253
porcentaje de, 254
relativa, 253, 387
- Humidificación, 392
- Ignición, 471
retardo en la, 471
temperatura de, 471
- Iniciador, 581
- Integración numérica, 626, 627
- Interpolación, 23
lineal de dos puntos, 23
- Isooctano, síntesis de, 179-180
- Isotermas:
de adsorción, 275
de Freundlich, 308, 309
de Langmuir, 276
- Lavado, 237
- Ley de Henry, 257
constante de la, 257
- Ley de Hess, 447
- Ley de potencia, 27
- Ley de Raoult:
especie condensable única, 249, 278
general, 257
- Ley de velocidad del n -ésimo orden, 570
- Liofilización, 425
- Lixiviación, 237
- Lluvia ácida, 184
- Lodo, tratamiento del, 503
- Luz, velocidad de la, 31
- Límites de confianza, 68
- Límites de inflamabilidad, 158, 219, 471
- Líneas de enlace, 273, 403
- Líquido subenfriado, 327
- Líquidos inmiscibles, 271
- Líquidos parcialmente inmiscibles, 271
- Manómetro, 58
de extremo abierto, 58
de extremo sellado, 58
diferencial, 58
ecuaciones manométricas, 59

- inclinado, 77
- para medir fluidos, 58
- Mecha, 387, 430
- Media (de un conjunto de datos), 16-17, 31
- Medidor de orificio, 47, 48
- Medidor de prueba seca, 215
- Medidor Venturi, 354
- Meshuggeneh, H., 351
- Método *regula-falsi*, 617
- Mezcla de gases ideales, 196
- Mezcla de gases no ideales, 210-211
- Mínimos cuadrados, método de los, 611
- Miscibilidad, 271
- Modular secuencial:
 - cálculos, 512
 - simulación con diagramas flujo, 512
- Módulos, unidad de proceso, 512
- Mol, *ver* Gramo-mol
- Molaridad, 53, 65
- Moléculas, 48
- Molino de bolas, 67
- Monómero, 581
- Mosto, 482
- Muestra:
 - desviación estándar, 18
 - media, 17
 - rango, 18
 - varianza, 18
- Nausem*, 72-73
- Newton, correcciones de, 208
 - regla de, 617-620
 - unidad de fuerza derivada, 12
- Newton-Raphson, método de, 623-624
- Nivel permisible de exposición (NPE), 223
- Notación científica, 13
- No_x, óxidos de nitrógeno, 605
- Número de Prandtl, 34
- Número de Reynolds, 34
- Números atómicos, *ver* tabla, cubierta posterior
- Óleum (ácido sulfúrico fumante), 291
- Onda de choque, 473
- Operación, 43
- Oxígeno teórico, 145
- Papel, logarítmico y semilogarítmico, 28
- Papel de presión de vapor, 246
- Partes por billón (ppb), 54
- Partes por millón (ppm), 54
- Pascal, 55. *Ver también* Factores de conversión en la cara interna de la cubierta delantera
- Peng-Robinson, ecuación de estado de, 203
- Pérdidas por fricción, 334
- Peso, 12, 13, 30
- Peso atómico, 48, 65
 - valores de, *ver* tabla, cubierta posterior
- Peso molecular, 48, 65
 - polímero, 581
 - promedio, 50, 51, 52, 65
- Peso molecular promedio, 50, 51, 52, 65
- Pirómetro, 61
- Pitzer, factor acéntrico de, 201
- Platos, 163
- Polimerización, 582
 - en suspensión, 582
- Polímeros, 4, 581
 - peso molecular, 581
- Polímeros, crecimiento de la cadena en, 581
- Porcentaje en exceso de A, 118
- Porcentaje molar, 50, 65
- Porcentaje por masa, 50, 65
- Porosidad, 214
- Potencia eléctrica, 605
- Poundal, 32
- Precalentador, 499
- Precisión, 13, 14, 30
- Presión, 55, 65
 - absoluta, 57, 65
 - atmosférica, 55, 57, 65
 - cabeza de, 55, 56, 65
 - crítica, 199, 200, 213, 242
 - de vapor, 242, 278
 - del fluido, 55
 - del punto de burbuja, 259
 - del punto de rocío, 260
 - hidrostática, 55
 - manométrica, 57, 65
 - máxima permisible de trabajo nominal (MAWP, por sus siglas en inglés), 231
 - medición de la, 58
 - parcial, 196, 213
 - pseudocrítica, 211, 214
 - pseudorreducida, 211
 - reducida, 213
- Presión absoluta, 57
- Presión crítica, 199, 200, 213, 242
- Presión de vapor, 242, 278
 - abatimiento de la, 269
 - del agua, 642-643
 - estimación, 243, 244
 - papel de la, 246
- Presión hidrostática, 55
- Presión parcial, 196, 213

- Primera ley de la termodinámica, 316
 - para un sistema cerrado, 338
- Proceso continuo, 84
- Proceso de extracción-distilación, 107
- Proceso de purificación, 237
- Proceso de separación, 237
- Proceso en estado estacionario, 84
- Proceso intermitente (por lotes), 84
- Proceso isotérmico, 314
- Proceso semicontinuo, 84
- Proceso transitorio, 84, 543
- Procesos, 7, 43
 - alimentación (material de entrada), 43
 - continuo, 84
 - corrientes de, 42
 - definición, 42
 - en estado estacionario, 84
 - en estado no estacionario, 84, 543
 - intermitente o por lotes, 84
 - optimización de, 99
 - producto (material de salida), 43
 - químicos, consideraciones, 151
 - semicontinuo, 84
 - transitorio, 84, 543
 - trayectoria hipotética, 360
 - unidad de, 43
- Producción de cumeno, 487
- Producto pesado, 294
- Productos químicos especializados, 3
- Propiedad específica, 321
 - de gases selectos, 656
 - del calor, 369
 - energía cinética, 321
 - entalpía, 322
 - volumen, 43
 - volumen molar, 192
- Propiedades coligativas de una solución, 268, 279
- Proporciones estequiométricas, 117, 154
- Psicrómetro, 430
- Psicrómetro de cabestrillo, 387
- Punto de burbuja, 259
- Punto de congelación, 242
 - abatimiento del, 270
- Punto de ebullición, 242, 278
- Punto de ebullición normal, 242, 278
- Punto de fusión, 242
- Punto de rocío, 250, 259, 278, 328
 - general, 259
 - para una especie condensable, 250
- Punto de sublimación, 242
- Punto triple, 242
- Purga, proceso de, 138, 154
 - corriente de, 138, 154
- Rango (de un conjunto de datos), 18
- Rango explosivo, 471
- Rastreador, 163, 567
- Rayleigh, alambique de, 576
- Razón de partición, 271
- Reacción:
 - constante de la velocidad de, 38, 40, 80
 - irreversible, 121
 - reversible, 121
 - velocidad de, 155
- Reacción de desplazamiento agua-gas, 594
- Reacción de formación, 448
- Reacción endotérmica, 441
- Reacción exotérmica, 441
- Reacción de reformación por vapor, 594
- Reactivo:
 - en exceso, 117, 118, 154
 - limitante, 117, 118, 154
- Recalentado, 166
- Recirculación, 110, 154
- Referencia, estado de, 314, 325, 359
- Refinado, 107, 170
- Reflujo, 166, 294
- Reformación por vapor, 594
- Reformador, 594
- Refrigeración, proceso de, 349
- Regla de Kay, 211
- Regla de Kopp, 372
- Regla de la palanca, 405
- Regla de las fases, *ver* Regla de las fases de Gibbs
- Regla de las fases de Gibbs, 247-248, 278
- Regla de Trouton, 381
- Regla trapezoidal, 627-628
- Reglas de mezclas, 211
- Relación de partición, *ver* Coeficiente de distribución
- Relaciones estequiométricas, 100, 117
- Rendimiento, 123
- Requerimiento teórico, 154
- Residual, 611
- Respirador purificador de aire, 278
- Retorno (retrogresión de la flama), 473
- Riñón artificial, 162
- Rotámetro, 47, 48
- Sacarificación, 482
- Sales hidratadas, producción, 279
- Saturación, 249
 - absoluta, 253
 - adiabática, 395

- de una solución líquida, 264
- molal, 253
- porcentaje de, 254
- relativa, 253
- SCF (pies cúbicos estándar), 194
- Schlimazel, L., 72
- SCM (metros cúbicos estándar), 194
- Secado, 392
- Secado por aspersion, 216, 392
- Sedimentación, proceso de, 161
- Selectividad, 123
 - en la extracción, 307
- Semicontinuo, proceso, 84
- Separación, procesos multifásicos, 237
- Settera, E. P., 73
- Sifoneado, 335
- Simpson, regla de, 627, 628-629
- Simulación, *ver* Simulación de diagramas de flujo
- Simulación de diagramas de flujo:
 - basada en ecuaciones, 523
 - paquetes comerciales en la, proceso, 534
 - modular secuencial, 512
- Síntesis de estireno, 487
- Síntesis de metanol, 227, 229
- Sistema Americano de Unidades de Ingeniería, 10
- Sistema CGS de unidades, 10
- Sistema de proceso abierto, 314, 318
- Sistema de proceso cerrado, 314, 315, 318
- Slug, 32
- Soave-Redlich-Kwong (SRK), ecuación de estado de, 203
- Sobresaturación, 264
- Solubilidad, 264
 - coeficiente de, de un gas en un líquido, 291
 - de KNO_3 , NaCl y Na_2SO_4 , 266
- Solución de problemas, 43
- Solución ideal, 258, 259
- Solución sobresaturada, 264
- Soluto, 107
- Solvente, 107
- SRK, *ver* Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong
- Succión, 219
 - real, 219
 - teórica, 219
- Sustancia incompresible, 189
- Sustitución sucesiva, 620
- Sustitución sucesiva amortiguada o modificada, 620
- Sustitución retrospectiva, 15
- Tamiz molecular, 238
- Temperatura:
 - cero absoluto, 61
 - conversión entre escalas, fórmula, 62, 63
 - crítica, 199, 200, 213, 242
 - de autoignición, 471
 - de bulbo húmedo, 387
 - de bulbo seco, 384
 - de flama adiabática, 236, 466
 - de ignición, 470
 - de punto de burbuja, 259
 - de punto de rocío, 259
 - de saturación adiabática, 395
 - del aire húmedo, 387
 - del cuerpo humano, 347
 - en un reactor adiabático, 457
 - grado de, 62, 63
 - intervalo de, 62, 63
 - pseudocrítica, 211, 213
 - pseudorreducida, 211
 - reducida, 201
- Temperatura absoluta, 60
- Temperatura crítica, 199, 200, 242
- Temperatura de bulbo húmedo, 387
- Temperatura de bulbo seco, 384
- Terminación, proceso de, 581
- Termopar, 61, 78
- Termómetro, 61
 - de resistencia, 61
- Tiempo de residencia, 181
- Torta de filtración, 69
- TPE (temperatura y presión estándar), 194
- Trabajo, 315
 - de expansión, 343
 - de flecha, 314, 320, 338
 - de flujo de, 314, 321, 338
- Trazas de especies, 54
- Turbina, balance de energía en una, 324
- Ultrarrápido:
 - evaporador, 426
 - punto de inflamación, 282, 472
 - tanque de evaporación instantánea, 353
 - vaporización instantánea, 405, 418
- Unidad, 8
 - compuesta, 10
 - conversión de, 9-10
 - derivada, 10
 - factores de conversión de, *ver*
 - cara interna de la cubierta delantera
 - fundamental, 10
 - múltiplo, 10
 - sistemas de, 10-11

- Unidades de fuerza derivadas:
 - dina, 12
 - libra-fuerza, 12
 - newton, 12
- Unidades naturales de fuerza, 12
- Unidades SI (Système Internationale d'Unités), 10
- Validación de resultados, 15-16
- Valor de calentamiento, 466
 - burdo, 466
 - de diversos combustibles, tabla, 467
 - inferior, 466
 - neto, 466
 - numérico, 8
 - superior, 466
 - total, 466
- Valor Umbral Límite Máximo (TLV-C), 234
- Van der Waals, ecuación de, 203
- Vapor:
 - calidad, 347
 - recompresión del, 420
 - reformación, 594
 - saturado, 278, 327
 - tablas, 327, 646-655
 - descripción, 327
 - trampa de, 348
- Vapor sobrecalentado, 250, 278, 327
- Vapor del hervidor (rehervido), 166, 294
- Variable(s):
 - aleatoria, 16
 - de diseño, 99, 504
 - de estado, 504
 - extensivas, 247
 - intensivas, 247
 - manipulada, 523
- Varianza (de un conjunto de datos), 18, 31
- Velocidad, en balances, 86
- Velocidad, constante de, 80
- Velocidad de flujo, 46-48
 - másico, 46
 - medición de la, 47-48
 - volumétrico, 46
- Velocidad de reacción, 155
- Vida media, 568
- Virial:
 - coeficiente, 201
 - ecuación, trunca, 202
 - ecuación, de estado, 201
- Volatilidad, 243, 278
- Volatilidad relativa, 295
- Volumen, 44
 - del componente puro, 196
 - específico, 44, 314, 321, 338
 - estándar, 194
 - fracción volumétrica, 197
 - húmedo, 387
 - porcentaje en, 197
- Watson, correlación de, 382
- Wegstein, algoritmo de, 621-622
- Xileno, isómeros del, 238

PESOS Y NÚMEROS ATÓMICOS

Los pesos atómicos se aplican a las composiciones de los isótopos naturales y se basan en una masa atómica de $^{12}\text{C} = 12$

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	—	Helio	He	2	4.0026
Aluminio	Al	13	26.9815	Hidrógeno	H	1	1.00797
Americio	Am	95	—	Hierro	Fe	26	55.847
Antimonio	Sb	51	121.75	Holmio	Ho	67	164.930
Argón	Ar	18	39.948	Indio	In	49	114.82
Arsénico	As	33	74.9216	Iridio	Ir	77	192.2
Astatinio	At	85	—	Iterbio	Yb	70	173.04
Azufre	S	16	32.064	Itrio	Y	39	88.905
Bario	Ba	56	137.34	Kriptón	Kr	36	83.80
Berilio	Be	4	9.0122	Lantano	La	57	138.91
Berkelio	Bk	97	—	Laurencio	Lr	103	—
Bismuto	Bi	83	208.980	Litio	Li	3	6.939
Boro	B	5	10.811	Lutecio	Lu	71	174.97
Bromo	Br	35	79.904	Magnesio	Mg	12	24.312
Cadmio	Cd	48	112.40	Manganeso	Mn	25	54.9380
Calcio	Ca	20	40.08	Mendelevio	Md	101	—
Californio	Cf	98	—	Mercurio	Hg	80	200.59
Carbono	C	6	12.01115	Molibdeno	Mo	42	95.94
Cerio	Ce	58	140.12	Neodimio	Nd	60	144.24
Cesio	Cs	55	132.905	Neón	Ne	10	20.183
Cinc	Zn	30	65.37	Neptunio	Np	93	—
Circonio	Zr	40	91.22	Niobio	Nb	41	92.906
Cloro	Cl	17	35.453	Níquel	Ni	28	58.71
Cobalto	Co	27	58.9332	Nitrógeno	N	7	14.0067
Cromo	Cr	24	51.996	Nobelio	No	102	—
Cobre	Cu	29	63.546	Oro	Au	79	196.967
Curio	Cm	96	—	Osmio	Os	75	190.2
Disproso	Dy	66	162.50	Oxígeno	O	8	15.9994
Einsteinio	Es	99	—	Paladio	Pd	46	106.4
Erbio	Er	68	167.26	Plata	Ag	47	107.868
Escandio	Sc	21	44.956	Platino	Pt	78	195.09
Estaño	Sn	50	118.69	Plomo	Pb	82	207.19
Estroncio	Sr	38	87.62	Plutonio	Pu	94	—
Europio	Eu	63	151.96	Polonio	Po	84	—
Fermio	Fm	100	—	Potasio	K	19	39.102
Flúor	F	9	18.9984	Praseodimio	Pr	59	140.907
Fósforo	P	15	30.9738	Prometio	Pm	61	—
Francio	Fr	87	—	Protactinio	Pa	91	—
Gadolinio	Gd	64	157.25	Radio	Ra	88	—
Galio	Ga	31	69.72	Radón	Rn	86	—
Germanio	Ge	32	72.59	Renio	Re	75	186.2
Hafnio	Hf	72	178.49	Rodio	Rh	45	102.905

Los pesos atómicos se aplican a las composiciones de los isótopos naturales y se basan en una masa atómica de $^{12}\text{C} = 12$

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Rubidio	Rb	37	84.57	Terbio	Tb	65	158.924
Rutenio	Ru	44	101.07	Titanio	Ti	22	47.90
Samario	Sm	62	150.35	Torio	Th	90	232.038
Selenio	Se	34	78.96	Tulio	Tm	69	168.934
Silicio	Si	14	28.086	Tungsteno	W	74	183.85
Sodio	Na	11	22.9898	Uranio	U	92	238.03
Talio	Tl	81	204.37	Vanadio	V	23	50.942
Tantalio	Ta	73	180.948	Xenón	Xe	54	131.30
Tecnecio	Tc	43	—	Yodo	I	53	126.9044
Telurio	Te	52	127.60				

LA CONSTANTE DE LOS GASES

$8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $0.08314 \text{ L} \cdot \text{bar}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $62.36 \text{ L} \cdot \text{mm Hg}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $0.7302 \text{ ft}^3 \cdot \text{atm}/(\text{lb-mol} \cdot ^\circ\text{R})$
 $10.73 \text{ ft}^3 \cdot \text{psia}/(\text{lb-mol} \cdot ^\circ\text{R})$

$8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $1.987 \text{ Btu}/(\text{lb-mol} \cdot \text{R})$

Nombre	Apellido	Edad	Sexo	Profesión	Estado	Municipio	Localidad
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8

LA COMISIÓN DE

1. El Sr. ...
 2. El Sr. ...
 3. El Sr. ...
 4. El Sr. ...
 5. El Sr. ...
 6. El Sr. ...
 7. El Sr. ...
 8. El Sr. ...
 9. El Sr. ...
 10. El Sr. ...

CONTRATO DE LICENCIA DE USO LIMITADO

El presente contrato de licencia de uso limitado es aplicable a cualquiera de los productos de software (Programa objeto de la licencia) y los manuales de uso correspondientes suministrados por John Wiley and Sons, Inc. (Wiley).

Si usted usa el Programa objeto de la licencia que se suministra con esta obra, es indicativo de su aceptación a los términos y condiciones de este Contrato.

Licencia: Wiley otorga por este medio al comprador, y el comprador acepta recibir, una licencia no transferible y sin carácter exclusivo, para usar el Programa objeto de la licencia y el Manual del Usuario, en su caso, en los siguientes términos y condiciones:

- a. El Programa objeto de la licencia y el Manual del Usuario son para uso personal del comprador.
- b. El comprador puede usar el programa en una sola computadora, o en una de uso temporal, o en una que reemplace a la primera.
- c. El Programa objeto de la licencia puede ser copiado en un disco duro para su ejecución.
- d. Se podrá hacer una copia de respaldo sólo como se indica en el Manual del Usuario, o como se permite expresamente en este Contrato.
- e. El comprador no podrá usar el Programa objeto de la licencia en más de un sistema de cómputo; tampoco podrá hacer o distribuir copias no autorizadas del Programa objeto de la licencia o del Manual del Usuario; queda expresamente prohibida la decompilación o modificación del código fuente del Programa objeto de la licencia, así como usar, copiar, modificar o transferir dicho programa, en todo o en parte —misma prohibición que se aplica al Manual del Usuario— excepto en los términos expresamente permitidos por este Contrato. Si el comprador modifica o transfiere la propiedad del Programa objeto de la licencia a un tercero, automáticamente se da por terminada la licencia. Tal terminación será adicional y no en lugar de una acción de carácter civil, o de otros medios a los que Wiley pueda acudir legalmente.

Término: Este Contrato de Licencia estará en vigor en forma indefinida. El comprador podrá darlo por terminado en cualquier momento mediante la destrucción del Programa objeto de la licencia y del Manual del Usuario, en su caso, así como de la copia hecha de respaldo.

También podrá darse por terminado el presente contrato de acuerdo con las condiciones que se especifican en el mismo, o si el comprador no cumple con cualquiera de dichas condiciones. A su terminación, el comprador se compromete a destruir el Programa objeto de la licencia, el Manual del Usuario y la copia hecha de respaldo.

Derechos de Wiley: El comprador acepta que todos los derechos (incluyendo en forma enunciativa mas no limitativa, derechos de autor, patentes y secretos comerciales) en el Programa objeto de la licencia (incluyendo sin limitación, la estructura, secuencia, organización, flujo, lógica, código fuente, código objeto y todos los medios y formas de operación del Programa objeto de la licencia) son de propiedad única y exclusiva de Wiley. La aceptación de este contrato por parte del comprador no implica la propiedad del Programa objeto de la licencia, pero sí otorga el derecho de usarlo según las cláusulas de este Contrato. El comprador está de acuerdo en proteger el Programa objeto de la licencia contra uso no autorizado, reproducción o distribución. Asimismo, el comprador está consciente de que el Programa objeto de la licencia contiene secretos comerciales valiosos e información confidencial que pertenece a Wiley. El comprador no está autorizado a revelar los componentes del Programa objeto de la licencia, sea o no posible su lectura en equipo de cómputo, excepto como se describe expresamente en este Contrato.

EL PROGRAMA OBJETO DE LA LICENCIA Y EL MANUAL DEL USUARIO, EN SU CASO, SON SUMINISTRADOS POR WILEY "EN EL ESTADO EN QUE SE ENCUENTRAN" Y SIN NINGUNA GARANTÍA DE FUNCIONAMIENTO O RESULTADOS QUE PUEDAN OBTENERSE DEL PROGRAMA OBJETO DE LA LICENCIA Y EL MANUAL DEL USUARIO. EL COMPRADOR ASUME EL RIESGO TOTAL SOBRE LOS RESULTADOS Y FUNCIONAMIENTO.

BAJO NINGUNA CIRCUNSTANCIA WILEY O EL AUTOR TENDRÁN RESPONSABILIDAD ALGUNA POR CUALQUIER DAÑO ORIGINADO POR EL USO DEL PROGRAMA OBJETO DE LA LICENCIA O EL MANUAL DEL USUARIO, INCLUSO EN EL CASO DE QUE WILEY O ALGUNO DE SUS AGENTES O DISTRIBUIDORES HAYAN RECIBIDO COMUNICACIÓN DE TALES DAÑOS.

Este Contrato representa el acuerdo total entre las partes e invalida cualquier ofrecimiento o acuerdo previo, verbal o por escrito, y cualquier otra comunicación entre las partes en relación con el asunto objeto de este Acuerdo.

Este Acuerdo se entenderá e interpretará como si hubiera sido presentado ante las autoridades con jurisdicción para tratar los asuntos que en dicho instrumento se describen.

Las partes declaran que quedan enteradas de su contenido y acuerdan apegarse y cumplir con sus términos y condiciones.

**El CD que acompaña a la presente edición con el título
PRINCIPIOS INTERACTIVOS DE LOS PROCESOS QUÍMICOS**

Interactive Chemical Process Principles (ICPP)

**es una guía y un conjunto de herramientas auxiliares de aprendizaje
para estudiantes del curso introductorio de ingeniería química. También contiene materiales que sin duda
le serán de utilidad durante toda su carrera.**

ICPP ESTÁ INTEGRADO POR LOS SIGUIENTES COMPONENTES:

Índice de estilos de aprendizaje. El estilo de aprendizaje de cada estudiante es la forma en que tiende a recibir y a procesar la información. Identificado con las siglas ILS, el índice de estilos de aprendizaje es un cuestionario de 44 preguntas que se usa para evaluar las preferencias del estudiante en relación con cuatro dimensiones de estilos de aprendizaje (activo/reflexivo, sensitivo/intuitivo, visual/verbal y secuencial/global). Mediante la solución del cuestionario el estudiante obtiene información sobre su estilo de aprendizaje preferido, lo que a su vez sugiere el tipo de enseñanza y estudio que funciona mejor para él, así como los que no. También se incluyen algunas sugerencias para usar el CD de forma más efectiva, según sean las preferencias de estudio. Es conveniente que antes de empezar el curso, el estudiante complete dicho cuestionario y aplique debidamente los resultados.

Tutoriales para el aprendizaje. Esta sección del 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 sistema, plantea preguntas y guía al estudiante hasta que obtiene la solución. Hay varias maneras de abordar los tutoriales. La más fácil, pero la menos valiosa, es simplemente ver las respuestas en lugar de tratar de resolver los problemas. La única forma de sacar el máximo provecho de los tutoriales es tratar primero de resolver los problemas y confrontar las respuestas con las soluciones correctas.

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, cambiadores de calor, bombas, unidades de procesos de separación (torres de absorción y columnas de destilación) y varios tipos de reactores químicos. En la mayoría de los casos, no es necesario que el estudiante conozca los equipos que se utilizan para resolver los problemas, pero se evitan las confusiones si antes de empezar con el análisis se tiene un panorama de cómo trabajan. Con sólo dar un *clic* con el ratón en cada uno de los equipos que componen la Enciclopedia Visual (preparada por la profesora Susan Montgomery y sus estudiantes en la Universidad de Michigan, y distribuida con autorización de The Regents of the University of Michigan) aparece en pantalla una fotografía o un corte del equipo, así como una descripción de cómo trabaja y en dónde se usa en la industria química. *Nota:* el CD debe estar insertado en la computadora para poder acceder al contenido de la enciclopedia.

E-Z Solve. Es un programa poderoso y fácil de usar para resolver ecuaciones y generar gráficas. 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 2 al 10. También permite resolver ecuaciones diferenciales normales de los tipos que se incluyen en el capítulo 11. El conjunto de problemas resueltos está dentro del archivo *Examples*, al cual se entra por el menú *File(Open)*. Antes de intentar usar el programa para resolver un problema, debe dar un *clic* en la barra del menú para entrar a *Help* y después a *Tutorial*, para que se despliegue el menú. Seguir paso a paso el tutorial es la mejor manera de aprender a usar esta aplicación.

Base de datos de propiedades físicas. Esta sección contiene una versión en línea de la tabla de propiedades físicas que aparece en el Apéndice B del libro. En la pantalla puede buscar cualesquiera de las propiedades que aparecen en la lista de la tabla B.1 del libro (peso molecular, gravedad específica, etcétera) de especies específicas. En la pantalla *Heat Capacities* se obtienen los datos de capacidades de calor de especies específicas a una temperatura dada y a 1 atm. También se puede entrar a la función polinomial para capacidades de calor, como las que aparecen en la tabla B.2 del libro; para este fin se copia el nombre de la función y se pega en el E-Z Solve, anotando después la temperatura deseada como un argumento. En la ventana de tablas de vapor se puede buscar el volumen específico, la energía interna específica y entalpía del agua líquida, vapor saturado o vapor supercalentado a una temperatura y a una presión específicas. También se pueden copiar y pegar las funciones correspondientes en el E-Z Solve.

NAVEGACIÓN ICPP

La instalación crea iconos en el menú de arranque de Windows, por lo que se tiene acceso a cualquiera de sus componentes desde este menú. El menú principal que tiene enlaces con cada componente es la forma más fácil de acceder a cada uno de los componentes del ICPP.

REQUERIMIENTOS DE SISTEMA

Este software corre en PC compatibles con Windows 95, 98 o NT 4.0. La configuración recomendada es 486 DX 66, 16 MB RAM (64 MB RAM en NT), monitor SVGA (16 colores, con una resolución mínima de 640x480), 4X CD-ROM, tarjeta de video, tarjeta de sonido y bocinas. Se necesita un navegador (Explorer 4.0 o Navigator 4.0) para entrar al componente *Index of Learning Styles*. Se requiere un espacio libre en el disco duro de 10 MB aproximadamente.

Las instrucciones de instalación están impresas en el CD.