

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DEPTO. DE INGENIERIA QUIMICA**

**TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I  
APUNTES DE CURSO**

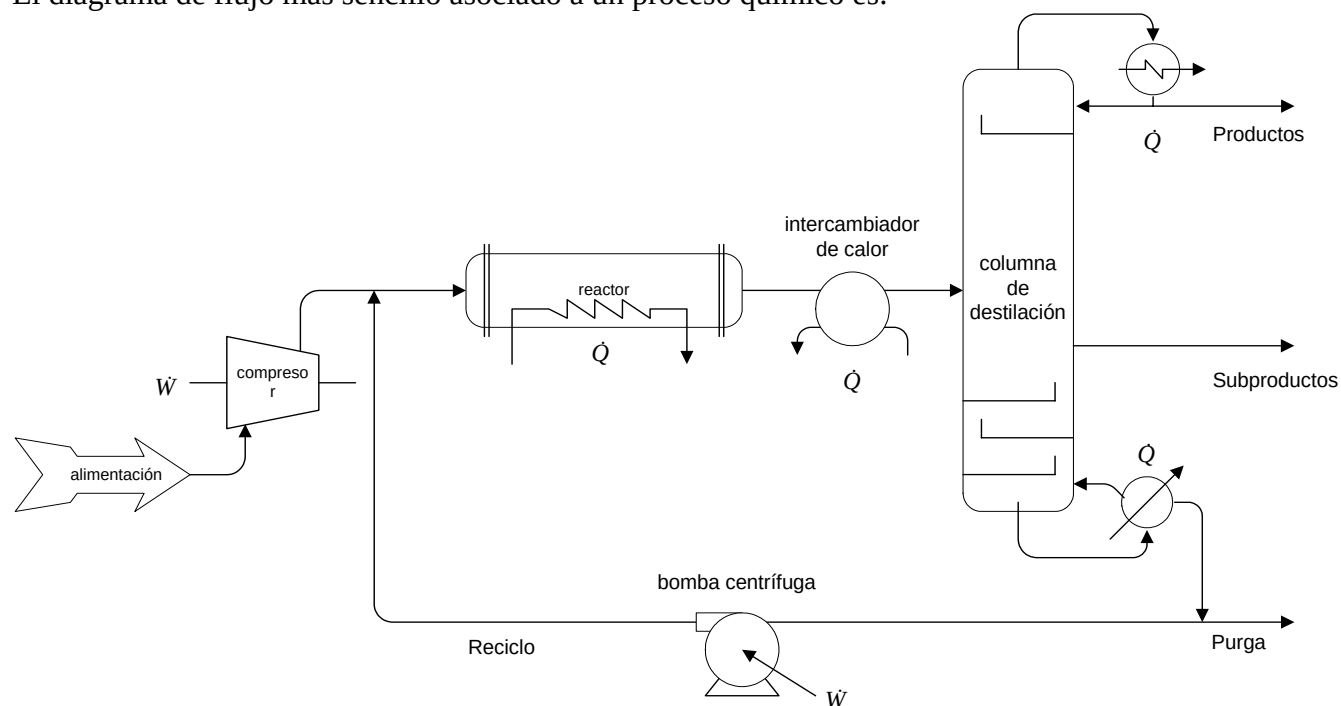
**Dr. Hugo Segura  
Revisión 2004**

## Introducción

La Termodinámica, del griego  $\tau\epsilon\rho\mu\omicron\varsigma$  (calor) y  $\delta\iota\nu\alpha\mu\iota\varsigma$  (movimiento), es una ciencia física que estudia la energía asociada al calor y su transformación en trabajo, o en otras formas de energía. Históricamente, el gran desarrollo científico de la Termodinámica está ligado a la Revolución Industrial en Inglaterra, y en particular a la invención de la máquina de vapor durante el siglo XIX. Indudablemente es una herramienta poderosa de la Ingeniería, en función a que el calor es una de las formas más comunes de producir trabajo útil. Por ejemplo, son frecuentes en la vida cotidiana la producción de energía en base al motor de cuatro tiempos y las turbinas de vapor para la producción de energía eléctrica o mecánica... el denominador común de estos casos es que se transfiere calor a la materia, la que por fenómeno de expansión mueve un pistón o hace rotar un eje de un árbol de una turbina. Al igual que el calor puede transformarse en trabajo con la intervención de un fluido, el trabajo sobre un fluido puede liberar calor: el ejemplo más sencillo es un bombín para inflar los neumáticos de una bicicleta. En este caso, el trabajo aplicado sobre el pistón eleva la presión del aire, y eleva su temperatura por sobre la temperatura ambiental, lo que establece un flujo de calor.

A diferencia de las otras especialidades de la Ingeniería, la Ingeniería Química procede sobre transformaciones Químicas y Físicas de la materia, de modo de obtener productos intermediarios o finales. Cualquiera de estas transformaciones requiere (o libera) energía. Basta considerar reacciones químicas endo o exotérmicas, o en un caso frecuente como es la destilación con la finalidad de obtener productos puros.

El diagrama de flujo más sencillo asociado a un proceso químico es:



1. Toda reacción química necesita de un cierto nivel de temperatura y presión de forma que ocurra, o de modo que la cinética de un producto deseado sea favorecida. Las materias primas, generalmente tomadas en las condiciones del ambiente, requieren de adecuación térmico-mecánica para alimentar al proceso. La presión puede controlarse con compresores, bombas centrífugas, válvulas y turbinas y, en algunos de estos procesos, se está transfiriendo trabajo al fluido. De igual modo, la

temperatura puede controlarse transfiriendo calor a los fluidos mediante intercambiadores de calor. La termodinámica permite calcular cuanto trabajo y calor se requiere para que una corriente proceda de un estado de equilibrio a otro. Calor y trabajo involucran costos energéticos, y la energía es un costo relevante en todo proceso químico.

2. Las reacciones endotérmicas necesitan de calor para que la transformación ocurra. Las exotérmicas, en tanto, liberan calor, aumentando la temperatura de los reactivos probablemente por sobre la resistencia térmica de los equipos si no hay un control adecuado. Nuevamente, haciendo uso de la Termodinámica, podemos calcular qué transferencia de calor es necesaria, de modo que la reacción sea técnicamente factible. Por otro lado, la Termodinámica nos permite conocer la probabilidad de ocurrencia de una reacción, y su máximo rendimiento.
3. Generalmente, las reacciones químicas entregan el producto deseado en una mezcla que contiene reactivos e impurezas. Según sabemos de la Físicoquímica, todos los compuestos difieren en temperatura de ebullición, de manera que las mezclas pueden ser vaporizadas parcialmente, para obtener una fase de vapor rica en los componentes más volátiles. En este caso, nuevamente se necesita transferir calor, para vaporizar parcialmente las mezclas, y la termodinámica del equilibrio de fases, permite obtener las distribuciones de los componentes en las fases.

En el ejemplo anterior podemos ver cómo toda la evaluación de la energía involucrada en un proceso químico está relacionada con la Termodinámica. En este contexto, el objetivo de este curso es desarrollar y aplicar las relaciones que permiten obtener tal requerimiento. Si se considera que toda planta química opera por un período aproximado de 8400 horas/año, obviamente la energía es un costo operativo importante y define, en parte, el costo del producto terminal que se pone en el mercado.

En el curso de Termodinámica de Procesos Químicos I se desarrollan las relaciones de transferencia de calor y de trabajo para el tratamiento de sistemas con componente puro. Este análisis se extiende a mezclas en el curso Termodinámica de Procesos Químicos II.

Existen numerosos textos abocados al tratamiento formal o aplicado de la termodinámica, sin embargo (a juicio del autor) muy pocos de ellos incorporan conceptualmente una cadena lógica que permita encadenar ideas, y traspasarlas conceptualmente al desarrollo de problemas de ingeniería química basado en conceptos de mecánica teórica e interpretación molecular de la materia. Este es el objetivo de este apunte, en el que incorporo mi experiencia de varios años de enseñanza, y es fruto de ideas propias como también material recopilado de varios textos introductorios y contribuciones de muchos alumnos que he tenido en este curso. Como bibliografía base me parece recomendable consultar

1. Smith, J. & H. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3a, 4a, 5a Ed., Mc Graw-Hill Kogakusha (1975) (1987) (1996). *Una referencia introductoria clásica de termodinámica para ingenieros químicos, con un excelente tratamiento y formalismo del equilibrio de fases.*
2. Sandler, S., Chemical & Engineering Thermodynamics, Wiley (1977, 1999). *Continene una excelente exposición de balances de energía en sistemas abiertos y buenos problemas de aplicación.*
3. Balzhiser, R., Samuels, M. & J. Eliassen, Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice-Hall (1972). *Contiene un enfoque singularmente novedoso y atractivo de problemas.*
4. Hougen, O., Watson, K. & R. Ragatz, Chemical Process Principles, I y II, 2a. ed., Wiley (1969). *Un texto clásico para ingenieros químicos, con excelentes tablas y una exposición muy clara de técnicas gráficas.*

5. Van Wylen, G. & R. Sonntag, Fundamentals of Classical Thermodynamics, 1a. y 2a. Ed., Wiley (1973) (1982). *Incluye interesantes problemas que involucran aspectos mecánicos y termodinámicos.*
6. Modell, M. & R. Reid, Thermodynamics and its Applications, Prentice-Hall (1974, 1982, versión revisada por Modell, M. and Tester, J. 1996). *Una excelente referencia conceptual y avanzada, basada en un enfoque postuladorio de la termodinámica. Incluye problemas y aplicaciones que constituyen un buen desafío para evaluar la comprensión de conceptos.*

## Capítulo 1 - Conceptos Básicos

### 1.1 Dimensiones Fundamentales y sistemas de Unidades

Como toda Ciencia Física, la Termodinámica opera con dimensiones fundamentales, y todas sus leyes se estructuran sobre operaciones matemáticas de estas dimensiones. Las utilizadas en termodinámica se resumen en la siguiente tabla :

| Dimensión Fundamental | Unidad SI        | Sistema Inglés            |
|-----------------------|------------------|---------------------------|
| [L], longitud         | m                | pie                       |
| [M], masa             | Kg               | lb <sub>m</sub> (pound)   |
| [ t ], tiempo         | s                | s                         |
| [Fuerza]              | --- <sup>1</sup> | lb <sub>f</sub> (poundel) |
| [T], temperatura      | K                | R                         |

La longitud, la masa y el tiempo, son unidades puramente mecánicas. La Termodinámica es una extensión de la Mecánica Clásica, cuyas manifestaciones energéticas básicas son la energía cinética y potencial, a los fenómenos en los que participa el calor. Toda propiedad termo-mecánica puede descomponerse en dimensiones fundamentales a través de definiciones físicas, a modo de ejemplo la energía cinética es una magnitud derivada, cuya descomposición dimensional será :

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \sim [M] [L]^2 [t]^{-2}$$

La Termodinámica usa comúnmente dos sistemas de unidades, el Sistema Internacional (SI), y el sistema técnico inglés (STI) debido a los orígenes de su desarrollo. La razón de esto es sencilla: prácticamente todos los instrumentos de Ingeniería vienen calibrados en STI, de modo que el hábito de uso permite identificar la medida STI con el estado de un equipo. Por ejemplo, la presión es una magnitud derivada de ambos sistemas de medida (fuerza normal al área unitaria). Al recurrir a una estación de servicio, probablemente al operador no le será familiar inflar los neumáticos de un vehículo a 266800 Pa, pero sí le será familiar el equivalente de 24 libras (lb<sub>f</sub>/pulg<sup>2</sup>) que se identifica con una presión razonable de inflado.

Como puede verse en la tabla, la fuerza es una magnitud derivada del SI, y *una magnitud fundamental del STI*. Todos los sistemas de medida que definen la fuerza como magnitud fundamental se denominan "técnicos" o "incoherentes", pues requieren introducir factores de corrección en las leyes físicas que definen magnitudes derivadas, según veremos a continuación.

---

<sup>1</sup> La fuerza no es una dimensión fundamental en SI.

## 1.2 Concepto de Fuerza

La segunda ley de Newton provee una definición de fuerza, que es una magnitud vectorial:

$$\underline{F} = m\underline{A} \quad 1.2.1$$

donde  $\underline{F}$  es la *resultante de las fuerzas* sobre el centro de masas de un cuerpo de masa  $m$ .  $\underline{A}$  corresponde a la aceleración. (Los vectores en el curso de termodinámica serán denotados con una línea sólida inferior, de modo de no confundirlos con las propiedades molares parciales que se verán en cursos posteriores). En SI la fuerza es una magnitud derivada, y su unidad es el Newton:

$$1N = 1Kg \times 1 \frac{m}{s^2}, \text{dimensionalmente } [M][L][t]^{-2} \quad 1.2.2$$

La ecuación 1.2.1 provee una definición operacional del Newton: "1 Newton es la fuerza requerida para provocar la aceleración de  $1m/s^2$  a la masa de  $1Kg$ ".

En el STI, "1  $lb_f$  se define como la fuerza necesaria para provocar una aceleración de  $32.174 \text{ pie}/s^2$  a la masa de  $1lb_m$ ". Si consideramos esta definición en términos de la segunda ley de Newton, tendremos:

$$\underline{F} = m\underline{A} \Rightarrow 1 lb_f = 1 lb_m \times 32.174 \frac{pie}{s^2} \quad 1.2.3$$

como puede verse, esta última ecuación es incoherente en términos de sus unidades, por lo que se hace necesario introducir un factor de corrección a la segunda ley de Newton que permita obtener las unidades y la magnitud correcta de la fuerza:

$$\underline{F} = \frac{1}{g_c} m\underline{A} \quad 1.2.4$$

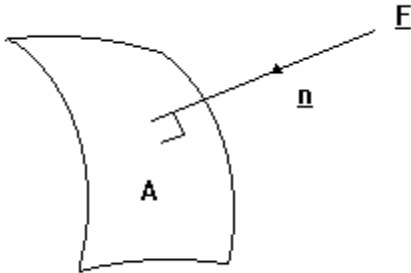
Generalizando la idea del factor de corrección o *factor de coherencia*, podemos considerar la siguiente Tabla

| Sistema de Unidades | $g_c$                                            |
|---------------------|--------------------------------------------------|
| SI                  | 1                                                |
| STI                 | $32.174 \frac{lb_m \times pie}{lb_f \times s^2}$ |

Para efectos de unidades de Ingeniería, la segunda ley de Newton se escribe como aparece en la ecuación (1.2.4) y, adicionalmente, denominaremos sistema coherente a todo aquel en el que  $g_c$  es unitario y adimensional como es el caso del SI.

### 1.3 Concepto de Presión

Se define la presión como la fuerza normal aplicada al área unitaria, se trata de una magnitud escalar y es una dimensión derivada:



$$PA = \underline{F} \cdot \underline{n} \Rightarrow PA = F_n \Rightarrow P = \frac{F_n}{A}$$

1.3.1

En SI la unidad de la presión es el Pa ( $\text{N/m}^2$ ), aunque por mayor comodidad se utiliza el HPa o bar (*bar no es unidad SI*), ya que presiones cotidianas se ven magnificadas en la escala Pa (1 atm = 101325 Pa!). En STI, la unidad de la presión es el psia (poundel-per-square-inch-absolute o  $\text{lb}_f/\text{pulg}^2$ ). Se tienen las siguientes conversiones:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 14.696 \text{ psia} = 760 \text{ mmHg}$$

En la práctica industrial se definen dos tipos de presiones

- presión absoluta ( $P_{abs}$ )
- presión manométrica ( $P_{mán}$ ), relativa a la atmósfera.

$$P_{abs} = P_{mán} + P_{atm}$$

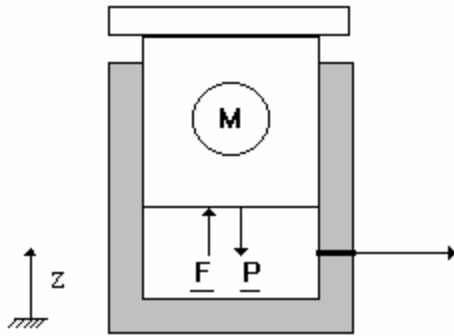
1.3.2

suele ocurrir que los instrumentos industriales están calibrados en presión relativa, *pero debe tenerse en cuenta que todas ecuaciones y correlaciones termodinámicas operan en escala de presión absoluta*. Cada vez que se utiliza presión manométrica, se indica explícitamente. En STI la unidad de presión relativa es el psig (poundel-per-square-inch-gauge).

#### Tipos de manómetro

a).- *Manómetro de calibración, o de peso muerto.*

Este manómetro se utiliza para calibrar instrumentos de manometría, y su principio es bastante sencillo: un estanque cilíndrico de sección conocida se llena con gas o un aceite, cuyo peso de columna hidrostática es despreciable. Posteriormente, el fluido dentro del manómetro es comprimido con un pistón de masa conocida. Cuando el sistema se equilibra, es posible realizar un balance de fuerzas en la base del pistón, tomando como referencia el eje z :



Conexión a un  
instrumento en  
calibración.

$$\sum F_z = PA - \frac{1}{g_c} Mg = 0$$

puesto que las fuerzas involucradas son antiparalelas tienen la misma normal al área. Dividiendo por el área, se obtiene la presión:

$$P = \frac{Mg}{g_c A}$$

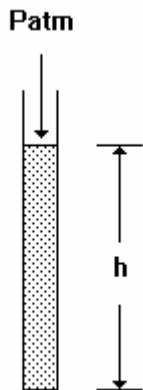
$\underline{F}$  : fuerza generada por la presión distribuida en la base del cilindro móvil

$\underline{P}$  : peso del cilindro móvil

En este tipo de manómetro, la presión aplicada siempre es conocida si se conoce la masa del pistón. Variando la masa, se obtendrá la calibración para otro instrumento.

b).- Manómetros de líquido.

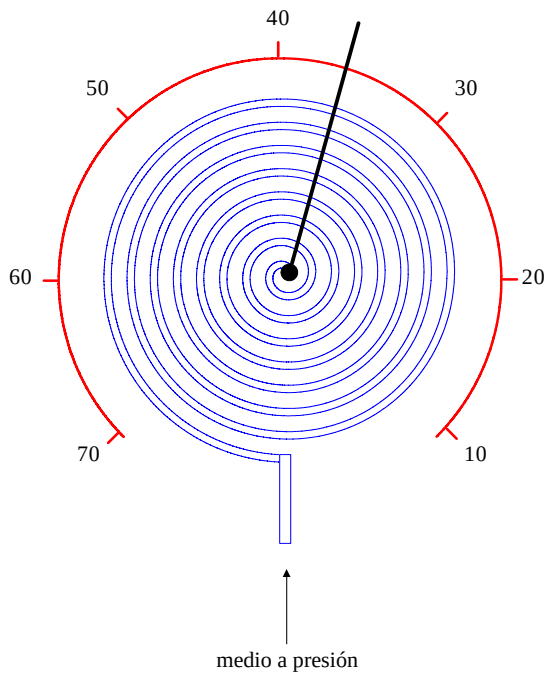
Como se sabe, todas las columnas de líquido ejercen presión sobre la base que las soporta. Haciendo un balance de fuerzas en la base de la columna del esquema que sigue, se tiene:



$$\begin{aligned} P = \frac{F}{A} &= \frac{P_{atm} A + \frac{1}{g_c} mg}{A} = \frac{P_{atm} A + \frac{1}{g_c} \rho Ahg}{A} \\ &= P_{atm} + \frac{1}{g_c} \rho gh \end{aligned}$$

un caso particular de manómetro, es el conocido manómetro en U. Este generalmente tiene una rama abierta a la atmósfera, y la diferencia de niveles corresponde a una presión relativa.

### c.- Manómetros Bourdon



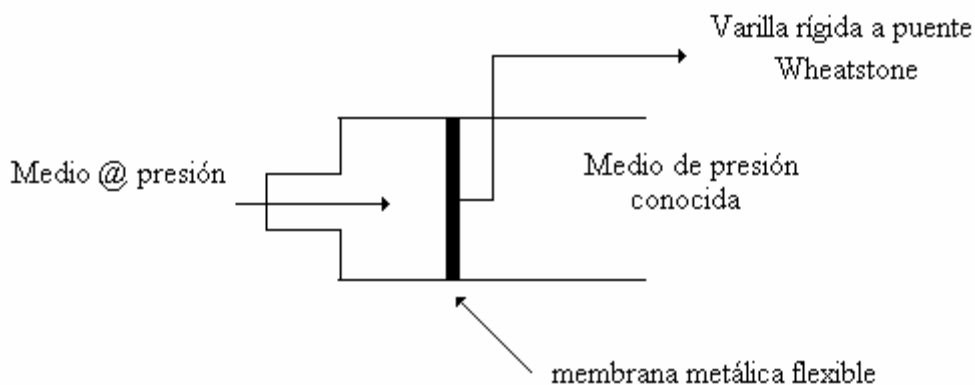
Esquema de un manómetro Bourdon

Consisten en una espiral metálica flexible hueca, como muestra la Figura. El principio de medición en este caso es la deformación elástica de los materiales por acción de una fuerza. El interior de la espiral se somete a la presión de un medio fluido, lo que provoca la deformación del espiral. Esa deformación mueve una aguja sobre una escala que se calibra utilizando un manómetro de peso muerto.

El manómetro Bourdon responde a un principio simple, y por la misma razón es un instrumento de bajo costo. No es un instrumento delicado, de modo que es ideal para instalaciones en terreno. Industrialmente, se le utiliza para medir presiones en forma aproximada debido a que no es muy preciso. La calibración depende de la deformación mecánica de la espiral, que regularmente no es perfectamente elástica.

### d.- Celdas diferenciales de presión (dp-cell)

Las dp-cell, manómetros de extenso uso en instrumentación, miden indirectamente la presión de un medio, relativa a un medio de presión conocida. Este instrumento está basado en la dilatación de una membrana flexible, conectada a un circuito eléctrico. La ventaja de este tipo de instrumentos, es que la medida se basa en una señal eléctrica, que puede ser transmitida a un panel de mediciones.





## 1.4 Termometría

La termometría consiste en la medición experimental de la temperatura, variable que es representativa del nivel de energía de un fluido. Existen diversos tipos de termómetro, los usados con mayor frecuencia son:

- |                                                       |   |                                                               |
|-------------------------------------------------------|---|---------------------------------------------------------------|
| • Termómetros de líquido                              | } | basados en la dilatación térmica de los fluidos.              |
| • Termómetros de gases ideales (gases a baja presión) |   |                                                               |
| • Termocuplas                                         | } | basados en la variación de la resistencia con la temperatura. |

Las propiedades energéticas de los fluidos suelen depender drásticamente de la temperatura, de modo que a nivel experimental siempre es preciso tener una muy buena medida de esta variable. El estándar de calibración de los termómetros, se basa en una norma internacional llamada ITS; esta norma define un conjunto de estados de la materia, que pueden ser reproducidos en el laboratorio. Por ejemplo:

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| Punto triple del hidrógeno            | 13.81 K  |
| Punto de ebullición del hidrógeno     | 20.28 K  |
| Punto de ebullición del neón          | 27.102 K |
| Punto triple del agua pura, destilada | 273.16 K |
| Punto de ebullición del agua          | 373.15 K |
| Punto de fusión del Zinc              | 692.73 K |

La calibración termométrica consiste en calibrar la escala de temperaturas para un rango de puntos de la ITS, que son estados que se han medido con mucha precisión. Existen muy pocos laboratorios certificados para hacer calibración ITS en el mundo, en los que la calibración de termómetros de precisión tiene un elevado costo. Para mayor información sobre la norma ITS, establecida el año 90', se recomienda visitar la página web <http://www.omega.com/techref/intltemp.html>.

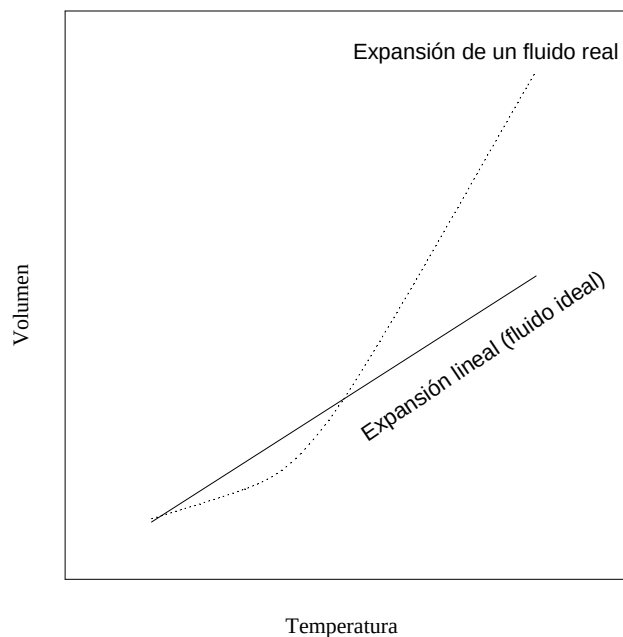
### Termometría de Fluidos

La termometría de los fluidos se basa en que todos los cuerpos se dilatan al calentarse, a modo de ejemplo consideremos un gas ideal a presión constante

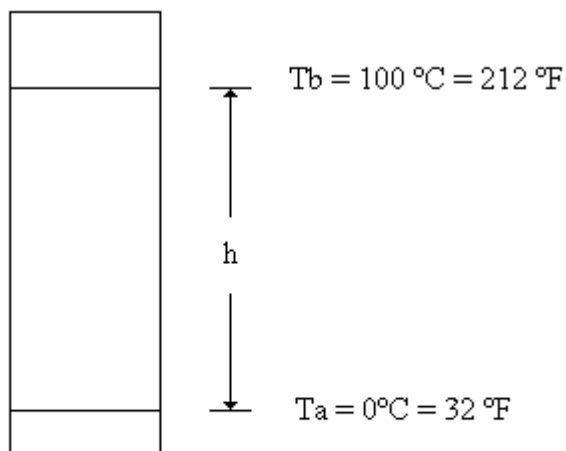
$$v = RT / P = \underbrace{(R / P)}_{\text{Constante de dilatación}} T \quad 1.4.1$$

observamos en este caso que el volumen del gas varía linealmente con la temperatura:

## Dilatación Térmica



El fluido termométrico ideal es aquel que se expande linealmente con  $T$ . Este requisito se cumple para prácticamente todos los gases simples a baja presión (una excepción importante son los ácidos carboxílicos), pero sólo para algunos líquidos como, por ejemplo, el mercurio y el alcohol isopropílico. Al utilizar un fluido de expansión lineal, basta con conocer los volúmenes asociados a un par de temperaturas.



capilar de sección constante

Como en este instrumento la sección es constante, y el volumen varía linealmente con  $T$ , podemos obtener la siguiente relación lineal de calibración

$$T = \theta(V - V_a) + T_a = \theta A(h - h_a) + T_a$$

donde:

$$\theta A = \frac{T_b - T_a}{h_b - h_a}$$

vemos también que ocurre una variación lineal con la altura que la columna de líquido alcanza por expansión.

de esta forma, para calibrar el termómetro, basta conocer dos temperaturas de referencia, y la altura que alcanza la columna de líquido por expansión. Entonces la escala se subdivide en intervalos regulares

para obtener temperaturas intermedias, lo que lleva implícito el supuesto de que la expansión del fluido termométrico es lineal.

Ejemplo: se dispone de los siguientes volúmenes experimentales de líquido para agua y mercurio. Suponga que se calibra un termómetro con ambos fluidos, utilizando dos estándares de referencia : congelación y ebullición del agua, y luego subdividiendo el termómetro en intervalos iguales para lecturas intermedias de temperatura. Determine la lectura termométrica de ambos fluidos a 50 y 200 °C

| T (°C) | Agua<br>cm <sup>3</sup> / g | Mercurio<br>cm <sup>3</sup> / g | l (agua) | l (mercurio) |
|--------|-----------------------------|---------------------------------|----------|--------------|
| 0      | 1.00013                     | 0.073554                        | 0.0      | 0.0          |
| 100    | 1.04343                     | 0.074894                        | 100.0    | 100.0        |
| 50     | 1.01207                     | 0.074223                        | 27.5     | 49.9         |
| 200    | 1.15900                     | 0.076250                        | 366.9    | 201.2        |

$$\text{H}_2\text{O} \quad T = -2309.77 + 2309.47V$$

$$\text{Hg} \quad T = -5489.10 + 74626.87V$$

El error de lectura, que es considerable para agua, se basa en que se supuso que la expansión del fluido es lineal, cuando realmente *no lo es*. Por otro lado, podemos apreciar que la termometría de fluidos no es muy exacta. En general, puede ser confiable hasta 0.1 °C con un fluido termométrico como el mercurio, lo que es suficiente para aplicaciones industriales.

Al igual que las presiones, la temperaturas se miden en escalas relativas y absolutas. Nuevamente es necesario recordar que todas las funciones termodinámicas utilizan temperaturas absolutas. En el sistema inglés, la escala relativa se gradúa en Fahrenheit (°F); en SI, la escala relativa se gradúa en Celsius (°C). Se tienen las siguientes conversiones:

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

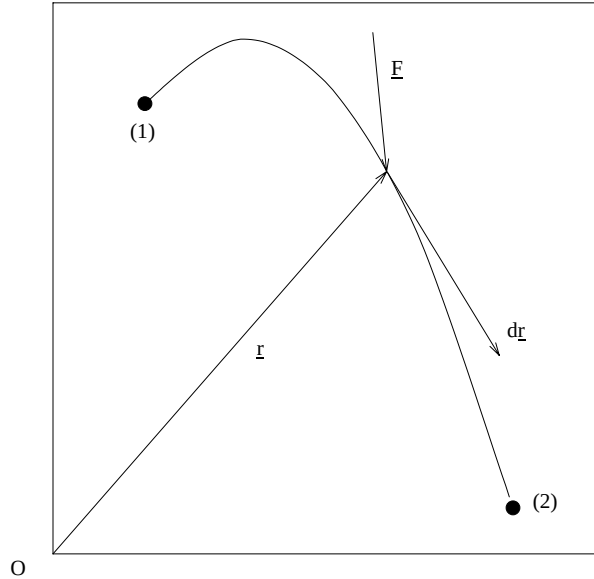
$$T(\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459.67$$

$$T(\text{R}) = 1.8 T(\text{K})$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 9/5 T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

## 1.5 Trabajo, Energía y Conservación

Vamos a considerar una masa puntual que se mueve respecto de un sistema inercial de coordenadas, entre un punto (1) y (2), debido a la acción de una fuerza  $\underline{F}$ .



El trabajo físico es una magnitud escalar, que se define por:

$$W = \int_1^2 \underline{F} \cdot d\underline{r} \quad 1.5.1$$

considerando la segunda ley de Newton, tendremos:

$$W = \int_1^2 \frac{1}{g_c} m \underline{A} \cdot d\underline{r} = \int_1^2 \frac{1}{g_c} m \frac{d\underline{v}}{dt} \cdot \underline{v} dt \quad 1.5.2$$

para la ecuación 1.5.2, podemos considerar el siguiente desarrollo

$$\begin{aligned} \underline{v} \cdot d\underline{v} &= (v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}) \cdot (dv_x \hat{i} + dv_y \hat{j} + dv_z \hat{k}) \\ &= v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z \\ &= \frac{1}{2} d(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\ &= \frac{1}{2} dv^2 \end{aligned} \quad 1.5.3$$

entonces, la ecuación 1.5.2, se transformará en:

$$W = \frac{m}{2g_c} \int_1^2 dv^2 = \frac{1}{2g_c} mv^2 \Big|_1^2 \quad 1.5.4$$

en mecánica, el término derecho de la ecuación (1.5.4) define la energía cinética  $E_k$ , una magnitud también escalar. Vemos que:

$$W = \Delta E_k \quad 1.5.5$$

concluimos, de esta forma, que el trabajo está directamente vinculado con el cambio de energía cinética entre dos puntos. Para que el trabajo sea no nulo, la variación de la energía cinética también debe ser no nula, lo que indica que esta manifestación de la energía se está transformando en "*otra cosa*".

Ahora bien, cuando los campos de fuerza son conservativos, es decir la fuerza solamente depende de la posición del sistema mecánico y no del tiempo, entonces la fuerza deviene del gradiente de un potencial que es función de coordenadas

$$\underline{F} = -\nabla E_p \quad 1.5.6$$

reemplazando la ecuación (1.5.6) en (1.5.1)

$$W = \int_1^2 \underline{F} \cdot d\underline{r} = -\int_1^2 \nabla E_p \cdot d\underline{r} \quad 1.5.7$$

pero dado que:

$$\begin{aligned} \nabla E_p &= \frac{\partial E_p}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial E_p}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial E_p}{\partial z} \hat{k} \\ d\underline{r} &= dx \hat{i} + dy \hat{j} + dz \hat{k} \end{aligned}$$

se deduce que:

$$\nabla E_p \cdot d\underline{r} = \frac{\partial E_p}{\partial x} dx + \frac{\partial E_p}{\partial y} dy + \frac{\partial E_p}{\partial z} dz = dE_p$$

que corresponde a una diferencial exacta. Finalmente :

$$W = -\int_1^2 dE_p = -\Delta E_p \quad 1.5.8$$

así demostramos que el trabajo en campos conservativos puede calcularse considerando exclusivamente las variaciones de energía cinética y potencial:

$$W = \Delta E_k = -\Delta E_p \quad 1.5.9$$

La ecuación (1.5.9), establece físicamente que una reducción de energía cinética se transforma en un aumento de energía potencial y viceversa. Por otro lado, notamos que este proceso de transformación de energía produce una manifestación "visible" en el ambiente, que es el trabajo mecánico.

La ecuación (1.5.9) también puede escribirse como:

$$W + \Delta E_p = \Delta E_k + \Delta E_p = \Delta(E_k + E_p) = 0 \quad 1.5.10$$

en esta ecuación vemos que el cambio de la suma de las manifestaciones de energía puramente mecánica es nulo. Cuando aparece trabajo, los cambios de las manifestaciones particulares de la energía no son nulos, de modo que la única forma en que la ecuación (1.5.10) puede verificarse es:

$$E_k + E_p = H = \text{constante} \quad 1.5.11$$

la ecuación (1.5.11) es la expresión matemática del teorema de las Fuerzas Vivas en campos conservativos:

*" Aunque la energía mecánica total en sistemas puramente conservativos tiene manifestaciones cinéticas y potenciales, la cantidad total de la energía es una constante. Las manifestaciones energéticas pueden transformarse a otras manifestaciones, con la aparición de trabajo en el ambiente, de forma que la cantidad total se conserva ".*

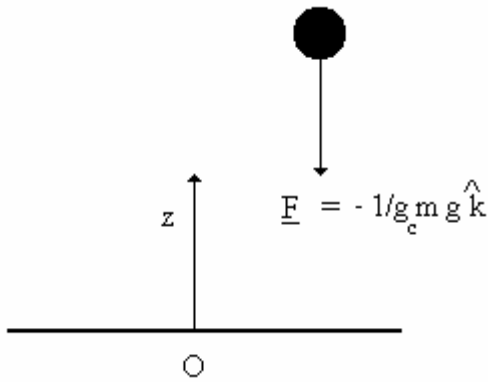
En particular, el teorema de conservación de energía mecánica en campos conservativos nos entrega una interpretación del trabajo :

*El trabajo es una manifestación visible del proceso de conversión de energía. Cada vez que la energía mecánica transita de una manifestación energética a otra (por ejemplo, potencial a cinética), el efecto visible en el ambiente será la producción o el consumo de trabajo. Desde este punto de vista, podemos interpretar el trabajo como una energía en tránsito entre manifestaciones de la energía.*

### Ejemplos de energía potencial

#### 1. Energía potencial gravitatoria

La masa de un cuerpo es atraída por el campo gravitatorio, con una fuerza equivalente a su peso:



$$-\nabla E_p(z) = -\frac{dE_p}{dz} = -\frac{1}{g_c} mg$$

luego

$$E_p = \frac{1}{g_c} mgz$$

## 2. Energía potencial elástica

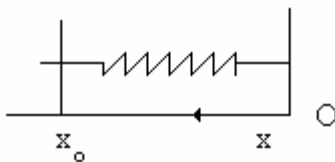
La ley de Hooke establece que todos los resortes generan una fuerza que es una función lineal de la dilatación:

$$\|\underline{F}\| = k(x - x_0)$$

donde  $k$  es la constante elástica del resorte y  $x_0$  es la posición del equilibrio. Considerando el sistema de referencia en la figura, podemos notar que el resorte aplica una fuerza de dirección contraria a la coordenada de referencia cuando  $x$  es mayor que la dilatación de equilibrio:

$$\underline{F} = -k(x - x_0) \hat{i}$$

entonces



$$-\nabla E_p(x) = -\frac{dE_p}{dx} = -k(x - x_0)$$

luego

$$E_p = \frac{1}{2} k(x - x_0)^2$$

## 1.6 El Calor, otra forma de energía

El teorema de las Fuerzas Vivas alcanzó un desarrollo precoz en la estructuración teórica de la mecánica clásica en el siglo XVII. Pero la comprensión física del calor, además de su relación con la energía y el trabajo, tomó algo más de tiempo.

Cuando dos cuerpos que se encuentran a diferente temperatura se ponen en contacto, la experiencia indica que un flujo se transfiere espontáneamente desde el cuerpo más caliente al cuerpo más frío, de modo que ambos alcanzan a una temperatura homogénea o un equilibrio térmico. Hasta el siglo XVII, esta observación del calor era común a todos los científicos.

El desarrollo del termómetro y su capacidad para medir con exactitud la temperatura impulsó la calorimetría. A mediados del Siglo XVIII, Joseph Black (médico Inglés que también descubrió el  $\text{CO}_2$ ), realizó una prolija investigación en la transferencia de calor. La ley de calorimetría de Black establece que dos sistemas de temperatura distinta llegan a equilibrio térmico siguiendo una relación del tipo

$$T_f = \frac{\theta_1 T_1 + \theta_2 T_2}{\theta_1 + \theta_2}$$

donde  $T_i$  es la temperatura del sistema  $i$ , previo equilibrado térmico y  $\theta_i$  corresponde a una propiedad material del sistema, proporcional a la masa. La ecuación reordenada produce la siguiente relación, que tiene forma de una ecuación de conservación

$$\theta_1 (T_f - T_1) + \theta_2 (T_f - T_2) = 0$$

donde el producto  $\theta_i (T_f - T_i)$  corresponde al cambio neto que se aprecia en el  $i$ -ésimo sistema, que es también la base del concepto de calor. Fue posible demostrar que la cantidad de calor que produce un mismo aumento térmico varía linealmente con la masa del sistema. Sin embargo, el mismo incremento térmico en materiales distintos requiere de diferentes cantidades de calor, de modo que el calor también está relacionado con la composición química del material que lo recibe

$$Q = \theta_i \Delta T = m C_p \Delta T$$

Esta misma idea fundó el concepto de la caloría, definida operacionalmente como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua en  $1^\circ\text{C}$ . La primera teoría conocida sobre la naturaleza del calor la proveen los calorimetristas con el postulado de "Calórico". El Calórico se identificó como un flujo indestructible e inmaterial, que aparecía por efecto de la diferencia de temperatura entre los materiales. Sin embargo, a principios del siglo XVIII se reportaron algunas observaciones experimentales que contradecían la naturaleza del Calórico.

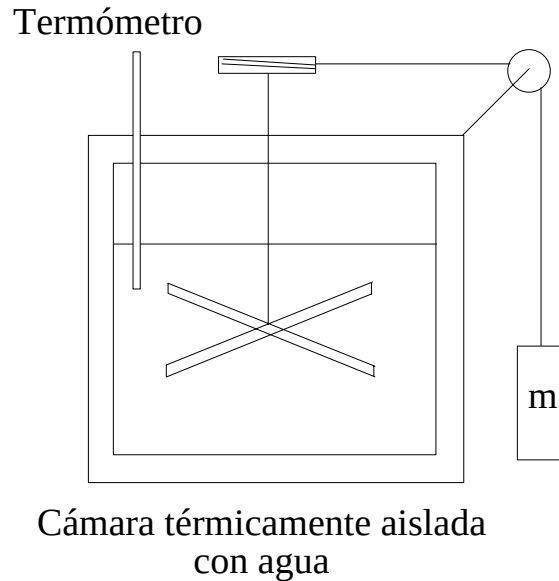
- a. El Conde Rumford, famoso constructor de armas de fuego, notó que el pulido de las almas de los cañones de su construcción tenía la capacidad de calentar y evaporar el agua utilizada como refrigerante en el proceso. El calor se transfiere al agua desde un sistema que originalmente estaba a temperatura ambiente, y no por la acción de otro cuerpo más caliente. Esta simple observación indica que el calor puede ser generado por roce y, por tanto, que el trabajo es una fuente inagotable de producción de calor.
- b. James Watt, ingeniero inglés, mejoró la máquina a vapor inventada por Thomas Newcomen y Thomas Savery, cuya fuente de energía es el calor. La máquina de vapor produce trabajo mecánico, lo que indica que el calor puede transformarse en trabajo mecánico, y por tanto es destructible.

Estas dos observaciones establecen una relación indiscutible entre el calor, el trabajo y la energía mecánica. Recién en el siglo XIX, cuando el método experimental se había convertido en una norma científica, fue posible mejorar la comprensión de la naturaleza física del calor con los trabajos de Joule.



## Experimento Clásico de Joule

Joule diseñó un sencillo experimento consistente en un envase aislado con agua, un termómetro, un sistema de poleas y un agitador como se aprecia en la Figura.



El objetivo de este experimento es observar qué sucede con la temperatura del agua cuando se le hace llegar trabajo mecánico por medio de agitación. En este sistema, cuando suponemos que la disipación de la energía en el sistema de poleas es despreciable y, además, que la cuerda no se estira, el trabajo efectuado sobre el fluido contenido en el envase es equivalente a la reducción de energía potencial gravitatoria de la masa, además de su aumento en energía cinética:

$$W = -\Delta E_p - \Delta E_k = -\frac{1}{g_c} mg \Delta z - \frac{1}{2g_c} m \Delta v^2 \quad 1.6.1$$

Notar que, en este caso, la suma de manifestaciones mecánicas de la energía no es constante, indicando que el campo es disipativo. Este resultado es obvio, debido al torque viscoso que la paleta debe ejercer sobre el fluido de modo de agitarlo. Por otro lado, el calor acumulado por el agua puede calcularse por la relación sencilla:

$$Q = mC_p \Delta T \quad 1.6.2$$

Joule hizo las siguientes observaciones experimentales:

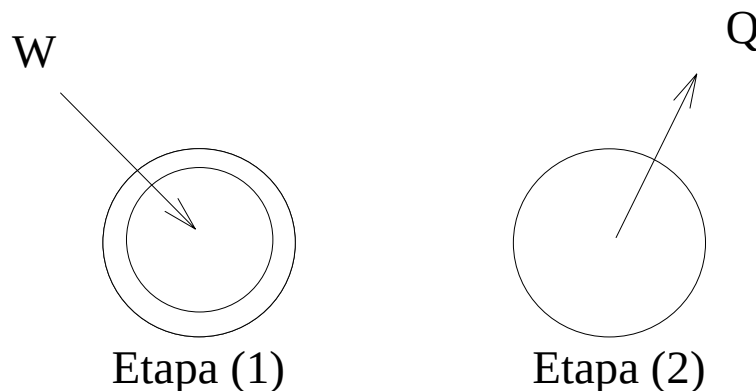
- cuando el peso desciende, provocando la agitación del sistema, se observa un aumento de temperatura. Estamos observando un trabajo en el ambiente, por tanto debe haber un proceso de transformación de manifestaciones de energía mecánica.

- iguales procesos de descenso del peso, es decir, cantidades fijas de trabajo; producen cantidades igualmente fijas de calor. En base a esta observación, Joule postuló que el calor acumulado es directamente proporcional al trabajo, obteniendo el equivalente mecánico del calor

$$1 \text{ cal} = 4.184 \frac{\text{Kg m}^2}{\text{s}^2} = 4.184 \text{ J}$$

Joule estableció que al existir una relación matemática de proporcionalidad, el calor tiene una naturaleza física que es similar al trabajo, y por tanto, debe estar relacionado con el tránsito de la energía entre manifestaciones.

- al quitar la aislación del envase, el nivel de temperatura del agua puede reestablecerse. El agua se enfría liberando calor al ambiente. Mirando el experimento de Joule en dos etapas, tenemos:



Inteligentemente, Joule se preguntó qué sucedía con el trabajo entre las etapas (1) y (2), pues quedaba almacenado en el agua para aparecer posteriormente como una manifestación de calor. Joule postuló la existencia de una manifestación de energía intrínseca del fluido, que denominó Energía Interna (U), completamente compatible con las manifestaciones de energía mecánica. En el proceso de Joule, la energía potencial del peso transita a energía cinética y en energía interna, dando origen a dos manifestaciones visibles: el Calor y el Trabajo.

Si bien U, la energía interna, es una energía postulada, el advenimiento de la mecánica cuántica en la primera mitad del siglo pasado, y la mejor comprensión de la naturaleza discontinua de la materia, han logrado explicarla. La materia se compone de partículas fundamentales que rotan, vibran y se trasladan, todos estos procesos motrices requieren energía. La mecánica estadística permite demostrar que la suma de todos estos efectos moleculares, corresponden a una manifestación energética en directa relación con la energía interna.

### 1.7 Primera ley de la termodinámica

**Postulado de Clausius:** " Aunque la energía tiene numerosas manifestaciones, el total de Energía contenido en el Universo, que es la suma de todas las manifestaciones de la energía, es constante. En esta constancia, algunas manifestaciones específicas de la Energía desaparecen, para transformarse simultáneamente en otras manifestaciones "

Matemáticamente, este postulado se expresa como:

$$E_U = U_U + E_{kU} + E_{pU} + \text{otras energías} = \text{cte}$$

ó

$$\Delta E_U = \Delta U_U + \Delta E_{kU} + \Delta E_{pU} + \Delta(\text{otras energías}) = 0 \quad 1.7.1$$

### Sistema Termodinámico

Un sistema termodinámico es un subconjunto del Universo con fronteras definidas, en el que enfocamos nuestra atención desde un punto de vista energético. La energía es una propiedad aditiva, de modo que:

$$\Delta E_U = \Delta(E_{\text{sis}} + E_{\text{amb}}) = 0 \quad 1.7.2$$

de la ecuación (1.7.2), se deduce que:

$$\Delta E_{\text{sis}} = \Delta U_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{sisk}} + \Delta E_{\text{sisp}} + \Delta(\text{otras})_{\text{sis}} = -\Delta E_{\text{amb}} \quad 1.7.3$$

es decir, la reducción de energía en un sistema se traduce en el aumento de la energía del ambiente en el mismo monto, de modo que la energía total del Universo permanezca constante.

¿Cómo interactúa un sistema de masa fija con su ambiente?. Primero observamos que si el sistema no es perturbado por su ambiente, no cambia. Pero el ambiente puede perturbar el sistema al transferir calor y trabajo, que son formas de energía en tránsito:

$$\Delta E_{\text{sis}} = \Delta U_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{sisk}} + \Delta E_{\text{sisp}} + \Delta(\text{otras})_{\text{sis}} = Q + W = -\Delta E_{\text{amb}} \quad 1.7.4$$

La ecuación (1.7.4) se denomina Primera Ley de Conservación de la Energía para Sistemas Cerrados. De ahora en adelante, suprimiremos el subíndice del sistema en la energía, y expresaremos la primera ley en su forma diferencial como

$$dE = \delta Q + \delta W \quad 1.7.5$$

generalmente se indica que los signos  $d$  y  $\delta$  representan diferenciales exactas e inexactas respectivamente. El término diferencial inexacta es poco afortunado, pues las diferenciales de trabajo y de calor tienen todos sus derechos ciudadanos. La diferencia simbólica se atribuye a que, en general la energía pueden calcularse, conocidos los estados de un sistema; pero el cálculo de calor y trabajo requiere una descripción del proceso de transferencia de esas formas de energía. Esta diferencia en la metodología de cálculo se hará evidente más adelante, cuando analicemos el concepto de función de estado.

### Convención de Q y W para la primera Ley

La expresión matemática de la 1ª Ley es diferente a la que se conoce en Termodinámica de Ciencias, pues incluye los efectos puramente mecánicos, además de la energía interna asociada, y los signos de calor y trabajo son diferentes. En este semestre usaremos la convención:

### NUEVA CONVENCION

|   |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Q | { | + si entra al sistema |
|   |   | - si sale del sistema |
| W | { | + si entra al sistema |
|   |   | - si sale del sistema |

En Termodinámica de Ciencias, la primera ley se escribe:

$$\Delta E_{\text{sis}} = \Delta U_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{sisk}} + \Delta E_{\text{sisp}} + \Delta(\text{otras})_{\text{sis}} = Q - W = -\Delta E_{\text{amb}} \quad 1.7.6$$

con las siguientes convenciones:

### CONVENCION CLASICA

|   |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Q | { | + si entra al sistema |
|   |   | - si sale del sistema |
| W | { | - si entra al sistema |
|   |   | + si sale del sistema |

ambas convenciones son absolutamente equivalentes, pues si la misma cantidad de trabajo entra al sistema, el sistema se energiza en el mismo monto. Los signos de la convención clásica, están relacionados con los orígenes Históricos de la Termodinámica: al salir trabajo de un sistema, se obtiene trabajo útil de él, lo que es un efecto conveniente o *positivo*. La nueva convención, tiene una mayor consistencia con las ecuaciones de la Física Teórica. Desde el punto de vista de la Ingeniería, es mucho más didáctico interpretar lo que entra como un aporte que se acumula en el sistema.

### Clasificación de sistemas Termodinámicos

La frontera de un sistema termodinámico constituye el límite que separa al sistema de su ambiente. Por esta frontera fluyen energías en tránsito a la forma de calor y trabajo. De acuerdo a sus fronteras, los sistemas se clasifican en:

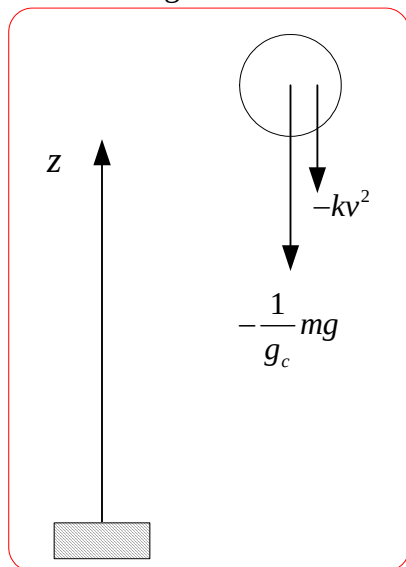
- Permeables : admiten la transferencia de materia con sus alrededores, estos sistemas también se denominan abiertos. Ej: una Planta Química

- Impermeables : estos sistemas no transfieren materia con su ambiente, y son de masa constante. Ej: un sistema batch.
- De fronteras conductoras : transfieren calor con el ambiente. La máxima conducción se logra cuando las fronteras son diatérmicas, es decir, la transferencia de calor es tan alta, que la temperatura del sistema y su medio es la misma.
- De fronteras aisladas o adiabáticas: estos sistemas no transfieren calor con su ambiente.
- De fronteras móviles: estos sistemas varían su volumen.
- De fronteras rígidas.

La selección de los límites de un sistema define sus características. De cualquier forma, es absolutamente necesario tener en cuenta que las manifestaciones de calor y trabajo sólo se observan en la frontera del sistema, pues el sistema en sí sólo posee un contenido energético de diferentes manifestaciones de la energía.

**Ejemplo 1. Problema de un cuerpo disparado en un campo gravitatorio con disipación**

Consideremos un cuerpo lanzado verticalmente dentro de una frontera aislada, rígida e impermeable, como se muestra en la Figura.



Al avance vertical se oponen dos fuerzas paralelas, que actúan a lo largo del eje z. Estas fuerzas son :

- peso

$$-\frac{1}{g_c}mg$$

- resistencia frictiva del medio

$$-kv^2$$

La ecuación dinámica que establece la ley del movimiento del sistema es

$$\sum \underline{F} = -\left(\frac{1}{g_c}mg + kv_z^2\right)\hat{k} = \frac{1}{g_c}m A_z \hat{k} = \frac{1}{g_c}m \frac{dv_z}{dt} \hat{k} \quad (E1.1)$$

y su solución en velocidad es

$$v = \frac{\left( v_0 \sqrt{gm} - \frac{gm}{\sqrt{kg_c}} \tan \left[ t \sqrt{\frac{kgg_c}{m}} \right] \right)}{\sqrt{gm} + v_0 \sqrt{kg_c} \tan \left[ t \sqrt{\frac{kgg_c}{m}} \right]} \quad (\text{E1.2})$$

donde  $v_0$  corresponde a la velocidad inicial, supuesta en el sentido de la coordenada  $z$ . De la ecuación E1.2 se obtiene que la velocidad anula cuando

$$t^* = \sqrt{\frac{m}{kgg_c}} \text{ArcTan} \left[ v_0 \sqrt{\frac{kg_c}{mg}} \right] \quad (\text{E1.3})$$

Notamos que

$$\lim_{k \rightarrow 0} t^* = \frac{v_0}{g} \quad (\text{E1.4})$$

representa el tiempo para alcanzar velocidad nula en un campo libre de disipación. Cuando el cuerpo alcanza velocidad nula, alcanza también *la máxima altura de vuelo* y, luego, comienza el proceso de descenso. Consideremos un caso base en que  $v_0 = 25 \text{ m s}^{-1}$  y  $m = 1 \text{ Kg}$ . La Figura E1.1 muestra el tiempo requerido para alcanzar la máxima altura en función de la constante disipativa  $k$ .

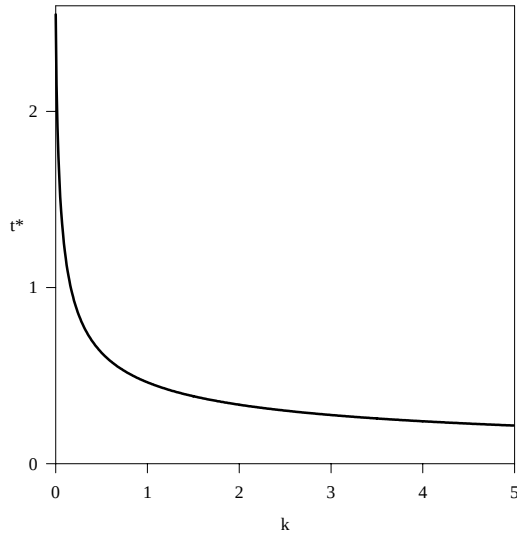


Figura E1.1. Tiempo de velocidad nula en función de la constante frictiva

De la Figura E1.1 podemos concluir que el tiempo de velocidad nula alcanza un máximo cuando  $k$  es nulo o el campo es conservativo. Entonces decrece monótonamente, alcanzando valor nulo, si la constante frictiva tiende a infinito (un medio absolutamente abrasivo).

En general, el panorama del movimiento cambia cuando se alcanza  $t^*$ . Esto es así pues, cuando el cuerpo obtiene la máxima altura, su dirección de movimiento cambia y comienza el proceso de descenso. Tanto en los procesos de ascenso como descenso, la fricción es una fuerza que se opone al movimiento.

La solución mecánica que hemos obtenido aquí, dada por las ecuaciones E1.2-3, sólo vale para el proceso de ascenso. El panorama de dirección de las fuerzas para un proceso que combina ascenso-descenso, puede observarse en la Figura E1.2. Dado que la dirección de la fuerza frictiva cambia durante el descenso, se requiere de una solución mecánica específica para el caso

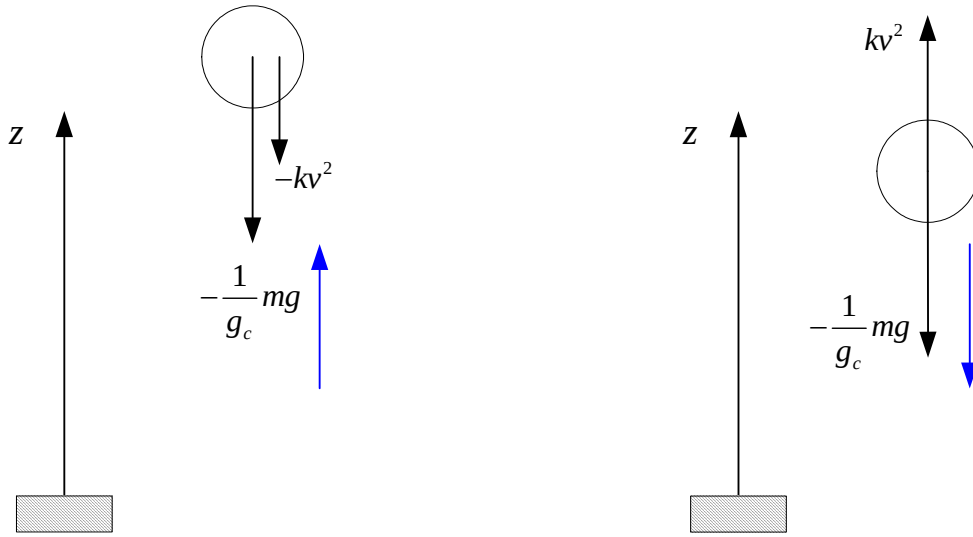


Figura E1.2. Proceso ascenso - descenso

$$v = \begin{cases} \frac{\left( v_0 \sqrt{gm} - \frac{gm}{\sqrt{kg_c}} \text{Tan} \left[ t \sqrt{\frac{kgg_c}{m}} \right] \right)}{\sqrt{gm} + v_0 \sqrt{kg_c} \text{Tan} \left[ t \sqrt{\frac{kgg_c}{m}} \right]} & \text{si } 0 \leq t \leq t^* \\ -\sqrt{\frac{mg}{kg_c}} \text{Tanh} \left[ t \sqrt{\frac{kgg_c}{m}} - \text{ArcTan} \left( v_0 \sqrt{\frac{kg_c}{mg}} \right) \right] & \text{si } t > t^* \end{cases} \quad (\text{E1.5})$$

Ocupando relaciones cinemáticas, y considerando que el cuerpo se dispara desde  $z = 0$ , se concluye que la máxima altura es

$$z_{\max} = \frac{m}{2kg_c} \ln \left[ 1 + \frac{g_c kv_0^2}{mg} \right] \quad (\text{E1.6})$$

En tanto que la velocidad de descenso por el punto  $z = 0$ , es

$$v(z=0) = -v_0 \sqrt{\frac{1}{1 + g_c kv_0^2 / mg}} \quad (\text{E1.7})$$

En el caso que  $k$  sea nulo, podemos deducir que

$$z_{\max} = \frac{v_0^2}{2g} \quad (\text{E1.8})$$

$$v(z=0) = -v_0$$

En otras palabras, no habiendo fricción, el cuerpo regresa con la misma velocidad de lanzamiento, pero con dirección opuesta del movimiento. Se deduce de la ecuación E1.7 que la velocidad de retorno reduce si  $k > 0$ . Por otro lado, la ecuación E1.6 es monótonamente decreciente en  $k$ , indicando que la máxima altura reduce en el caso de que el campo sea frictivo. Supongamos ahora un proceso en que el cuerpo va y retorna al mismo punto. El principio de conservación de energía establece que

$$\Delta E = Q + W \quad (E1.9)$$

Eligiendo un sistema que contiene al cuerpo y su campo, donde no hay transferencia externa de calor ni trabajo, tenemos :

$$\Delta U = -\Delta E_k = \frac{kmv_0^4}{2mg + 2g_c kv_0^2} \geq 0 \quad (E1.10)$$

Notamos que cuando  $k$  es nulo (campo conservativo),  $\Delta U$  es nulo. En caso contrario, la energía mecánica se disipa en forma de roce y eleva la temperatura global del sistema.

## 1.8 El trabajo termodinámico

Consideramos ahora la definición del trabajo :

$$\delta W = \underline{F} \cdot d\underline{r} \quad 1.8.1$$

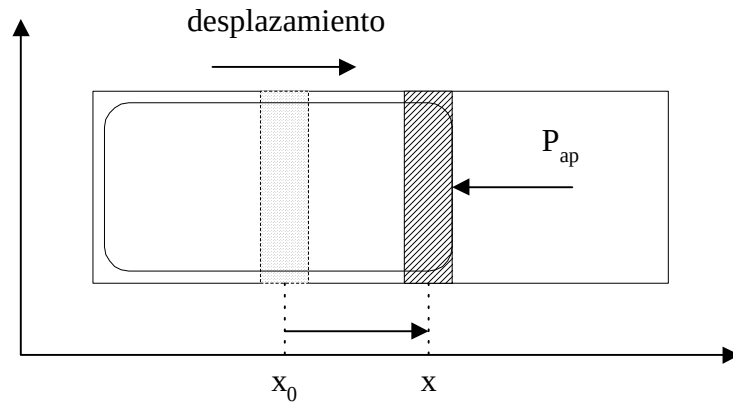
cuando un cuerpo, considerado sistema termodinámico, se dilata ; lo hace contra una presión de oposición del ambiente que lo rodea, distribuida completamente sobre su superficie. En este caso, cada punto superficial del cuerpo en consideración desplaza la fuerza ejercida por la presión de los alrededores en la magnitud de la expansión, y por tanto un proceso de dilatación involucra trabajo.

En la Figura se esquematiza un sistema cilindro rígido-pistón móvil que contiene una determinada masa de fluido. El sistema seleccionado por línea discontinua está en proceso de expansión desde  $x_0$  a  $x$  contra una presión aplicada distribuida sobre la superficie móvil del sistema. En el cálculo del trabajo, tenemos :

$$\delta W = \underline{F} \cdot d\underline{r} = -P_{ap} A dx \quad 1.8.2$$

donde  $A$  es el área de la sección. El signo ( - ) en el trabajo se debe a que la fuerza es antiparalela al desplazamiento





considerando que la sección  $A$  en el ejemplo es constante, la ecuación (1.8.2) también puede escribirse como

$$\delta W = -P_{ap} d(Ax) = -P_{ap} dV \quad 1.8.3$$

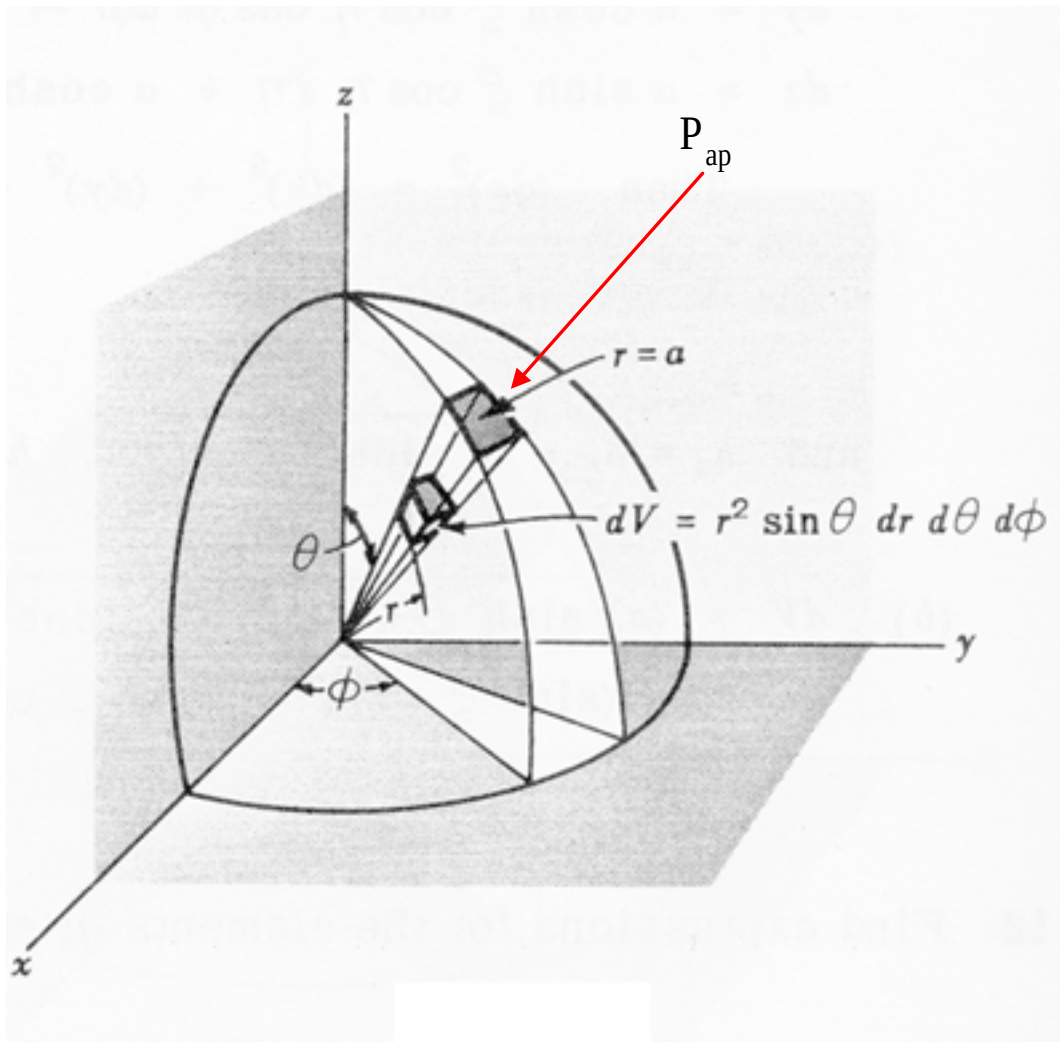
donde  $V$  es el volumen del sistema. Nótese que en la ecuación (1.8.3) no aparece la presión del sistema, sino que la presión aplicada por el ambiente. Podemos considerar ahora un caso más general como la expansión de un cuerpo esférico centrado en un origen de coordenadas como se ilustra en la figura que sigue. En este caso, la fuerza distribuida sobre un elemento de manto será :

$$F = -P_{ap} r^2 \sin \theta \cos \phi d\theta d\phi$$

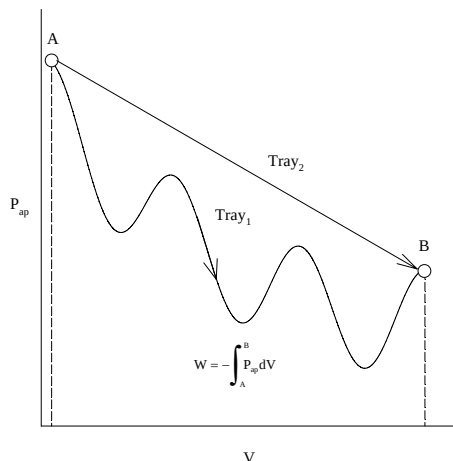
(el signo - aparece porque la fuerza es antiparalela a la normal del área que apunta en sentido radial creciente), y el trabajo estará dado por :

$$\delta W = -P_{ap} r^2 \sin \theta \cos \phi d\theta d\phi dr = -P_{ap} dV$$

que, como podemos ver es equivalente a (1.8.3). Los mismos argumentos pueden ser extendidos a cuerpos irregulares utilizando teoremas vectoriales de integración. El desarrollo es tedioso porque se basa en sistemas coordenados no ortogonales. Para nuestro propósito, el trabajo de dilatación está dado por (1.8.3), que es invariante a la forma del cuerpo.



Operacionalmente, el trabajo puede calcularse si graficamos la ley de presión aplicada contra la variación de volumen del sistema pues, de acuerdo a la ecuación (1.8.3), el trabajo es el área bajo la curva en ese diagrama.



En el diagrama adjunto se tiene un proceso de expansión arbitrario desde el punto A al B por dos trayectorias distintas, que corresponden a diferentes formas de oponer presión al sistema. El trabajo realizado por el proceso es precisamente el área bajo las curvas, que es diferente para cada trayectoria. Como la presión aplicada debe ser positiva (presión absoluta), es claro que el signo de la diferencial  $dV$  es positivo y por tanto el trabajo negativo.

El diagrama también revela la importancia de las funciones de trayectoria, si no conocemos la ley de presión aplicada, aunque los estados A y B son los mismos, es imposible calcular el trabajo.

### Resumen de las características del trabajo de expansión

1. Si un cuerpo se dilata contra un vacío perfecto, el trabajo de expansión es nulo.
2. Si un cuerpo se expande, la diferencial  $dV$  es positiva y el trabajo negativo. Desde un punto de vista de convención, esto significa que el trabajo sale del sistema reduciendo la energía, o bien que el trabajo se produce a expensas del contenido energético del sistema.
3. Si un cuerpo se comprime, la diferencial  $dV$  es negativa y el trabajo positivo. Desde un punto de vista de convención, esto significa que el trabajo entra al sistema energizándolo.
4. Si la presión aplicada es equivalente a la presión interna del sistema, necesariamente la frontera se encuentra en un estado de equilibrio de fuerzas. En tal caso, la frontera o está en reposo o se mueve sin aceleración como se sigue de la dinámica de Newton. Este es un caso particular de trabajo denominado *reversible*.
5. Si una expansión se produce contra un medio a presión constante, por ejemplo la atmósfera, la ecuación (1.8.3) admite integración inmediata a :

$$W = -P_{ap} \Delta V$$

6. En general, el cálculo de trabajo requiere conocer cómo se aplica la presión, es decir, cuál es la ley de presión aplicada. Dos procesos que conducen a una expansión (por ejemplo duplicar el volumen de un cuerpo) tienen trabajos diferentes si la presión aplicada es distinta. En tal sentido el trabajo se denomina *función de trayectoria*, es decir, *requiere una descripción completa de cómo se realizó el proceso*.

Adicionalmente al trabajo de expansión, existen otras formas de realizar trabajo sobre un sistema. Consideremos el proceso realizado en el experimento de Joule, en ese caso el trabajo consiste en una agitación, donde se transmite un torque a un fluido viscoso. En una planta termoeléctrica se utilizan turbinas para inducir generación eléctrica. Estos tipos de trabajo se denominan trabajos de eje.

Así, en un sistema cerrado en general, el trabajo será :

$$\delta W = \delta W_{exp} + \delta W_{eje} \quad (1.8.4)$$

### 1.9 Funciones de estado y de trayectoria

Matemáticamente, una función de estado se define como :

$$\oint dM \equiv 0 \quad (1.9.1)$$

donde el círculo en la integral indica que la integral es cíclica, es decir, la integración se realiza en una trayectoria cerrada. La definición no incluye una forma específica de la curva cerrada, sino que se aplica a cualquiera de la familia de curvas cerrada, por ejemplo un círculo, una elipse o un cuadrado. Como la integral no depende de la curva específica, podemos decir que la función sólo depende de las coordenadas del estado y, al integrar sobre una trayectoria cerrada, la integral parte y llega a un mismo punto, donde el cambio observado para la función M es nulo.

Un ejemplo de función de estado es el vector posición, el cambio de posición no depende de las infinitas trayectorias que unen dos puntos, sino sólo de las coordenadas de tales puntos. La distancia recorrida, sin embargo, es una función que necesita de la especificación de la trayectoria. Existe un conjunto de propiedades matemáticas asociadas a una función de estado, pero la que más nos interesa es que *toda función de estado es continua y diferenciable*, o de clase  $C_2$ .

Todas las funciones termodinámicas son funciones de estado, y en particular hemos visto hasta aquí la energía interna U. Un ejemplo más claro de propiedad de estado lo provee el volumen de un fluido puro, un conjunto de procesos que tienen equivalente presión y temperatura en un estado inicial y final, conducirán necesariamente al mismo cambio de volumen, el que puede ser calculado sin conocer el proceso, siempre y cuando las variables termomecánicas (P, T), alcanzadas por los diferentes procesos, sean las mismas. La energía interna no es diferente al volumen, y en particular considerando variables de laboratorio, podemos calcularla si conocemos la temperatura, la presión, y la distribución másica de las especies químicas que componen el sistema :

$$U = U (T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (1.9.2)$$

donde c es el número de componentes. En general, la energía interna depende de  $c + 2$  variables. También puede elegirse una dependencia en otras variables, pues como se sigue de la ecuación de estado de los gases ideales :

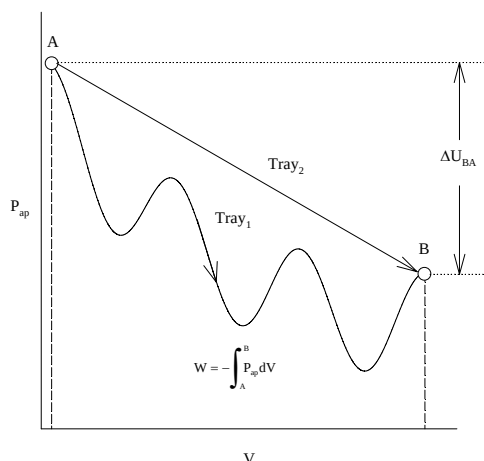
$$P = \frac{nRT}{V}$$

o bien

$$P = P (T, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (1.9.3)$$

que es una ecuación de estado general de un fluido (una función que relaciona las variables P-V-T), la ecuación (1.9.2) también podría escribirse como:

$$U = \begin{cases} U (T, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \\ \text{ó} \\ U (P, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \end{cases} \quad (1.9.4)$$



volviendo al diagrama presentado en la sección anterior, podemos ver que los estados iniciales y finales inducidos por cualquiera de las trayectorias son los mismos. El cambio de energía interna que opera entre los puntos A-B es equivalente, aunque ciertamente el trabajo es función de cada trayectoria. Despreciando los efectos mecánicos, el balance de energía reduce a :

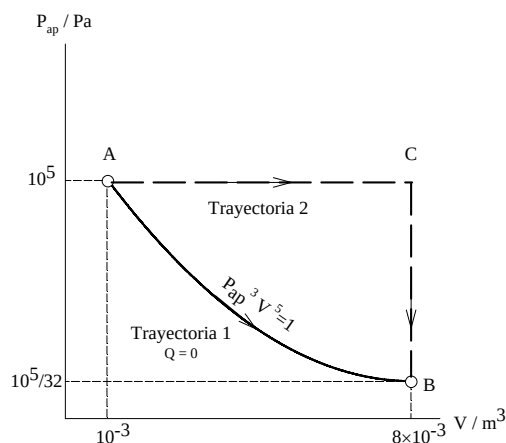
$$dU = \delta Q + \delta W$$

y una conclusión obvia es que si el cambio de energía interna es el mismo y el trabajo distinto para los procesos que van desde A hasta B, el calor también ha de ser distinto.

En otras palabras, el calor como el trabajo son funciones de trayectoria.

**Ejemplo 2.** En el diagrama adjunto se presenta un proceso de expansión adiabática por la trayectoria 1 (A→B), donde es posible ignorar las contribuciones de las manifestaciones mecánicas de la energía. La expansión adiabática en consideración sigue la ley empírica  $P_{ap}^3 V^5 = k$  que ha sido medida

experimentalmente analizando el cambio de volumen frente a diferentes presiones. Considere la trayectoria 2 (A→C→B), determine el trabajo realizado y la transferencia de calor correspondiente.



**Solución :** notamos que la información necesaria para la relación de expansión aparece en el par de puntos indicados en el diagrama, de donde se deduce :

$$P_{ap}^3 V^5 = 1$$

esta ecuación define la parametrización de la curva en la trayectoria 1.

Es claro que ambas trayectorias unen los mismos puntos iniciales y finales, por tanto las funciones de estado involucradas en el proceso sufren equivalente cambio por ambas trayectorias.

### Análisis de la trayectoria 1

Consideremos la trayectoria 1, el balance de energía de sistemas cerrados conduce a :

$$dE = \delta Q + \delta W$$

pero como las energías mecánicas son despreciables, y adicionalmente la trayectoria 1 es adiabática, podemos escribir :

$$dU = \delta W = -P_{ap} dV$$

de la ley empírica de la curva adiabática se tiene :

$$P_{ap} = V^{-5/3}$$

y entonces :

$$\Delta U = W_{T1} = - \int_{10^{-3}}^{8 \times 10^{-3}} V^{-5/3} dV = \frac{3}{2} V^{-2/3} \Big|_{10^{-3}}^{8 \times 10^{-3}} = -112.5 \text{ Pa} \times \text{m}^3$$

### Análisis de la trayectoria 2

El cambio de energía interna por la trayectoria 2 *es el mismo*, aunque el proceso es diferente. Al igual que en el caso anterior, el trabajo está dado por el área bajo la curva :

$$W_{T2} = -P_{ap} \Delta V = 10^5 (8 \times 10^{-3} - 10^{-3}) = -700 \text{ Pa} \times \text{m}^3$$

despreciando la contribución de energías mecánicas, el balance de energía para la trayectoria 2 se escribe :

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \Delta U = Q_{T2} + W_{T2}$$

pero en ese balance, conocemos el trabajo y el cambio de energía interna, luego :

$$Q_{T2} = 587.5 \text{ Pa} \times \text{m}^3$$

de donde concluimos que debe transferirse calor al sistema para lograr la expansión.

En este sencillo ejemplo podemos ver el rol de las funciones de estado y de trayectoria : una función de estado disminuye grados de libertad en el balance de energía. Notamos también que las funciones de trayectoria son drásticamente distintas para los dos procesos.

### 1.10 Una aproximación sencilla a las propiedades volumétricas de la materia el modelo de gas ideal

En esta sección estudiamos la relación que existe entre un modelo de ecuación de estado (EOS) y la mecánica de las partículas que lo componen. Aunque no evidente, *una EOS corresponde al modelo físico que representa la ecuación del movimiento molecular*; introducir este concepto es el objetivo de esta sección. En efecto, la presión de un gas medida en un recipiente es una manifestación del impacto molecular del conjunto de partículas constituyentes en las paredes del sistema. En nuestro desarrollo vamos a considerar el modelo de fluido más simple que encontramos en la naturaleza, es decir el gas ideal. La experimentación demuestra que la presión de un gas real es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional al volumen. El modelo en cuestión es válido para representar con buena exactitud las propiedades de los gases reales en el rango  $0 < P < 5 \text{ bar}$ .

Cabe indicar que la derivación de la EOS-gi (ecuación de estado del gas ideal) puede hacerse rigurosamente desde argumentos de la mecánica cuántica de una partícula libre en una caja cúbica en combinación con conceptos de la mecánica estadística. Una excelente exposición del desarrollo en ese enfoque aparece en el texto de Hill<sup>2</sup> (1960). Nuestro enfoque será más simplificado e intuitivo. Los supuestos mecánicos fundamentales relativos a este modelo se detallan a continuación :

- no existen fuerzas intermoleculares, es decir el movimiento de cada partícula constituyente de un gas ideal no está afectado por la presencia del resto de las partículas, en términos de fenómenos de atracción o repulsión.
- las partículas constituyentes del gas ideal son masas puntuales sin tamaño ni forma, lo que indica que cada partícula de gas ideal puede ocupar con libertad todo el volumen disponible del recipiente que lo contiene, sin sufrir restricciones de tamaño inducido por otras partículas.

Desde un punto de vista cualitativo, cada una de las partículas de un gas ideal se mueve en forma independiente, sin ser afectada por la presencia de otras partículas. Este modelo de las propiedades de la materia es bastante crudo y simplificado, aunque entrega una buena aproximación en el límite de baja densidad. La razón es que las partículas reales en las condiciones señaladas en los supuestos están tan separadas entre sí (en escala molecular) que la probabilidad de interacción entre ellas es prácticamente nula. El modelo, sin embargo, no debe ser utilizado cuantitativamente a altas presiones. Adicionalmente, se sabe por experiencia que una ecuación de estado de gas ideal no puede ser utilizada para estimar las propiedades de un líquido, donde las fuerzas intermoleculares juegan un rol preponderante !. De hecho, un gas ideal es infinitamente compresible, o dicho de otra forma, no licúa. El punto anterior se debe a uno de los supuestos del modelo relativo a que no hay fuerzas entre moléculas; obviamente en ausencia de fuerzas de atracción molecular, es imposible lograr condensación o solidificación del sistema molecular.

La presión de un fluido la podemos concebir como el efecto de un conjunto de impactos moleculares sobre las paredes del recipiente que lo contiene, esta es la base para el desarrollo de cualquier ecuación de estado desde un punto de vista mecanicista. Analizaremos esta derivación para un gas ideal que, a través de una teoría cinética simplificada, recoge los principales aspectos de derivación de una ecuación de estado más general basada en un enfoque molecular.

De acuerdo con la segunda ley de Newton (evitaremos en este desarrollo la introducción de la constantes de coherencia  $g_c$  para no complicar la notación), tenemos la siguiente definición operacional de fuerza :

$$F = m \frac{dv}{dt} \quad 1.10.1$$

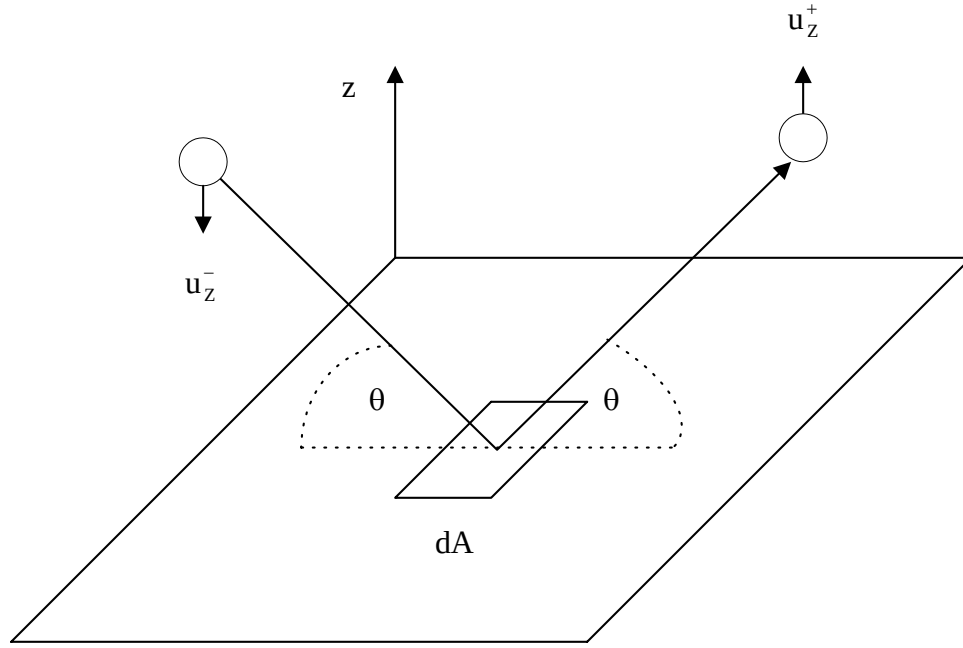
aplicada a un intervalo de tiempo  $\tau$ , la duración del impacto, la ecuación (1.10.1) permite derivar el conocido principio de impulso - cantidad de movimiento :

$$F \tau = m \Delta v \quad 1.10.2$$

---

<sup>2</sup> Hill, T. *Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison Wesley : Massachusetts (1960). Es recomendable revisar los capítulos 1, 3 y 4 de este texto.

consideremos el impacto de una partícula sobre un elemento de área de la pared base del recipiente que contiene un fluido conformado por partículas de gas ideal, como se ve en la Figura. Como las partículas se mueven independientemente, el único agente que restringe y limita el movimiento a un espacio definido es la interacción partícula - pared. Durante un impacto con una pared, la partícula es reflejada y cambia la dirección de su velocidad lineal  $u$ . En el caso considerado, la partícula aproxima la pared con componente de velocidad  $u_z^-$  y una vez producido el impacto se aleja de ella con velocidad  $u_z^+$ . Una interacción de reflexión no cambia la magnitud de la velocidad  $u_z$ ; sólo produce un cambio de la dirección del movimiento. De esta forma el ángulo incidente y reflejado  $\theta$  de la partícula es el mismo.



en un análisis en el eje  $z$  concluimos que la ecuación 1.10.2 reduce a :

$$F_z \tau = m (u_z^+ - u_z^-) \quad 1.10.3$$

donde  $m$  es la masa de la partícula,  $\tau$  la duración del impacto y  $u_z^+ = -u_z^-$  ya que la interacción con la pared sólo consiste en una reflexión de la partícula. Nótese que la presión es la fuerza normal al área unitaria, de modo que en el caso en estudio sólo nos interesa la componente  $z$  de la fuerza. Debido a la consideración de reflexión de la partícula, la ecuación 1.10.13 puede escribirse como

$$F_z \tau = 2mu_z \quad 1.10.4$$

siendo  $u_z$  el módulo  $z$  de la velocidad en valor absoluto. La ecuación 1.10.4 representa el impulso transmitido por el impacto de una sola partícula. Sin embargo, numerosas partículas alcanzan el elemento de área  $dA$ , y pueden hacerlo con diferente ángulo de incidencia  $\theta$ . Si  $\theta$  vale cero, la partícula no aplica presión sobre el elemento de área ; ángulos mayores establecen una componente creciente de velocidad en el eje  $z$ , según sea la velocidad de la partícula. Si consideramos entonces el total de partículas que pueden golpear el elemento  $dA$ , es razonable definir una fuerza promedio de impacto como



$$\langle F_z \rangle \tau = 2m \langle u_z \rangle \quad 1.10.5$$

La ecuación 1.10.5 establece la fuerza por partícula que, en promedio, se necesita para cambiar la dirección de la componente z de la velocidad.

Tenemos que considerar ahora todas las partículas que alcanzan al elemento dA en el tiempo  $\tau$ , y que transfieren cantidad de movimiento a la pared. La multiplicación de 1.10.5 por el total de partículas que alcanza el elemento de área, nos entrega la fuerza total ejercida.

De acuerdo con la ecuación de continuidad (que se demostrará en Mecánica de Fluidos), el flujo másico normal a una superficie plana S está dado por

$$\dot{m} = \hat{\rho} S \langle \mathbf{u} \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_s \quad 1.10.6$$

donde

- $\dot{m}$  : flujo másico (Kg / s)
- $\hat{\rho}$  : densidad másica del flujo ( Kg / m<sup>3</sup> )
- S : superficie de observación (m<sup>2</sup>)
- $\langle \mathbf{u} \rangle$  : promedio de velocidad lineal ( m / s )
- $\hat{\mathbf{e}}_s$  : vector unitario normal a la superficie

Como nos interesa determinar el flujo de partículas, podemos utilizar las siguientes ecuaciones de conversión

- a. El número de moles n asociado a una masa m, se determina dividiendo la masa por el peso molecular

$$n = m / M$$

- b. El número de partículas N contenido en n moles, se determina multiplicando por el número de Avogadro,  $N_0$

$$N = n N_0$$

De esta forma, multiplicando la ecuación 1.10.6 por  $N_0 / M$ , obtenemos el flujo de partículas como

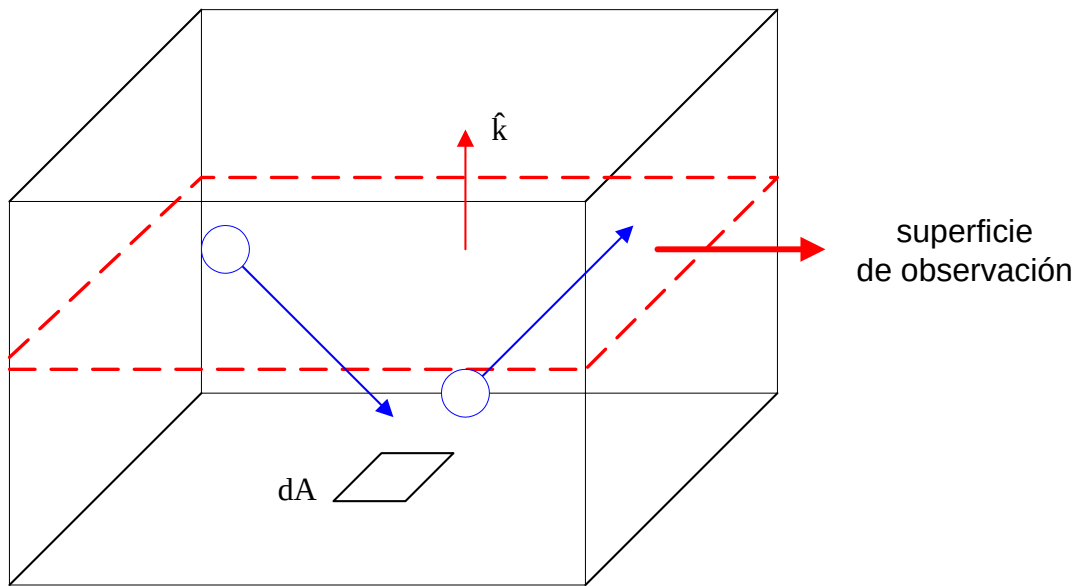
$$\dot{N} = \frac{\dot{m} N_0}{M} = \frac{N_0}{M} \frac{m}{V} S \langle \mathbf{u} \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_s = N_0 \frac{n}{V} S \langle \mathbf{u} \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_s = N_0 \rho S \langle \mathbf{u} \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_s \quad 1.10.7$$

donde  $\rho$  corresponde a la densidad molar del sistema (  $\rho = n / V$ , [Kg<sub>mol</sub>/m<sup>3</sup>] ). De la ecuación 1.10.7 podemos establecer que el flujo de partículas en una dirección normal a la coordenada z será

$$\dot{N}_z = N_0 \rho S \langle \mathbf{u} \rangle \cdot \hat{\mathbf{k}} \quad 1.10.8$$

donde  $\hat{k}$  es el unitario en dirección z. Físicamente, la ecuación 1.10.8 puede interpretarse en la Figura 1.10.2, que muestra el recipiente que contiene al fluido que estamos considerando. Escogemos una superficie de observación normal al eje z, paralela a la superficie basal y ubicada al centro de la caja. La superficie de observación es atravesada por partículas que descienden con velocidad  $u_z^-$  y que, en algún momento alcanzarán la superficie basal de la caja. La misma superficie es atravesada por partículas que ascienden con velocidad  $u_z^+$ , reflejadas desde la superficie basal. Para que el sistema se mantenga homogéneo en densidad, es necesario que la razón de número de partículas a volumen sea el mismo, independientemente si se mide bajo o sobre la superficie de la caja. Para mantener constante el número de partículas sobre y bajo la superficie de observación, debe ocurrir que si una partícula atraviesa la superficie en sentido descendente, simultáneamente otra partícula atraviesa la superficie en sentido ascendente. Por tanto, el flujo neto en la superficie de observación es nulo

Figura 1.10.2.- Interpretación del flujo en una superficie de observación



El argumento de homogeneidad que hemos utilizado, es equivalente a establecer que en un tiempo fijo la mitad de las partículas con velocidad en el eje z descienden, y la otra mitad asciende, de modo que el flujo descendente que alcanza la cara basal del recipiente es

$$\dot{N}_z^- = \frac{1}{2} N_0 \rho S \langle u_z^- \rangle$$

ecuación que, expresada en términos de valor absoluto de velocidad, permite obtener

$$\dot{N}_z^- = \frac{1}{2} N_0 \rho S \langle |u_z| \rangle \quad 1.10.9$$

Como hemos discutido, solo las partículas que descienden alcanzarán la superficie basal, ejerciendo presión en el elemento  $dA$ . De la ecuación 1.10.9 tenemos que el flujo por unidad de superficie normal (o flux de partículas  $J_z^-$ ) está dado por

$$J_z^- = \frac{\dot{N}_z^-}{S} = \frac{1}{2} N_0 \rho \langle u_z \rangle \quad \text{Número de partículas} \times s^{-1} \times m^{-2} \quad 1.10.10$$

De la ecuación 1.10.10 podemos determinar cuántas partículas golpean el elemento de área  $dA$  en el tiempo de impacto  $\tau$  como

$$\frac{1}{2} N_0 \rho \langle u_z \rangle dA \tau \quad 1.10.11$$

Retomamos la ecuación 1.10.5 para calcular la fuerza total ejercida por todas las partículas que impactan el elemento de área (en la ecuación 1.10.11) como

$$F_z^t \tau = \left[ \frac{1}{2} N_0 \rho \langle u_z \rangle dA \tau \right] \times [2m \langle u_z \rangle] \quad 1.10.12$$

considerando que la fuerza total dividida por el elemento de área es la presión, la ecuación 1.10.12 simplifica a

$$P = N_0 \rho m \langle u_z \rangle^2 \quad 1.10.13$$

La ecuación 1.10.13 representa la presión que observamos en el elemento de área basal de la caja que contiene al sistema molecular, y como vemos, no depende del elemento  $dA$ . En particular, si se coloca un manómetro en cualquier punto del área basal, observamos la misma presión. La ecuación 1.10.13 depende del cuadrado de la velocidad promedio. Podemos invocar ahora la definición de desviación estándar de velocidad  $u_z$

$$\sigma_{u_z}^2 = \langle u_z^2 \rangle - \langle u_z \rangle^2$$

de modo que la presión estará dada por

$$P = N_0 \rho m \left( \langle u_z^2 \rangle - \sigma_{u_z}^2 \right) \quad 1.10.14$$

La ecuación 1.10.14 nos dice que la presión fluctúa respecto del promedio del cuadrado de la velocidad en una varianza  $\sigma_{u_z}^2$ , pero en un sistema en equilibrio la medida macroscópica de presión será fija. La razón de esto es que en el tiempo de medida macroscópica supera en varios órdenes de magnitud la evolución de un sistema microscópico, *de modo que las fluctuaciones no son observables*. Lo que recogemos como medida de equilibrio es una promediación completa de fluctuaciones en el tiempo de la medida. De acuerdo a ese argumento, podemos postular que  $\sigma_{u_z}^2 \rightarrow 0$  y que la ecuación 1.10.14 se reduce a

$$P = N_0 \rho m \langle u_z^2 \rangle \quad 1.10.15$$

como ya hemos indicado, la ecuación 1.10.15 representa la presión observada en la cara basal del recipiente que contiene al gas. La experiencia nos indica que la presión de un gas es la misma independientemente de la cara del recipiente en donde se haga una medida.

La velocidad cuadrática de cada partícula descompone en componentes cartesianas como

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad 1.10.16$$

de modo que, en promedio

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle \quad 1.10.17$$

Se sigue de la ecuación 1.10.15 que la presión en una cara x es proporcional a  $\langle u_x^2 \rangle$  y al presión en una cara y es proporcional a  $\langle u_y^2 \rangle$  pero, como ya establecimos, la presión no depende de la cara en que se haga una medición de presión. Luego, es razonable que

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$$

lo que reduce 1.10.17 a

$$\langle u^2 \rangle = 3 \langle u_z^2 \rangle \quad 1.10.18$$

Reemplazando 1.10.18 en 1.10.15 podemos obtener

$$P = \frac{1}{3} N_0 \rho m \langle u^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N_0 n}{V} m \langle u^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N_0 n}{V} \left\langle \frac{1}{2} m u^2 \right\rangle \quad 1.10.19$$

el término  $\left\langle \frac{1}{2} m u^2 \right\rangle$  corresponde a la energía cinética promedio por partícula, en tanto que el producto  $N_0 n$  nos entrega el número total de partículas. De esta forma, la ecuación 1.10.19 permite obtener

$$PV = \frac{2}{3} E_k \quad 1.10.20$$

donde  $E_k$  es la energía cinética total del conjunto de partículas que componen el gas. La experimentación en gases apolares de baja presión demuestra que el producto  $PV$  es proporcional a  $nRT$ . Por otro lado, la energía interna  $U$  corresponde a una manifestación intrínseca de la masa que compone en cuerpo que, en este caso, se encuentra distribuida entre las partículas libres en movimiento. De este modo, la energía interna es equivalente a la energía cinética del sistema de partículas, y podemos generalizar 1.10.20 a

$$PV = \frac{2}{3} E_k = \frac{2}{3} U = nRT \quad 1.10.21$$

### Aspectos notacionales

|             |                                                              |
|-------------|--------------------------------------------------------------|
| M           | : propiedad termodinámica extensiva (dependiente de la masa) |
| $\tilde{M}$ | : propiedad termodinámica por mol                            |

considerando la notación expuesta, podemos escribir

$$P \tilde{v} = \frac{2}{3} \tilde{U} = RT \quad 1.10.22$$

que es la forma más tradicional de la ecuación de estado de gas ideal. Por otro lado, se define la capacidad calórica a volumen constante como :

$$C_v = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \quad 1.10.23$$

y de acuerdo a (1.10.22), es claro que

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad 1.10.24$$

La ecuación (1.10.24) concuerda excelentemente con los resultados experimentales de capacidad calórica a volumen constante de moléculas monoatómicas (gases nobles). Sin embargo,  $C_v$  es una función más compleja y dependiente de la temperatura para moléculas poliatómicas. En general, un gas ideal lo definiremos como el fluido representado por las siguientes ecuaciones

$$P^{gi} = \frac{RT}{\tilde{v}}$$

$$d\tilde{U}^{gi} = C_v dT \quad 1.10.25$$

donde podemos ver que la energía interna del gas ideal sólo depende de la temperatura. *Esto no es así para la generalidad de los fluidos*, sino un resultado limitado específicamente al gas ideal.

El punto importante a entender de esta sección es que un análisis mecánico y un grupo de consideraciones físicas razonables permite desarrollar ecuaciones de estado. Para obtener modelos más realistas se necesita de las poderosas técnicas que provee la Mecánica Estadística. En la actualidad, las ecuaciones de estado teóricas se obtienen resolviendo la dinámica Newtoniana de un conjunto de partículas que interactúan bajo leyes predefinidas de fuerza. Tales leyes de fuerza son producto de un análisis mecánico cuántico de un sistema molecular. Debido a que un mol de fluido está compuesto por un gran número de moléculas (del orden del número de Avogadro), la solución de las ecuaciones del movimiento del sistema molecular requiere resolver numéricamente un elevado número de ecuaciones diferenciales acopladas del movimiento. Esta tarea se lleva a cabo en supercomputadores mediante técnicas de simulación molecular, entre las que destacan la *Simulación MonteCarlo* y la *Dinámica*

*Molecular*. Una exposición básica de tales técnicas, que adquieren creciente relevancia en el análisis de Ingeniería, puede encontrarse en el texto de Rowley<sup>3</sup> (1994)

### 1.11 Equilibrio y reversibilidad

Un sistema en estado de equilibrio está caracterizado por las siguientes cualidades :

- posee propiedades invariables en el tiempo.
- es homogéneo, en el sentido que su temperatura, presión y potencial químico son los mismos, independientemente del punto del sistema en donde se realice la medida. En otras palabras, un sistema en equilibrio es aquel que posee gradientes nulos, y por tanto no existe ninguna fuerza impulsora para lograr algún tipo de transporte de calor (provocado por gradiente de temperatura), masa (provocado por gradientes de potencial químico) o movimiento de porciones del sistema (provocado por gradiente de presión).
- el estado de equilibrio es independiente del proceso que permite lograrlo

Un cambio, o un proceso termodinámico, se define reversible cuando el sistema permanece homogéneo y sin gradientes durante toda la evolución del proceso. Es decir, pese a que el sistema está cambiando con el tiempo, en cada momento observamos que el sistema se encuentra en equilibrio y sin gradientes que puedan provocar transporte. Los procesos reversibles también se denominan cuasi-estáticos, en el sentido que el cambio es lo suficientemente lento como para despreciar cualquier gradiente inducido por la evolución del proceso. En otras palabras, en un cambio reversible, un sistema evoluciona por una sucesión de estados de equilibrio. A modo de ejemplo, consideremos el calentamiento de agua en un vaso precipitado. Por experiencia sabemos que la porción de agua más cercana a la fuente de emisión de calor alcanza mayor temperatura que otras porciones, por tanto se produce un gradiente de temperatura, y otras manifestaciones de movimiento como la convección natural. Si analizamos este sistema en un tiempo dado, observaremos que no se encuentra homogéneo, y por tanto ese proceso de calentamiento *no es reversible*. Si, por el contrario, sometemos el vaso precipitado a una fuente de emisión de calor cuya temperatura es diferencialmente superior a la del vaso, el gradiente de temperatura tiende a anularse en la porción de agua pese al calentamiento. Podemos imaginar (aunque difícilmente construir) una fuente de calentamiento que siga el histograma de temperaturas del fluido a calentar en un proceso *infinitamente lento*, de modo que la temperatura del sistema siempre se mantenga homogénea ; este segundo caso sí representa un proceso de calentamiento reversible.

Aunque los procesos reversibles son procesos idealizados para propósitos de la ingeniería, revisten la importancia que veremos al final de esta sección. En general debemos tener en cuenta que los procesos exactamente reversibles son impracticables, pero todos los procesos imaginables operan a un porcentaje mayor o menor de reversibilidad generalmente denominado *eficiencia*.

#### Ejemplo 3.

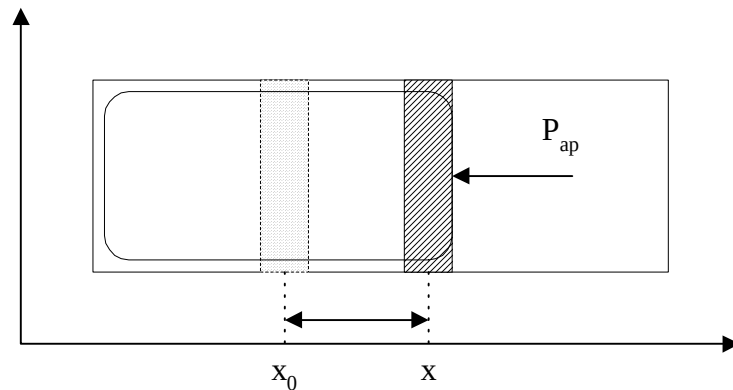
Consideremos nuevamente el trabajo de expansión y de compresión en un sistema cilindro rígido - pistón móvil (sin roce), como se ilustra en la figura. Supongamos que el fluido contenido dentro del cilindro es un gas ideal, cuya ecuación de estado es

$$P = nRT / V$$

---

<sup>3</sup> Rowley, R. L. *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*. Prentice Hall : New Jersey, 1994.

adicionalmente, vamos a suponer que el cilindro se sumerge en un baño térmico de modo que todo el proceso puede considerarse isotérmico.



como el pistón no tiene roce asociado, la compresión es posible mientras la presión aplicada sea mayor que la presión del gas dentro del sistema. De la misma forma, una expansión será posible si la presión del gas es superior a la presión aplicada. En cualquiera de los casos, es obvio que el proceso se detiene una vez que las presiones se igualan a ambos lados del pistón, y la fuerza impulsora para el movimiento se agota.

Los procesos de compresión y expansión del sistema en consideración pueden realizarse de una infinidad de formas. En particular, una compresión puede realizarse en una sola etapa aplicando una presión equivalente a la presión deseada para el gas dentro del sistema. Una expansión, en tanto, puede realizarse también en una sola etapa, aplicando una presión equivalente a la deseada para el gas dentro del sistema al final del proceso. Otros procesos pueden considerar más etapas de exposición al sistema a un medio a presión constante.

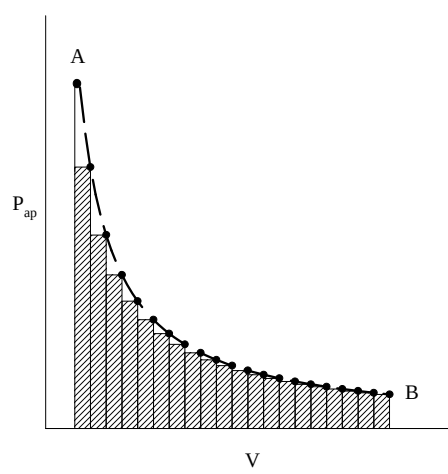
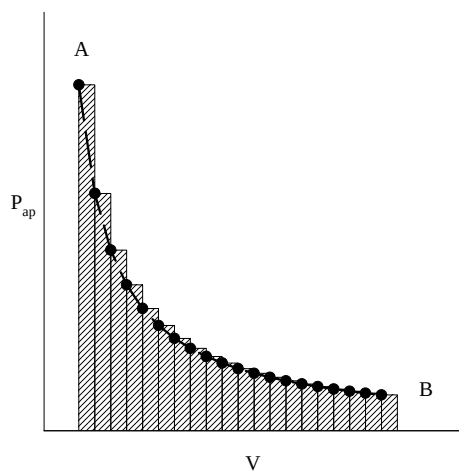
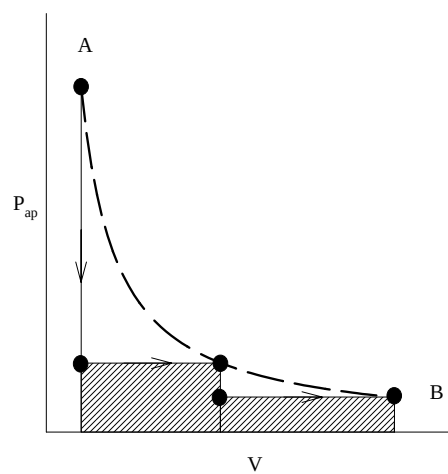
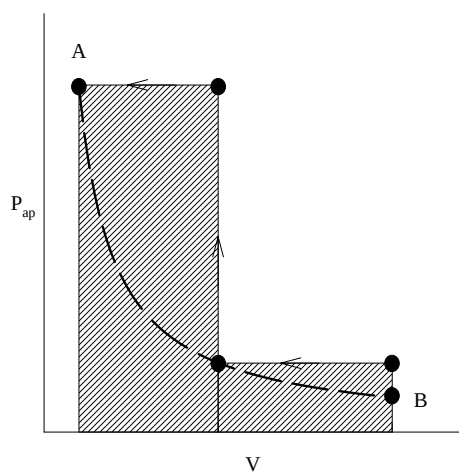
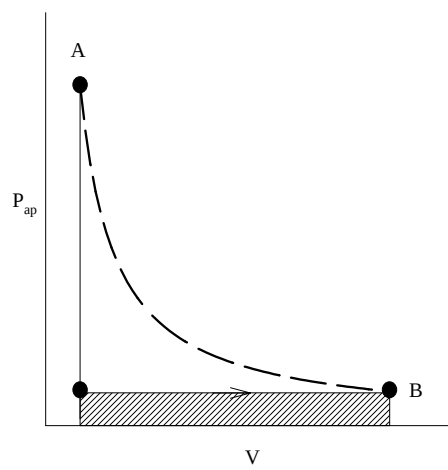
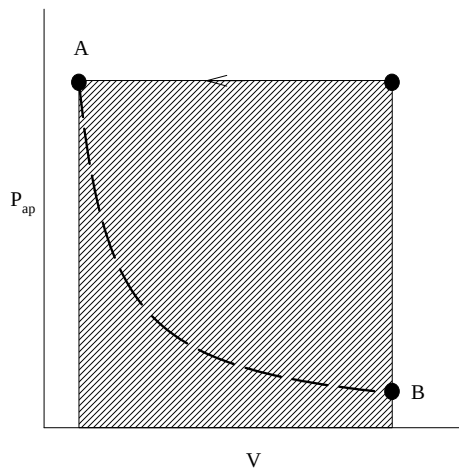
La Figura 1.11.1 ilustra procesos de compresión (figuras del lado izquierdo) y expansión (figuras del lado derecho) para un número creciente de etapas del proceso. En todos los casos, y en línea discontinua, aparece la ley de presión del gas dentro del sistema que es una ecuación de hipérbola del tipo

$$PV = \text{constante}$$

ya que todos los procesos son isotérmicos.

Consideremos en primera instancia el trabajo de compresión, en medida que el número de etapas aumenta podemos ver que el trabajo requerido para una compresión equivalente disminuye. En particular, el mínimo trabajo de compresión se obtiene cuando la presión aplicada no difiere de la presión del gas considerando un número infinito de etapas de compresión. En ese caso observamos que no hay gradiente entre la fuerza que promueve el cambio ( $P_{ap}$ ) y la presión del sistema ; como el gradiente es nulo, también podemos concluir que el sistema evoluciona por una sucesión de estados de equilibrio (proceso cuasi-estático),

# Aproximación sistemática a la reversibilidad en un proceso por etapas





o bien evoluciona reversiblemente. Como el objetivo de compresión es el mismo para todos los casos, vemos que el proceso reversible (que es el que demanda mínimo trabajo) es el que ocupa la energía disponible con mayor eficiencia.

Conclusiones similares se obtienen al analizar el trabajo de expansión. En ese caso vemos que el trabajo de expansión maximiza (en valor absoluto) en medida que el número de etapas tiende a infinito. En otras palabras, el trabajo de expansión reversible es el máximo trabajo (en valor absoluto) que podríamos obtener para un objetivo definido de descompresión, y por tanto también es el que ocupa la energía disponible con mayor eficiencia.

Desde un punto de vista de utilización de energía, es claro que el propósito de la ingeniería es desarrollar tecnologías prácticas que tiendan a ocupar la energía disponible con la eficiencia de los procesos reversibles. *La reversibilidad constituye una cota que establece la mínima inversión energética para realizar un proceso, o la máxima utilidad energética que se puede obtener de él.*

Una tercera consecuencia que podemos observar en las Figuras del ejemplo en discusión dice relación con los trabajos de compresión y expansión en procesos reversibles. Claramente el mismo trabajo invertido en compresión se puede recuperar como trabajo de expansión, sin inversión adicional de energía. Esto no sucede en procesos desarrollados en números finitos de etapas, en los que claramente el trabajo de compresión supera a sus equivalentes de expansión.

Para finalizar esta sección, introduciremos el concepto de trabajo reversible. Se denomina trabajo reversible  $W^{\text{rev}}$  al trabajo involucrado en aquellos procesos en que la presión aplicada *se hace equivalente a la presión interna del sistema* (notar que este es el único caso en donde podemos reemplazar el término  $P_{\text{ap}}$  por una relación tipo ecuación de estado que caracteriza intrínsecamente al sistema). En términos de la definición del trabajo termodinámico, tenemos

$$\delta W^{\text{rev}} = -PdV \quad 1.11.1$$

la evaluación del trabajo reversible requiere conocer una ley P-V-T (o ecuación de estado) del sistema específico. Como generalmente los sistemas contienen fluidos, el cálculo del trabajo reversible justifica un estudio detallado de las propiedades P-V-T de la materia, lo que será el objetivo del segundo capítulo del curso.

## 1.12 Función de entalpía

La función de entalpía es una propiedad termodinámica anexa definida como

$$H = U + PV \quad 1.12.1$$

o, es términos intensivos

$$\tilde{H} = \tilde{U} + P\tilde{V} \quad 1.12.2$$

la importancia de la función de entalpía es su *relación con los procesos de transferencia de calor a presión constante*. Cuando un sistema está expuesto a la misma presión del medio y, adicionalmente, las manifestaciones mecánicas de la energía son despreciables, la primera ley reduce a

$$dE = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q - P_{ap} dV \Rightarrow dU = \delta Q - PdV$$

por otro lado, como el proceso ocurre a presión constante

$$dU = \delta Q - d(PV)$$

de donde finalmente podemos deducir

$$d(U + PV) = dH = \delta Q \Rightarrow \Delta H = Q \quad 1.12.3$$

La ecuación (1.12.3) es válida para cualquier tipo de fluido, pues no hemos supuesto la naturaleza física del fluido en su desarrollo. Por otro lado, la ecuación (1.12.3) establece que el cambio de entalpía de cualquier fluido es *medible en el laboratorio* realizando experimentos de transferencia de calor a presión constante.

Para un gas ideal, a partir de la ecuación (1.12.2), podemos escribir

$$\tilde{H}^{gi} = \tilde{U}^{gi} + (P\tilde{V})^{gi} = \tilde{U}^{gi} + RT \quad 1.12.4$$

o bien, diferenciando

$$d\tilde{H}^{gi} = d\tilde{U}^{gi} + RdT = (C_v + R)dT \quad 1.12.5$$

Se define la capacidad a presión constante como

$$C_p = \left( \frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_p \quad 1.12.6$$

de modo que para un gas ideal tendremos

$$C_p = C_v + R$$

adicionalmente, la entalpía de un gas ideal se escribe :

$$d\tilde{H}^{gi} = C_p dT \quad 1.12.7$$

de donde es claro que la entalpía de gas ideal *sólo depende de la temperatura* al igual que como lo hace la energía interna.

### 1.13 Resumen del capítulo

En el desarrollo de este capítulo nos hemos dedicado fundamentalmente al desarrollo de las relaciones básicas de la Termodinámica de sistemas cerrados, las que se resumen en el siguiente cuadro

|                                                                          |                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Balance de energía en sistemas cerrados (primera ley)                    | $d(U + E_k + E_p + \dots) = \delta Q + \delta W$                                                |
| Trabajo termodinámico o trabajo de expansión.                            | $\delta W = -P_{ap} dV$                                                                         |
| Trabajo reversible o cuasiestático (P es la presión interna del sistema) | $\delta W^{rev} = -PdV$                                                                         |
| Relaciones de gas ideal                                                  | $P^{gi} = RT / \tilde{v}$ $d\tilde{U}^{gi} = C_v dT$ $d\tilde{H}^{gi} = C_p dT$ $C_p = C_v + R$ |

## Capítulo 2. Comportamiento P-V-T de los fluidos reales.

La descripción del comportamiento de la materia en sus tres estados fundamentales -. sólido, líquido y vapor .- ha significado una extensa investigación teórica y experimental para diversas ramas de las ciencias, fundamentalmente para la Física y la Físico Química. En nuestro estudio preliminar sobre la 1º Ley, hemos visto que el trabajo reversible y la energía interna pueden ser calculados directamente cuando tenemos un modelo mecánico del fluido y, en particular, en las aplicaciones iniciales hemos visto que el supuesto de gas ideal permite solucionar -.en principio.- algunos problemas, que concuerdan bien con nuestra observación de situaciones cotidianas. En Ingeniería Química no solamente se trabaja con gases de baja presión (o cuasi ideales), las operaciones sobre materiales heterogéneos son frecuentes (y necesarias) en el análisis de cualquier planta química y/o en el desarrollo de nueva tecnología.

El estado más sencillo de la materia es el estado gaseoso a baja presión. En un gas, las moléculas se encuentran en un grado apreciable de separación, de modo que la interacción directa entre un par molecular es poco probable. La ecuación de estado (EOS) de los gases ideales tiene un origen experimental entre los siglos XVII a principios del siglo XIX, basado en los trabajos de Boyle ( $P \propto v$ ), Charles ( $T \propto v$ ) y Gay-Lussac ( $P \propto T$ ). Obviamente la combinación de todas estas leyes de proporcionalidad permite escribir la EOS:

$$P \propto T\tilde{V}^{-1} \Rightarrow P\tilde{V} = RT$$

donde R es la constante universal de los gases.

Posteriormente, el advenimiento de la mecánica estadística, la teoría cinética de los gases y la mecánica cuántica, permitió demostrar teóricamente el resultado experimental considerando las siguientes simplificaciones:

- las moléculas son masas puntuales sin volumen,
- no existen campos de fuerza entre las moléculas, ni de atracción o de repulsión,
- las moléculas del gas ideal no se ven afectadas por la presencia de otras moléculas,
- los impactos moleculares conservan la cantidad de movimiento durante el impacto.

De acuerdo a la teoría atómica de la materia, el panorama molecular es bastante diferente, pues:

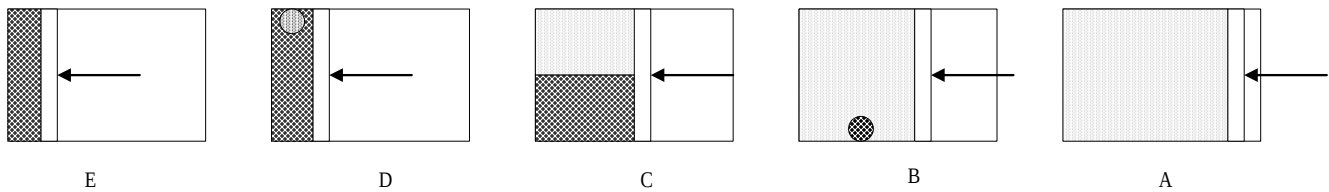
- las moléculas son “racimos” de partículas de volumen finito en movimiento, con carga eléctrica compensada, lo que supone la presencia de campo eléctrico.
- hay fuerzas moleculares que permiten que la materia se compacte generando, a partir del estado de gas, los estados líquido y sólido.
- los impactos de las moléculas, al haber campos de fuerza intermoleculares presentes, no conservan la cantidad de movimiento debido a las interacciones de atracción o de repulsión.

Las fuerzas entre moléculas (interacciones generadas por campo eléctrico), dependen del recíproco de la distancia entre los centros de masa moleculares. Así cuando las moléculas se encuentran alejadas (es decir, ocupan un gran volumen), o cuando la fuerza o la presión que las obliga a confinarse en un volumen finito es moderada, podemos esperar un comportamiento de gas ideal. La práctica de la

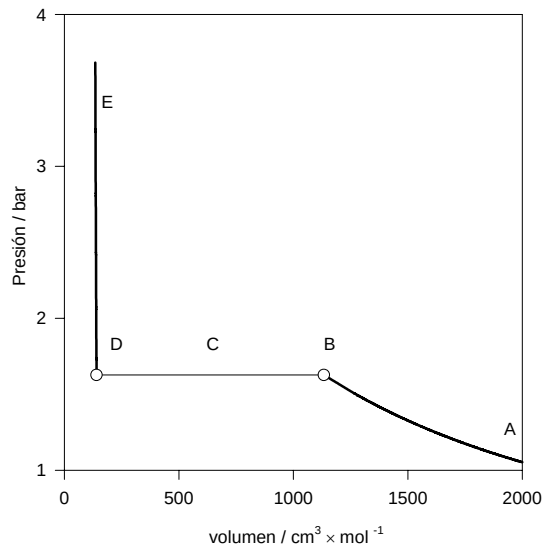
ingeniería muestra que la aproximación al estado gaseoso es válida cuando la presión es baja ( $< 5$  bar), o el volumen es grande, o la temperatura es alta.

Consideremos ahora la compresión de un fluido real, inicialmente en fase de gas, confinado en un recipiente de volumen constante y sumergido en un baño térmico. El dispositivo en cuestión se muestra en la Figura 1.a. En el punto A tenemos el estado inicial del sistema.

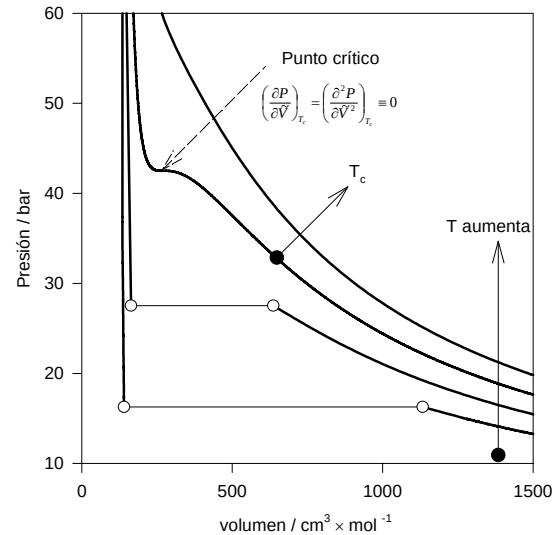
Figura 1: Comportamiento PVT para la transición L-V



a. experimento de compresión de un sistema isotérmico



b. isoterma en el plano P-V



c. evolución de isoterms en el plano P-V

Puesto que un gas es compresible, el aumento isotérmico de la presión desde el estado A provocará una contracción del volumen. En determinadas condiciones de temperatura los fluidos condensan en función del nivel de presión (por ejemplo el vapor de agua a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  lo hace a presión atmosférica), situación que se muestra con la aparición de una gota de líquido en B (ese estado se denomina *punto de rocío de un vapor*). Para un fluido puro, el equilibrio líquido-vapor (ELV) está caracterizado por exhibir presión y temperatura constante. De esta forma, mientras coexisten el líquido y el vapor, la compresión sucesiva en los estados B, C, D ocurre sin aumento de presión, y con acumulación creciente del volumen la fase líquida. En el estado D el líquido coexiste con una burbuja de vapor,

condición también denominada *punto de burbuja de un líquido*. Una compresión posterior a *D* se efectúa sobre una fase líquida homogénea que es poco compresible. Entonces, la evolución del sistema desde el estado *D* al *E* se caracteriza por una reducción poco significativa del volumen frente a cambios drásticos de presión. La consecuencia del experimento en consideración se muestra en el diagrama P-V que aparece en la Figura 1.b, donde también se han marcado los diferentes estados que experimenta el sistema de la Figura 1.a.

Repitiendo el experimento a varias temperaturas la conducta resulta repetitiva, aunque la presión del equilibrio aumenta -. como se muestra en la Figura 1.c - hasta llegar a una temperatura  $T_c$  (también denominada *temperatura crítica*). En un punto crítico, la fase líquida y vapor convergen en un solo punto de estado. Sobre esta temperatura, independientemente del grado de compresión, no es posible identificar un estado de transición de fases. A diferencia de todas las isothermas inferiores, la isoterma crítica presenta una conducta geométrica especial caracterizada por una inflexión plana (punto de silla), que matemáticamente puede ser descrita por la siguiente condición diferencial

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_{T_c} = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{v}^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.1)$$

El hecho experimental expresado matemáticamente en la ecuación (2.1), se denomina "**condiciones de van der Waals**" o **criterio mecánico de estabilidad para el punto crítico**, y ocurre para temperaturas diferentes dependiendo del compuesto químico con el cual se experimente.

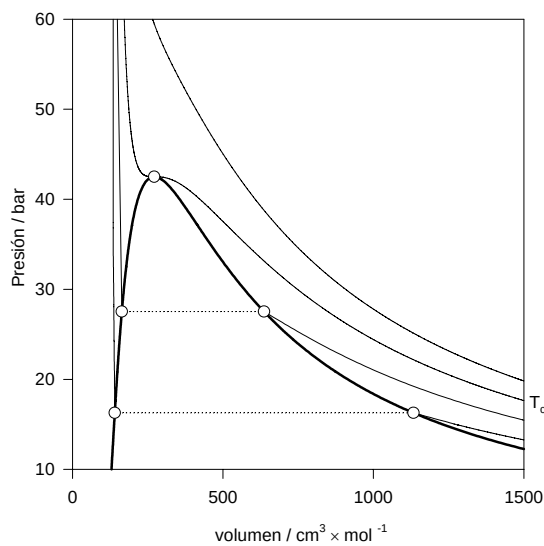


Figura 1.d. Envolverte de saturación

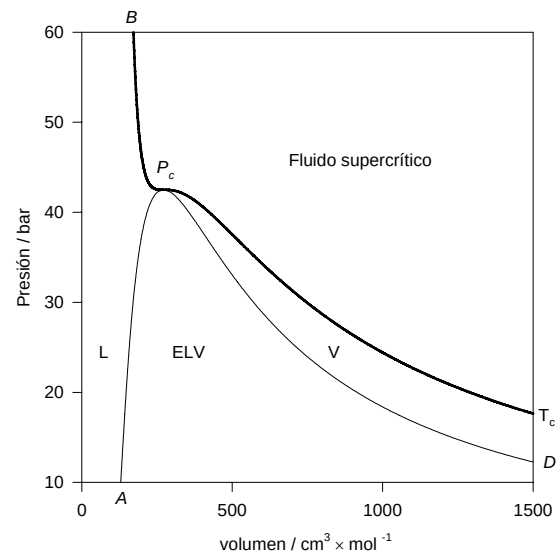


Figura 1.e. Fases fluidas en el diagrama P-V-T

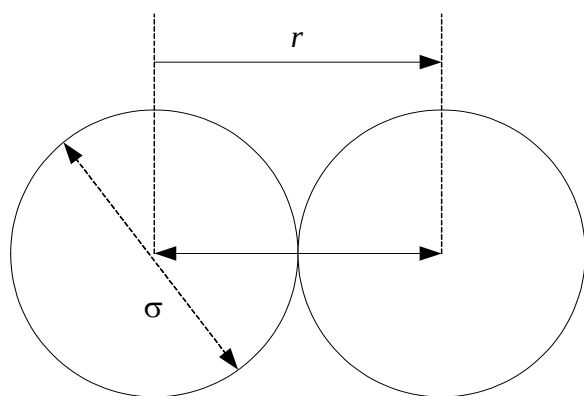
La unión de los puntos de rocío y burbuja (vapores y líquidos saturados) origina la *envolverte de saturación* que se muestra en la Figura 1.d. Todo estado cuyas coordenadas P-V-T se sitúan dentro de la envolvente corresponde a un estado bifásico. Fuera de la envolvente se observa un fluido homogéneo.

Finalmente, la Figura 1.e muestra los diferentes estados de fases fluidas que se pueden distinguir en el diagrama P-V-T. A volúmenes menores que los delimitados por el contorno  $A-P_c-B$  se tiene una fase

homogénea líquida L. Los volúmenes delimitados por el contorno  $A-P_c-D$  corresponden a estados bifásicos de equilibrio líquido-vapor ELV. En la región delimitada por el contorno  $D-P_c-T_c$  se tienen vapores homogéneos cuya reducción isotérmica de volumen logra la condensación. Todo fluido ubicado sobre el contorno  $T_c-P_c-B$ , correspondiente a una isotérmica crítica, es un fluido supercrítico cuya reducción isotérmica de volumen *no logra transición de fases*. Normalmente, se denomina *gas no condensable* a todo fluido cuya temperatura supere la temperatura crítica y cuyo volumen tenga un orden de magnitud superior al volumen crítico.

## 2.1. Modelo Cúbico de la EOS

Observando la geometría de la Figuras 1.b y 1.c, van der Waals (1873) demostró que una isoterma bajo el punto crítico podía ser razonablemente aproximada por una función cúbica de presión en volumen. En general, la obtención de un modelo de EOS aplicable a fluidos reales requiere del reconocimiento de que los materiales están compuestos por partículas de tamaño finito, que experimentan fuerzas de interacción.

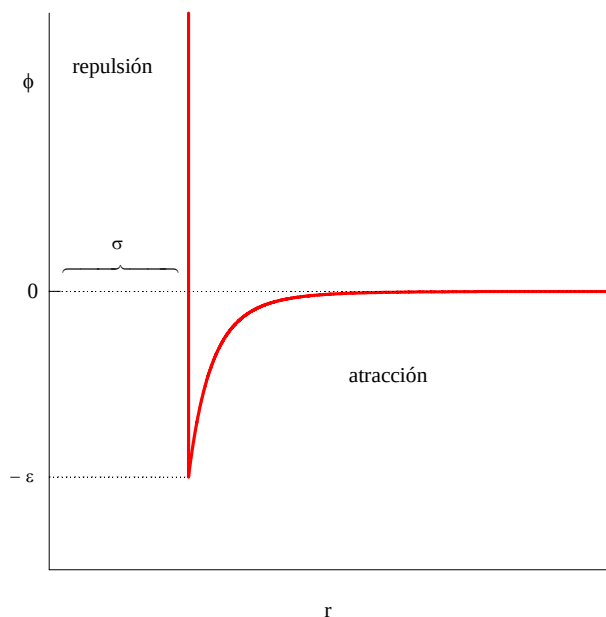


Desde un punto de vista de forma, la posibilidad más sencilla es escoger partículas de forma esférica y rígida, como muestra la Figura. Este modelo geométrico establece que la mínima distancia entre centros de masa de dos partículas independientes es  $\sigma$  y, por tanto, los materiales no son compresibles hasta volumen cero, como ocurre con el gas ideal. A este escenario geométrico de las partículas podemos añadir el concepto de fuerzas. Si bien, está claramente establecido que las moléculas son neutras en carga, el modelo atómico considera que su composición son subpartículas cargadas eléctricamente

Una molécula es apolar cuando su centro de carga coincide con el centro de masas pero, aún así, el movimiento electrónico genera dipolos instantáneos que dan origen a las fuerzas intermoleculares más sencillas, conocidas también como *fuerzas de dispersión*. Tales fuerzas han sido estudiadas en detalle por London, y su dependencia en separación intermolecular sigue la ley

$$\phi = -\frac{\varepsilon'}{r^6}$$

donde  $\phi$  es el potencial de la fuerza intermolecular y  $\varepsilon$  es una constante de pozo. La rigidez de las partículas y su régimen atractivo permite componer una ley potencial de fuerzas relativas a las moléculas, que combina efectos de atracción y repulsión. Este potencial sencillo recibe el nombre de Potencial de Sutherland, y sus características se presentan en la próxima Figura



$$\phi = \begin{cases} \infty & \dots \text{ si } r \leq \sigma \\ -\varepsilon / (r / \sigma)^6 & \dots \text{ si } r > \sigma \end{cases}$$

Dado el modelo potencial de interacción molecular, es posible derivar la fuerza que experimentan las moléculas y resolver sus ecuaciones del movimiento para un sistema compuesto por  $N_0$  (número de Avogadro) partículas. En general, esta es una tarea compleja y requiere de elementos de simulación molecular y mecánica estadística. Pese a lo anterior, invocando simplificaciones respecto de la disposición espacial de las partículas, es posible obtener el siguiente resultado

Potencial intermolecular de Sutherland

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad (2.2.a)$$

que es la ecuación de van der Waals. Las constantes pertinentes del modelo son el parámetro  $a$ , o parámetro cohesivo, y el término  $b$ , o covolumen ; dados por las siguientes ecuaciones

$$b = \frac{2}{3} N_0 \pi \sigma^3 \quad ; \quad a = \frac{2}{3} N_0^2 \pi \sigma^3 \varepsilon \quad (2.2.b)$$

En las ecuaciones 2.2 notamos que si las partículas no tienen tamaño ni experimentan fuerzas ( $\varepsilon = \sigma = 0$ ), entonces los parámetros  $a$  y  $b$  anulan retornando el resultado de la ecuación de estado de un gas ideal. De igual forma, cuando el volumen es grande, la ecuación 2.2.a tiende asintóticamente a la ecuación del gas ideal.

El modelo en 2.2 presenta una asíntota cuando  $\tilde{v} \rightarrow b$ , que es representativa de la incompresibilidad de la fase líquida. Como se sigue de su derivación, la ecuación de vdW considera dos efectos:

- las moléculas deben tener un volumen finito, de manera que los fluidos no son totalmente compresibles. En particular, en 2.2 se observa que cuando  $\tilde{v} \rightarrow b$ , la presión se hace infinita. El término  $b$ , o *covolumen*, representa físicamente el mínimo volumen que puede tener un mol de moléculas en el máximo estado de compresión.
- las moléculas se atraen por efecto de las nubes electrónicas que circundan la molécula. Estas fuerzas también se denominan fuerzas dispersivas, y operan entre moléculas apolares. Desde un punto de vista macroscópico, el término de fuerzas de dispersión tiene grado de analogía con  $a / \tilde{v}^2$ . La constante  $a$  de la ecuación vdW, se denomina por este motivo *constante atractiva o cohesiva*.



Es ilustrativo relacionar la propiedades moleculares de fuerza y tamaño con el comportamiento de la ecuación de estado. Para este efecto, la Figura 2.a incluye la isoterma que vdW-EOS predice para un tamaño molecular fijo y diferentes regímenes de atracción molecular

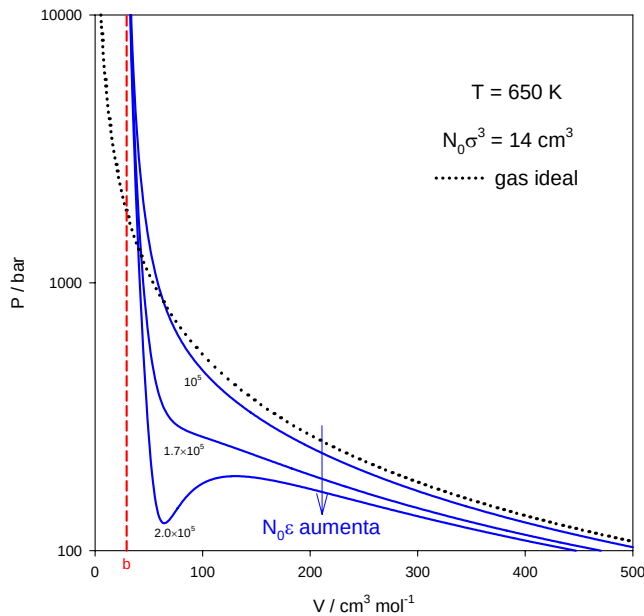


Figura 2.a. Plano P-V para una isoterma con diferente grado de fuerza de atracción molecular

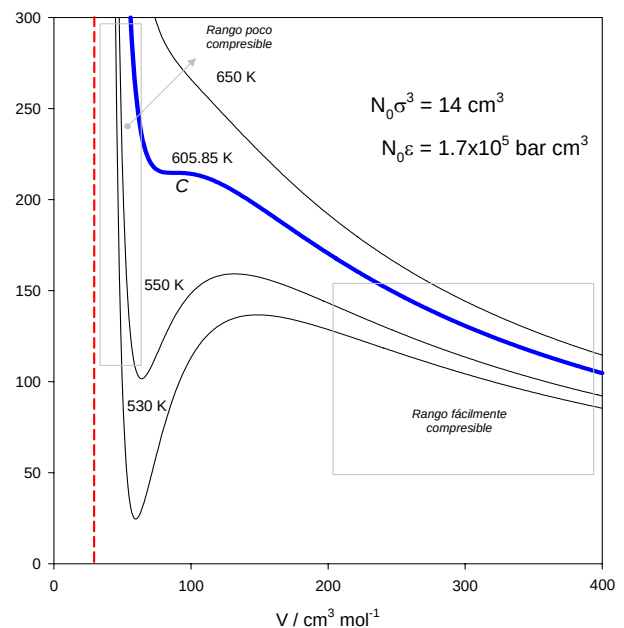


Figura 2.b. Plano P-V para un conjunto de isothermas con un fluido de diámetro y fuerza fija.

De acuerdo con la Figura 2.a, la vertical que se levanta sobre el covolumen  $b$  (en color rojo) es una asíntota de alta presión para todas las isothermas. En contraste a lo que sucede con un gas ideal, la predicción de vdW-EOS establece que existe un límite definido de volumen no nulo para la compresión. Además, podemos observar que el efecto de la fuerza atractiva entre moléculas provoca la caída de la presión ejercida por el sistema molecular respecto del gas ideal.

La Figura 2.b despliega el comportamiento de un conjunto de isothermas para un conjunto de partículas de diámetro y fuerzas de atracción fijas. Se observa que la caída de temperatura en la isoterma provoca caída de la presión ejercida por el sistema. En el ejemplo es particularmente interesante la aparición de la isoterma 605.85 K, que presenta el punto de inflexión planar C. A la derecha del punto C podemos distinguir una región donde las isothermas revelan que el sistema es fácilmente compresible. A la izquierda, en tanto, observamos una región donde las isothermas reflejan incompresibilidad.

Comparando los patrones de las Figuras 2.b y 1.c, observamos similitud de comportamiento. En particular, el punto C en la Figura 2.b puede ser relacionado con el punto crítico de un fluido puro en la Figura 1.c. De igual forma, las ramas compresibles e incompresibles de la Figura 2.b pueden relacionarse con las fases de líquido y gas de la Figura 1.c.

Toda la evidencia acumulada apunta al hecho de que la ecuación de van der Waals representa cualitativamente líquidos y gases, su equilibrio, y el límite de la transición líquido-gas. Siguiendo esta idea, el valor de las constantes  $a$  y  $b$  de vdW-EOS, puede ser calculado considerando las ecuaciones 2.1 pues, en el punto crítico de la ecuación 2.2, deben cumplirse simultáneamente las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned}
P_c &= \frac{RT_c}{\tilde{v}_c - b} - \frac{a}{\tilde{v}_c^2} \\
\left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_{T_c} &= -\frac{RT_c}{(\tilde{v}_c - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{v}_c^3} = 0 \\
\left( \frac{\partial^2 P}{\partial \tilde{v}^2} \right)_{T_c} &= \frac{2RT_c}{(\tilde{v}_c - b)^3} - \frac{6a}{\tilde{v}_c^4} = 0
\end{aligned} \tag{2.4}$$

este sistema de tres ecuaciones independientes puede ser resuelto en tres incógnitas. Seleccionando  $a$ ,  $b$  y  $\tilde{v}_c$ , se obtiene:

$$\begin{aligned}
a &= \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} = \frac{2}{3} N_0^2 \pi \sigma^3 \varepsilon \\
b &= \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} = \frac{2}{3} N_0 \pi \sigma^3 \\
\tilde{V}_c &= \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c} \\
P &= \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Notemos que la ecuación 2.5 puede ser resuelta si se conocen las propiedades críticas del fluido (Temperatura y Presión Crítica) pues, en este caso,  $a$  y  $b$  son constantes y la EOS se transforma en una función del tipo  $P = P(T, \tilde{v})$ .

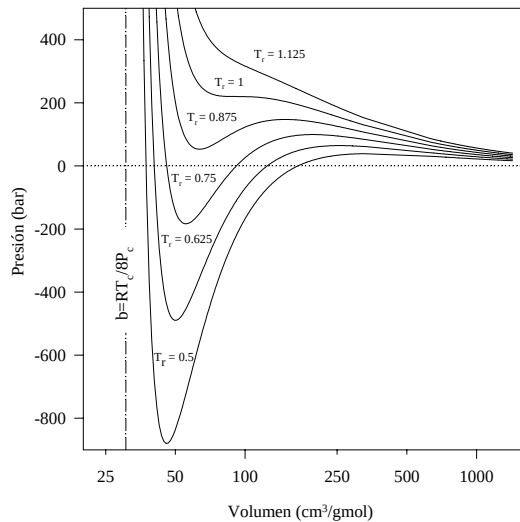


Figura 2.c Diagrama PVT para agua según vdW-EOS

Las isoterma correspondientes a temperaturas mayores que la temperatura crítica, resultan equivalentes en forma a la situación experimental ilustrada en la figuras 1. Las isoterma de baja

En la Figura 2.c se muestra el trazado PVT de la ecuación 2.5 para el agua ( $T_c = 647.3 \text{ K}$ ,  $P_c = 220.48 \text{ bar}$ ) en diferentes niveles de temperatura reducida ( $T_r = T/T_c$ ).

Estas curvas se construyen fijando la temperatura, y graficando la dependencia de la presión con el volumen según lo establece la funcionalidad de la ecuación 2.5. En la figura pertinente se aprecia que todas las isoterma son asintóticas al covolumen, que es el menor volumen físicamente posible. Por otro lado, también se aprecia que las isoterma asintóticas al covolumen exhiben una derivada  $(\partial P / \partial \tilde{v})_T$  de alto orden de magnitud, lo que físicamente concuerda con la cualidad de incompresibilidad, característica de los líquidos. Cuando el volumen es grande, se aprecia una caída hiperbólica de la presión, característica de los gases ideales.

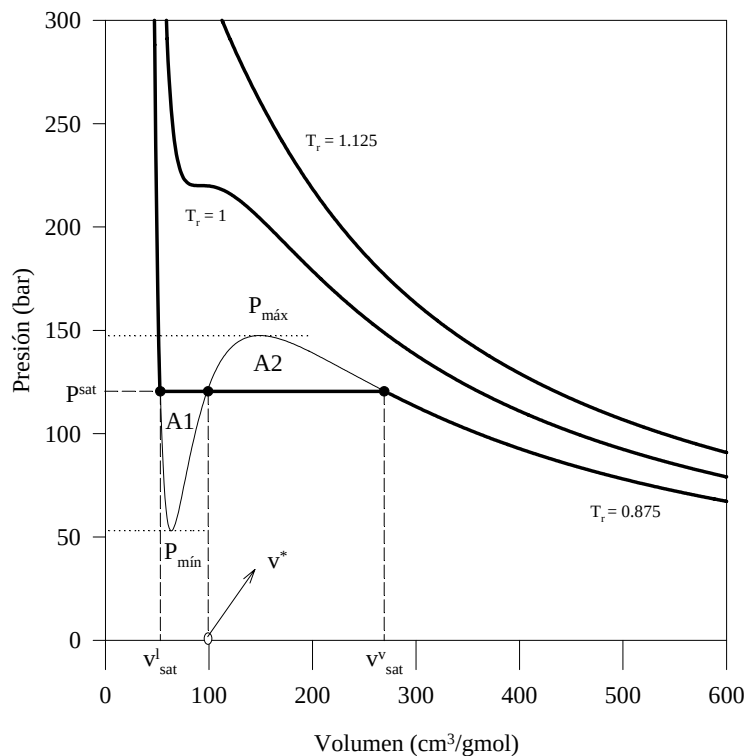
temperatura reducida muestran puntos estacionarios de presión, donde el observable experimental establece la presencia del equilibrio líquido-vapor (ver Figura 1.d).

En la Figura 3 se estudia con mayor detalle una isoterma específica, cuya temperatura es menor que la crítica. La forma S de la isoterma subcrítica generada por una ecuación cúbica se denomina lazo de van der Waals, y se genera por la dependencia cúbica de la EOS en volumen. Según el nivel de presión, es posible que una o tres raíces de volumen satisfagan la EOS. Primero notemos que, como observación de experiencia, todo fluido que se comprime a temperatura constante reduce su volumen, es decir  $(\partial P / \partial \tilde{v})_T < 0$ . En contraste, la raíz central en el interior del lazo de vdW posee una derivada  $(\partial P / \partial \tilde{v})_T > 0$ . Puesto que ningún fluido en la naturaleza aumenta su volumen al ser comprimido, esta raíz no tiene sentido físico; o bien, se trata de *una raíz inestable*.

### Criterio de las áreas de Maxwell

Figura 3

Interpretación de las raíces de vdW-EOS



El criterio de las áreas de Maxwell, que demostraremos más adelante (Capítulo 5, Formulación matemática de la Termodinámica), es una consecuencia de las condiciones del equilibrio de fases. Este criterio establece que el nivel de presión que iguala las áreas por sobre y bajo el lazo de vdW, corresponde exactamente a la presión de vapor. En la Figura 3 se destacan las áreas igualadas  $A_1$  y  $A_2$ , pertenecientes a una isoterma subcrítica y la correspondiente presión de saturación en la que la compensación de áreas ocurre.

Para la misma isoterma, cuando  $A_1 > A_2$ , necesariamente la presión aplicada es mayor que la presión de saturación. En el rango  $P^{\text{sat}} - P_{\text{máx}}$ , hay tres volúmenes que satisfacen exactamente la presión, sin embargo, experimentalmente será observado volumen de líquido.

Por otro lado, cuando  $A_1 < A_2$ , la presión es menor que la presión de vapor y en el rango  $P_{\min} - P^{\text{sat}}$ , de los tres volúmenes que satisfacen la presión, experimentalmente encontraremos vapor. Cabe indicar que el criterio de las áreas de Maxwell es bastante incómodo para calcular presiones de vapor y, por ende, para efectuar la selección de las raíces que podrían obtenerse al solucionar la EOS en su versión  $v = v(P, T)$ :

1. sólo se analizan las raíces volumétricas mayores que el covolumen, correspondiente al mínimo volumen que puede ocupar un mol de un compuesto en la vdW-EOS.
2. si se obtienen tres raíces mayores que el covolumen (situación que sólo ocurre para isothermas subcríticas), sólo la menor y la mayor tienen sentido físico. La menor corresponde a volúmenes tipo líquido y la mayor corresponde a volúmenes tipo vapor. La raíz central se descarta, por ser inestable.
3. cuando se obtiene una sola raíz a una temperatura menor que la crítica, se tienen dos casos. Si el volumen obtenido es mayor que  $3RT_c / 8P_c$  (el volumen crítico de vdW-EOS), entonces el volumen corresponderá a una fase de vapor. De lo contrario corresponderá a una fase de líquido.
4. cuando la temperatura es mayor que la temperatura crítica, la raíz de volumen necesariamente corresponde a una fase de gas. Un fluido en estas condiciones también se denomina *supercrítico*.

### El factor de Compresibilidad

El factor de compresibilidad es una función de variables de estado, definido como:

$$z = \frac{P\tilde{v}}{RT} \quad (2.6)$$

obviamente si la ecuación 2.6 es aplicada a un gas ideal, el factor de compresibilidad es unitario. Desde este punto de vista,  $z$  mide el grado de desviación de un fluido real respecto del comportamiento de gas ideal. Consideremos la ecuación 2.5:

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \times \frac{\tilde{v}}{RT}$$

$$z = \frac{\tilde{v}}{\tilde{v} - b} - \frac{a / RT}{\tilde{v}} = \frac{z}{z - Pb / RT} - \frac{aP / (RT)^2}{z} \quad (2.7)$$

Definiendo:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} = \frac{27 (RT_c)}{64 P_c} \frac{P}{(RT)^2} = \frac{27 P_r}{64 T_r^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \frac{P}{T} = \frac{1}{8} \frac{T_r}{P_r} \quad (2.8)$$

y despejando  $z$  en 2.7, se obtiene el polinomio cúbico:

$$z^3 - z^2(1+B) + zA - AB = 0 \quad (2.9)$$

que es la versión en factor de compresibilidad de vdW-EOS. Esta ecuación polinomial cúbica, cuyos coeficientes son constantes una vez que se han especificado la temperatura y la presión reducida, puede resolverse analíticamente utilizando el algoritmo de Cardan. Como todo polinomio cúbico, éste tendrá una o tres raíces reales.

Primero analicemos un aspecto de gran importancia: si dos compuestos se encuentran en las mismas condiciones de presión reducida y temperatura reducida, entonces los coeficientes del polinomio en 2.9 son los mismos para los dos compuestos y exhiben el mismo factor de compresibilidad. Este hecho es notable, y probablemente es uno de los aportes más importantes de la Teoría de van der Waals, pues da lugar al principio de estados correspondientes de dos parámetros (PEC-2:  $T_c, P_c$ ), que se enuncia como:

*"Cuando dos compuestos distintos están en la misma condición de temperatura y presión reducidas, tienen el mismo factor de compresibilidad, y en general, todas sus propiedades termodinámicas reducidas son semejantes".*

El PEC ha permitido desarrollar numerosas correlaciones termodinámicas generalizadas, es decir, válidas para todos los compuestos. Sin embargo, debido a las consideraciones moleculares hechas en la derivación de vdW-EOS, el argumento se restringe a moléculas de forma esférica.

#### Criterio de selección de las raíces de compresibilidad

1. Se ha establecido que el menor volumen físicamente válido que puede ser obtenido con una EOS cúbica es el covolumen.

$$\tilde{v} \geq b \times \frac{P}{RT} \Rightarrow z \geq B$$

luego, todos los factores de compresibilidad físicamente válidos deben ser mayores que el covolumen adimensionalizado.

2. Si del polinomio 2.9 se obtienen 3 raíces mayores que el covolumen adimensional, la menor representa un factor de compresibilidad tipo líquido, la mayor representa un factor de compresibilidad tipo vapor, la raíz central no tiene sentido físico.
3. Si bajo la temperatura crítica se obtiene una sola raíz mayor que el covolumen, vimos que:

$$\text{Si } \tilde{v} > \tilde{v}_c^{EOS} \Rightarrow z > z_c^{EOS} \Rightarrow \text{fase de vapor}$$

de lo contrario, el factor de compresibilidad es representativo de una raíz tipo líquido.

4. Si  $T > T_c$ ,  $z$  siempre representa un factor de compresibilidad relativo a una fase supercrítica.

Aunque vdW-EOS representa cualitativamente el estado líquido y vapor de un fluido, tiene debilidades que la hacen inaplicable para efectos cuantitativos. Notemos que:

$$\tilde{v}_c^{vdW} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c} \Rightarrow z_c^{vdW} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (2.10)$$

es decir, independientemente del compuesto, vdW-EOS predice un factor de compresibilidad crítico fijo. La realidad experimental muestra que el factor de compresibilidad depende del compuesto, por ejemplo:

| Compuesto | $z_c$ |
|-----------|-------|
| Oxígeno   | 0.288 |
| Agua      | 0.229 |
| Tolueno   | 0.264 |

El uso extensivo de vdW-EOS indica que los volúmenes representativos de la fase líquida son sobrepredichos respecto de los experimentales, en un error cuyo orden de magnitud es:

$$\mathcal{E} = \frac{|z_c^{EOS} - z_c^{exp}|}{z_c^{exp}} \times 100 \quad (2.11)$$

por ejemplo, para el agua, el volumen se sobrepredice con un error del orden del 65%.

### *Cómputo de presión de vapor con EOS*

El criterio de áreas de Maxwell nos entrega una metodología para estimar el punto de transición del equilibrio líquido-vapor, como lo predice una ecuación de estado del tipo van der Waals. En esta sección presentamos el argumento numérico general de cálculo, e ilustramos posteriormente con vdW-EOS y un compuesto específico.

Consideremos la función  $\Omega$  definida como

$$\Omega = \underbrace{P(\tilde{v}^v - \tilde{v}^l)}_A - \underbrace{\int_{\tilde{v}^l}^{\tilde{v}^v} P d\tilde{v}}_B \quad (2.12)$$

que corresponde a la diferencia entre el trabajo de expansión isobárico (A) y el trabajo reversible (B). Para toda isoterma bajo la temperatura crítica se obtiene un lazo de van der Waals con puntos estacionarios de presión.

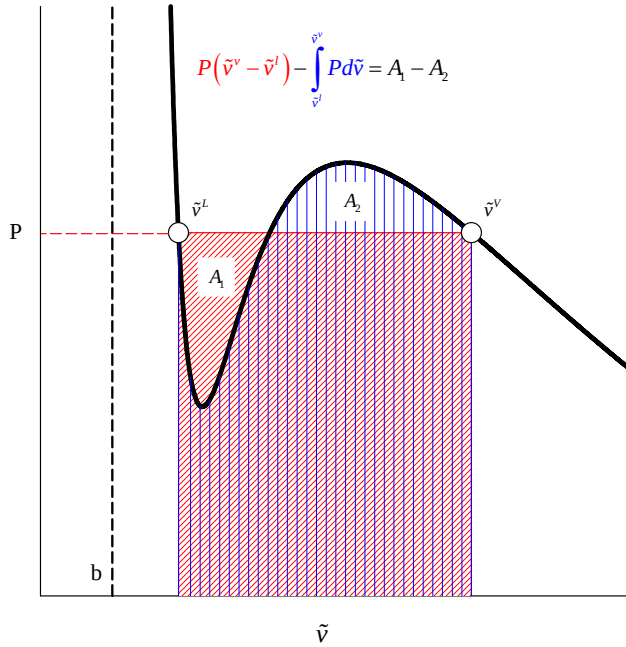


Figura 4.a

Como sabemos, todo método iterativo requiere de un valor inicial y un método de convergencia. Para efectos del valor inicial, es claro que la presión de vapor está acotada por los puntos estacionarios de la isoterma (mínimo y máximo de presión), que pueden calcularse anulando la derivada

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{v}}\right)_T = 0 \quad (2.13)$$

Una vez obtenidos los puntos estacionarios (también denominados puntos espinodales), una presión razonable de iniciación es :

$$P_0 = \frac{P_{max} + \max[P_{min}, 0]}{2} \quad (2.14)$$

Por conveniencia, toda EOS se resuelve en factor de compresibilidad, de modo que conviene expresar la función 2.12 en esa variable. Para este propósito, la ecuación 2.12 se divide por el producto  $RT$  obteniéndose

$$fo = \frac{\Omega}{RT} = z^V - z^I - \int_{\tilde{v}^I}^{\tilde{v}^V} \frac{P}{RT} d\tilde{v} \equiv 0 \quad (2.15)$$

Recordando el concepto de integración por partes, la función 2.12 puede escribirse como

$$\Omega = P(\tilde{v}^v - \tilde{v}^l) - \int_{\tilde{v}^l}^{\tilde{v}^v} P d\tilde{v} = \int_l^v \tilde{v} dP$$

de modo que

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P} = \tilde{v}^v - \tilde{v}^l$$

o bien

$$\frac{\partial f_o}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\Omega}{RT} = \frac{\tilde{v}^v - \tilde{v}^l}{RT} = \frac{z^v - z^l}{P} \quad (2.16)$$

Finalmente, la ecuación 2.15 puede resolverse con apoyo en la ecuación 2.16 por un promotor de convergencia tipo Newton

$$P_{j+1} = P_j - \frac{f_o}{\partial f_o / \partial P} \Big|_{P_j} \quad (2.17)$$

Así, el problema de determinar la presión de vapor con EOS a una temperatura determinada se compone de dos fases

- determinar una presión de vapor para iniciar los cálculos por medio de 2.14.
- resolver iterativamente la presión de vapor con 2.17.

A modo de ejemplo, consideremos la predicción de la presión de vapor del agua con vdW-EOS a 100 °C (373.15 K). Las propiedades críticas del agua son

| $T_c / \text{K}$ | $P_c / \text{bar}$ |
|------------------|--------------------|
| 647.3            | 220.48             |

Para la ecuación de estado de van der Waals

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2 RT}$$

de modo que la ecuación 2.15 transforma en



$$\begin{aligned}
f_0 &= z^V - z^L - \int_{\tilde{v}^L}^{\tilde{v}^V} \left( \frac{1}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2 RT} \right) d\tilde{v} \\
&= z^V - z^L - \ln \frac{\tilde{v}^V - b}{\tilde{v}^L - b} - \frac{a}{RT} \left( \frac{1}{\tilde{v}^V} - \frac{1}{\tilde{v}^L} \right) \\
&= z^V - z^L - \ln \frac{z^V - B}{z^L - B} - A \left( \frac{1}{z^V} - \frac{1}{z^L} \right)
\end{aligned}$$

que, como vemos, es una función analítica. Los factores de compresibilidad requeridos en la función objetivo se obtienen de

$$z^3 - z^2(1+B) + zA - AB = 0$$

donde los parámetros A, B están dados por

$$A = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} \quad ; \quad B = \frac{1}{8} \frac{T_r}{P_r}$$

En la primera fase del problema de presión de vapor, determinamos una presión de iniciación resolviendo los puntos estacionarios de la isoterma. Para el caso de la ecuación de van der Waals, tenemos

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T = - \frac{RT}{(\tilde{v} - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{v}^3} = - \frac{RT\tilde{v}^3 - 2a\tilde{v}^2 + 4ab\tilde{v} - 2ab^2}{(\tilde{v} - b)^2 \tilde{v}^3} = 0$$

los volúmenes de los puntos estacionarios, por tanto, se calculan resolviendo el polinomio

$$RT\tilde{v}^3 - 2a\tilde{v}^2 + 4ab\tilde{v} - 2ab^2 = 0$$

$$\text{donde } a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad \tilde{V}_c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

Conocemos la temperatura, las propiedades críticas y R es una constante ( $83.14 \text{ bar cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), de modo que la solución de este polinomio es directa, pues sus coeficientes son conocidos. En particular

$$a = 5541736 \frac{\text{bar cm}^6}{\text{mol}} \quad b = 30.511 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

lo que origina el siguiente conjunto de volúmenes

$$\tilde{v} = \begin{cases} 24.209 & \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \\ 48.234 & \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (v_{\min}) \\ 284.815 & \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (v_{\max}) \end{cases}$$

Por inspección de la Figura 4.a, concluimos que los volúmenes de los puntos estacionarios deben ser necesariamente mayores que el covolumen  $b$ , de modo que sólo los dos últimos de la lista representan valores significativos. Reemplazándolos en vdW-EOS tenemos

$$P_{min} = -631.51 \text{ bar}$$

$$P_{max} = 53.6789 \text{ bar}$$

Notamos que la presión mínima es negativa. Esta es una situación frecuente en isothermas de baja temperatura, como puede verse en la Figura 2.c. Finalmente, de acuerdo a la ecuación 2.14 la presión de iniciación queda

$$P_0 = \frac{P_{max} + \max[P_{min}, 0]}{2} = 26.84 \text{ bar}$$

En la segunda fase del cálculo, iteramos la presión de iniciación hasta la convergencia. Recordamos que el polinomio de compresibilidad se resuelve dada la temperatura y la presión reducidas. En el rango de un equilibrio líquido vapor se originan tres raíces de compresibilidad, representativas de tres volúmenes. La mayor compresibilidad corresponde a un vapor en tanto que la menor corresponde a un líquido. Las iteraciones se presentan en la siguiente Tabla :

| $it$ | $P$     | $Pr$   | $A$    | $B$    | $z_1 = z^V$ | $z_2$  | $z_3 = z^L$ | $fo$    | $dfo$  |
|------|---------|--------|--------|--------|-------------|--------|-------------|---------|--------|
| 0    | 26.8400 | 0.1217 | 0.1545 | 0.0264 | 0.8503      | 0.1424 | 0.0337      | 0.4949  | 0.0304 |
| 1    | 10.5729 | 0.0480 | 0.0609 | 0.0104 | 0.9468      | 0.0503 | 0.0133      | -0.3303 | 0.0883 |
| 2    | 14.3137 | 0.0649 | 0.0824 | 0.0141 | 0.9265      | 0.0696 | 0.0180      | -0.0511 | 0.0635 |
| 3    | 15.1185 | 0.0686 | 0.0870 | 0.0149 | 0.9220      | 0.0739 | 0.0190      | -0.0015 | 0.0597 |
| 4    | 15.1441 | 0.0687 | 0.0872 | 0.0149 | 0.9218      | 0.0740 | 0.0190      | 0.0000  | 0.0596 |
| 5    | 15.1442 | 0.0687 | 0.0872 | 0.0149 | 0.9218      | 0.0740 | 0.0190      | 0.0000  | 0.0596 |

de los datos calculados se deduce el siguiente punto de equilibrio a 100°C

| $P / \text{bar}$ | $v^V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $v^L / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 15.14            | 1888.42                             | 38.98                               |

vemos que el resultado es inexacto cuando comparamos con los datos experimentales de agua en equilibrio líquido-vapor a 100 ° C

| $P / \text{bar}$ | $v^V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $v^L / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1.01325          | 31023                               | 18.00                               |

Si repetimos el mismo cálculo a todo el rango del equilibrio líquido-vapor, podemos obtener toda la información predicha para la saturación. Estos resultados se resumen en las Figuras 4b-c

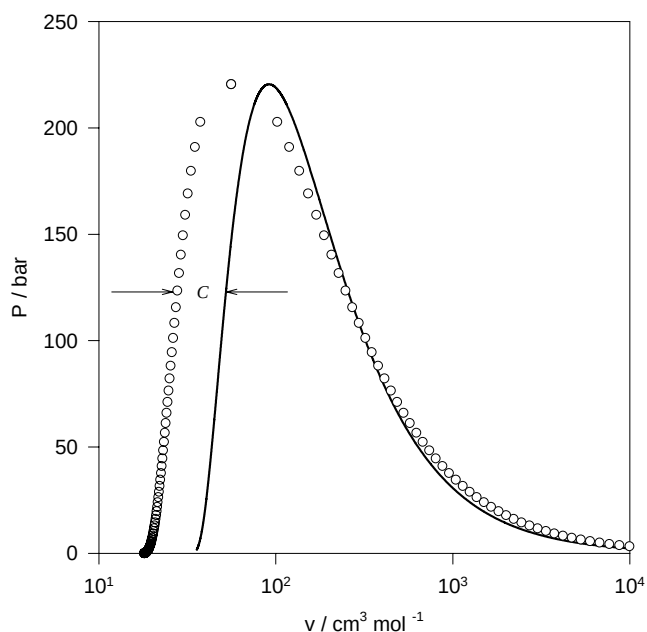


Figura 4.b. Diagrama P-V para agua. (○): dato experimental (Stephan y Hildwein,1987). (—) : estimado vdW

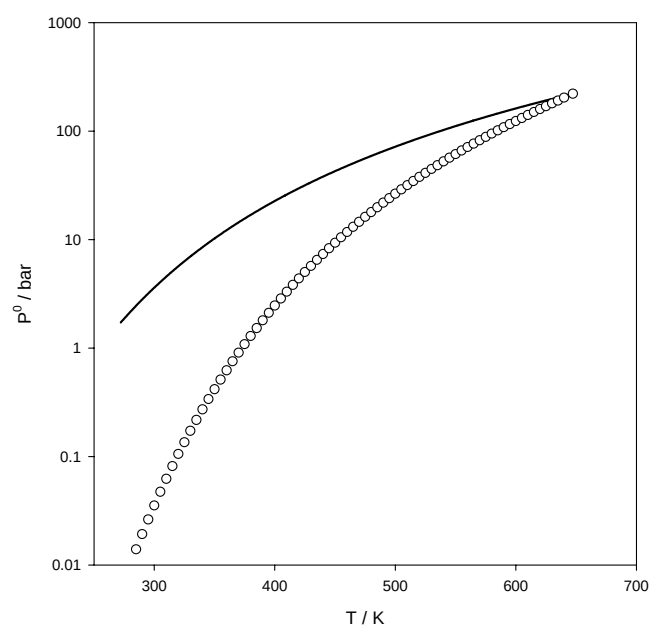


Figura 4.c. Diagrama P-T para agua. (○): dato experimental (Stephan y Hildwein,1987). (—) : estimado vdW

Según se observa en las Figuras 4.b-c, vdW-EOS predice el volumen del vapor saturado excepto en las cercanías del punto crítico. Para la fase líquida, en cambio, se aprecia un desfase  $c$  aproximadamente constante en volumen. Por otro lado, al calcular presiones de vapor de compuestos puros, se observa que las predicción de vdW-EOS es bastante pobre, superando el 12% de error en compuestos apolares y el 30% para compuestos polares. Sin embargo, las condiciones vdW obligan a la cúbica a predecir exactamente la temperatura y la presión del punto crítico.

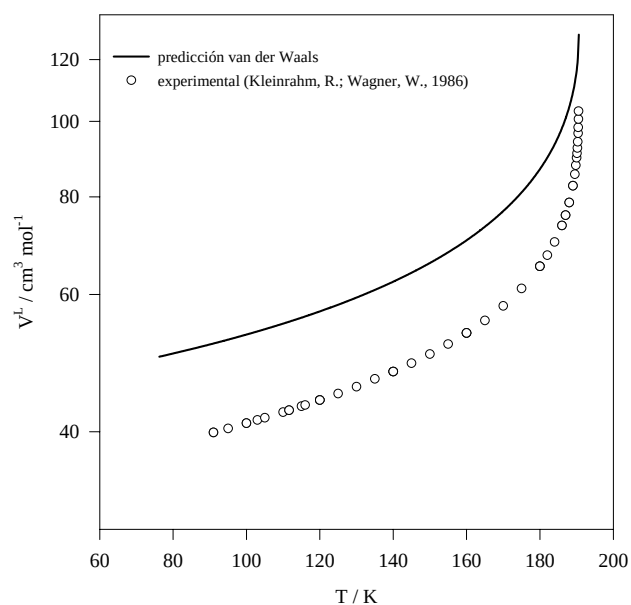


Figura 4.d. Predicción de volumen de líquido saturado para

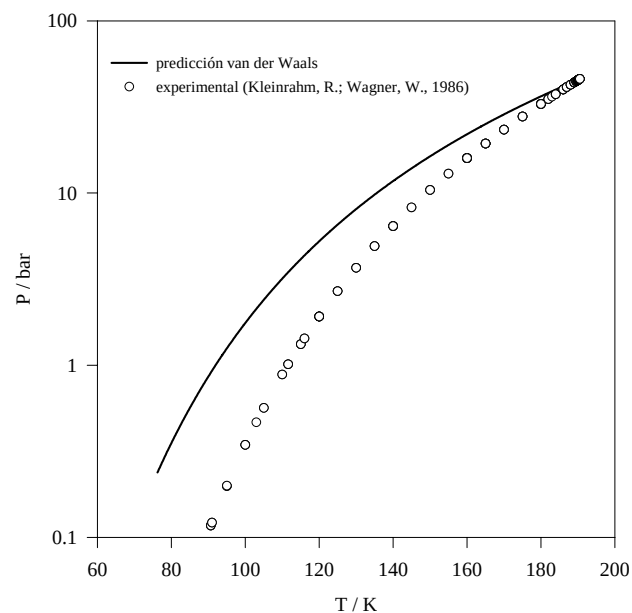


Figura 4.e. Predicción de presión de vapor para metano

metano

Las Figuras 4.d a 4.e comparan la predicción de propiedades de saturación de metano con información experimental, de donde podemos concluir patrones de error similares a los del caso del agua. El metano es una molécula aproximadamente esférica (la forma de referencia para la derivación del modelo de van der Waals), de modo que las desviaciones de predicción no subyacen en la geometría de la molécula.

En general, las Figuras 4.c y 4.e muestran que se produce una desviación importante en la predicción de presión de vapor a bajas temperaturas. A medida que se tiende a la temperatura del punto crítico el error de predicción de presión de vapor disminuye y no se observa error en el punto crítico. De las Figuras 4.c y 4.e podemos deducir que vdW-EOS subestima la fuerza de cohesión, lo que hace que prediga presiones de vapor más elevadas que las experimentales. La Figuras 4.b y 4.d muestran la predicción de volumen de líquido saturado. El desfase volumétrico es esperable en función de la compresibilidad crítica que predice la EOS comparada con la de agua ( $z_c = 0.229$ ) y la de metano ( $z_c = 0.288$ ). Las ecuaciones cúbicas que se usan en la actualidad han aprovechado las características cualitativas de la ecuación vdW original, aunque han sido adaptadas para dar predicciones más exactas, convirtiéndose en valiosas herramientas de diseño y simulación para la Ingeniería Química de las altas presiones.

#### *El Factor Acéntrico.*

En la década del 50', el Profesor Pitzer y colaboradores investigaban las propiedades físicas de los compuestos, con la finalidad de obtener un índice representativo de la forma y la simetría de las moléculas. En fase de vapor, las moléculas se encuentran separadas, de modo que los efectos macroscópicos que podría causar la forma de una molécula, son poco importantes. En el estado líquido, en cambio, las moléculas se encuentran compactadas, y su arreglo (o "acomodo") dependerá de la forma. Esta simple observación, motivó a Pitzer a investigar las propiedades de saturación.

Considerando la ecuación de Clapeyron para una condensación (equilibrio líquido-vapor)

$$\frac{dP^{sat}}{dT^{sat}} = \frac{\Delta\tilde{H}^{vap}}{T\Delta\tilde{V}^{vap}}$$

es posible suponer que el calor de vaporización es aproximadamente constante. Dado además que el volumen del vapor es mucho más grande que el volumen de líquido, y que a bajas presiones el volumen de vapor puede calcularse de una ecuación de estado de gas ideal:

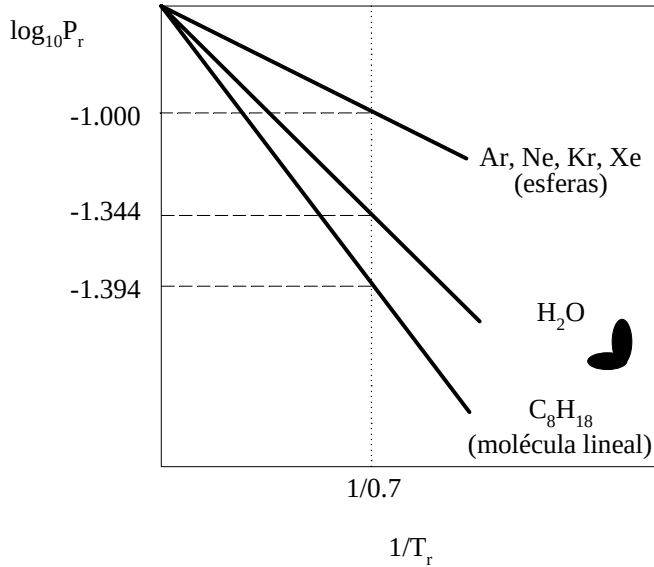
$$\Delta\tilde{V}^{vap} = \tilde{V}^v - \tilde{V}^l \approx \tilde{V}^v = \frac{RT^{sat}}{P^{sat}}$$

es posible obtener:

$$\frac{dP^{sat}}{dT^{sat}} = \frac{\Delta\tilde{H}^{vap} P^{sat}}{RT^{sat^2}} \Rightarrow \frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T^{sat})} = -\frac{\Delta\tilde{H}^{vap}}{R}$$

esta misma ecuación puede escribirse como:

$$\frac{d \ln(P^{sat} / P_c)}{d(T_c / T_r^{sat})} = -\frac{\Delta \tilde{H}_{vap}}{RT_c} \Rightarrow \frac{d \ln P_r^{sat}}{d(1/T_r^{sat})} \approx \text{constante} < 0 \quad (2.18)$$



la ecuación 2.18 indica que existe una relación aproximadamente lineal entre la presión de saturación reducida, y el recíproco de la temperatura de saturación reducida.

Pitzer graficó datos experimentales de saturación de diversos compuestos obteniendo el resultado indicado en la Figura. Si concentramos nuestra atención en  $T_r = 0.7$ , se aprecia que el intercepto adquiere valor (-1) para toda molécula de forma esférica. El intercepto decrece monótonamente según la molécula se aparta de la forma esférica. Efectivamente observamos que hay una dependencia de la presión de vapor en la forma de la molécula. Siguiendo las conclusiones del gráfico, Pitzer definió el factor acéntrico como:

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad (2.19)$$

Observamos que  $\omega$  tiende a cero cuando la molécula posee forma esférica, es decir, el factor acéntrico es una medida de la *esfericidad molecular*. En una geometría esférica, las cargas tienden a distribuirse de modo de anular el momento dipolar (el centro de masa coincide con el centro de carga en una molécula esférica), de modo que la propiedad de esfericidad está relacionada con las interacciones moleculares de fuerza. Por otro lado, el empaquetado de partículas esféricas es diferente al empaquetado de partículas no esféricas, y este efecto tiene incidencia sobre la presión de vapor. Así, por ejemplo, el octano es una molécula lineal apolar, su presión reducida de vapor es drásticamente diferente a la de un gas noble que es una molécula apolar esférica.

### EOS en formato moderno.

La familia de EOS cúbicas conocidas en la actualidad han sido derivadas de la vdW-EOS, que es una ecuación que *predice cualitativamente el comportamiento de los fluidos*. La dependencia en volumen se ha variado a:

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{(\tilde{v} + c_1 b)(\tilde{v} + c_2 b)} \quad (2.20)$$

La introducción de las constantes  $c_1$  y  $c_2$  permite, al aplicar las condiciones vdW, obtener factores de compresibilidad críticos más cercanos a los valores que se observan experimentalmente. Por otro lado, las constantes  $a$  y  $b$  conservan su funcionalidad original respecto de la ecuación de vdW:

$$a_c = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad ; \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.21)$$

donde  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  dependen de la selección de constantes  $c_1$  y  $c_2$  (ver apunte sobre ecuaciones de estado). Como hemos establecido, las presiones de vapor calculadas por vdW-EOS son bastante inexactas, situación que puede mejorarse al hacer que el término cohesivo dependa de la temperatura:

$$a = a_c \alpha(T_r) \text{ con } \alpha(T_r = 1) = 1 \quad (2.22)$$

las investigaciones en la funcionalidad de  $\alpha$  en temperatura reducida empezaron el año 49', con el trabajo de Redlich y Kwong, quienes graficaron la curva de  $\alpha$  de modo que la EOS prediga exactamente la presión de saturación a una temperatura dada. Para moléculas esféricas, los autores recomendaron que:

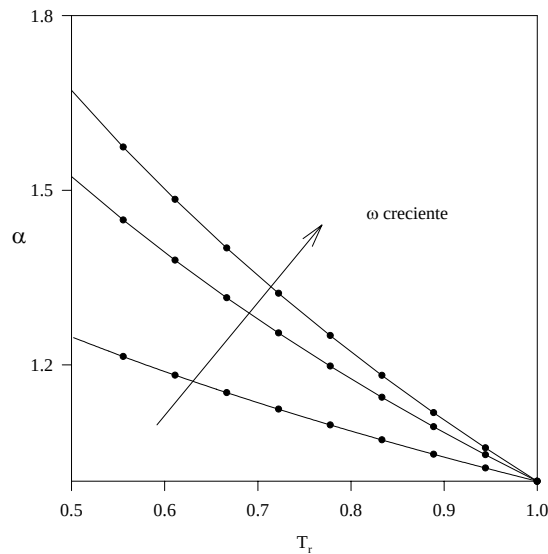
$$a = a_c \alpha(T_r) \text{ con } \alpha(T_r = 1) = 1 \quad (2.23)$$

posteriormente, Soave repitió en el año 72' el mismo procedimiento para diferentes valores del factor acéntrico, concluyendo que sus datos ajustaban bien la curva:

$$\alpha(T_r) = \left(1 + m \left[1 - \sqrt{T_r}\right]\right)^2 \quad (2.24)$$

donde  $m$  es una constante que depende del compuesto y puede correlacionarse en términos de factor acéntrico. La ecuación 2.24 da, en combinación a la ecuación 2.20, nacimiento a la cúbica moderna, tal cual como se utiliza en la actualidad para el diseño y evaluación de plantas petroquímicas.

Funcionalidad térmica del parámetro cohesivo



de esta forma, la EOS cúbica moderna es:

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{(\tilde{v} + c_1 b)(\tilde{v} + c_2 b)} \quad (2.25)$$

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega) \quad ; \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

y su versión en factor de compresibilidad está dada por:

$$Z^3 + Z^2((c_1 + c_2 - 1)B - 1) + Z(c_1 c_2 B^2 - (c_1 + c_2)(B^2 + B) + A) - B(c_1 c_2 (B^2 + B) + A) = 0$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} = \Omega_a \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r, \omega) \quad ; \quad B = \frac{bP}{RT} = \Omega_b \frac{P_r}{T_r} \quad (2.26)$$

En 2.26 notamos que cuando dos compuestos diferentes se encuentran en las mismas condiciones de temperatura y presión reducidas, y además poseen igual factor acéntrico, entonces tienen igual factor de compresibilidad. Esta forma de correspondencia da origen a la versión más exacta del principio de estados correspondientes, que no sólo incluye aspectos de tamaño y fuerza, sino que también de forma.

#### Principio de Estados Correspondientes de 3 parámetros (**PEC-3**: $T_c, P_c, \omega$ )

*"Cuando dos compuestos distintos están en la misma condición de temperatura y presión reducidas y poseen, además, igual factor acéntrico, tienen el mismo factor de compresibilidad, y en general, todas sus propiedades termodinámicas reducidas son equivalentes".*

PEC-3 es un estándar de correlaciones termodinámicas generalizadas, funciones de temperatura, presión reducida y factor acéntrico; aplicables a la estimación de las propiedades físicas de muchos fluidos. La Figuras 4 muestran algún grado de evidencia de la dificultad de usar EOS cúbica para el cómputo de volumen del líquido. Debido a que las cúbicas de estado modernas más populares también predicen factores de compresibilidad fijos,

| EOS   | $Z_c$  |
|-------|--------|
| vdW-S | 3/8    |
| RKS   | 1/3    |
| PR    | 0.3074 |

los errores de cálculo asociados al volumen del líquido tienen un orden de magnitud dado por la ecuación (2.11). Es preciso indicar, sin embargo, que en la actualidad se dispone de solución a este problema (ver Peneloux y Rauzy, 1982<sup>4</sup>; Trebble and Bishnoi, 1987<sup>5</sup>).

<sup>4</sup>Peneloux, A., Rauzy, E. and Freze, R., 1982. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, **8**:7-23.

<sup>5</sup>Trebble, M. and Bishnoi, P., 1987. Developement of a New Four-Parameter Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, **35**:1-18.

Previo usar EOS cúbica, es conveniente tener en cuenta que sus principales aplicaciones son el cálculo del equilibrio de fases, tanto de componentes puros como mezclas a presión elevada, y la estimación de volúmenes comprimidos de vapor.

#### Correlaciones para el cálculo de volumen de los líquidos

Como se indicó en el párrafo anterior, la EOS cúbica no constituye una buena alternativa para el cálculo del volumen de líquido, sino que solamente para conocer su orden de magnitud. En este sentido, una correlación sencilla, que obtiene resultados bastante razonables, es la ecuación de Rackett para volúmenes líquidos saturados, una correlación tipo PEC:

$$\bar{v}^{\ell, \text{sat}} = \bar{v}_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} \quad (2.27)$$

como los volúmenes de líquido dependen débilmente de la presión, el estimado de Rackett puede usarse en principio para los líquidos sometidos a presiones mayores que la de saturación, también denominados líquidos subenfriados, es decir, el volumen del subenfriado es equivalente al volumen del saturado, a la misma temperatura. La correlación de Rackett da la funcionalidad expansiva del volumen de líquido con la temperatura.

#### Ejemplos de aplicación

##### Problema #2.1

Calcule el factor de compresibilidad del Metano, entre 200 y 400 K y en un rango de presión de 1 a 1000 bar, utilizando PR-EOS. Grafique el factor de compresibilidad versus presión.

##### Solución

Las propiedades críticas del  $\text{CH}_4$  son:

$$T_c = 190.6\text{K} ; P_c = 46.0\text{bar} ; \omega = 0.008$$

por tanto en el rango de temperaturas pedido, el metano está estabilizado en fase supercrítica. Las desviaciones del factor de compresibilidad respecto de la función unitaria se ilustran en la siguiente figura:



## Funcionalidad del factor de compresibilidad obtenido desde PR-EOS

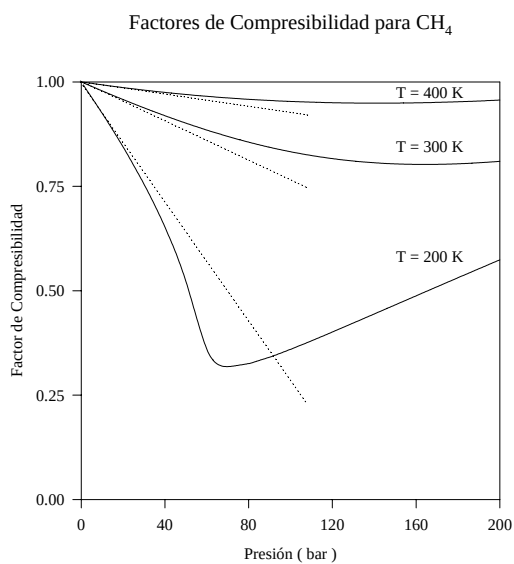


Figura a

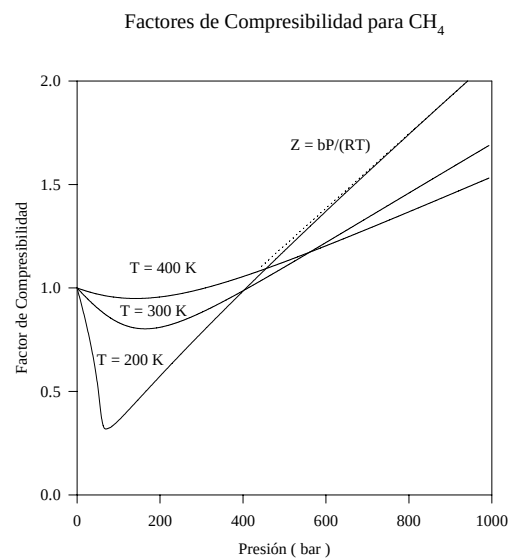


Figura b

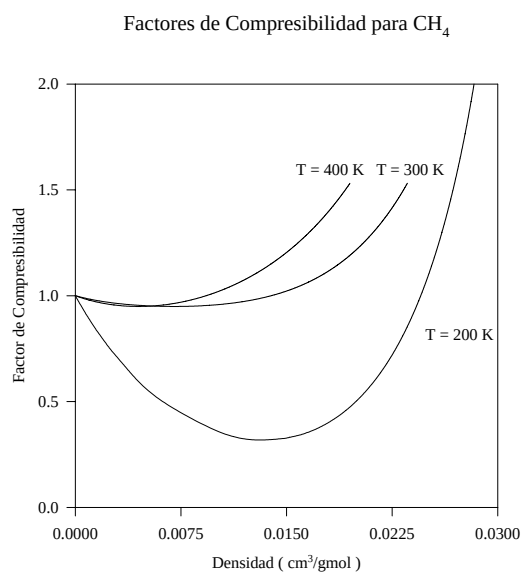


Figura c

**Tabla de factores de compresibilidad para Metano, obtenidas de PR-EOS**

| Presión (bar) | Z (200K) | Z (300K) | Z (400 K) |
|---------------|----------|----------|-----------|
| 1             | 0.9927   | 0.9978   | 0.9993    |
| 10            | 0.9552   | 0.9785   | 0.9929    |
| 100           | 0.3596   | 0.8327   | 0.9532    |
| 500           | 1.1797   | 1.1010   | 1.1262    |
| 1000          | 2.1042   | 1.6968   | 1.5370    |

Es claramente notorio que el factor de compresibilidad difiere de la unidad cuando la presión o la densidad son grandes. Hemos discutido que la conducta de los fluidos reales es una consecuencia del tamaño y la forma de sus moléculas constituyentes, además de las fuerzas intermoleculares. Estos efectos moleculares no son distinguibles cuando las moléculas se encuentran separadas, caso que físicamente es posible cuando las moléculas ocupan un gran recinto (volumen grande o densidad pequeña), o bien, cuando los campos de fuerzas externos al sistema molecular son de pequeña magnitud (baja presión).

En el grupo de figuras ilustrado, se aprecian conductas interesantes del factor de compresibilidad. Las características fundamentales son:

- de acuerdo a la figura a, existe un rango limitado de bajas presiones, en el que el factor de compresibilidad es aproximable por una relación lineal en presión. Esta característica es repetitiva en la figura c. Según veremos, existe un grupo notable de EOS aplicables a gases denominadas expansiones viriales, que se basan precisamente en la posibilidad de linealizar localmente el factor de compresibilidad en presión o densidad. Las formas más corrientes de las expansiones viriales, son las expansiones lineales en presión y densidad.
- de acuerdo a la figura b, es posible apreciar que a altas presiones el factor de compresibilidad del gas se hace una función lineal de la presión. Esto se debe a que el volumen a altas presiones es asintótico al covolumen rígido:

$$\tilde{v} \rightarrow b \Rightarrow Z \rightarrow B = \frac{bP}{RT} = \Omega_2 \frac{P_r}{T_r}$$

Nótese que los trazados del factor de compresibilidad del gas en función de la presión, son bastante similares a las cartas generalizadas de compresibilidad conocidas en Termodinámica de Ciencias.

### Problema #2.2

Se desea estimar el diámetro de una cañería que alimenta el condensador de una columna de destilación. El suministro disponible es agua de refrigeración, disponible en un flujo másico de 18 a 20 Kg/s.

### Solución:

El cálculo de volumen para el diseño de diámetros de cañerías y volúmenes de estanques, es un problema clásico en Ingeniería. El planteamiento básico es el siguiente:

De acuerdo con la ecuación de continuidad, tenemos:

$$\dot{F} = \rho u S$$

donde:

$\dot{F}$  : flujo másico.

$\rho$  : densidad.

$u$  : velocidad lineal del flujo.

$S$  : sección normal al flujo.

puesto que el flujo ocurre por una cañería, se tiene:

$$S = \frac{1}{4} \pi D^2$$

de esta forma, podemos despejar el diámetro como:

$$D = 2 \sqrt{\frac{\dot{F}}{\pi \rho u}}$$

como siempre ocurre en Ingeniería, no tenemos todos los datos en el enunciado del problema, de modo que hay que hacer algunas consideraciones:

- el agua de refrigeración utilizada por equipos de transferencia de calor no es agua potable, pues su costo es elevado y es un bien escaso. El servicio de refrigeración es agua tratada de un río próximo a la planta, y tratada de manera que no provoque corrosión a los equipos. En Concepción la media estacional anual es de 20°C, temperatura a la que será captada el agua, a la presión de una atmósfera.
- por otro lado, todos los fluidos que escurren por cañerías ejercen fuerzas sobre estas. Esta fuerza es la generada por el momento asociado al escurrimiento del fluido. La velocidad recomendable de líquidos en cañerías es de 7 pie/s o 2.132 m/s. La de los gases es de 70 pie/s, pues son más livianos.
- se establece que el flujo de refrigerante varía de 18 a 20 Kg/s. Puesto que el flujo es proporcional al cuadrado del diámetro, un mayor flujo, requerirá, a velocidad constante, mayor diámetro. Nos aseguramos y hacemos el cálculo para el mayor flujo posible.

Con estas consideraciones razonables, hemos completado los datos que nos faltan para resolver el problema, aunque nos falta conocer la densidad. La densidad de un fluido puede ser obtenida de varias fuentes que ya conocemos:

$$\rho \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{dato experimental} \\ \text{correlación PEC} \\ \text{ecuación de estado} \end{array} \right.$$

cualquiera sea el caso, necesitamos conocer la T y P del fluido que escurre por la cañería, que apareció como dato supuesto razonablemente para el problema.

a. Estimado de la densidad utilizando EOS cúbica.

Antes de calcular volúmenes con la EOS cúbica, conviene encontrar una cuyo factor de compresibilidad crítico sea parecido al compuesto cuyo volumen se calcula. La razón de esto se ha dado en la ecuación (2.11). En este caso seleccionamos RKS-EOS.

Las propiedades críticas del agua son:

$$T_c = 647.3\text{K} \quad P_c = 220\text{bar} \quad \omega = 0.344 \quad Z_c = 0.229$$

por otro lado, la temperatura es de 20°C o 293.15 K y la presión es la atmosférica ó 1.01325 bar.

#### Secuencia de cálculos

$$m = 0.47979 + 1.576\omega - 0.1925\omega^2 + 0.025\omega^3 = 1.00017$$

$$\alpha = \left(1 + m\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2 = 1.76117$$

$$A = \Omega_a \frac{P_r}{T_r^2} \alpha = 0.42748 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha = 1.6906 \times 10^{-2}$$

$$B = \Omega_b \frac{P_r}{T_r} = 0.08664 \frac{P_r}{T_r} = 8.8111 \times 10^{-4}$$

con estos parámetros calculados, es posible resolver en forma inmediata la cúbica en factor de compresibilidad, utilizando el método de cardan.

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B^2 + B) - BA = 0$$

se obtienen las siguientes tres raíces mayores que el covolumen:

$$Z_1 = 9.90799 \times 10^{-4}$$

$$Z_2 = 1.52831 \times 10^{-2}$$

$$Z_3 = 9.83726 \times 10^{-1}$$

siguiendo nuestro criterio de asignación, se descarta la raíz central o  $Z_2$ , que es representativa de una raíz inestable. @ 20°C y 1 atm, la experiencia nos dice que el agua está en fase líquida, de manera que se selecciona la menor raíz  $Z_1$  para el cálculo de volumen. Puesto que:

$$\tilde{v} = \frac{ZRT}{P} = \frac{9.90799 \times 10^{-4} \times 83.14 \times 293.15}{1.01325} = 23.8325 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

ó:

$$\tilde{v} = 23.8325 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \times \frac{1 \text{gmol}}{18 \text{g}} \times \frac{1000 \text{g}}{1 \text{Kg}} \times \frac{1 \text{m}^3}{(100 \text{cm})^3} = 1.32403 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\rho = \frac{1}{\tilde{v}} = 755.23 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

partiendo de la densidad, podemos calcular el diámetro:

$$D = 2 \sqrt{\frac{\dot{F}}{\pi \rho u}} = 2 \sqrt{\frac{20}{\pi \times 755.23 \times 2.132}} = 0.1258 \text{m} = 12.58 \text{cm}$$

b. consideremos ahora la correlación PEC de Rackett:

$$\tilde{v}^\ell = \tilde{v}_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}}$$

$$\tilde{v}_c = \frac{Z_c R T_c}{P_c} = \frac{0.229 \times 83.14 \times 647.3}{220} = 56.02 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} = 3.112 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

luego:

$$\tilde{v}^\ell = 3.112 \times 10^{-3} \times 0.229^{(1-293.15/647.3)^{0.2857}} = 8.999 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\rho = 1111 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

haciendo el cálculo de diámetro correspondiente se obtiene:

$$D = 10.38 \text{ cm}$$

### Resumen

| Método de cálculo | $\rho$ (Kg / m <sup>3</sup> ) | D (cm) | error D (%) |
|-------------------|-------------------------------|--------|-------------|
| Exptal.           | 998                           | 10.90  | 0           |
| Rackett           | 1111                          | 10.38  | 5           |
| EOS               | (vdW-S)                       | 540    | 14.84       |
|                   | (RKS)                         | 755    | 12.58       |
|                   | (PR)                          | 848    | 11.85       |

En la última tabla, es posible apreciar la importancia de calcular correctamente el volumen, y por ende, la densidad. Claramente, la EOS común es inaplicable al cálculo del diámetro de las cañerías. Por otro lado observamos que una EOS con  $Z_c$  más próximo al valor experimental logra mejores resultados.

### Problema #2.3

Estime el trabajo de compresión reversible e isotérmico para 1 mol de n-Butano utilizando la ecuación RKS. La temperatura del proceso es 425 K, y la compresión se efectúa desde 1 bar a 35 bar. Repita el cálculo considerando que el n-Butano es un gas ideal, compare las predicciones de volúmenes y el trabajo requerido.

### Respuesta:

El trabajo reversible se definió como:

$$dW = -P_{ap} d(n\tilde{v}) = -n P d\tilde{v}_{rev}$$

en este caso, la ley de presiones del sistema está regida por la ecuación RKS:

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + b)}$$

por tanto, el trabajo reversible e isotérmico estará dado por:

$$\frac{W^{rev}}{n} = - \int_{\tilde{v}_1}^{\tilde{v}_2} \left( \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + b)} \right) d\tilde{v}$$

haciendo la integración correspondiente, se obtiene:

$$\frac{W^{rev}}{n} = -RT \ln \left( \frac{\tilde{v}_2 - b}{\tilde{v}_1 - b} \right) + \frac{a(T)}{b} \ln \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} - \frac{a(T)}{b} \ln \left( \frac{\tilde{v}_2 + b}{\tilde{v}_1 + b} \right)$$

los volúmenes de esta expresión del trabajo deben obtenerse resolviendo la cúbica. La temperatura del proceso es constante, por tanto  $a$  y  $b$ , que dependen exclusivamente de las constantes críticas y la temperatura, estarán fijas en este proceso. Para n-Butano:

$$T_c = 425.16K \quad P_c = 37.97bar \quad \omega = 0.201 \quad R = 83.14 \frac{\text{cm}^3 \times \text{bar}}{\text{mol} \times K}$$

las constantes RKS serán:

$$m = 0.78899$$

$$\alpha = 1.000297$$

$$a = 14071130 \frac{\text{cm}^6 \times \text{bar}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 80.6567 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

| Estado 1                                                                                                                                                                     | Estado 2                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $T = 425.0, P = 1 \text{ bar}$<br>$A = 1.1270 \times 10^{-2}$<br>$B = 2.2827 \times 10^{-3}$<br>$Z^v = 0.990962$<br>$\tilde{v}^v = 35015.14 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$ | $T = 425.0, P = 35 \text{ bar}$<br>$A = 3.9446 \times 10^{-1}$<br>$B = 7.9893 \times 10^{-2}$<br>$Z^v = 0.532188$<br>$\tilde{v}^v = 537.27 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$ |

a partir de los datos indicados, el trabajo se estima por simple reemplazo en la expresión, obteniéndose:

$$\frac{W^{\text{rev}}}{n} = 129260 \frac{\text{bar} \times \text{cm}^3}{\text{mol}}$$

La expresión de trabajo reversible isotérmico del gas ideal es:

$$\frac{W^{\text{rev}}}{n} = RT \ln \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{Nota : } P\tilde{v} = RT)$$

en la que los volúmenes deben ser calculados desde la ecuación del gas ideal, según se indica.

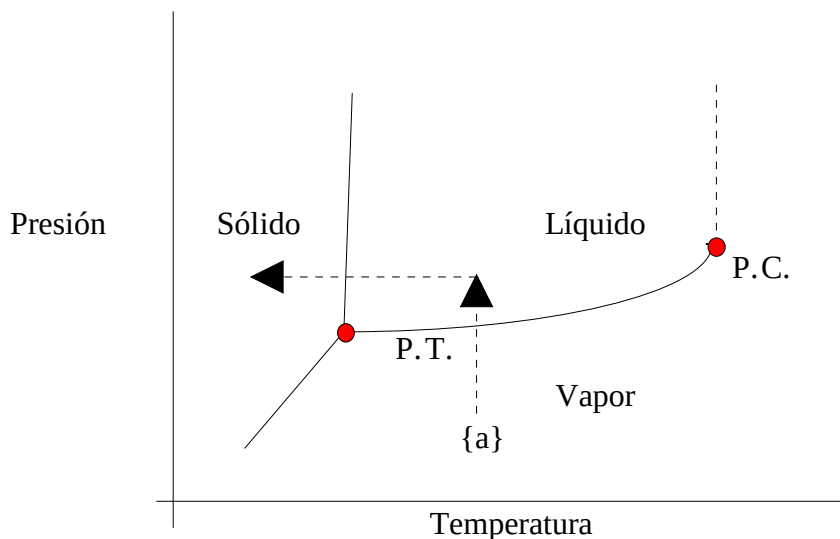
#### Resumen de cálculos

| EOS | $\tilde{v}_1 (\text{cm}^3 / \text{gmol})$ | $\tilde{v}_2 (\text{cm}^3 / \text{gmol})$ | $\frac{W^{\text{rev}}}{n} \left( \frac{\text{cm}^3 \times \text{bar}}{\text{gmol}} \right)$ |
|-----|-------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| RKS | 35015                                     | 537.27                                    | 129260                                                                                      |
| gi  | 35334                                     | 1009.56                                   | 125626                                                                                      |

En la última tabla se aprecia un resultado bastante interesante: pese a que en la región de alta presión el error del volumen calculado con EOS de g.i. es bastante grande, el trabajo es similar para ambas EOS. Generalmente la EOS de gas ideal se utiliza directamente para la estimación de la demanda de energía de procesos de alta presión, pero los cálculos más finos deben realizarse con un mejor modelo.

## 2.2 El diagrama Presión-Temperatura

Otro diagrama significativamente útil para visualizar los estados de la materia es el diagrama de presión-temperatura. En él aparecen todas las curvas representativas de los procesos de transformación de las fases:



En el diagrama de fases, aparecen dos puntos notables. Uno es el punto crítico (P.C.), sobre cuya temperatura es imposible concebir la existencia de la fase líquida, y otro es el punto triple (P.T.), en el que coexisten simultáneamente los tres estados comunes de la materia.

Las curvas indicadas representan lugares geométricos de temperatura y presión donde ocurren las transformaciones de fase, las pendientes de todas estas curvas están regidas por la ecuación exacta de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2.28)$$

### Equilibrio LV y SV

La vaporización de cualquier compuesto químico desde el estado sólido o líquido, ocurre con la intervención de calor, lo que indica que  $\Delta H$  es positivo, el volumen de vapor es de mayor orden de magnitud que el volumen de las fases condensadas. Estas dos observaciones indican que la derivada térmica de la presión es positiva, o bien que las pendientes de las curvas representativas de los procesos de vaporización debe ser positiva. A presiones moderadas, y suponiendo que el calor de transformación varía débilmente con la temperatura, es posible integrar con gran sencillez la ecuación 2.28:

$$\Delta V = V^v - V^{\ell os} \approx V^v \approx \frac{nRT}{P} \quad (2.29)$$

$$\Delta H \approx \text{cte}$$

reemplazando 2.29 en 2.28, se obtiene:



$$d \ln P = -\frac{\Delta H}{nR} d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta \tilde{H}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

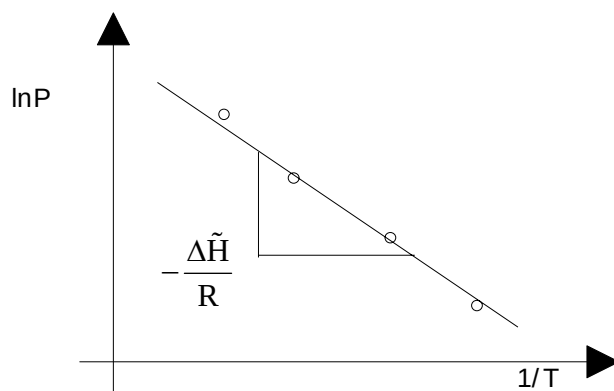
cuya integral es:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta \tilde{H}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\Delta \tilde{H}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.30)$$

la ecuación 2.30 indica que existe una relación lineal entre el logaritmo de la presión y el recíproco de la temperatura a la forma:

$$\ln P = a + \frac{b}{T} \quad (2.31)$$

es decir, al tomar datos de presión y temperatura del equilibrio líquido-vapor y el equilibrio sólido-vapor, el logaritmo de la presión del equilibrio debe distribuirse en una línea recta respecto de la temperatura:



Esta metodología permitiría estimar, en principio, los calores involucrados en las transformaciones de fase.

Para el equilibrio líquido-vapor, considerando la forma de la ecuación 2.31, existen numerosas correlaciones de datos de saturación, la más popular es la ecuación de Antoine:

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.32)$$

en manuales y bases de datos, se incluyen los parámetros de la ecuación de Antoine para un gran número de compuestos.

## Equilibrio Sólido-Líquido

La fusión de un sólido es un proceso que requiere la introducción de calor, un caso común es el fundido y forjado de los metales, lo que indica que  $\Delta H > 0$ . Generalmente ocurre que el volumen de los sólidos es menor que el de los líquidos, de modo que para muchos compuestos se observará que  $\Delta V > 0$  y que la pendiente de la línea de fusión es positiva. Existen algunas excepciones, como el caso del agua, en el que el volumen del hielo es mayor que el del líquido. En este caso la pendiente de la curva de fusión será negativa. La integración de la ecuación de Clapeyron puede ser simplificada suponiendo que  $\Delta V$  es aproximadamente constante, y que el calor de vaporización varía débilmente con la temperatura. En este caso, la ecuación 2.28 se transforma en:

$$P - P_0 = \frac{\Delta \tilde{H}}{\Delta \tilde{V}} \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.33)$$

la ecuación 2.33 indica que existe una relación lineal cuando los datos experimentales de la fusión se distribuyen en un gráfico del logaritmo de la temperatura versus la presión de la transformación.

### Ejemplo:

El yodo tiene una temperatura de ebullición normal de 183 °C, su temperatura de saturación es 116.5 °C a 100 mmHg. El calor de fusión es 3740 cal/mol y la presión de vapor del sólido es 1 mmHg a 38.7 °C. Determinar la presión y la temperatura del punto triple.

### Solución:

el punto triple es un punto de intersección de las líneas de equilibrio de las tres fases. Si suponemos que los calores de transformación son constantes, y observando que la presión es baja, es posible utilizar las integraciones aproximadas de la ecuación de Clapeyron.

#### a. Equilibrio líquido-vapor

Tenemos dos datos de ebullición:

| T                   | P (mmHg) |
|---------------------|----------|
| 183 °C = 456.15 K   | 760      |
| 116.5 °C = 389.65 K | 100      |

y la ecuación:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta \tilde{H}^v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

reemplazando los datos, obtenemos:

$$\frac{\Delta \tilde{H}^v}{R} = \frac{\ln(P / P_0)}{1 / T_0 - 1 / T} = \frac{\ln(760 / 100)}{1 / 389.65 - 1 / 456.15} = 5420.76$$

pero  $R = 1.987 \text{ cal / (gmol} \times \text{K)}$ , de donde se deduce que:

$$\Delta \tilde{H}^v = 10771 \text{ cal / gmol}$$

la ecuación que rige el equilibrio líquido vapor será:

$$\ln \frac{P}{760} = 5420.76 \left( \frac{1}{456.15} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln P^v = 18.5170 - \frac{5420.76}{T}$$

b. Equilibrio sólido-líquido

Conocemos el calor de fusión, es decir, la energía necesaria para fundir el compuesto. En el punto triple tendremos:

$$\Delta \tilde{H}^f = 3740 \text{ cal / gmol} = \tilde{H}^\ell - \tilde{H}^s = \tilde{H}^\ell - \tilde{H}^v + \tilde{H}^v - \tilde{H}^s = -\Delta \tilde{H}^v + \Delta \tilde{H}^s$$

o bien, el calor de sublimación será:

$$\Delta \tilde{H}^s = \Delta \tilde{H}^f + \Delta \tilde{H}^v = 14511 \text{ cal / gmol}$$

c. Equilibrio sólido-vapor (sublimación)

Conocemos un dato de sublimación y el calor de sublimación:

| T                  | P (mmHg) |
|--------------------|----------|
| 38.7 °C = 311.85 K | 1.0      |

y tenemos la ecuación de Clapeyron, por tanto la ecuación que rige los equilibrios de sublimación será

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta \tilde{H}^s}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln P^s = 7323.1 \left( \frac{1}{311.85} - \frac{1}{T} \right) = 23.4828 - \frac{7323.1}{T}$$

obviamente, en el punto triple se intersecan los equilibrios de sublimación y vaporización:

$$\ln P^v = 18.5170 - \frac{5420.76}{T}$$

$$\ln P^s = 23.4828 - \frac{7323.1}{T}$$

resolviendo el sistema, se obtiene:

$$\ln P^* = 4.3668 ; \frac{1}{T^*} = 2.610 \times 10^{-3}$$

luego, las coordenadas del punto triple serán:

$$P^* = 78.8\text{mmHg} ; T^* = 383\text{K}$$

### Propiedades termodinámicas asociadas a sistemas multifásicos

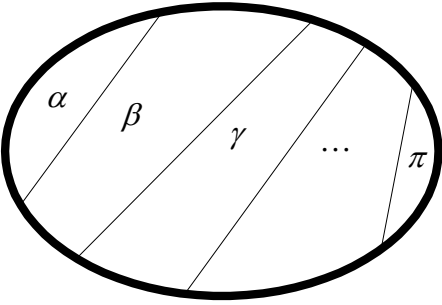
Los estados de equilibrio suponen la presencia simultánea de la materia en varias fases. En esta sección veremos cómo se calculan las propiedades intensivas de tales tipos de sistemas. Se define una propiedad intensiva como a toda aquella que no depende de la masa de un sistema, ejemplos típicos son la presión, la temperatura o una propiedad molar. En general, es posible reconocer dos tipos de propiedades intensivas

**Propiedades intensivas no extensibles o intrínsecas** : corresponden a toda clase de propiedad cuyo producto por la masa o el contenido total de moles no tiene sentido físico. Por ejemplo, las cantidades  $nT$  o  $nP$  no representan una propiedad física del sistema. Este tipo de variables permanece fija mientras las fases coexistan, y son iguales para todas las fases.

**Propiedades intensivas extensibles** : este caso se refiere a todo tipo de variable intensiva cuyo producto por la masa o el número total de moles representa un estado físico del sistema. A modo de ejemplo, el producto  $n\tilde{v}$  corresponde al volumen total que ocupa el sistema. Son propiedades intensivas extensibles todas las propiedades molares genéricas que hemos designado por  $\tilde{M}$ . A diferencia de las propiedades no extensibles, estas propiedades generalmente resultan diferentes para las fases que coexisten. Por ejemplo, el volumen de un líquido es distinto al volumen del vapor con que se equilibra en un estado de saturación.

Las propiedades intensivas no extensibles de un sistema compuesto por fases están dadas directamente por el estado de equilibrio.

En contraste, una propiedad intensiva extensible requiere de mayor detalle de la distribución másica en las fases coexistentes. En efecto, la propiedad total de un sistema compuesto es equivalente a la contribución a la propiedad que cada fase da en el sistema, de este modo



$$\begin{aligned}
 M_t &= M^\alpha + M^\beta + M^\gamma + \dots + M^\pi \\
 &= n^\alpha \tilde{M}^\alpha + n^\beta \tilde{M}^\beta + n^\gamma \tilde{M}^\gamma + \dots + n^\pi \tilde{M}^\pi \\
 &= \sum_{i=1}^{\pi} n^{(i)} \tilde{M}^{(i)}
 \end{aligned}$$

de manera análoga, el número de moles totales de cada fase está dado por

$$n_t = \sum_{i=1}^{\pi} n^{(i)}$$

Sistema compuesto por múltiples fases

Siguiendo esta idea, es posible definir una propiedad intensiva extensible de un sistema como

$$\tilde{M} = \frac{M_t}{n_t} = \sum_{i=1}^{\pi} \frac{n^{(i)}}{n_t} \tilde{M}^{(i)} = \sum_{i=1}^{\pi} \psi^{(i)} \tilde{M}^{(i)}$$

donde  $\psi^{(i)}$  corresponde a la fracción másica de una fase (es decir, el porcentaje de la masa total localizada en una fase específica) en sistemas compuestos por un fluido puro. Notamos que

$$\sum_{i=1}^{\pi} \psi^{(i)} = 1$$

De este modo, la propiedad intensiva extensible de un sistema multifásico es un promedio ponderado en fracción másica de las propiedades intensivas extensibles de equilibrio de las fases que lo componen.

La aplicación más típica de estos conceptos corresponde al equilibrio líquido-vapor

|         |
|---------|
| Vapor   |
| Líquido |

La propiedad intensiva está dada por

$$\tilde{M} = \psi^l \tilde{M}^l + \psi^v \tilde{M}^v$$

con la restricción adicional de que

$$\psi^l + \psi^v = 1$$

De estas dos ecuaciones podemos deducir que

$$\tilde{M} = (1 - \psi^v) \tilde{M}^l + \psi^v \tilde{M}^v \quad (2.34.a)$$

De donde la fracción vaporizada despeja como

$$\psi^v = \frac{n^v}{n_t} = \frac{\tilde{M} - \tilde{M}^l}{\tilde{M}^v - \tilde{M}^l} \quad (2.34.b)$$

Esta última ecuación corresponde a la regla de los trazos. Por otro lado, las ecuaciones aquí desarrolladas permiten escribir la propiedad intensiva en términos de propiedades de vaporización según cualquiera de las siguientes alternativas

$$\tilde{M} = \begin{cases} (1 - \psi^v) \tilde{M}^l + \psi^v \tilde{M}^v = \tilde{M}^l + \psi^v \Delta \tilde{M}^{vap} \\ \psi^l \tilde{M}^l + (1 - \psi^l) \tilde{M}^v = \tilde{M}^v - \psi^l \Delta \tilde{M}^{vap} = \tilde{M}^v - (1 - \psi^v) \Delta \tilde{M}^{vap} \end{cases} \quad (2.34.c)$$

### Problema #2.4

Se requiere diseñar un estanque cilíndrico y vertical para almacenar 200 toneladas de propileno en condiciones de temperatura ambiental. Como medida de protección frente a emergencias, se estima que el estanque debe tener un nivel máximo de 3/4 de líquido, y el resto debe ser ocupado por vapor. La razón de diámetro a altura debe ser 3 (razón típica de diseño). Se dispone de la siguiente información para el propileno:

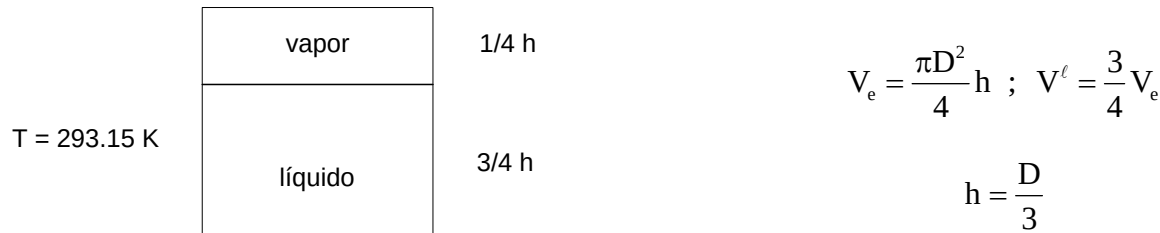
| Tc(K) | Pc(bar) | $\omega$ | Zc     | PM | A       | B       | C      |
|-------|---------|----------|--------|----|---------|---------|--------|
| 365.0 | 45.6    | 0.1480   | 0.2750 | 42 | 15.7027 | 1807.53 | -26.15 |

$$\ln P_{\text{mmHg}}^{\text{sat}} = A - \frac{B}{C + T(\text{K})}$$

### Respuesta:

puesto que el estanque conservará al compuesto distribuido en dos fases, obviamente tendremos un equilibrio líquido-vapor. La temperatura ambiental es de 20 °C, la presión de saturación puede obtenerse de la ecuación de Antoine:

$$P = 7577.4 \text{ mmHg} = 10.1 \text{ bar}$$



sabemos que:

$$n^v \tilde{v}^v + n^\ell \tilde{v}^\ell = V_e$$

$$n^v + n^\ell = 200 \text{ Ton} / \text{PM} = 4.762 \times 10^6 \text{ gmol}$$

$$n^\ell \tilde{v}^\ell = \frac{3}{4} V_e \quad (*)$$

son incógnitas en este sistema: la masa de líquido y vapor, el volumen de estanque. Hay tres ecuaciones, por lo que el sistema estaría determinado si conociéramos los volúmenes del líquido y el vapor. La presión es relativamente alta, por lo que seleccionamos EOS para calcular el volumen de vapor y Rackett para el cálculo del volumen del líquido:

$$\tilde{v}^\ell = \tilde{v}_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} = 81.296 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} = 8.1296 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{gmol}}$$

Usando PR-EOS para el cálculo de volumen, se obtienen las siguientes raíces de líquido y vapor:

$$\tilde{v}^{\ell} = 7.8860 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{gmol}}$$

$$\tilde{v}^v = 1.9834 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{gmol}}$$

ya sabemos que la EOS no es confiable para el cálculo del volumen de líquido, de modo que sólo ocupamos su solución en volumen de vapor. Resolviendo el sistema (\*), se obtiene:

$$n^v = 64.184 \times 10^3 \text{ gmol}$$

$$n^{\ell} = 4.6978 \times 10^6 \text{ gmol}$$

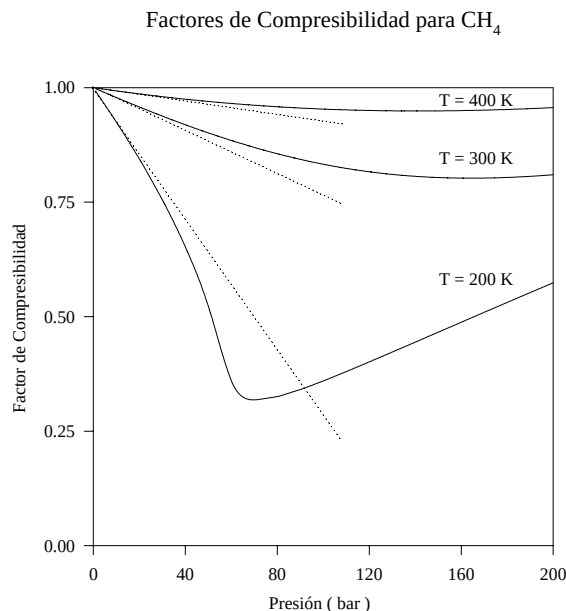
$$V_e = 510 \text{ m}^3$$

puesto que:

$$V_e = \frac{\pi D^2}{4} h = \frac{\pi D^2}{4} \frac{D}{3} = \frac{\pi D^3}{12} = 510 \text{ m}^3 \Rightarrow \begin{matrix} D = 12.5 \text{ m} \\ h = 4.16 \text{ m} \end{matrix}$$

**Tarea sugerida:** suponga que la temperatura ambiental es de 25 °C, y que el 10% de la masa (200 Ton) del estanque es vapor. Obtenga el volumen del estanque suponiendo que  $D/h = 3$ , e indique el nivel del líquido.

Ecuaciones viriales de estado.



En el Problema 2.1, vimos que cuando la presión es baja, el factor de compresibilidad de los gases podía ser aproximado por una relación lineal, que es la ecuación de la tangente en cero:

La ecuación de la tangente en cero, corresponde a una aproximación afín de Taylor alrededor de esa condición de presión, donde el fluido unívoco es un gas ideal

$$Z(P) = Z(P=0) + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, P=0} P \quad (2.35)$$

$$Z = 1 + B' P$$

si quisiéramos una mayor precisión, y un rango de validez mas extenso en presión, necesitamos considerar una serie de mayor orden:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2.36a)$$

$$B' = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, P=0} ; C' = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} \right)_{T, P=0} ; \dots$$

un caso similar ocurría al considerar la densidad:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (2.36b)$$

$$B = \left( \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T, \rho=0} ; C = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{T, \rho=0} ; \dots$$

Ambas versiones, 2.36a-b, originan un grupo especial de ecuaciones de estado **aplicables a gases** denominadas “expansiones viriales” (del latín *viris* o fuerza). La ecuación 2.36a se conoce como expansión virial de Berlín en presión, y la 2.36b se conoce como ecuación virial de Leiden en densidad. Los términos B, C, ..., se conocen como segundos, terceros, ..., n-ésimos coeficientes viriales. Cuando las series son exactas e infinitas, los coeficientes viriales primados y no primados están relacionados por las siguientes ecuaciones :

$$B' = \frac{B}{RT}$$

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

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (2.37)$$

Frecuentemente, las expansiones viriales de uso común se truncan al segundo coeficiente. Esto se debe a las dificultades asociadas para obtener coeficientes de mayor orden tanto desde un punto de vista experimental como teórico. La estructura más convencional de ecuación virial es

$$Z = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.38)$$

cuya validez se extiende a la **fase gaseosa con un límite superior de presión de 15 bar**.

La importancia de la ecuación virial es que, aplicando conceptos de la mecánica estadística, es posible calcular los coeficientes viriales para obtener una EOS exacta de origen teórico. En efecto, la mecánica estadística provee una funcionalidad analítica rigurosa del segundo coeficiente virial para fuerzas simétricas

$$B = 2\pi N_0 \int_0^\infty \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\Phi}{kT} \right] \right) r^2 dr \quad (2.39)$$

donde

$B$  : segundo coeficiente virial para una expansión en densidad.



$N_0$  : número de Avogadro  
 $\varphi$  : potencial de fuerzas de un par aislado de moléculas.  
 $k$  : constante de Boltzmann  
 $r$  : separación entre centros de masa moleculares

En virtud a la definición mecánico estadística, podemos establecer que un segundo coeficiente virial representa interacciones bicorpóreas entre las moléculas constituyentes de un sistema macroscópico. La misma interpretación física se adjudica al *n-ésimo* coeficiente virial, es decir, corresponde a interacciones simultáneas entre *n* moléculas. En un gas no ideal a baja presión, la probabilidad de interacción entre dos moléculas es mayor que la interacción simultánea entre un mayor número de ellas, de modo que el término *B* es dominante sobre la serie (normalmente, la aproximación afín es válida en el rango  $0 < P < 10 \sim 15$  bar). Presiones mayores o, equivalentemente, densidades mayores facultan la probabilidad que más moléculas interactúen simultáneamente, lo que establece la necesidad a ocupar series viriales de mayor orden.

Una segunda consecuencia de la definición mecánico estadística del segundo coeficiente virial es su dependencia exclusiva en temperatura. En efecto, una vez realizada la integración en separación intermolecular, la dependencia del segundo coeficiente virial en la geometría del sistema cesa y sólo depende de *T*.

Un sistema de moléculas compuesto por esferas rígidas impenetrables de diámetro  $\sigma$  sin fuerzas de atracción (tipo bolas de billar), está representado por el potencial intermolecular

$$\varphi = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases}$$

que establece que si la separación intermolecular es menor que el diámetro, entonces la fuerza es infinitamente repulsiva. De igual forma, la fuerza es nula si las esferas no contactan. Este caso es equivalente al de un gas ideal, pero en este caso se considera el tamaño de las moléculas. El segundo coeficiente virial está dado por

$$\begin{aligned} B &= 2\pi N_0 \left[ \int_0^\sigma \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} \right] \right) r^2 dr + \int_\sigma^\infty \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} \right] \right) r^2 dr \right] \\ &= 2\pi N_0 \int_0^\sigma r^2 dr \\ &= \frac{2}{3} \pi N_0 \sigma^3 \end{aligned}$$

que, según podemos inspeccionar del resultado, es positivo y equivalente al covolumen teórico de la ecuación de van der Waals (ver ecuación 2.2a). Una aproximación de baja presión para este tipo de sistema molecular se obtiene de la ecuación 2.38

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{2}{3} \pi N_0 \sigma^3 \frac{P}{RT}$$

que predice que moléculas con tamaño finito y no atractivas tienen coeficiente de compresibilidad mayor que la unidad. De igual forma, la ecuación de estado en presión para este sistema molecular es

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - \frac{2}{3}\pi N_0 \sigma^3}$$

que corresponde a una función equivalente *al término repulsivo* de la ecuación de van der Waals.

Además de la interpretación teórica, se dispone de correlaciones PEC empírico-teóricas del segundo coeficiente virial para familias relativamente numerosas de compuestos. Una de las más populares, y que usaremos para fines docentes en el curso, es la aproximación de Abbott y Van Ness (1982) restringida a moléculas no polares:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

con

$$B = \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) (B^0 + \omega B^1) \quad (*)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad ; \quad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

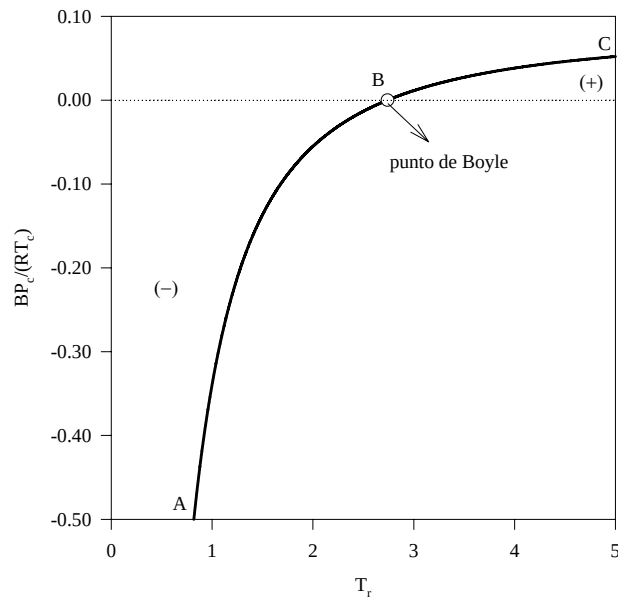
La forma (\*) de la EOS virial fue propuesta en primera instancia por Pitzer y Curl (1958), y constituye una metodología confiable de correlación de datos experimentales. Dentro de los trabajos notables de correlación de segundos coeficientes viriales, que además constituyen un estándar actual en Ingeniería Química, se tienen las correlaciones de Hayden-O'Connell (1975), y Tarakad-Danner (1977). Ambas correlaciones incluyen otras propiedades representativas de las fuerzas de campo molecular para componentes puros, como el momento dipolar y el radio medio de giro.

La gráfica de un segundo coeficiente virial se aprecia en la siguiente Figura, donde es posible distinguir dos regímenes de signo. A bajas temperaturas (rango AB), el segundo coeficiente virial toma valor negativo. En el punto B adquiere valor nulo lo que, de acuerdo a la ecuación 2.38, establece que la compresibilidad del fluido es unitaria o ideal. Posteriormente, a mayor temperatura (rango BC), B adquiere valores positivos.

De la ecuación 2.39 se deduce que B adquiere valores negativos si el integrando es negativo en el dominio de integración. En general, esto es posible toda vez que el potencial intermolecular sea negativo o representativo de fuerzas de atracción. De igual forma, B se hace positivo cuando el potencial adquiere valor positivo, lo que establece un predominio de fuerzas de repulsión.

El acceso a régimen de fuerza depende del nivel de temperatura. A baja temperatura, las moléculas experimentan movilidad reducida, y las fuerzas atractivas predominan sobre el movimiento molecular aleatorio. A alta temperatura, las moléculas adquieren alta energía cinética; debido a la magnitud de su velocidad promedio y a la inercia, las fuerzas de atracción no influyen sobre la mecánica del sistema. En general, a alta temperatura las moléculas colisionan como partículas rígidas, pero no experimentan fuerzas atractivas notorias. El signo del segundo coeficiente virial también explica la tendencia del factor de compresibilidad (ver ecuación 2.38). A alta temperatura (sobre el punto de

Boyle),  $Z$  es normalmente mayor que la unidad, en tanto que a baja temperatura  $Z$  es menor que la unidad.



### Obtención de Coeficientes Viriales desde Información Volumétrica de los Gases

Cuando se dispone de información volumétrica, es posible obtener el mejor dato posible del coeficiente virial, que corresponde al dato experimental. Pese a que existen correlaciones generalizadas, para cálculos muy finos es mejor contar con datos experimentales. La estrategia de obtención de coeficientes viriales es en sí bastante sencilla, pero muy sensible al error experimental.

Consideremos, en primera instancia, una expansión de Berlin:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2.40)$$

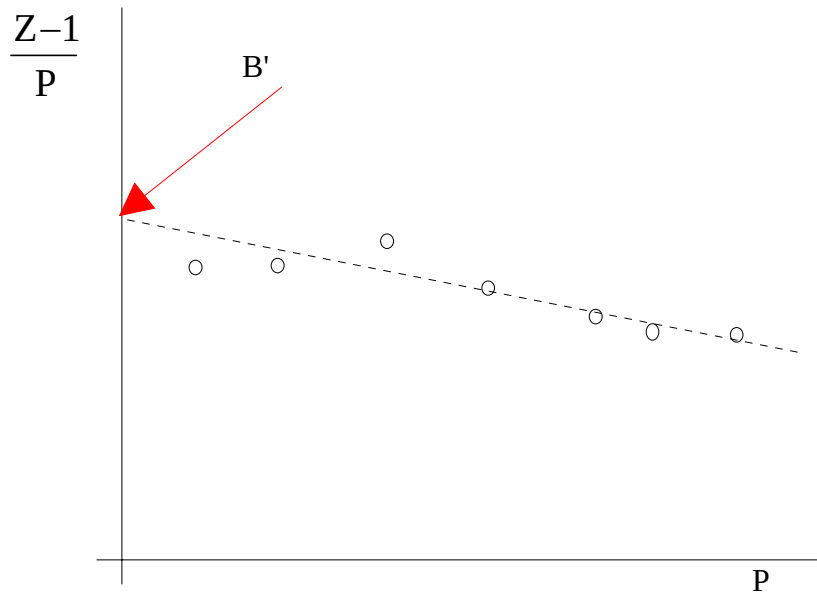
de la ecuación anterior, se deduce que:

$$\frac{Z-1}{P} = B' + C'P + \dots$$

ó

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{Z-1}{P} \right) = B' \quad (2.41)$$

de acuerdo a la ecuación 2.41, podríamos graficar la información volumétrica y extrapolar la intersección en cero de la función  $(Z-1)/P$ :



En forma similar, para coeficientes superiores es posible despejar:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{Z - 1 - B'P}{P^2} \right) = C' \quad (2.42)$$

la última ecuación supone que si ya conocemos  $B'$ , es posible conocer el virial inmediatamente superior, y así podríamos proseguir hasta obtener un número considerable de coeficientes viriales. En la práctica el método no es tan aplicable como se ve aquí, pues la dispersión de los datos experimentales se vuelve considerable y la posición del intercepto difusa, en medida que se aumenta el grado virial. Una situación análoga tenemos en densidad:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left( \frac{Z - 1}{\rho} \right) = B$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left( \frac{Z - 1 - B\rho}{\rho^2} \right) = C \quad (2.43)$$

### Problema #2.6

Se dispone de los siguientes datos volumétricos para agua en fase vapor:

| P (kPa) | v (cm <sup>3</sup> /g) | P(bar) |
|---------|------------------------|--------|
| 1       | 160640                 | 0.01   |
| 10      | 16034.0                | 0.10   |
| 20      | 8000.0                 | 0.20   |
| 30      | 5322.0                 | 0.30   |
| 38.55   | 4134.1                 | 0.3855 |

- Obtenga el segundo coeficiente virial para una expansión en presión, y compare con el generado por RKS-EOS.
- Obtenga el segundo coeficiente virial para una expansión en volumen, y compare con el generado por RKS-EOS.
- Concluya, de sus resultados, la capacidad de la EOS cúbica para predecir segundos coeficientes viriales.

Puesto que:

$$Z = \frac{P\tilde{v}}{RT} = \frac{P\hat{v}M}{RT} = \frac{P\hat{v} 18.015 \text{ g/mol}}{83.14 \text{ bar} \times \text{cm}^3 / (\text{gmol} \times \text{K}) \times 348.15 \text{ K}}$$

| P(bar) | v (cm <sup>3</sup> /g) | (Z - 1)/P | $\rho$ (cm <sup>3</sup> /gmol) | (Z - 1) / $\rho$ |
|--------|------------------------|-----------|--------------------------------|------------------|
| 0.0100 | 160640                 | -0.020366 | 3.455509e-7                    | -589.379942      |
| 0.1000 | 16034                  | -0.020708 | 0.000003                       | -598.158756      |
| 0.2000 | 8000                   | -0.020935 | 0.000007                       | -603.417919      |
| 0.3000 | 5322                   | -0.021010 | 0.000010                       | -604.306884      |
| 0.3855 | 4134.1                 | -0.021039 | 0.000013                       | -604.050723      |

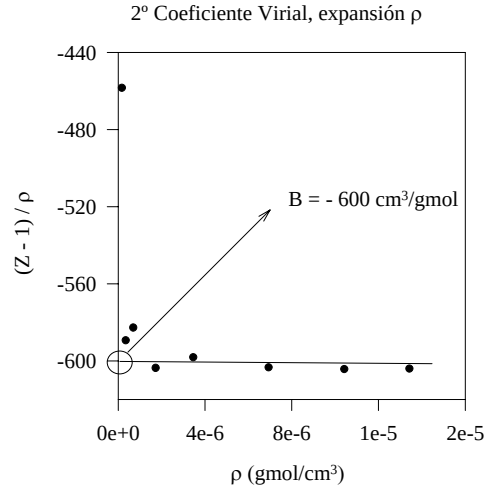
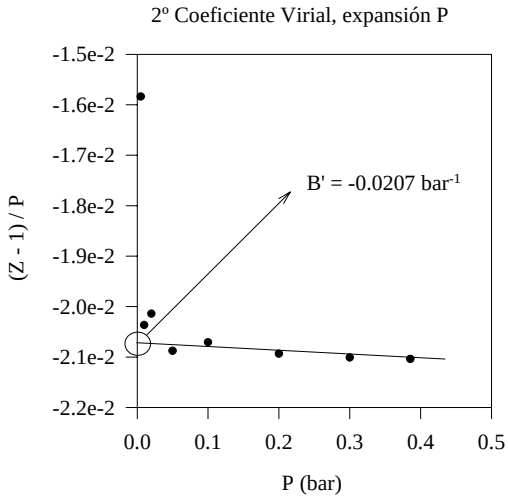
Llevando la información a gráficos, y extrapolando el cero, se obtiene:

$$B' = -0.0207 \text{ bar}^{-1}$$

$$B = -600 \text{ cm}^3 / \text{gmol}$$

como consistencia de datos, veamos que:  $B' = \frac{B}{RT} = -\frac{600}{83.14 \times 348.15} = -0.0207 \text{ bar}^{-1}$ .

Según es posible apreciar en los gráficos, la información volumétrica tiende a indeterminarse en la vecindad de cero, esta situación se debe a la imprecisión asociada a los datos experimentales de volumen, que no son fáciles de medir.



### Segundos coeficientes viriales desde EOS cúbica

#### 1. Expansión en presión.

En este caso, debemos obtener la derivada  $\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,P=0}$ . Esta derivada puede ser obtenida desde la modificación en factor de compresibilidad de la EOS.

$$Z^3 + Z^2((c_1 + c_2 - 1)B - 1) + Z(c_1 c_2 B^2 - (c_1 + c_2)(B^2 + B) + A) - B(c_1 c_2 (B^2 + B) + A) = 0$$

Recordando que:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} ; B = \frac{bP}{RT}$$

que A y B deben anularse en \$P = 0\$, y que Z es exactamente unitario en presión cero, se obtiene:

$$B'^{\text{EOS}} = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,P=0} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

independientemente de la EOS seleccionada.

#### 2. Expansión en densidad.

Recordamos la identidad

$$B^{EOS} = B^{r,EOS} RT = b - \frac{a}{RT}$$

que es el segundo coeficiente virial en densidad para toda EOS cúbica tipo vdW. Evaluando los segundos coeficientes viriales para agua @ 348.15 K, se obtiene:

| Fuente  | B' (bar <sup>-1</sup> ) | B (cm <sup>3</sup> / gmol) |
|---------|-------------------------|----------------------------|
| Exptal. | -2.070E-2               | -600.00                    |
| RKS-EOS | -1.004E-2               | -290.61                    |

En la tabla se aprecia directamente que la EOS no es una buena predictora de segundos coeficientes viriales, situación debida a la naturaleza empírica de su derivación.

### Efectos térmicos

En Ingeniería Química, numerosos procesos de transferencia de calor se llevan a cabo a presión constante, por ejemplo, la condensación de vapores, la evaporación de líquidos o el acondicionamiento térmico de las corrientes. Debido a que el calor es una variable energética que constituye un costo relevante, es de fundamental importancia saber calcularlo. Consideremos el Balance de Energía de un sistema cerrado, para el que son despreciables las contribuciones de energías mecánicas:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ap} dV \quad (2.44)$$

si el sistema está sometido a una presión constante, que además es la presión del sistema, se deduce rápidamente que:

$$d(U + PV) = dH = \delta Q \quad (2.45)$$

la ecuación 2.45 establece que cualquier proceso de transferencia de calor a presión constante, puede ser calculado si conocemos el cambio de entalpía, que es una función de estado. Los procesos de transferencia de calor pueden ser clasificados en dos tipos, de acuerdo al efecto que ellos induzcan sobre el estado de los materiales. Es así como tenemos :

Efectos latentes : la transferencia de calor posibilita el cambio de fases (vaporización, fusión o sublimación)

Efectos sensibles : la transferencia de calor sólo ajusta la condición de temperatura de una corriente sin que la fase cambie.

Desde un punto de vista de órdenes de magnitud, los efectos latentes son mucho más importantes que los sensibles, pues involucran una transferencia de calor de órdenes numéricos similares a los calores de transformación.

### Cálculo de Calor Latente.

El calor latente es la entalpía asociada a cualquier proceso de cambio de fases. En Ingeniería Química, la transformación de fases más importante es la que está asociada a la evaporación de líquidos. Una posibilidad que permite estimar con precisión adecuada el calor de una transformación de fases a bajas presiones es la aproximación de Clapeyron :

$$\frac{\Delta \tilde{H}^{v(s)}}{R} = \frac{\ln P_2^0 - \ln P_1^0}{1/T_1^0 - 1/T_2^0} \quad (2.46)$$

de acuerdo a esta ecuación , la disponibilidad de datos de vaporización (o sublimación) permitirá estimar el valor del calor latente de transformación. Tal afirmación es cierta si la presión es baja (restricción de derivación de la ecuación de Clapeyron), y el rango de temperaturas en los que se dispone de presión de vapor es estrecho.

Para casos más generales, al menos para el calor de vaporización), existen abundantes datos de entalpía de evaporación. Una estimación adecuada, basada en PEC, es la ecuación dimensional de Riedel para entalpías normales de vaporización, es decir, las observadas a presión atmosférica :

$$\frac{\Delta \tilde{H}_n}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r,n}} \quad (2.47)$$

$\Delta \tilde{H}_n$  : calor normal de vaporización.

$T_n$  : temperatura normal de ebullición, absoluta.

$P_c$  : presión crítica (bar).

$T_{r,n}$  : temperatura reducida.

R: constante universal de los gases.

de acuerdo con esta ecuación, bastará conocer la temperatura normal de ebullición y las propiedades críticas.

Por otro lado, se sabe que el calor de vaporización es una función débil de la temperatura. Esta funcionalidad puede ser estimada utilizando la correlación PEC de Watson, que establece:

$$\Delta \tilde{H}(T) = \Delta \tilde{H}_n \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{r,n}} \right)^{0.38} \quad (2.48)$$

de acuerdo con la ecuación anterior, si se conoce el calor normal de vaporización, también es posible conocer la entalpía de vaporización a cualquier otra temperatura. Nótese que la entalpía de vaporización asociada al punto crítico es nula, y aumenta en la medida que la temperatura desciende.

La naturaleza molecular de las fases sólidas y líquidas (donde las moléculas se encuentran próximas entre sí), aconseja la medición experimental del calor de fusión utilizando principios de calorimetría.



## Cálculo de Calor Sensible

El cálculo de calor sensible suele basarse en la definición del  $C_p$ , capacidad calórica a presión constante. Como sabemos, esta propiedad se define

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_p \quad (2.49)$$

de la ecuación 2.49 se deduce fácilmente que, para procesos de cambio de entalpía a presión constante, el cálculo procede como :

$$\Delta \tilde{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.50)$$

La ecuación 2.50 es válida para el cómputo del cambio de entalpía de cualquier material independientemente de la fase, sin embargo, su uso se limita a condiciones de presión relativamente alejadas del punto crítico. Sólo basta conocer la función  $C_p$  y, durante el curso, utilizaremos la siguiente forma de correlación polinomial

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \quad (2.51)$$

Normalmente, es deseable evitar la integración señalada en la ecuación 2.50. Para ello es útil el concepto de media entálpica del  $C_p$ , definido como

$$\langle C_p \rangle_{mH} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.52)$$

Se sigue de la ecuación 2.52 que un cambio de entalpía puede ser calculado como

$$\Delta \tilde{H} = \langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) \quad (2.53)$$

que es una fórmula lineal de evaluación. Para la forma típica del  $C_p$  en la ecuación 2.51, se tiene

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} = A + BT_m + \frac{C}{3} (4T_m^2 - T_1 T_2) + \frac{D}{T_1 T_2} \quad (2.54)$$

## Capítulo 3

### Ecuaciones de Conservación - Balance de Energía en Sistemas Abiertos.

#### Introducción

El objetivo de una ecuación de Conservación, es medir la evolución en el tiempo de una propiedad genérica  $\Theta$ , en un sistema de fronteras conocidas y definidas. La expresión más general de este tipo de ecuaciones, también denominadas ecuaciones de Balance, es:

$$\{\Theta\}_{\text{sis}} = \{\Theta\}_{\text{entra}} - \{\Theta\}_{\text{sale}} + \{\Theta\}_{\text{gen}} - \{\Theta\}_{\text{cons}} \quad (3.a)$$

$$\dot{\Theta} = \frac{d\Theta}{dt}$$

estas ecuaciones miden la velocidad de cambio en función del tiempo, por lo tanto se relacionan con flujos de la propiedad a través de las fronteras del sistema, y velocidades de consumo y/o generación en su interior. A modo de ejemplo, la tasa de crecimiento anual de una población de un país será:

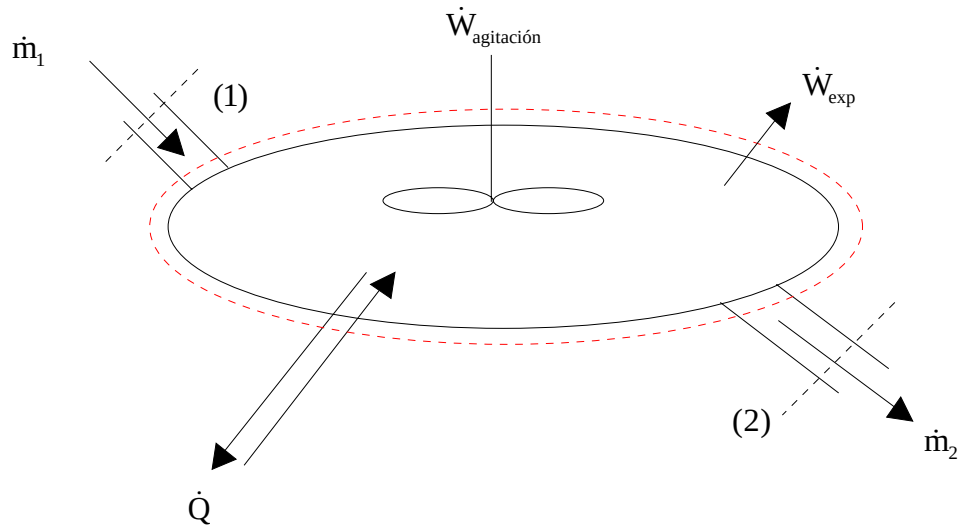
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{número de} \\ \text{habitantes} \\ \text{por año} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{inmigrantes} \\ \text{por año} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{emigrantes} \\ \text{por año} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{tasa de} \\ \text{natalidad} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{tasa de} \\ \text{mortalidad} \end{array} \right\} \quad (3.b)$$

este sencillo principio puede ser extendido a cualquier propiedad de la materia, en particular la masa o la energía.

#### Balance de Energía para sistemas abiertos

Consideremos un sistema absolutamente general y abierto, que transfiere masa y materia con su ambiente, según se ilustra en la Figura 3.1. El sistema no se encuentra aislado, puede estar en un proceso de expansión, o crecimiento del volumen de sus fronteras contra una presión aplicada, y además puede recibir trabajo a la forma de agitación mecánica. Este sistema es representativo de cualquier proceso arbitrario de la Ingeniería Química, a partir del cual desarrollaremos el balance de Energía.

Figura 3.1



Para este tipo de sistemas, se aplica simplemente la relación que ya vimos:

$$\left\{ \frac{dE}{dt} \right\}_{\text{sis}} = \{m\hat{E}\}_{\text{entra}} - \{m\hat{E}\}_{\text{sale}} + Q + \dot{W}_t \quad (3.1)$$

el término de consumo o generación de energía es nulo, puesto que la energía es una constante universal. El objetivo de cualquier proceso químico de carácter arbitrario, es llevar la materia desde un estado de equilibrio inicial, hasta un nuevo estado de equilibrio. Esta hipótesis establece que la temperatura y la presión de las corrientes incidentes sobre un sistema, pueden ser consideradas constantes para un flujo unitario de materia. Desde un punto de vista energético, y de acuerdo a la definición de sistema, nos preocupa qué sucede con las energías dentro del sistema.

Por otro lado, sabemos que la energía asociada a un sistema, se compone de:

$$E = U + E_k + E_p + \dots \quad (3.2)$$

las corrientes, en forma individual, aportan montos energéticos al sistema, y su energía asociada por masa unitaria será:

$$\hat{E} = \tilde{U} + \hat{E}_k + \hat{E}_p + \dots \quad (3.3)$$

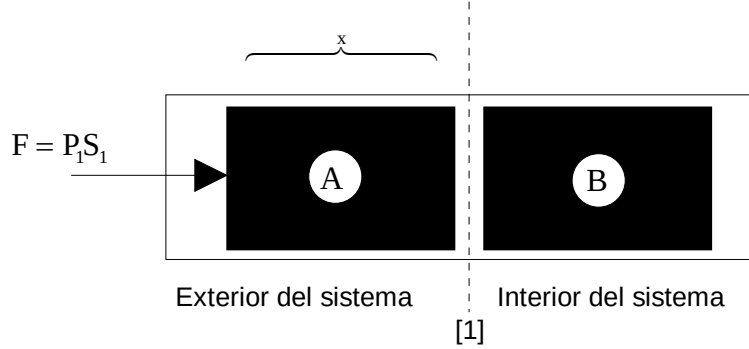
donde:

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2g_c} u^2 \quad ; \quad \hat{E}_p = \frac{1}{g_c} gh \quad (3.4)$$

Consideremos ahora el trabajo. En el sistema observamos trabajo de agitación, o de eje, existe también la posibilidad de que el sistema se expanda contra la presión ejercida sobre él, y por último, las corrientes que alimentan el sistema lo comprimen, y las que salen de él lo expanden; en otras palabras:

$$\dot{W}_t = \dot{W}_{\text{exp}} + \dot{W}_{\text{eje}} + \dot{W}_{\text{corrientes}} = \dot{W} + \dot{W}_{\text{corrientes}} \quad (3.5)$$

los trabajos de eje o expansión sobre un sistema, son completamente identificables. El trabajo de corriente podemos calcularlo en una forma relativamente sencilla:



El trabajo de la corriente de entrada, consiste en introducir un pistón de materia, cuyo largo es 'x' al interior del sistema. Luego:

$$\begin{aligned} dW_1 &= Fx = P_1 S_1 x = P_1 V_1 = P_1 \tilde{v}_1 m_1 \\ \text{ó} \\ \dot{W}_1 &= P_1 \tilde{v}_1 \dot{m}_1 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Notar que este es un trabajo de compresión que entra al sistema, lo que explica su signo positivo. De igual forma, si una corriente abandona el sistema, es el sistema quien trabajará sobre la presión de descarga, constituyéndose, por tanto, en una pérdida energética:

$$\dot{W}_2 = -P_2 \tilde{v}_2 \dot{m}_2 \quad (3.7)$$

el trabajo global, asociado a las corrientes incidentes, será:

$$\dot{W}_{\text{corrientes}} = \dot{W}_1 + \dot{W}_2 = P_1 \tilde{v}_1 \dot{m}_1 - P_2 \tilde{v}_2 \dot{m}_2 \quad (3.8)$$

reemplazando (3.3), (3.5) y (3.6) en (3.1), se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{sis}}}{dt} &= \dot{m}_1 \left( \tilde{U}_1 + \hat{E}_{k,1} + \hat{E}_{p,1} \right) - \dot{m}_2 \left( \tilde{U}_2 + \hat{E}_{k,2} + \hat{E}_{p,2} \right) + \dot{Q} + \dot{W} + P_1 \tilde{v}_1 \dot{m}_1 - P_2 \tilde{v}_2 \dot{m}_2 \\ &= \dot{m}_1 \left( \tilde{H}_1 + \hat{E}_{k,1} + \hat{E}_{p,1} \right) - \dot{m}_2 \left( \tilde{H}_2 + \hat{E}_{k,2} + \hat{E}_{p,2} \right) + \dot{Q} + \dot{W} \end{aligned} \quad (3.9)$$

en una notación más compacta, consideraremos el símbolo  $\Delta$ , que representa un operador de diferencia entre un estado 2 (o de salida) y un estado 1 (o de entrada)

$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \sum_{salen-entran} \dot{m}(\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.10)$$

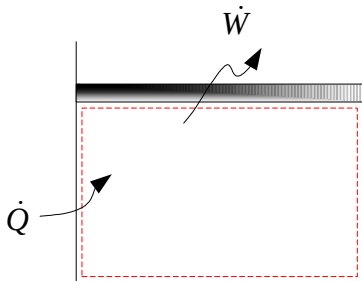
esta última ecuación se denomina: "balance de energía microscópico para sistemas abiertos", y corresponde a una extensión de la primera ley de la Termodinámica a sistemas que transfieren materia. Cabe indicar que el balance de energía microscópico, es una de las ecuaciones más generales e importantes de la Ingeniería Química.

### Ejemplos de aplicación

#### Problema #3.1

Aplique el balance de energía a los siguientes procesos:

- Un sistema cerrado, no aislado, expandiéndose.



$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \Delta \dot{m}(\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

en el sistema seleccionado, no hay acción de corrientes, de modo que  $\dot{m} = 0$ . De esta forma el balance se reduce a:

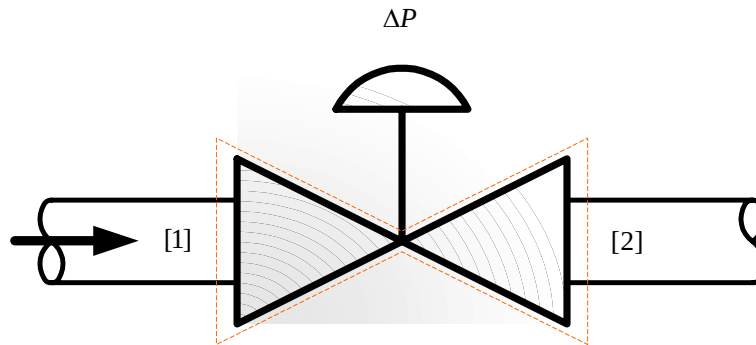
$$\frac{dE_{sis}}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} + \frac{\delta W}{dt} \Rightarrow dE_{sis} = \delta Q + \delta W$$

el balance que acabamos de obtener, es el clásico balance de energía de sistemas cerrados.

Este resultado, era completamente esperado, pues según se ha definido, el *sistema es cerrado*. El balance de energía de un sistema abierto es aún más general que ese caso.

- Una válvula.

Las válvulas son los equipos más numerosos presentes en cualquier planta química. Su objetivo es o regular un flujo, o introducir una pérdida de carga para regular la presión. Desde el punto de vista de la mecánica de fluidos, una válvula es una singularidad, de modo que tiene asociada una caída de presión.



si la válvula acumula materia, obviamente deberá llegar un momento en que el sistema explota. Esta situación, sin embargo, no se observa en una válvula doméstica o industrial por la que hay un flujo establecido, lo que establece que el flujo de entrada, necesariamente debe ser igual al flujo de salida, o que el equipo *opera en estado másicamente estacionario*.

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$$

consideremos ahora el balance de energía:

$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

en cada punto de la válvula, existen propiedades diferentes, la que puede identificarse con mayor facilidad es la presión. De la misma forma, la estrangulación de flujo produce aumento de velocidad. Sin embargo, es claro que las propiedades varían con la geometría del sistema y no con el tiempo, es decir, la fotografía de los perfiles de las propiedades energéticas no varía con el tiempo. Desde este punto de vista, la válvula es un sistema energéticamente estacionario, o  $dE_{sis} / dt = 0$ . Por otro lado, el volumen de la válvula está fijo, pues es rígida, por tanto no hay trabajo de expansión, como tampoco se aprecia trabajo de eje. Así se obtiene:

$$\Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{m} \Delta (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q}$$

en la práctica, los cambios de energía mecánica son despreciables, y la superficie de la válvula es pequeña como para transferir calor en forma apreciable, de modo que:

$$\Delta \tilde{H} = 0$$

es decir, la válvula es un equipo isoentálpico.

- Intercambiador del calor

Una operación frecuente en Ingeniería Química es el ajuste térmico de corrientes. Esta se lleva a cabo en equipos denominados intercambiadores, cuyo objetivo es maximizar el área de transferencia de

transferencia de calor. En estos equipos, dos corrientes de temperatura distinta se ponen en contacto térmico *sin mezclarse*. Un esquema de un intercambiador convencional se aprecia en la Figura P1.1

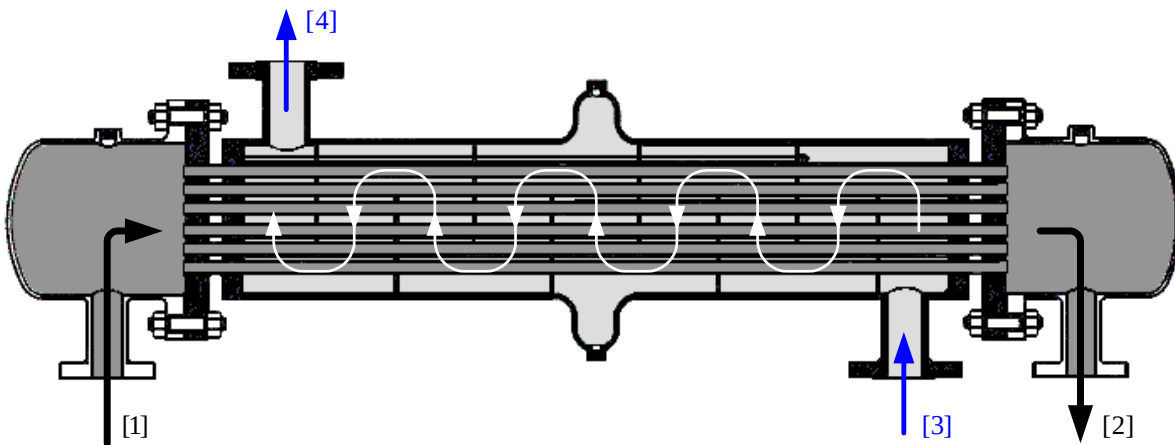


Figura P1.1 Corte longitudinal de un intercambiador de calor

Una de las corrientes fluye en el sentido de la línea negra, en tanto que la otra fluye en el sentido de la línea azul. La corriente alimentada por la línea de flujo negra se subdivide en un banco de tubos, de manera de aumentar el área de la corriente expuesta a intercambio. La corriente en el sentido de la línea azul se alimenta por la carcasa del intercambiador y baña el banco de tubos. El flujo por la carcasa es agitado por un grupo de bafles de forma de inducir turbulencia, condición que favorece los coeficientes de transferencia de calor. La selección del fluido a pasar por la carcasa o los tubos proviene de su corrosividad o de la posibilidad que el flujo incruste depósitos sólidos en el equipo.

Normalmente el flujo ocurre en contracorriente, de modo que la diferencia de temperaturas entre los extremos del intercambiador permanezca relativamente fija.

Consideremos, ahora, el balance de energía de la unidad. Esquemáticamente, el intercambiador se representa por el siguiente dibujo

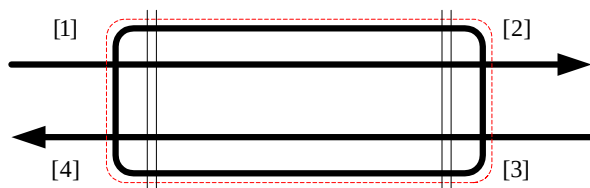


Figura P1.2 Esquema simplificado de un intercambiador de calor

En este esquema, la corriente que va desde 1 a 2 tiene un flujo másico fijo, y lo que cambia es la temperatura de la corriente. Similar efecto se observa en la corriente que va desde 3 a 4. Dos ecuaciones inmediatas de la unidad, operando en estado estacionario, provienen del balance de materia.

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2$$

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4$$

El balance de energía del sistema seleccionado está dado por

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} + \Delta\dot{m}(\tilde{H} + \hat{\mathcal{E}}_k + \hat{\mathcal{E}}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

- El término dinámico no contribuye al balance cuando el sistema opera en estado estacionario.
- La energía mecánica asociada a las corrientes puede despreciarse dentro de los límites de operación industrial.
- El equipo es rígido y no se observa trabajo de eje. Por otro lado la unidad se aísla apropiadamente, de modo que todo el intercambio de calor ocurra dentro del equipo, evitando (en lo posible) pérdidas térmicas al ambiente. De esta forma, en el balance podemos despreciar las contribuciones del flujo de trabajo y el calor.

Realizando la expansión del balance de energía e incluyendo en él el resultado del balance de materia, obtenemos

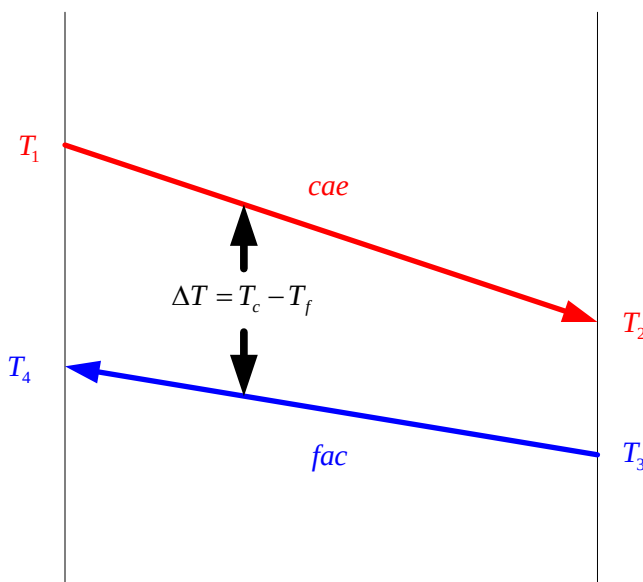
$$\begin{aligned}\Delta\dot{m}\tilde{H} &= \dot{m}_4\tilde{H}_4 + \dot{m}_2\tilde{H}_2 - \dot{m}_1\tilde{H}_1 - \dot{m}_3\tilde{H}_3 \\ &= \dot{m}_3(\tilde{H}_4 - \tilde{H}_3) + \dot{m}_2(\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1) = 0\end{aligned}$$

Frecuentemente, el cambio de entalpía de una corriente puede evaluarse en función de la capacidad calorífica de la misma. Una modelación posible del balance anterior es :

$$\dot{m}_3\langle C_{p,3} \rangle_{mH} (T_4 - T_3) = \dot{m}_2\langle C_{p,2} \rangle_{mH} (T_1 - T_2)$$

Supongamos que la corriente 3 es una corriente fría a calentar (*fac*) desde  $T_3$  a  $T_4$  ( $T_4 > T_3$ ). Del mismo modo, la corriente 2 es una corriente caliente a enfriar (*cae*) desde  $T_1$  a  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ). La variación térmica de una corriente en función de la otra puede calcularse como

$$(T_4 - T_3) = \frac{\dot{m}_2\langle C_{p,2} \rangle_{mH}}{\dot{m}_3\langle C_{p,3} \rangle_{mH}} (T_1 - T_2)$$



La capacidad calorífica es una función débil de la temperatura, en tanto que los flujos están fijos. De esta forma, el cambio térmico de una corriente fría es proporcional al cambio térmico de la corriente caliente

$$(T_4 - T_3) = \Theta(T_1 - T_2)$$

En general, para intercambiadores en fase simple, los perfiles de temperatura son funciones aproximadamente lineales como se ilustra en la Figura P1.3. Es importante que en toda la geometría del intercambiador se mantenga un gradiente de temperatura de forma de asegurar la transferencia de calor efectiva entre las corrientes. El mínimo valor del  $\Delta T$  es una base de diseño de equipos de transferencia de calor.



Generalmente, la práctica industrial recomienda el valor heurístico  $\Delta T_{\min} \sim 5^{\circ}\text{C}$  o  $10^{\circ}\text{F}$ .

**Problema 3.** Un flujo de 1000 lbm/h de vapor de agua entra a una válvula a una presión de 900 psia y 700 F. La válvula produce una pérdida de carga de 400 psia. El diámetro de la línea es 2".

- suponga gas ideal y estime la temperatura en la descarga de la válvula.
- repita el cálculo de temperatura usando tablas de vapor. Comente.

El caso corresponde al siguiente esquema :

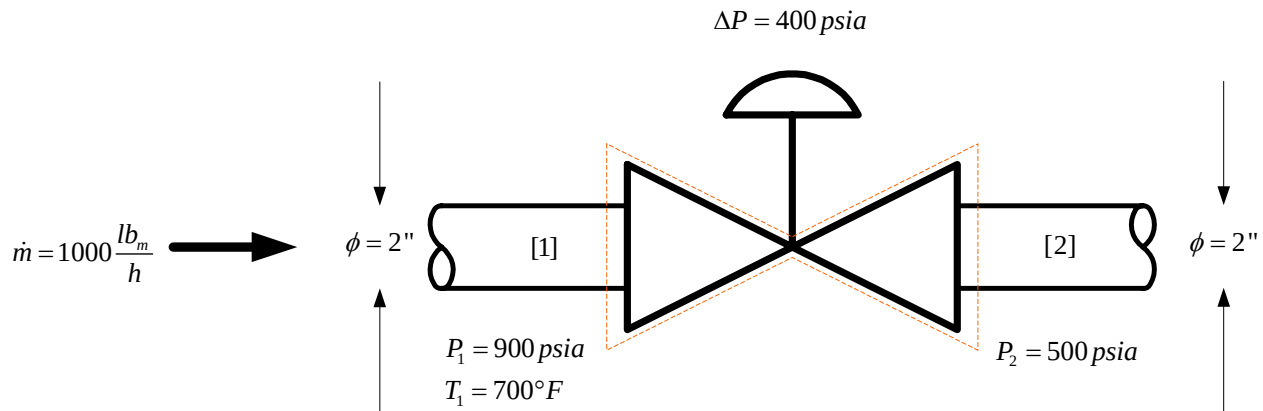


Figura P3.1. Esquema del problema 3

Eligiendo el sistema como el cuerpo de la válvula, tenemos los siguientes balances

$$BM : \frac{d\dot{m}}{dt} + \Delta\dot{m} = 0$$

$$BE : \frac{d\dot{E}}{dt} + \Delta\dot{m}(\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

Cuando el flujo está desarrollado el sistema elegido no acumula materia, razón por la que podemos eliminar los términos dinámicos de acumulación de masa y energía. De manera análoga, la válvula es horizontal, de modo que en el término de corrientes la energía potencial no contribuye. Flujos de calor y trabajo pueden eliminarse si consideramos que la válvula es aproximadamente adiabática y que su cuerpo contiene un volumen de control fijo. Es así como los balances del caso reducen a :

$$BM : \Delta\dot{m} = \dot{m}_2 - \dot{m}_1 = 0 \Rightarrow \dot{m}_2 = \dot{m}_1 = \dot{m}$$

$$BE : \Delta\dot{m}(\tilde{H} + \hat{E}_k) = \dot{m}(\Delta\tilde{H} + \Delta\hat{E}_k) = 0 \Rightarrow \Delta\tilde{H} + \Delta\hat{E}_k = 0$$

El término de energía cinética no es rigurosamente despreciable pues, como se sigue de la ecuación de continuidad

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_1 \Rightarrow \rho_2 u_2 S_2 = \rho_1 u_1 S_1 \Rightarrow \frac{u_2}{u_1} = \frac{\rho_1 S_1}{\rho_2 S_2} \stackrel{S_1=S_2}{=} \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

a diámetro constante, el cambio eventual de densidad produce variación de velocidad lineal de flujo. En el caso de líquidos, la densidad es una función débil de la presión y la variación de velocidad es despreciable. Sin embargo, la densidad de los gases depende drásticamente de P debido a su característica compresible. En este problema estudiamos la exactitud de la aproximación isoentálpica.

Solución suponiendo gas ideal

- De acuerdo a la aproximación isoentálpica

$$\Delta \tilde{H} = \langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) = 0$$

la capacidad calorífica no es nula, pues representa los grados de libertad del movimiento molecular, la única alternativa que queda es

$$T_2 = T_1 = 700^\circ F$$

- Consideremos ahora el balance riguroso, donde

$$\Delta \tilde{H} + \Delta \hat{E}_k = \Delta \tilde{H} + \frac{1}{2g_c} (u_2^2 - u_1^2) = \Delta \tilde{H} + \frac{u_1^2}{2g_c} \left( \left[ \frac{u_2}{u_1} \right]^2 - 1 \right) = 0$$

es claro que, para el caso del gas ideal, la ecuación anterior se escribe

$$\langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) + \frac{u_1^2}{2g_c} \left( \left[ \frac{u_2}{u_1} \right]^2 - 1 \right) = 0$$

por tanto es posible deducir que un cambio de velocidad provoca reducción de temperatura de la corriente. El resultado de la ecuación de continuidad fue

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} \stackrel{g.i.}{=} \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2}$$

en el supuesto de que T se mantenga aproximadamente constante, la caída de presión puede dar origen a la aceleración espontánea del flujo cuando el diámetro de la línea se mantiene constante. De igual forma, para un gas ideal es posible deducir que

$$u_1 = \frac{\dot{m}_1}{\rho_1 S_1} = \frac{\dot{m}_1 \tilde{v}_1}{MS_1} = \frac{\dot{m}_1 RT_1}{MS_1 P_1}$$

para conservar la consistencia de unidades en la ecuación del balance, la capacidad calorífica debe ser expresada en unidades másicas. De modo que, en el caso de usar una media entálpica molar, la ecuación será

$$\frac{1}{M} \langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) + \frac{1}{2g_c} \left( \frac{\dot{m}_1 R T_1}{M S_1 P_1} \right)^2 \left( \left[ \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} \right]^2 - 1 \right) = 0$$

El único dato desconocido en la ecuación anterior es la temperatura de descarga  $T_2$ . Como se hace comúnmente, la media entálpica es

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} = A + B T_m + \frac{C}{3} (4 T_m^2 - T_1 T_2) + \frac{D}{T_1 T_2}$$

donde las constantes del agua son

| A     | B                      | C     | D                   |
|-------|------------------------|-------|---------------------|
| 3.470 | $1.450 \times 10^{-3}$ | 0.000 | $0.121 \times 10^5$ |

Nuevamente, de modo de evitar problemas con la consistencia de las unidades, conviene transformar todos los datos del problema a SI.

| variable                                 | Unidades SI                                    |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|
| $P_1 = 900 \text{ psia}$                 | $= 6205260 \text{ Pa}$                         |
| $P_2 = 500 \text{ psia}$                 | $= 3447367 \text{ Pa}$                         |
| $T_1 = 700 \text{ }^\circ\text{F}$       | $= 644.261 \text{ K}$                          |
| $\dot{m}_1 = 1000 \text{ lb}_m/\text{h}$ | $= 0.126 \text{ Kg/s}$                         |
| M                                        | $= 18 \text{ Kg/Kg}_{\text{mol}}$              |
| R                                        | $= 8314 \text{ J/(Kg}_{\text{mol}} \text{ K)}$ |
| $\phi = 2''$                             | $= 0.0508 \text{ m}$                           |

de acuerdo con esto, la velocidad de admisión de la válvula es  $u_1 = 2.984 \text{ m/s}$ , algo por debajo del máximo recomendado para un gas ( $70 \text{ pie/s} = 21.32 \text{ m/s}$ ). La ecuación del balance de energía no es lineal, pero puede ser iterada por una técnica quasi-newton

| $T_2 / \text{K}$ | $T_m / \text{K}$ | $\langle C_p \rangle_{mH} / R$ | FO          |
|------------------|------------------|--------------------------------|-------------|
| 644.261          | 644.261          | 4.433                          | 9.744197    |
| 644.161          | 644.211          | 4.433                          | -195.027728 |
| 644.256          | 644.259          | 4.433                          | -0.000142   |
| 644.256          | 644.259          | 4.433                          | 0.000000    |

se concluye, entonces, que la temperatura de descarga es  $644.256 \text{ K} = 699.991 \text{ }^\circ\text{F}$ . Este resultado indica que la aproximación isoentálpica es excelente, pues la pérdida de carga que hay en el sistema es considerable (400 psi). Es interesante repetir el mismo ejercicio para varias presiones de descarga, de modo de determinar cuándo el efecto cinético comienza a ser importante. La rutina de solución es la misma que hemos visto hasta aquí, pero repetida para varios estados de descarga. La Figura P3.1 muestra como varían la temperatura y la velocidad lineal de flujo en función de la presión.

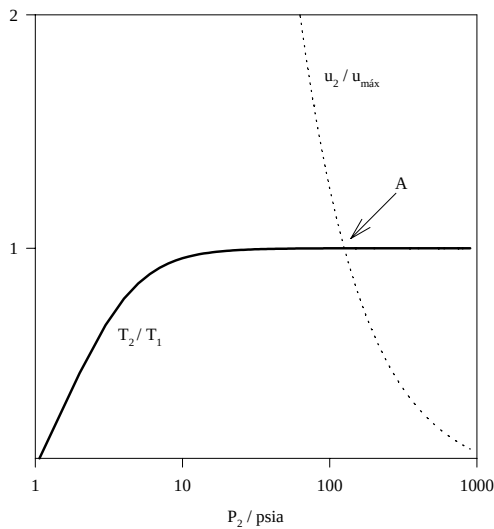


Figura P3.1. Temperatura y velocidad de descarga para el problema 3. (—): razón de temperatura de descarga a succión. (...): razón de velocidad al máximo recomendado para un gas.

La aproximación isoentálpica de la válvula establece que la temperatura de un flujo de gas ideal no varía con la caída de presión. Así, la razón de temperatura de descarga a succión es unitaria para toda  $P < P_1$ . De acuerdo a la Figura P3.1, se concluye que en el límite de máxima velocidad recomendada (punto A,  $P_2 = 125$  psia), la aproximación isoentálpica *sigue siendo un excelente estimador* de la temperatura de descarga. De hecho, el error de estimación es menor al 1% hasta una presión de 21 psia, donde la velocidad lineal de *descarga es 6 veces la recomendada* !

Este resultado establece que la aproximación isoentálpica está bien sustentada por consideraciones de carácter práctico en casos industriales.

En la segunda parte de este ejercicio, analizaremos qué sucede en el caso de los fluidos reales.

### Solución suponiendo fluido real

Al igual que antes partimos con la aproximación isoentálpica. Con referencia al esquema en la Figura P3.1, tenemos :

$$\Delta \tilde{H} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = 0 \Rightarrow \tilde{H}_2 = \tilde{H}_1$$

de tablas de vapor se pueden obtener los siguientes valores

| variable | [1]    | [2]    |
|----------|--------|--------|
| T        | 700    |        |
| P        | 900    | 500    |
| H        | 1332.7 | 1332.7 |
| v        | 0.6858 |        |

Por balance de energía tenemos fija la condición entálpica de la descarga. También conocemos la presión. De tablas de vapor (página 21) se deduce que la temperatura de descarga debe encontrarse entre 650 y 700 °F, pero es necesario interpolar.

Una ecuación de línea recta en la variable dependiente y está dada por

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

los valores que se observan en la tabla a 500 psia son

| variable | T = 650 | T = 700 |
|----------|---------|---------|
| H        | 1329.1  | 1357.7  |
| v        | 1.2327  | 1.3037  |

Eligiendo a la entalpía como variable independiente (pues es el dato que conocemos), tenemos las siguientes ecuaciones de interpolación en el rango :

$$T = -1673.601 + 1.748\tilde{H}$$

$$\tilde{v} = -2.067 + 0.002\tilde{H}$$

de modo que para la condición  $H_2 = 1332.7$  tenemos que  $T_2 = 656.29$  y  $v_2 = 1.2416$ . La solución entonces es

| variable <sup>6</sup> | [1]    | [2]    |
|-----------------------|--------|--------|
| T                     | 700    | 656.29 |
| P                     | 900    | 500    |
| H                     | 1332.7 | 1332.7 |
| v                     | 0.6858 | 1.2416 |

claramente, el volumen intensivo de la corriente aumenta después de la expansión, lo que establece la posibilidad de que la energía cinética sea relevante en el problema. Sin embargo, un antecedente adicional es que la temperatura cambió notoriamente entre la succión y la descarga.

Veamos qué sucede ahora si incorporamos el cómputo de energía cinética intensiva al mismo problema. Se satisface, al igual que en el caso anterior, la ecuación general

$$\Delta\tilde{H} + \frac{u_1^2}{2g_c} \left( \left[ \frac{u_2}{u_1} \right]^2 - 1 \right) = 0$$

y, como en el caso anterior, tenemos la siguiente expresión para la velocidad

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1}$$

lo que establece que los volúmenes pueden ser tomados directamente de la tabla de vapor. El cómputo de la velocidad en el punto 1 sigue de la ecuación de continuidad

---

<sup>6</sup> De aquí en adelante los números en azul representan deducción desde el balance de energía, y los rojos valores interpolados de tablas de vapor.

$$u_1 = \frac{\dot{m}_1 \tilde{v}_1}{S_1} = \frac{1000 \frac{lb_m}{h} \times \frac{1h}{3600s} \times 0.6858 \frac{pie^3}{lb_m}}{\frac{\pi}{4} \left( 2'' \times \frac{1pie}{12''} \right)^2} = 8.73 \frac{pie}{s} \leq u_{\max} \left( 70 \frac{pie}{s} \right)$$

la consistencia dimensional de la energía cinética se obtiene analizando la dimensión del término

$$\hat{E}_{k,1} = \frac{u_1^2}{2g_c} = \frac{(8.73 pie/s)^2}{2 \times 32.174 \frac{lb_m \times pie}{lb_f \times s^2}} = 1.1843 \frac{lb_f \times pie}{lb_m} \times \frac{1 Btu}{778 lb_f \times pie} = 1.5223 \times 10^{-3} \frac{Btu}{lb_m}$$

con estas consideraciones, tenemos

$$\Delta \tilde{H} + \frac{u_1^2}{2g_c} \left( \left[ \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} \right]^2 - 1 \right) = \tilde{H}_2 - 1332.7 + 1.5223 \times 10^{-3} \left( \left[ \frac{\tilde{v}_2}{0.6858} \right]^2 - 1 \right) = 0$$

como primera aproximación utilizamos las correlaciones de rango

$$T = -1673.601 + 1.748 \tilde{H}$$

$$\tilde{v} = -2.067 + 0.002 \tilde{H}$$

lo que permite resolver la función objetivo anterior en entalpía por una técnica cuasi-newton

| H <sub>2</sub> | T <sub>2</sub> | v <sub>2</sub> | FO      |
|----------------|----------------|----------------|---------|
| 1332.7         | 656.294        | 1.242          | 0.00347 |
| 1332.8         | 656.469        | 1.242          | 0.10347 |
| 1332.7         | 656.288        | 1.242          | 0.00000 |
| 1332.7         | 656.288        | 1.242          | 0.00000 |

concluimos, por el resultado, que la entalpía solución está en el rango de la interpolación lineal y, nuevamente, podemos apreciar que la aproximación entálpica es excelente.

*Resumen de resultados para la temperatura de descarga (T<sub>1</sub> = 700°F)*

| Método         | aproximación<br>isoentálpica | corrección<br>cinética |
|----------------|------------------------------|------------------------|
| gas ideal      | 700°F                        | 699.991 °F             |
| tabla de vapor | 656.29°F                     | 656.288 °F             |

es claro que la aproximación isoentálpica prácticamente no induce error en el cómputo de la temperatura de descarga de una válvula, toda vez que ocurra que la velocidad lineal esté en el rango recomendado. El cálculo es más directo y por debajo del rango de error de la instrumentación industrial.

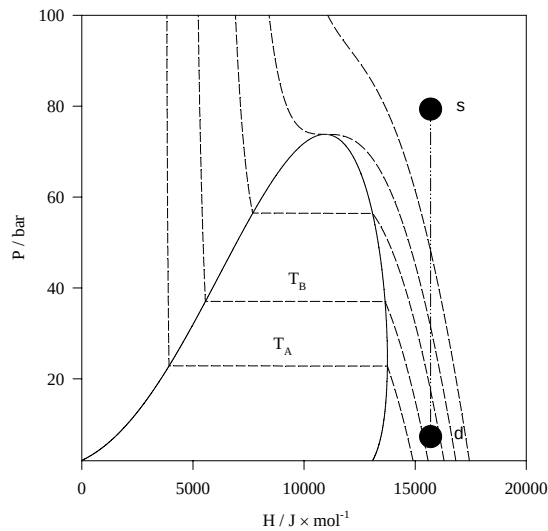


Figura P3.2 : diagrama P-H

Por otro lado, en un fluido real se aprecia cambio en la temperatura. Este cambio es consecuencia de la no idealidad de la fase y del hecho que la entalpía sea una función sensitiva de la presión en el rango de altas presiones. La Figura P3.2, el diagrama P-H, muestra la expansión isoentálpica de un fluido real desde los puntos s a d. Debido a la curvatura observada en las isothermas de alta presión, es claro que un proceso de expansión viaja por una secuencia de isothermas de distinto nivel térmico. La condición más frecuente en un fluido supercrítico es la tendencia al enfriamiento, pero también puede ser posible observar elevación de temperatura si el punto s comienza en una región de alta temperatura.

**Problema 4.** Una corriente de vapor húmedo fluye en una cañería aislada de 1" de diámetro con una presión de 800 psia y una calidad del 95%. Si el vapor se expande adiabáticamente hasta 14.7 psia, a través de una válvula horizontal en la línea, qué diámetro debe tener la cañería de salida para que no haya cambio en la velocidad de la corriente.

La calidad de un vapor es equivalente a su fracción vaporizada. En este caso estamos considerando la expansión de un fluido bifásico, pues  $\psi^v = 0.95$

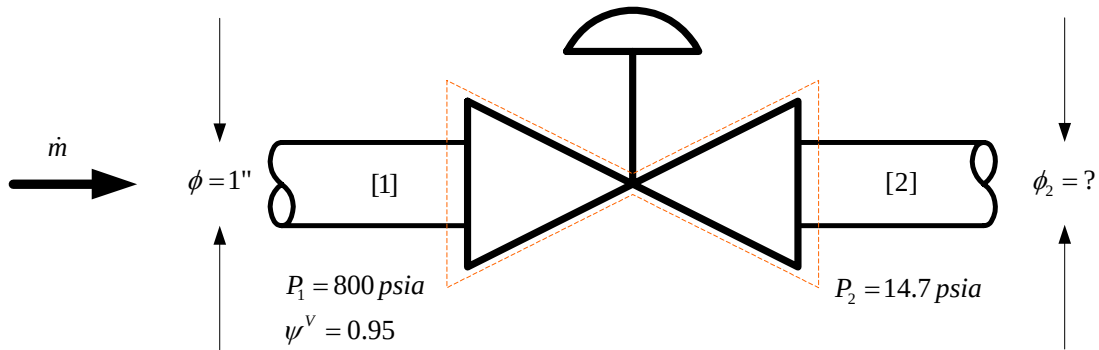


Figura P4.1. Esquema del problema 4

En este problema se ajusta también el diámetro de descarga  $\phi_2$ , de modo de evitar cambio de velocidad en la línea de descarga. Siendo la válvula horizontal, el balance de energía de una válvula estacionaria conduce directamente a la relación isoentálpica donde

$$\Delta \tilde{H} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = 0$$

De tablas de vapor, para un estado saturado de 800 psia (página 21), se lee :



$$T = 518.21 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

con

| variable | $l^{\text{sat}}$ | $v^{\text{sat}}$ |
|----------|------------------|------------------|
| H        | 509.81           | 1199.4           |
| v        | 0.02087          | 0.5690           |

entonces para el estado bifásico, tenemos

$$\begin{aligned}\tilde{H}_1 &= \psi^v \tilde{H}^v + (1 - \psi^v) \tilde{H}^l = 1164.9 \\ \tilde{v}_1 &= \psi^v \tilde{v}^v + (1 - \psi^v) \tilde{v}^l = 0.5416\end{aligned}$$

así, tenemos la siguiente tabla para esta válvula

| variable | [1] - mlv | [2] - vsc |
|----------|-----------|-----------|
| T        | 509.81    | 241.92    |
| P        | 800       | 14.7      |
| H        | 1164.9    | 1164.9    |
| v        | 0.5416    | 28.070    |

Como podemos apreciar, la expansión de un fluido bifásico en mezcla líquido-vapor (mlv) genera un enfriamiento considerable. Este principio tiene uso en refrigeración, según veremos más adelante. El cómputo de diámetro se sigue directamente de la ecuación de continuidad pues, en este caso tenemos

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_1 \Rightarrow \rho_2 u_2 S_2 = \rho_1 u_1 S_1 \Rightarrow \frac{S_2}{S_1} \frac{u_2}{u_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1}$$

como la velocidad de succión y descarga son las mismas y, además, la sección circular de una cañería es proporcional al diámetro al cuadrado, tenemos :

$$\frac{S_2}{S_1} \frac{u_2}{u_1} = \frac{D_2^2}{D_1^2} = \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} = \frac{28.070}{0.5416} \Rightarrow D_2 = 7.2 D_1 = 7.2''$$

**Problema 5.** Se comprime vapor de agua mediante un compresor centrífugo. El estado de la corriente en la succión del compresor es 100°C y 1 atm y la corriente de descarga se encuentra a 400°F y 5 atm. Durante el proceso de compresión se transfiere calor al ambiente a la velocidad de 2000 Btu/hr. La velocidad de flujo del vapor es 300 lbm/hr. Calcule la potencia requerida por la máquina.

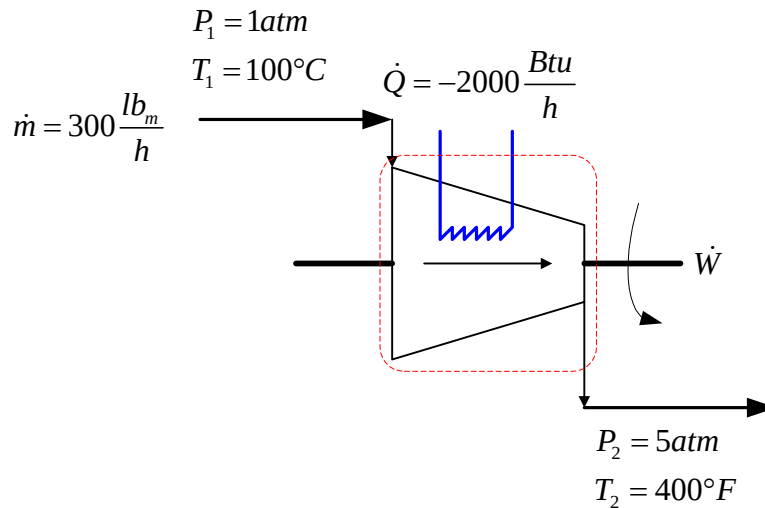


Figura P5.1. Esquema del problema 5

En este caso, el sistema de compresión considera explícitamente enfriamiento en el cuerpo de compresión, y esta situación debe ser considerada en el balance de energía. Previamente notamos que la máquina es estacionaria y podemos suponer que el diámetro de las cañerías de conexión generan los límites recomendados de velocidad. Siendo este el caso podemos despreciar los cambios de energía mecánica de las corrientes

$$BM : \frac{dm}{dt} + \Delta \dot{m} = 0 \Rightarrow \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} = 300 \frac{lb_m}{h}$$

$$BE : \frac{dE}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W} \Rightarrow \Delta \tilde{H} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}}{\dot{m}}$$

es así como el cómputo de trabajo mecánico queda

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H} - \frac{\dot{Q}}{\dot{m}}$$

La información requerida para el cambio de entalpía se obtiene de la tabla de vapor

| variable | [1] - vsat | [2] - vsc |
|----------|------------|-----------|
| T        | 212        | 400       |
| P        | 14.696     | 73.48     |
| H        | 1150.5     | 1231.5    |

de modo que

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = (1231.5 - 1150.5) - \frac{-2000}{300} = 87.67 \frac{Btu}{lb_m}$$

Notamos que la evaluación energética de un compresor es bastante sencilla, sólo se requiere instrumentación en línea para medir la temperatura y la presión de la succión y la descarga.

**Problema 6.** Un estanque rígido de  $100 \text{ pie}^3$  contiene agua saturada a 500 psia (título : 10%). Parte del líquido es extraído lentamente del estanque hasta que la masa total dentro del estanque es la mitad de la masa inicial. Durante este proceso la temperatura del contenido del estanque se mantiene constante por transferencia de calor. Determine calor transferido.

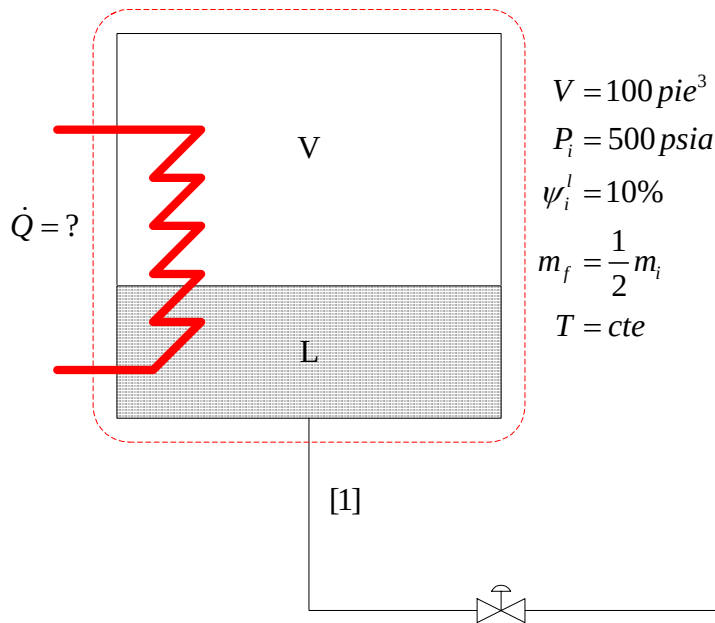


Figura P6.1. Esquema del problema 6

El título es equivalente a la fracción licuada de un sistema. En este sistema consideramos un vaciado isotérmico de un estanque, en el que inicialmente existe un estado bifásico. La descarga se produce por el fondo del sistema, lo que establece la descarga de la fase líquida mientras exista. Puesto que el vaciado *es isotérmico* es claro que la presión se mantiene mientras el estado bifásico permanezca. El grupo de datos que tenemos a mano ya es suficiente para caracterizar los estados final e inicial del proceso.

Estado inicial se tiene un estado saturado a 500 psia, de tabla de vapor se lee,  $T^{\text{sat}} = 467.01 \text{ } ^\circ\text{F}$  y

| variable | $l^{\text{sat}}$ | $v^{\text{sat}}$ |
|----------|------------------|------------------|
| H        | 449.52           | 1204.7           |
| v        | 0.01975          | 0.92762          |

de esta forma con  $\psi^l = 0.1$  :

$$\tilde{H}_i = 1129.2$$

$$\tilde{v}_i = 0.83683$$

con el volumen intensivo del sistema bifásico podemos determinar la masa contenida en el estanque

$$m_i = \frac{V}{\tilde{v}_i} = \frac{100}{0.83683} = 119.5 \text{ lb}_m$$

notamos que podemos calcular la masa del líquido y del vapor. Posteriormente, de esa información podemos determinar el volumen total de cada fase

$$V^l = \psi_i^l m_i \tilde{v}_i^l = 0.236 \text{ pie}^3$$

$$V^v = (1 - \psi_i^l) m_i \tilde{v}_i^v = 99.764 \text{ pie}^3$$

es interesante notar de estas proporciones volumétricas que sólo el 0.23% del estanque está ocupado por fase líquida. Esta información no es aparente en la fracción licuada del sistema que es del 10%. Por esta razón es *importante* no confundir fracciones volumétricas con fracciones másicas. Generalmente, en un estanque de sección fija es más fácil inferir información volumétrica cuando se cuenta con un medidor de nivel.

Estado final : el proceso completo ocurre en condición isotérmica, de modo que se descarga la mitad de la masa. Por otro lado, el volumen del sistema está fijo, de modo que

$$\tilde{v}_f = \frac{V}{1/2 m_i} = \frac{100}{1/2 \times 119.5} = 1.6736 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbm}}$$

es así que, para el estado final, conocemos dos variables

| variable | $f$    |
|----------|--------|
| T        | 467.01 |
| v        | 1.6736 |

el volumen es mayor que el del vapor saturado a la misma temperatura, de modo que podemos concluir que, durante el vaciado, el sistema se secó. En efecto, pág 19, se deduce que el estado se encuentra entre 300 y 310 psia. Aquí es necesario hacer una interpolación doble :

| variable | $f$ - vsc |
|----------|-----------|
| T        | 467.01    |
| P        | 301.26    |
| H        | 1236.7    |
| v        | 1.6736    |

Siguiendo el esquema en la Figura P6.1, podemos concluir que la línea de descarga corresponde a un líquido saturado, mientras el estado bifásico exista, para luego descargar vapor. El esquema gráfico del proceso de descarga puede observarse en la Figura P6.2. Mientras el estanque permanezca bifásico, la presión del sistema es constante porque la temperatura también lo es. La corriente de descarga 1 contiene líquido saturado con entalpía característica del punto 1 hasta que el sistema vaporiza completamente en el punto [q]. Es entonces que el régimen de descarga cambia, y la línea de alivio contiene vapor saturado.

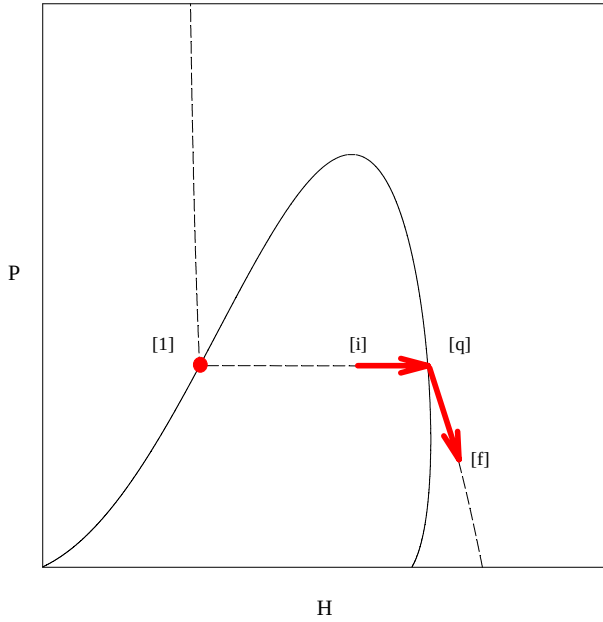


Figura P6.2. esquema gráfico de la entalpía intensiva dentro del estanque, durante la descarga.

Del mismo esquema se deduce que la entalpía de la corriente de descarga es constante en la primera etapa de vaciado, mientras el sistema contenga líquido. Luego es una función de la presión cuando descarga vapor seco.

El balance general de la descarga es :

$$BM : \frac{dm}{dt} + \Delta \dot{m} = 0 \Rightarrow \frac{dm}{dt} = -\dot{m}_1$$

$$BE : \frac{dE}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{\mathbf{E}}_k + \hat{\mathbf{E}}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

del balance de energía, podemos despreciar el efecto de la energía mecánica tanto en el sistema como en las corrientes para obtener, junto al balance de materia :

$$\frac{dU}{dt} + \dot{m}_1 \tilde{H}_1 = \frac{dU}{dt} - \tilde{H}_1 \frac{dm}{dt} = \frac{\delta Q}{dt}$$

o bien, amplificando por el diferencial  $dt$

$$dU - \tilde{H}_1 dm = \delta Q$$

que admite integración inmediata a

$$m_f \tilde{U}_f - m_i \tilde{U}_i - \int_{m_i}^{m_f} \tilde{H}_1 dm = Q$$

recordando la definición de entalpía tenemos

$$m_f (\tilde{H}_f - P_f \tilde{v}_f) - m_i (\tilde{H}_i - P_i \tilde{v}_i) - \int_{m_i}^{m_f} \tilde{H}_1 dm = Q$$

como el volumen total del sistema es constante, tenemos finalmente que

$$m_f \tilde{H}_f - m_i \tilde{H}_i - V_t \Delta P - \int_{m_i}^{m_f} \tilde{H}_1 dm = Q$$

Ahora bien, según las condiciones del problema la entalpía de la corriente de descarga  $\tilde{H}_1$  permanece constante mientras el sistema se encuentre bifásico en el punto [q]. Luego, varía con la evolución del sistema desde el punto [q] hasta el estado final. En estos términos podemos escribir

$$m_f \tilde{H}_f - m_i \tilde{H}_i - V_t \Delta P - \tilde{H}_1^l (m_q - m_i) - \int_{m_q}^{m_f} \tilde{H}_1 dm = Q$$

Es importante entonces describir el punto [q], que corresponde a un vapor saturado a 500 psia, para el que  $\tilde{v}_q = 0.92762$ . De acá se infiere que la masa que el estanque contiene en el punto [q] es

$$m_q = \frac{100}{0.92762} = 107.80 \text{ lb}_m$$

ya podemos evaluar algunas partes del balance

| variable | [i] - mlv | [q] - vsat | [f] - vsc |
|----------|-----------|------------|-----------|
| T        | 467.01    | 467.01     | 467.01    |
| P        | 500       | 500        | 301.26    |
| H        | 1129.2    | 1204.7     | 1236.7    |
| v        | 0.83683   | 0.92762    | 1.6736    |
| m        | 119.5     | 107.8      | 59.75     |

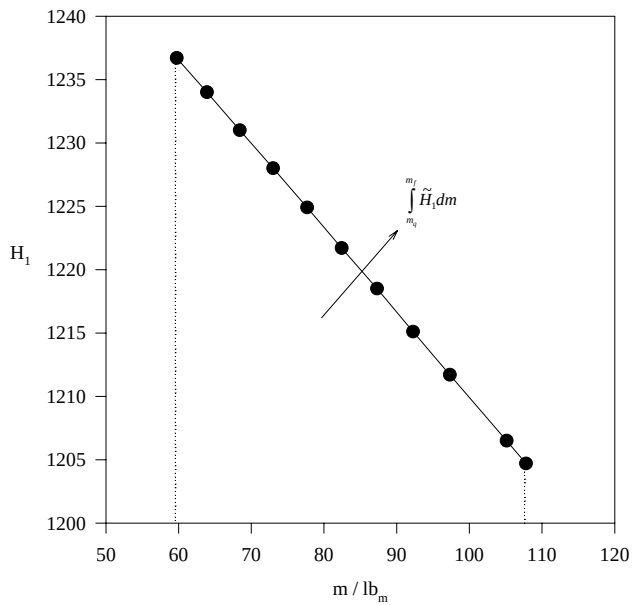
$$Q = 59.75 \times 1236.7 - 119.5 \times 1129.2 - 100 \times (301.26 - 500) \times 0.1852 - 449.52 \times (107.8 - 119.5) - \int_{m_q}^{m_f} \tilde{H}_1 dm$$

$$Q = - \int_{m_q}^{m_f} \tilde{H}_1 dm - 52106.5$$

ahora, para finalizar el cómputo de calor, es necesario realizar la integral desde el estado [q] al estado [f] en la Figura P6.2. En ese tramo de evolución, la entalpía cambia con la presión. Esta última representa también el contenido másico en el sistema.

Para esta evolución isotérmica consideramos los siguientes datos, tomados de la Tabla de vapor

| P      | $\tilde{v}$ | $\tilde{H}_1$ | $m = 100 / \tilde{v}$ |
|--------|-------------|---------------|-----------------------|
| 500.00 | 0.9276      | 1204.7        | 107.803               |
| 480.00 | 0.9511      | 1206.5        | 105.138               |
| 460.00 | 1.0275      | 1211.7        | 97.324                |
| 440.00 | 1.0839      | 1215.1        | 92.259                |
| 420.00 | 1.1454      | 1218.5        | 87.306                |
| 400.00 | 1.2129      | 1221.7        | 82.447                |
| 380.00 | 1.2873      | 1224.9        | 77.682                |
| 360.00 | 1.3697      | 1228.0        | 73.009                |
| 340.00 | 1.4616      | 1231.0        | 68.418                |
| 320.00 | 1.5647      | 1234.0        | 63.910                |
| 301.26 | 1.6737      | 1236.7        | 59.749                |



La gráfica de los datos requeridos para realizar la integración se encuentra en la Figura P6.3. Se concluye que, en este caso, la entalpía cambia linealmente con la masa, de manera que un ajuste de línea recta es suficiente para evaluar el área. Realizando la integración se concluye que

$$\int_{m_q}^{m_f} \tilde{H}_1 dm = -58659.6$$

Es así que, finalmente,

$$Q = 58659.6 - 52106.5 = 6553.1 \text{ Btu}$$

Figura P6.3. esquema gráfico de la entalpía intensiva dentro del estanque, durante la descarga.

**Problema 7.** Un cilindro aislado de 30 pie<sup>3</sup> de volumen se conecta a una línea de vapor de agua a 75 psia y 700°F, hasta obtener una presión de 75 psia. Si el cilindro inicialmente está vacío, encuentre la cantidad de vapor que entró y la temperatura dentro del cilindro después del proceso de llenado.

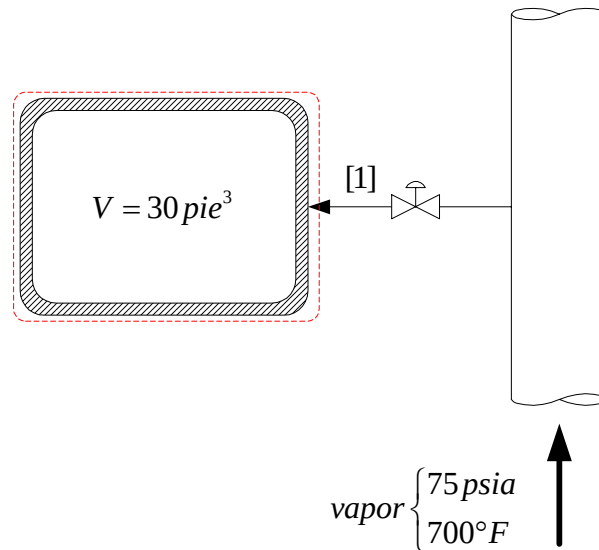


Figura P7.1. Esquema del problema 7

Demostramos en un ejemplo previo que el llenado de un estanque con una corriente de propiedades fijas (como este caso) genera aumento de temperatura. El caso que tenemos aquí es apto para ser resuelto con propiedades de fluido real. Consideremos el sistema indicado en la Figura P7.1.

- observamos que el sistema es dinámico pues la masa aumenta con el tiempo
- la energía mecánica de la corriente y el sistema puede ser despreciada porque la línea de llenado es horizontal, el diámetro ha de generar una velocidad en el rango recomendado y el sistema tiene un centro de masa fijo.
- el sistema está aislado y es de volumen fijo, lo que permite cancelar los términos de calor y trabajo del balance de energía.

$$BM : \frac{dm}{dt} + \Delta \dot{m} = 0 \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \dot{m}_1$$

$$BE : \frac{d(U + \hat{E}_k + \hat{E}_p)}{dt} + \Delta \dot{m}(\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

Es así que el balance de energía, combinado con el de materia, queda

$$\frac{dU}{dt} - \dot{m}_1 \tilde{H}_1 = \frac{dU}{dt} - \tilde{H}_1 \frac{dm}{dt} = 0$$

o bien, pasando al plano de fase

$$dU - \tilde{H}_1 dm = 0$$

La entalpía de la corriente de entrada es análoga a la entalpía de la línea de vapor, pues la válvula no produce cambio entálpico. El sistema se pudo haber elegido incluyendo o no la válvula. En este momento, el balance de energía admite integración inmediata a

$$m_f \tilde{U}_f - m_i \tilde{U}_i - \tilde{H}_1 (m_f - m_i) = 0$$

o bien, recordando la definición de entalpía

$$m_f (\tilde{H}_f - P_f \tilde{v}_f) - m_i (\tilde{H}_i - P_i \tilde{v}_i) - \tilde{H}_1 (m_f - m_i) = 0$$

reordenando términos, y observando que el sistema tiene volumen constante, la ecuación queda

$$m_f (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - m_i (\tilde{H}_i - \tilde{H}_1) = V_t \Delta P$$

donde  $V_t$  corresponde al volumen total del estanque. Por otro lado, el sistema no tiene masa al inicio del proceso, por tanto

$$m_f (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) = V_t P_f \Rightarrow \tilde{H}_f - \tilde{H}_1 - P_f \tilde{v}_f = 0$$

Supongamos, en primera instancia, que el fluido es *gas ideal*. En tal caso el balance queda

$$\langle C_p \rangle_{mH} (T_f - T_1) - RT_f = 0$$



bien

$$T_f = \left[ \frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{\langle C_p \rangle_{mH} - R} \right] T_1$$

de esta ecuación se deduce que la temperatura final necesariamente aumenta por el efecto del llenado. También es posible observar que el resultado *no depende* de la masa que llene al estanque ni de la presión final alcanzada en él. Este último resultado es un tanto singular para lo que normalmente podría esperarse. La media entálpica del agua entre temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  está dada por la relación

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} = A + BT_m + \frac{C}{3}(4T_m^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2}$$

con los siguientes parámetros

| A     | B                      | C | D                   |
|-------|------------------------|---|---------------------|
| 3.470 | $1.450 \times 10^{-3}$ | 0 | $0.121 \times 10^5$ |

el resultado de temperatura final puede expresarse como

$$T_f = \left[ \frac{\langle C_p \rangle_{mH} / R}{\langle C_p \rangle_{mH} / R - 1} \right] T_1$$

Cabe indicar que la media entálpica es una función que depende débilmente de la temperatura, lo que hace que la ecuación anterior sea una buena candidata a un método de sustitución sucesiva. Como valor inicial podemos considerar  $T_f = T_1 = 700^\circ \text{F} = 644.26 \text{ K}$

| it | $T_f$  | $T_m$  | $\langle C_p \rangle_{mH} / R$ |
|----|--------|--------|--------------------------------|
| 0  | 644.26 | 644.26 | 4.4333                         |
| 1  | 831.91 | 738.09 | 4.6988                         |
| 2  | 818.44 | 731.35 | 4.6797                         |
| 3  | 819.35 | 731.80 | 4.6810                         |
| 4  | 819.29 | 731.77 | 4.6809                         |
| 5  | 819.29 | 731.78 | 4.6809                         |
| 6  | 819.29 | 731.78 | 4.6809                         |

Se concluye que la temperatura del llenado es  $T_f = 819.29 \text{ K} = 1015^\circ \text{F}$  cuando el fluido tiene comportamiento de gas ideal. Este resultado vale para cualquier presión de carga de modo que  $P \leq 75 \text{ psia}$ . También podemos estimar la masa que entra al sistema aplicando la ecuación de estado de gas ideal ( $R = 10.73 \text{ psia} \times \text{pie}^3 \times \text{lbmol}^{-1} \times \text{R}$ )

$$n = \frac{P_f V_t}{RT_f} = \frac{75 \times 30}{10.73 \times (1015 + 459.67)} = 0.1422 \text{ lb}_{mol} = 2.559 \text{ lb}_m$$

Consideremos ahora la solución del mismo problema, pero utilizando tablas de vapor. En el balance de energía obtuvimos el resultado

$$FO = \tilde{H}_f - \tilde{H}_1 - P_f \tilde{v}_f = 0$$

$\tilde{H}_1$  corresponde a la entalpía de la corriente de llenado (75 psia, 700 °F), que puede ser leída de tablas de vapor (1380.7 Btu/lb<sub>m</sub>).  $P_f$  es la presión final del estanque que, en este problema, vale 75 psia. Sustituyendo estos valores y conservando la consistencia dimensional, tenemos

$$FO = \tilde{H}_f - 1380.7 - 0.1852 \times 75 \times \tilde{v}_f$$

esta función objetivo debe anularse. Necesitamos dos datos intensivos para ingresar a un estado de la Tabla de Vapor, y sólo se conoce la presión final. Sin embargo, podemos darnos tentativamente valores de  $T_f$  y la solución proviene de aquella que satisfaga la función objetivo, es decir, este es *un problema iterativo en Tablas de Vapor*. A modo de ejemplo, podemos considerar un valor inicial equivalente a la temperatura de llenado (700°F) y estudiar la tendencia de la función objetivo en la vecindad de ese vapor. A 75 psia, en estado de sobrecalentamiento, se lee

| $j$ | $T_f$ | $H_f$  | $v_f$ | $m_f = V_t/v_f$ | $FO$     |
|-----|-------|--------|-------|-----------------|----------|
| 1   | 600   | 1331.3 | 8.320 | 3.606           | -164.965 |
| 2   | 700   | 1380.7 | 9.135 | 3.284           | -126.885 |
| 3   | 800   | 1430.7 | 9.945 | 3.017           | -88.136  |

Esta tabla indica que la temperatura debe aumentar, pero aún no hemos logrado anular la función objetivo. Podemos aplicar un método cuasi-newton basado en los dos últimos valores, que dan la dirección correcta de la temperatura :

$$FO'_{T_3} = \frac{FO_3 - FO_2}{T_3 - T_2} = \frac{-126.885 - (-88.136)}{(700 - 800)} = 0.3875$$

$$T_4 = T_3 - \frac{FO(T_3)}{FO'} = 800 - \frac{(-88.136)}{0.3875} = 1027.44$$

La tabla de vapor no provee valores continuos de propiedades. Sin embargo, el primer estimado del método cuasi-newton aconseja estudiar la vecindad de 1027 °F. La idea es reducir en lo posible el trabajo de interpolación en tablas de vapor, y encontramos valores exactos de propiedades para 1000 y 1100 °F. En lugar de interpolar, podríamos analizar el signo de FO entre estas temperaturas, de donde se obtiene

| $j$ | $T_f$ | $H_f$  | $v_f$  | $m_f = V_t/v_f$ | $FO$   |
|-----|-------|--------|--------|-----------------|--------|
| 4   | 1000  | 1532.7 | 11.553 | 2.597           | -8.471 |
| 5   | 1100  | 1585.0 | 12.355 | 2.428           | 32.689 |

Como la función objetivo cambia el signo, es claro que tiene que haber una raíz de la función objetivo en el intervalo. Ahora sí que se justifica obtener rectas de interpolación para entalpía y volumen final en temperatura

$$\tilde{H}_f = 0.5230T_f + 1009.7$$

$$\tilde{v}_f = 0.0802T_f + 3.5330$$

Ambas ecuaciones de interpolación pueden ser reemplazadas en la función objetivo para resolver en temperatura final (una ecuación lineal !), cuya solución es

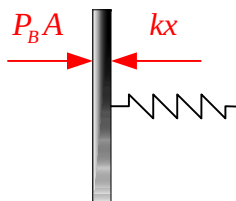
| $T_f$  | $H_f$  | $v_f$  | $m_f = V_t/v_f$ |
|--------|--------|--------|-----------------|
| 1020.6 | 1543.5 | 11.718 | 2.560           |

Notamos que el gas ideal da un estimado razonable de los valores de esta solución de fluido real.

**Problema 8.** Se tiene un cilindro conectado por medio de una válvula a una línea de gas de alta presión  $P_A$ , que inicialmente, está vacío. Dentro del cilindro existe un pistón ligado a un resorte marca **ACME** que cumple la ley de Hooke. Se abre cuidadosamente la válvula, de modo que el gas fluya al interior del cilindro hasta alcanzar una presión  $P_B$  ( $P_B < P_A$ ). Este malicioso experimento ocurre en condiciones adiabáticas.

- Suponiendo que el gas es ideal,  $C_p$  y  $C_v$  son constantes, calcule la temperatura en el interior del cilindro.
- Rehacer el problema, considerando que la línea de alta presión contiene vapor de agua sobrecalentado a 600 psia y 800 °F y que la constante de restauración del resorte es 30000 lb<sub>f</sub>/pie. Dentro del cilindro se alcanza una presión de 200 psia. El área seccional es constante y vale 0.8 pie.

Este problema es similar al problema 7. La diferencia radica en que el sistema incorpora un resorte acoplado a un pistón en el estanque, lo que le da a la cámara la característica de volumen variable. En primer lugar consideramos un balance de fuerzas sobre el pistón



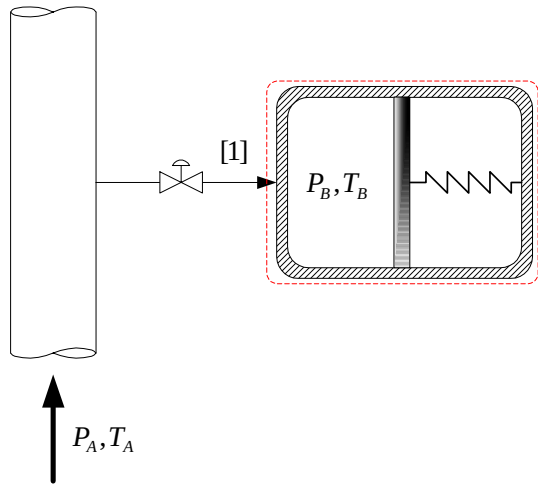
La abertura cuidadosa de la válvula permite lograr un llenado suave en el que el sistema no acelera. Es así que

$$P_B A = kx$$

donde  $x$  es la coordenada de estiramiento del resorte. Amplificando esta última ecuación por  $x$ , obtenemos (como es usual)

$$PV = kx^2 \Rightarrow \frac{1}{2}PV = E_p$$

donde  $V$  es el volumen del estanque ocupado por el fluido que ingresa.



Hecha esta consideración, ya podemos ejecutar la aplicación de balances.

- la fotografía del sistema cambia con el tiempo, pues tenemos un proceso de llenado.
- el proceso es suave y el dispositivo horizontal, lo que permite despreciar la contribución de la energía mecánica, excepto la elástica dentro del sistema.
- como el sistema se ha tomado, no hay contribución de calor ni trabajo.

Con este grupo de observaciones, tenemos :

Figura P7.1. Esquema del problema 7

$$BM : \frac{dm}{dt} + \Delta \dot{m} = 0 \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \dot{m}_i$$

$$BE : \frac{d(U + \hat{E}_k + E_p)}{dt} + \Delta \dot{m}(\tilde{H} + \hat{\tilde{E}}_k + \hat{\tilde{E}}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

combinando los balances de materia y energía :

$$\frac{d(U + E_p)}{dt} - \tilde{H}_1 \frac{dm}{dt} = 0$$

amplificando por el diferencial  $dt$  y notando que la entalpía de la corriente de entrada es constante e igual a la de la línea de alimentación, tenemos la siguiente integración del balance

$$\Delta U + \Delta E_p - \tilde{H}_1(m_f - m_i) = 0$$

Inicialmente, el sistema se encuentra vacío, de modo que el balance queda

$$m_f \tilde{U}_f + \frac{1}{2} P_f V_f - m_f \tilde{H}_1 = m_f (\tilde{H}_f - P_f \tilde{v}_f) + \frac{1}{2} m_f P_f \tilde{v}_f - m_f \tilde{H}_1 = 0$$

agrupando términos y simplificando, obtenemos :

$$\tilde{H}_f - \tilde{H}_1 - \frac{1}{2} P_f \tilde{v}_f = 0$$

- Consideramos, en primer lugar, una solución basada en *gas ideal*

$$\langle C_p \rangle_{mH} (T_f - T_1) - \frac{1}{2} R T_f = 0$$

de donde podemos despejar

$$T_f = \frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{\langle C_p \rangle_{mH} - 1/2 R} T_1$$

Concluimos, entonces, que la temperatura aumenta respecto de la de alimentación.

- Solución para un fluido real

Podemos plantear la siguiente función objetivo

$$FO = \tilde{H}_f - \tilde{H}_1 - \frac{1}{2} P_f \tilde{v}_f = 0$$

en ella se conocen la presión final y la entalpía de la corriente que ingresa al sistema (ver datos del problema), de modo que

$$FO = \tilde{H}_f - 1408.3 - \frac{1}{2} 200 \times \tilde{v}_f \times 0.1852 = \tilde{H}_f - 1408.3 - 18.52 \times \tilde{v}_f = 0$$

La función objetivo puede resolverse dando valores tentativos de la temperatura. A 200 psia se tienen la siguiente información de la tabla de vapor

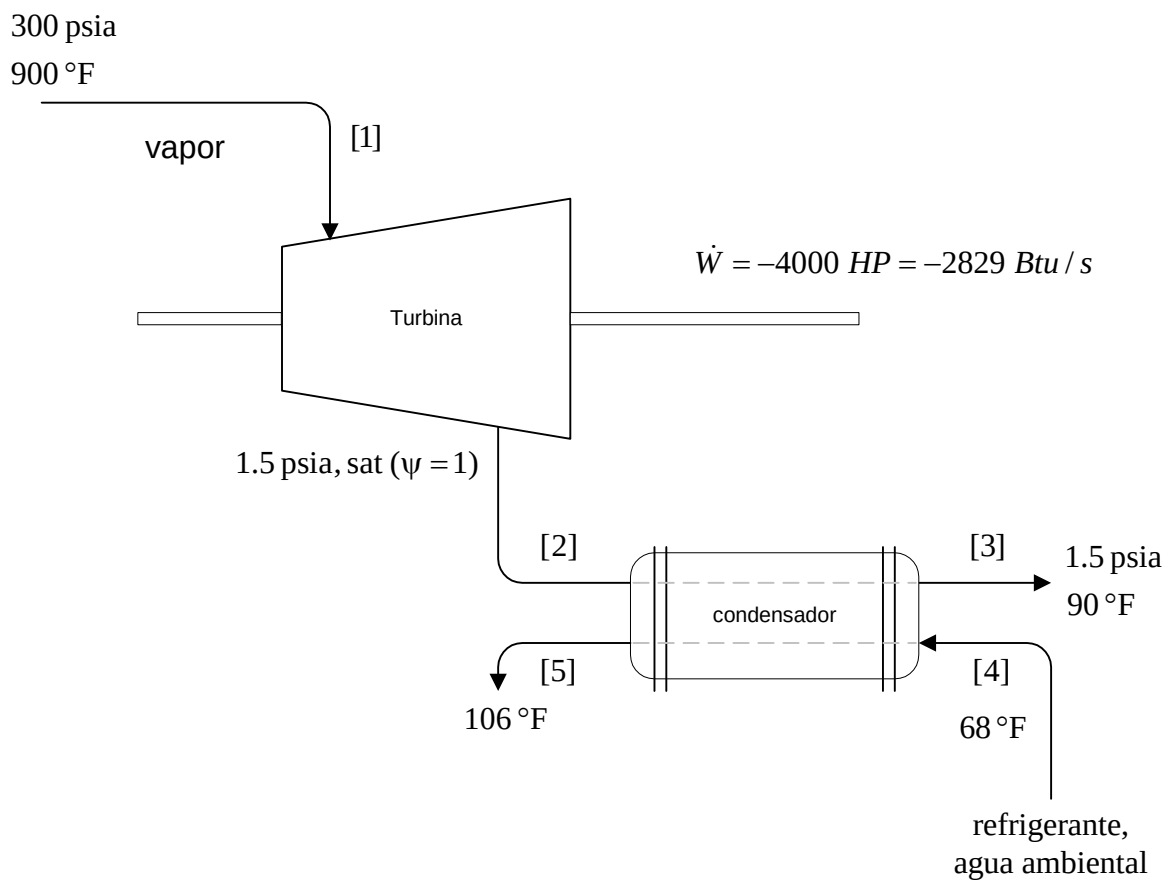
| $j$ | $T_f$ | $H_f$  | $v_f$  | $FO$    |
|-----|-------|--------|--------|---------|
| 1   | 800   | 1425.5 | 3.6915 | -51.167 |
| 2   | 900   | 1477.0 | 4.0008 | -5.395  |
| 3   | 1000  | 1529.1 | 4.3077 | 41.021  |

de aquí se interpola una temperatura final de 911.6 °F

**Problema 9.** Desde un ciclo de potencia, se requiere producir una potencia de 4000 HP utilizando una turbina, y posteriormente condensar el fluido de trabajo. Se verifican las condiciones del fluido de trabajo (vapor de agua) en una planta piloto: la caldera de energía entrega vapor @ 300 psia y 900 °F, la descarga de la turbina se encuentra saturada y a 1.5 psia, el condensado se encuentra @ 90 °F. Como medio refrigerante se dispone de agua @ 68 °F. Determine:

- La cantidad de vapor necesaria para generar la potencia del ciclo.

- El flujo de agua de refrigeración necesaria para condensar.



Balance a la turbina:

$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

ó

$$\Delta \dot{m} \tilde{H} = \dot{W} \Rightarrow \dot{m} \Delta \tilde{H} = \dot{W}$$

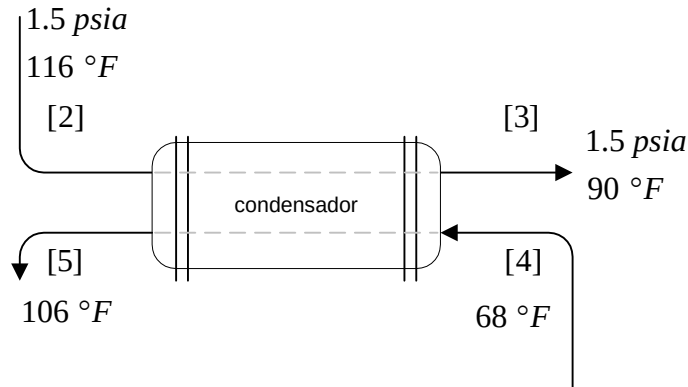
conocemos las propiedades de las corrientes:

| corr        | [1]    | [2]       |
|-------------|--------|-----------|
| T           | 900    | 116       |
| P           | 300    | 1.5 (sat) |
| $\tilde{H}$ | 1473.6 | 1111.9    |

del balance de energía se deduce:

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1} = \frac{-2829}{1111.9 - 1473.6} = 7.82 \text{ lb}_m / \text{s}$$

Consideremos un balance de energía en el intercambiador de calor:



| corr        | [2]    | [3]    | [4]    | [5]    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| T           | 116    | 90     | 68     | 106    |
| P           | 1.5    | 1.5    | 14.696 | 14.696 |
| $\tilde{H}$ | 1111.9 | 58.018 | 36.054 | 73.99  |

Balance al intercambiador:

$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

ó

$$\Delta \dot{m} \tilde{H} = 0 \Rightarrow \dot{m}_3 \tilde{H}_3 + \dot{m}_5 \tilde{H}_5 - \dot{m}_2 \tilde{H}_2 - \dot{m}_4 \tilde{H}_4$$

del balance de materia se deduce:  $\dot{m}_2 = \dot{m}_3 = 7.82 \text{ lb}_m/\text{s}$  ;  $\dot{m}_5 = \dot{m}_4$  ,

$$\dot{m}_4 = \frac{\dot{m}_3 (\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3)}{\tilde{H}_5 - \tilde{H}_4} = 7.82 \frac{1111.9 - 58.018}{73.99 - 36.054} = 217.24 \text{ lb}_m/\text{s}$$

### Balance de energía en sistemas abiertos Problemas suplementarios (planteamientos y soluciones)

**Problema 1.** Un estanque no aislado, con un volumen de 25 lt., contiene Freón-12 en equilibrio líquido vapor @ 25°C. Se sabe que inicialmente el 10% del volumen está ocupado por líquido de Freón. El estanque se conecta al ambiente con una válvula permitiendo el vaciado, hasta contener solamente vapor saturado @ 25°C. La corriente de descarga se encuentra a 100 kPa y -20°C, con una velocidad de flujo de 180 m/s (una velocidad considerable!). Determine:

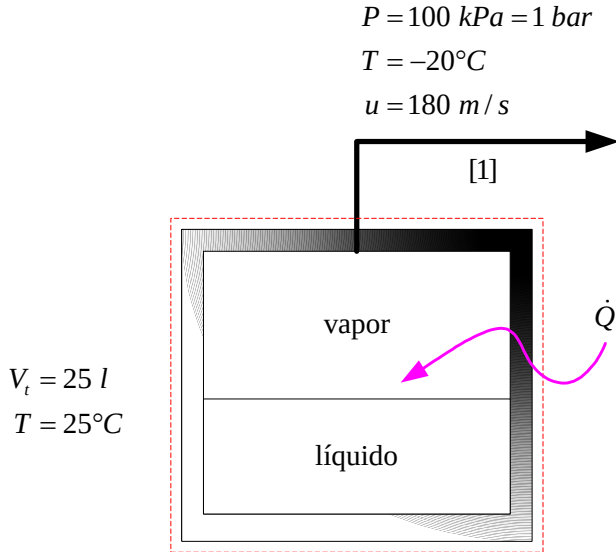
- la masa que abandona el sistema.
- el calor transferido al estanque.

#### Datos

|           |             |       |           |
|-----------|-------------|-------|-----------|
| $T_c$ (K) | $P_c$ (bar) | $Z_c$ | $T_n$ (K) |
| 385.0     | 41.2        | 0.280 | 243.40    |

$$\frac{C_p}{R} = 3.7982 + 2.1424 \times 10^{-2} T(K) - 1.813 \times 10^{-5} T(K)^2 + 5.2189 \times 10^{-9} T(K)^3$$

### Solución



Sabemos que todo sistema que procede a un vaciado, tiende a enfriarse. En este caso, mantener la temperatura constante durante el proceso debe requerir ingreso de calor; se sabe además, como dato, que el sistema no está aislado.

$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

ó

$$\frac{dU}{dt} + \dot{m}_1 (\tilde{H}_1 + \hat{E}_{k,1}) = \dot{Q}$$

el balance de materia establece que:

$$\frac{dm}{dt} = -\dot{m}_1$$

de la combinación de ambos balances, se obtiene:

$$\frac{dU}{dt} - \frac{dm}{dt} (\tilde{H}_1 + \hat{E}_{k,1}) = \frac{\delta Q}{dt}$$

o bien en el plano de fase:

$$dU - (\tilde{H}_1 + \hat{E}_{k,1}) dm = \delta Q$$

este balance puede integrarse en forma directa, porque la entalpía del vaciado y la energía cinética están definidas como propiedad de corriente de salida.

$$m_f \tilde{U}_f - m_i \tilde{U}_i - (\tilde{H}_1 + \hat{E}_{k,1}) (m_f - m_i) = Q$$

podemos trabajar el balance de manera de simplificarlo:

$$m_f (\tilde{H}_f - P_f \tilde{v}_f) - m_i (\tilde{H}_i - P_i \tilde{v}_i) - (\tilde{H}_1 + \hat{E}_{k,1}) (m_f - m_i) = Q$$

o notando que la presión y el volumen global del sistema permanecen constantes:

$$m_f (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - m_i (\tilde{H}_i - \tilde{H}_1) - \hat{E}_{k,1} (m_f - m_i) = Q$$



a continuación interpretamos algunos términos del balance, en función de la información que tenemos.

$$\tilde{H}_f - \tilde{H}_1 = \tilde{H}_{sat}^v - \tilde{H}_1 = \langle C_p \rangle_{mH} (T - T_1)$$

$$\begin{aligned}\tilde{H}_i - \tilde{H}_1 &= \psi_i^l \tilde{H}_{sat}^l + \psi_i^v \tilde{H}_{sat}^v - \tilde{H}_1 \\ &= \psi_i^l \tilde{H}_{sat}^l + (\psi_i^v - 1) \tilde{H}_{sat}^v + \tilde{H}_{sat}^v - \tilde{H}_1 \\ &= -\psi_i^l \Delta \tilde{H}^v + \langle C_p \rangle_{mH} (T - T_1)\end{aligned}$$

por otro lado:

$$\hat{E}_{k,1} = \frac{1}{2g_c} u_1^2 = \frac{1}{2g_c} 180^2 = 16200 \frac{J}{Kg} \times \frac{1 Kg}{1000 g} \times \frac{0.239 cal}{1 J} = 3.8718 \frac{cal}{g}$$

para una capacidad calorífica del tipo:

$$\begin{aligned}\frac{C_p}{R} &= A + BT + CT^2 + ET^3 \\ \frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} &= A + BT_m + \frac{C}{3} (4T_m^2 - T_1 T_2) + \frac{E}{2} T_m (4T_m^2 - T_1 T_2) \\ T_m &= \frac{T_1 + T_2}{2}\end{aligned}$$

notamos que el problema requiere del cálculo de la presión del sistema, y de la entalpía de vaporización a la temperatura del sistema:

- la entalpía de vaporización se puede obtener de la ecuación de Riedel:

$$\Delta \tilde{H}_n = 1.092 R T_n \frac{\ln P_c - 1.013}{0.930 - T_{rn}} = 1.092 \times 1.987 \times 243.40 \frac{\ln 41.2 - 1.013}{0.930 - 243.40/385} = 4798 \frac{cal}{gmol}$$

el calor de vaporización @ 298.15 K, se obtiene de la correlación de Watson:

$$\Delta \tilde{H}^v = \Delta \tilde{H}_n \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{rn}} \right)^{0.38} = 4798 \left( \frac{1 - 298.15/385}{1 - 243.4/385} \right)^{0.38} = 3985 \frac{cal}{gmol} \times \frac{1 gmol}{120.214 g} = 33.15 \frac{cal}{g}$$

- Presión de saturación

De la presión de saturación, tenemos un solo dato, el normal. De acuerdo a la ecuación de Clausius-Clapeyron, simplificada para una fase de vapor ideal, tenemos:

$$\frac{dP^{sat}}{dT^{sat}} = \frac{\Delta \tilde{H} P^{sat}}{RT^2}$$

sabemos, en principio, que esta ecuación puede ser simplificada si el calor de vaporización es constante. Nuestros datos muestran que el calor de vaporización no es constante en el rango de temperatura normal a la temperatura del sistema. Una buena aproximación puede ser:

$$\frac{d \ln P^{sat}}{dT^{sat}} = \frac{\Delta \tilde{H}_n \left( \frac{1-T_r}{1-T_m} \right)^{0.38}}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{P^{sat}}{P_n^{sat}} = \int_{243.40}^{298.15} \frac{4798 \left( \frac{1-T_r}{1-T_m} \right)^{0.38}}{1.987 \times T^2} dT$$

haciendo la integración correspondiente (numérica), se obtiene:

$$\ln \frac{P^{sat}}{1.01325} = 1.686 \Rightarrow P^{sat}(25^\circ C) = 5.47 \text{ bar}$$

la presión del sistema, muestra que los datos termodinámicos de la fase de vapor pueden ser calculados usando la aproximación del gas ideal.

Dado que tenemos un sistema bifásico, y un dato de volumen de volumen global del estanque, la masa final e inicial del sistema se obtendrá de un cálculo de volumen de las fases.

- líquido:

correlación de Rackett

$$\tilde{v}^l = \tilde{v}_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} = \frac{RT_c}{P_c} Z_c^{1+(1-T_r)^{0.2857}} = 94.68 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \times \frac{1 \text{ gmol}}{120.214 \text{ g}} = 0.7876 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

- vapor:

$$\tilde{v}^v = \frac{RT}{P} = \frac{83.14 \times 298.15}{5.47} = 4532 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \times \frac{1 \text{ gmol}}{120.214 \text{ g}} = 37.70 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

para un volumen de sistema de 25 lt = 25000 cm<sup>3</sup>, un 10 % del volumen es líquido, el resto es vapor:

$$2500 = m^l \tilde{v}^l \Rightarrow m^l = 3174 \text{ g}$$

$$22500 = m^v \tilde{v}^v \Rightarrow m^v = 596.82 \text{ g}$$

así, la masa inicial contenida en el sistema es 3771 g, con un porcentaje de 84.17 % másico de líquido ( $\psi^l = 0.8417$ ).

Al final del proceso, el sistema sólo contiene vapor saturado:

$$m_f = \frac{25000}{37.70} = 663.13 \text{ g}$$

finalmente, tenemos los cálculos energéticos:

$$\tilde{H}_f - \tilde{H}_1 = \tilde{H}_{sat}^v - \tilde{H}_1 = \langle C_p \rangle_{mH} (T - T_1) = 6.273 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

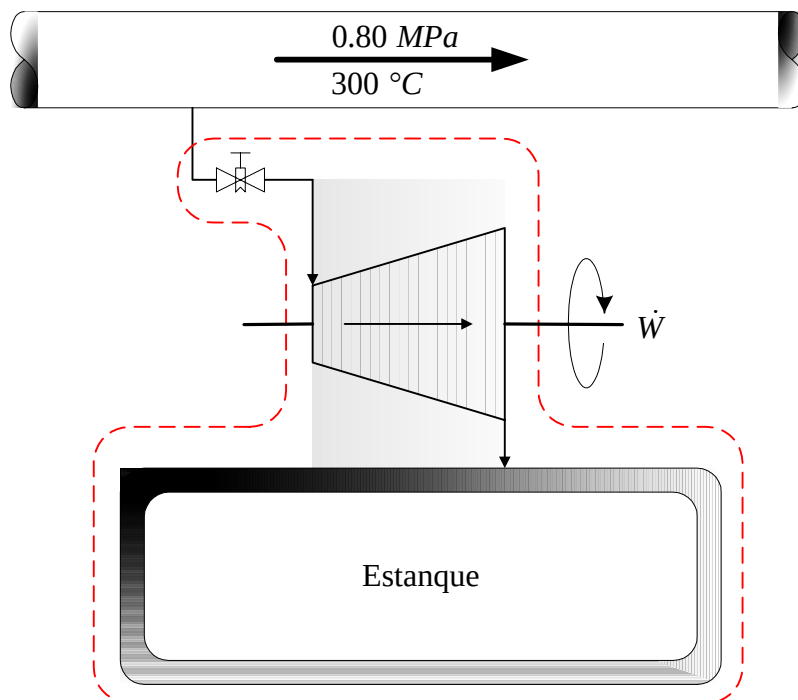
$$\tilde{H}_i - \tilde{H}_1 = -\psi_i^l \Delta \tilde{H}^v + \langle C_p \rangle_{mH} (T - T_1) = -21.63 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

ahora tenemos todos los datos para evaluar el balance de energía:

$$\begin{aligned} Q &= 663.13 (6.273) - 3771(-21.63) - 3.8718(663.13 - 3771) \\ &= 97.76 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

en este problema tenemos una demostración de cómo un balance de energía puede ser aproximado por correlaciones que nos permitan estimar propiedades. Obviamente los cálculos son más largos, pero este proceso es inevitable cuando no tenemos información de tablas de vapor.

Problema #2. Por una línea de suministro fluye vapor @ 0.8 MPa y 300°C. Esta línea se conecta a una turbina, la que descarga en un estanque de 50 m<sup>3</sup>, según muestra la figura. Inicialmente, el estanque se encuentra vacío. El proceso se detiene cuando el estanque alcanza una presión de 0.8 MPa y una temperatura de 280°C. Se puede suponer que todo el sistema está aislado. Determine el trabajo realizado por la turbina.



Solución: seleccionando el sistema como se indica en la figura, de él sólo observamos la evolución de un trabajo de eje:

$$\frac{dE_{sis}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

ó

$$\frac{dU_{sis}}{dt} - \dot{m}_1 \tilde{H}_1 = \dot{W}$$

de acuerdo al balance de materia:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1$$

al combinar los balances, se obtiene:

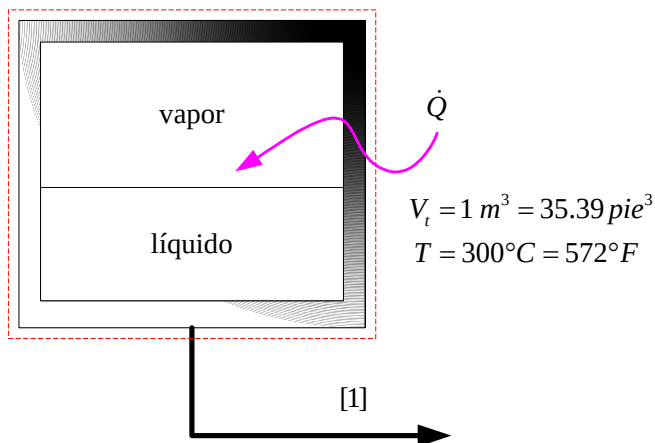
$$dU - \tilde{H}_1 dm = \delta W$$

como la entalpía de la corriente que entra al sistema es constante, el balance puede ser integrado sin dificultades a:

$$m_f \tilde{U}_f - m_f \tilde{H}_1 = m_f (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - P_f V = W$$

en este problema se conocen las condiciones finales e iniciales del estanque, como también las propiedades de la corriente 1. Puesto que el estanque debe ser bastante más grande que la turbina, podemos suponer que toda la masa se concentra en su volumen.

### Problema #3



Un estanque presurizado de  $1 \text{ m}^3$  de volumen contiene una mezcla líquido vapor a  $300^\circ\text{C}$ . Al principio del proceso, el 50% del volumen del estanque está ocupado por líquido. Se permite un flujo suave de líquido por una válvula que se encuentra en la base del estanque y se transfiere calor de modo de mantener la temperatura constante. Determine el monto de calor transferido cuando el estanque vacía la mitad de su masa.

Para el estado saturado de  $572^\circ\text{F}$ , se lee de tablas de vapor:

| Fase         | $\tilde{v}$ (pie <sup>3</sup> / lbm) | $\tilde{H}$ (Btu / lbm) |
|--------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Líquido sat. | 0.02249                              | 578.30                  |
| vapor sat.   | 0.34678                              | 1187.2                  |

Estado inicial: el 50 % del volumen está ocupado por líquido:

$$\left. \begin{aligned} m_i^l \tilde{v}^l &= 35.39 \times 0.5 \Rightarrow m_i^l = 786.8 \\ m_i^v \tilde{v}^v &= 35.39 \times 0.5 \Rightarrow m_i^v = 51.03 \end{aligned} \right\} m_i = 837.83 \text{ lbm}$$

de igual forma:

$$\psi_i^l = 0.939 ; \psi_i^v = 0.061$$

Estado final: se descarga el 50% de la masa, a temperatura constante:

$$m_f = 418.92 \text{ lbm}$$

puesto que en todo el proceso, el volumen permanece constante:

$$\begin{aligned} m_f^l \tilde{v}^l + m_f^v \tilde{v}^v &= V \\ m_f^l + m_f^v &= m_f \end{aligned}$$

resolviendo el sistema, se obtiene:

$$\begin{aligned} m_f^l &= 338.82 \text{ lbm} & \psi_f^l &= 0.809 \\ m_f^v &= 80.08 \text{ lbm} & \psi_f^v &= 0.191 \end{aligned}$$

aplicando el balance de energía al sistema, obtenemos:

$$\frac{dE_{\text{sis}}}{dt} + \Delta m (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

ó

$$\frac{dU_{\text{sis}}}{dt} + \dot{m}_1 \tilde{H}_1 = \dot{Q}$$

de acuerdo al balance de materia:

$$\frac{dm}{dt} = -\dot{m}_1$$

luego, el balance combinado será:

$$\frac{dU_{\text{sis}}}{dt} - \frac{dm}{dt} \tilde{H}_1 = \dot{Q} \Rightarrow U_f - U_i - \tilde{H}_1 (m_f - m_i) = Q$$

en el esquema, se pueden apreciar dos hechos:

- la entalpía de la corriente que abandona el sistema, es la entalpía de un líquido saturado, y permanece constante durante el proceso.
- el volumen ni la presión del sistema cambian, entonces  $U_f - U_i = H_f - H_i$

finalmente:

$$Q = m_f (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - m_i (\tilde{H}_i - \tilde{H}_1)$$

con

$$\tilde{H}_1 = 578.3 \text{ Btu / lbm}$$

$$\tilde{H}_i = \psi_i^l \tilde{H}_i^l + \psi_i^v \tilde{H}_i^v = 615.17 \text{ Btu / lbm}$$

$$\tilde{H}_f = \psi_f^l \tilde{H}_f^l + \psi_f^v \tilde{H}_f^v = 693.74 \text{ Btu / lbm}$$

entonces:

$$Q = 418.9 \times (693.74 - 578.36) + 837.8 \times (615.17 - 578.36) = 17493 \text{ Btu}$$

#### Problema #4

Un estanque de 500 lt. almacena agua a 323.15 K, de modo que un 80% de su volumen está ocupado por líquido. Se transfiere calor desde los alrededores a una razón constante de 24 kW, lo que provoca un aumento de presión en el sistema. El estanque posee una válvula de protección que se abre cuando la presión llega a 5 atm, y permite evacuar vapor, de modo de mantener la presión. Determine:

- la masa descargada del estanque cuando un 50% del volumen está ocupado por vapor a 5 atm.
- el tiempo que toma el proceso.

Planteamiento:

Este sistema debe ser resuelto en dos partes:

1. Inicialmente, el sistema permanece cerrado hasta alcanzar la presión de 5 atm. Por otro lado el estanque es rígido, de modo que no hay participación de trabajo. Luego:

$$\Delta U = Q_1$$

donde  $Q_1$  será el calor necesario para llevar el sistema desde su estado inicial, hasta el estado saturado a una presión de 5 atm. En el estado inicial se conoce la fracción másica de líquido y la temperatura de saturación, de modo que es posible el cálculo de propiedades. En el estado final, la masa ha permanecido constante, de modo que el volumen intensivo del sistema es conocido, y además se encuentra en un estado de saturación.

2. Cuando el sistema llega a 5 atm, comienza a liberar vapor saturado, cuya entalpía es conocida. En este caso, el sistema viaja por una sucesión de estados de equilibrio L-V con una presión constante. Lo único que varía es el nivel de líquido. Este es el típico caso de descarga de estanques a entalpía constante, cuyo balance de energía se reduce a:

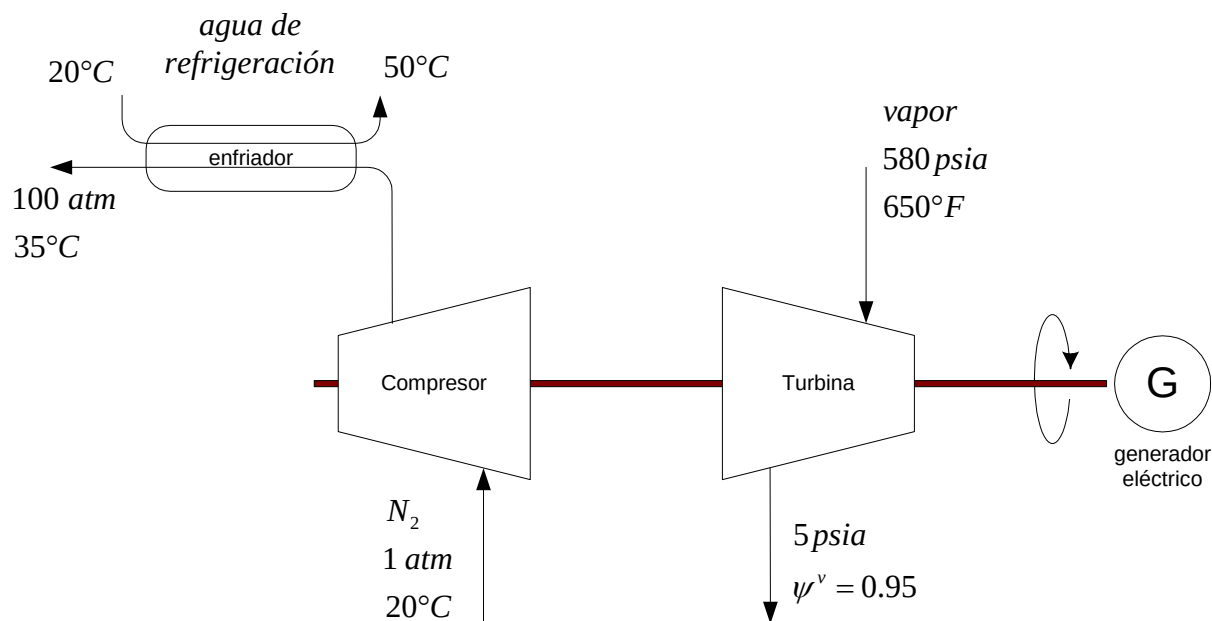
$$\Delta U - \tilde{H}^v(m_f - m_i) = Q_2$$

El calor total requerido por el proceso es:  $Q_1 + Q_2$ . Una vez conocida la demanda energética de vapor, como también la velocidad con que el calor ingresa al sistema, es posible calcular el tiempo requerido.

#### Problema #5

Una turbina de vapor activa un compresor de Nitrógeno y un generador eléctrico, como se muestra en la figura. Los flujos másicos corresponden a 0.275 lb<sub>m</sub>/s y 0.044 lb<sub>m</sub>/s a la turbina y el compresor respectivamente. La turbina entrega una potencia de 12 Btu/s al compresor. Determine:

- la potencia disponible para generar electricidad.
- la temperatura de descarga del compresor.
- el flujo de calor requerido en el enfriador de Nitrógeno en la salida del compresor.
- el flujo de agua de refrigeración al enfriador, en el supuesto que se capta a temperatura ambiental y , por restricción ambiental, puede ocuparse hasta una temperatura máxima de 50°C.



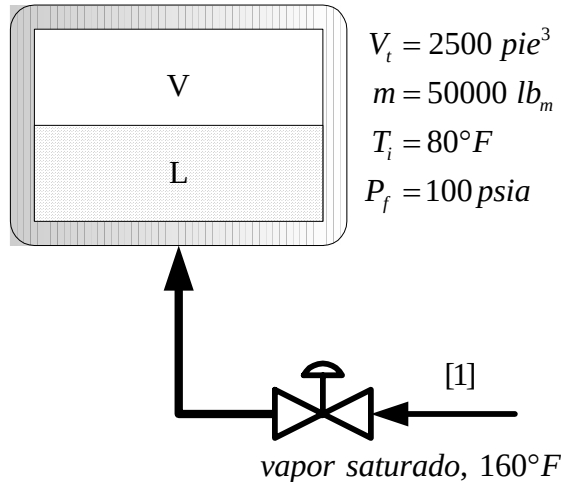
**Indicación :** suponga que el  $N_2$  es gas ideal con

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 3.280 + 0.593 \times 10^{-3} T(K) + \frac{0.040 \times 10^5}{T(K)^2}$$

y peso molecular 28. Determine las propiedades del agua usando Tablas de Vapor. Además se tienen las siguientes conversiones: 1 Btu = 252 cal , 1 lb<sub>m</sub> = 453.6 g,  $R = 1.987 \text{ cal gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

#### Problema #6

Se llena un estanque aislado de volumen 2500 pie<sup>3</sup>, que inicialmente contiene 50000 lbm. de agua @ 80°F, con una corriente de vapor saturado @ 160 psia. El proceso se detiene cuando la presión al interior del estanque alcanza un valor de 100 psia. Estime las condiciones finales del estanque y la masa que se ha requerido para llenarlo.



Esquema para el problema

De los datos entregados se deduce

$$\tilde{v}_i = \frac{2500}{50000} = 0.05 \frac{\text{pie}^3}{\text{lb}_m}$$

que, según la página 6 de la tabla de vapor, corresponde a un estado bifásico. En efecto, para el estado saturado a 80°F se lee :

$$\begin{aligned} \tilde{v}^l &= 0.016072 & \tilde{H}^l &= 48.037 \\ \tilde{v}^v &= 633.3 & \tilde{H}^v &= 1096.4 \\ P_i &= 0.50683 \end{aligned}$$

de modo que es posible inferir la distribución másica del sistema

$$\psi_i^v = 1 - \frac{0.05 - 0.016072}{633.3 - 0.016072} = 5.36 \times 10^{-5}$$

Para esta fracción vaporizada, la entalpía del sistema compuesto está dada por  $\tilde{H}_i = 48.093$

Podemos, entonces, caracterizar dos estados

| variable | [i] - mlv | [1] - vsat |
|----------|-----------|------------|
| T        | 80        | 363.55     |
| P        | 0.50683   | 160        |
| H        | 48.093    | 1195.1     |
| v        | 0.05      | 2.8336     |

Obviamente, el sistema no es estacionario. Los balances reducen a

$$BM : \frac{dm}{dt} + \Delta \dot{m} = 0 \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \dot{m}_1$$

$$BE : \frac{d(U + \cancel{E_k} + \cancel{E_p})}{dt} + \Delta \dot{m}(\tilde{H} + \cancel{E_k} + \cancel{E_p}) = \dot{Q} + \dot{W}$$

de modo que combinando el balance de energía con el de materia se obtiene



$$\frac{dU}{dt} - \tilde{H}_1 \frac{dm}{dt} = 0$$

o bien

$$dU - \tilde{H}_1 dm = 0$$

Este balance admite integración inmediata a

$$m_f \tilde{U}_f - m_i \tilde{U}_i - \tilde{H}_1 (m_f - m_i) = m_f (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - m_i (\tilde{H}_i - \tilde{H}_1) - V_t (P_f - P_i) = 0$$

dividiendo el balance por la masa inicial se obtiene

$$\frac{m_f}{m_i} (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - (\tilde{H}_i - \tilde{H}_1) - \tilde{v}_i (P_f - P_i) = 0$$

Donde la masa final puede calcularse como

$$m_f = \frac{V_t}{\tilde{v}_f}$$

reemplazando esta última expresión en el balance de energía, obtenemos la función objetivo

$$FO = \frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_f} (\tilde{H}_f - \tilde{H}_1) - (\tilde{H}_i - \tilde{H}_1) - \tilde{v}_i (P_f - P_i) = 0$$

Se conocen las propiedades iniciales, como también la condición de la corriente que ingresa al sistema. Esta información puede reemplazarse en la función objetivo para obtener

$$\begin{aligned} FO &= \frac{0.05}{\tilde{v}_f} (\tilde{H}_f - 1195.1) - (48.093 - 1195.1) - 0.1852 \times 0.05 \times (100 - 0.50683) \\ &= \frac{0.05}{\tilde{v}_f} (\tilde{H}_f - 1195.1) + 1146.10 \end{aligned}$$

que también puede escribirse

$$FO = 0.05 (\tilde{H}_f - 1195.1) + 1146.10 \tilde{v}_f$$

Como se define la presión final, bastará una variable intensiva más para definir el estado y poder realizar el cómputo de las propiedades finales. Inicialmente, el sistema se encuentra saturado con una gran proporción másica de líquido. Es razonable, entonces, suponer que la condición final se encuentra saturada a 100 psia. De tablas de vapor se lee a  $P = 100$ ,  $T^{\text{sat}} = 327.82$

| variable | $lsat$ | $vsat$ |
|----------|--------|--------|
|----------|--------|--------|

|   |         |        |
|---|---------|--------|
| H | 298.54  | 1187.2 |
| v | 0.01774 | 4.431  |

En términos de fracción vaporizada final, las propiedades son

$$\tilde{H}_f = 1187.2 \psi_f^v + 298.54 (1 - \psi_f^v)$$

$$\tilde{v}_f = 4.431 \psi_f^v + 0.01774 (1 - \psi_f^v)$$

El supuesto de saturación puede comprobarse probando con los valores extremos de la fracción vaporizada final

| $\psi_f^v$ | $\tilde{H}_f$ | $\tilde{v}_f$ | $m_f$     | FO       |
|------------|---------------|---------------|-----------|----------|
| 0          | 298.54        | 0.017740      | 140924.46 | -24.496  |
| 1          | 1187.20       | 4.431000      | 564.21    | 5077.974 |

de aquí se concluye que debe haber un cero de la función objetivo en el intervalo físico de la fracción vaporizada. Este cero debe estar muy cercano a fracción vaporizada nula. Reemplazando las ecuaciones de  $\tilde{H}_f, \tilde{v}_f$  en la función objetivo, se obtiene una ecuación lineal en  $\psi_f^v$  que genera la siguiente solución

| $\psi_f^v$ | $\tilde{H}_f$ | $\tilde{v}_f$ | $m_f$    | FO    |
|------------|---------------|---------------|----------|-------|
| 0.00480    | 302.81        | 0.038927      | 64222.13 | 0.000 |

Así, el estado final se encuentra efectivamente saturado a 100 psia. El proceso requiere el ingreso de 14222 lb<sub>m</sub> de la corriente 1.

#### Problema #7

Un compresor de gases se alimenta con vapor saturado de agua en condiciones atmosféricas (100°C y 1 atm.), y descarga a una presión de 10 atm. La realización de esta operación requiere un trabajo neto de 2900 cal / gmol. Determine la temperatura de descarga.

Datos:

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \quad (T \text{ en K})$$

$$A = 3.470 ; B = 1.450 \times 10^{-3} ; C = 0 ; D = 0.121 \times 10^5$$

El balance de energía para la máquina estacionaria adiabática es

$$\Delta \tilde{H} = \frac{\dot{W}}{\dot{m}}$$

para el caso de un gas ideal, tenemos

$$\langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) = \frac{\dot{W}}{\dot{m}} \Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{\dot{W} / \dot{m}}{\langle C_p \rangle_{mH}}$$

como el trabajo es conocido, tenemos una función objetivo en el balance de energía del que podemos calcular la temperatura de descarga. Esta puede ser iterada convenientemente por un método de sustitución sucesiva. Para la expresión de  $C_p$  dada, la media entálpica es

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} = A + BT_m + \frac{C}{3} (4T_m^2 - T_1 T_2) + \frac{D}{T_1 T_2}$$

y las unidades de R que satisfacen las del trabajo corresponden a  $R = 1.987 \text{ cal gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

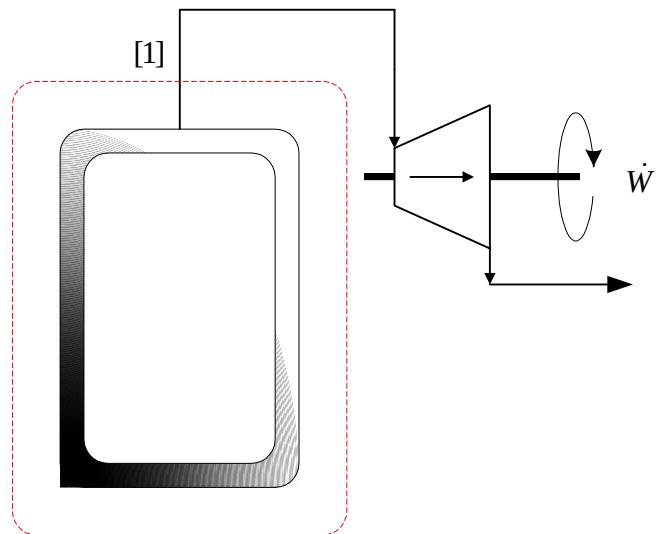
| it | $T_f$  | $T_m$  | $\langle C_p \rangle_{mH} / R$ |
|----|--------|--------|--------------------------------|
| 0  | 373.15 | 373.15 | 4.0980                         |
| 1  | 729.30 | 551.22 | 4.5719                         |
| 2  | 692.38 | 532.76 | 4.5208                         |
| 3  | 695.99 | 534.57 | 4.5258                         |
| 4  | 695.63 | 534.39 | 4.5253                         |
| 5  | 695.67 | 534.41 | 4.5253                         |
| 6  | 695.66 | 534.41 | 4.5253                         |

#### Problema #8

Un estanque de gas ideal se vacía con ayuda de una bomba impelente, que impulsa un caudal constante de  $5 \text{ pie}^3/\text{min}$ . El volumen del estanque, un sistema adiabático, es de  $25 \text{ pie}^3$ . Las condiciones iniciales del gas son  $150^\circ\text{F}$  y 1 atm. Estime las condiciones del estanque después de 5 min. de operación. ( $C_p^{\text{gi}} = 7/2 \times R$ ).

#### Solución:

Consideremos un sistema como el indicado en la figura, de acuerdo con el balance de energía



$$\frac{dE_{\text{sis}}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

ó

$$\frac{dU_{\text{sis}}}{dt} - \dot{m}_1 \tilde{H}_1 = 0$$

el balance de masa establece que:

$$\frac{dm}{dt} = -\dot{m}_1$$

o bien:

$$dU - \tilde{H} dm = 0$$

en este caso, el balance de energía no puede ser integrado en forma directa, porque la entalpía depende de las propiedades del estanque, y por tanto, de la masa que contiene.

$$md\tilde{U} + \tilde{U}dm - \tilde{H}dm = -P\tilde{v}dm + md\tilde{U} = 0$$

observando que el volumen del estanque es constante, se puede llegar a la relación:  $dm/m = -d\tilde{v}/\tilde{v}$ , para obtener:

$$Pd\tilde{v} + d\tilde{U} = 0$$

esta ecuación nos es familiar para gases ideales. Conduce al balance integrado:

$$\frac{T_f}{T_0} = \left( \frac{P_f}{P_0} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{mH}}$$

notamos, sin embargo, que la presión final no aparece como dato del sistema. Se sabe que el caudal de alimentación a la bomba de vacío es constante. De la ecuación de continuidad, se tiene

$$\frac{dm}{dt} = -\dot{m}_1 = -\rho u S = -\rho \dot{q} = \frac{d(\rho V)}{dt}$$

esta última ecuación puede integrarse como:

$$-\frac{\dot{q}}{V} dt = d \ln \rho \Rightarrow \ln \frac{\rho}{\rho_0} = \ln \frac{PM / RT}{P_0 M / RT_0} = \ln \frac{PT_0}{P_0 T} = -\frac{\dot{q}}{V} t$$

para obtener:

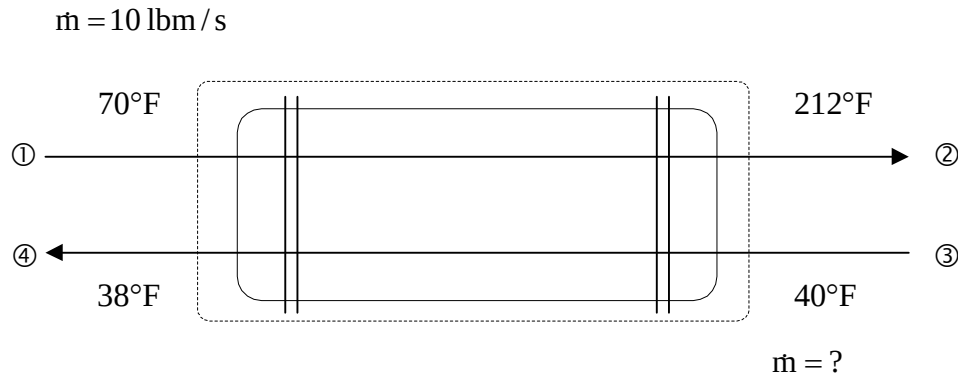
$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} \exp\left(-\frac{\dot{q}}{V} t\right)$$

esta, resuelta en conjunto con la fórmula de compresión adiabática, constituyen un grupo de dos ecuaciones en dos variables: P y T.

$$\frac{T_f}{T_0} = \left( \frac{T_f}{T_0} \exp \left( - \frac{\dot{q}}{V} t \right) \right)^{R / \langle C_p \rangle_{mH}}$$

## Capítulo 4 : Segunda ley de la Termodinámica.

Consideremos el cálculo de flujo en un proceso de transferencia de calor que opera con todas sus corrientes en estado de agua subenfriada a presión atmosférica, según muestra la figura:



a partir del balance de energía de sistemas abiertos

$$\frac{dE}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

despreciando las contribuciones de energías mecánicas, y considerando los balances de materia, obtendremos fácilmente el resultado

$$\dot{m}_3 = -\dot{m}_1 \frac{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_4 - \tilde{H}_3} \quad (4.1)$$

De tablas de vapor es posible reunir la siguiente información para cada corriente

| Corriente <sup>†</sup> | ①      | ②      | ③      | ④      |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| T                      | 70     | 212    | 40     | 38     |
| P                      | 14.696 | 14.696 | 14.696 | 14.696 |
| $\tilde{H}$            | 38.052 | 180.17 | 8.0273 | 6.0183 |

de donde el resultado para el flujo en contracorriente será

$$\dot{m}_3 = 707.4 \text{ lbm/s}$$

Desde un punto de vista formal, el resultado recién obtenido es matemáticamente correcto. Pero una inspección más detenida del proceso en donde hemos realizado el balance de energía nos permite deducir que es físicamente imposible, ya que una corriente fría no transfiere espontáneamente calor a una corriente de mayor temperatura. Debemos entender el balance de energía como "*una máquina de transformaciones energéticas, en la que todas las formas de energía son equivalentes y se transfieren sin restricción*". Pero todos los fenómenos espontáneos de la naturaleza (entendiendo por espontaneidad la evolución de un sistema sin intervención de agentes externos), ocurren en una dirección específica. La experimentación nos muestra, por ejemplo, que en el caso del intercambiador

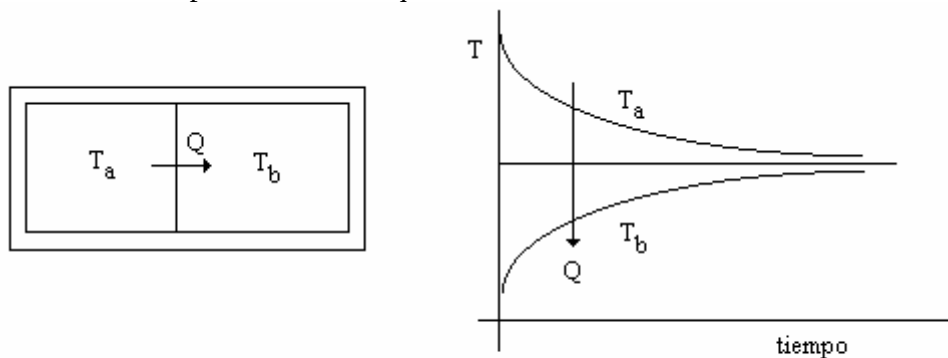
<sup>†</sup> en unidades inglesas de tabla de vapor.

resuelto habrá un flujo de calor desde la corriente caliente a la corriente fría, lo que establece que la energía asociada a un nivel térmico no es comparable con una energía asociada a otro nivel térmico distinto, aunque ambas posean la misma magnitud.

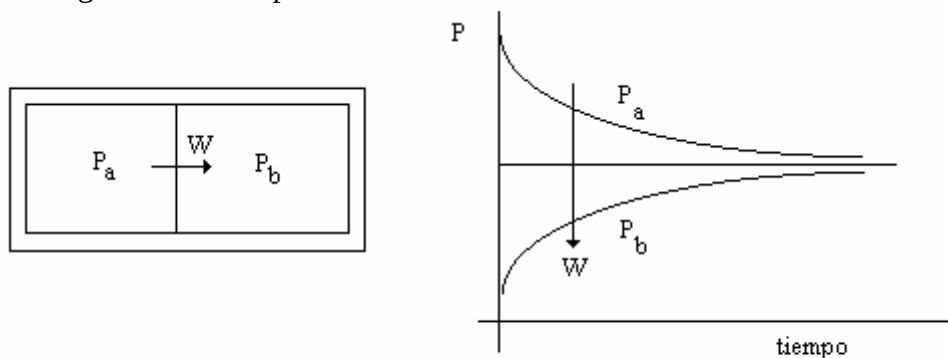
En resumen, la transferencia de energía no es arbitraria, sino que está sujeta a restricciones específicas. Para ilustrar esta idea, que proviene de nuestra experiencia, consideremos tres procesos sencillos:

- Dos bloques a diferente temperatura.

Si la temperatura del bloque A es mayor que la temperatura del bloque B, observaremos la transferencia de calor desde el cuerpo A al B, hasta que todo el sistema se equilibra térmicamente y el flujo de calor cesa, o equivalentemente, el sistema llega a un equilibrio térmico. Nótese que en este caso existe un gradiente térmico, el flujo de calor ocurre en forma espontánea contra el gradiente (en el sentido que la temperatura es más baja), y el fenómeno cesa cuando el gradiente se anula. La naturaleza y nuestra experiencia nos indican que, en este proceso, no ocurrirá espontáneamente que el bloque B se enfríe más para elevar la temperatura del bloque A.

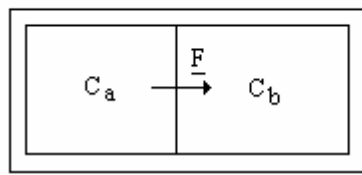


- Dos cámaras de gas a diferente presión.

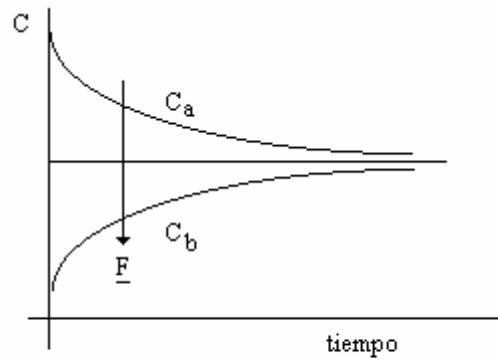


En este caso se observa un comportamiento similar al anterior. Un desbalance de fuerzas produce el movimiento y, consecuentemente, trabajo. El flujo de trabajo ocurre contra el gradiente de presiones, y el proceso se detiene cuando las presiones de las dos cámaras de la figura se equilibran.

- Dos sistemas de diferente concentración.



$\underline{F}$  : flux de materia



Cuando dos sistemas de diferente concentración se ponen en contacto, se observa la transferencia de materia desde el sistema más concentrado, o contra el gradiente de concentraciones, y este flujo se detiene una vez que el sistema alcanza la homogeneidad en concentración.

De las ilustraciones previas concluimos que todos los fenómenos espontáneos de la naturaleza tienen un común denominador: se observa la *transferencia de una propiedad* provocada por un *gradiente*, la *dirección de transferencia* ocurre *contra el gradiente*, y el fenómeno cesa una vez que el *gradiente se anula* y el sistema alcanza *un estado de equilibrio*. La nulidad de gradientes implica equilibrio; es decir, el sistema es perfectamente homogéneo.

| Fenómeno               | Causa                       | Dirección              |
|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Movimiento             | Diferencia de presión       | $-\nabla P$            |
| Transferencia de calor | Diferencia de temperatura   | $-\nabla T$            |
| Transferencia de masa  | Diferencia de concentración | $-\nabla C$            |
| Guerra                 | Diferencia de poder         | $-\nabla \text{poder}$ |

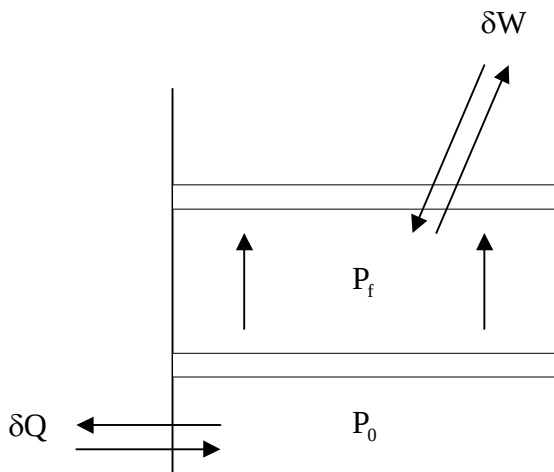
Nuestro objetivo en el estudio de la segunda ley es construir una función que establezca la dirección espontánea de evolución de los procesos, restringiendo la transferencia de energía de la primera ley, de modo que ésta sea compatible con procesos realizables u observables en la naturaleza. Esta función recibe el nombre de Entropía, del griego  $\epsilon\nu\tau\rho o\sigma$  (entropos). Desde un punto de vista etimológico, entropía significa desorden, aunque una acepción más correcta es la multiplicidad del estado homogéneo en todo el sistema, y su magnitud entrega información física acerca de la homogeneidad del sistema. Un sistema se hace homogéneo cuando tiende al equilibrio, es decir, un estado observable en una pequeña porción del sistema es múltiplemente repetido en cualquier punto geométrico del sistema, en un nivel no molecular, sino continuo y microscópico.



#### 4.1 Enunciado axiomático de la segunda ley (Postulado de exclusión de Clausius)

- "Ningún sistema termodinámico puede operar de manera que el único efecto observado en el sistema y sus alrededores, sea la conversión absoluta del calor absorbido en trabajo útil (trabajo que el sistema entrega al medio)".

El enunciado axiomático indica que el calor, siendo una forma de energía, no es equivalente al trabajo; sino que es más bien una manifestación energética de menor calidad ya que *no todo el calor que consume un sistema termodinámico puede transformarse en trabajo*. Para entender correctamente este enunciado, consideremos un sistema de gas ideal que se expande isotérmicamente contra el ambiente y, adicionalmente, consideremos despreciables los aportes de energía mecánicas.



Del balance de energía pertinente obtendremos :

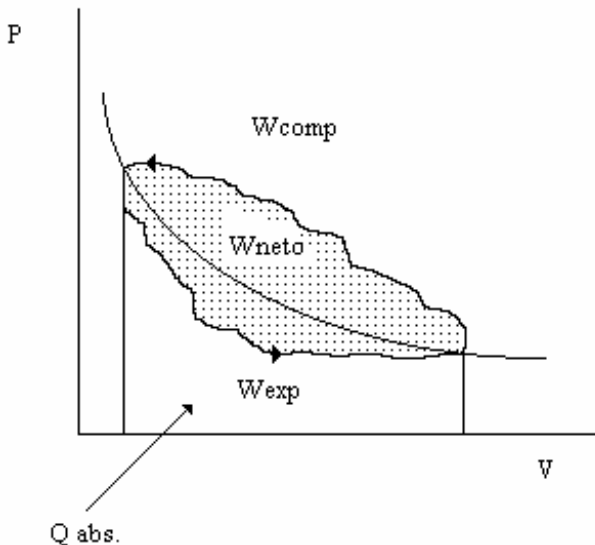
$$dU = \delta W + \delta Q$$

pero puesto que el fluido es un gas ideal, y el proceso es isotérmico, es inmediato que

$$Q = -W$$

Este caso pareciera ser una contradicción razonable al axioma de segunda ley, pues de acuerdo al balance de energía, si el sistema absorbe calor, éste último se transformará totalmente en trabajo que sale del sistema.

Pero, en este proceso, no se observa únicamente la transformación del calor en trabajo. Claramente el sistema ha cambiado y tiende a equilibrar la presión de su medio. Es decir, además del trabajo útil realizado sobre el ambiente, el sistema presenta *otros efectos*.



El truco matemático obvio para anular los efectos adicionales al trabajo útil es establecer un proceso cíclico. Si queremos llevar el sistema a su estado original, de modo de establecer el proceso cíclico mencionado, será necesario invertir una cantidad de trabajo ( $W_{comp}$ ) mayor o igual que la que el sistema entregó ( $W_{exp}$ ), lo que indica que en un proceso cerrado no se produce nada de trabajo útil, pese a que el sistema ha absorbido calor. En el diagrama se aprecia una composición de trayectorias arbitrarias cíclicas, donde es evidente que el sistema ha consumido calor *sin generar trabajo útil*. El enunciado axiomático de la 2ª ley se entrega por razones históricas, aunque es mucho más útil, desde el punto de vista de la ingeniería, su corolario.

También es conveniente en este punto recordar nuestra precisión acerca del trabajo: un proceso cíclico ejecutado en sentido antihorario en el diagrama P-V-T tiene asociado un trabajo útil positivo (el trabajo

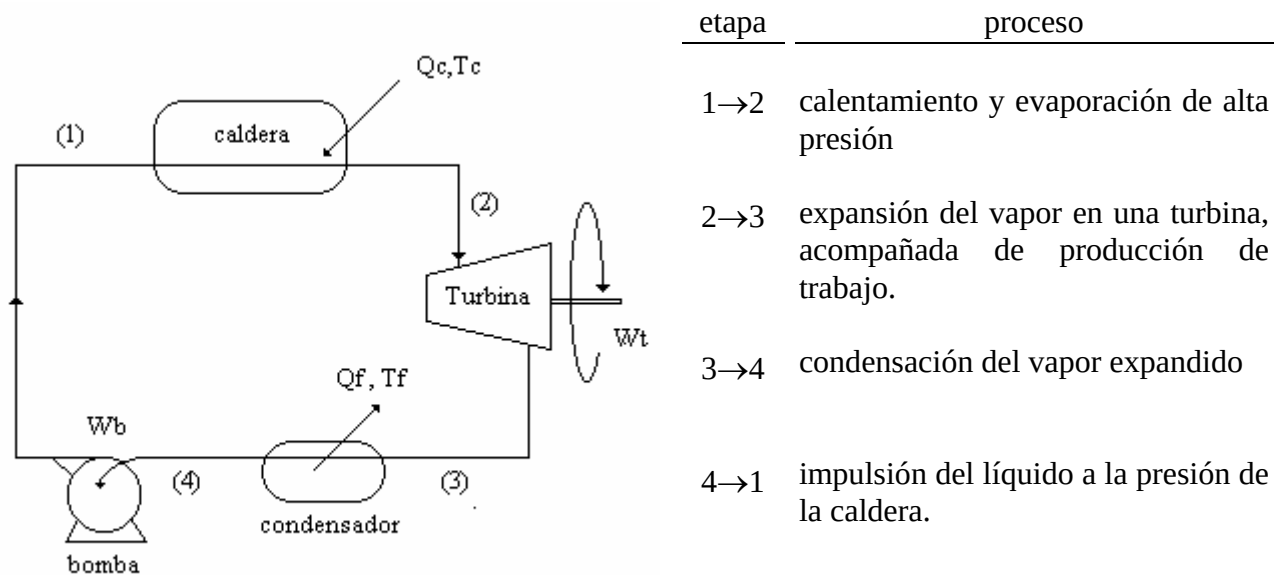
entra al sistema), y será negativo (sale del sistema en forma de trabajo útil) cuando la trayectoria compuesta se recorre en sentido horario.

### Corolario al enunciado axiomático

*Ningún sistema puede operar cíclicamente, de manera que el único efecto observado sea la conversión del calor absorbido en trabajo neto.*

### Concepto de Ciclo de Potencia y Máquinas Térmicas

Los ciclos de potencia constituyen el principio para obtener comercialmente energía desde combustibles fósiles, utilizando una fuente calórica que, industrialmente, corresponde a una caldera.



En la Figura del ciclo comercial de potencia (también denominado ciclo Rankine), debemos notar que el proceso ocurre con el concurso de transferencia de calor  $Q_c$  desde una fuente caliente @  $T_c$  y una migración de calor desde el sistema  $Q_f$  a una fuente fría @  $T_f$ , representada por el condensador. De acuerdo con el corolario al enunciado de la segunda ley, no todo el calor absorbido (en este caso en la caldera) se transforma en trabajo útil. Desde un punto de vista de ingeniería es razonable cuantificar cuanto calor del absorbido (representativo de los gastos de operación), puede ser aprovechado para generar trabajo (representativo de las utilidades de producción de energía). Se define la eficiencia térmica de un proceso cíclico por la expresión:

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{Q_c} = \frac{|W_t + W_b|}{Q_c} \underset{\substack{\leq \\ \text{segunda} \\ \text{ley}}}{\leq} 1 \quad (4.2)$$

El trabajo mecánico neto incluye el consumo de la bomba, ya que este trabajo deberá ser integrado a la red de energía del proceso cíclico. Por otro lado, como se desprende de nuestro estudio de la primera ley en sistemas cerrados, todo proceso cíclico puede ser analizado por la ecuación:

$$\Delta U = Q + W = Q_c + Q_f + W_t + W_b = 0$$

ó

$$|W_t + W_b| = |Q_c + Q_f|$$

(4.3)

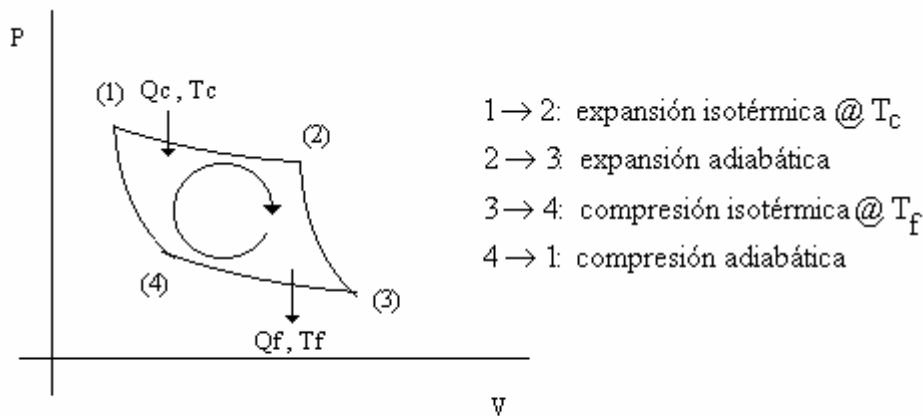
de modo que el cálculo de eficiencia en (4.2) queda

$$\eta = \frac{|Q_c(+)+Q_f(-)|}{Q_c(+)} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

(4.4)

La ecuación (4.4) requiere del uso correcto de los signos de convención de energía pues, como ya sabemos, la eficiencia debe ser necesariamente menor que la unidad.

Con anterioridad se ha demostrado (ver capítulo 1, sección 1.11) que los procesos reversibles son los que requieren menor trabajo de compresión y ofrecen un máximo de trabajo de expansión. Cabe esperar, por tanto, que un ciclo compuesto de procesos reversibles, y que emule los procesos del ciclo comercial de potencia, sea el más eficiente. Sadi Carnot (ingeniero francés) ideó el siguiente ciclo de potencia compuesto de trayectorias reversibles, cuya eficiencia es la máxima, de acuerdo con el Teorema de Carnot:



En el supuesto de que el fluido de trabajo sea un gas ideal, podemos deducir las siguientes relaciones

| <i>Procesos isotérmicos de cambio de volumen</i>                               |                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Trayectoria 1→2                                                                | Trayectoria 3→4                                                 |
| $dU = 0 = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$ $\delta Q = \frac{nRT}{V} dV$ |                                                                 |
| $Q_c = RT_c \ln \left( \frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} \right)$                | $Q_f = RT_f \ln \left( \frac{\tilde{v}_4}{\tilde{v}_3} \right)$ |
| (a)                                                                            | (b)                                                             |

| Procesos adiabáticos de cambio de volumen                           |                                                          |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Trayectoria 2→3                                                     | Trayectoria 4→1                                          |
| $dU = \delta Q + \delta W = \delta W$ $nC_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$ |                                                          |
| $\frac{T_f}{T_c} = \left(\frac{P_3}{P_2}\right)^{R/C_p}$            | $\frac{T_c}{T_f} = \left(\frac{P_1}{P_4}\right)^{R/C_p}$ |
| (c)                                                                 | (d)                                                      |

adicionalmente, y de la Figura representativa del ciclo de Carnot, se deducen las siguientes relaciones

$$\tilde{v}_1 = \frac{RT_c}{P_1} \quad ; \tilde{v}_2 = \frac{RT_c}{P_2} \quad ; \tilde{v}_3 = \frac{RT_f}{P_3} \quad ; \tilde{v}_4 = \frac{RT_f}{P_4} \quad (e)$$

Así, del grupo de ecuaciones (e), es claro que las razones de volúmenes mostradas en (a) y (b), pueden escribirse también como

$$\frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad ; \quad \frac{\tilde{v}_4}{\tilde{v}_3} = \frac{P_3}{P_4} \quad (f)$$

y, por otro lado de la combinación de ecuaciones (c) y (d) obtenemos

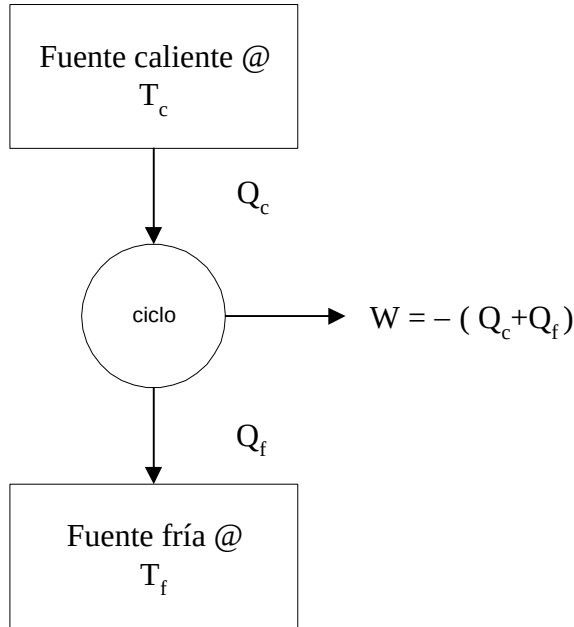
$$\frac{P_3}{P_4} = \frac{P_2}{P_1} \quad (g)$$

considerando el grupo de ecuaciones (a) - (g), se deduce el siguiente resultado para la eficiencia térmica del ciclo de Carnot

$$\eta_{Carnot}^{gi} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{T_f \ln\left(\frac{\tilde{v}_4}{\tilde{v}_3}\right)}{T_c \ln\left(\frac{\tilde{v}_2}{\tilde{v}_1}\right)} = 1 + \frac{T_f \ln\left(\frac{P_3}{P_4}\right)}{T_c \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (4.5)$$

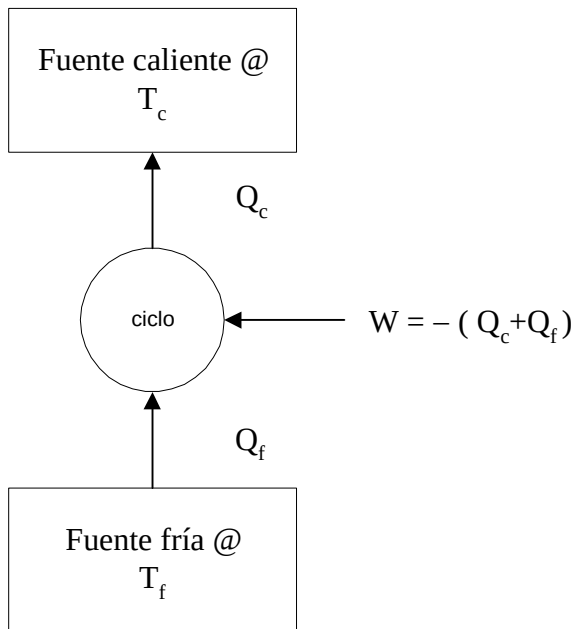
Es interesante notar que, en la ecuación (4.5), la eficiencia de un ciclo de Carnot de gas ideal es menor que la unidad, pese a estar compuesta de procesos reversibles. La razón es que una fuente fría necesariamente debe tener menor temperatura que una fuente caliente; lo que de por sí constituye una demostración del axioma de la segunda ley. Por otro lado, *cualquier proceso cíclico arbitrario de gases ideales debe tener menor o igual eficiencia que la del ciclo de Carnot, ya que este último se*

compone de trayectorias reversibles. Un diagrama esquemático e ilustrativo de la máquina de Carnot (y en general de cualquier ciclo térmico arbitrario) es el siguiente:



en el diagrama es evidente que un ciclo puede producir trabajo al conectar una fuente fría con una fuente caliente. Es tremendamente interesante notar que este diagrama es comparativo al problema de dos estanques a diferente nivel, conectados por una turbina. En tal caso, la diferencia de temperatura de las fuentes es comparable a la diferencia de energía potencial de dos estanques, que permiten que la turbina genere un trabajo en el ambiente. Tomando este análogo de la mecánica de fluidos, podríamos pensar en el problema de transportar un fluido desde un estanque de bajo nivel, a un estanque en un nivel superior. En este último caso, requeriríamos de una bomba centrífuga, a la que es necesario entregarle un trabajo, para que el proceso ocurra.

Teniendo en cuenta además que la máquina térmica de Carnot es una máquina que opera en forma reversible, puede operarse a la inversa ingresando el mismo trabajo neto según se ilustra :



en este último proceso se observa que la transferencia de calor desde una fuente fría a una fuente caliente es posible con la participación de trabajo. Esta experiencia nos es completamente común y conocida en el refrigerador doméstico. La cámara de refrigeración representa, en tal caso, a la fuente fría, y el ambiente a la fuente caliente. El trabajo requerido en el refrigerador doméstico lo ejecuta un compresor de vapores, generalmente freón-12 y el intercambio de calor a la fuente externa se realiza en la parrilla trasera del refrigerador.

Como hemos visto hasta el momento, la introducción del concepto de ciclo de Carnot de un gas ideal es de gran utilidad para la comprensión del rol de la diferencia de temperaturas en la producción de trabajo mecánico. Pero, ciertamente, la utilidad de este análisis queda limitada por el modelo de fluido que hemos utilizado para la derivación de la eficiencia de Carnot. Cabe preguntarse, entonces, cuál es la funcionalidad de la eficiencia de un ciclo de Carnot para fluidos arbitrarios. Para este análisis vamos a

comparar procesos de Carnot de gas ideal y de material arbitrario conectados a las mismas fuentes térmicas, como se muestra en la Figura 4.1.1.

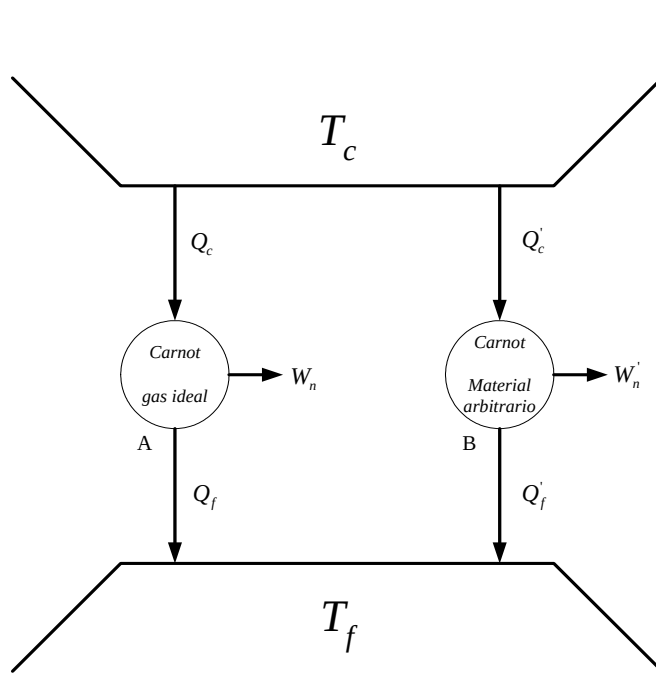


Figura 4.1.1. Ciclos de Carnot de materiales distintos conectados a las mismas fuentes térmicas.

Notamos que :

- la eficiencia de Carnot del ciclo de gas ideal es:

$$\eta_A = \frac{|W_n|}{Q_c} \quad (4.6)$$

- la eficiencia de Carnot del ciclo de material arbitrario es:

$$\eta_B = \frac{|W'_n|}{Q'_c} \quad (4.7)$$

- como la eficiencia está normalizada al calor, podemos comparar las eficiencias suponiendo que<sup>†</sup>

$$W_n = W'_n \quad (4.8)$$

- si los procesos son reversibles, cualquiera de los ciclos puede operar en reversa con el mismo consumo de energía en forma de calor y trabajo.

Siguiendo el formalismo de una prueba algebraica por reducción al absurdo, podemos explorar en este momento la incoherencia física que podría producirse al suponer que las eficiencias de ambos ciclos son distintas.

Supongamos, en primera instancia, que la eficiencia del proceso de Carnot de gas ideal es mayor que la del material arbitrario. Para ello, pondremos a operar en reversa el ciclo B, utilizando todo el trabajo producido por el ciclo de gas ideal, como se ve en la Figura 4.1.2

Como se aprecia en el recuadro, el acoplamiento de trabajo de ambos ciclos anula la producción o consumo de trabajo. La consecuencia matemática del supuesto establece que hay un flujo neto de calor que avanza desde la fuente fría a la fuente caliente sin que en este proceso medie trabajo. Como sabemos, es físicamente imposible lograr una transferencia espontánea de calor desde cuerpos fríos a cuerpos calientes. Por tanto  $\eta_A$  no puede ser mayor que  $\eta_B$ .

<sup>†</sup> esto es cierto pues, para una eficiencia dada de ciclo arbitrario y/o ideal, siempre podemos ajustar el calor absorbido por el ciclo de modo de producir el mismo trabajo.

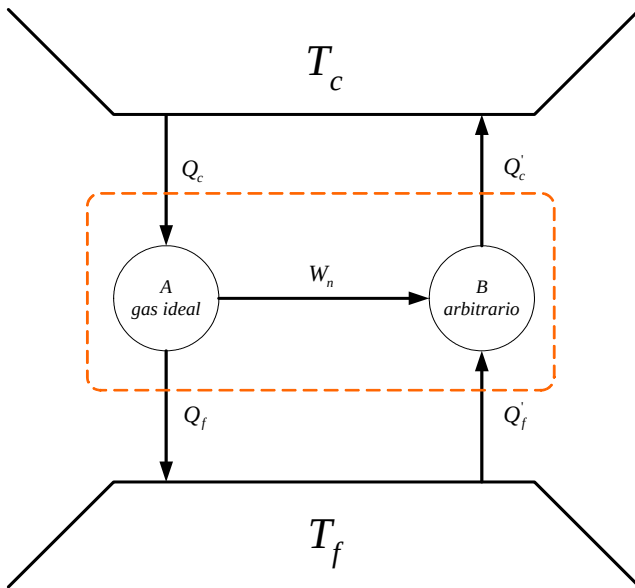


Figura 4.1.2. Ciclos de Carnot de materiales distintos, conectados a las mismas fuentes térmicas, y energéticamente acoplados. Ciclo A opera como productor de potencia. Ciclo B opera como sistema de refrigeración.

#### Supuesto

$$\eta_B < \eta_A \Rightarrow \frac{|W_n|}{|Q'_c|} < \frac{|W_n|}{|Q_c|} \Rightarrow |Q'_c| - |Q_c| > 0$$

#### Balace de energía al contorno de los ciclos (sistema en rojo)

$$\Delta E = Q_n + W_n \Rightarrow Q_n = |Q_c| + |Q'_f| - |Q'_c| - |Q_f| = 0$$

#### Implicancia del supuesto y el balance de energía

$$|Q'_c| - |Q_c| = |Q'_f| - |Q_f| > 0 \Rightarrow |Q_f| - |Q'_f| < 0$$

#### Resultado neto del proceso

Entra calor a la fuente caliente, pues  $|Q'_c| - |Q_c| > 0$

Sale calor de la fuente fría, pues  $|Q_f| - |Q'_f| < 0$

El proceso no realiza trabajo

Supongamos, ahora, que la eficiencia del proceso de Carnot de gas ideal es menor que la del material arbitrario. Para ello, pondremos a operar en reversa el ciclo A, utilizando todo el trabajo producido por el ciclo de material real, como se ve en la Figura 4.1.3.

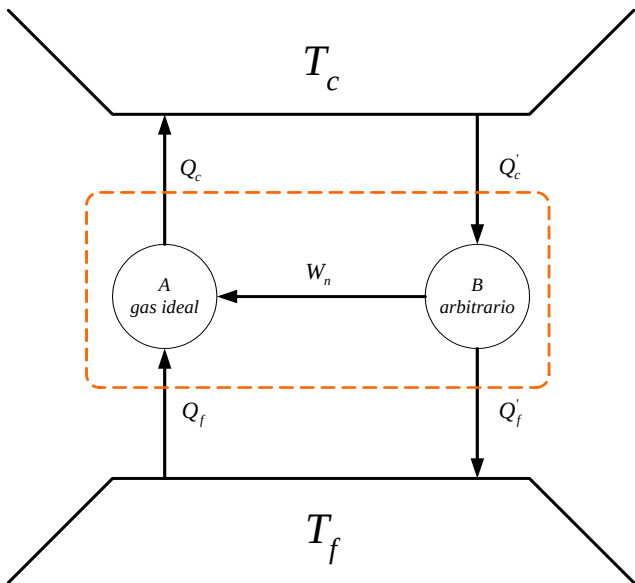


Figura 4.1.3. Ciclos de Carnot de materiales distintos, conectados a las mismas fuentes térmicas, y energéticamente acoplados. Ciclo B opera como productor de potencia. Ciclo A opera como sistema de refrigeración.

#### Supuesto

$$\eta_B > \eta_A \Rightarrow \frac{|W_n|}{|Q'_c|} > \frac{|W_n|}{|Q_c|} \Rightarrow |Q_c| - |Q'_c| > 0$$

#### Balace de energía al contorno de los ciclos

$$\Delta E = Q_n + W_n \Rightarrow Q_n = |Q_c| + |Q'_f| - |Q'_c| - |Q_f| = 0$$

#### Implicancia del supuesto y el balance de energía

$$|Q_c| - |Q'_c| = |Q'_f| - |Q_f| < 0$$

#### Resultado neto del proceso

Entra calor a la fuente caliente, pues  $|Q_c| - |Q'_c| > 0$

Sale calor de la fuente fría, pues  $|Q'_f| - |Q_f| < 0$

El proceso no realiza trabajo

Nuevamente se aprecia que la consecuencia matemática de este segundo supuesto establece que hay un flujo neto de calor que avanza desde la fuente fría a la fuente caliente sin que medie trabajo. Por tanto  $\eta_A$  *no puede ser menor* que  $\eta_B$ .

Con esto hemos demostrado que dos procesos de Carnot de materiales distintos no pueden tener eficiencia diferente en el evento de estar conectados a las mismas fuentes térmicas. Luego

- dos ciclos de Carnot con materiales diferentes, operando entre los mismos niveles de temperatura, necesariamente deben tener la misma eficiencia.
- la eficiencia del ciclo de Carnot sólo depende de los niveles de temperatura, y *no del material con que opere el ciclo*. De esta forma, un ciclo que opera con un fluido real debe tener la misma eficiencia de un ciclo que opera con gas ideal, concluyéndose que para cualquier fluido la eficiencia cíclica de Carnot que es la máxima, y está dada por:

| <b><i>Eficiencia del ciclo de Carnot</i></b> |       |
|----------------------------------------------|-------|
| $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$        | (4.9) |

El significado físico de esta última ecuación es de elevada importancia, pues vale para cualquier material, convirtiéndose en una *función universal de máxima eficiencia*. Una segunda relación importante que podemos obtener de aquí, dice relación con la razón de los calores. Según la ecuación (4.4) y la (4.9) que es válida sólo para el ciclo de Carnot notamos que:

$$\eta_{Carnot} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \quad (4.10)$$

Es conveniente notar aquí que los calores involucrados en la ecuación (4.10) corresponden a procesos de transferencia de calor reversibles, ya que derivan de un ciclo de Carnot. La ecuación (4.4), en cambio, es aplicable a procesos arbitrarios, aunque no podemos igualar la eficiencia que allí aparece a la de un ciclo de Carnot. La disposición funcional de la ecuación (4.10) tendrá gran importancia, según veremos más adelante. El teorema de Carnot indica que la máxima eficiencia de un ciclo está dada por la eficiencia del ciclo de Carnot. De momento detengámonos a considerar la máxima eficiencia alcanzable en un ciclo de potencia real. La temperatura de la caldera de un ciclo de potencia es del orden de los 600 K (limitada por la fatiga térmica del material que generalmente es acero al carbono). Los condensadores, en tanto, operan a temperatura ambiental puesto que el agua ambiente es el refrigerante más económico, de modo que la temperatura de condensación es del orden de los 300 K. De esta forma, la máxima eficiencia que podríamos esperar de un ciclo real es del orden:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{300}{600} = 0.5 = 50\%$$

Nótese que un máximo del 50% del calor consumido o aportado por la caldera, podría ser aprovechado como trabajo para fines comerciales, es decir, *jamás* todo el calor consumido se transforma en trabajo. Por otro lado, la eficiencia de Carnot es la máxima que podría lograr una tecnología, de modo que podemos esperar que la eficiencia real de un proceso de producción de trabajo en base a fuentes térmicas sea aún más bajo. Por ejemplo, un ciclo de potencia comercial tiene eficiencias reales del

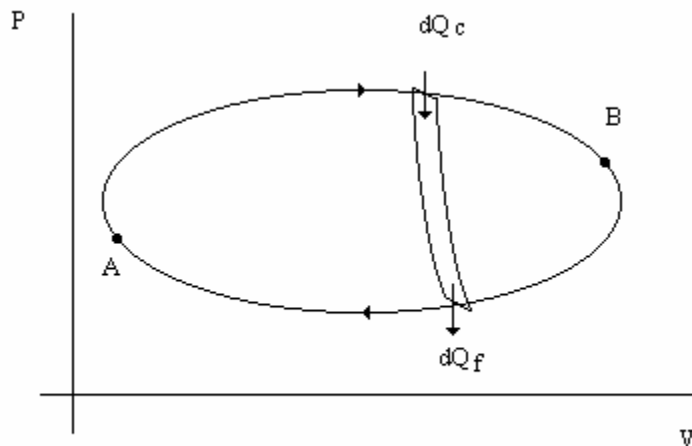


orden del 15 ~ 20%, una locomotora de vapor del orden del 15 % y un motor de combustión interna alcanza una eficiencia del orden del 25%.

Observando la ecuación (4.9) se deduce también que la máxima eficiencia aumenta al considerar fuentes calientes a la mayor temperatura posible, y/o fuentes frías a la menor temperatura posible. Los reactores nucleares disponen de fuente térmica caliente de alta temperatura, del orden de 1500 K, razón que explica su mayor eficiencia real. Debemos tener en cuenta que un proceso real jamás alcanza la eficiencia de Carnot pero, si aumenta la cota superior de eficiencia, también aumentará la de un proceso real. Las eficiencias térmicas son, en general, funciones monótonamente crecientes de la temperatura de la fuente caliente y monótonamente decrecientes de la temperatura de una fuente fría. Así también podríamos decir que un ciclo de potencia de igual tecnología en la Antártica es más eficiente que en el Ecuador por disponer de una fuente de enfriamiento de menor temperatura. Por otro lado, la imposibilidad de alcanzar una eficiencia máxima estriba en la calidad de los materiales comúnmente ocupados para construir equipos de potencia, como también en el hecho de que los procesos reversibles son técnico-económicamente irrealizables.

## 4.2 La función entropía S

Consideremos un proceso cíclico completamente arbitrario:



De acuerdo con las sumas de Riemann, cualquier área de una curva podría ser aproximada por una sucesión infinita de áreas diferenciales. En este caso, vamos a considerar el elemento de área dado por un ciclo diferencial de Carnot, y la propiedad a integrar sobre la superficie, la función (4.10). Notar que para cada ciclo diferencial inscrito dentro del proceso arbitrario vamos a obtener:

$$\frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} = 0$$

ya que se trata de ciclos de Carnot, razón por la que la suma de Riemann llevará a la relación :

$$\sum_A^B \frac{\delta Q_c}{T_c} + \sum_B^A \frac{\delta Q_f}{T_f} = 0 \quad (4.11)$$

Puesto que (4.11) es una suma de elementos diferenciales, el cálculo nos indica que es posible reemplazar la sumatoria por una integral:

$$\int_B^A \frac{\delta Q_c}{T_c} + \int_A^B \frac{\delta Q_f}{T_f} = \oint_C \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (4.12)$$

La ecuación (4.12) demuestra que la razón entre el calor transferido *reversiblemente* (recordar que se trata de ciclos de Carnot) y la temperatura es una función de estado. A esta función la denominaremos **entropía**.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.13)$$

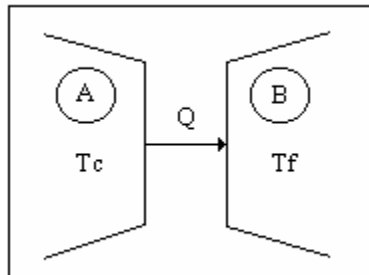
Observación: la entropía puede ser calculada por la relación (4.13) *solamente cuando la transferencia de calor sea un proceso reversible*. Aunque la entropía es una función de estado, la definición (4.13) suele ser inconveniente para cálculos prácticos. Más adelante revisaremos técnicas de cálculo general.

### 4.3 Principio de generación de entropía

Previo a analizar este importante principio, partiremos introduciendo el concepto de fuente térmica. Una fuente térmica es un sistema de gran capacidad calórica, un medio infinito, que puede transferir o recibir calor, sin que su temperatura varíe. Dado que la temperatura permanece homogénea en la fuente, esta se encuentra permanentemente en equilibrio térmico. Por último podemos indicar que el proceso de transferencia de calor ocurre por una trayectoria de equilibrio térmico. Cuando se transfiere calor desde o hacia una fuente, el equilibrio no se modifica, por lo que siempre la transferencia de calor en este tipo de sistemas es reversible. Para cualquier fuente térmica, la variación de entropía puede ser calculada por según la ecuación (4.13), siendo éste uno de los pocos sistemas que la satisface

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (4.14)$$

La integración de la ecuación (4.14) es directa ya que la transferencia de calor no depende de la temperatura de la fuente que permanece constante. Consideremos ahora un sistema compuesto adiabático y rígido que admite la transferencia de calor desde una fuente caliente A a una fuente fría B, según se ilustra en la figura :



Q representa la dirección correcta de la transferencia de calor, es decir, el calor abandona la fuente A e ingresa a la fuente B. Dado que el sistema compuesto *no es homogéneo* y no se encuentra térmica equilibrado en todo su cuerpo, la aplicación directa de la ecuación (4.13) no es posible. Sin embargo la ecuación (4.13) es aplicable a cada fuente térmica que compone el sistema. Realizando un cálculo de entropía para cada fuente, se obtiene:

$$dS_A = \frac{dQ_A}{T_c} \Rightarrow \Delta S_A = \frac{Q_A}{T_c} = -\frac{Q}{T_c}$$

$$dS_B = \frac{dQ_B}{T_f} \Rightarrow \Delta S_B = \frac{Q_B}{T_f} = \frac{Q}{T_c}$$

Al igual que todas las funciones termodinámicas, la entropía es una función de estado y aditiva por subsistema. El proceso que hemos seleccionado está compuesto por dos fuentes con un gradiente térmico entre ellas (pero no al interior de cada una de ellas). La variación de entropía del sistema global está dada por la variación entrópica de cada subsistema:

$$S_{gen} = \Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = Q \left( \frac{T_c - T_f}{T_c T_f} \right) > 0 \quad (4.15)$$

Nótese que la variación de entropía del sistema global de este proceso, que es realizable y además reversible por subsistema, genera un monto neto de entropía positiva. Pero claramente las fronteras del sistema original no admiten transporte de energía y el sistema *no interactúa energéticamente con su entorno*. En este caso, la entropía se está generando dentro del sistema como consecuencia de la inhomogeneidad del mismo. La entropía, a diferencia de la energía, se genera cada vez que un sistema presenta una distribución inhomogénea, y a tal monto lo denominaremos  $S_{gen}$ . Consideremos, ahora, las característica del signo de  $S_{gen}$

$$S_{gen} = \Delta S \begin{cases} > 0 \text{ si } T_c > T_f, \text{ proceso realizable} \\ < 0 \text{ si } T_c < T_f, \text{ proceso imposible} \\ = 0 \text{ si } T_c = T_f, \text{ sistema en equilibrio} \end{cases}$$

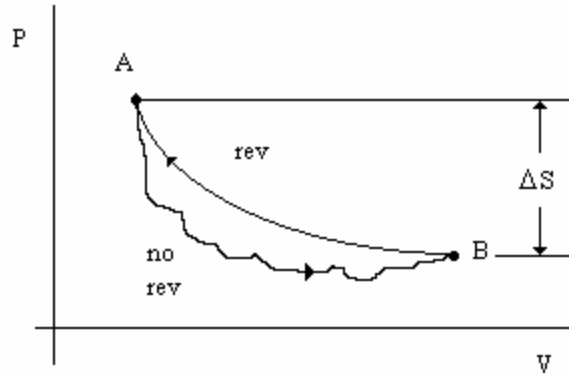
Aquí se concluye que la importancia de la entropía generada es obvia, su signo establece la dirección natural de ocurrencia de un proceso. La entropía generada será positiva cada vez que exista un gradiente y cuando la dirección del fenómeno sea en el sentido negativo del gradiente. Por otro lado, cuando el sistema se encuentra en equilibrio, la entropía generada es nula. Recordando que un proceso reversible ocurre por una sucesión de estados de equilibrio, también podemos establecer que la entropía generada por un proceso de característica reversible es nula.

#### Generación de entropía en sistemas adiabáticos.

Hemos visto que la definición de entropía está dada por:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.16)$$

cuando un sistema es adiabático, no hay transferencia de calor, y se tiende a pensar que los sistemas adiabáticos no acumulan entropía. Esto es rigurosamente cierto *cuando el sistema es adiabático y reversible*, según veremos en esta sencilla demostración. Considérense dos procesos, uno reversible y otro irreversible adiabático, en el diagrama P-V, que conectan los mismos puntos de estado inicial y final. El proceso irreversible será una expansión adiabática arbitraria desde A hasta B, y el proceso reversible, es una compresión reversible desde B hasta A, completando así un ciclo. En la Figura, el ciclo indicado se recorre en sentido antihorario y por tanto consume trabajo. Consideremos ahora el cálculo de entropía por la trayectoria A-B, que por ser un proceso irreversible, no puede ocupar la definición de calor para la entropía en la ecuación (4.16). Nótese que el proceso global es cíclico; como la entropía es una función de estado, el cambio total de entropía en el ciclo es cero independientemente de que se genere en algún tramo de la trayectoria.



$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BA} = 0 \Rightarrow \Delta S_{AB} = -\Delta S_{BA} = -\int_b^a \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (4.17)$$

Para el ciclo cerrado, también se concluye que:

$$dU = 0 = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = -\delta W \quad (4.18)$$

Del diagrama se ve que el trabajo generado por expansión es menor que el trabajo generado por compresión, por tanto, el trabajo involucrado en el ciclo es positivo (notar que se recorre en sentido antihorario). Ahora es posible deducir que si hay calor en el ciclo (no lo habrá por la trayectoria irreversible que se definió adiabática), este debe ser negativo, y debe salir del sistema.

$$\delta Q = dQ_{rev} < 0 \quad (4.19)$$

Como conclusión obvia, se tiene que:

$$\Delta S_{AB} > 0 \quad (4.20)$$

Nótese que si hubiéramos utilizado la definición en términos de calor para la entropía, el monto hubiera sido nulo por que la trayectoria es adiabática. Pero la definición (4.16) no es aplicable ya que las trayectorias adiabática no es reversible y por tanto genera entropía.

#### 4.4 El balance de entropía

En función de lo discutido, podemos escribir la entropía de sistemas reversibles como:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.21)$$

Para sistemas generales, no necesariamente reversibles, la aplicación de esta fórmula no es válida, a menos de introducir un término adicional de generación, que reconcilie a la ecuación (4.21)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{gen} \quad (4.22)$$

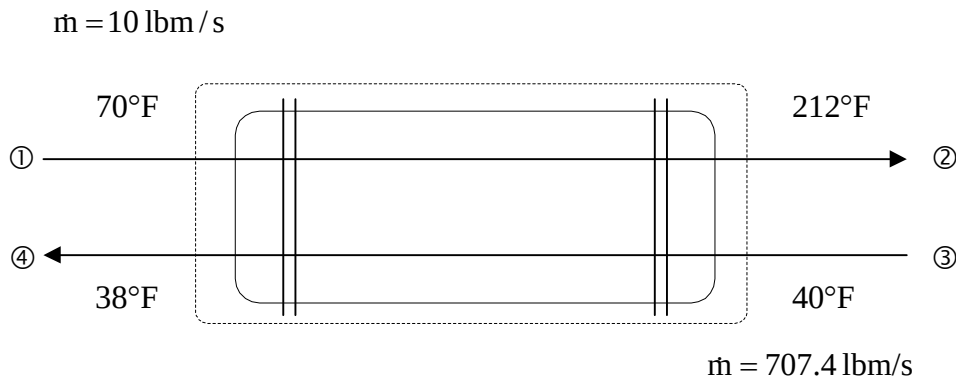
El término de generación de entropía debe ser positivo, porque un proceso adiabático no reversible genera entropía. Dividiendo la anterior por dt e incluyendo el efecto de las corrientes se tiene el balance de entropía de sistemas abiertos :

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_{sis} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} \quad (4.23)$$

Esta última ecuación representa el balance global de entropía y es una ecuación adicional al balance de energía, utilizable cada vez que pueda calcularse el término de generación entrópica. La entropía generada es nula en sistemas reversibles o en sistemas que están en equilibrio, y debe ser estrictamente positiva para procesos arbitrarios. Cuando la entropía generada es negativa, el proceso es físicamente irrealizable, según ya hemos discutido.

Cabe indicar que la aplicación del balance de entropía no es diferente a la que ya hemos visto del balance de energía. Ha de tenerse cuidado en trabajar el término  $\dot{S}_{gen}$  que *sólo puede ser nulo en sistemas perfectamente homogéneos o que evolucionen por trayectorias reversibles*.

Como primera aplicación, estudiamos el cálculo de entropía generada del intercambiador que introdujo esta capítulo



Tenemos aquí un sistema estacionario y de fronteras adiabáticas. Por otro lado, el sistema presenta gradientes de temperatura y no puede ser homogéneo, por tanto no es posible eliminar el término de generación. Así el balance de entropía (ec. 4.23) queda :

$$\Delta \dot{m}\tilde{S} = \dot{m}_2\tilde{S}_2 + \dot{m}_4\tilde{S}_4 - \dot{m}_1\tilde{S}_1 - \dot{m}_3\tilde{S}_3 = \dot{m}_1(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) + \dot{m}_3(\tilde{S}_4 - \tilde{S}_3) = \dot{S}_{gen}$$

y ahora resta obtener las propiedades correspondientes de tablas de vapor

| Corriente <sup>†</sup> | ①                       | ②                       | ③                       | ④                       |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T                      | 70                      | 212                     | 40                      | 38                      |
| P                      | 14.696                  | 14.696                  | 14.696                  | 14.696                  |
| $\tilde{S}$            | $7.4548 \times 10^{-2}$ | $3.1214 \times 10^{-1}$ | $1.6194 \times 10^{-2}$ | $1.2166 \times 10^{-2}$ |

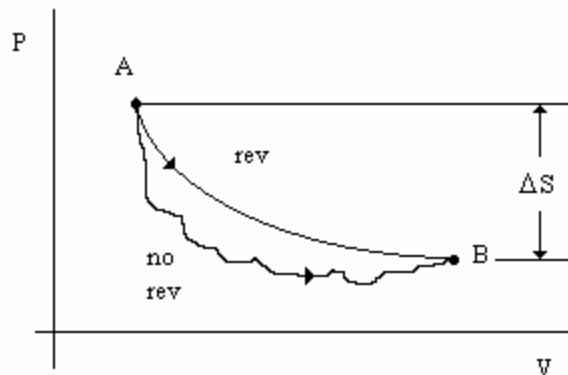
realizando los cálculos correspondientes, obtenemos :

$$\dot{S}_{gen} = -0.47 \frac{Btu}{R s}$$

de donde es claro que el proceso de transferencia de calor es imposible, debido al signo negativo de la generación. En rigor, un balance de entropía debe acompañar siempre el balance de energía, pues el análisis del signo de la entropía generada constituye una restricción validante del balance de energía.

#### 4.5 Cálculo de entropía con gases ideales

La entropía es una función de estado, y puede ser calculada por cualquier trayectoria para un cambio arbitrario. Dado un cambio de A a B, podemos calcularla utilizando la trayectoria reversible, que es la que permite una definición de entropía en términos de calor, y para la que la entropía generada es nula.



Por la trayectoria reversible, se tiene:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - PdV \quad (4.24)$$

denominada también *ecuación fundamental de la termodinámica* y aplicable a sistemas cerrados. Pero:

<sup>†</sup> en unidades inglesas de tabla de vapor.

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP \Rightarrow dU + PdV = dH - VdP \quad (4.25)$$

combinando estas dos ecuaciones, se llega a una forma general para el cambio reversible de entropía, válida para cualquier fluido:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (4.26)$$

o, en términos molares, ya que se trata de un sistema cerrado

$$d\tilde{S} = \frac{d\tilde{H}}{T} - \frac{\tilde{V}}{T} dP \quad (4.27)$$

para un gas ideal, la aplicación de (4.27) conduce a:

$$d\tilde{S} = \frac{C_p dT}{T} - \frac{R}{P} dP \quad (4.28)$$

o

$$\Delta\tilde{S}^{gi} = \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.29)$$

El término de  $\langle C_p \rangle_{Sm}$  corresponde ahora a la media entrópica, dada por la definición

$$\langle C_p \rangle_{mS} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}}{\ln(T_2 / T_1)} \quad (4.30)$$

y para una forma funcional de  $C_p$  como :

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \quad (4.31)$$

admite la siguiente expresión analítica

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mS}}{R} = A + BT_{ml} + T_{ml} T_m \left[ C + \frac{D}{(T_1 T_2)^2} \right] \quad (4.32)$$

donde

$$T_{ml} = \frac{T_2 - T_1}{\ln[T_2/T_1]} \quad ; \quad T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (4.33)$$

Esta ecuación contrasta con la definición del medio entálpico, dado por

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} = A + BT_m + \frac{C}{3}(4T_m^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2} \quad (4.34)$$

En general, las ecuaciones (4.32) y (4.33) conducen a resultados levemente distintos, pero la diferencia vale y cada fórmula se ocupa en el momento que le corresponde.



#### 4.6 Segunda ley de la termodinámica - problemas resueltos

##### Problema 4.1

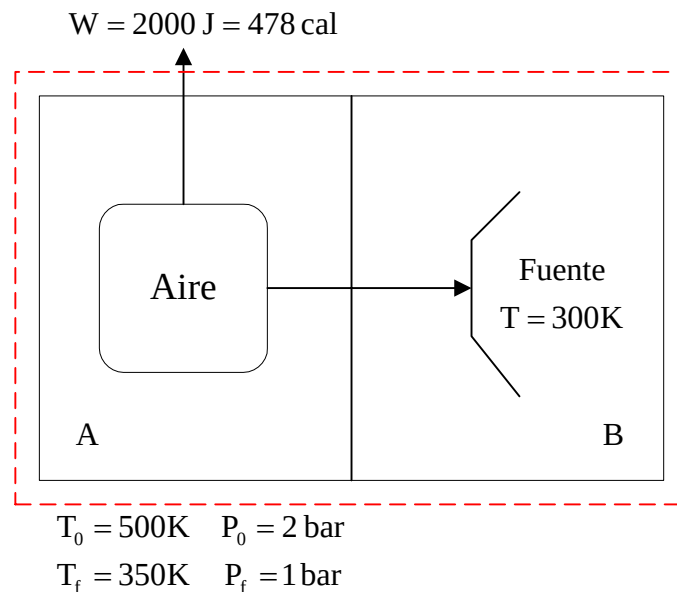
Un inventor diseña un proceso cerrado que opera con un mol de Aire. El efecto neto del proceso es:

- cambio de estado del aire de 500 K y 2 bar a 350 K y 1 bar.
- producción de 2000 J de trabajo.
- transferencia de calor a un fuente térmica a 300 K

Se le solicita evaluar la factibilidad técnica de este proceso. Suponga que el aire es un gas ideal con:

$$\frac{C_p}{R} = 3.355 + 0.575 \times 10^{-3} T(K) - \frac{0.016 \times 10^5}{T^2(K)}$$

La clave de este problema, en el que solicita evaluar una factibilidad técnica, se basa en establecer si el invento con las características señaladas no viola la segunda ley. En otras palabras, en este problema debe calcularse la generación de entropía. Consideremos ahora el sistema



Estableciendo un balance de entropía en el sistema indicado

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_{\text{sis}} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{gen}}$$

podemos ver que el sistema es dinámico, no transfiere calor por sus fronteras ni tiene corrientes. Adicionalmente, vemos que hay gradientes de temperatura, ellos precisamente posibilitan la transferencia de calor. De modo que el balance final reduce a :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{sis} = \dot{S}_{gen} = \frac{dS_{gen}}{dt} \Rightarrow \Delta S = S_{gen}$$

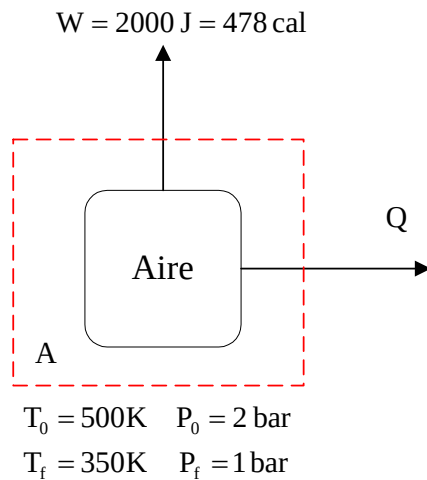
es decir, el cambio entrópico del sistema se convierte en entropía generada.. Dado que la entropía es aditiva por subsistema, la ecuación anterior es equivalente a :

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = S_{gen}$$

y por tanto ahora el problema se reduce al cálculo del cambio de entropía de cada subsistema.

### Subsistema A

Del balance de entropía aplicado al subsistema A, sólo es posible eliminar la contribución de las corrientes, ya que se trata de un sistema cerrado



Es posible concluir que :

$$\frac{dS_A}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen}$$

sin embargo, más que el balance de entropía, nos interesa establecer el cambio entrópico del sistema. El balance de entropía es de poca utilidad para el cálculo del cambio de entropía puesto que no sabemos a priori cuanta entropía puede generar el subsistema, porque de él sólo conocemos estados finales e iniciales. No sabemos si se trata de un proceso reversible.

Por otro lado, el sistema transfiere calor, pero como la trayectoria de transferencia de calor nos es desconocida, tampoco es fácil establecer la relación entre calor y temperatura del sistema. Pero lo que es claro es que el cambio entrópico del sistema, que contiene un gas ideal, simplemente está dado por la función :

$$\Delta S = n \langle C_p \rangle_{ms} \ln \frac{T_f}{T_0} - nR \ln \frac{P_f}{P_0}$$

No debe confundirse el cálculo del cambio de entropía de un sistema con el cambio de entropía generada. En cualquier caso, la entropía es una función de estado como hemos demostrado previamente, en tanto que la entropía generada requiere el conocimiento de la trayectoria del cambio. En este problema, y para el subsistema A sólo se conoce el cambio, pero no la trayectoria que lo posibilita.

A continuación, los cálculos proceden por simple sustitución en la fórmula de cambio de entropía, usando una constante de los gases  $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . De la evaluación se obtiene

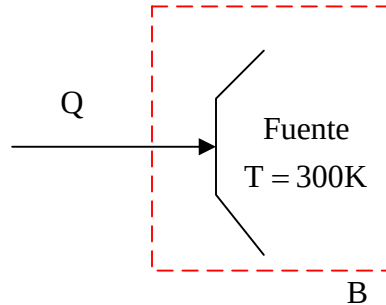
$$\frac{\langle C_p \rangle_{mS}}{R} = 3.5875$$

y el cambio de entropía será

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= n \langle C_p \rangle_{sm} \ln \frac{T_f}{T_0} - nR \ln \frac{P_f}{P_0} \\ &= 1 \text{ mol} \times 3.5875 \times 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \ln \frac{350\text{K}}{500\text{K}} - 1 \text{ mol} \times 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \ln \frac{1\text{bar}}{2\text{bar}} \\ &= -1.1652 \frac{\text{cal}}{\text{K}}\end{aligned}$$

### Subsistema B

El subsistema B es una fuente térmica



del balance de entropía, y considerando que el sistema es homogéneo, isotérmico y sin corrientes ; se obtiene la ecuación típica de acumulación entrópica de una fuente :

$$\Delta S_B = \frac{Q_B}{T_B}$$

de modo que ahora sólo son hace falta calcular cuanto calor recibe la fuente  $Q_B$ . Para ello debemos notar que el calor transferido a la fuente es igual en magnitud y de signo inverso al calor transferido por el subsistema A ( $Q_A$ ), y del balance de energía de este último (ignorando los efectos mecánicos) obtenemos

$$\Delta U_A = Q_A + W_A$$

de modo que

$$-Q_B = Q_A = \Delta U_A - W_A = n \left[ \langle C_p \rangle_{mH} - R \right] \Delta T - (-478)$$

donde

$$\frac{\langle C_p \rangle_{mH}}{R} = 3.5902$$

Notar que la media entálpica es de orden de magnitud muy similar a la media entrópica, pero no son iguales. De esta forma, el calor será

$$-Q_B = 1 \text{ mol} \times [3.5902 - 1] \times 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} (350 - 500) - (-478) = -294 \text{ cal}$$

finalmente

$$\Delta S_B = \frac{Q_B}{T_B} = \frac{294 \text{ cal}}{300 \text{ K}} = 0.98 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

y por tanto, la entropía generada por el sistema será

$$S_{gen} = \Delta S_A + \Delta S_B = -0.1852 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

De acuerdo con el signo de la entropía generada, las especificaciones de trabajo y emisión de calor del invento son tecnológicamente imposibles. Cabe indicar que, en algunos procesos, es sencillo observar la imposibilidad natural de la tecnología ; un caso era precisamente el intercambiador que introdujo esta capítulo. Sin embargo, este ejemplo muestra que no siempre la imposibilidad de un proceso puede ser tan obvia desde las especificaciones.

Por otro lado, el proceso es tecnológicamente factible si

$$S_{gen} \geq 0$$

y, en particular, esto ya nos podría dar cotas de los logros reales del invento. Por ejemplo, el trabajo que el proceso realizará está acotado

$$|W| \leq 422.5 \text{ cal} = 1768 \text{ J}$$

y no 2000 J como establecía la especificación. Por otro lado, suponiendo que el proceso produce el trabajo indicado de 2000 J, la temperatura de la fuente fría deberá ser

$$T_B \leq 252.3 \text{ K}$$

la especificación del invento establece que la temperatura de la fuente fría es 300 K (~30°C) que es logable en el ambiente. Para producir 2000 J, es necesario que la fuente esté aún más fría (-20.9°C), lo que obviamente requiere refrigeración adicional a la que el ambiente puede entregar.

El ejemplo resuelto ilustra muy bien las aplicaciones del cálculo de entropía generada. Por un lado  $S_{gen}$  establece la posibilidad de funcionamiento de una tecnología, como también acota las especificaciones que la harán funcionar. Nótese también que la información que no se requiere información sobre la

tecnología, sólo necesitamos saber que cambios netos produce el proceso sin mayor detalle sobre su trayectoria.

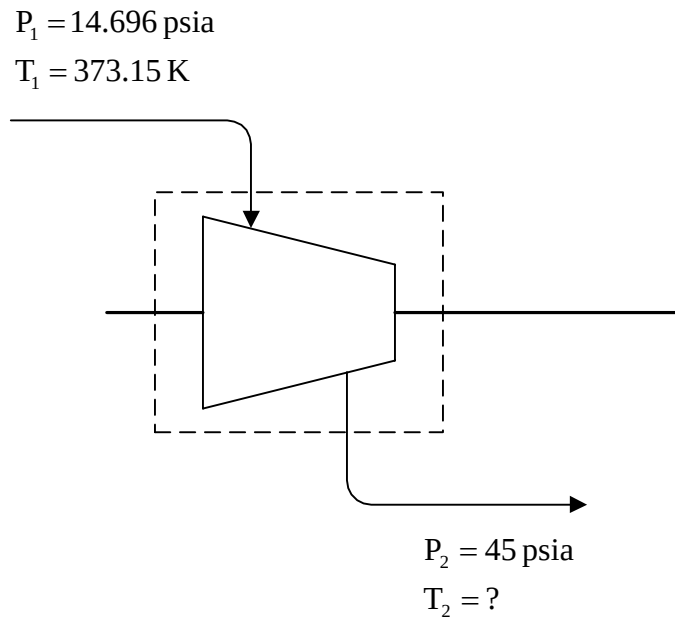
#### Problema 4.2

Se utiliza un compresor adiabático para llevar vapor de agua saturado desde 1 atm de presión, hasta una presión final de 45 psia. La capacidad calórica del vapor de agua está dada por:

$$\frac{C_p}{R} = 3.470 + 1.450 \times 10^{-3} T(K) - \frac{0.121 \times 10^5}{T^2(K)}$$

- Suponga que el vapor de agua puede ser considerado como un gas ideal, y calcule la mínima potencia requerida para la compresión.

Hasta este punto sabemos que el mínimo trabajo requerido por una compresión es el trabajo reversible. Adicionalmente, desde un punto de vista tecnológico, el trabajo reversible corresponde a una trayectoria donde el sistema evoluciona por estados de equilibrio *en los que no se genera entropía*. Por tanto, para este caso, el balance de entropía es aplicable con término nulo de generación. Consideremos entonces el balance de entropía del compresor según el diagrama que se ilustra



notemos que no se especifica la temperatura de descarga del equipo, la que obviamente debe ser compatible con el requisito de reversibilidad. Del balance de entropía

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_{\text{sis}} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{gen}}$$

considerando que el compresor es una máquina estacionaria, adiabática y, en el caso, reversible; tendremos

$$\Delta \dot{m} \tilde{S} = \dot{m} \Delta \tilde{S} = 0 \Rightarrow \Delta \tilde{S} = 0$$

el cambio de entropía de un gas ideal se define como

$$\Delta \tilde{S} = \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

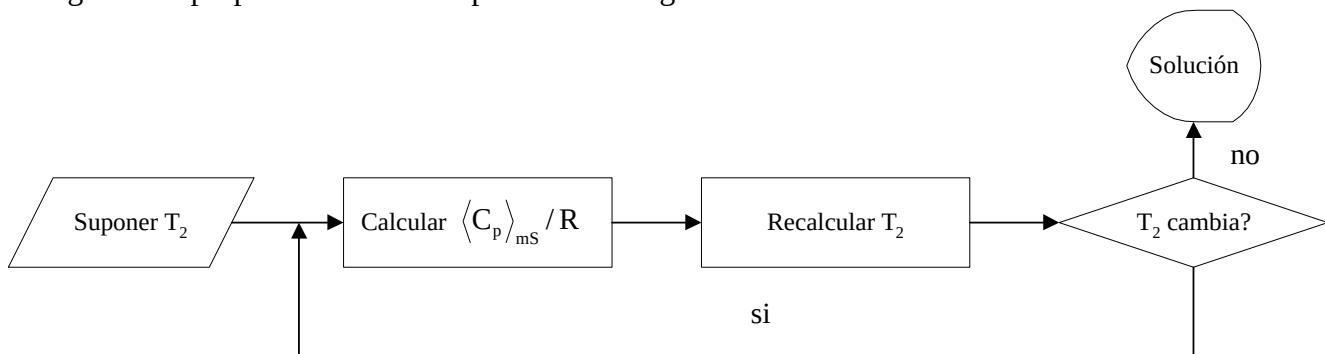
pero por el requisito del balance de entropía, esta ecuación reduce a

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{mS}}$$

que es la conocida ecuación de compresión adiabática reversible. Notar que tenemos todos los datos para el cálculo de la temperatura de descarga  $T_2$ , aunque en este caso la capacidad calórica media entrópica es dependiente de la temperatura lo que hace que el cálculo sea iterativo. Ahora bien, la media entrópica efectivamente depende de  $T$ , pero débilmente, de modo que un buen candidato de convergencia, y bastante cómodo, es la sustitución sucesiva sobre la ecuación :

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{mS}}$$

un algoritmo apropiado de iteración podría ser el siguiente



para nuestro caso se tiene la siguiente tabla iterativa, supuesta inicialmente  $T_2 = 315.16$  K

| $T_2 / \text{K}$ | $\langle C_p \rangle_{mS} / R$ |
|------------------|--------------------------------|
| 373.16           | 3.9242                         |
| 496.29           | 4.0299                         |
| 492.59           | 4.0270                         |
| 492.69           | 4.0270                         |
| 492.69           | 4.0271                         |

La temperatura hasta aquí calculada, es la que asegura la reversibilidad del proceso, por tanto podemos decir que  $T_2^{\text{rev}} = 492.69$  K. Esta misma temperatura nos permitirá evaluar el trabajo reversible asociado al proceso. El balance de energía de una máquina estacionaria adiabática ya nos es familiar :

$$\frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}^{rev}_{gi} = \langle C_p \rangle_{mH} (T_2^{rev} - T_1) = 967.7 \frac{cal}{mol}$$

- Use tabla de vapor, y rehaga el cálculo.

Consideremos ahora la solución del problema con el uso de tablas de vapor, las ideas son exactamente las mismas. Primero consideramos el balance de entropía, del que se deduce

$$\Delta \tilde{S} = 0 \Rightarrow \tilde{S}_1 = \tilde{S}_2$$

luego, de tablas de vapor tendremos

| Corriente   | [1]    | [2] <sup>rev</sup>  |
|-------------|--------|---------------------|
| T           | 212    | 417.06 <sup>a</sup> |
| P           | 14.696 | 45                  |
| $\tilde{S}$ | 1.7568 | 1.7568              |
| $\tilde{H}$ | 1150.5 | 1244.1 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> interpolado de la tabla de vapor para la condición S, P de la descarga.

Ahora bien, ya conocemos las condiciones de descarga reversible, y del balance de energía podemos estimar el trabajo reversible

$$\frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}^{rev} = \tilde{H}_2^{rev} - \tilde{H}_1 = 93.6 \frac{Btu}{lbm}$$

Para efectos de comparación con los cálculos de gas ideal, tenemos la siguiente tabla de procesos reversibles :

| Fuente         | $T_2^{rev} / ^\circ F$ | $\dot{W}^{rev} / \dot{m}$<br>(Btu/lbm) |
|----------------|------------------------|----------------------------------------|
| Tabla de vapor | 417.06                 | 93.6                                   |
| gas ideal      | 427.14                 | 96.8                                   |

como podemos ver, los cálculos con gas ideal dan una aproximación razonable del proceso reversible con fluido real. La situación aquí observada justifica el uso de relaciones de gas ideal para establecer aproximaciones de fluidos reales, fundamentalmente para dar un diagnóstico de un proceso cuando no se dispone de tablas de vapor.

- Suponga que la eficiencia térmica del compresor es del 75%. Evalúe la temperatura de descarga.

En general, las máquinas reales tienen asociados valores de eficiencia respecto del proceso reversible. Esta es una especificación que entrega el fabricante del equipo, y que depende de la tecnología. Hemos discutido en diversos párrafos que los procesos reversibles son irrealizables, pero establecen cotas de

energía (mínimo trabajo de compresión, máximo trabajo de expansión). La eficiencia representa la fracción o el porcentaje de la cota alcanzable con la tecnología del equipo.

Según el caso, hay dos formas de definir una eficiencia térmica de un equipo. Esto dependerá de si el trabajo sale del (trabajo de expansión) o entra al (trabajo de compresión) sistema. Tales eficiencias se definen en el siguiente cuadro

|                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center;"><u>trabajo de compresión</u></p> $\eta_c = \frac{\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}}{\dot{W} / \dot{m}} \leq 1$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center;"><u>trabajo de expansión</u></p> $\eta_e = \frac{\dot{W} / \dot{m}}{\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}} \leq 1$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

teniendo en cuenta que el mínimo trabajo de compresión es el reversible, cualquier trabajo de compresión real requiere más energía y por tanto la eficiencia de compresión será menor que la unidad o el 100%. Similares argumentos se pueden discutir para el trabajo de expansión, ya que el reversible es el máximo trabajo que puede obtenerse de un proceso ; por tanto cualquier trabajo de un proceso real será menor. Es absolutamente necesario, para la aplicación del concepto de eficiencia de máquina, saber a cuál de los trabajos nos estamos refiriendo.

En el caso específico del problema, se establece que la eficiencia de un proceso de compresión es del 75%, entonces se ocupa  $\eta_c$ . El trabajo real del proceso será :

$$\dot{W} / \dot{m} = \frac{\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}}{\eta_c}$$

consideraremos de partida el caso del gas ideal y en seguida resolvemos por tablas de vapor.

#### Aproximación de gas ideal

Según concluimos, el trabajo reversible por la aproximación de gas ideal era

$$\frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} = 967.7 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

de modo que aplicando la eficiencia, obtenemos el trabajo requerido por el proceso real

$$\dot{W} / \dot{m} = \frac{967.7}{0.75} = 1290.3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

en el problema se nos pide estimar la temperatura de descarga para el proceso no reversible (ya hablaremos de la importancia práctica de ésta). Para un gas ideal, el balance de energía de un compresor reduce a :

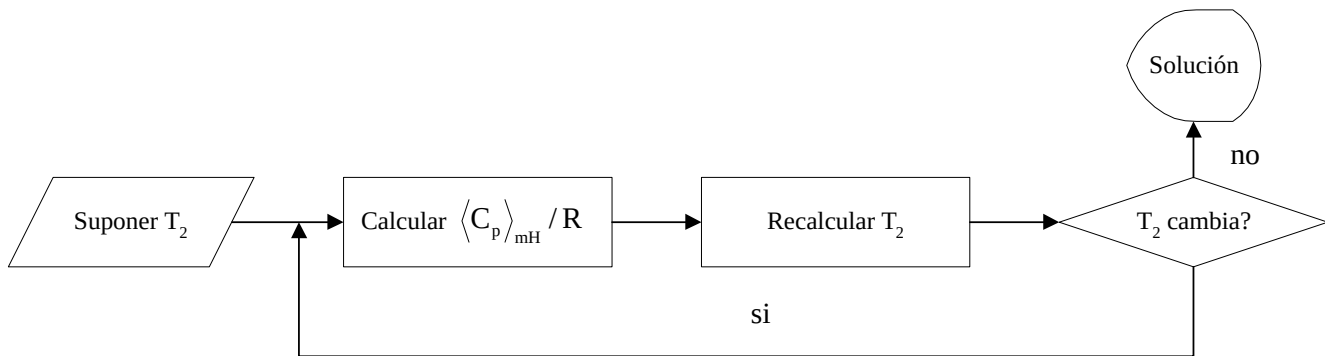


$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}_{gi} = \langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1)$$

y la misma ecuación se aplica a procesos reversibles como no reversibles. Notamos que de ella podemos despejar  $T_2$  como:

$$T_2 = \frac{\dot{W}}{\dot{m} \langle C_p \rangle_{mH}} + T_1 = \frac{\Delta \tilde{H}}{\langle C_p \rangle_{mH}} + T_1$$

nuevamente tenemos en cuenta que las capacidades calóricas medias dependen de la temperatura, pero débilmente, de modo que el candidato ideal de solución de este problema (*iterativo y a veces reducible a analítico dependiendo de la funcionalidad de  $C_p$* ) es la sustitución sucesiva. El algoritmo de cálculo es similar al que ya habíamos indicado



y para nuestro caso, donde es aconsejable comenzar a iterar con  $T_2^{rev}$  a falta de un mejor estimado, se puede obtener la siguiente tabla iterativa

| $T_2 / K$ | $\langle C_p \rangle_{mH} / R$ |
|-----------|--------------------------------|
| 492.69    | 4.0319                         |
| 532.53    | 4.0657                         |
| 531.21    | 4.0646                         |
| 531.25    | 4.0647                         |
| 531.25    | 4.0647                         |
| 531.25    | 4.0647                         |

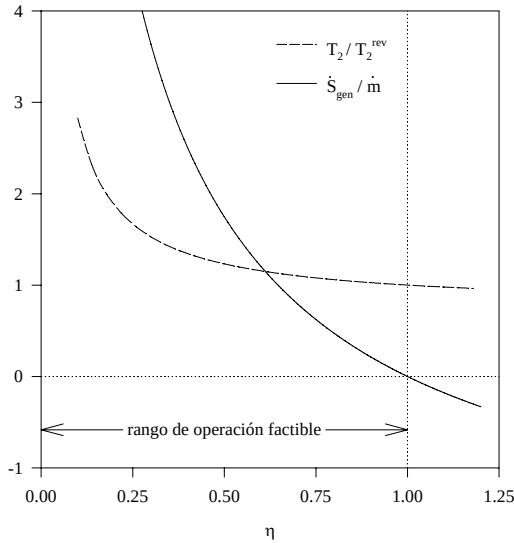
Notamos que la temperatura de descarga aumenta respecto del caso reversible, la razón es que parte del trabajo se invierte en agitar el fluido sin elevar la presión. Por otro lado, el proceso asociado a una eficiencia no unitaria debe acumular entropía, ya que se trata de un proceso no reversible. Del balance de entropía del proceso tendremos

$$\frac{\dot{S}_{gen}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{S} = \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

donde  $\langle C_p \rangle_{mS} / R = 4.0566$ . Por tanto la generación entrópica corresponde a

$$\frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = 0.6237 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

y es positiva como era de esperar.



La repetición sistemática del problema permite graficar las curvas de temperatura y entropía generada, tal como se aprecia en la Figura anexa. Un par de conclusiones claras es que en medida que disminuye la eficiencia :

1. aumenta la generación de entropía
2. aumenta la temperatura de descarga

en este contexto, podemos dar una interpretación económica de la entropía generada. La disminución de eficiencia implica aumentar el trabajo ingresado para un mismo objetivo de compresión. Por tanto el aumento de entropía generada se relaciona con el *uso ineficiente de la energía disponible*. A eficiencias bajas, prácticamente todo el trabajo se convierte en calor acumulado por la compresión para el fluido de trabajo.

### Solución con tablas de vapor

Al igual que en el caso anterior con gas ideal, la solución con tablas de vapor parte de establecer el trabajo real requerido por el proceso :

$$\dot{W} / \dot{m} = \frac{\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}}{\eta_c} = \frac{93.6 \text{ Btu} / \text{lbm}}{0.75} = 124.8 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

Del balance de energía de la máquina, tenemos :

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1$$

por tanto la entalpía del proceso real se obtiene de

$$\tilde{H}_2 = \frac{\dot{W}}{\dot{m}} + \tilde{H}_1 = 124.8 + \tilde{H}_1$$

así, de tablas de vapor tendremos

luego, de tablas de vapor tendremos

| Corriente   | [1]    | [2] <sup>no rev</sup> |
|-------------|--------|-----------------------|
| T           | 212    | 480.95 <sup>b</sup>   |
| P           | 14.696 | 45                    |
| $\tilde{S}$ | 1.7568 | 1.7912 <sup>b</sup>   |
| $\tilde{H}$ | 1150.5 | 1275.3 <sup>a</sup>   |

<sup>a</sup> obtenida de la ecuación (\*). <sup>b</sup> obtenida desde tablas de vapor con especificación H<sub>2</sub>, P

Al igual que como habíamos observado con el gas ideal, la solución de tablas de vapor indica que la temperatura de descarga aumenta respecto del caso reversible. Por otro lado, la entropía generada por el caso será

$$\frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{S} = \tilde{S}_2 - \tilde{S}_1 = 0.0344 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm R}}$$

#### Resumen final y comparativo de resultados

| Caso                  | Fuente         | T <sub>2</sub> / °F | $\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}$ (Btu/lbm) |
|-----------------------|----------------|---------------------|--------------------------------------------|
| Máquina reversible    | Tabla de vapor | 417.06              | 93.6                                       |
|                       | gas ideal      | 427.14              | 96.8                                       |
| Máquina no reversible | Tabla de vapor | 480.95              | 124.8                                      |
|                       | gas ideal      | 496.58              | 129.1                                      |

- Interprete sus resultados en función de la segunda ley.

El aspecto más importante de este problema es la vinculación que existe entre la entropía generada y la eficiencia de una máquina. Claramente las máquinas de menor eficiencia aprovechan la energía en forma menos eficaz, y generan montos superiores de entropía. La entropía generada es una variable tecnológica, y una aplicación termodinámica de ingeniería consiste precisamente en desarrollar procesos capaces de minimizar la entropía generada entre un estado inicial y otro final.

El problema que hemos visto hasta aquí es tradicional en la evaluación de máquinas estacionarias. Es de gran importancia conocer las temperaturas de descarga de una compresión, porque ella está relacionada con la resistencia de los materiales, de las empaquetaduras de los acoples y la estabilidad del lubricante del equipo. Temperaturas muy altas de descarga favorecen la descomposición térmica de

materiales orgánicos y añaden el riesgo de combustión y explosiones. Una segunda conclusión importante, es que las relaciones de gas ideal entregan un diagnóstico, sino preciso, bastante certero del comportamiento de las máquinas reales. Estas relaciones pueden ser utilizadas en primera instancia cuando se dispone de poca información del fluido a comprimir.

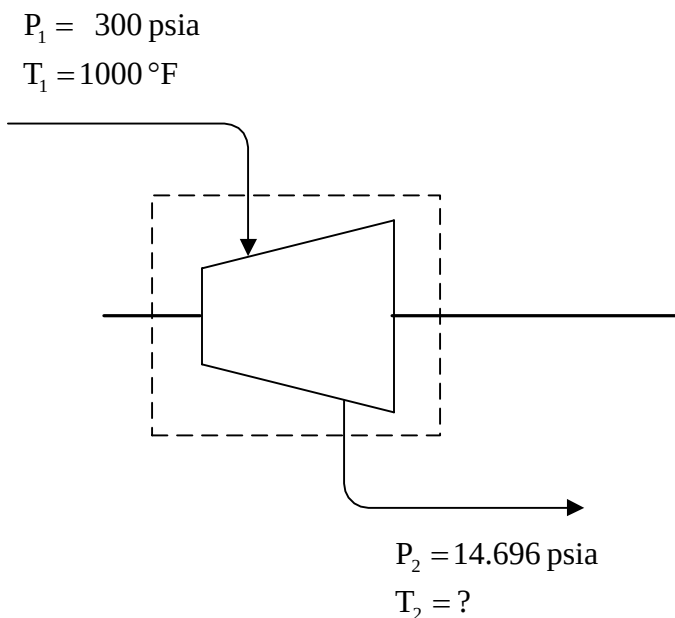
#### Problema 4.3

Una turbina adiabática opera con vapor de agua a 300 psia y 1000 °F, el que se expande hasta la presión atmosférica para generar energía eléctrica. Grafique la temperatura de descarga en función de la eficiencia térmica, e indique la máxima y la mínima temperatura de descarga.

Este problema es similar al Problema 4.2, aunque notamos que el trabajo sale del sistema y la definición de la eficiencia cambia. Para este caso :

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{trabajo de expansión} \\ \eta_e = \frac{\dot{W} / \dot{m}}{\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}} \leq 1 \end{array}}$$

Los balances de máquinas estacionarias adiabáticas son equivalentes y no constituyen una novedad en este problema, en particular :



$$\text{BE : } \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}$$

$$\text{BS : } \frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{S}$$

#### Solución del caso reversible

Al igual que en el problema anterior, el equipo reversible se resuelve preasignando un monto de entropía generada nulo. Del balance de entropía se obtiene

$$\tilde{S}_2 = \tilde{S}_1$$

recopilando la información correspondiente en tablas de vapor, tenemos

| Corriente   | [1]    | [2] <sup>rev</sup> |
|-------------|--------|--------------------|
| T           | 1000.0 | 269.71             |
| P           | 300.00 | 14.696             |
| $\tilde{S}$ | 1.7964 | 1.7964             |
| $\tilde{H}$ | 1526.2 | 1178.2             |

de modo que el trabajo realizado será :

$$\frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}^{\text{rev}} = \tilde{H}_2^{\text{rev}} - \tilde{H}_1 = -348.0 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

#### Solución del caso no reversible

Los casos no reversibles proceden bajo un régimen de eficiencia. Supongamos, para ilustrar el cálculo, una eficiencia de 90%. De acuerdo con la fórmula de eficiencia para equipos de expansión tenemos :

$$\frac{\dot{W}^{\text{no rev}}}{\dot{m}} = \eta \frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} = -313.2 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}} = \Delta \tilde{H}^{\text{no rev}} = \tilde{H}_2^{\text{no rev}} - \tilde{H}_1$$

de modo que :

$$\tilde{H}_2^{\text{no rev}} = \frac{\dot{W}^{\text{no rev}}}{\dot{m}} + \tilde{H}_1 = -313.2 + 1526.2 = 1249.0 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

de tablas de vapor

| Corriente   | [1]    | [2] <sup>no rev</sup> |
|-------------|--------|-----------------------|
| T           | 1000.0 | 343.03                |
| P           | 300.00 | 14.696                |
| $\tilde{S}$ | 1.7964 | 1.8419                |
| $\tilde{H}$ | 1526.2 | 1213.0                |

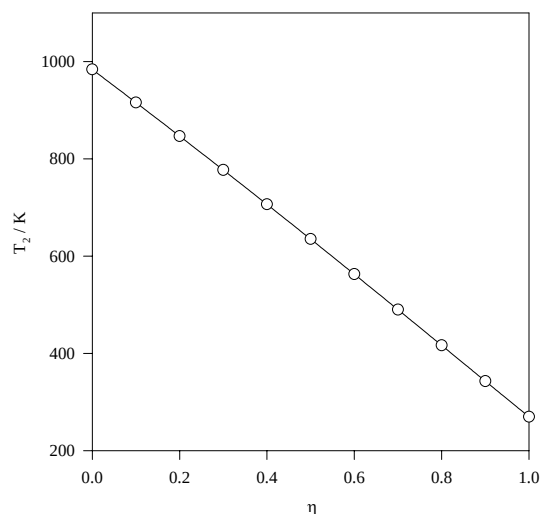
La entropía generada por el equipo será

$$\frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = 1.8419 - 1.7964 = 4.55 \times 10^{-2} \frac{\text{Btu}}{\text{lbm R}}$$

Repitiendo los cálculos precedentes para distintos valores de eficiencia, obtendremos :

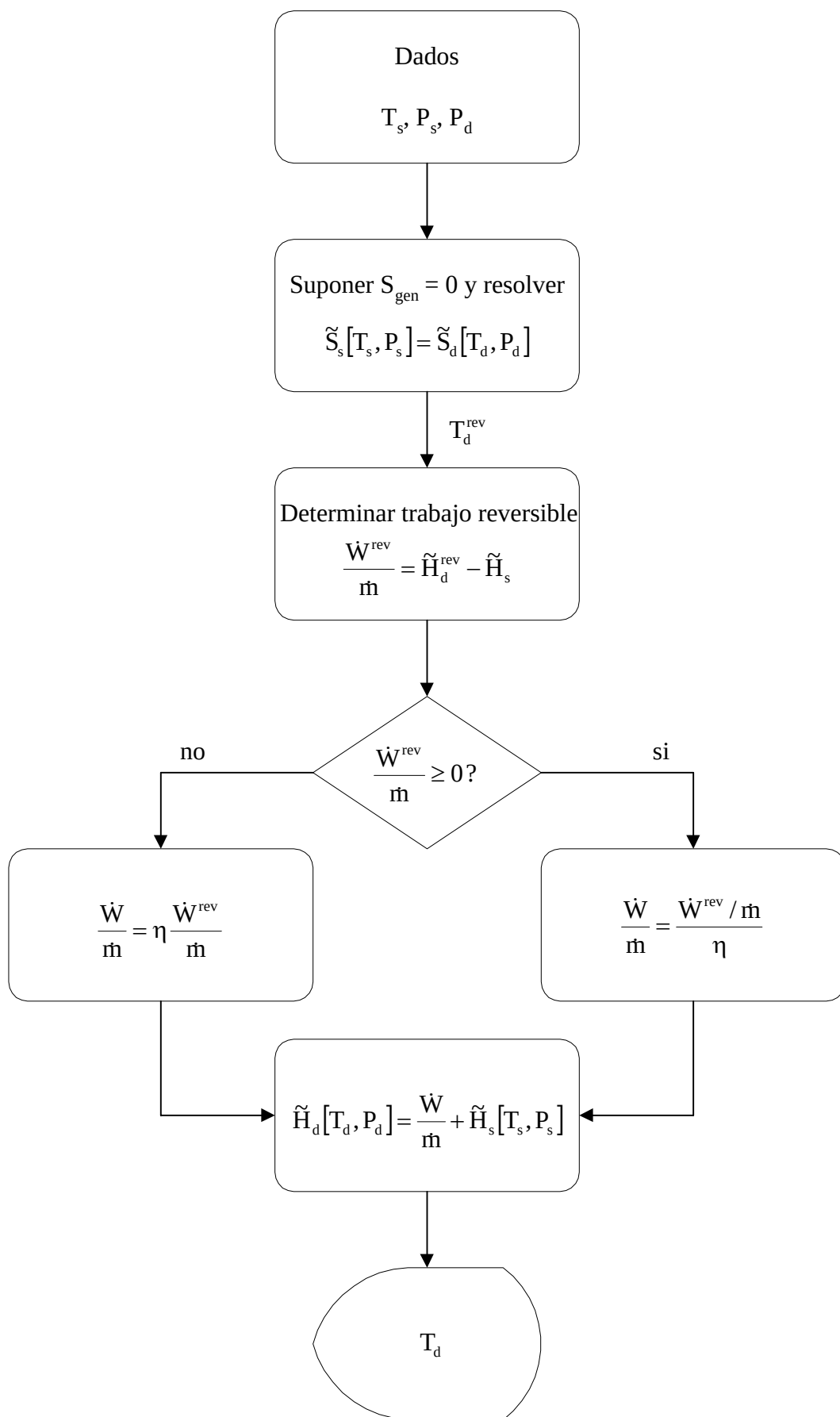
| $\eta$ | $T_2$  | $\tilde{H}_2$ | $\tilde{S}_2$ | $\dot{W} / \dot{m}$ | $\dot{S}_{\text{gen}} / \dot{m}$ |
|--------|--------|---------------|---------------|---------------------|----------------------------------|
| 1.0    | 269.71 | 1178.2        | 1.7964        | -348.0              | 0.0000                           |
| 0.9    | 343.03 | 1213.0        | 1.8419        | -313.2              | 0.0455                           |
| 0.8    | 416.63 | 1247.8        | 1.8834        | -278.4              | 0.0870                           |
| 0.7    | 490.01 | 1282.6        | 1.9215        | -243.6              | 0.1251                           |
| 0.6    | 562.89 | 1317.4        | 1.9568        | -208.8              | 0.1604                           |
| 0.5    | 635.09 | 1352.2        | 1.9897        | -174.0              | 0.1933                           |

|     |        |        |        |        |        |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.4 | 706.52 | 1387.0 | 2.0205 | -139.2 | 0.2241 |
| 0.3 | 777.12 | 1421.8 | 2.0494 | -104.4 | 0.2530 |
| 0.2 | 846.90 | 1456.6 | 2.0768 | -69.6  | 0.2804 |
| 0.1 | 915.83 | 1491.4 | 2.1020 | -34.8  | 0.3056 |
| 0.0 | 983.94 | 1526.2 | 2.1275 | 0.0    | 0.3311 |



En la tabla podemos observar que en función a como cae la eficiencia, la temperatura de descarga como la entropía generada aumentan. La mínima temperatura corresponde a la descarga reversible y la máxima al caso en que la turbina no desarrolla trabajo. Notar que una turbina de eficiencia cero es equivalente a una válvula, en ella no se obtiene ningún tipo de trabajo útil y se genera el máximo de entropía. Las válvulas como cualquier singularidad de la mecánica de fluidos, constituyen puntos de líneas y tendidos de cañería donde la energía se pierde. Desde un punto de vista termodinámico, una pérdida de carga es entropía generada. Es interesante destacar que, al igual que en el caso del compresor en el problema 4.2, la temperatura de descarga aumenta monótonamente con la ineficiencia de la expansión, según se ve en la Figura de la temperatura de descarga.

Para finalizar el estudio de máquinas estacionarias, se incluye el algoritmo de solución de la temperatura de descarga en la Figura siguiente



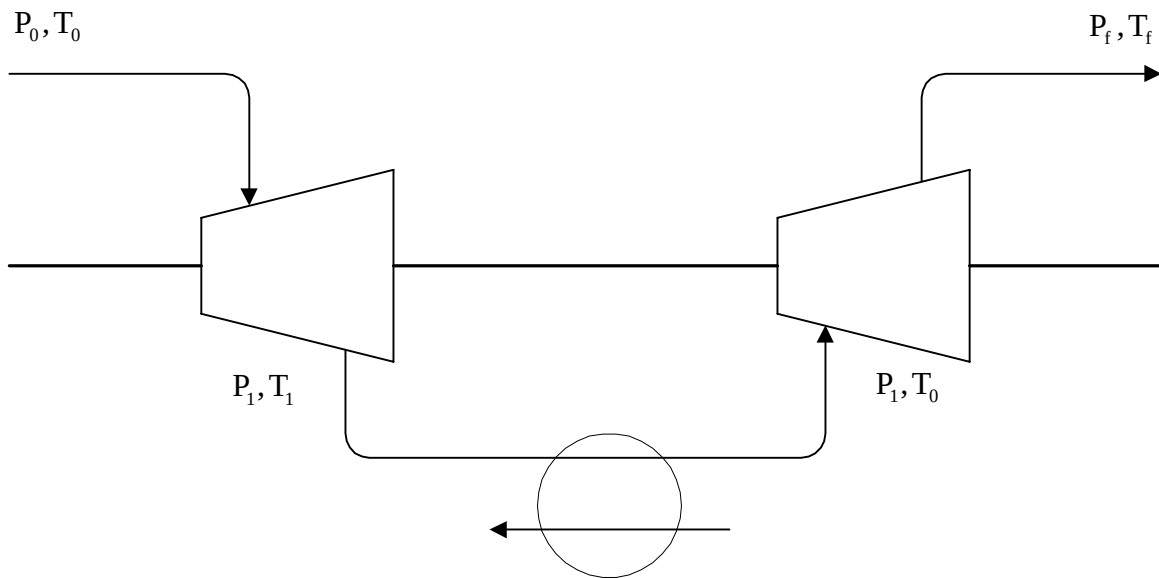
#### Problema 4.4

Un estanque lleno de gas ideal se descarga suavemente a través de una válvula. El medio que rodea al estanque, que se encuentra a una presión inicial de 5 atm y 600 K, es la atmósfera. El calor específico del gas ideal vale  $7/2 R$ .

- Elija un sistema que permita aplicar el balance de entropía y resuelva la descarga.
- Prediga si el proceso de vaciado genera entropía. Calcúlela.

#### Problema 4.5

Un sistema de 2 turbinas reversibles opera con gas ideal. Entre las dos turbinas hay un intercambiador de calor, según muestra la figura, cuyo objetivo es recuperar la temperatura de la corriente de alimentación. Estime la presión intermedia ( $P_1$ ) que maximiza el trabajo obtenido en este proceso.



vamos a considerar que el  $C_p$  es constante e independiente de  $T$ , de modo que las medias entrópicas y entálpicas son equivalentes y constantes. Como ya sabemos, para cada equipo se verifican los balances

$$\text{BE: } \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}$$

$$\text{BS: } \frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{S}$$

adicionalmente, la entropía generada es nula puesto que los equipos son reversibles. Con el supuesto de gas ideal, para cada equipo vamos a tener



$$\text{BE: } \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = C_p (T_d - T_s)$$

$$\text{BS: } 0 = C_p \ln \frac{T_d}{T_s} - R \ln \frac{P_d}{P_s} \Rightarrow \frac{T_d}{T_s} = \left( \frac{P_d}{P_s} \right)^{R/C_p}$$

combinando ambos balances, el trabajo por equipo de expansión será :

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = C_p T_s \left( \left( \frac{P_d}{P_s} \right)^{R/C_p} - 1 \right)$$

el trabajo total generado por el sistema está dado por la suma de los trabajos en cada equipo, de modo que en notación de la Figura tendremos :

$$\begin{aligned} \frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} &= C_p T_0 \left( \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{R/C_p} - 1 \right) + C_p T_0 \left( \left( \frac{P_f}{P_1} \right)^{R/C_p} - 1 \right) \\ &= C_p T_0 \left( \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{R/C_p} + \left( \frac{P_f}{P_1} \right)^{R/C_p} - 2 \right) \end{aligned}$$

como de costumbre, un punto estacionario o extremal se obtiene igualando la derivada a cero, en el caso :

$$\frac{d}{dP_1} \left( \frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} \right) = C_p T_0 \left( \frac{R}{C_p P_1} \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{R/C_p} - \frac{R}{C_p P_1} \left( \frac{P_f}{P_1} \right)^{R/C_p} \right) \equiv 0$$

esta última ecuación se anula si

$$\left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{R/C_p} = \left( \frac{P_f}{P_1} \right)^{R/C_p} \Leftrightarrow \frac{P_1}{P_0} = \frac{P_f}{P_1} \Leftrightarrow P_1 = \sqrt{P_f P_0}$$

que es el óptimo pedido. Se denomina razón de compresión (o descompresión) de una máquina estacionaria a la razón de presiones de descarga a succión :

$$r_c = \frac{P_d}{P_s}$$

la razón de compresión es mayor que la unidad para compresores y menor que la unidad para turbinas. Para el problema que estamos resolviendo, la razón de descompresión óptima por equipo será :

$$r_{c,1} = \frac{P_{d,1}}{P_{s,1}} = \frac{P_1}{P_0} = \frac{\sqrt{P_f P_0}}{P_0} = \sqrt{\frac{P_f}{P_0}}$$

$$r_{c,2} = \frac{P_{d,2}}{P_{s,2}} = \frac{P_f}{P_1} = \frac{P_f}{\sqrt{P_f P_0}} = \sqrt{\frac{P_f}{P_0}}$$

nuestra conclusión es que el óptimo se alcanza cuando los dos equipos tienen la misma razón de descompresión. Este resultado es interesante, ya que la base de dimensionamiento de un equipo de expansión es la razón de descompresión y el flujo que circula por él. Si dos equipos tienen estas mismas características, estamos hablando de equipos similares, cuyo costo en el mercado por un par de unidades es más bajo que el costo por unidades individuales diferentes ; es decir, el óptimo energético coincide con el económico. Por otro lado es interesante notar que :

$$r_{c,1} r_{c,2} = \frac{P_f}{P_0} = r_{c,T}$$

bien, que el producto de razones de compresión obtiene la descompresión total del sistema. Adicionalmente demostramos que el óptimo se obtiene para iguales razones de compresión por equipo, de modo que podemos escribir :

$$r_{c,i} = [r_{c,T}]^{1/2}$$

este resultado es generalizable a un número N de máquinas estacionarias

$$r_{c,i} = [r_{c,T}]^{1/N}$$

razones de descompresión muy altas resultan inconvenientes por equipo. En el caso de la compresión porque producen calentamientos violentos, y en el caso de la expansión porque se produce un enfriamiento que puede inducir condensación. En general, podemos regular el número de equipos a un límite adecuado de razón de compresión por equipo utilizando

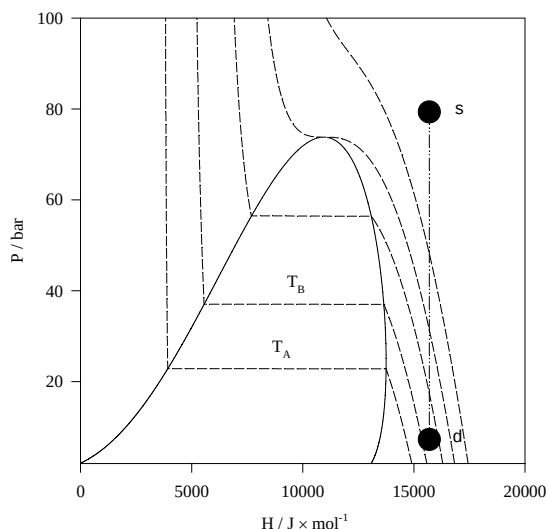
$$N = \frac{\ln r_{c,T}}{\ln r_{c,i}}$$

donde  $r_{c,i}$  será una variable de diseño y conveniencia. Generalmente en compresión adiabática asistida por refrigeración entre equipos  $r_{c,i} = 2$ . Estas ecuaciones son básicas en el diseño de trenes de compresión.

## 4.7 Representación de máquinas estacionarias y otros procesos en diagramas termodinámicos

Los diagramas termodinámicos gozan de gran popularidad en el ámbito de ingeniería, pues permiten una rápida visualización de los procesos y, adicionalmente, permiten generar alternativas de estudio y exploración de condiciones de operación. Los diagramas más importantes son H-P (entalpía - presión), S-P (entropía - presión), S-T (entropía - temperatura) y S-H (entropía - entalpía o diagrama de Mollier) y se dispone, en forma limitada, de estos diagramas para algunos fluidos de importancia como el agua, algunos gases de interés comercial y refrigerantes domésticos e industriales.

Figura 4.7.1 : diagrama H-P



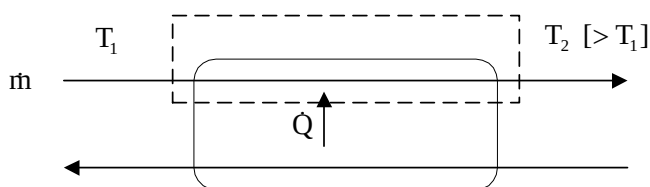
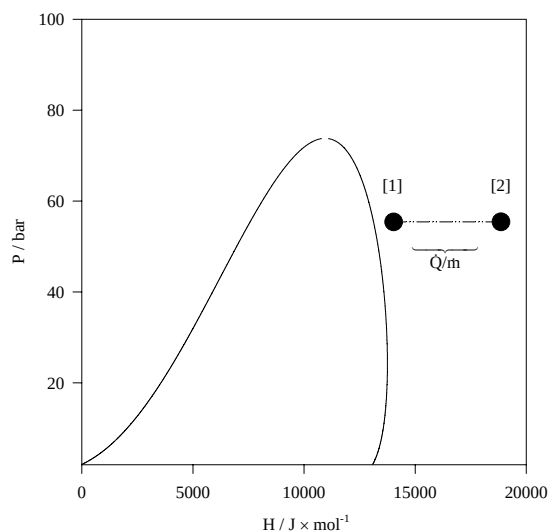
La Figura 4.7.1 ilustra un diagrama P-H, donde la curva sólida representa el equilibrio líquido-vapor. Las líneas discontinuas corresponden a isotermas ( $T_B > T_A$ ). Según se desprende del diagrama, para la fase líquida la entalpía es una función muy débil de la presión, no siendo así para gases comprimidos en la vecindad del punto crítico. Por otro lado, a bajas presiones, se observa que la entalpía de los gases depende débilmente de la presión, lo que valida como aproximación la conocida fórmula de gas ideal :

$$\Delta \tilde{H}^{gi} = \langle C_p \rangle_{mH} \Delta T$$

En el diagrama H-P es posible leer directamente la entalpía de vaporización de un fluido, para ello basta tomar el trazo que conecta la envolvente de líquido con la de vapor.

Podemos ver que la entalpía de vaporización disminuye en función de la proximidad del punto crítico, situación que ya habíamos observado en la correlación de Watson. Cabe notar que los procesos isoentálpicos (como expansiones en elementos de pérdida de carga) se representan por una vertical en el diagrama ( $\tilde{H}_s = \tilde{H}_d$ ). Observando el diagrama por el lado de la fase de vapor (línea s-d) podemos ver que, en general, una vertical de entalpía viaja por una familia de isotermas en función a como P varía. El caso particular de una reducción de presión va acompañado simultáneamente de una caída de temperatura que nos es predicha por la relación de gas ideal. A altas temperaturas y presiones (rango no mostrado en el diagrama) es posible observar un efecto inverso, donde la caída de presión produce un aumento de temperatura. Es interesante notar que cualquier proceso isoentálpico en la vecindad del punto crítico conduce a la condensación del fluido, fenómeno que está profundamente relacionado con la licuefacción industrial de gases como aire.

Consideremos ahora un proceso de intercambio de calor a presión constante. Un caso podría ser el calentamiento de una corriente en un equipo de transferencia de calor, como se muestra en la Figura

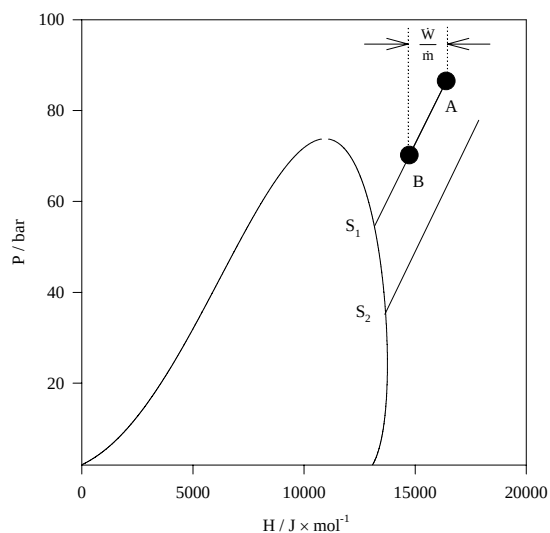


Tomando el sistema indicado, es decir una de la corrientes, nuestra conclusión sobre el balance de energía será :

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1$$

el caso admite una simple interpretación en el diagrama H-P que se ilustra a la izquierda, en la línea que une los estados [1] - [2]. Adicionalmente la longitud del segmento ya es representativa del balance de energía, el que puede desarrollarse directamente en el diagrama.

Un tercer caso de interés dice relación con el trabajo observado en máquinas estacionarias, para simplificar el análisis supondremos que se trata de procesos isoentrópicos. En el diagrama a continuación se han trazado las líneas isoentrópicas ( $S_2 > S_1$ ) en el diagrama P-H, cuya pendiente es positiva.

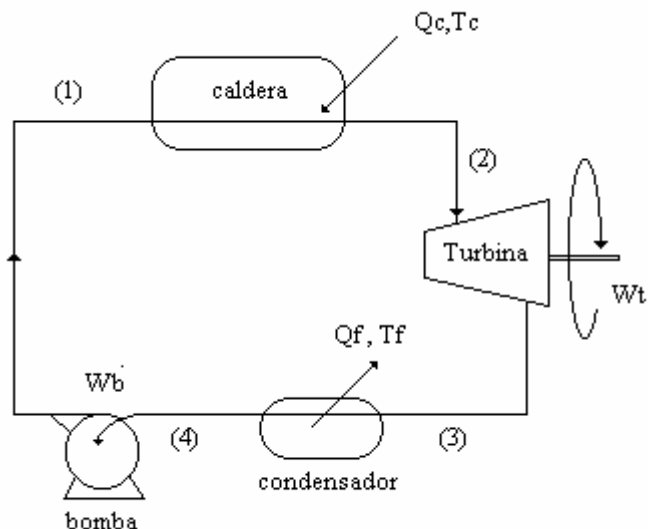
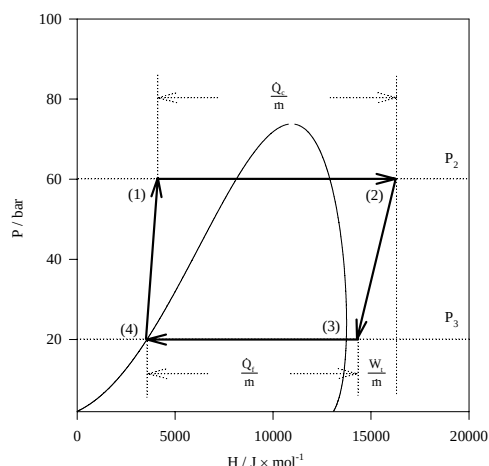


Para una expansión en una máquina estacionaria reversible y adiabática desde A hasta B, vemos que la caída de presión va acompañada de una reducción de entalpía. Por otro lado, de la forma de las isoterms en la Figura 4.7.1, podemos observar que la expansión va acompañada de un descenso de temperatura. El balance de energía de una máquina adiabática estacionaria es

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \tilde{H}_B - \tilde{H}_A$$

podemos ver que el trabajo correspondiente puede ser obtenido con mucha sencillez proyectando el trazo de expansión sobre el eje de entalpía. Ahora podemos generalizar los hechos que hemos visto para estos procesos individuales a casos más complejos.

Talvez el caso más interesante lo constituye el ciclo de potencia que se ilustra en la próxima Figura. Todo ciclo de potencia está caracterizado por dos niveles de presión, que corresponden a la descarga ( $P_3$ ) y succión ( $P_2$ ) de la turbina. En el punto (1) se alimenta un líquido de alta presión a un caldera, el que será vaporizado a presión constante, hasta un grado de sobrecalentamiento en (2). Tal grado de sobrecalentamiento se explica en términos de evitar posibles condensaciones en la turbina.



Entre (2) y (3) se produce una expansión en una turbina, que generalmente tiene asociada alta eficiencia, de modo que evolucionará por una línea cercana a la isoentrópica hasta la presión de descarga en (3). A continuación, y con la finalidad de proteger la bomba centrífuga, el proceso (3)-(4) es una condensación a presión constante que satura el líquido alimentado a esa máquina. Finalmente, la bomba eleva la presión del condensado y el trabajo asociado será precisamente :

$$\frac{W}{m} = \tilde{H}_1 - \tilde{H}_4$$

según se desprende del balance de energía de una máquina estacionaria. La cuasi verticalidad de la línea 4-1 se explica en función a que el proceso de compresión de un líquido no eleva significativamente la temperatura y, por otro lado, la entalpía de los líquidos es prácticamente independiente de la presión (hecho también confirmado en la Figura 4.7.1).

Claramente, cuando se dispone de un diagrama H-P de un fluido es muy sencillo representar y resolver los balances de energía genéricos, y para ello bastará medir trazos en el diagrama. Otra conclusión importante es que los diagramas dan una visión *panorámica* de los procesos, y en ellos es muy fácil fijar las condiciones de operación

Como ya se indicó, además del diagrama H-P, existen otras versiones de diagrama en los que se traza (por ejemplo) la variación de entropía con la presión o la temperatura fijando en los mismos diagramas líneas representativas de procesos iostérmicos o isobáricos respectivamente. La Figura 4.7.2 muestra el diagrama H-T y en este caso las líneas discontinuas corresponden a isóbaras ( $P_B > P_A$ ). En la Figura 4.7.2 es claro que el calentamiento de un fluido a presión constante significa un aumento de entalpía. Por otro lado, los procesos isoentálpicos que corresponden a verticales en el diagrama muestran que una reducción isoentálpica de presión conduce también a una reducción de temperatura en la vecindad

de la envolvente de saturación. La Figura 4.7.3 muestra el ciclo de potencia, pero ahora en una versión H-T

Figura 4.7.2. diagrama H-T

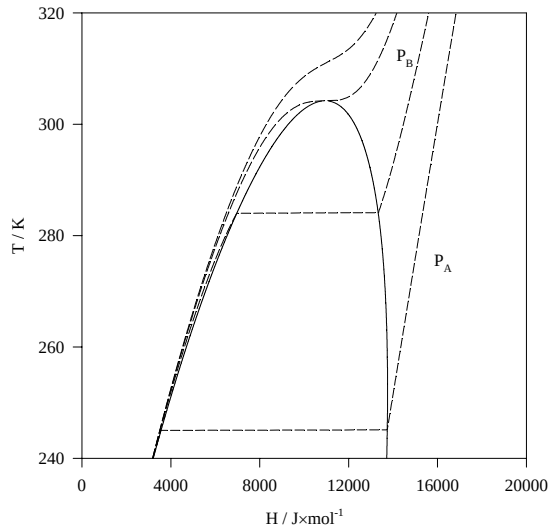
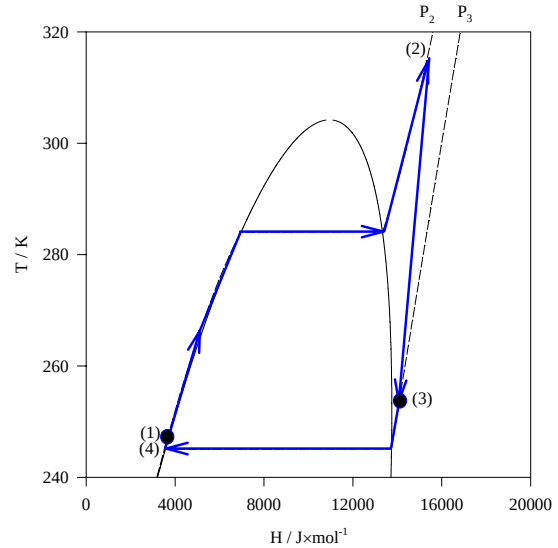


Figura 4.7.3. ciclo de potencia en diagrama H-T



El punto (2) de la Figura 4.7.3 muestra el grado de sobrecalentamiento del vapor que alimenta a la turbina. La expansión se produce hasta el punto (3) que es el punto de alimentación al condensador. El condensado se obtiene como líquido saturado en (4), y en seguida es impulsado por una bomba centrífuga hasta la alimentación en la caldera en (1). Como ya hemos mencionado, la compresión de líquidos es aproximadamente isotérmica, razón también por la que el punto (1) prácticamente se superpone al punto (4).

Figura 4.7.4 diagrama S-P

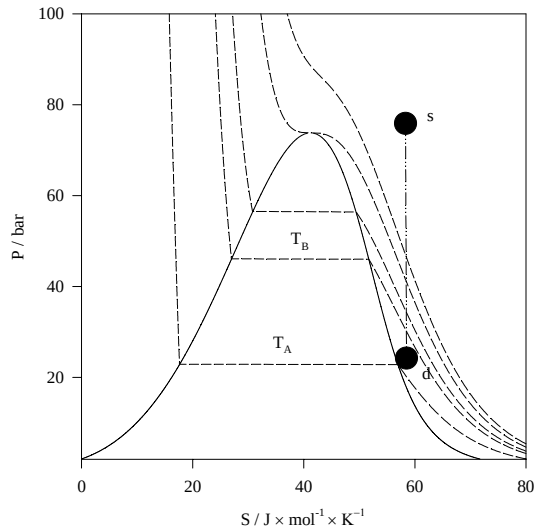
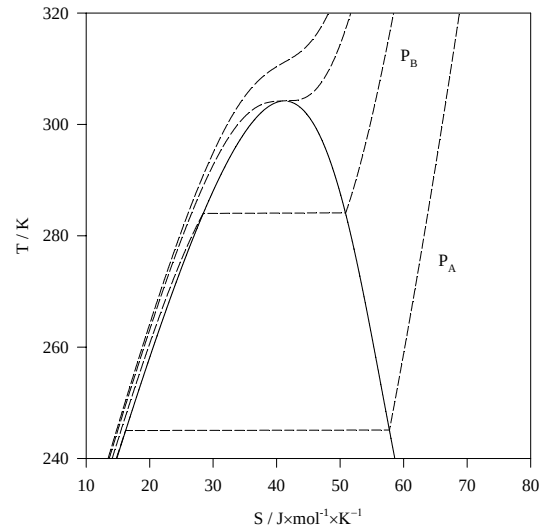


Figura 4.7.5 diagrama S-T



Las Figuras 4.7.4 y 4.7.5 son diagramas de entropía versus presión y temperatura respectivamente. Los procesos isoentrópicos de compresión o expansión son verticales en la Figura 4.7.4 tal como muestra la línea s-d. Por inspección de la envolvente de equilibrio líquido-vapor es claro que  $T_B > T_A$ , de modo que en un proceso isoentrópico de expansión (como en una turbina 100% eficiente), la temperatura baja y el fluido tiende a condensar (sobre todo si la razón de descompresión es importante). La Figura 4.7.4 también explica porqué la compresión de un vapor saturado no corre riesgo de condensación. En efecto, la elevación isoentrópica de presión sobrecalienta significativamente el fluido. Ahora bien, como se sigue del balance de entropía de una máquina estacionaria y adiabática, tenemos

$$\frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{S} \geq 0$$

por tanto, en cualquier máquina estacionaria y adiabática podemos esperar un incremento positivo o nulo de la entropía de la corriente de descarga respecto de la entropía de la corriente alimentada. Las Figuras 4.7.6 y 4.7.7 interpretan esta observación para procesos de expansión y compresión

Figura 4.7.6 reversibilidad e ineficiencia en un proceso de compresión (s : succión, d : descarga)

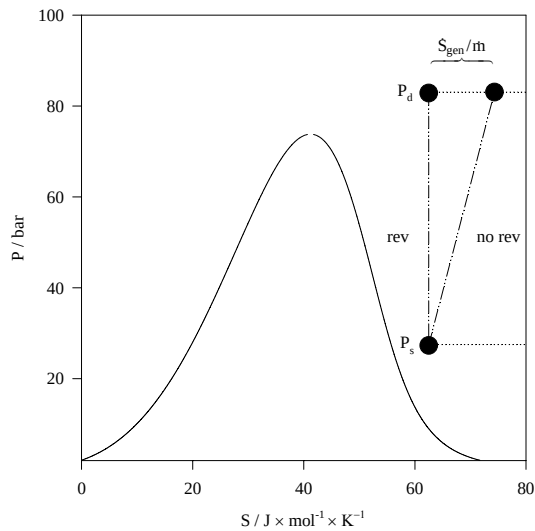
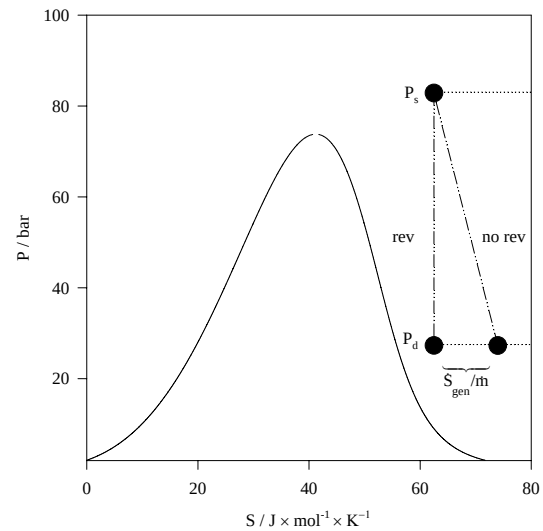


Figura 4.7.7 reversibilidad e ineficiencia en un proceso de expansión (s : succión, d : descarga)



Las interpretaciones de los procesos indicados en el diagrama S-T son similares a las vistas en el diagrama S-P, y su estudio se deja al lector.

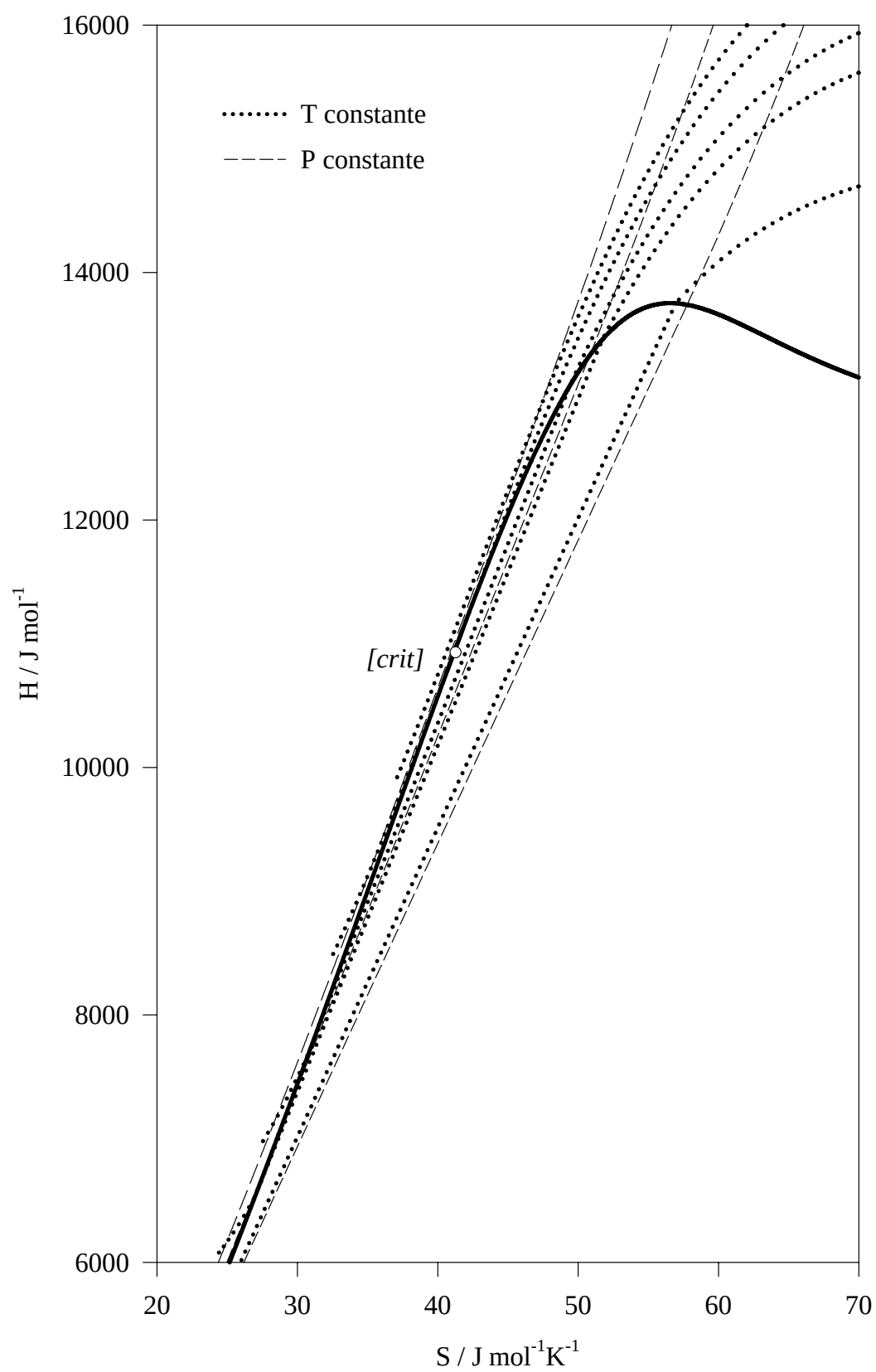
Un quinto diagrama relevante es el diagrama de Mollier, mostrado en la Figura 4.7.8. En este diagrama se trazan las coordenadas de entropía y entalpía, de modo que es muy útil para el análisis de procesos isoentrópicos e isoentálpicos. Su uso es bastante similar a los diagramas vistos hasta aquí.

#### Actividades sugeridas

- trazar el recorrido del ciclo de potencia en los diagramas S-T y de Mollier.
- trazar el ciclo de Carnot en los diagramas S-T y Mollier, compare y concluya.
- considere el problema 4.5 del listado de problemas resueltos. Interprete la secuencia de turbinas con recalentamiento en todos los diagramas e indique metodologías para determinar balances de entropía y energía.



Figura 4.7.8. Diagrama de Mollier



## Capítulo 5. Formulación Matemática de la Termodinámica

### Introducción

Hasta este nivel del curso han sido desarrollados los conceptos vinculados a la Primera y Segunda Ley de los sistemas abiertos. Hemos visto que, en principio, cualquiera de estos Balances tiene solución, toda vez que podamos calcular la Energía Interna, la Entalpía o la Entropía (Las 3 E de la termodinámica), en función de la temperatura y la presión. Momentáneamente, esta información puede obtenerse desde:

- **Tablas de vapor.**
- **Supuesto de gas ideal.**

la generalidad de los procesos en Ingeniería Química, sin embargo, no se restringe exclusivamente a los pocos compuestos para los que se cuenta con tablas de vapor, o bien, a la limitada presión en la que el supuesto de gas ideal es correcta. El objetivo de este capítulo es desarrollar relaciones termodinámicas que nos permitan obtener propiedades energéticas a partir de mediciones de laboratorio, o bien, a partir de modelos termodinámicos P-V-T más generales que la ecuación de estado del gas ideal. La ventaja de estos modelos es su aplicabilidad a mezclas, donde las posibilidades de combinación que dan origen a distintas tablas de propiedades energéticas son infinitas.

### 5.1 Del Balance de energía a la Propiedad Fundamental

El fin de cualquier proceso químico o físico, es llevar la materia desde un estado de equilibrio a un nuevo estado de equilibrio, por ejemplo, materias primas a productos y subproductos. En estos estados, la temperatura y la presión de las corrientes del proceso están perfectamente definidas, por lo que también están definidas las propiedades energéticas, que *son funciones de estado*. Un proceso termodinámico arbitrario puede llevarse a cabo por trayectorias reversibles o irreversibles, pero cuando nuestra preocupación es estudiar cambios de funciones de estado, las trayectorias reversibles son prácticas para el cálculo por requerir menor detalle del proceso en sí. Consideremos como sistema una masa fija y unitaria de materia sometida a cambios arbitrarios y circulando por un conjunto de procesos; de acuerdo con la primera ley:

$$d\tilde{U} = \delta Q + \delta W \quad (5.1)$$

pese a que el calor y el trabajo necesitan una definición de la trayectoria asociada al cambio, la variación energía interna puede ser calculada utilizando una trayectoria reversible, la que da origen a la ecuación (ver capítulo 4)

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{v} \quad (5.2)$$

La ecuación 5.2 se conoce como: Ecuación de la Propiedad fundamental, y es una relación analítica entre funciones de estado.

Postulado 1:

Todas las funciones Termodinámicas son de clase  $C_n$ , es decir, continuas y de derivadas parciales

continuas. Este postulado es de extrema importancia, pues otorga a las funciones termodinámicas la característica especial de pertenecer al conjunto de las funciones exactamente diferenciables.

### Características de las diferenciales exactas.

Se establece que una función es diferencial exacta una vez que es posible demostrar que la función y sus derivadas parciales, al menos de segundo orden, son continuas. La diferencial total de primer orden de una función está dada por:

$$df(x_1, x_2) = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 \quad (5.3)$$

analogando la propiedad fundamental con (5.3)

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{V}$$

concluimos que la energía interna debe ser una función de entropía y volumen, ya que de acuerdo al postulado la energía interna es diferencial exacta.

$$\tilde{U} = \tilde{U}(\tilde{S}, \tilde{V}) \quad (5.4)$$

Derivando parcialmente la ecuación (5.4), se deduce:

$$d\tilde{U} = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{S}} \right)_{\tilde{V}} d\tilde{S} + \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} d\tilde{V} \quad (5.5)$$

y luego comparando (5.5) con la propiedad fundamental se deduce:

$$\left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{S}} \right)_{\tilde{V}} = T; \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} = -P \quad (5.6)$$

una segunda propiedad importante de las funciones diferenciables es la permutación del orden de diferenciación

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right)_{x_1} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \right)_{x_2} \quad (5.7)$$

es decir, existe una relación de igualdad entre las segundas diferenciales parciales cruzadas. Aplicando esta propiedad a la ecuación fundamental, se deduce:

$$\left( \frac{\partial}{\partial \tilde{V}} \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{S}} \right)_{\tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} = \left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} = \left( \frac{\partial}{\partial \tilde{S}} \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} \right)_{\tilde{V}} = - \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{S}} \right)_{\tilde{V}} \quad (5.8)$$

la última ecuación se denomina identidad de Maxwell para la propiedad fundamental. La importancia de estas ecuaciones, es que establecen relaciones de propiedades termodinámicas con variables de estado medibles en el laboratorio, como P - T - V. Por ejemplo, la temperatura y el volumen pueden controlarse en el laboratorio, pero no así la entropía debido a que ésta no se mide directamente.

### Transformaciones de Legendre

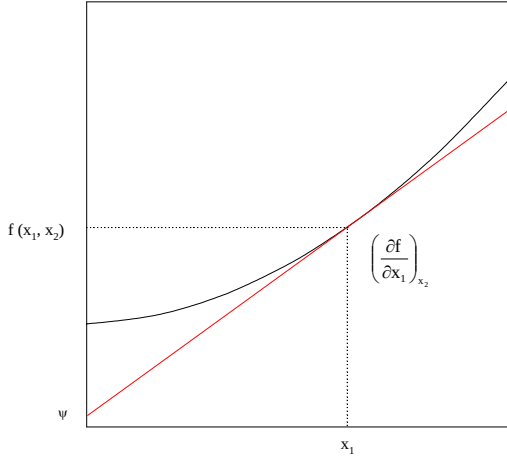


Figura 5.1

En teoría de ecuaciones diferenciales se ha visto que cualquier función puede ser construida si se conoce su pendiente puntual, y un punto por el cual pasa esa pendiente. A este tipo de curvas se les llama típicamente *la familia de isoclinas*. La interpretación geométrica de esta afirmación se muestra en la figura 5.1

Al conocer el intercepto  $\psi$  y la parcial  $\partial f / \partial x_1$ , es perfectamente posible trazar el grupo de isoclinas tangentes a la función, y de allí obtenerla. En una interpretación distinta, es atractivo saber que tipo de función es el intercepto. De la figura se deduce:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \frac{f - \psi}{x_1} \quad (5.9)$$

$$\psi = f - x_1 \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2}$$

la ecuación (5.9) se conoce como transformada de Legendre de 1º orden de la función f. Tomando la diferencial sobre el intercepto, se obtiene:

$$\begin{aligned} d\psi &= df - x_1 d \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} - \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 - x_1 d \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} - \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 - x_1 d \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \end{aligned} \quad (5.10)$$

de la última relación se deduce que  $\psi$  es una nueva función de  $x_2$  y una parcial de f:

$$\psi = \psi \left( x_2, \left[ \frac{\partial f}{\partial x_1} \right]_{x_2} \right) \quad (5.11)$$

La transformada de Legendre es una herramienta de gran importancia en la transformación de

coordenadas en la Física, particularmente en la teoría Hamiltoniana. En termodinámica, nos permitirá obtener naturalmente el conjunto de funciones clásicas asociadas a la propiedad fundamental.

Caso 1

$$f = \tilde{U}, \quad x_1 = \tilde{S}, \quad x_2 = \tilde{v} \quad (5.12)$$

la transformada de Legendre nos lleva a la función:

$$\psi = \tilde{U} - \tilde{S} \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{S}} \right)_{\tilde{v}} = \tilde{U} - T\tilde{S} = \tilde{A} \quad (5.13)$$

la ecuación (5.13) se conoce con el nombre de Energía de Helmholtz o *función trabajo*. La diferencial asociada a  $\tilde{A}$  será:

$$d\tilde{A} = d\tilde{U} - Td\tilde{S} - \tilde{S}dT = -\tilde{S}dT - Pd\tilde{v} \quad (5.14)$$

en donde se aprecia que la energía de Helmholtz es una función de temperatura y volumen. Puesto que esta función es una combinación lineal de un grupo de funciones de estado, satisface claramente las condiciones de diferenciabilidad, y es posible deducir la siguiente identidad de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \quad (5.15)$$

en el miembro izquierdo de la relación (5.15), aparece una derivada que puede ser medida en laboratorio, o bien, puede ser obtenida desde una EOS; en otras palabras, podemos obtener información acerca de la variación de la entropía de un sistema isotérmico respecto del volumen.

- Caso 2

$$f = \tilde{U}, \quad x_1 = \tilde{v}, \quad x_2 = \tilde{S} \quad (5.16)$$

en forma análoga al caso anterior, se deduce:

$$\psi = \tilde{U} - \tilde{v} \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{S}} = \tilde{U} + P\tilde{v} = \tilde{H} \quad (5.17)$$

la ecuación (5.17) se conoce con el nombre de Entalpía. La diferencial asociada a  $\tilde{H}$  será:

$$d\tilde{H} = d\tilde{U} + Pd\tilde{v} + \tilde{v}dP = Td\tilde{S} + \tilde{v}dP \quad (5.18)$$

muestra que la entalpía es una función de entropía y presión, las identidades de Maxwell asociadas a la función entalpía serán :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\tilde{S}} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{S}}\right)_T \quad (5.19)$$

- Caso 3

$$f = \tilde{H}, \quad x_1 = \tilde{S}, \quad x_2 = P \quad (5.20)$$

en forma análoga al caso anterior, se deduce por inspección de (5.18) que:

$$\psi = \tilde{H} - \tilde{S} \left( \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{S}} \right)_P = \tilde{H} - T\tilde{S} = \tilde{G} \quad (5.21)$$

la ecuación (5.21) se conoce con el nombre de Energía libre de Gibbs. La diferencial asociada a  $\tilde{G}$  será:

$$d\tilde{G} = d\tilde{H} - Td\tilde{S} - \tilde{S}dT = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP \quad (5.22)$$

muestra que la Energía de Gibbs es una función de temperatura y presión, probablemente las variables de estado más fácilmente medidas en el laboratorio. Cabe indicar que la energía de Gibbs es una función notable, pues la temperatura y la presión constante, son las variables naturales observadas en el estado del equilibrio de fases ( $d\tilde{G} = 0 \Leftrightarrow \Delta\tilde{G} = 0 \Leftrightarrow \tilde{G}^\alpha = \tilde{G}^\beta$ ). De (5.22) se deduce fácilmente la ecuación de Clapeyron, como el principio de igualdad de áreas de Maxwell para la Isoterma de van der Waals. En efecto:

- Ecuación de Clapeyron:

en condición de equilibrio, se tiene:

$$\left. \begin{aligned} d\tilde{G}^\alpha &= -\tilde{S}^\alpha dT + \tilde{V}^\alpha dP \\ d\tilde{G}^\beta &= -\tilde{S}^\beta dT + \tilde{V}^\beta dP \end{aligned} \right\} \Rightarrow d(\tilde{G}^\alpha - \tilde{G}^\beta) = -\Delta\tilde{S} dT + \Delta\tilde{V} dP = 0$$

luego,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}}{\Delta\tilde{V}}$$

de la ecuación de entalpía, a presión constante, se deduce:

$$d\tilde{H} = Td\tilde{S} \Rightarrow \int_{\beta}^{\alpha} d\tilde{H} = \int_{\beta}^{\alpha} Td\tilde{S} \Rightarrow \Delta\tilde{H} = \frac{\Delta\tilde{H}}{T}$$

finalmente, se obtiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{T\Delta\tilde{V}}$$

Las identidades de Maxwell asociadas a la función Energía de Gibbs serán:

$$-\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P \quad (5.23)$$

Las cuatro funciones aquí presentadas ( $\tilde{U}$ ,  $\tilde{H}$ ,  $\tilde{S}$ ,  $\tilde{A}$ ), generan el espacio funcional Termodinámico normalmente conocido. Puede a su vez observarse que la Termodinámica no es un océano de fórmulas, puesto que nuestro punto de partida ha sido el Balance de Energía reversible, más algunos teoremas clásicos de funciones diferenciables.

#### Otras ecuaciones importantes

Desde un punto de vista de Proceso Químico, o bien de Laboratorio, siempre es conveniente relacionar las propiedades termodinámicas energéticas en forma directa con las propiedades P-V-T de los fluidos. Así por ejemplo, la entalpía podrá escribirse como una función de T y P:

$$\tilde{H} = \tilde{H}(T, P) \Rightarrow d\tilde{H} = \left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.24)$$

la derivada  $(\partial\tilde{H}/\partial T)_P$  se denomina capacidad calorífica a presión constante ó  $C_p$ , y puede ser medida en calorímetros de laboratorio. Así se obtiene:

$$d\tilde{H} = C_p dT + \left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.25)$$

analizando (5.18), se concluye:

$$d\tilde{H} = Td\tilde{S} + \tilde{V}dP \Rightarrow \left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial P}\right)_T + \tilde{V}$$

pero de la identidad de Maxwell para  $\tilde{G}$  (5.23) se deduce:

$$\left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P + \tilde{V}$$

para obtener finalmente que:

$$d\tilde{H} = C_p dT + \left[ \tilde{v} - T \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (5.26)$$

al igual que sus ecuaciones generatrices, (5.26) también es diferenciable, y tiene asociadas las correspondientes identidades de Maxwell.

En forma análoga, la entropía puede ser obtenida en función de P y T:

$$\tilde{S} = \tilde{S}(P, T) \Rightarrow d\tilde{S} = \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.27)$$

de la ecuación diferencial de entalpía, es posible deducir que:

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{v} dP \Rightarrow \left( \frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

y de la identidad de Maxwell para  $\tilde{G}$ , se deduce:

$$-\left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p$$

finalmente, se obtiene:

$$d\tilde{S} = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p dP \quad (5.28)$$

esta nuevamente es una función que puede ser medida en laboratorio, u obtenida a partir de funciones de estado.

Al escribir la energía interna como una función de la temperatura y el volumen (un experimento típico en bombas calorimétricas de volumen constante), se obtiene:

$$\tilde{U} = \tilde{U}(T, \tilde{v}) \Rightarrow d\tilde{U} = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} dT + \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{v}} \right)_T d\tilde{v} \quad (5.29)$$

aquí tenemos nuevamente una variable de Laboratorio: se define la capacidad calorífica a volumen constante como:

$$C_v = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \quad (5.30)$$



por otro lado, de la propiedad fundamental y de la identidad de Maxwell para  $\tilde{A}$  es posible obtener:

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{v} \Rightarrow \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{v}} \right)_T = T \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}} \right)_T - P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} - P$$

de modo que:

$$d\tilde{U} = C_v dT + \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} - P \right) d\tilde{v} \quad (5.31)$$

todas las ecuaciones desarrolladas hasta este punto, no tienen restricción de fase, y pueden aplicarse a cualquier modelo de fluido.

## 5.2 Otras propiedades de origen experimental

La EOS más simple que podríamos considerar, es aquella que depende de la presión y la temperatura a la forma:

$$\tilde{v} = \tilde{v}(T, P) \Rightarrow d\tilde{v} = \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial P} \right)_T dP$$

dividiendo por el volumen, se deduce:

$$d \ln \tilde{v} = \frac{1}{\tilde{v}} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{\tilde{v}} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.32)$$

$$d \ln \tilde{v} = \beta dT - \kappa dP$$

donde:  $\beta$  se denomina coeficiente de expansión térmica y  $\kappa$  coeficiente de compresión isotérmica. Ambas propiedades se encuentran tabuladas en manuales de datos de Ingeniería Química y Fisicoquímica para sólidos y líquidos. Para gases no son necesarias, puesto que estas propiedades pueden ser derivadas de una buena ecuación virial. Una situación comúnmente observada es que ambas propiedades tienden a ser constantes en rangos amplios de temperatura y presión, para líquidos y sólidos, de modo que un estimado bastante preciso de volumen sería:

$$\ln \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_0} = \beta(T - T_0) - \kappa(P - P_0) \quad (5.33)$$

la ventaja de esta última ecuación es que permite operar en rangos de subenfriamiento, donde obviamente no disponemos de tablas de vapor. Por otro lado, estas mismas propiedades pueden adaptarse a las ecuaciones de entropía y entalpía, en el caso de ser necesarias para algún balance. En efecto:

$$d\tilde{H} = C_p dT + \left( \tilde{v} - T \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p \right) dP = C_p dT + \tilde{v}(1 - T\beta) dP \quad (5.34)$$

$$d\tilde{S} = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p dP = \frac{C_p}{T} dT - \tilde{v}\beta dP$$

las ecuaciones (5.34) son bastante útiles para el cálculo de entalpías y entropías de líquidos y sólidos sometidos a condiciones rigurosas de presión. Una versión integral aproximada de estas ecuaciones es:

$$\Delta\tilde{H} = \langle C_p \rangle_{mH} \Delta T + \tilde{v}_0 (1 - T_{lm} \langle \beta \rangle) \Delta P \quad (5.35)$$

$$\Delta\tilde{S} = \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - \tilde{v}_0 \langle \beta \rangle \Delta P$$

donde  $T_{lm}$  corresponde a la temperatura media logarítmica.

#### *Aplicación a balances de energía con fluidos poco compresibles*

Las bombas centrífugas son máquinas compresoras de la fase líquida, y su principio de cálculo es equivalente al de los compresores de gases. La diferencia fundamental radica en la densidad de la fase que se comprime, lo que obviamente hace esperar que los resultados de las ecuaciones fenomenológicas sean distintos. Generalmente, los datos de compresibilidad isotérmica son limitados (no así los de expansión térmica), de modo que se hace uso del supuesto de incompresibilidad para la fase líquida, ampliamente validado por la mecánica de fluidos, en otras palabras:  $\langle \tilde{v} \rangle \approx \tilde{v}$ .

La rutina de cálculo es la siguiente:

- Se resuelve la máquina reversible:

$$\frac{dS}{dt} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} \Rightarrow \Delta \tilde{S} = 0$$

de esta última puede calcularse la temperatura de descarga reversible, usando la ecuación:

$$\Delta \tilde{S} = \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - \tilde{v} \langle \beta \rangle \Delta P = 0 \Rightarrow T_2^{rev} = T_1 \exp \left( \frac{\tilde{v} \langle \beta \rangle \Delta P}{\langle C_p \rangle_{mS}} \right)$$

el trabajo consumido por la máquina reversible se obtiene rigurosamente de la ecuación:

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{v} dP \underset{S_{cte}}{=} \tilde{v} dP$$

$$\frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H} = \tilde{v} \Delta P$$

- El trabajo consumido por la máquina irreversible estará dado por:

$$\frac{\dot{W}^{\text{real}}}{\dot{m}} = \frac{1}{\eta} \frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}}$$

la temperatura de descarga real puede calcularse despejando  $T_2$  de la ecuación:

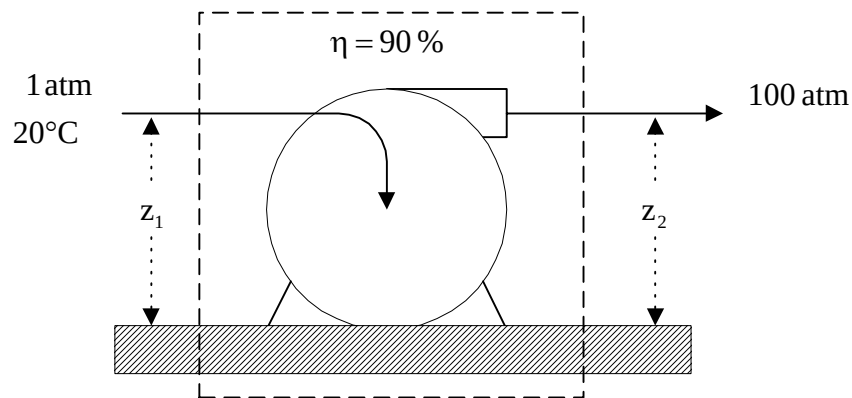
$$\frac{\dot{W}^{\text{real}}}{\dot{m}} = \langle C_p \rangle_{\text{mH}} \Delta T + \tilde{v} (1 - T_{\text{lm}} \langle \beta \rangle) \Delta P$$

y la entropía generada por el proceso resolviendo:

$$\frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{S} = \langle C_p \rangle_{\text{mS}} \ln \frac{T_2}{T_1} - \tilde{v} \langle \beta \rangle \Delta P$$

### Problemas resueltos

Problema 5.1 Considere la siguiente bomba centrífuga, que opera con agua:



Desarrollaremos el balance general de energía del equipo, pues ese enfoque conduce a un interesante resultado. Los balances tradicionales del equipo, que supondremos adiabático corresponden a :

$$\text{BE:} \quad \dot{m} \Delta (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{W}$$

$$\text{BS:} \quad \dot{m} \Delta \tilde{S} = \dot{S}_{\text{gen}}$$

la entalpía del fluido puede calcularse de la ecuación (5.18), de acuerdo a la que

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{v} dP$$

que, integrada, obtiene el siguiente resultado

$$\Delta\tilde{H} = T\Delta\tilde{S} + \tilde{v}\Delta P$$

en esta última ecuación se ha supuesto que el proceso de compresión es aproximadamente isotérmico (resultado que mostraremos a continuación) y que, en general, el líquido es poco compresible. Reemplazando este resultado en el balance de entropía, tenemos

$$\dot{m}\Delta\tilde{S} = \dot{m}\frac{\Delta\tilde{H}}{T} - \dot{m}\frac{\tilde{v}\Delta P}{T} = \dot{S}_{\text{gen}}$$

de esta ecuación se puede deducir el siguiente resultado

$$\dot{m}\Delta\tilde{H} = T\dot{S}_{\text{gen}} + \dot{m}\tilde{v}\Delta P$$

que, reemplazado en el balance de energía, obtiene

$$\dot{m}\Delta\left(\frac{P}{\rho} + \hat{E}_k + \hat{E}_p\right) = \dot{W} - T\dot{S}_{\text{gen}}$$

esta última ecuación es equivalente a la ecuación de Bernuolli, situación que ahora nos permite dar una nueva interpretación de la entropía generada. Comúnmente la ecuación de Bernuolli se escribe

$$\dot{m}\Delta\left(\frac{P}{\rho} + \hat{E}_k + \hat{E}_p\right) = \dot{W} - \Delta h_f$$

donde el término  $\Delta h_f$  corresponde a la pérdida de energía de un sistema hidráulico debido a la presencia de singularidades en una red de cañerías. Por tanto, el producto  $T\dot{S}_{\text{gen}}$  corresponde también a la energía disipada por elementos de pérdida de carga. Recordando que la entropía generada tiene siempre signo positivo, vemos que del trabajo total introducido a una red hidráulica, solo una parte se invierte en energizar el fluido, el resto de la energía se disipa a la forma de entropía generada. Ahora bien, si un sistema produce energía, el trabajo útil que podremos obtener del sistema está dado por

$$\dot{W} = \dot{m}\Delta\left(\frac{P}{\rho} + \hat{E}_k + \hat{E}_p\right) + T\dot{S}_{\text{gen}}$$

y en este caso el trabajo será negativo por salir del sistema. La contribución positiva del producto  $T\dot{S}_{\text{gen}}$  no permite que el grupo completo de energías se transforme en trabajo. Consideremos ahora la solución energética del equipo desde un punto de vista termodinámico. Para ello supondremos que las energías mecánicas son despreciables al igual que como se ha hecho con turbinas y compresores de gases. Siendo este el caso, obtendremos los conocidos resultados

$$\text{BE:} \quad \Delta \tilde{H} = \frac{\dot{W}}{\dot{m}}$$

$$\text{BS:} \quad \Delta \tilde{S} = \frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}}$$

y se tienen, adicionalmente, las siguientes propiedades para el agua pura

$$\beta = 208 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} = 116 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1}$$

$$C_p^{\text{liq}} = 1 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm R}} = 18 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol R}}$$

$$\tilde{v}^l = 0.01605 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbm}} = 0.2889 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbmol}}$$

consideramos en primer lugar la solución del equipo reversible. Según se deduce del balance de entropía para el caso, el equipo resulta isoentrópico. De la ecuación de entalpía, tendremos

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{v} dP \quad \Big|_{\substack{\tilde{S}=\text{cte}}} \quad \tilde{v} dP$$

como es usual en sistemas poco compresibles, esta ecuación puede integrarse con el supuesto que el volumen intensivo es constante, de modo que :

$$\frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}^{\text{rev}} = \tilde{v} \Delta P = 0.2889 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbmol}} \times (100 - 1) \times \frac{14.696 \text{ psia}}{1 \text{ atm}} \times \frac{0.1851 \text{ Btu}}{1 \text{ psia pie}^3} = 77.80 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}}$$

la temperatura de descarga reversible se estima de

$$\Delta \tilde{S} = \langle C_p \rangle_{\text{ms}} \ln \frac{T_2}{T_1} - \tilde{v} \langle \beta \rangle \Delta P = 0 \Rightarrow T_2^{\text{rev}} = T_1 \exp \left[ \frac{\tilde{v} \langle \beta \rangle \Delta P}{\langle C_p \rangle_{\text{ms}}} \right]$$

de modo que :

$$T_2^{\text{rev}} = 293.15 \exp \left[ \frac{0.2889 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbmol}} \times 116 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1} (100 - 1) \times \frac{14.696 \text{ psia}}{1 \text{ atm}} \times \frac{0.1851 \text{ Btu}}{1 \text{ psia pie}^3}}{18 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol R}}} \right] = 293.30 \text{ K}$$

según podemos apreciar en el cálculo previo, es claro que la temperatura reversible de descarga apenas difiere de la temperatura de la succión. Por otro lado, también es claro que la razón de compresión observada en el equipo es considerable. Es por esta razón que la mayoría de los procesos de la mecánica de fluidos incompresibles se consideran isotérmicos.

cálculos del equipo sometido a un régimen de eficiencia

El trabajo real se obtiene de la relación

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \frac{1}{\eta} \frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} = \frac{1}{0.9} \times 77.80 = 86.44 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}} = \Delta \tilde{H}^{\text{no rev}}$$

La temperatura de descarga no reversible se obtiene desde la ecuación de entalpía

$$\Delta \tilde{H}^{\text{no rev}} = \langle C_p \rangle_{\text{mH}} \Delta T^{\text{no rev}} + \tilde{v} (1 - T_{\text{lm}}^{\text{no rev}} \langle \beta \rangle) \Delta P$$

que, a su vez, puede ser iterada por una técnica de sustitución sucesiva a la forma

$$T_2^{\text{no rev}} = \frac{\Delta \tilde{H}^{\text{no rev}}}{\langle C_p \rangle_{\text{mH}}} - \frac{\tilde{v} (1 - T_{\text{lm}}^{\text{no rev}} \langle \beta \rangle) \Delta P}{\langle C_p \rangle_{\text{mH}}} + T_1$$

donde la temperatura debe expresarse en Rankine debido las unidades de  $C_p$  y la media logarítmica de la temperatura está dada por

$$T_{\text{lm}}^{\text{no rev}} = \frac{T_2^{\text{no rev}} - T_1}{\ln(T_2^{\text{no rev}} / T_1)}$$

una temperatura adecuada para iniciar este cálculo iterativo podría ser la temperatura de descarga reversible, obteniéndose la siguiente tabla

| iteración | $T_2 / \text{K}$ |
|-----------|------------------|
| 1         | 293.30           |
| 2         | 293.56           |
| 3         | 293.56           |

Podemos observar que, por efecto de irreversibilidades, la temperatura aumenta aún algo más. Pese lo anterior, es claro que la razón de compresión es enorme y aún así el aumento de temperatura para efectos prácticos bien *puede considerarse despreciable*.

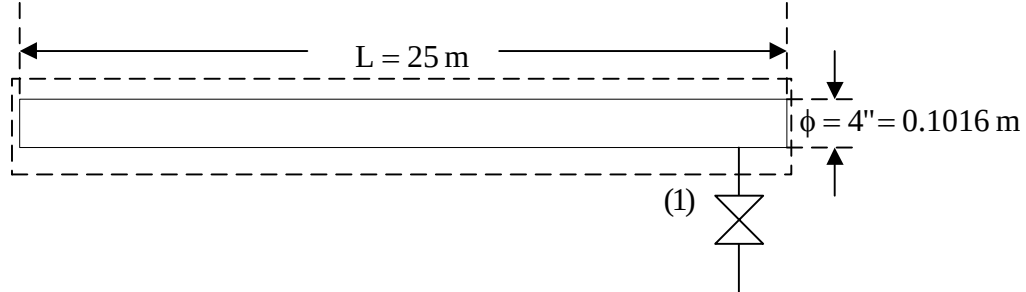
Problema 5.2 Una cañería aislada de 25 m. de longitud y 4" de diámetro, contiene agua a 100 atm y 20°C. Se desea hacer una revisión de la línea, para lo que se utiliza un drenaje que permite la salida de agua con un flujo muy pequeño. Calcule la masa que debe descargar la línea y las condiciones finales del sistema.  $\kappa = 40.85 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ . El resto de las propiedades requeridas pueden tomarse del problema 5.1, es decir

$$\beta = 208 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} = 116 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1}$$

$$C_p^{\text{liq}} = 1 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm R}} = 18 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol R}}$$

$$\tilde{v}^1 = 0.01605 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbm}} = 0.2889 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbmol}}$$

el problema se ilustra en la Figura siguiente



el problema no es diferente a un vaciado común de estanque y, en el caso de una cañería aislada, podríamos suponer que se trata de un sistema adiabático. El problema puede resolverse, bajo tales supuestos, directamente por un balance de entropía.

$$\frac{dS}{dt} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = m \frac{d\tilde{S}}{dt} + \tilde{S} \frac{dm}{dt} - \tilde{S}_1 \frac{dm}{dt} \underbrace{\quad}_{\tilde{S}=\tilde{S}_1} m \frac{d\tilde{S}}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{gen}}$$

que en el supuesto de sistema homogéneo y adiabático lleva al resultado

$$d\tilde{S} = \frac{C_p}{T} dT - \tilde{v} \beta dP = 0$$

por otro lado, de acuerdo a la ecuación (5.33), tenemos

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 \frac{\exp[\beta(T - T_0)]}{\exp[\kappa(P - P_0)]}$$

de modo que la ecuación de entropía también puede escribirse como

$$\frac{C_p}{T} dT - \tilde{v}_0 \beta \frac{\exp[\beta(T - T_0)]}{\exp[\kappa(P - P_0)]} dP \Rightarrow \frac{dT}{dP} = \frac{\tilde{v}_0 T \beta \exp[\beta(T - T_0)]}{C_p \exp[\kappa(P - P_0)]} \quad (*)$$

Esta última es una ecuación diferencial ordinaria y *no lineal* representativa de la solución exacta de la variación de la temperatura y la presión en un proceso isoentrópico (no tiene solución analítica). A diferencia de las ecuaciones (5.35) aquí no se han hecho supuestos ni promedios, y es interesante comparar los resultados de esta ecuación con los aproximados en (5.35), de modo de estudiar la confiabilidad de esas últimas. La ecuación (\*) debe ser integrada por un método numérico, y el método Runge-Kutta 4x4 es lo más adecuado. Notamos las siguientes propiedades para la integración de (\*) que debe ser dimensionalmente correcta :

|          |                                         |               |                                       |
|----------|-----------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| $T_0$    | 527.67 R                                | $P_0$         | 14.696 psia                           |
| $\beta$  | $116 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1}$     | $\tilde{v}_0$ | $0.2889 \text{ pie}^3 / \text{lbmol}$ |
| $\kappa$ | $2.78 \times 10^{-6} \text{ psia}^{-1}$ | $T_i$         | 527.67 R                              |
| $C_p$    | 18 Btu / lbmol / R                      | $P_i$         | 1469.6 psia                           |

Nota : los subíndices  $_0$  representan propiedades de referencia y los subíndices  $_i$  condiciones iniciales para la integración del problema.

Con esto, la ecuación diferencial nos queda :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{0.2889 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbmol}} T [\text{R}] \times 116 \times 10^{-6} \text{ R}^{-1}}{18 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol R}} \times \frac{1 \text{ psia pie}^3}{0.1851 \text{ Btu}}} \frac{\exp[116 \times 10^{-6} \times (T [\text{R}] - 527.67)]}{\exp[2.78 \times 10^{-6} \times (P [\text{psia}] - 14.696)]}$$

$$= 3.4462 \times 10^{-7} T [\text{R}] \frac{\exp[116 \times 10^{-6} \times (T [\text{R}] - 527.67)]}{\exp[2.78 \times 10^{-6} \times (P [\text{psia}] - 14.696)]} \left[ \frac{\text{R}}{\text{psia}} \right]$$

cuya integración conduce a la siguiente tabla

| P/psia   | T/K    | $\tilde{v} / \text{pie}^3 \times \text{lbmol}^{-1}$ | $m_f / \text{lbmol}$ |
|----------|--------|-----------------------------------------------------|----------------------|
| 1469.600 | 293.15 | 0.2877                                              | 24.9266              |
| 1324.110 | 293.14 | 0.2878                                              | 24.9166              |
| 1178.619 | 293.12 | 0.2880                                              | 24.9066              |
| 1033.129 | 293.11 | 0.2881                                              | 24.8966              |
| 887.638  | 293.09 | 0.2882                                              | 24.8866              |
| 742.148  | 293.08 | 0.2883                                              | 24.8766              |
| 596.658  | 293.06 | 0.2884                                              | 24.8667              |
| 451.167  | 293.05 | 0.2885                                              | 24.8567              |
| 305.677  | 293.03 | 0.2887                                              | 24.8467              |
| 160.186  | 293.02 | 0.2888                                              | 24.8367              |
| 14.696   | 293.00 | 0.2889                                              | 24.8268              |

como puede apreciarse en la tabla, en medida que la presión disminuye, la temperatura y la masa contenida en el sistema también disminuyen. El resultado es comparable a lo que sucede con un gas descargándose desde un estanque, aunque obviamente los órdenes de magnitud de los cambios son significativamente más pequeños. En efecto, la presión disminuye hasta la atmosférica con una descarga de 0.1 lbmol de agua, lo que desde un punto de vista volumétrico significa liberar unos  $2.9 \times 10^{-2} \text{ pie}^3$  de volumen.

### 5.3 Propiedades residuales

Las propiedades residuales constituyen una sistematización que permite generar balances de energía de fluidos reales que se pueden representar por una ecuación de estado. En el capítulo 2 discutimos dos familias especiales de ecuaciones de estado que se originan en el principio de los estados correspondientes, a saber, la ecuación virial y la ecuación cúbica. Estos modelos de la materia permiten también desarrollar tablas de propiedades útiles para los balances de energía y entropía. Dada una



temperatura y una presión, se define la propiedad termodinámica residual de una función termodinámica  $\tilde{M}$  de acuerdo a:

$$\tilde{M}^r(T, P) = \tilde{M}(T, P) - \tilde{M}^{gi}(T, P) \quad (5.36)$$

interpretada físicamente, la propiedad residual se entiende como una desviación respecto del gas ideal. El ejemplo natural es el análisis del volumen

$$\tilde{V}^r = \tilde{V} - \tilde{V}^{gi} = \frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(Z - 1) \quad (5.37)$$

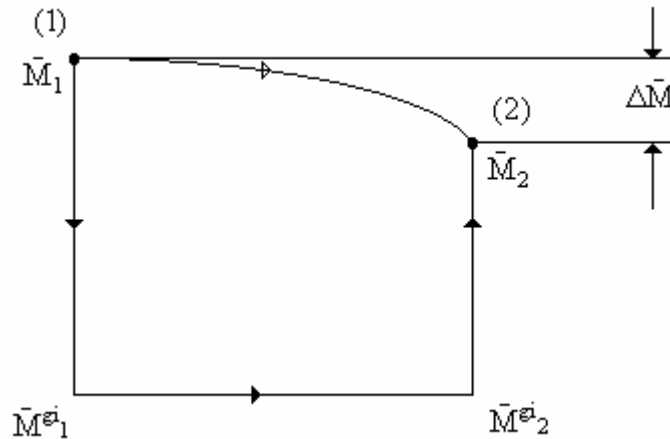
en este ejemplo puede intuirse el papel que jugaran las ecuaciones de estado (correlaciones PVT) para la estimación de las propiedades residuales. Como ilustración, al utilizar una ecuación virial podemos obtener

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (5.38)$$

que reemplazada en (5.37), conduce a la relación:

$$\tilde{V}^r = B \quad (5.39)$$

Antes de obtener propiedades residuales partiendo de modelos PVT, veamos que papel juegan en los balances de energía. Consideremos un cambio de estado de 1 a 2:



Como la propiedades termodinámicas son funciones de estado, se pueden evaluar por cualquier trayectoria, y en la Figura notamos que:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{M} &= \tilde{M}_2 - \tilde{M}_1 = \tilde{M}_1^{gi} - \tilde{M}_1 + \tilde{M}_2^{gi} - \tilde{M}_1^{gi} + \tilde{M}_2 - \tilde{M}_2^{gi} \\ &= -\tilde{M}_1^r + \Delta \tilde{M}^{gi} + \tilde{M}_2^r \end{aligned} \quad (5.40)$$

Estamos particularmente preocupados de los balances de energía y entropía, en los que intervienen cambios netos de funciones de estado. De la fórmula (5.40), se deduce:

$$\Delta \tilde{H} = -\tilde{H}_1^r + \Delta \tilde{H}^{gi} + \tilde{H}_2^r = -\tilde{H}_1^r + \langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) + \tilde{H}_2^r \quad (5.41)$$

$$\Delta \tilde{S} = -\tilde{S}_1^r + \Delta \tilde{S}^{gi} + \tilde{S}_2^r = -\tilde{S}_1^r + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + \tilde{S}_2^r \quad (5.42)$$

Este par de ecuaciones proporciona un tratamiento general y simple a los problemas de balances de energía con fluido real, cuando se tiene una correlación PVT, de la que pueden deducirse las funciones analíticas correspondientes a las propiedades residuales.

#### Propiedades residuales a partir de correlaciones PVT

Consideremos la ecuación para la energía de Gibbs:

$$\begin{aligned} d\tilde{G} &= -\tilde{S}dT + \tilde{v}dP \quad / \div RT \\ \frac{d\tilde{G}}{RT} &= -\frac{\tilde{S}}{RT}dT + \frac{\tilde{v}}{RT}dP \end{aligned} \quad (5.43)$$

pero:

$$d\left(\frac{\tilde{G}}{RT}\right) = \frac{d\tilde{G}}{RT} - \frac{\tilde{G}}{RT^2}dT \quad (5.44)$$

reemplazando (5.44) en (5.43), se tiene:

$$d\left(\frac{\tilde{G}}{RT}\right) = -\frac{\tilde{G} + T\tilde{S}}{RT^2}dT + \frac{\tilde{v}}{RT}dP = -\frac{\tilde{H}}{RT^2}dT + \frac{\tilde{v}}{RT}dP \quad (5.45)$$

la ecuación (5.45) es también aplicable al gas ideal:

$$d\left(\frac{\tilde{G}^{gi}}{RT}\right) = -\frac{\tilde{H}^{gi}}{RT^2}dT + \frac{\tilde{v}^{gi}}{RT}dP \quad (5.46)$$

restando (5.46) de (5.45), se obtiene

$$d\left(\frac{\tilde{G}^r}{RT}\right) = -\frac{\tilde{H}^r}{RT^2}dT + \frac{\tilde{v}^r}{RT}dP = -\frac{\tilde{H}^r}{RT^2}dT + \frac{(Z-1)}{P}dP \quad (5.47)$$

restringiendo (5.47) @ T constante, se obtiene:

$$d\left(\frac{\tilde{G}^r}{RT}\right)\bigg|_T = \frac{(Z-1)}{P} dP \quad (5.48)$$

esta ecuación puede ser integrada a temperatura constante entre  $P = 0$  y la presión del estado del fluido real  $P$ :

$$\int_0^P d\left(\frac{\tilde{G}^r}{RT}\right)\bigg|_T = \frac{\tilde{G}^r}{RT} = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP = \ln \phi \quad (5.49)$$

dada una EOS del tipo  $f(PVT)=0$ , se puede resolver la ecuación (5.49) y de ella obtener la propiedad residual para  $\tilde{G}$ .

Consideremos, a modo de ejemplo, la ecuación virial:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow Z - 1 = \frac{BP}{RT} \quad (5.50)$$

se obtiene para (5.49):

$$\frac{\tilde{G}^r}{RT} = \ln \phi = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP = \int_0^P \frac{B}{RT} dP = \frac{BP}{RT} \quad (5.51)$$

Retomamos ahora la ecuación (5.47)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\tilde{G}^r}{RT}\right)\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\tilde{H}^r}{RT^2} \quad (5.52)$$

y recordando que

$$\tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S} \Rightarrow \frac{\tilde{S}}{R} = \frac{\tilde{H}}{RT} - \frac{\tilde{G}}{RT} \quad (5.53)$$

donde (5.53) también es aplicable al gas ideal, se deduce:

$$\frac{\tilde{S}^r}{R} = \frac{\tilde{H}^r}{RT} - \frac{\tilde{G}^r}{RT} = -T\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T}\right) - \ln \phi \quad (5.54)$$

de igual forma:

$$\tilde{U} = \tilde{H} - P\tilde{V} \Rightarrow \frac{\tilde{U}^r}{RT} = \frac{\tilde{H}^r}{RT} - \frac{P\tilde{V}^r}{RT} \quad (5.55)$$

de la que se deduce:

$$\frac{\tilde{U}^r}{RT} = -T \left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right) - \frac{P\tilde{V}^r}{RT} = -T \left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right) - (Z - 1) \quad (5.56)$$

Hasta este punto hemos generado todas las propiedades residuales necesarias para enfrentar los balances de energía. Nótese que no se ha impuesto ninguna restricción para el fluido, de modo que existe la posibilidad de aplicarlas a cualquiera, siempre que exista una ecuación de estado.

- Ecuación virial :                      propiedades residuales para gases.
- Ecuación cúbica de estado :    propiedades residuales para gases y líquidos. (muy común en la simulación de procesos petroquímicos).

**TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I**

Generación de propiedades residuales desde la correlación de Pitzer & Curl.

Considérese la ecuación virial:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (1)$$

La correlación de Pitzer permite obtener el segundo coeficiente virial a partir del principio de estados correspondientes, utilizando las ecuaciones:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (2)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.176}{T_r^{4.2}} \quad (3)$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B^0 + \omega B^1) \quad (4)$$

De las anteriores se deduce:

$$\frac{\tilde{G}^r}{RT} = \ln \phi = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \quad (5)$$

$$\frac{\tilde{H}^r}{RT} = \frac{P_r}{T_r} \left( B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left( B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right) \quad (6)$$

$$\frac{\tilde{S}^r}{R} = -P_r \left( \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) \quad (7)$$

con:

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.6752}{T_r^{2.6}} ; \quad \frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.7392}{T_r^{5.2}} \quad (8)$$

### Propiedades Residuales desde EOS cúbicas

$$\frac{\tilde{H}^r}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{B(c_1 - c_2)} \left( 1 - T \frac{d \ln \alpha}{dT} \right) \ln \left( \frac{Z + c_1 B}{Z + c_2 B} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\tilde{S}^r}{R} = \ln(Z - B) + \frac{A}{B(c_1 - c_2)} T \frac{d \ln \alpha}{dT} \ln \left( \frac{Z + c_1 B}{Z + c_2 B} \right) \quad (10)$$

cuando  $c_1 = c_2 = 0$  (vdW-EOS), se obtiene:

$$\frac{\tilde{H}^r}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{Z} \left( 1 - T \frac{d \ln \alpha}{dT} \right) \quad (11)$$

$$\frac{\tilde{S}^r}{R} = \ln(Z - B) + T \frac{A}{Z} \frac{d \ln \alpha}{dT} \quad (12)$$

**Indicación:** El uso de estas fórmulas, requiere el conocimiento previo del factor de compresibilidad y de la forma funcional de  $\alpha$ , de modo que la rutina de evaluación es:

- Dadas las propiedades físicas del **PEC-3**, la presión y la temperatura del estado, resolver la cúbica en factor de compresibilidad. En este nivel se obtiene: A, B, Z.
- derivar  $\ln \alpha$  respecto de T. Para la forma  $\alpha = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2$ , la fórmula es:

$$\frac{d \ln \alpha}{dT} = - \frac{m}{\alpha^{1/2} T_c \sqrt{T_r}}$$

Problema #1. Considere las siguientes propiedades críticas para el Metano:

| T <sub>c</sub> | P <sub>c</sub> (bar) | ω     |
|----------------|----------------------|-------|
| 190.6          | 46.0                 | 0.008 |

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T(K) - 2.164 \times 10^{-6} T(K)^2$$

Calcule el cambio de entalpía y entropía cuando el metano se lleva desde 1 bar y 200 K a :

- 30 bar y 200 K.
- 1 bar y 600 K.
- 30 bar y 600 K.

Solución : este problema sólo requiere la aplicación sistemática de las funciones residuales, de modo que sus resultados sólo los presentaremos en forma tabular.

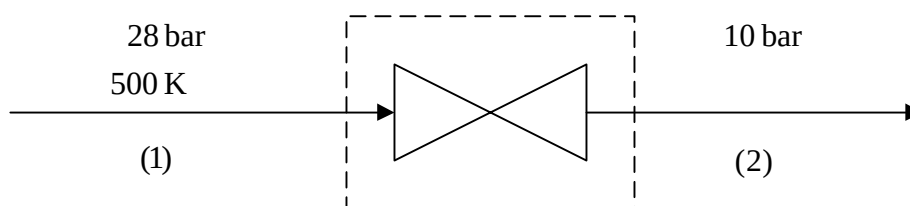
| T / K | P / bar | $\tilde{H}^R / RT$ | $\tilde{S}^R / R$ | $\Delta \tilde{H}^{gi}$ cal/<br>gmol | $\Delta \tilde{S}^{gi}$ cal/<br>gmol/K | $\Delta \tilde{H}$ cal/g<br>mol | $\Delta \tilde{S}$ cal/g<br>mol/K |
|-------|---------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 200   | 1       | -0.0194            | -0.0131           | ---                                  | ---                                    | ---                             | ---                               |
| 200   | 30      | -0.5828            | -0.3915           | 0.00                                 | -6.76                                  | -223.89                         | -7.51                             |
| 600   | 1       | -0.0006            | -0.0007           | 3941.66                              | 10.24                                  | 3948.63                         | 10.27                             |
| 600   | 30      | -0.0189            | -0.0223           | 3941.66                              | 3.49                                   | 3926.87                         | 3.47                              |

se desprende de la tabla correspondiente que las propiedades residuales son sensitivas a la presión. A temperatura constante es claro que un aumento de presión implica un aumento de propiedad residual (en valor absoluto). Por otro lado, es claro que las propiedades residuales tienden a anularse a bajas presiones y altas temperaturas, que naturalmente corresponden a límites de gas ideal. Siempre es conveniente *observar la magnitud de las propiedades residuales en cuanto a su consistencia física* de modo de evitar errores de cálculo.

Según la tabla, el estimado de gas ideal es muy bueno a bajas presiones, pero este estimado se deteriora (como era de esperar) en medida que la presión aumenta. Particularmente sorprendentes son las desviaciones observadas @ 200 K y 30 bar. Como hemos establecido previamente, un límite razonable para los cálculos con el supuesto de gas ideal es una presión de 5 bar.

*Problema 2.* Una corriente de 100 lbmol/hr de Metano fluye a través de una válvula. La presión y temperatura a la entrada es de 28 bar y 500 K respectivamente. La válvula exhibe una pérdida de carga de 18 bar. Estime la temperatura de salida.

Tenemos aquí un problema tradicional de balance de energía en válvulas, pero con una presión de ingreso demasiado alta para considerar el cálculo de propiedades con gases ideales



como ya sabemos, el balance de energía de este problema conduce a :

$$\Delta \tilde{H} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = -\tilde{H}_1^R + \Delta \tilde{H}^{gi} + \tilde{H}_2^R = -\tilde{H}_1^R + \langle C_p \rangle_{mH} (T_2 - T_1) + \tilde{H}_2^R = 0$$

Las propiedades residuales dependen de la temperatura y la presión, pero una posible forma de resolver el problema es utilizar una técnica de sustitución sucesiva como :

$$T_2 = \frac{\tilde{H}_1^R - \tilde{H}_2^R}{\langle C_p \rangle_{mH}} + T_1$$

| it | $\tilde{H}_1^R / RT_1$ | $T_2$  | $\tilde{H}_2^R / RT_2$ | $\langle C_p \rangle_{mH} / R$ | $\Delta \tilde{H}^{gi}$<br>cal/gmol | $\Delta \tilde{H}$<br>cal/gmol |
|----|------------------------|--------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1  | -0.0349                | 500.00 | -0.0125                | 5.7015                         | 0.000                               | 22.305                         |
| 2  | -0.0349                | 498.03 | -0.0126                | 5.6947                         | -22.278                             | -0.096                         |
| 3  | -0.0349                | 498.04 | -0.0126                | 5.6947                         | -22.182                             | 0.000                          |
| 4  | -0.0349                | 498.04 | -0.0126                | 5.6947                         | -22.183                             | 0.000                          |

como se ve en la tabla, las propiedades residuales reproducen un hecho conocido, vinculado con la reducción de temperatura debido a la expansión isoentálpica. Sin embargo, es necesario indicar que tal reducción no siempre ocurre. Cuando la temperatura reducida de ingreso es alta, generalmente se observará que la temperatura de descarga aumenta. Por ejemplo, si la temperatura de ingreso hubiera sido 1200 K, se obtienen los siguientes resultados

| it | $\tilde{H}_1^R / RT_1$ | $T_2$   | $\tilde{H}_2^R / RT_2$ | $\langle C_p \rangle_{mH} / R$ | $\Delta \tilde{H}^{gi}$<br>cal/gmol | $\Delta \tilde{H}$<br>cal/gmol |
|----|------------------------|---------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1  | 0.0025                 | 1200.00 | 0.0009                 | 9.4830                         | 0.000                               | -3.902                         |
| 2  | 0.0025                 | 1200.21 | 0.0009                 | 9.4834                         | 3.902                               | 0.001                          |
| 3  | 0.0025                 | 1200.21 | 0.0009                 | 9.4834                         | 3.900                               | 0.000                          |
| 4  | 0.0025                 | 1200.21 | 0.0009                 | 9.4834                         | 3.900                               | 0.000                          |

El fenómeno de calentamiento en una expansión isoentálpica está relacionado con el coeficiente de Joule-Thomson. Se denomina temperatura de inversión al punto en donde la expansión isoentálpica no produce cambio térmico en una corriente, y a bajas presiones generalmente es posible observar inversión @  $T_r = 6 \sim 7$  en gases no polares. Esta es la misma razón por la que la expansión de Hidrógeno comúnmente conduce al calentamiento.



Problema #3. Una turbina existente expande vapor desde 10.5 bar y 315.6 °C hasta la presión atmosférica. En terreno se verifica que el vapor descargado está seco y a una temperatura de 100 °C. Determine la eficiencia térmica del equipo considerando:

- fluido real
- propiedades residuales con:

| Tc    | Pc(bar) | $\omega$ | $\Delta\tilde{H}^{\text{vap}}$<br>(Btu/lbm) |
|-------|---------|----------|---------------------------------------------|
| 647.3 | 220.5   | 0.344    | 970.3                                       |

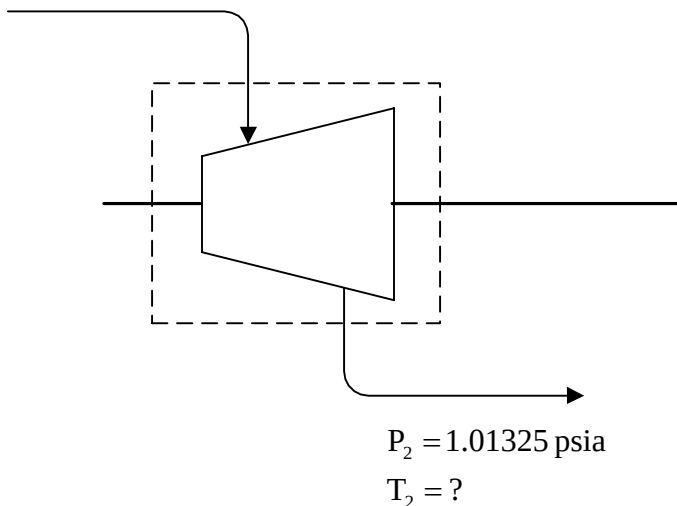
$$\frac{C_p}{R} = 3.470 + 1.450 \times 10^{-3} T(K) + \frac{0.121 \times 10^5}{T(K)^2}$$

Aunque este problema puede resolverse directamente con tablas de vapor, consideremos su solución en base a propiedades residuales. El esquema del proceso corresponde al siguiente

$$P_1 = 10.50 \text{ bar}$$

$$T_1 = 588.75 \text{ K}$$

Los balances pertinentes al caso serán :



$$\text{BE : } \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta\tilde{H}$$

$$\text{BS : } \frac{\dot{S}_{\text{gen}}}{\dot{m}} = \Delta\tilde{S}$$

Como tenemos una turbina, es claro que la eficiencia del proceso de expansión estará dada por

$$\eta = \frac{\dot{W} / \dot{m}}{\dot{W}^{\text{rev}} / \dot{m}}$$

de modo que el problema se soluciona calculando los trabajos reversibles y el real. De acuerdo a los balances, ambos cálculos pueden hacerse utilizando el cambio de entalpía.

- Consideramos en primer lugar el cálculo del trabajo reversible, para el que  $\dot{S}_{\text{gen}} = 0$ . Del balance de entropía para el caso se tiene

$$\Delta \tilde{S} = -\tilde{S}_1^R + \Delta \tilde{S}^{gi} + \tilde{S}_2^R = -\tilde{S}_1^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + \tilde{S}_2^R = 0$$

de esta ecuación podemos despejar la temperatura de descarga reversible como

$$T_2^{\text{rev}} = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{mS}} \exp \left( \frac{[\tilde{S}_1^R - \tilde{S}_2^R]/R}{\langle C_p \rangle_{mS}/R} \right)$$

Notar que esta ecuación es levemente diferente a la que ya conocíamos para descarga adiabática de gas ideal, aunque ahora tiene corrección residual, y como de costumbre puede iterarse por un técnica de sustitución sucesiva. Se obtiene la siguiente tabla

| it | $\tilde{S}_1^R / R$ | $T_2 / K$ | $\tilde{S}_2^R / R$ | $\langle C_p \rangle_{mS} / R$ | $\Delta \tilde{S}^{gi}$<br>cal/gmol/<br>K | $\Delta \tilde{S}$<br>cal/gmol/<br>K |
|----|---------------------|-----------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1  | -0.0610             | 588.75    | -0.0059             | 4.3586                         | 4.6460                                    | 4.7555                               |
| 2  | -0.0610             | 339.99    | -0.0498             | 4.1904                         | 0.0740                                    | 0.0962                               |
| 3  | -0.0610             | 336.08    | -0.0524             | 4.1879                         | -0.0193                                   | -0.0022                              |
| 4  | -0.0610             | 336.17    | -0.0523             | 4.1879                         | -0.0172                                   | 0.0001                               |
| 5  | -0.0610             | 336.17    | -0.0523             | 4.1879                         | -0.0172                                   | 0.0000                               |

El resultado aquí obtenido es matemáticamente correcto, pero requiere de más estudio. La ecuación virial es aplicable solamente a gases, y para la condición de temperatura indicada y 1 atm, sabemos que el agua se encuentra en fase líquida. De esta forma debemos replantear el cálculo obtenido aquí, pues para la condición de descarga, una temperatura menor que la de ebullición es indicativa que en la descarga de la turbina hay licuado.

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S} &= \tilde{S}_2 - \tilde{S}_1 = \phi^l \tilde{S}_2^l + \phi^v \tilde{S}_2^v - \tilde{S}_1 = \phi^l \tilde{S}_2^l + (1 - \phi^l) \tilde{S}_2^v - \tilde{S}_1 = -\phi^l \Delta \tilde{S}_2^v + \tilde{S}_2^v - \tilde{S}_1 \\ &= -\phi^l \Delta \tilde{S}_2^v - \tilde{S}_1^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + \tilde{S}_2^R \\ &= 0 \end{aligned}$$

En este caso conocemos la temperatura de descarga y es la de ebullición de agua a 1 atm, es decir, 373.15 K. De igual forma, la presión de descarga está definida, de modo que la ecuación anterior permite resolver la fracción licuada en la descarga. En particular :

$$\phi^l = \frac{-\tilde{S}_1^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + \tilde{S}_2^R}{\Delta \tilde{S}_2^v}$$

ahora el problema es estimar la entropía de vaporización. De acuerdo a la diferencial fundamental de entalpía, tenemos :

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{v} dP$$

para un proceso a presión y temperatura constante, como lo es el equilibrio de fases, podemos deducir que :

$$d\tilde{S} = \frac{d\tilde{H}}{T} \Rightarrow \Delta\tilde{S} = \frac{\Delta\tilde{H}}{T}$$

de modo que la ecuación que permite calcular fracción licuada se escribe

$$\phi^l = \frac{-\tilde{S}_1^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + \tilde{S}_2^R}{\Delta\tilde{H}^v / T_2}$$

la entalpía normal de vaporización puede calcularse de la ecuación de Riedel (ecuación 2.43)

$$\frac{\Delta\tilde{H}_n}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r,n}} \Rightarrow \Delta\tilde{H}_n = 10038 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

y las condiciones de descarga son normales ya que la presión es 1 atm. Las propiedades de gases  $M_1^R$  se evalúan @  $T_1$ ,  $P_1$  y las propiedades  $M_2^R$  se evalúan @  $T_2$ ,  $P_2$  (373.15 K, 1 atm). De los cálculos correspondientes obtenemos

| T / K  | P / bar | $\tilde{H}^R / RT$ | $\tilde{S}^R / R$ | $\Delta\tilde{H}^{gi}$ | $\Delta\tilde{S}^{gi}$ |
|--------|---------|--------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| 588.75 | 10.5    | -0.084543          | -0.060961         | ---                    | ---                    |
| 373.15 | 1.01325 | -0.045438          | -0.033482         | -1808.89               | 0.8290                 |

usando  $R = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol K})$  se obtiene

$$\phi^l = 3.28 \times 10^{-2}$$

de modo que las condiciones reversibles de descarga serán  $T_2 = 373.15$ ,  $P_2 = 1.01325 \text{ bar}$ ,  $\phi^l = 3.28 \times 10^{-2}$ . Ahora podemos considerar el cálculo de trabajo reversible :

$$\begin{aligned} \frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} &= \Delta\tilde{H} = -\phi^l \Delta\tilde{H}_2^v - \tilde{H}_1^R + \langle C_p \rangle_{mH} (T_2^{\text{rev}} - T_1) + \tilde{H}_2^R \\ &= -2073.39 \text{ cal/gmol} \end{aligned}$$

en el cálculo de trabajo real debemos considerar la condición de vapor seco en la descarga. En ese caso, y como se indica en el problema,  $T_2 = 373.15 \text{ K}$ . Entonces

$$\begin{aligned} \frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} &= \Delta\tilde{H} = -\tilde{H}_1^R + \langle C_p \rangle_{mH} (T_2^{\text{rev}} - T_1) + \tilde{H}_2^R \\ &= -1743.68 \text{ cal/gmol} \end{aligned}$$

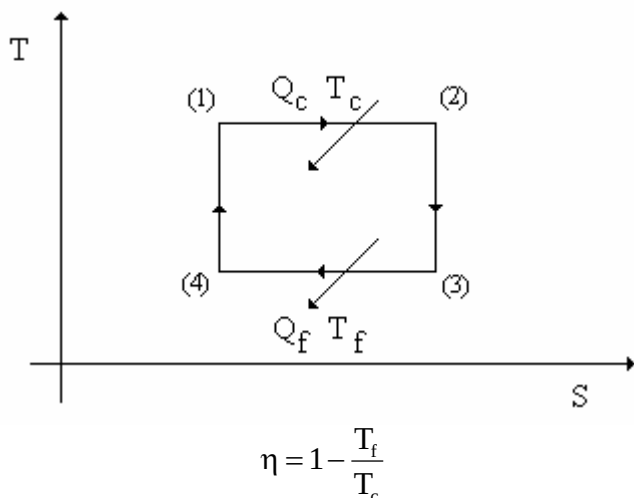
de esta forma, la eficiencia del equipo será :

$$\eta = 84.1\%$$

resolviendo por tablas de vapor, el resultado es 84.7 % para la eficiencia y 3.25% para la fracción licuada reversible en la descarga.

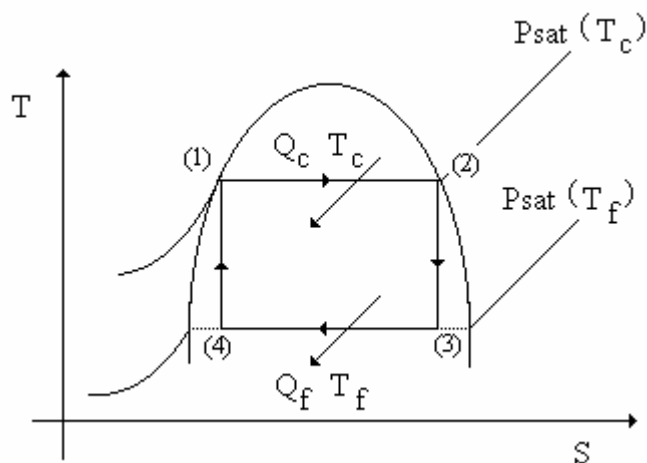
## Capítulo 6.- Ciclos de Potencia

Un ciclo de potencia constituye la tecnología comercial para la obtención de energía mecánica a partir de la energía química de un combustible, liberada por un proceso de combustión en una caldera. Al revisar los conceptos de la 2ª ley, se hizo ver que la máquina cíclica más eficiente, es el ciclo de Carnot, compuesta de dos trayectorias isotérmicas de transferencia de calor y dos trayectorias adiabáticas de expansión/compresión. Considerando este proceso en un diagrama T-S de un fluido real, tendremos:



- Etapa 1-2:  
Expansión isotérmica.
- Etapa 2-3:  
Expansión adiabática.
- Etapa 3-4:  
Compresión isotérmica.
- Etapa 4-5:  
Compresión adiabática.

Desde un punto de vista tecnológico, no es sencillo diseñar un proceso reversible, aunque se puede tender a él. Recordando el trazado de un ciclo de Carnot de gas ideal, recordamos que este incluye etapas de transferencia de calor @ presión variable, de manera que el sistema transfiera calor en condiciones isotérmicas. Siempre los procesos continuos de intercambio de calor a nivel industrial en Ingeniería Química, ocurren a presión constante, a excepción de la pérdida de carga inducida por los equipos que para efectos de la síntesis de estos equipos, despreciaremos. La vaporización o la condensación son procesos de transferencia de calor @ presión constante; es decir, desde un punto de vista tecnológico, resulta conveniente inscribir un ciclo de Carnot completo en una campana de saturación, para conservar el trazado T-S del ciclo con un proceso que se adapta a la realidad industrial:

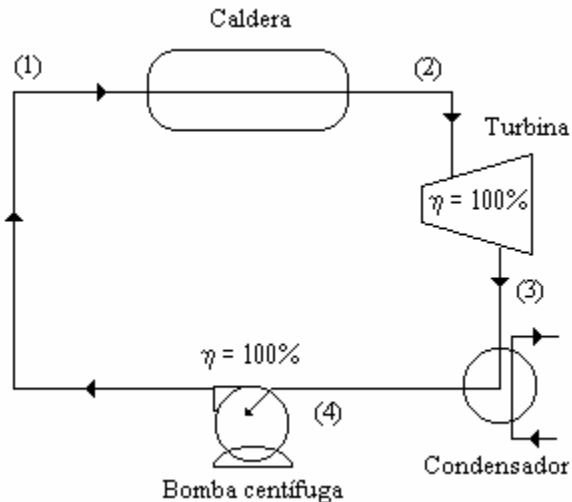


- Etapa 1-2:  
Vaporización isotérmica.
- Etapa 2-3:  
Expansión adiabática.
- Etapa 3-4:  
Condensación isotérmica.
- Etapa 4-5:  
Compresión adiabática.

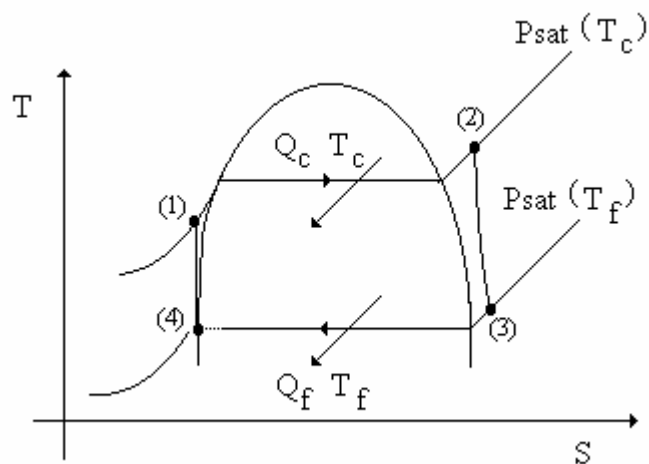
Independientemente de la posición de un ciclo de Carnot en el diagrama P-T-V, su eficiencia es la máxima para cualquier proceso que pueda operar entre  $T_c$  y  $T_f$ , y está dada por:

$$\eta = \frac{|\dot{W}_n / \dot{m}|}{\dot{Q}_c / \dot{m}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

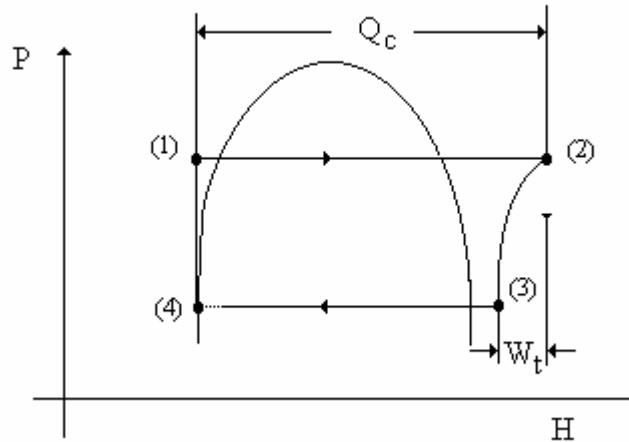
Una configuración de equipos tecnológicos que puede llevar a cabo este proceso es la que se ilustra a continuación:



Como se sabe, las máquinas impulsoras de fluidos deben operar en condiciones de fases homogéneas, y no de mezclas de fases, de acuerdo con la calidad del diseño mecánico de la turbina, sería posible operarla con una pequeña fracción licuada máxima en la descarga ( $< 5\%$ ). La bomba centrífuga sufre rápidos problemas de erosión frente a la presencia de burbujas de vapor, fenómeno denominado cavitación. Una de las modificaciones clásicas al ciclo de Carnot bifásico para el diseño mecánico de los equipos disponibles en la actualidad, es el ciclo de Rankine:



en un caso real, las curvas 4-1 y 2-3 no son perfectamente verticales, debido a las ineficiencias mecánicas asociadas a las máquinas. En el diagrama P-H, el proceso se ilustra:



En este diagrama pueden hacerse en forma directa todos los cálculos del ciclo... basta dibujarlo!, determinar las condiciones de cada punto y proceder a hacer los correspondientes balances de energía.

### Disponibilidad de Suministros

El fluido de operación de un ciclo de Potencia Clásico es el agua, fundamentalmente debido a su propiedad de ser un buen conductor de calor, su costo y su disponibilidad. En algunos reactores nucleares se utilizan sales fundidas como conductor intermediario. Para ser utilizada en ciclos de potencia, el agua requiere de algún grado de tratamiento, principalmente la eliminación de sólidos coloidales suspendidos, y eliminación de durezas (sales como carbonatos que se precipitan sobre las superficies de transferencia de calor, inhibiendo su capacidad conductora).

El combustible clásico de una caldera es el Fuel-Oil, aunque también se utiliza carbón o gas natural. Dependiendo del proceso, es posible también la utilización de corrientes afluentes de las mismas plantas, por ejemplo, hay calderas que queman aserrín, cortezas, etc., en la industria de la celulosa y el papel. Otras plantas generan vapor de alta presión, integrando energéticamente reactores exotérmicos con instalaciones como chaquetas de agua. Pese a lo anterior, la temperatura máxima de operación de una caldera, una variable decisiva en la eficiencia de Carnot del Proceso, está limitada por la calidad de los materiales. Generalmente, para materiales convencionales, esta no supera los 600 K.

El suministro para el condensador es agua tratada con un proceso similar al mencionado. Generalmente esta se encuentra disponible en el ambiente a una temperatura media estacional de 20°C. De acuerdo a las normas ambientales, el agua de refrigeración debe ser devuelta al ambiente a una temperatura máxima de 110 °F, para evitar la contaminación térmica de los ríos (esterilización local de la fauna y la flora).

### Bases de diseño de un ciclo de Potencia

1. Requerimiento de energía. Generalmente este es un dato conocido.
2. Eficiencia térmica del equipo:

El índice de la calidad tecnológica de un ciclo de potencia en el uso de la energía, es la eficiencia térmica:

$$\eta = \frac{|\dot{W}_n / \dot{m}|}{\dot{Q}_c / \dot{m}} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Una forma de aumentar la eficiencia del equipo, es operar la caldera a la máxima temperatura posible (600 K), tomando el refrigerante de la fuente más fría disponible a bajo costo (agua de refrigeración, 300 K). En estas condiciones, la cota superior de la eficiencia es del orden del 50%, esperándose eficiencias menores para equipos reales.

### 3. Concepto de $\Delta T_{\text{mín}}$ .

En transferencia de calor, se verá que la ecuación de diseño de un intercambiador esta dada por:

$$\dot{Q} = U \times A \times \Delta T$$

Donde Q es el calor que debe aportar el suministro para elevar la temperatura de una corriente de proceso, A, el área de transferencia de calor y U un coeficiente global de transferencia de calor, aproximadamente constante cuando el equipo se encuentra operativo en condiciones estacionarias. De esta ecuación de diseño se puede despejar el área, representativa del tamaño del intercambiador, y por tanto de su costo instalado, en función del  $\Delta T$ , representativo de los costos de operación por suministro de calefacción o refrigeración:

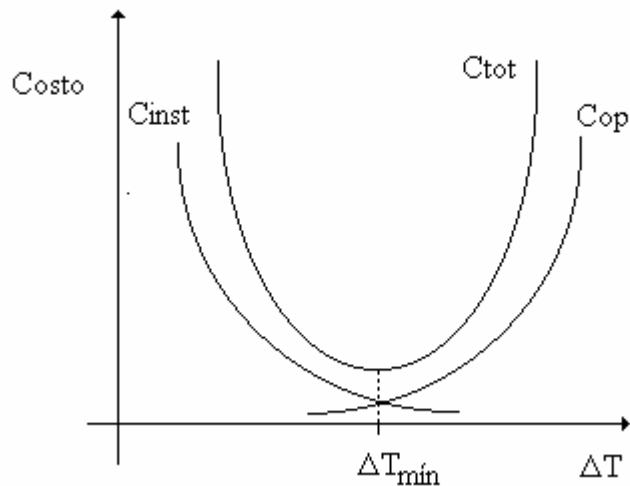
$$A = \frac{\dot{Q}}{U \times \Delta T}$$

Si  $\Delta T \rightarrow 0$ , el área tiende a infinito, y el costo instalado también. Si  $\Delta T \rightarrow \infty$ , el área se anula, pero los costos operativos que permitirán condicionar los requerimientos de los suministros tienden a infinito. De esta forma, el costo total del intercambiador, dado por:

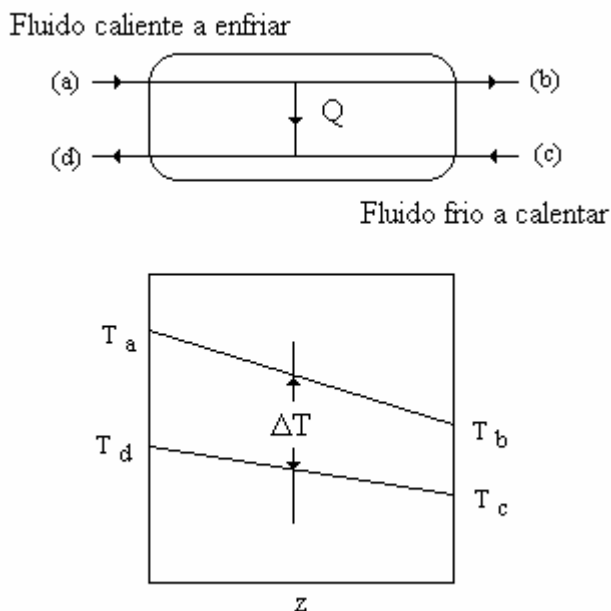
$$C_t = C_{\text{inst}} + C_{\text{op}}$$

Graficando las curvas de costo, se tiene:



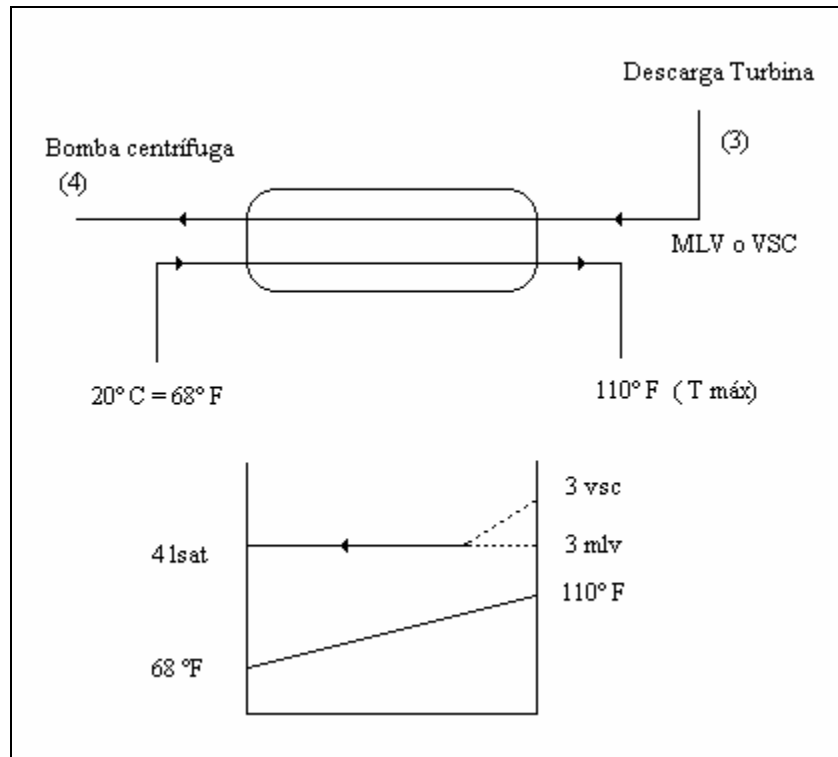


El valor de  $\Delta T_{min}$ , ha sido calculado para numerosos intercambiadores operando en diversas industrias químicas, y se sabe que su valor debe ser (heurísticamente) del orden de 5 °C ó 10 °F. El diseño de un intercambiador a este valor mínimo, asegura también un costo aproximadamente mínimo para el equipo operativo.



La transferencia de calor del fluido caliente al frío está asegurada toda vez que su temperatura sea mayor. En el extremo (a)-(d) o en (b)-(c), se observa lo que sucederá en el interior del sistema. Fijando  $\Delta T$  en uno de los extremos, no debe haber cruce de temperatura en el otro. En este caso, fijando  $\Delta T$  en (b)-(c), no existirá cruzamiento de las curvas de calentamiento. Cada caso debe ser analizado en forma particular.

consideremos ahora el problema del condensador:

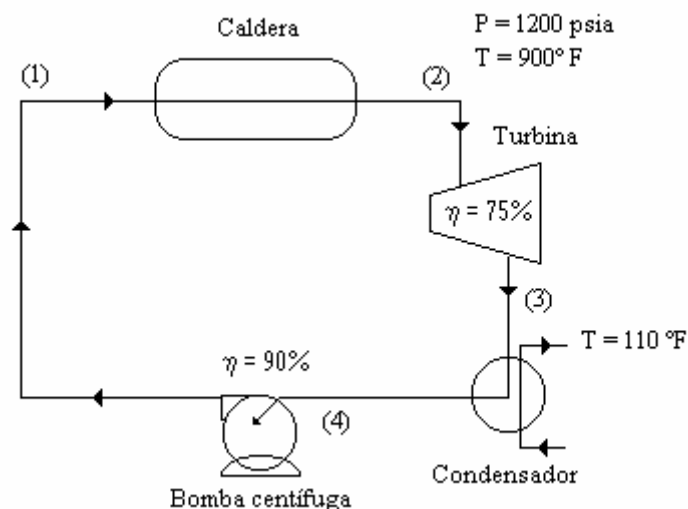


la única forma en que podemos asegurar que no habrá cruce de temperaturas, es cuando se aplica el  $\Delta T_{\min}$  a la diferencia de temperaturas entre la corriente (4) y la corriente de suministro de refrigeración que descarga del condensador, en este caso, la temperatura de la corriente (4) debe ser 120° F. Recordando que (4) es un líquido saturado, la presión de la corriente queda definida por la capacidad refrigerante, y es igual a la presión de descarga de la turbina cuando la pérdida de carga del condensador es despreciable.

4. Presión y temperatura máxima de operación de la caldera: vienen especificadas por el fabricante.

Ejemplo:

Se dispone de una caldera que puede operar a 1200 psia y 900° F. Como refrigerante, se dispone de agua de refrigeración que debe entregarse al ambiente a una temperatura máxima de 110° F. Se ofrece, para este rango de operación, una turbina que opera al 75% de eficiencia y una bomba centrífuga que opera al 90% de eficiencia. Determine la eficiencia térmica del equipo, y su producción de trabajo.



Obs: hay dos puntos conocidos en el equipo, la descarga de la caldera y la corriente (4), que es un líquido saturado a 120° F. Como norma es conveniente comenzar en (4). La tabla solución es, considerando las siguientes relaciones del BE es:

$$\begin{aligned}\tilde{H}_1 &= \tilde{H}_4 + \tilde{v}^l(P_1 - P_4) \times 0.1851/\eta \\ \tilde{H}_3 &= \tilde{H}_2 + (\tilde{H}_{3,rev} - \tilde{H}_2) \times \eta\end{aligned}$$

| Corriente     | 4         | 1      | 2      | 3 rev  | 3      |
|---------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| T             | 120       |        | 900    | 120    | 120    |
| P             | 1.6927    | 1200   | 1200   | 1.6927 | 1.6927 |
| H             | 87.966    | 91.960 | 1440.9 | 913.24 | 1045.2 |
| S             | .16459    |        | 1.5883 | 1.5883 | 1.8159 |
| $\tilde{v}^l$ | .16204e-1 | ---    | ---    | ---    | ---    |
| $\psi^L$      | 1, sat    | 1, lse | 0, vsc | 0.195  | 0.067  |

En el cuadro anterior esta todo listo para hacer los balances de energía:

$$\begin{aligned}\dot{W}_b / \dot{m} &= \tilde{H}_1 - \tilde{H}_4 = +3.994 \text{ Btu/lbm} \\ \dot{W}_t / \dot{m} &= \tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 = -395.7 \text{ Btu/lbm} \\ \dot{Q}_c / \dot{m} &= \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = +1348.9 \text{ Btu/lbm}\end{aligned}$$

con estos datos puede calcularse la eficiencia térmica:

$$\eta = \frac{|\dot{W}_n / \dot{m}|}{\dot{Q}_c / \dot{m}} = \frac{|3.994 - 395.7|}{1348.9} \times 100 = 29.04\%$$

recordando que el ciclo es un sistema cerrado:

$$\Delta \tilde{U} = 0 = Q + W \Rightarrow Q_f = -(W_t + W_b + Q_c)$$

$$\dot{Q}_f / \dot{m} = -957.19 \text{ Btu / lbm}$$

Notar que la fracción licuada de la descarga es mayor que el límite, de modo que puede haber probables problemas de erosión en la turbina. La demanda de fluido de trabajo, se obtiene cuando se conoce el consumo del cliente de la energía.

#### Ciclos con recalentamiento de vapor

En el ejemplo anterior, vimos que la fracción licuada de la descarga resulta elevada. Una alternativa que permite solucionar este problema, es utilizar el recalentamiento en la turbina. Para esto, la turbina puede dividirse en múltiples cuerpos, y el flujo de vapor entre cuerpos puede ser retornado a la caldera. Hace algún tiempo resolvimos un problema similar a este, concluyendo que la presión óptima en la descarga (para gas ideal), debe ser tal que todos los equipos operen en la misma razón de descompresión, cuando el nivel térmico es recuperado en cada etapa de recalentamiento (esto garantiza un máximo rendimiento de trabajo). Para un grupo de n turbinas, la razón de descompresión global es:

$$r_g = \frac{P_n}{P_0}$$

donde  $P_n$  es la presión de operación de la caldera, y  $P_0$  la presión de operación del condensador. La razón de descompresión de cada equipo es:

$$r_1 = \frac{P_1}{P_0} ; r_2 = \frac{P_2}{P_1} ; \dots r_n = \frac{P_n}{P_{n-1}}$$

notamos que:

$$r_1 \times r_2 \times \dots r_n = r_g$$

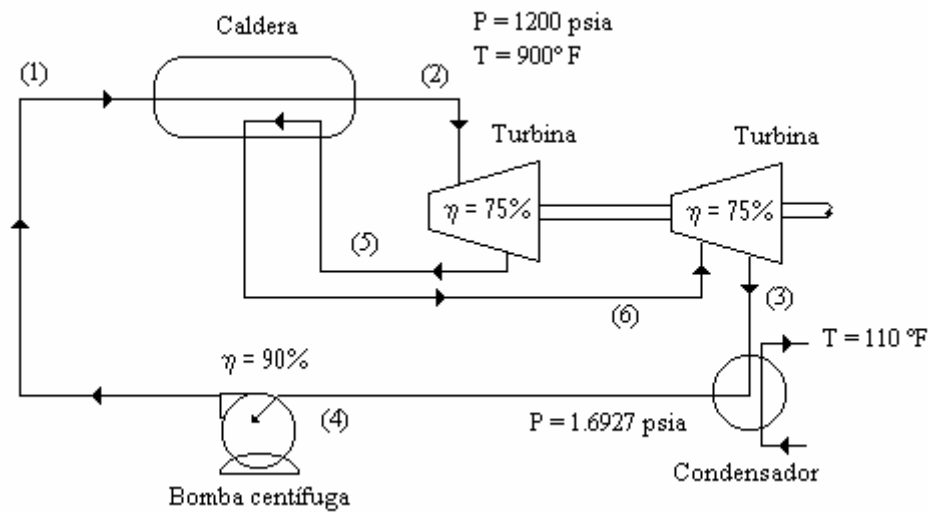
de modo que si todos los equipos operan a la misma razón de descompresión:

$$r^n = r_g = \frac{P_n}{P_0}$$

entonces la razón de descompresión por equipo deberá ser:

$$r = \left( \frac{P_n}{P_0} \right)^{1/n}$$

Ejemplo: Ciclo bi-recalentado.



Calculamos la razón de descompresión de los equipos:

$$r = \left( \frac{1.6927}{1200} \right)^{1/2} = 0.0376$$

de modo que la presión de la corriente a recalentamiento será:

$$P_5 = P_6 = 0.0376 \times 1200 = 45 \text{ psia}$$

se conoce también la temperatura de la corriente (6), pues sale de la caldera a su temperatura de operación:

$$T_6 = 900^\circ \text{ F}$$

$$\tilde{H}_1 = \tilde{H}_4 + \tilde{v}^l (P_1 - P_4) \times 0.1851 / \eta_b$$

$$\tilde{H}_5 = \tilde{H}_2 + (\tilde{H}_{5,\text{rev}} - \tilde{H}_2) \times \eta_{J-1}$$

$$\tilde{H}_3 = \tilde{H}_6 + (\tilde{H}_{3,\text{rev}} - \tilde{H}_6) \times \eta_{J-2}$$

| Corriente     | 4         | 1      | 2      | 5 rev  | 5      |
|---------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| T             | 120       |        | 900    | 274.44 | 320    |
| P             | 1.6927    | 1200   | 1200   | 45     | 45     |
| H             | 87.966    | 91.960 | 1440.9 | 1114.2 | 1195.9 |
| S             | .16459    |        | 1.5883 | 1.5883 | 1.6986 |
| $\tilde{v}^l$ | .16204e-1 | ---    | ---    | ---    | ---    |
| $\psi^L$      | 1, sat    | 1, lse | 0, vsc | 0.062  | 0, vsc |

| Corriente     | 6      | 3 rev  | 3      |  |  |
|---------------|--------|--------|--------|--|--|
| T             | 900    | 172.18 | 247.91 |  |  |
| P             | 45     | 1.6927 | 1.6927 |  |  |
| H             | 1482.3 | 1137.2 | 1171.7 |  |  |
| S             | 1.9730 | 1.9730 | 2.0245 |  |  |
| $\tilde{v}^l$ | ---    | ---    | ---    |  |  |
| $\psi^L$      | 0, vsc | 0, vsc | 0, vsc |  |  |

$$\dot{W}_b / \dot{m} = \tilde{H}_1 - \tilde{H}_4 = +3.994 \text{ Btu/lbm}$$

$$\dot{W}_1 / \dot{m} = \tilde{H}_5 - \tilde{H}_2 = -245.0 \text{ Btu/lbm}$$

$$\dot{W}_2 / \dot{m} = \tilde{H}_3 - \tilde{H}_6 = -310.6 \text{ Btu/lbm}$$

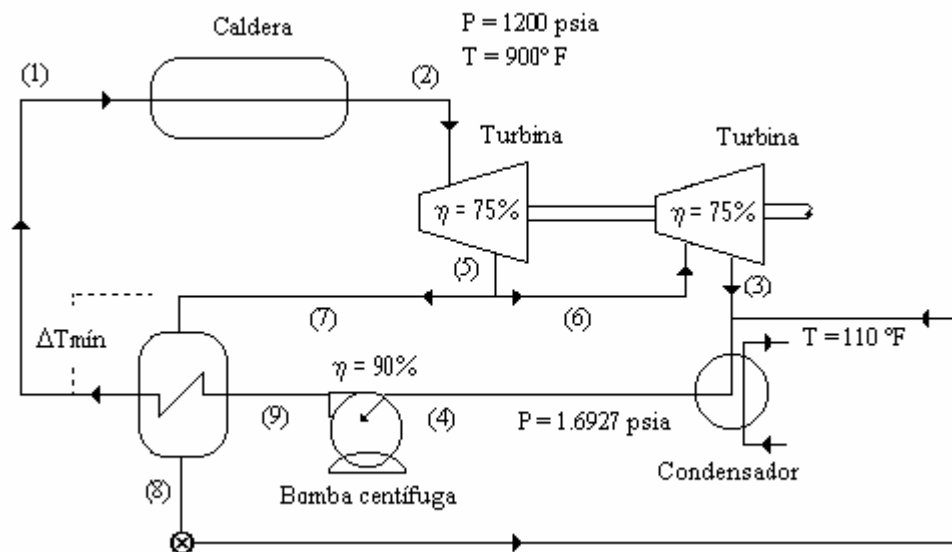
$$\dot{Q}_c / \dot{m} = (\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1) + (\tilde{H}_6 - \tilde{H}_5) = +1635.3 \text{ Btu/lbm}$$

$$\eta = \frac{|\dot{W}_1 / \dot{m} + \dot{W}_2 / \dot{m} + \dot{W}_b / \dot{m}|}{\dot{Q}_c / \dot{m}} = \frac{|3.994 - 245.0 - 310.6|}{1635.3} \times 100 = 33.73\%$$

Notar que hubo un aumento de eficiencia.

### Ciclos Regenerativos

Una tercera alternativa que permite mejorar el diseño de los ciclos de potencia, es la alternativa del ciclo regenerativo. La idea consiste en hacer una integración de calor al interior del ciclo:



El objetivo de esta disposición del sistema, es precalentar la corriente de entrada a la caldera, disminuyendo el gradiente de temperatura de alimentación, para realizar este procedimiento, se toma parte de la corriente en expansión y se envía como flujo regenerativo al "scrubber" de regeneración. Del scrubber solamente sale líquido por una trampa de vapor, el que es devuelto al acceso al condensador. Claramente, es posible apreciar que los flujos en expansión van cambiando, por ejemplo, la segunda turbina no expande el mismo flujo que la primera, sino que solamente una fracción de este flujo. Las turbinas se pueden seleccionar de manera que tengan la misma razón de descompresión, o alguna alternativa mejor, que debería obtenerse de una optimización del sistema. Acá tenemos un problema combinado de balance de materia y energía, pues:

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_9 = \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_5$$

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_7 + \dot{m}_6$$

$$\dot{m}_8 \tilde{H}_8 + \dot{m}_1 \tilde{H}_1 = \dot{m}_7 \tilde{H}_7 + \dot{m}_9 \tilde{H}_9$$

pero, se ve que:  $\dot{m}_7 = \dot{m}_8$  y  $\dot{m}_1 = \dot{m}_9 = \dot{m}_4$ , entonces:

$$\dot{m}_7 = \dot{m}_4 \frac{\tilde{H}_9 - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_8 - \tilde{H}_7}$$

de donde se deduce que:

$$\dot{m}_6 = \dot{m}_4 \left( 1 - \frac{\tilde{H}_9 - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_8 - \tilde{H}_7} \right)$$

(7) es el flujo de regeneración y (6) es el flujo que continúa en expansión. Ahora, todo el problema se reduce a resolver entalpías intensivas.

podemos ver del diagrama del ciclo que:

$$\tilde{H}_9 = \tilde{H}_4 + \tilde{v}^l (P_1 - P_4) \times 0.1851 / \eta_b$$

$$\tilde{H}_5 = \tilde{H}_2 + (\tilde{H}_{5,\text{rev}} - \tilde{H}_2) \times \eta_{J-1}$$

$$\tilde{H}_3 = \tilde{H}_6 + (\tilde{H}_{3,\text{rev}} - \tilde{H}_6) \times \eta_{J-2}$$

$$\tilde{H}_5 = \tilde{H}_7 = \tilde{H}_6$$

$$T_1 = T_7 - 10^\circ\text{F}$$

| Corriente     | 4         | 9      | 2      | 5 rev  | 5, 6, 7 |
|---------------|-----------|--------|--------|--------|---------|
| T             | 120       |        | 900    | 274.44 | 320     |
| P             | 1.6927    | 1200   | 1200   | 45     | 45      |
| H             | 87.966    | 91.960 | 1440.9 | 1114.2 | 1195.9  |
| S             | .16459    |        | 1.5883 | 1.5883 | 1.6986  |
| $\tilde{v}^l$ | .16204e-1 | ---    | ---    | ---    | ---     |
| $\psi^L$      | 1, sat    | 1, lse | 0, vsc | 0.062  | 0, vsc  |

| Corriente     | 3, rev | 3       | 8      | 1      |  |
|---------------|--------|---------|--------|--------|--|
| T             | 120    | 120     | 274.44 | 310    |  |
| P             | 1.6927 | 1.6927  | 45     | 1200   |  |
| H             | 977.18 | 1031.86 | 243.48 | 280.04 |  |
| S             | 1.6986 | 1.7929  | 0.4021 | 0.4506 |  |
| $\tilde{v}^1$ | ---    | ---     | ---    | ---    |  |
| $\psi^L$      | 0.13   | 0.08    | 1,sat  | 1,lse  |  |

luego, la fracción de flujo regenerativo es:

$$\dot{m}_7 = \dot{m}_4 \frac{\tilde{H}_9 - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_8 - \tilde{H}_7} \Rightarrow \frac{\dot{m}_7}{\dot{m}_4} = \frac{91.960 - 280.04}{243.48 - 1195.9} = 0.1975$$

$$\frac{\dot{m}_6}{\dot{m}_4} = 1 - \frac{\dot{m}_7}{\dot{m}_4} = 0.8025$$

$$\begin{aligned}\dot{W}_b / \dot{m}_4 &= \tilde{H}_9 - \tilde{H}_4 = +3.994 \text{ Btu/lbm} \\ \dot{W}_1 / \dot{m}_4 &= \tilde{H}_5 - \tilde{H}_2 = -245.0 \text{ Btu/lbm} \\ \dot{W}_2 / \dot{m}_6 &= \tilde{H}_3 - \tilde{H}_6 = -164.0 \text{ Btu/lbm} \\ \dot{Q}_c / \dot{m}_4 &= (\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1) = +1160.9 \text{ Btu/lbm}\end{aligned}$$

pero se ve fácilmente que

$$\dot{W}_2 / \dot{m}_4 = \dot{W}_2 / \dot{m}_6 \times \dot{m}_6 / \dot{m}_4 = -131.6 \text{ Btu/lbm}$$

$$\eta = \frac{|\dot{W}_b / \dot{m}_4 + \dot{W}_1 / \dot{m}_4 + \dot{W}_2 / \dot{m}_4|}{\dot{Q} / \dot{m}_4} = 32.10\%$$



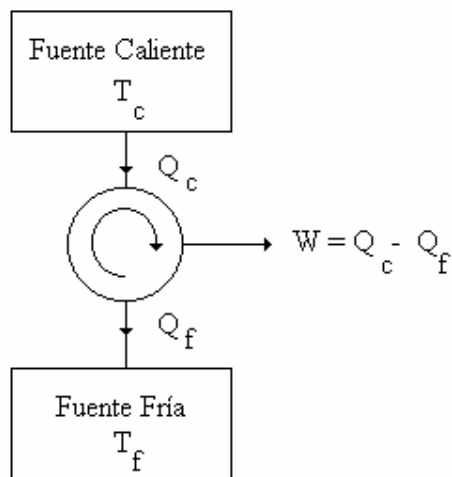
## Capítulo 7.- Ciclos de Refrigeración y Licuefacción

La refrigeración es un proceso clásico y de gran importancia en el contexto de la Ingeniería Química, pues los procesos actuales tratan una gran variedad de materias primas o productos finales, o también debido a la introducción de nuevas tecnologías rentables no tradicionales, pero energéticamente atractivas. A modo de ejemplo:

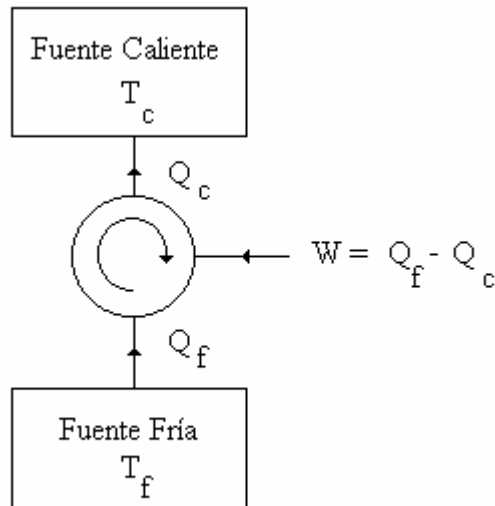
- la preservación de alimentos o algunos productos biológicos requiere de refrigeración, como una técnica que permite inhibir las cinéticas de descomposición. Estas técnicas de conservación son bastante populares, hoy en día se trata de una tecnología económica a nivel doméstico, reflejada en el refrigerador común de freón-12.
- la destilación criogénica es una alternativa de separación industrial de componentes de elevada volatilidad, y puntos cercanos de ebullición.

La licuefacción es un proceso de carácter industrial, relacionada con el manejo de gases, y en algunos casos de conveniencia se aplica en el tratamiento físico del gas natural. La idea de este proceso es licuar un gas de muy bajo punto de ebullición, generalmente con temperaturas críticas bastante más bajas que la temperatura ambiente, de modo de envasarlos en estado líquido en estanques aislados o refrigerados; ejemplos comunes son el oxígeno, algunos hidrocarburos livianos.

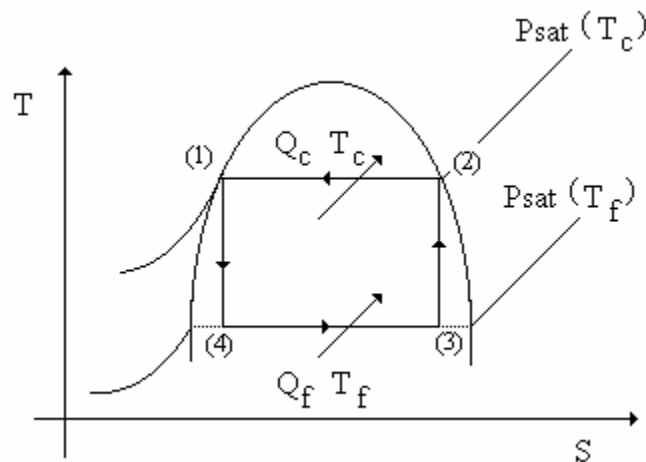
Recordamos, ahora, algunos conceptos que estudiamos durante la presentación de la Segunda Ley (o análisis de entropía). Una máquina térmica puede representarse simbólicamente como:



este diagrama evidencia todos los elementos del ciclo, por ejemplo, la fuente caliente, que generalmente es una caldera, y la fuente fría, que constituye la refrigeración del proceso. Esta máquina térmica puede operar a la inversa, obteniéndose la configuración:



de acuerdo a este esquema, el retiro de calor desde una fuente fría es posible con la intervención de trabajo. Relacionando esta configuración con el refrigerador doméstico, el trabajo es agregado por un motor eléctrico, la fuente fría corresponde al Freezer, en tanto que la fuente caliente es la parrilla externa del refrigerador. El análisis de la refrigeración, al igual que el análisis del ciclo de potencia, parte del ciclo más eficiente que puede operar entre dos fuentes de diferente temperatura: el **Ciclo de Carnot**, pero ahora operando en modo inverso:



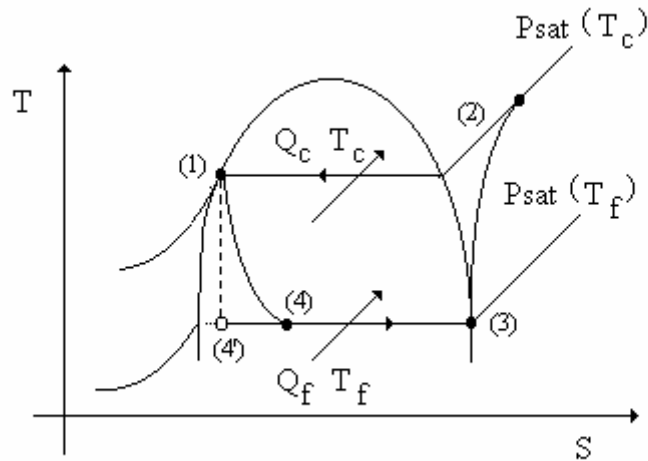
siguiendo el esquema de la máquina térmica, ahora es necesario agregar calor desde una fuente de baja temperatura, para eliminarlo posteriormente en una fuente de alta temperatura. Recuérdese que los ciclos prácticos deben operar dentro de la campana de saturación, de modo que la transferencia de calor se produzca en condición de presión constante. Consideremos, ahora, qué tipo de equipos sería necesario para llevar a cabo cada una de las etapas del ciclo:

| Trayectoria | Proceso                                                                                                                                                                          | Equipo                                   |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 2-1         | transferencia de calor a una fuente de alta temperatura, reversible. En este caso, se trata de una condensación                                                                  | Intercambiador de calor:<br>Condensador. |
| 1-4         | expansión adiabática y reversible de un líquido saturado.                                                                                                                        | Turbina                                  |
| 4-3         | transferencia de calor desde una fuente de baja temperatura, reversible. En este caso, a una mezcla líquido vapor se le disminuye su fracción de líquido (vaporización parcial). | Intercambiador de calor:<br>Evaporador   |
| 3-2         | compresión adiabática y reversible de una mezcla líquido vapor, con pequeña fracción licuada.                                                                                    | Compresor                                |

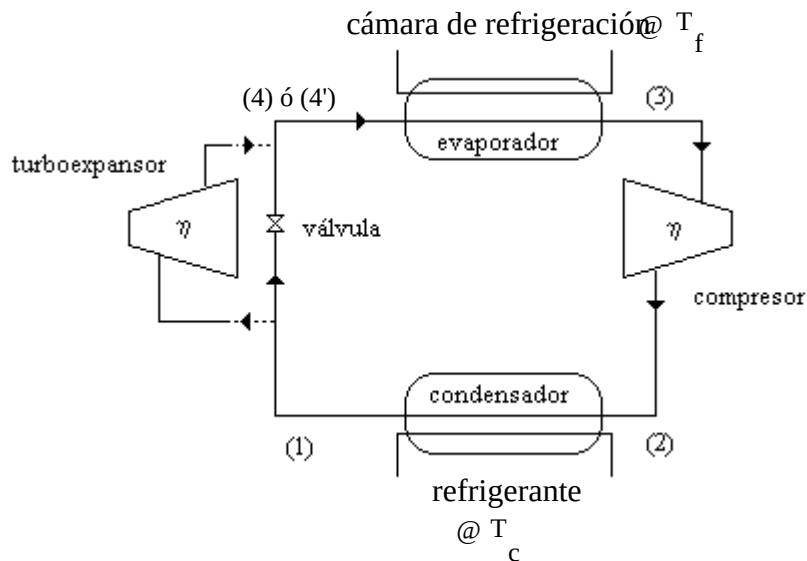
De acuerdo a lo que hemos establecido en nuestro estudio de máquinas adiabáticas; para la tecnología actual la operación en dos fases es inconveniente, pues los equipos sufren destrucción mecánica. De esta forma, un compresor sólo podría admitir vapor saturado en su succión. La expansión desde líquido saturado a mezcla líquido vapor (Trayectoria 1-4), podría hacerse utilizando directamente una válvula, lo que nos permite el conveniente ahorro de una máquina, pero una mala utilización de la energía (una válvula genera un máximo de entropía en un proceso de expansión adiabática, sin recuperar nada de trabajo). Este proceso es frecuente en unidades de refrigeración doméstica.

En la actualidad, existe una máquina de expansión de líquidos saturados; esta máquina se denomina turboexpansor, pero es una unidad de alto costo debido a su tecnología. Analizando el diagrama de temperatura-entropía, vemos que la expansión debe hacerse hasta un nivel bajo de temperatura (precisamente la temperatura de refrigeración), de modo que un problema grave en esta máquina es la lubricación. Por otro lado, los aceros están afectados por la *fragilidad térmica*, que es un problema frecuente con los equipos que operan a temperaturas muy altas, o muy bajas. Los turboexpansores se utilizan a nivel industrial porque el costo energético (u operativo) es relevante, y justifica la inversión en una mejor tecnología. Un caso frecuente son los procesos de destilación criogénica en plantas de Gas natural, donde la recuperación de hidrocarburos de valor combustible en fase líquida, es posible a baja temperatura. En estos casos, los ciclos de refrigeración operan con hidrocarburos de baja temperatura de ebullición, que son adecuados como lubricantes del equipo.

De acuerdo con la restricción para las máquinas, en el diagrama T-S un proceso de refrigeración es tecnológicamente posible con la siguiente modificación:



el punto (4) es representativo de una expansión con válvula, y el punto (4') es representativo de una expansión con un turboexpansor, que es una máquina de *gran eficiencia mecánica*. La única diferencia notable entre ambos equipos, es que el turboexpansor logra mayores fracciones licuadas en el nivel bajo de temperatura. Este diagrama T-S se denomina *Ciclo Rankine de Refrigeración*, y puede realizarse con el siguiente diagrama de flujo de equipos:



En este caso, la cámara de refrigeración es una fuente de baja temperatura que aporta calor para la vaporización de baja temperatura. El condensador entrega calor de manera de lograr la saturación del líquido a la entrada de la válvula, o alternatively al turboexpansor. De acuerdo al diagrama T-S, el punto (3) es un vapor saturado a baja temperatura (o presión), y el punto (1) es un líquido saturado de alta temperatura (o presión). Las presiones de operación del ciclo están directamente definidas por la condición saturada de las corrientes indicadas:

$$P_4 = P_3 = P^{\text{sat}}(T_f - \Delta T_{\text{mín}})$$

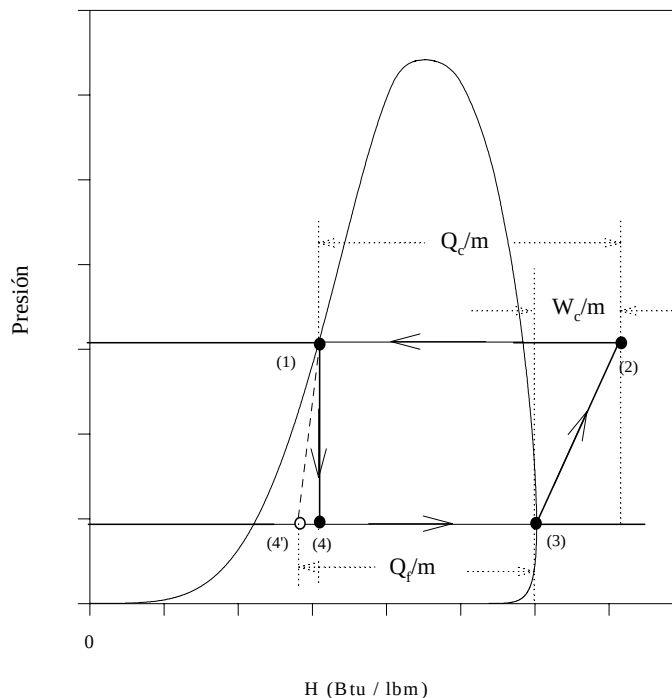
$$P_2 = P_1 = P^{\text{sat}}(T_c + \Delta T_{\text{mín}})$$

es decir, una vez que conocemos los niveles térmicos de las fuentes, las presiones del ciclo están definidas. En un problema de diseño, el nivel térmico la fuente fría está definido por la temperatura requerida para la refrigeración; la fuente caliente (o condensante) depende del material que pueda utilizarse para provocar la condensación; este puede ser el aire ambiental o un servicio de agua de refrigeración (si este es el caso,  $T_c \approx 20^\circ\text{C}$ ).

### Ciclos de refrigeración en el diagrama P-H

Al igual que en el caso de los ciclos de potencia, el diagrama P-H es bastante útil para resolver balances de energía. La ventaja es que la información gráfica de este tipo, se conoce para un gran número de refrigerantes convencionales. En primer lugar, notemos que un ciclo de refrigeración tiene una zona de alta presión (el condensador), y una zona de baja presión (el evaporador). En la próxima figura, se muestra un ciclo de refrigeración que puede contener turboexpansor o válvula. Nótese que el turboexpansor *tiene un efecto positivo sobre el proceso, pues aumenta el calor disponible para retirar calor desde la fuente fría con una inversión fija de trabajo*; esta es la razón de que su utilización a escala industrial sea atractiva !, porque según puede verse en el mismo diagrama, el trabajo obtenido de él es despreciable (probablemente la energía suficiente para hacer funcionar una radio a pilas).

Diagrama de Entalpía vs. Presión



## Desempeño del ciclo de Refrigeración (COP)

Hasta este momento, conocemos una cantidad notable de características del ciclo de refrigeración, por tanto, se requiere de una base comparativa similar a la que se desarrolló para evaluar un ciclo de Potencia (eficiencia térmica del ciclo). El producto de la refrigeración es el **calor de enfriamiento** ( $\dot{Q}_f$ ) en función de una inversión operativa que es el trabajo de compresión ( $\dot{W}_c$ ), desde un punto de vista de ingeniería, se requiere que un trabajo de compresión fijo entregue la máxima disponibilidad de calor frío, por lo que un índice adecuado será:

$$\text{COP} = \left| \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}_n} \right|$$

donde  $\dot{W}_n$  es el trabajo neto, es decir, incluye al trabajo generado por el turboexpansor ( $\dot{W}_T$ ) en caso de que lo haya:

$$\dot{W}_n = \dot{W}_c + \dot{W}_T$$

Para un ciclo doméstico (sólo una válvula de expansión), el trabajo neto es equivalente al trabajo de compresión.

El término COP ha sido tomado de la jerga inglesa para la refrigeración (**Coefficient Of Performance**); toda la ingeniería de refrigeración está dedicada a maximizar este coeficiente. El COP tiene una cota superior, que es la del refrigerador de Carnot (un sistema con todas sus etapas reversibles). Recordando que el balance de energía para todo ciclo se reduce a:

$$\Delta U = 0 = Q + W = Q_c + Q_f + W_c + W_f$$

una expresión equivalente para el COP será:

$$\text{COP} = \left| \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_f + \dot{Q}_c} \right|$$

para un ciclo completamente reversible (ver diagrama T-S para el ciclo Carnot de refrigeración), se deduce:

$$Q_f = T_f \Delta S_f$$

$$Q_c = T_c \Delta S_c = -T_c \Delta S_f$$

luego:

$$\text{COP}_{\text{máx}} = \text{COP}_{\text{Carnot}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

esta expresión no lineal de temperaturas, debe ser evaluada con temperaturas absolutas (escalas Rankine o Kelvin). En general, el COP máximo es bastante mayor que el COP de un ciclo tecnológicamente posible, sin embargo, su tendencia es sintomática respecto de lo que deberá suceder con un ciclo real. Puede verse que el COP máximo aumenta cuando la diferencia de temperatura entre

las fuentes tiende a anularse, o bien, cuando la temperatura de la fuente fría aumenta (en general esto último no es deseable, pues lo que se quiere es refrigerar). Una buena forma de aumentar el COP de un ciclo real, es estrechar la diferencia de temperaturas entre el condensador y el evaporador.

El máximo COP de un refrigerador doméstico, que opera con un freezer a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y utiliza el ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ) para transferir calor condensante es del orden de 11, el de un proceso real no supera un  $\text{COP} = 5$ .

Mirando el diagrama P-H, se deduce:

$$\text{COP} = \frac{\tilde{H}_3 - \tilde{H}_4}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3} \quad \text{Refrigerador doméstico.}$$

$$\text{COP} = \frac{\tilde{H}_3 - \tilde{H}_4}{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3 - (\tilde{H}_1 - \tilde{H}_4)} \quad \text{Refrigerador con turboexpansor.}$$

claramente se observa que en igualdad de condiciones de trabajo de compresión, el COP del ciclo con turboexpansor es mayor.

El ciclo de refrigeración mostrado en el diagrama P-H es el clásico, y al igual que los ciclos de potencia, tiene varias alternativas de configuración. Revisaremos algunas en la parte de ejercicios.

### Alternativas de Selección de Refrigerante

En principio, cualquier compuesto es candidato a ser refrigerante. La selección depende mucho del costo del material refrigerante, y del *cliente* de la refrigeración:

- Refrigeración de alimentos:
  - el refrigerante no debe ser tóxico, corrosivo o inflamable.
  - el refrigerante debe lograr temperaturas normales de ebullición lo suficientemente bajas como para congelar el agua a presión ambiental, es decir, menor a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Comúnmente se utilizan el amoníaco (industria lechera), el etil cloruro, el dióxido de carbono (hielo seco); en menor grado se utiliza la familia de freones (el freón-12 es bastante típico en los refrigeradores domésticos) debido a sus efectos sobre la capa de Ozono.

- Refrigeración de procesos químicos industriales a gran escala.
  - el refrigerante debe lograr temperaturas normales de ebullición lo suficientemente bajas como para lo que el proceso demande. La destilación criogénica del gas natural, por ejemplo, requiere de temperaturas del orden de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  - generalmente, en refrigeración industrial, es deseable utilizar turboexpansor, debido a los beneficios indicados para los costos operativos de carácter energético. Es deseable que el refrigerante posea propiedades lubricantes a baja temperatura

Comúnmente se utiliza etileno, etano, propileno, propano.

Independientemente del cliente de la refrigeración, en esta lista se observa una cantidad importante de compuestos orgánicos, los que en presencia de oxígeno pueden alcanzar ignición. Nunca es deseable que entre aire al ciclo, ya sea por el peligro de explosión en la descarga del compresor (el punto de mayor temperatura del ciclo, y por tanto, favorecedor de las cinéticas de combustión), o bien, porque dificulta la condensación del material refrigerante en el condensador. Una restricción común es que la presión más baja del ciclo supere la presión atmosférica, lo que asegura que la entrada de aire al sistema es imposible. Luego, una base de diseño importantísima es:

$$P_{\text{evaporador}} \geq 1 \text{ atm}$$

generalmente, esta restricción define completamente al refrigerante más adecuado.

### Aplicaciones

#### Problema #1

El proceso de maduración de quesos de una planta lechera requiere mantener un medio refrigerado a una temperatura de 5 °C. Como medio condensante se dispone de aire a 15 °C. Determine los requerimientos y el COP de un ciclo convencional que opera con amoníaco, suponiendo que se dispone de un compresor del 80% de eficiencia. Las propiedades del refrigerante se detallan a continuación:

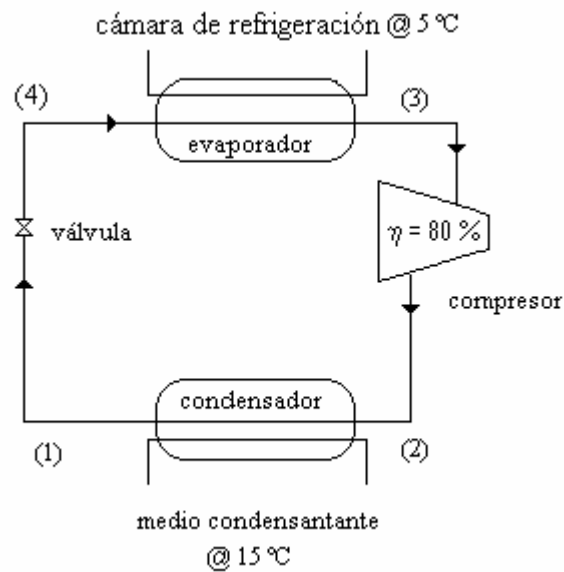
| $T_c$ (K) | $P_c$ (bar) | $\omega$ |
|-----------|-------------|----------|
| 405.6     | 112.8       | 0.250    |

$$\ln P_{\text{mmHg}}^{\text{sat}} = 16.9481 - \frac{2132.50}{T(\text{K}) - 32.98}$$

$$\frac{C_p^{\text{gi}}}{R} = 3.578 + 3.020 \times 10^{-3} - \frac{0.186 \times 10^5}{T^2}$$

**Solución:** en primer lugar, determinamos las condiciones de operación del sistema:





sabemos que la corriente (3) debe ser un vapor saturado. Para que se produzca un retiro de calor desde la fuente fría, es necesario que el evaporador tenga una temperatura más baja que la cámara de refrigeración. El evaporador recibe una mezcla LV, que vaporiza completamente, es decir, opera a una presión constante que es la presión de saturación. Considerando el concepto de  $\Delta T_{\min}$ , una temperatura adecuada para la operación será:

$$T_3 = 0^\circ \text{C} = 273.15\text{K}$$

en el mismo punto, puesto que hay un vapor saturado, la presión debe ser la de saturación del material refrigerante:

$$P_3 = P_{273.15\text{K}}^{\text{sat}} = 4.258\text{bar} = P_4$$

en forma análoga, la corriente (1) debe ser un líquido saturado, para que haya transferencia de calor al medio condensante, la temperatura del condensador deberá ser  $\Delta T_{\min}$  mayor. En el punto (2) está la descarga del compresor, que es un vapor sobrecalentado. Estamos seguros que eligiendo  $T_1 = 20^\circ \text{C}$  tenemos el gradiente necesario de temperatura. Luego:

$$T_1 = 20^\circ \text{C} \Rightarrow P_1 = P_{293\text{K}}^{\text{sat}} = 8.426\text{bar} = P_2$$

*Nótese cómo el requerimiento de refrigeración, como la disponibilidad de condensante definen completamente las presiones de operación, por otro lado, se observa claramente que el material refrigerante es adecuado, pues su presión en todos los puntos del ciclo es mayor que la atmosférica. Con la información que disponemos, este problema puede resolverse usando una técnica de propiedades residuales.*

a. Trabajo de compresión. Este es un balance típico de compresor con propiedades residuales.

Del balance de entropía se obtiene la ecuación para la temperatura de descarga reversible:

$$\frac{T_2^{\text{rev}}}{T_3} = \left( \frac{P_2}{P_3} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{\text{ms}}} \exp \left( \frac{\tilde{S}_3^R - \tilde{S}_2^R}{\langle C_p \rangle_{\text{ms}}} \right)$$

resolviendo iterativamente, se obtiene:

$$T_2^{\text{rev}} = 321.55\text{K}$$

a partir de ella, se obtiene el trabajo reversible como:

$$\frac{\dot{W}^{\text{rev}}}{\dot{m}} = -\tilde{H}_2^R + \langle C_p \rangle_{\text{mH}} (T_2^{\text{rev}} - T_3) + \tilde{H}_3^R = 380.79 \text{ cal / gmol}$$

entonces:

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = 377.47 / 0.8 = 475.98 \text{ cal / gmol}$$

ahora se puede calcular la temperatura de descarga no reversible:

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = -\tilde{H}_2^R + \langle C_p \rangle_{\text{mH}} (T_2 - T_3) + \tilde{H}_3^R = 471.84 \text{ cal / gmol} \Rightarrow T_2 = 331.44\text{K}$$

b. sistema válvula evaporador:

Claramente se observa que, debido a que la válvula es isoentálpica:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} &= \tilde{H}_3 - \tilde{H}_1 = \tilde{H}_3 - \tilde{H}_{1,293\text{K}}^{\text{sat}} = \tilde{H}_3 - \tilde{H}_{v,293\text{K}}^{\text{sat}} + \tilde{H}_{v,293\text{K}}^{\text{sat}} - \tilde{H}_{l,293\text{K}}^{\text{sat}} \\ &= \tilde{H}_3 - \tilde{H}_{v,293\text{K}}^{\text{sat}} + \Delta \tilde{H}_{v,293\text{K}}^{\text{vap}} \end{aligned}$$

siempre hay que evitar todos los pasos innecesarios, la condición de fracción licuada a la salida de la válvula, por ejemplo, es irrelevante para el balance de energía. Ahora podemos aplicar propiedades residuales, y las ecuaciones de Riedel y Watson para obtener el calor de vaporización.

De la ecuación de Antoine, la temperatura normal de ebullición del material refrigerante es,  $T_{n,\text{NH}_3} = 239.72\text{K}$  (esta ecuación nos dice que el amoníaco es aplicable como refrigerante para un requerimiento mínimo de 245 K o -28 °C, puede explicar porqué?).

De la ecuación de Riedel:

$$\Delta \tilde{H}_n^{\text{vap}} = 1.092RT_n \frac{(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r,n}} = 5697 \text{ cal / gmol}$$

De la ecuación de Watson se obtiene el calor de vaporización a 293.15K:

$$\Delta \tilde{H}_T^{\text{vap}} = \Delta \tilde{H}_n^{\text{vap}} \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{r,n}} \right)^{0.38} = 4915 \text{ cal/gmol}$$

ahora:

$$\tilde{H}_3 - \tilde{H}_{v,293K}^{\text{sat}} = -\tilde{H}_{293K}^R + \langle C_p \rangle_{\text{mH}} (T_3 - T_2) + \tilde{H}_3^R$$

finalmente:

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} = 4791 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

c. cálculo de COP:

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_f / \dot{m}}{\dot{W}_n / \dot{m}} = \frac{4791}{475.98} = 10.06$$

el COP del Carnot operando entre las mismas fuentes de temperatura será:

$$\text{COP}_{\text{máx}} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{5 + 273.15}{(15 + 273.15) - (5 + 273.15)} = 27.8$$

bastante mayor que el del refrigerador real.

d. el calor de condensación puede obtenerse por balance al condensador, o bien, recordando que el cambio de energía interna del ciclo es nulo.

**Actividad sugerida:** resolver el problema utilizando un turboexpansor en lugar de la válvula.

### Solución del mismo problema, utilizando tablas de vapor y diagramas de Amoníaco

En la página 18 de las tablas de refrigerantes, aparece el diagrama P-H para amoníaco. Una vez que se han establecido los requerimientos térmicos de la refrigeración, y se ha seleccionado refrigerante, el ciclo puede ser trazado enteramente en el diagrama.

Uso de los diagramas: los diagramas contienen toda la información necesaria para resolver el problema; hay líneas de entropía constante, temperatura constante, volumen constante, y además, dentro de la campana aparecen líneas de fracción vaporizada constante. Cada línea puede identificarse por la orientación de los números que es diferente para cada magnitud.

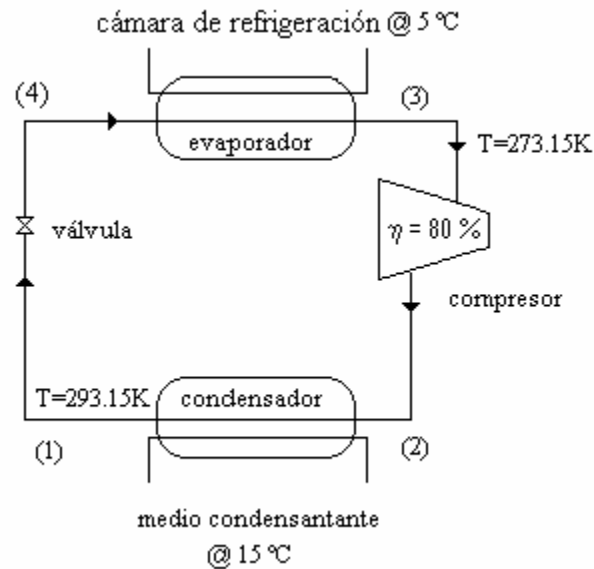
Ejemplo: @ 0.8 MPa (= 8 bar) y 400 K, deben leerse los siguientes valores

$$\tilde{v} \approx 0.25 \text{ m}^3 / \text{Kg}$$

$$\tilde{H} \approx 1880 \text{ KJ} / \text{Kg}$$

$$\tilde{S} \approx 6.6 \text{ KJ} / (\text{Kg} \times \text{K})$$

generalmente las lecturas no son muy precisas, pero ayuda significativamente una buena regla y la tabla adicional con datos numéricos. Volviendo a nuestro problema:

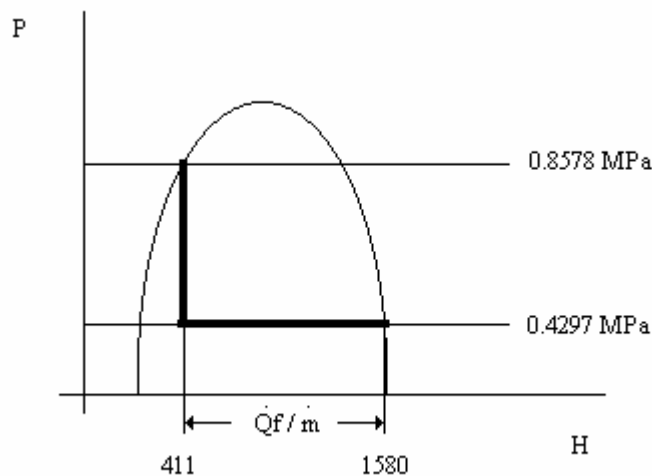


Los puntos (1) y (3) corresponden a estados saturados del material refrigerante en las temperaturas indicadas. De interpolaciones lineales en la página 12 se tiene:

$$P_3 = P_4 = 0.4297 \text{ MPa}$$

$$P_1 = P_2 = 0.8578 \text{ MPa}$$

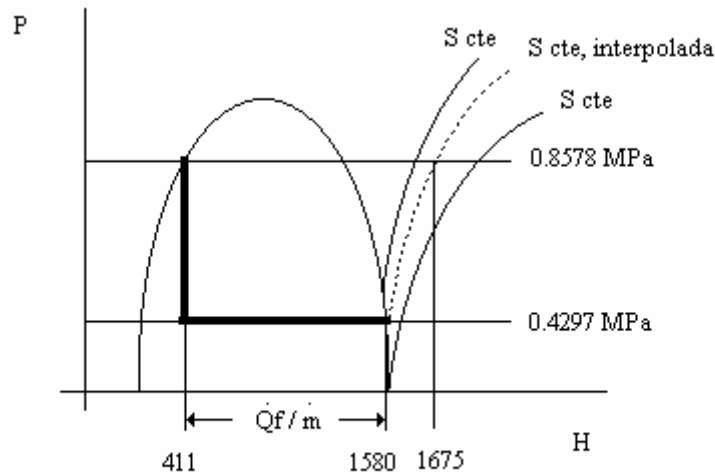
(una forma más elegante de interpolación, es utilizar la relación de Clausius-Clapeyron, que conduce a que  $\ln P^{\text{sat}} \propto 1/T$ , sin embargo, para obtener órdenes de magnitud, no se justifica tanto *preciosismo*). Con estos dos valores, nos vamos al P-H, y se trazan las líneas de nivel de presión:



con esta simple operación, ya podemos hacer, en forma inmediata, dos balances: la trayectoria de expansión en la válvula y el calor requerido en la evaporación de baja presión. Se obtiene:

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} = 1580 - 411 = 1169 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}} = 4750 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

Para resolver el compresor, notamos que en el diagrama existen líneas de entropía constante, tanto dentro de la campana, como en la región de vapor sobrecalentado. Generalmente es necesario estimar la curva isoentrópica que parte de la alimentación al compresor, esto se hace siguiendo la curvatura y la tendencia del par de líneas isoentrópicas más cercanas al caso, como muestra la figura:



luego, al tocar la línea superior en presión, se puede trazar una vertical a la abscisa de entalpía y obtener la entalpía de descarga reversible del compresor. En nuestro caso, la isoentrópica no necesita ser interpolada, pues justamente pasa por el punto de alimentación la línea de entropía 6 KJ/(Kg K). Al trazar la vertical, se lee  $H = 1675 \text{ KJ/Kg}$ . Luego, el trabajo reversible del compresor será:

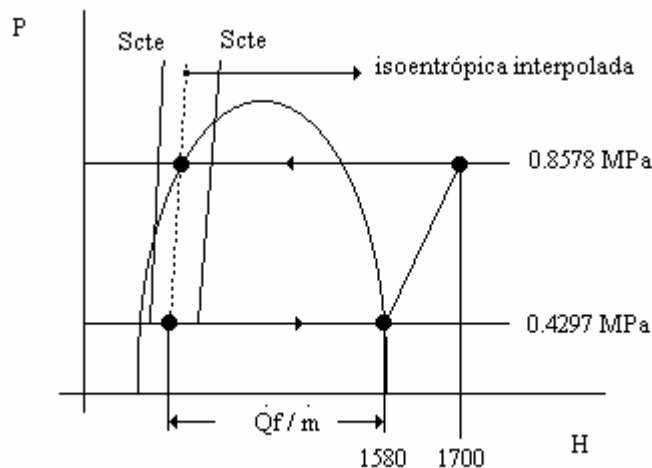
$$\frac{\dot{W}_c^{\text{rev}}}{\dot{m}} = 1675 - 1580 = 95 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}} = 386 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \Rightarrow \frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = 118.75 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}} = 483 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

así, la entalpía de descarga no reversible del compresor será:  $1580 + 118.75 = 1700 \text{ KJ/Kg}$ . Mirando las isothermas, la temperatura de descarga debe ser del orden de 330 K, pues el punto de entalpía 1700 y presión 8.6 MPa, se encuentra entre las isothermas (líneas de pendiente negativa, casi verticales) 320 y 340 K. Tenemos todos los valores necesarios para calcular el COP.

$$\text{COP} = \frac{1169}{118.75} = 9.8$$

los valores son bastante concordantes respecto de lo que se obtuvo con propiedades residuales, lo que vuelve a confirmar su utilidad. Cabe notar que la solución con tablas es poco precisa, pero da buenos órdenes de magnitud si se realiza con cuidado y paciencia.

Para hacer un análisis con turboexpansor, se requiere interpolar la forma de las curvas isoentrópicas dentro de la campana, según muestra la figura:



para nuestro caso, el diagrama indica que dentro del rango de presiones del refrigerador, la curva isoentrópica del turboexpansor es prácticamente paralela a la isoentálpica, de modo que el uso de turboexpansor no se justifica. En el mismo gráfico observamos que el turboexpansor tiende a ser atractivo cuando la diferencia de presiones del evaporador y el condensador es grande, o bien, cuando las líneas isoentrópicas tienen una mayor pendiente positiva, que podría ser el caso de otro refrigerante. Por otro lado, independientemente al uso de turboexpansor o válvula, el compresor sigue teniendo la misma eficiencia y sigue operando entre los mismos niveles de presión, de modo que su solución no varía.

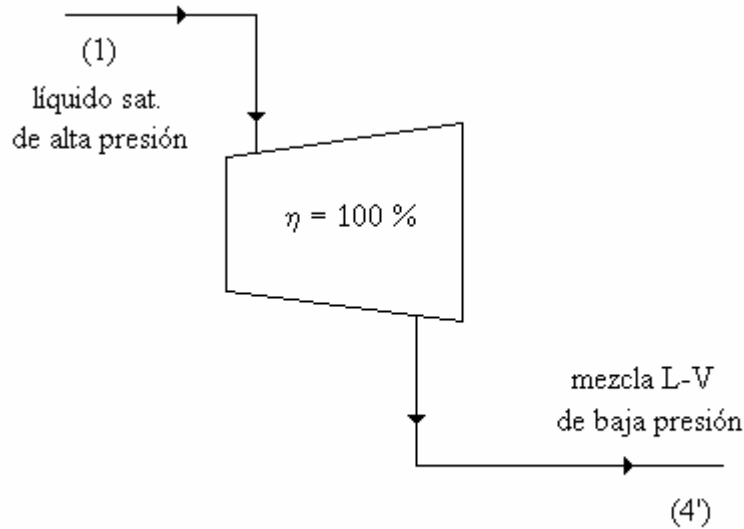
**Actividad sugerida:** rehacer los cálculos con amoníaco para una fuente fría de  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como medio condensante se dispone de aire a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Considerar la alternativa de usar turboexpansor y compararlo en desempeño con un refrigerador doméstico.

## Problema #2

Consideremos cómo debería resolverse el turboexpansor en caso de utilizar un ciclo de características industriales. Observamos de los diagramas P-H o T-S, que el cálculo del COP con esta unidad requiere siempre resolver energéticamente el equipo. Como ya se ha dicho, el turboexpansor es una unidad de tecnología avanzada, con eficiencias muy altas, de manera que la suposición de reversibilidad no induce un error excesivo en los cálculos. En los diagramas P-H, el balance de energía del turboexpansor no es fácil de resolver, debido a que las líneas de entropía constante dentro de la campana tienden a ser prácticamente verticales. Una buena alternativa, en caso de que el diagrama deje dudas de exactitud, es resolver el sistema con generación de propiedades:

### a. Caso de baja presión.

Podríamos aproximar la conducta de la fase de vapor del sistema, utilizando en concepto de gas ideal, y combinarlo con propiedades energéticas de líquidos saturados como calores de evaporación.



$$\text{BS: } \Delta \tilde{S} = 0$$

$$\text{BE: } \Delta \tilde{H} = \dot{W}_T / \dot{m}$$

del sistema, observamos:

$$\Delta \tilde{S} = \tilde{S}_{4'} - \tilde{S}_1 = \tilde{S}_{\text{MLV,bp}} - \tilde{S}_{\text{L,ap}}$$

MLV: mezcla líquido-vapor

bp: baja presión

ap: alta presión

en forma análoga, podríamos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S} &= \tilde{S}_{4'} - \tilde{S}_1 = \phi^l \tilde{S}_{4'}^{l,\text{sat}} + \phi^v \tilde{S}_{4'}^{v,\text{sat}} - \tilde{S}_{4'}^{v,\text{sat}} + \tilde{S}_{4'}^{v,\text{sat}} - \tilde{S}_1^{v,\text{sat}} + \tilde{S}_1^{v,\text{sat}} - \tilde{S}_1^{l,\text{sat}} \\ &= -\phi^l \Delta \tilde{S}_4^{\text{vap}}(T_{4'}) + \langle C_p \rangle_{\text{mS}} \ln \frac{T_{4'}}{T_1} - R \ln \frac{P_{4'}}{P_1} + \Delta \tilde{S}_1^{\text{vap}}(T_1) \end{aligned}$$

del balance de entropía, esta última ecuación nos permite obtener la fracción del líquido a la salida del turboexpansor, si es válida la aproximación de gas ideal. El punto (1) corresponde a un líquido saturado, cuya  $T$  y  $P$  se conoce de la disponibilidad de condensante ( $T_1 = T_c + \Delta T_{\text{mín}}$ ); el punto (2), corresponde a una mezcla líquido-vapor, cuya temperatura y presión se deduce de la necesidad de nivel térmico de refrigeración ( $T_{4'} = T_f - \Delta T_{\text{mín}}$ ). Así se obtiene:

$$\phi^l = \frac{\langle C_p \rangle_{\text{mS}} \ln \frac{T_{4'}}{T_1} - R \ln \frac{P_{4'}}{P_1} + \Delta \tilde{S}_1^{\text{vap}}(T_1)}{\Delta \tilde{S}_4^{\text{vap}}(T_{4'})} = \frac{\langle C_p \rangle_{\text{mS}} \ln \frac{T_{4'}}{T_1} - R \ln \frac{P_{4'}}{P_1} + \Delta \tilde{H}_1^{\text{vap}}(T_1)/T_1}{\Delta \tilde{H}_{4'}^{\text{vap}}(T_{4'})/T_{4'}}$$

ahora sólo basta conocer las entalpías de vaporización, que pueden obtenerse de la tabla de vapor del material refrigerante, o bien pueden ser estimadas con Riedel y Watson.

Para el balance de energía, puede obtenerse una relación similar:

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H} = -\phi^l \Delta \tilde{H}_4^{\text{vap}}(T_{4'}) + \langle C_p \rangle_{\text{mH}} (T_{4'} - T_1) + \Delta \tilde{H}_1^{\text{vap}}(T_1)$$

para la que ya se conocen los calores de vaporización y la fracción licuada, de manera que el trabajo de expansión sale por evaluación directa.

b. Casos de alta presión:

Basta agregar simplemente las propiedades residuales.

$$\phi^l = \frac{-\tilde{S}_1^R + \langle C_p \rangle_{\text{mS}} \ln \frac{T_{4'}}{T_1} - R \ln \frac{P_{4'}}{P_1} + \tilde{S}_{4'}^R + \Delta \tilde{H}_1^{\text{vap}}(T_1)/T_1}{\Delta \tilde{H}_{4'}^{\text{vap}}(T_{4'})/T_{4'}}$$

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H} = -\phi^l \Delta \tilde{H}_4^{\text{vap}}(T_{4'}) - \tilde{H}_1^R + \langle C_p \rangle_{\text{mH}} (T_{4'} - T_1) + \tilde{H}_{4'}^R + \Delta \tilde{H}_1^{\text{vap}}(T_1)$$

si las presiones son moderadamente altas, se usa una correlación virial. Si por otro lado, las presiones son muy altas, debería usarse la propiedad residual generada con EOS cúbica.

### Problema #3

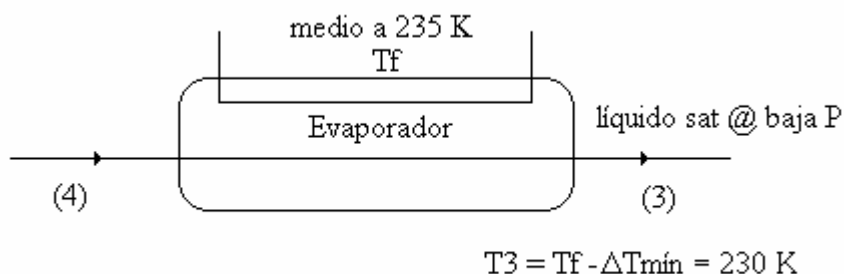
Se necesita refrigerar un medio a 235 K, y se dispone de Freón-12 o Propileno como material refrigerante. Como medio condensante se dispone de aire a 20 °C. Seleccione el refrigerante y genere una buena alternativa de refrigeración. Considere las siguientes ecuaciones de presión de saturación:

$$\ln P_{\text{mmHg}}^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C}$$

| Compuesto | A       | B        | C      |
|-----------|---------|----------|--------|
| Freón-12  | 16.7103 | -2452.73 | 0.00   |
| Propileno | 15.7027 | 1807.53  | -26.15 |

el esquema del evaporador será el siguiente:



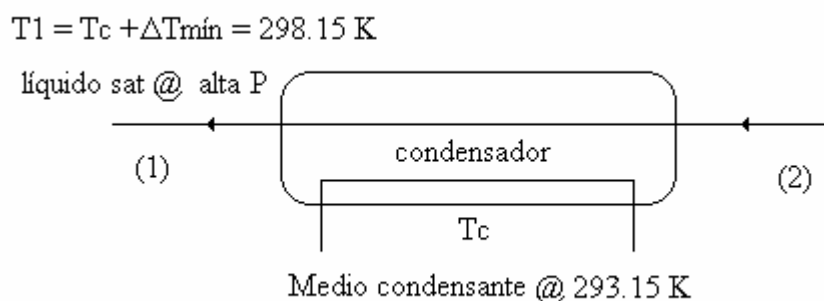


consideremos las presiones de saturación de cada material refrigerante a 230 K, que corresponde a la mínima presión del ciclo:

$$P_{\text{Freón-12}}^{\text{sat}} = 0.5633 \text{ bar}$$

$$P_{\text{Propileno}}^{\text{sat}} = 1.2406 \text{ bar}$$

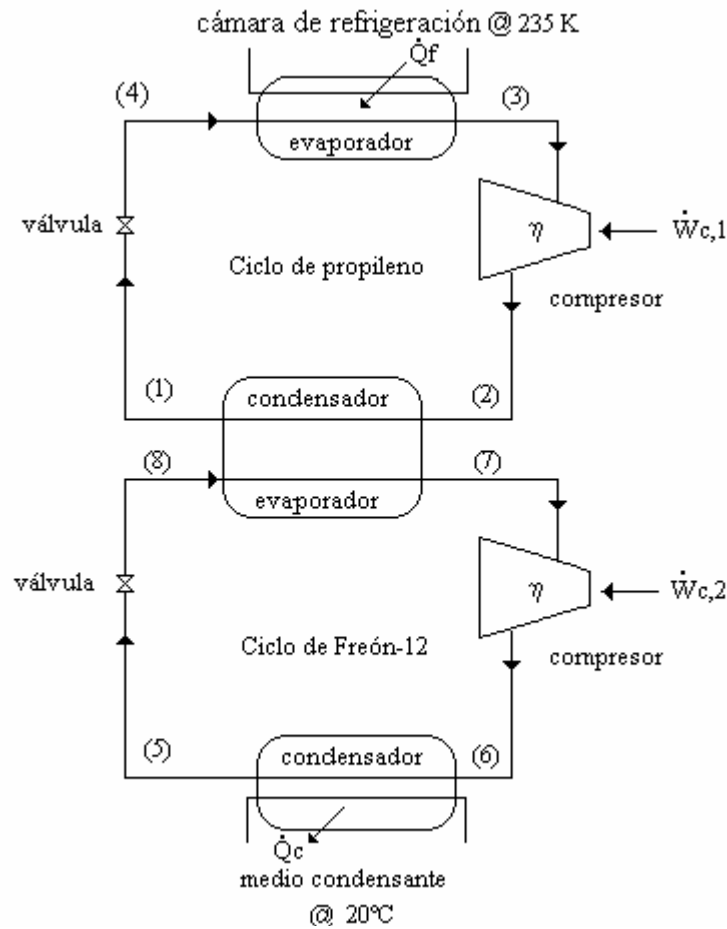
aquí se ve que el Feón-12 no es conveniente como refrigerante en la condición indicada de temperatura, porque genera una presión de vacío en el evaporador, el cual, en caso de ruptura, admitirá aire al ciclo con un peligro inminente de explosión. Analicemos ahora el condensador:



la presión del condensador está definida por la presión de saturación del material refrigerante en el punto (1). Como se ha seleccionado propileno:

$$P_1 = P_{\text{propileno}}^{\text{sat}}(T_1) = 11.44 \text{ bar}$$

de acuerdo a las presiones obtenidas, el compresor debería estar operando entre presiones de succión de 1.24 bar a 11.44 bar en la descarga, lo que corresponde a una razón de compresión demasiado elevada ( 9.2 !). Cabe indicar que en el costo de un compresor, una variable dominante es la razón de compresión. Podríamos considerar la siguiente configuración, puesto que hay disponibilidad de dos refrigerantes:

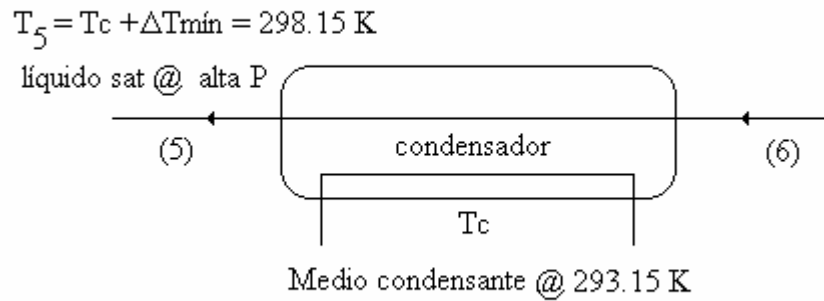


en este caso, un ciclo de refrigeración se utiliza para actuar como condensante del otro. Debemos notar que al conectar dos ciclos, lo que estamos haciendo es aproximar la temperatura de las fuentes fría y caliente; debemos esperar, por tanto, un mayor COP del ciclo global. Este ciclo compuesto, también se denomina: *Ciclo de refrigeración en cascada*. El COP global de este sistema estará dado por:

$$\text{COP} = \left| \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}_{c,1} + \dot{W}_{c,2}} \right|$$

probablemente, al disponer de más refrigerantes, podría ser conveniente una cascada con un mayor número de ciclos de refrigeración, pues el concepto que envuelve un sistema en cascada, es realizar la refrigeración por etapas. Volviendo a nuestro problema, podemos estimar ahora la presión de operación del condensador del ciclo de Freón-12.

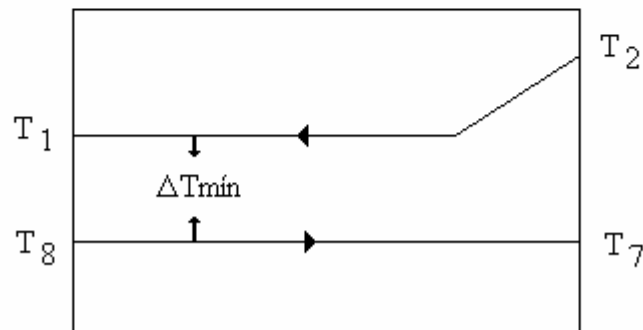
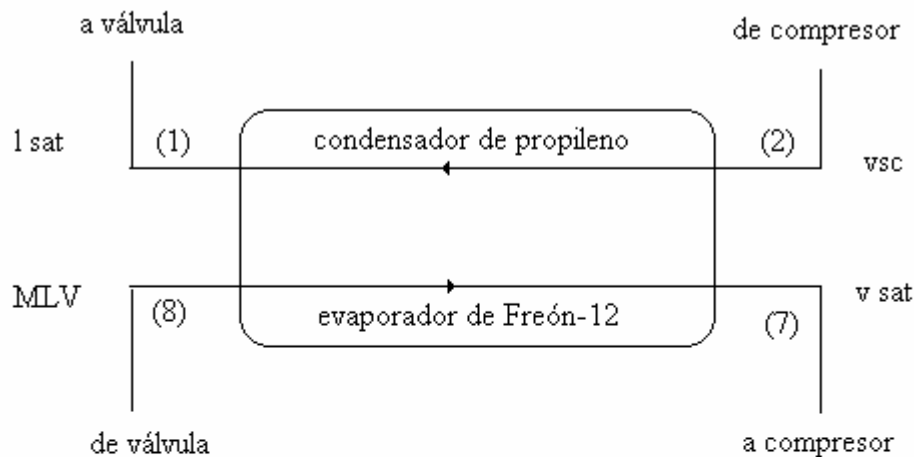
### Ciclo de Freón-12



La presión de saturación del Freón-12 en el condensador será:

$$P_5 = P_6 = P_{\text{Freón}}^{\text{sat}}(T_5) = 6.45 \text{ bar}$$

Notar que en esta modificación del ciclo, la presión del condensador se reduce a 6.45 bar, lo que también disminuirá el costo de los materiales del ciclo. Aún nos quedan incógnitas: cómo resolver el evaporador/condensador que conecta a ambos ciclos.



la corriente de Freón-12 no cambia de temperatura desde (8) a (7); la corriente de propileno viene como vapor sobrecalentado desde la zona de compresión, pero debe saturarse para retornar a expansión. La mínima temperatura entre (1) y (2) ocurre en el punto (1), que es la temperatura de

saturación del propileno. El calor debe fluir desde el condensador de propileno al evaporador de Freón-12, de modo que:

$$T_1 = T_8 + \Delta T_{\min} \quad (\text{ó } T_7 + \Delta T_{\min})$$

sin embargo, en esta ecuación no conocemos ni  $T_1$  ó  $T_8$ , de manera que tenemos una ecuación en dos incógnitas. Adicionalmente, podríamos pedir que los dos compresores tuvieran la misma razón de compresión **siempre y cuando la presión de la corriente de Freón-12 en el condensador/evaporador no sea inferior a la atmosférica**. De manera que una segunda ecuación razonable sería:

$$\frac{P_6}{P_7} = \frac{P_2}{P_3} \Rightarrow \frac{6.45\text{bar}}{P_7} = \frac{P_2}{1.24\text{bar}} \Rightarrow P_7 P_2 = 8\text{bar}^2$$

sin embargo, es claro que

$$P_2 = P_1 = P_{\text{propileno}}^{\text{sat}}(T_1)$$

$$P_7 = P_{\text{Freón}}^{\text{sat}}(T_8)$$

considerando estas tres últimas ecuaciones, tendremos:

$$P_{\text{Freón-12}}^{\text{sat}}(T_8) P_{\text{propileno}}^{\text{sat}}(T_8 + 5K) = 8\text{bar}^2$$

esta ecuación contiene una sola incógnita, y puede ser resuelta por técnica de Newton, para obtener:

$$T_8 = 258.65K$$

$$T_1 = 263.65K$$

$$P_{\text{Freón-12}}^{\text{sat}} = 1.836\text{bar} = P_2 = P_1$$

$$P_{\text{propileno}}^{\text{sat}} = 4.358\text{bar} = P_7 = P_8$$

notar que la presión del evaporador de Freón es efectivamente mayor que la atmosférica, de modo que esta solución nos sirve. Ahora el ciclo está completamente definido, y puede resolverse con diagramas o propiedades residuales.

Si con este cálculo, la presión del evaporador de Freón hubiese sido menor que la atmosférica, simplemente se fija la presión de este evaporador en 1 atm. Esto permite calcular la temperatura de saturación de Freón en el evaporador, de la que se deduce la temperatura y la presión de saturación del propileno en la corriente 1.

**Actividad sugerida:** verificar que el COP del ciclo compuesto es mayor que el de un ciclo de propileno solamente.

• **Estabilidad de fluidos puros**

Un fluido puro satisface la condición de encontrarse en una fase simple (líquido o gas) toda vez que se verifique que

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \leq 0 \quad (1)$$

En general la ecuación 1, que establece que el volumen de un fluido reduce con el incremento de presión, se satisface para las isothermas de líquido o gas homogéneo. La Figura 1 muestra el trazado PV que normalmente se obtiene de una ecuación de estado de tipo cúbico.

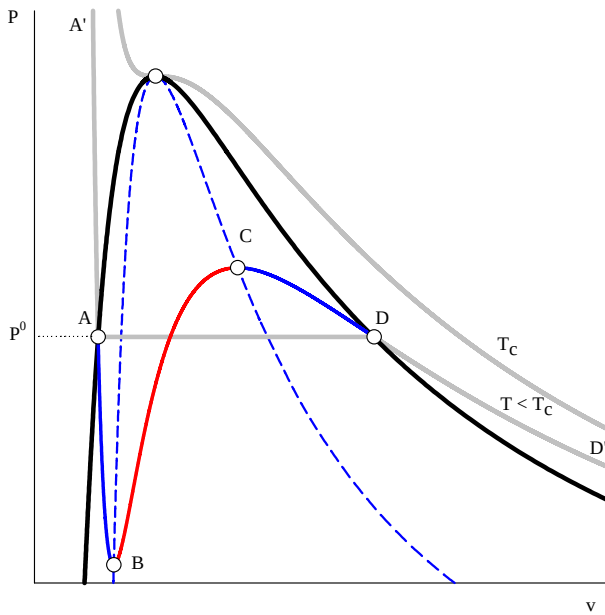


Figura 1. Diagrama PVT de una EOS tipo vdW

Toda isoterma de temperatura menor que la temperatura crítica desarrolla un lazo (también denominado *lazo de van der Waals*) como el tramo ABCD. El punto isobárico  $P^0$ , donde las áreas por sobre y bajo de la isóbara compensan, corresponde a un estado de equilibrio donde el líquido coexiste con el vapor en el punto de ebullición. La inspección de la Figura revela que la isoterma de líquido (A'-A) y la de vapor (D-D') satisfacen la ecuación 1, de donde se sigue que son fases homogéneas.

Sin embargo, la ecuación 1 también se satisface para los tramos A-B y C-D, en el interior de la envolvente de equilibrio líquido-gas.

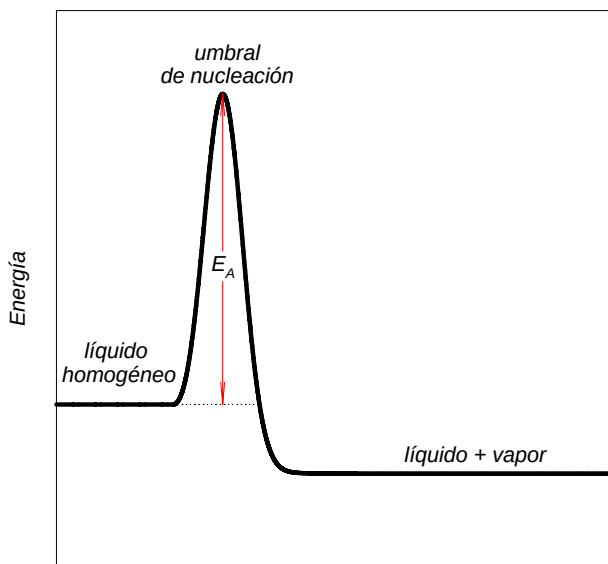
Nuestra experiencia sobre el equilibrio líquido-vapor, es que los sistemas que ebullen se encuentran agitados por burbujas de vapor en el seno del líquido, es decir son sistemas agitados y fuertemente perturbados.

Durante el proceso de ebullición observamos que las burbujas de gas migran desde la *superficie del recipiente* hacia el seno del líquido. Supongamos que calentamos un líquido hasta el punto de ebullición. La génesis del vapor considera la formación de burbujas de gas en el seno del líquido, proceso que requiere de energía que permita activar la aparición de la nueva fase. Este proceso también se denomina *nucleación* y depende de las características de la superficie del recipiente donde el líquido ebulle. Normalmente, si la superficie es rugosa e irregular, las burbujas de gas se forman con facilidad, iniciando el proceso de ebullición con una agitación homogénea de la fase líquida. Si la superficie de ebullición es lisa y pulida, como el caso del vidrio, la génesis de burbujas de gas no está favorecida, y se requiere de mayor energía de activación para formar una burbuja de gas embrión. Debido a esta última razón es que siempre es aconsejable agregar piedras ebulloscópicas a todo líquido que ebulle sobre vidrio. Las piedras ebulloscópicas aportan una superficie irregular que facilita la nucleación de las burbujas de gas.

Caso similar ocurre cuando un gas condensa originando gotas de líquido. Normalmente, las gotas nuclean sobre superficies que facilitan su formación.

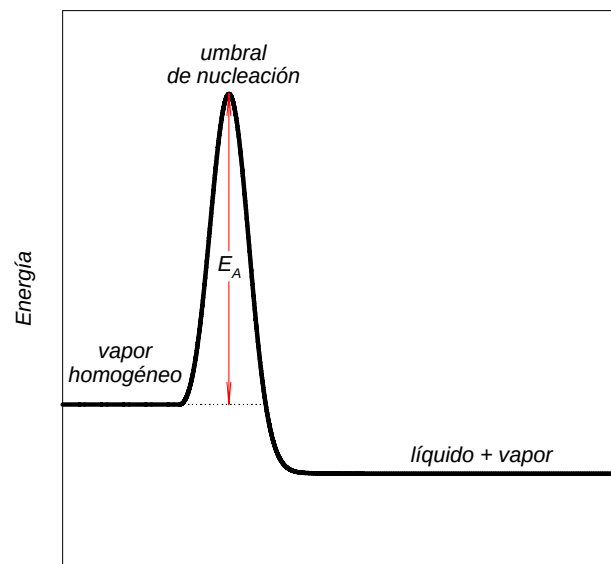
Tanto la ebullición como la condensación (y en general todos los estados de transición de fases), son procesos energéticos en los que un sistema distribuido en múltiples fases alcanza menor energía que en una condición de fase simple. Sin embargo, la formación de nuevas fases *no es espontánea* y requiere vencer una barrera energética de activación.

El inicio de un proceso de ebullición/condensación para estados homogéneos dentro de la envolvente de saturación se ilustra esquemáticamente en las Figuras 2. En ambos casos puede observarse que el estado bifásico (líquido + vapor) alcanza menor energía que la fase homogénea y, por tanto, es un estado preferencial del sistema. Para alcanzar el estado de menor energía, la fase homogénea debe superar la barrera energética  $E_A$ , que corresponde a la nucleación de la nueva fase (burbuja de vapor en el caso de la ebullición y gota de líquido en el caso de la condensación). Mientras el sistema no disponga de energía para superar la barrera energética, la fase homogénea se encontrará en una condición en la que la barrera energética la estabiliza en condición homogénea.



génesis de burbujas

Figura 2.a. inicio de un proceso de ebullición



génesis de gotas

Figura 2.b. inicio de un proceso de condensación

Posibles fuentes de energía para superar el umbral de nucleación son la agitación mecánica, el sobrecalentamiento del líquido o el subenfriamiento del vapor. Cuando, eventualmente, el sistema ya se encuentra en ebullición o condensación, se encuentra naturalmente perturbado por la presencia de burbujas o gotas. Tal perturbación provee la energía necesaria para superar la barrera de nucleación.

Sin embargo, previo al comienzo de la ebullición, el líquido homogéneo puede elevar su temperatura por sobre el valor de la saturación, hasta vencer la barrera energética y originar espontáneamente el estado bifásico (ver Figura 3.a). De igual forma, previo al comienzo de la condensación, el vapor puede disminuir su temperatura por debajo del punto de saturación, alcanzando también la barrera energética (ver Figura 3.b). Existe evidencia experimental de estos comportamientos cuando se ebulle agua sobre vidrio, donde se observa que la ebullición a presión atmosférica comienza *violentamente*, con la explosión abrupta de una burbuja de vapor, entre 110 a 160 °C. La razón de usar piedras ebulloscópicas consiste en evitar las explosiones de vapor, que también se denominan *termoexplosiones*. La acción de las piedras ebulloscópicas consiste en reducir la barrera energética, aportando una superficie donde la

formación de burbujas es más favorable que en el caso del vidrio liso. Este caso es análogo a la acción de un catalizador sobre una reacción química con alta energía de activación.

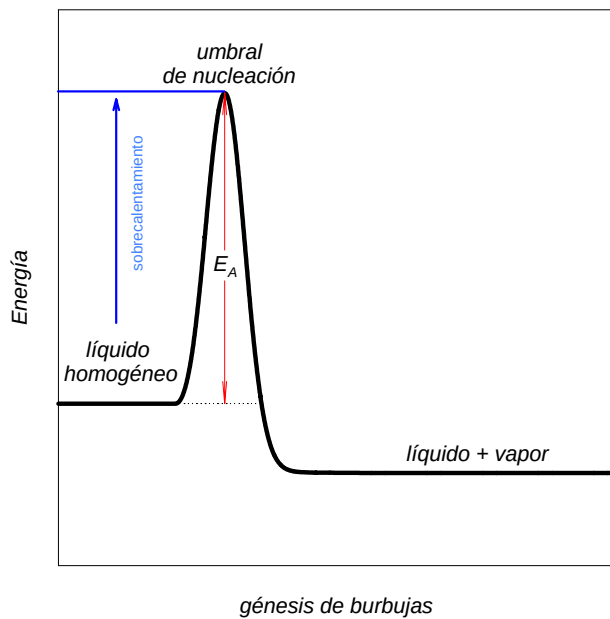


Figura 3.a. inicio de un proceso de ebullición

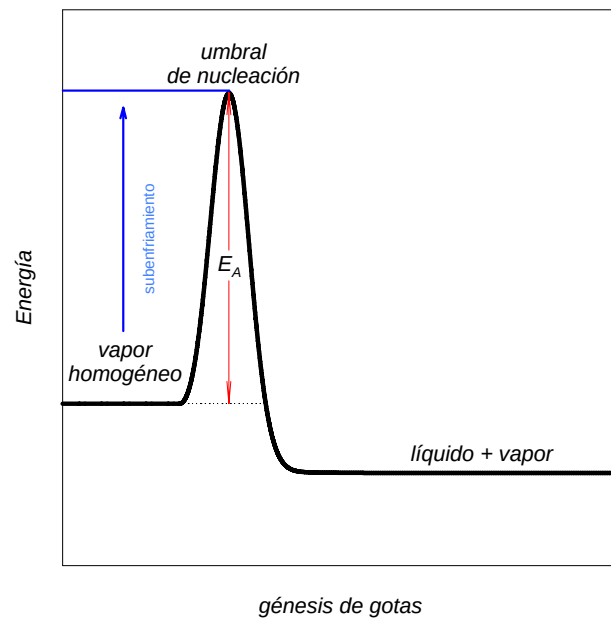


Figura 3.b. inicio de un proceso de condensación

El límite de sobrecalentamiento de un líquido (o subenfriamiento de un vapor) recibe el nombre de *estado espinodal*. La evidencia experimental de explosiones revela que existe una condición donde el volumen aumenta drásticamente frente a una perturbación del sistema, es decir

$$\left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \rightarrow 0 \quad (2)$$

De esta forma, es posible relacionar los puntos estacionarios de la isoterma en la Figura 1 (B y C) con límites espinodales. Específicamente, B puede ser interpretado como un límite de sobrecalentamiento y C como un límite de subenfriamiento. Por otro lado, el tramo A-B de la Figura 1 puede ser interpretado como una condición en que el líquido es incapaz de vencer la barrera energética que le permite formar burbujas (líquido sobrecalentado), en tanto que el tramo D-C puede ser interpretado como un vapor incapaz de vencer la barrera energética que le permite formar gotas (vapor subenfriado). Los fases de líquido sobrecalentado y vapor subenfriado corresponden a *estados metaestables*, cuya existencia perdura mientras el sistema no sea capaz romper la barrera energética que pueda convertirlos en sistemas bifásicos.

La curva que barre el lugar geométrico de los puntos estacionarios de todo el conjunto de isothermas subcríticas en la Figura 1 recibe el nombre de *envolvente espinodal de un fluido puro*, y establece el límite de estabilidad de un fluido en fase homogénea.

De este modo, podemos clasificar las predicciones de fase de una EOS tipo van der Waals como se resume en la Figura 4.

Como se observa en la Figura pertinente, el punto crítico corresponde a la convergencia de la curva espinodal, la envolvente del equilibrio líquido-vapor y la isoterma crítica en un punto sencillo. Ciertamente, los estados ubicados dentro de la envolvente de equilibrio líquido-vapor corresponden a

un conjunto de estados bifásicos. Sin embargo, es preciso indicar que hay actividad de fases homogéneas en el rango de la saturación hasta desde la envolvente del equilibrio líquido-vapor hasta la envolvente espinodal. Tales estados metaestables serán observados experimentalmente toda vez que la energía asociada a la nucleación de fases lo permita.

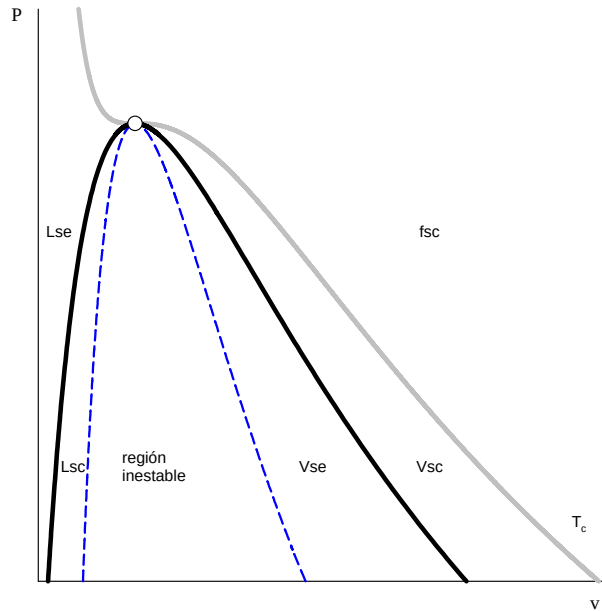
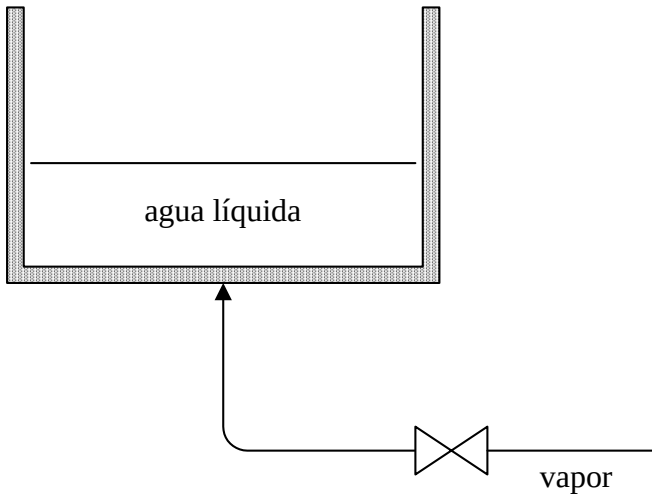


Figura 4. Fases y condiciones representadas por una EOS tipo vdW

- Lse : región de líquido subenfriado (líquido homogéneo estable)
- Lsc : región de líquido sobrecalentado (líquido homogéneo metaestable)
- Vse : región de vapor subenfriado (vapor homogéneo metaestable)
- Vsc : región de vapor sobrecalentado (vapor homogéneo estable)
- fsc : región de fluido supercrítico (fase simple permanentemente estable)
- : envolvente de equilibrio líquido-vapor libre de metaestabilidades
- - : envolvente espinodal (límite de metaestabilidad)
- : isoterma crítica



### Problemas resueltos y propuestos



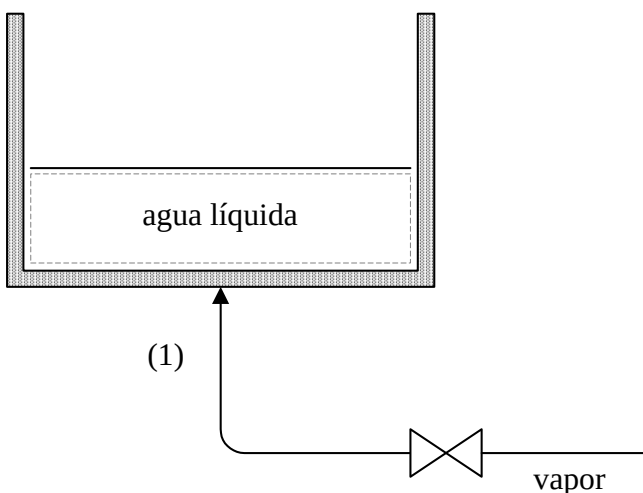
Un estanque abierto a la atmósfera, como el que se muestra en la figura, contiene 100 pie<sup>3</sup> de agua pura a 20 °C. Al estanque se alimenta vapor saturado seco con una presión de 25 psia, con la finalidad de saturar el líquido contenido en el estanque. Todo el vapor que entra al sistema condensa en el seno de la fase líquida y las pérdidas de calor al ambiente son despreciables. La válvula impide que el estanque pierda líquido. Además, las dimensiones del estanque y su sistema de cañerías permiten suponer que la contribución de las manifestaciones mecánicas de la energía son despreciables.

Estime

- la masa de vapor necesaria para efectuar el proceso
- suponiendo que el estanque es cilíndrico y con un diámetro 4 pies, calcule el aumento de nivel del líquido en el estanque.

### Solución

Consideremos como sistema la masa de agua dentro del estanque. La frontera superior es móvil, pues está entrando masa al sistema, lo que establece la presencia de trabajo de expansión en el sistema seleccionado



consideremos el balance de energía

$$\frac{dE}{dt} + \Delta m(\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

Puesto que se sugiere despreciar la contribución de la energía mecánica, y considerando que las pérdidas de calor son despreciables, el balance reduce a :

$$\frac{dU}{dt} - m_1 \tilde{H}_1 = \frac{\delta W}{dt}$$

por otro lado, del balance de materia se deduce que

$$\frac{dm}{dt} = m_1$$

de esta forma , el balance combinado queda

$$\frac{dU}{dt} - \tilde{H}_1 \frac{dm}{dt} = \frac{\delta W}{dt}$$

La entalpía de la corriente de alimentación en el punto 1 es equivalente a la del vapor entrando al proceso, pues la válvula es isoentálpica ; así  $\tilde{H}_1$  es una constante. Amplificando el balance por  $dt$  e integrando, obtenemos

$$\Delta U - \tilde{H}_1(m_f - m_i) = m_f \tilde{U}_f - m_i \tilde{U}_i - \tilde{H}_1(m_f - m_i) = W$$

El trabajo de expansión ocurre contra una presión constante, la atmosférica, que es además la presión del sistema. De esta forma tenemos

$$W = -P\Delta V = -(m_f P_f \tilde{V}_f - m_i P_i \tilde{V}_i)$$

reemplazando en el balance de energía, obtenemos :

$$m_f \tilde{U}_f - m_i \tilde{U}_i - \tilde{H}_1(m_f - m_i) = -(m_f P_f \tilde{V}_f - m_i P_i \tilde{V}_i)$$

de modo que, reuniendo términos logramos

$$m_f \tilde{H}_f - m_i \tilde{H}_i - \tilde{H}_1(m_f - m_i) = 0$$

De aquí se deduce que

$$\frac{m_f}{m_i} = \frac{\tilde{H}_i - \tilde{H}_1}{\tilde{H}_f - \tilde{H}_1}$$

De la tabla de vapor se obtienen los siguientes datos

| Estado      | T / °F | P / psia | $\tilde{H}$ / Btu lbm <sup>-1</sup> | $\tilde{V}$ / pie <sup>3</sup> lbm <sup>-1</sup> |
|-------------|--------|----------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
| inicial     | 68.00  | 14.696   | 36.054                              | 0.016046                                         |
| final       | 212.00 | 14.696   | 180.17                              | 0.016719                                         |
| corriente 1 | 240.07 | 25.000   | 1160.6                              | ---                                              |

de modo que  $\frac{m_f}{m_i} = 1.147$ . Como el volumen inicial es 100 pie<sup>3</sup>, se deduce que la masa al inicio del proceso es

$$m_i = \frac{V_i}{\tilde{V}_i} = \frac{100}{0.016046} = 6232 \text{ lbm}$$

la masa final será

$$m_f = 1.147m_i = 7148 \text{ lbm}$$

Como el aumento de masa lo proporciona la alimentación de vapor, es claro que el flujo requerido de vapor de calefacción es la diferencia de masas entre el estado final e inicial (916 lbm). El volumen final del líquido dentro del estanque es

$$V_f = m_f \tilde{V}_f = 119.5 \text{ pie}^3$$

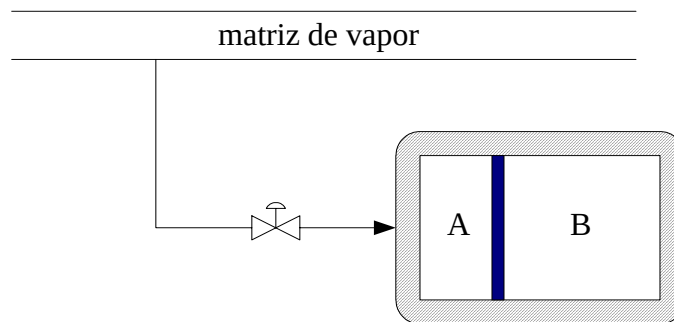
de modo que el aumento de volumen es  $19.5 \text{ pie}^3$ . Del dato del diámetro del estanque (4 pie), se puede calcular el área seccional, y del aumento de volumen se obtiene el aumento de nivel:

$$\Delta h = \frac{V_f - V_i}{\pi D^2 / 4} = 1.55 \text{ pie}$$

### **Solución Test 2.**

Considere el proceso indicado en la Figura. Una matriz de vapor de agua sobrecalentada (70 psia y 600°F) llena *lentamente* un estanque aislado que, inicialmente, contiene 1 lbmol de  $N_2$  @ 25°C y 14.696 psia en la cámara B. El estanque está dividido en dos cámaras, A y B, por un pistón adiabático que se desplaza sin roce ni aceleración. Al inicio del proceso la cámara B ocupa todo el volumen del estanque. El proceso se detiene cuando la presión al interior del estanque equilibra la presión de la matriz

Figura



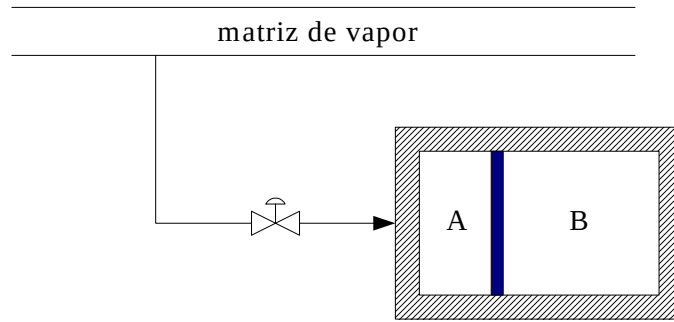
Suponga que el  $N_2$  puede ser considerado como gas ideal en toda la evolución del proceso ( $C_p = 7/2 R$ ). Determine

- las condiciones finales de cada cámara (temperatura y presión).
- la masa de vapor de agua que ingresa al estanque.

*Unidades de la constante de los gases*

$$R = 10.73 \text{ psia pie}^3 \text{ lbmol}^{-1} R^{-1} = 1.987 \text{ Btu lbmol}^{-1} R^{-1}$$

### Solución



De acuerdo con las condiciones del problema, en la cámara B tenemos una compresión adiabático-reversible del sistema. Por tanto, es inmediato que su condición final es

$$T_{Bf} = T_{Bi} \left( \frac{P_f}{P_i} \right)^{R/C_p} \quad (1)$$

El proceso se detiene una vez que la presión final llega a 70 psia. Luego, la temperatura final en B será :

$$T_{Bf} = 298.15 \left( \frac{70}{14.696} \right)^{\frac{2}{7}} = 465.72 \text{ K} = 838.29 \text{ R} \quad (2)$$

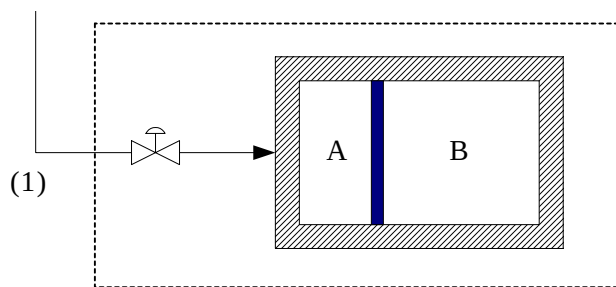
Al inicio del proceso todo el volumen de la cámara está ocupado por B, de este modo :

$$V = V_{Bi} = \frac{n_B R T_{Bi}}{P_{Bi}} = 391.84 \text{ pie}^3 \quad (3)$$

Una vez finalizado el proceso, la cámara B ocupa

$$V_{Bf} = \frac{n_B R T_{Bf}}{P_{Bf}} = 128.50 \text{ pie}^3 \quad (4)$$

Consideremos el balance de energía al sistema



adjuntando el balance de materia del sistema, aquí tenemos que

$$dU - \tilde{H}_1 dm = 0 \quad (5)$$

Como la entalpía de entrada es constante, el balance integra a :

$$\Delta U - \tilde{H}_1 \Delta m = \Delta U_A + \Delta U_B - \tilde{H}_1 \Delta m = m_{Af} (\tilde{H}_{Af} - P_{Af} \tilde{V}_{Af}) + \Delta U_B - m_{Af} \tilde{H}_1 = 0 \quad (6)$$

Los términos del balance se pueden reagrupar como

$$m_{Af} (\tilde{H}_{Af} - \tilde{H}_1) = P_{Af} V_{Af} - \Delta U_B = P_{Af} (V - V_{Bf}) - \Delta U_B \quad (7)$$

Los miembros del lado derecho de la ecuación (7) admiten evaluación inmediata

$$\begin{aligned} P_{Af} (V - V_{Bf}) - \Delta U_B &= 70 \times (391.84 - 128.50) \times 0.1852 - 1 \times \frac{5}{2} \times 1.987 \times (838.29 - 536.67) \\ &= 1915.64 \text{ Btu} \end{aligned} \quad (8)$$

De modo que obtenemos la función objetivo

$$m_{Af} (\tilde{H}_{Af} - \tilde{H}_1) = 1915.64 \quad (9.a)$$

$$m_{Af} = \frac{V_{Af}}{\tilde{V}_{Af}} = \frac{V - V_{Bf}}{\tilde{V}_{Af}} = \frac{263.34}{\tilde{V}_{Af}} \quad (9.b)$$

La entalpía del estado 1 es conocida de tabla de vapor ( $\tilde{H}_1 = 1331.6 \text{ Btu/lbm}$ ). Dándonos temperaturas finales tentativas de la cámara A a 70 psia, podemos determinar las propiedades intensivas de volumen y entalpía que completan las ecuaciones 9.a y 9.b. Definimos una función objetivo por

$$FO = m_{Af} (\tilde{H}_{Af} - \tilde{H}_1) - 1915.64$$

| $T_{Af} / ^\circ\text{F}$ | $\tilde{V}_{Af}$ | $\tilde{H}_{Af}$ | $m_{Af}$ | FO       |
|---------------------------|------------------|------------------|----------|----------|
| 600                       | 8.922            | 1331.6           | 29.52    | -1915.64 |
| 700                       | 9.793            | 1381.0           | 26.89    | -587.24  |
| 800                       | 10.695           | 1430.9           | 24.62    | 529.40   |

Se deduce de esta tabla que la temperatura entre 700 y 800 °F. Haciendo la interpolación pertinente se obtiene

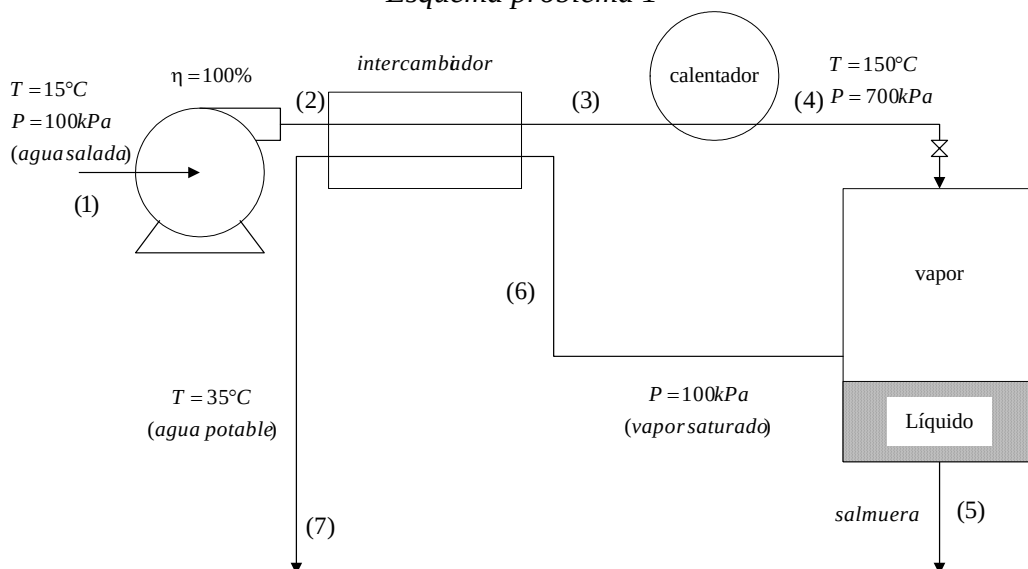
| $T_{Af} / ^\circ\text{F}$ | $\tilde{V}_{Af}$ | $\tilde{H}_{Af}$ | $m_{Af}$ | FO   |
|---------------------------|------------------|------------------|----------|------|
| 750.39                    | 10.248           | 1406.1           | 25.70    | 0.00 |

## Problemas propuestos

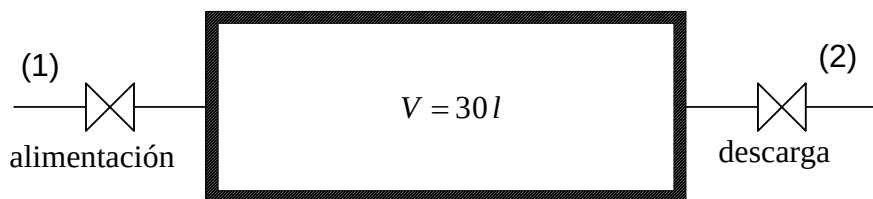
**Problema 1.** Considere el esquema adjunto para producir agua potable a partir de agua de mar. Haga la aproximación de que las propiedades termodinámicas del agua salada son las mismas del agua pura y que las pérdidas de carga, a excepción de las válvulas, son despreciables. Determine usando Tablas de Vapor de agua :

- la relación de kilogramos de agua potable producidos por kilogramo de agua salada procesada
- el calor suministrado en el calentador por unidad de masa de agua potable producida.
- la potencia por unidad de masa de agua potable requerida en la bomba.
- el calor por unidad de masa suministrado al agua salada al pasar por el intercambiador (este último se puede suponer aislado térmicamente)

*Esquema problema 1*



**Problema 2.** Una cámara de 30 litros aislada, como la que se muestra en la Figura, contiene inicialmente aire a 100 kPa y 35 °C. Conectadas a la cámara hay una tubería de alimentación y otra de descarga con válvulas reguladoras que controlan los flujos respectivos.



El aire de alimentación proviene de un compresor que lo suministra a 200 kPa y 95 °C. Ambas válvulas se abren simultáneamente, permitiendo que el aire fluya a 0.5 kg/min, a través de cada válvula. El aire de la cámara está bien mezclado, de modo que el sistema se puede suponer uniforme. Determine la presión y la temperatura dentro de la cámara como funciones del tiempo, considerando que el aire es un gas ideal.

**Solución :** como la corriente difiere de las propiedades del estanque, podemos establecer que el sistema es másicamente estacionario pero energéticamente dinámico. Del balance de materia se deduce

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) + \dot{m}_2 - \dot{m}_1 = 0 \quad \text{con} \quad \dot{m}_1 = \dot{m}_2 \Rightarrow \left(\frac{dm}{dt}\right) = 0$$

del balance de energía tenemos

$$\left(\frac{dE}{dt}\right) + \Delta \dot{m}(\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W} \Rightarrow \left(\frac{dm\tilde{U}}{dt}\right) + \dot{m}_2\tilde{H}_2 - \dot{m}_1\tilde{H}_1 = 0$$

como la masa del estanque es constante, y escribiendo en términos molares

$$n\left(\frac{d\tilde{U}}{dt}\right) + \dot{n}_1(\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1) = 0$$

El sistema contiene gas ideal, de modo que

$$nC_v\left(\frac{dT}{dt}\right) + \dot{n}_1C_p(T_2 - T_1) = 0$$

Previo a la válvula de la corriente 2, la línea tiene la temperatura del sistema. Si la válvula es isoentálpica, la descarga tiene la misma temperatura para un gas ideal, es decir,  $T_2 = T$ .

$$nC_v\left(\frac{dT}{dt}\right) + \dot{n}_1C_p(T - T_1) = 0$$

Supuesto que  $C_p$  y  $C_v$  son constantes independientes de  $T$ , esta ecuación es fácilmente integrable a

$$\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} = \exp\left[-\frac{\dot{n}_1C_p}{nC_v}t\right]$$

Considerando que la masa del sistema no varía

$$n = n_0 = \frac{PV}{RT_0}$$



TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
PROBLEMAS DE BALANCES DE ENERGÍA

**Problemas resueltos**

Problema 1. Determine el trabajo requerido por una bomba centrífuga adiabática de líquido que opera con eficiencia  $\eta$ .

**Solución.** al igual que todo proceso de compresión adiabático, una bomba centrífuga responde al balance de energía :

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta\tilde{H} = \frac{1}{\eta} \Delta\tilde{H}^{rev}$$

Concentremos nuestro esfuerzo en determinar el cambio reversible de entalpía. En tal caso, la entropía generada por el proceso de impulsión será nula y, consecuentemente, el proceso es isoentrópico. De acuerdo a la ecuación fundamental

$$d\tilde{H} = Td\tilde{S} + \tilde{v}dP$$

el cambio de entalpía a entropía constante es

$$\Delta\tilde{H}^{rev} = \int_{P_1}^{P_2} \tilde{v}dP$$

Si consideramos la incompresibilidad de la fase líquida, podemos establecer que esta integral simplifica a :

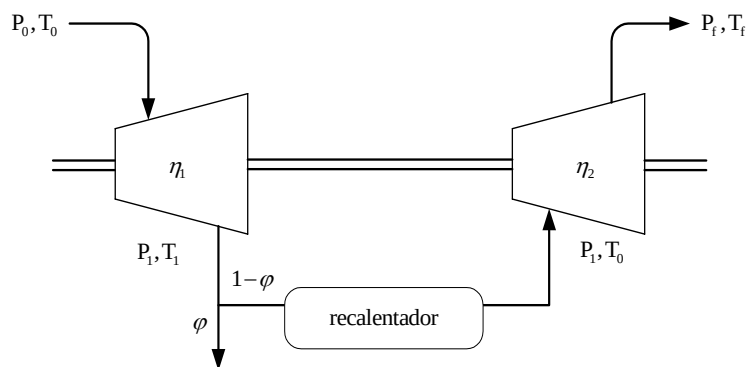
$$\Delta\tilde{H}^{rev} = \tilde{v}\Delta P$$

Por tanto, el trabajo pedido es

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta\tilde{H} = \frac{\tilde{v}\Delta P}{\eta}$$

Problema 2. Durante el diseño de una planta de potencia se ha establecido la configuración mostrada en la Figura 1 para un sistema de turbinas. Esta configuración se conoce convencionalmente como *regenerativa*.

- Se necesita hacer una estimación de una presión óptima de recalentamiento ( $P_1$ ), de modo de maximizar el trabajo obtenido.



**Indicación:** estime la presión intermedia considerando un flujo de gas ideal y de capacidad calorífica constante ( $C_p = 7/2 R$ ).  $\phi$  corresponde a la fracción de flujo de alimentación de la primera turbina, que es enviada a regeneración, y sale del sistema de las turbinas. Las condiciones de la corriente de alimentación (0) y de descarga (f) pueden suponerse conocidas y fijas por el diseño del sistema de potencia.

Figura 1. Esquema regenerativo para la operación de un tren de turbinas.

Una vez obtenida la presión óptima, considere el ciclo de potencia en la Figura 2. Las presiones de las corrientes (3), (4) y (6) deberán ser determinadas con el resultado del problema anterior. La caldera de recalentamiento opera a 1200 °F. La alimentación de la segunda bomba debe ser un líquido saturado a 30 psia. Puede suponerse que todas las máquinas operan con una eficiencia del 100%.

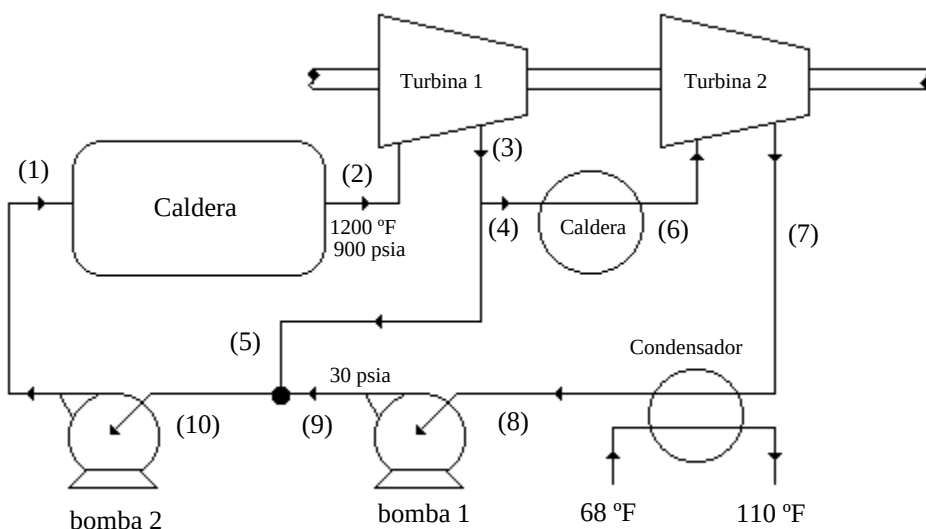


Figura 2. Esquema regenerativo para la operación de un tren de turbinas

Sobre una base de cálculo de 100 lbm/s en la corriente (1), determine:

- flujo necesario en la corriente (5).
- trabajos realizados por las turbinas (1) y (2) para la base de cálculo indicada.
- trabajo requerido por cada bomba centrífuga para la base de cálculo indicada.
- calor de calentamiento total requerido por el ciclo.
- eficiencia térmica del sistema.
- flujo de agua de refrigeración necesaria en el condensador.

**Indicación:** note que las corrientes (3), (4) y (5) poseen las mismas propiedades intensivas, pero su flujo es distinto. La corriente (10) se obtiene por suma másica y energética de las corrientes (5) y (9), el punto negro gordito es un mezclador.

**Solución.**

- Determinación de la presión óptima intermedia

De la Figura 1 se deduce la siguiente relación de trabajo para el caso de un gas ideal

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}_1} = C_p (T_1 - T_0) + (1 - \phi) C_p (T_f - T_0)$$

escalando en términos de propiedades reversibles, se concluye

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}_1} = C_p T_0 \left[ \eta_1 \left( \frac{T_1^{rev}}{T_0} - 1 \right) + (1 - \phi) \eta_2 \left( \frac{T_f^{rev}}{T_0} - 1 \right) \right]$$

de modo que, finalmente, tenemos la siguiente relación en términos de presiones

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}_1} = C_p T_0 \left[ \eta_1 \left( \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{R/C_p} - 1 \right) + (1 - \phi) \eta_2 \left( \left( \frac{P_f}{P_1} \right)^{R/C_p} - 1 \right) \right]$$

El punto estacionario de trabajo se obtiene derivando esta ecuación, lo que obtiene

$$\frac{d}{dP_1} \left( \frac{\dot{W}}{\dot{m}_1} \right) = C_p T_0 \left[ \frac{\eta_1 R}{C_p P_1} \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{R/C_p} - \frac{R(1 - \phi) \eta_2}{C_p P_1} \left( \frac{P_f}{P_1} \right)^{R/C_p} \right] = 0$$

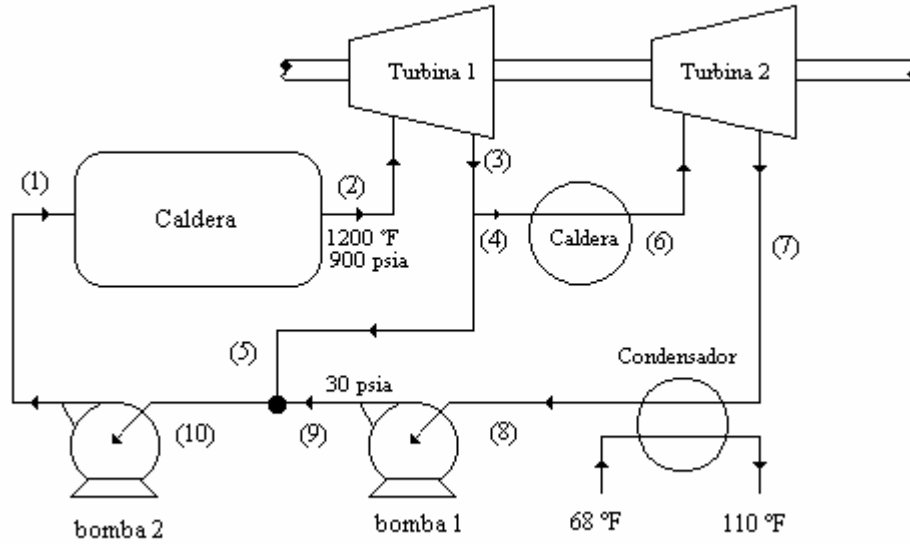
Esta ecuación se anula cuando

$$P_1 = \sqrt{P_0 P_f} \times \left[ (1 - \phi) \frac{\eta_2}{\eta_1} \right]^{\frac{R}{2C_p}}$$

- Solución del ciclo de potencia

Considerando el proceso de generación de potencia, tal cual se describe, es posible establecer algunas condiciones y balances. Notar que en una bomba centrífuga

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H} = \frac{1}{\eta} \tilde{v} \Delta P$$



luego

:

$$\tilde{H}_9 = \tilde{H}_8 + \tilde{v}_8 (30 - P_8) \times 0.1852$$

$$\tilde{H}_1 = \tilde{H}_{10} + \tilde{v}_{10} (900 - 30) \times 0.1852$$

| Corriente   | 8        | 9      | 10       | 1      | 2      |
|-------------|----------|--------|----------|--------|--------|
| T           | 120      |        | 250.34   |        | 1200   |
| P           | 1.6927   | 30     | 30       |        | 900    |
| $\tilde{H}$ | 87.966   | 88.081 | 218.93   | 221.67 | 1620.6 |
| $\tilde{S}$ |          |        |          |        | 1.7382 |
| $\tilde{v}$ | 0.016204 |        | 0.017009 |        | --     |
| Estado      | lsat     | lse    | lsat     | lse    | vsc    |

Así tenemos que:

$$\frac{\dot{Q}_{c,1}}{\dot{m}_1} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = 1398.9 \text{ Btu / lbm}$$

$$\frac{\dot{W}_{b,1}}{\dot{m}_8} = \tilde{H}_9 - \tilde{H}_8 = 0.115 \text{ Btu / lbm}$$

$$\frac{\dot{W}_{b,2}}{\dot{m}_{10}} = \tilde{H}_1 - \tilde{H}_{10} = 2.74 \text{ Btu / lbm}$$

Consideremos un balance de energía en el mezclador:

$$\dot{m}_9 \tilde{H}_9 + \dot{m}_5 \tilde{H}_5 = \dot{m}_{10} \tilde{H}_{10}$$

$$\dot{m}_{10} = \dot{m}_1 ; \dot{m}_9 = \dot{m}_4 = \dot{m}_1 (1 - \psi) ; \dot{m}_5 = \dot{m}_1 \psi$$

arreglando los balances, se obtiene:

$$\psi = \frac{\tilde{H}_{10} - \tilde{H}_9}{\tilde{H}_5 - \tilde{H}_9} = \frac{\tilde{H}_{10} - \tilde{H}_9}{\tilde{H}_3 - \tilde{H}_9} = \frac{218.93 - 88.081}{\tilde{H}_3 - 88.081} = \frac{130.85}{\tilde{H}_3 - 88.081}$$

aquí vemos que la fracción de corriente se obtiene cuando se conoce la entalpía del punto (3). Para conocer esta entalpía, es necesario realizar un balance en la turbina, que es isoentrópica, sin embargo, la presión es una incógnita, que para el óptimo de gas ideal del problema (2) satisface:

$$P_3 = (1 - \psi)^{7/4} \sqrt{P_2 P_7} = 39.03(1 - \psi)^{7/4}$$

una alternativa es que nos demos  $\psi$ , obtengamos la presión, resolvamos el balance de la turbina (1), obtengamos un estimado de la entalpía del punto (3) y rehagamos el cálculo de fracción vaporizada:

| $\psi$ | $P_3$ | $\tilde{H}_3(\tilde{S}_2 = 1.7382, P_3)$ | $T_3$  |
|--------|-------|------------------------------------------|--------|
| 0      | 39.03 | 1215.3                                   | 356.75 |
| 0.1161 | 31.45 | 1196.6                                   | 316.06 |
| 0.1180 | 31.33 | 1196.3                                   | 315.36 |
| 0.1181 | 31.32 | 1196.3                                   | 315.30 |

el procedimiento converge rápido, y ya tenemos la presión del punto (3).

| Corriente   | 3, 4, 5 | 6      | 7      | líq, 68°F | líq, 110°F |
|-------------|---------|--------|--------|-----------|------------|
| T           | 315.30  | 1200   | 404.28 |           |            |
| P           | 31.45   | 31.45  | 1.6927 |           |            |
| $\tilde{H}$ | 1196.3  | 1639.0 | 1243.7 | 36.054    | 77.981     |
| $\tilde{S}$ | 1.7382  | 2.1164 | 2.1164 |           |            |
| $\tilde{v}$ | ---     |        | ---    |           |            |
| Estado      | vsc     | vsc    | vsc    |           |            |

ahora se puede hacer el balance de energía del resto de las unidades pendientes:

$$\frac{\dot{Q}_{c,2}}{\dot{m}_4} = \tilde{H}_6 - \tilde{H}_4 = 442.7 \text{ Btu / lbm}$$

$$\frac{\dot{W}_{T,2}}{\dot{m}_6} = \tilde{H}_7 - \tilde{H}_6 = -395.3 \text{ Btu / lbm}$$

$$\frac{\dot{W}_{T,1}}{\dot{m}_2} = \tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 = -424.3 \text{ Btu / lbm}$$

Expresando todos los calores y trabajos en la base de cálculo correspondiente

$$\begin{aligned}\frac{\dot{Q}_{c,1}}{\dot{m}_1} &= 1398.9 \text{ Btu / lbm} \\ \frac{\dot{W}_{b,1}}{\dot{m}_1} &= \frac{\dot{W}_{b,1}}{\dot{m}_8} \frac{\dot{m}_8}{\dot{m}_1} = 0.115 \text{ Btu / lbm}(1 - \psi) = 0.101 \text{ Btu / lbm} \\ \frac{\dot{W}_{b,2}}{\dot{m}_1} &= \frac{\dot{W}_{b,2}}{\dot{m}_{10}} = 2.74 \text{ Btu / lbm} \\ \frac{\dot{Q}_{c,2}}{\dot{m}_1} &= \frac{\dot{Q}_{c,2}}{\dot{m}_4} \frac{\dot{m}_4}{\dot{m}_1} = 442.7 \text{ Btu / lbm}(1 - \psi) = 390.42 \text{ Btu / lbm} \\ \frac{\dot{W}_{T,2}}{\dot{m}_1} &= \frac{\dot{W}_{T,2}}{\dot{m}_6} \frac{\dot{m}_6}{\dot{m}_1} = -395.3 \text{ Btu/lbm}(1 - \psi) = -348.6 \text{ Btu / lbm} \\ \frac{\dot{W}_{T,1}}{\dot{m}_1} &= \frac{\dot{W}_{T,1}}{\dot{m}_2} = -424.3 \text{ Btu/lbm}\end{aligned}$$

entonces la eficiencia térmica queda dada por:

$$\eta = \left| \frac{\dot{W}_n}{\dot{Q}_c} \right| = \left| \frac{0.101 + 2.74 - 348.6 - 424.3}{1398.9 + 390.42} \right| = \left| \frac{-770.1}{1789.32} \right| = 43.03\%$$

$$\text{como } \Delta U = 0 = \dot{W}_n + \dot{Q}_c + \dot{Q}_f \Rightarrow \frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}_1} = -\frac{\dot{W}_n + \dot{Q}_c}{\dot{m}_1} = -1019.2 \text{ Btu / lbm}$$

Flujo refrigerante:

$$\frac{\dot{m}_r}{\dot{m}_1} = \frac{\dot{Q}_f / \dot{m}_1}{\Delta \tilde{H}_r} = \frac{1019.2}{77.981 - 36.054} = 24.31$$

### Problema propuesto

Los encendedores de bolsillo se cargan generalmente con butano de alta pureza. Al abrir la válvula para encenderlo se libera butano líquido **desde el fondo** del recipiente. El tanque del encendedor, de volumen 5 cm<sup>3</sup>, se carga inicialmente butano líquido en su punto de saturación. Se puede considerar que el encendedor se "agota" cuando desaparece el líquido. La operación se puede suponer isotérmica a temperatura ambiente (25 °C).

- Calcule el tiempo máximo que puede permanecer el encendedor prendido (la vida útil) si la velocidad a la salida de la boquilla, donde el butano se encuentra a presión atmosférica y temperatura ambiente, es de 0.03 [m/s] y la boquilla tiene un diámetro de 0.5 mm.
- ¿Qué cantidad de calor debe suministrar la mano durante todo el proceso?

### Propiedades de butano

| T <sub>c</sub> / K | P <sub>c</sub> / bar | Z <sub>c</sub> | ω     | A       | B      | C      |
|--------------------|----------------------|----------------|-------|---------|--------|--------|
| 425.2              | 37.996875            | 0.274          | 0.193 | 15.6782 | 2154.9 | -34.42 |

$$\ln P / \text{mmHg} = A - \frac{B}{T / K + C}$$

TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
PROBLEMAS DE FORMULACION MATEMATICA DE LA TERMODINAMICA

**Problema 1.** (Propuesto por Carlos Contreras). Expandir la energía interna como función de temperatura y presión  $\tilde{U} = \tilde{U}(T, P)$

Consideramos la diferencial total de la función planteada de energía interna

$$d\tilde{U} = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.1)$$

De la ecuación fundamental de energía interna tenemos que

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{V} \quad (1.2)$$

de modo que

$$\left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \quad (1.3)$$

tenemos las siguiente identidad de Maxwell para G

$$\left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \quad (1.4)$$

Además, mostramos que la entropía expande como función de T y P de acuerdo a la diferencial total

$$d\tilde{S} = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP \quad (1.5)$$

Por tanto, se sigue de 1.5 que

$$\left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (1.6)$$

Es así que, reemplazando las ecuaciones 1.4 y 1.6 en 1.3 tenemos

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_P = C_p - P\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial P}\right)_T \quad (1.7)$$

Un conjunto de derivadas que se obtienen en el laboratorio. Finalmente, la expansión pedida queda

$$d\tilde{U} = \left\{ C_p - P\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P \right\} dT - \left\{ T\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial P}\right)_T \right\} dP \quad (1.8)$$

**Problema 2.** Expandir la entalpía como función de temperatura y volumen  $\tilde{H} = \tilde{H}(T, \tilde{v})$

Consideramos la diferencial total de la función planteada de entalpía

$$d\tilde{H} = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} dT + \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{v}}\right)_T d\tilde{v} \quad (2.1)$$

De la ecuación fundamental de entalpía tenemos que

$$d\tilde{H} = Td\tilde{S} + \tilde{v}dP \quad (2.2)$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} = T\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} + \tilde{v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{v}}\right)_T = T\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}}\right)_T + \tilde{v}\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{v}}\right)_T \quad (2.3)$$

tenemos la siguiente identidad de Maxwell para A

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} \quad (2.4)$$

además, mostramos en clases que la entropía en función de temperatura y volumen expande como



$$d\tilde{S} = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (2.5)$$

Por tanto, podemos concluir que

$$\left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} = \frac{C_v}{T} \quad (2.6)$$

Reemplazando 2.6 y 2.4 en 2.3, podemos deducir que

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} &= C_v + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \\ \left( \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \tilde{v}} \right)_T &= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \end{aligned} \quad (2.7)$$

Finalmente, la expansión pedida queda

$$d\tilde{H} = \left\{ C_v + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \right\} dT + \left\{ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \right\} d\tilde{v} \quad (2.8)$$

Como vimos en clases, el coeficiente Joule-Thomson  $\mu_{JT}$  de un fluido define la posibilidad de que una expansión isoentálpica (el caso típico de una válvula) enfríe o caliente una corriente en el punto de baja presión. En particular

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\tilde{H}} \quad (2.9)$$

De la ecuación 2.8 podemos establecer que

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\tilde{H}} = - \frac{\left\{ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \right\} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial P} \right)_{\tilde{H}}}{\left\{ C_v + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \right\}} \quad (2.10)$$

Se denomina punto de inversión Joule-Thomson como el punto donde  $\mu_{JT} = 0$ . Notamos que  $C_v$  y  $(\partial P / \partial T)_{\tilde{v}}$  son positivos. Esto es así porque todo material que se somete a calentamiento tiende a expandirse. Al establecer una condición de volumen constante, la presión sube con la temperatura. Una condición necesaria de inversión es que

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} + \tilde{v}\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{v}}\right)_T = 0 \quad (2.11)$$

En general,  $(\partial \tilde{v} / \partial P)_{\tilde{H}}$  es una derivada negativa pues, mantener la entalpía constante requiere que la temperatura de un fluido no cambie (esto es rigurosamente cierto en el rango de presión moderada, donde hemos visto que  $d\tilde{H} = C_p dT$ ). Luego  $(\partial \tilde{v} / \partial P)_{\tilde{H}} \approx (\partial \tilde{v} / \partial P)_T \leq 0$  como se requiere para que un fluido sea compresible.

La ecuación 2.11 define una lugar geométrico notable denominado curva de inversión Joule-Thomson. En general, es posible aplicarla a ecuaciones de estado tipo cúbico, como por ejemplo el caso del modelo vdW, donde

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^3} \quad (2.12)$$

Podemos deducir que

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} + \tilde{v}\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{v}}\right)_T = \frac{RT}{\tilde{v} - b} + \tilde{v}\left(-\frac{RT}{(\tilde{v} - b)^2} + \frac{2a}{\tilde{v}^3}\right) = 0 \quad (2.13)$$

y despejando en volumen se obtiene

$$\tilde{v}_{\mu_{JT}=0} = \frac{2ab + \sqrt{2ab^3RT}}{2a - bRT} \quad (2.14)$$

Reemplazando 2.14 en 2.12, podemos obtener

$$P_{\mu_{JT}=0} = -\frac{2a - 4\sqrt{2abRT} + 3bRT}{2b^2} \quad (2.15)$$

Recordando que las constantes de la ecuación de van der Waals son

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad ; \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

la ecuación 2.15 simplifica a

$$P_r|_{\mu_{JT}=0} = -3\left(4T_r - 8\sqrt{3T_r} + 9\right) \quad (2.17)$$

La ecuación 2.17 nos entrega las coordenadas reducidas de presión y temperatura donde cambia el signo del coeficiente Joule-Thomson, generando el despliegue que se muestra en la Figura 2.1

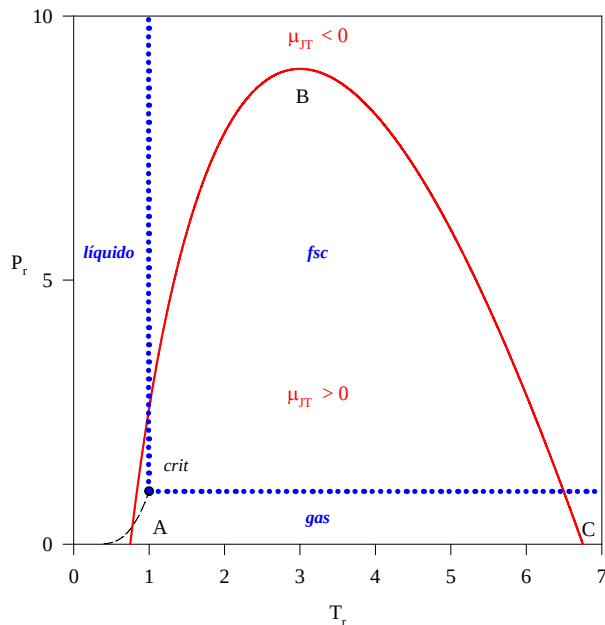


Figura 2.1. Inversión Joule-Thomson en el plano P-T para un fluido van der Waals. (—): curva de inversión Joule-Thomson. (---): curva de presión de vapor. (●): punto crítico del fluido.

La fenomenología observada en la expansión del hidrógeno es riesgosa pues, altas temperaturas y la presencia de oxígeno, favorecen la reacción de formación de agua, una de las reacciones más violentas y explosivas observadas en la naturaleza.

La curva A-B-C representa la curva de inversión Joule Thomson. Por debajo de la curva se observa que  $\mu_{JT} > 0$ , indicando que un fluido homogéneo se enfría en la descarga de un proceso de expansión. Por sobre la curva se observa que  $\mu_{JT} < 0$ , indicando que el fluido homogéneo se calienta en la descarga un proceso de expansión. De la Figura 2.1 se deduce que un líquido homogéneo tiene gran probabilidad de experimentar calentamiento al ser expandido en una válvula. Normalmente, los gases y fluidos supercríticos experimentan enfriamiento si la temperatura reducida es baja. Sin embargo, fluidos sometidos a alta presión y temperatura tienen gran probabilidad de experimentar calentamiento al ser expandidos en válvulas.

Un gas no condensable característico en la industria química es el hidrógeno. En condiciones ambientales, el hidrógeno tiene una temperatura reducida elevada. Es por esta razón que, normalmente, al pasar un flujo de hidrógeno en una válvula, se observa que la descarga aumenta la temperatura del flujo.

TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
PROBLEMAS DE FORMULACION MATEMATICA DE LA TERMODINAMICA

**Problema 3.** Analice el efecto de la asimetría molecular en la inversión Joule-Thomson

En la clase del día Lunes 21 de Junio vimos que la entalpía puede expandirse en función de presión y temperatura como

$$d\tilde{H} = C_p dT + \left[ \tilde{v} - T \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3.1)$$

diferencial total que también es coherente con

$$d\tilde{H} = \left\{ C_v + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \right\} dT + \left\{ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \right\} d\tilde{v} \quad (3.2)$$

Cada una de estas diferenciales totales tiene su oportunidad de uso según dispongamos de datos o modelos en función de  $(T, P)$  o en función de  $(T, v)$ . En general, se define el coeficiente de inversión Joule-Thomson  $\mu_{JT}$  como

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\tilde{H}} \quad (3.3)$$

de modo que las ecuaciones 3.1 y 3.2 aportan dos definiciones alternativas (o identidades) del coeficiente Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} \underset{\text{Ec. 3.1}}{=} \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P - \tilde{v} \right] \underset{\text{Ec. 3.2}}{=} - \frac{\left\{ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T \right\} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial P} \right)_{\tilde{H}}}{\left\{ C_v + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \right\}} \quad (3.4)$$

Como definimos previamente, en una inversión se observa la transición de signo de  $\mu_{JT}$ . De modo que la condición básica de la inversión es

$$\mu_{JT} \underset{\text{Ec. 3.1}}{=} T \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P - \tilde{v} \underset{\text{Ec. 3.2}}{=} T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T = 0 \quad (3.5)$$

Por otro lado, si  $\mu_{JT} > 0$ , de acuerdo con la Ec. 3.3, tenemos que si la presión entonces baja la temperatura baja. De igual forma, si  $\mu_{JT} < 0$ , la reducción de presión implica aumento de temperatura.

Las ecuaciones 3.5 entregan directamente el signo de  $\mu_{JT}$  aunque no su valor neto. El signo es, en sí, valioso para poder predecir que sucederá en el evento de expandir un fluido en una válvula o una placa orificio.

En el caso de un gas que pueda ser interpretado por una EOS de tipo virial, tenemos

$$Z = \frac{P\tilde{v}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.6)$$

de modo que el volumen despeja como

$$\tilde{v} = \frac{RT}{P} + B = \tilde{v}(T, P) \quad (3.7)$$

en tal caso, el análisis puede ser basado en una expansión de entalpía en  $(T, P)$ . Para este caso notamos que

$$T \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P - \tilde{v} = T \left( \frac{R}{P} + \frac{\partial B}{\partial T} \right) - \frac{RT}{P} - B = T \frac{\partial B}{\partial T} - B = T_r \frac{\partial B}{\partial T_r} - B \quad (3.8)$$

De la ecuación 3.8 podemos obtener o bien, la condición de inversión o el signo de  $\mu_{JT}$  para un gas virial. En rigor, debe ser utilizada en el mismo rango en que vale el enfoque virial para un fluido, es decir, baja presión y fase gas. Según sabemos, B es una función creciente de temperatura reducida para fluidos en general, como se aprecia en la Figura 3.1. A baja temperatura:

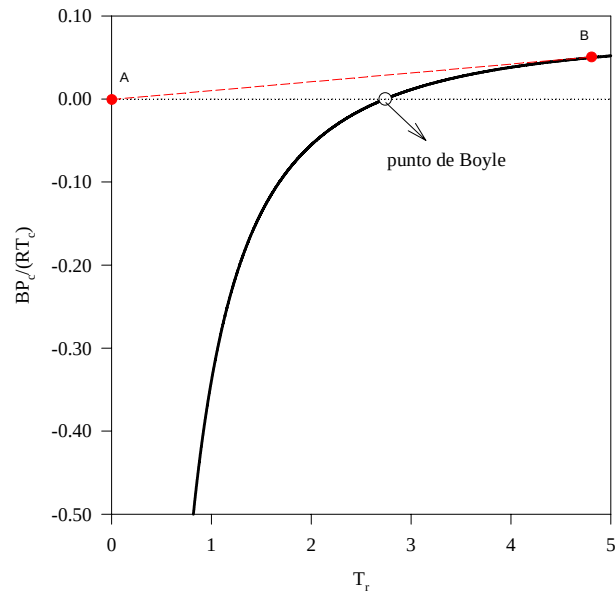


Figura 3.1. Segundo coeficiente virial en función de la temperatura

$$\frac{\partial B}{\partial T_r} > 0 \text{ y } B < 0 \Rightarrow T_r \frac{\partial B}{\partial T_r} - B > 0$$

es decir, un gas virial expandido isoentálpicamente a baja temperatura se enfría en la descarga del sistema. Sin embargo, a alta temperatura

$$\frac{\partial B}{\partial T_r} \approx 0 \text{ y } B > 0 \Rightarrow T_r \frac{\partial B}{\partial T_r} - B < 0$$

es decir, un gas virial expandido isoentálpicamente a alta temperatura se calienta en la descarga del sistema. Notamos que la ecuación 3.8 puede escribirse como

$$T_r \frac{\partial B}{\partial T_r} - B = 0 \Rightarrow \frac{\partial B}{\partial T_r} = \frac{B}{T_r} = \frac{B-0}{T_r-0}$$

Así, un punto de inversión se produce cuando la línea recta que se traza desde el origen de la Figura 3.1 se hace tangente a la curva del segundo coeficiente virial como lo muestra el segmento A-B trazado en 3.1. Una de las correlaciones que vimos para segundos coeficientes viriales es el modelo de Pitzer y Curl

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

con

$$B = \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) (B^0 + \omega B^1) \quad (*)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad ; \quad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (3.9)$$

De donde se deduce que

$$T_r \frac{\partial B}{\partial T_r} - B = - \frac{RT_c}{P_c} \left( 0.083 - \frac{1.0972}{T_r^{1.6}} + \omega \left[ 0.139 - \frac{0.8944}{T_r^{4.2}} \right] \right) \quad (3.10)$$

Resolviendo la ecuación 3.10 para cero en  $T_r$ , obtenemos los puntos de inversión en función de factor acéntrico  $\omega$ . Esta operatoria conduce a una ecuación implícita cuya solución se muestra en la Figura 3.2

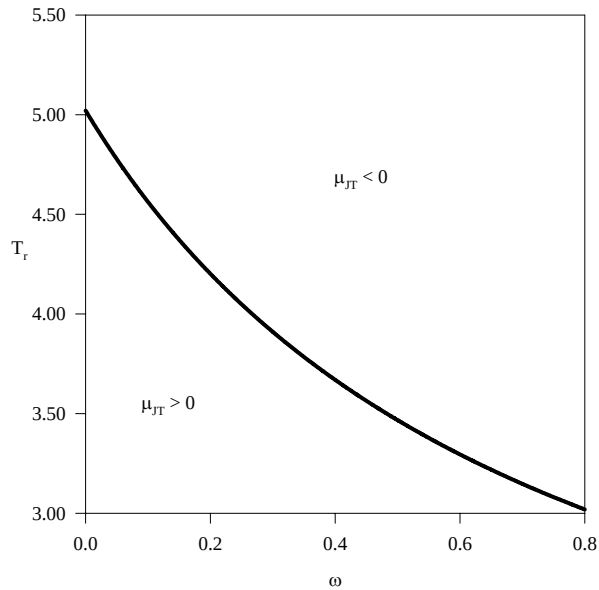


Figura 3.2. Temperatura de inversión en función del factor acéntrico para un gas virial.

De la Figura 3.2 se deduce que la temperatura de inversión reduce en medida que el factor acéntrico aumenta. También es posible predecir de ella el efecto que se observará en la expansión Joule-Thomson de un gas. Por ejemplo, metano tiene factor acéntrico prácticamente nulo, de modo que experimentará calentamiento en la expansión de la fase gaseosa si  $T_r > 5$  ( $T > 960$  K). El agua tiene factor acéntrico 0.3440, y experimenta calentamiento en la expansión isoentálpica de la fase gas si  $T_r > 3.8$  ( $T > 2500$  K). Un caso aparte es el Hidrógeno, cuya temperatura crítica es 33.2 K. En condiciones ambientales, la temperatura reducida del Hidrógeno es  $T_r = 9$ , de modo que el calentamiento de la fase gaseosa será el evento observado con más frecuencia en la expansión en una válvula.

Una segunda forma de estimar con mayor generalidad el efecto Joule-Thomson de un fluido, la ofrece la consideración de un modelo de ecuación de estado aplicable a más fases. Como modelo de referencia podemos considerar la ecuación de Peng-Robinson. Cabe indicar que el segundo miembro del lado derecho de la ecuación 3.5 también puede escribirse como

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_T = T_c T_r \left( \frac{\partial (P_c P_r)}{\partial (T_c T_r)} \right)_{\tilde{v}} + \tilde{v}_c \tilde{v}_r \left( \frac{\partial (P_c P_r)}{\partial (\tilde{v}_c \tilde{v}_r)} \right)_T = P_c \left[ T_r \left( \frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{\tilde{v}_r} + \tilde{v}_r \left( \frac{\partial P_r}{\partial \tilde{v}_r} \right)_T \right] \quad (3.11)$$

En tanto que una cúbica generalizada puede expresarse en términos de coordenadas reducidas como

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c \tilde{v}_r - \Omega_b} - \frac{\alpha \Omega_a}{(Z_c \tilde{v}_r + c_1 \Omega_b)(Z_c \tilde{v}_r + c_2 \Omega_b)} \quad (3.12)$$

Aplicando la ecuación 3.11 a 3.12, se obtiene la siguiente condición general de expansión

$$\frac{\Omega_b T_r}{(Z_c \tilde{v}_r - \Omega_b)^2} - \Omega_a \frac{Z_c \tilde{v}_r \alpha(T_r) (\{c_1 + c_2\} \Omega_b + 2Z_c \tilde{v}_r) - T_r \frac{d\alpha}{dT_r} (Z_c \tilde{v}_r + c_1 \Omega_b)(Z_c \tilde{v}_r + c_2 \Omega_b)}{(Z_c \tilde{v}_r + c_1 \Omega_b)^2 (Z_c \tilde{v}_r + c_2 \Omega_b)^2} = 0 \quad (3.13)$$

Así, el lugar geométrico de la inversión Joule-Thomson se obtiene resolviendo los volúmenes físicamente válidos de la ecuación 3.13 (un polinomio de orden cuarto en  $v_r$ ) a una temperatura dada, y reemplazando entonces estos datos en la ecuación 3.12

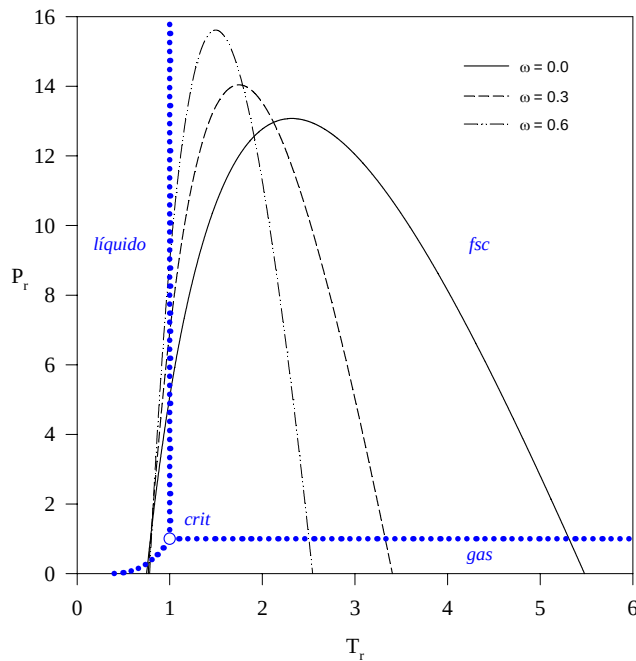


Figura 3.3. Predicción de la curva de inversión en fluidos Peng-Robinson.

Los resultados con la ecuación Peng-Robinson pueden observarse en la Figura 3.3, donde también se han demarcado los dominios de las fases. Es posible concluir que el dominio de  $\mu_{JT} > 0$  (bajo cada curva) se estrecha en la medida que crece el factor acéntrico. Por esta misma razón, existe mayor probabilidad de observar calentamiento post-expansión en fluidos supercríticos y gases de moléculas asimétricas, lo que concuerda perfectamente con la experimentación. Adicionalmente, de la Figura 3.3 queda claro que, normalmente, la expansión valvular de un líquido produce calentamiento en el evento que la descarga sea una fase líquida homogénea. Si, por el contrario, la expansión de un líquido produce estado bifásico en la descarga de la válvula, la energía del líquido se aprovecha para producir la nueva fase, lo que produce enfriamiento neto del sistema (para mayor claridad considere el problema propuesto).

**Problema propuesto :** considere la expansión de un flujo de agua a 212 °F desde 1500 psia a una presión final de

- 50 psia
- 10 psia

en el primer caso, la expansión no cambia la fase, pero en el segundo caso sí se observa cambio de fases. Use el programa vapor.exe, que puede operar con líquidos en estados de subenfriamiento.

**Problema 4.** Determinar la máxima velocidad que puede alcanzar un flujo másico fijo en una cañería de sección constante.

**Solución.** De acuerdo con la ecuación de continuidad, tenemos

$$u = \frac{\dot{m}}{\hat{\rho}A} \quad (4.1)$$

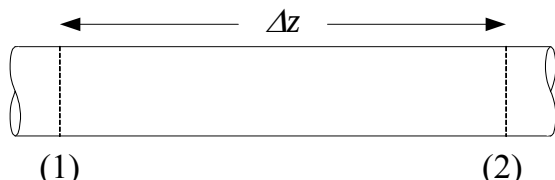
donde  $A$  corresponde a la densidad másica de un material. La ecuación 4.1 también puede expresarse en términos molares si consideramos la densidad molar

$$u = \frac{\dot{n}}{\rho A} = \frac{\dot{n}}{A} \tilde{v} \quad (4.2)$$

aplicando logaritmo a la ecuación 4.2, y derivando totalmente a flujo y área seccional constante, se deduce

$$\frac{du}{u} = \frac{d\tilde{v}}{\tilde{v}} \quad (4.3)$$

Consideremos ahora un elemento de cañería y apliquemos los balances en el supuesto que el fluido va acelerando por la cañería



$$BE : \frac{dE}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p) = \dot{Q} + \dot{W} \Rightarrow \Delta (\tilde{H} + \hat{E}_k) = 0$$

$$BS : \frac{dS}{dt} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} \Rightarrow \dot{S}_{gen} = \Delta \dot{m} \tilde{S}$$

$$BM : \dot{m}_1 = \dot{m}_2$$

El término de energía cinética se retiene en el balance de energía, pues aún no hemos determinado la velocidad

$$\Delta \tilde{H} = -\Delta \hat{E}_k = -\frac{1}{2g_c} \Delta u^2 \Rightarrow \tilde{H}_{z+\Delta z} - \tilde{H}_z = -\frac{1}{2g_c} (u_{z+\Delta z}^2 - u_z^2)$$

Revisando la consistencia dimensional de la ecuación anterior, se tiene que la entalpía intensiva debe estar expresada en [energía/masa]. Como normalmente expresamos en términos de [energía/mol], conviene corregir por el peso molecular  $M$  del fluido

$$\tilde{H}_{z+\Delta z} - \tilde{H}_z = -\frac{M}{2g_c} (u_{z+\Delta z}^2 - u_z^2)$$

Dividiendo por  $\Delta z$  y llenado al límite  $\Delta z \rightarrow 0$ , la ecuación anterior reduce a



$$\frac{d\tilde{H}}{dz} = -\frac{M}{2g_c} \frac{du^2}{dz} = -\frac{Mu}{g_c} \frac{du}{dz}$$

o bien

$$d\tilde{H} = -\frac{Mu}{g_c} du \quad (4.4)$$

Reemplazando la relación 4.1, se deduce

$$d\tilde{H} = -\frac{Mu^2}{g_c} \frac{d\tilde{v}}{\tilde{v}} \quad (4.5)$$

En forma análoga, del balance de entropía podemos deducir que

$$\tilde{S}_{z+\Delta z} - \tilde{S}_z \underset{\Delta z \rightarrow 0}{=} d\tilde{S} = \dot{S}_{gen} / \dot{m} \quad (4.6)$$

De la ecuación fundamental de entalpía tenemos que :

$$d\tilde{H} = Td\tilde{S} + \tilde{v}dP \underset{Ec. 4.6}{=} T\dot{S}_{gen} / \dot{m} + \tilde{v}dP \quad (4.7)$$

de modo que el balance de energía (Ec. 4.5) transforma en

$$T\dot{S}_{gen} / \dot{m} + \tilde{v}dP = -\frac{Mu^2}{g_c} \tilde{v} \frac{d\tilde{v}}{\tilde{v}} \quad (4.8)$$

De acuerdo con el balance de entropía, se deduce que el proceso reversible es isoentrópico y la ecuación 4.8 reduce a

$$u_{\max}^2 = -g_c \frac{\tilde{v}^2}{M} \left( \frac{\partial P}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{s}} \quad (4.9)$$

La ecuación 4.9 corresponde a la máxima velocidad del flujo. En hidrodinámica, esta ecuación se conoce como la definición de la *velocidad del sonido*.

Para expresar la velocidad del sonido en términos de variables mensurables, conviene expandir la diferencial total de entropía en presión y volumen

$$\tilde{S}(P, \tilde{v}) \Rightarrow d\tilde{S} = \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_{\tilde{v}} dP + \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}} \right)_P d\tilde{v} \quad (4.10)$$

de aquí se deduce fácilmente que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{S}} = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)^{-1}_{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}}\right)_P \quad (4.11)$$

Por otro lado, hemos demostrado que la expansión de entropía puede escribirse alternativamente como cualquiera de las siguientes expresiones

$$d\tilde{S} = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (4.12a)$$

$$d\tilde{S} = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P dP \quad (4.12b)$$

De 4.12a se deduce que

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_{\tilde{v}} = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\tilde{v}} \quad (4.13)$$

en tanto que de 4.12b se deduce que

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}}\right)_P = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{v}}\right)_P \quad (4.14)$$

de este modo tenemos que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{S}} = -\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{v}}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} \quad (4.15)$$

Reemplazando en 4.9, la velocidad del sonido queda

$$u_{\max}^2 = g_c \frac{\tilde{v}^2}{M} \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{v}}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} \quad (4.16)$$

Es interesante notar que, en el punto crítico de un fluido,  $(\partial T / \partial \tilde{v})_P = 0$ . Por tanto, una de las técnicas legítimas para experimentar en la búsqueda del punto crítico es buscar condiciones  $T, P$  que provoquen puntos singulares (mínimos) en la velocidad del sonido.

Como primer ejemplo consideremos la determinación de la velocidad del sonido del aire en condiciones ambientales. Puesto que en las condiciones indicadas el aire es un gas ideal, tenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{v}}\right)_P = \frac{P}{R}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} = \frac{R}{\tilde{v}} \quad (4.17)$$

Entonces

$$u_{\max,gi}^2 = g_c \frac{\tilde{v}^2}{M} \frac{C_p}{C_v} \frac{P}{R} \frac{R}{\tilde{v}} = g_c \frac{1}{M} \frac{C_p}{C_v} P \tilde{v} = g_c \frac{1}{M} \frac{C_p}{C_v} RT \quad (4.18)$$

el aire es un gas ideal diatómico con  $C_v = 5/2 R$  y  $M = 28.84 \text{ Kg/Kgmol}$ . A  $20^\circ\text{C}$  se obtiene

$$u_{\max,gi}^2 = \frac{1}{28.84 \text{ Kg/Kgmol}} \frac{7/2 R}{5/2 R} 8314 \frac{\text{J}}{\text{Kgmol} \times \text{K}} \times 293.15 \text{ K} = 118313 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad (4.19)$$

de donde se deduce una velocidad de 344 m/s. Este valor concuerda excelentemente con el valor experimental conocido a nivel del mar de 340.29 m/s.

**Problema 5.** Determinar la diferencia entre  $C_p$  y  $C_v$  para un material arbitrario

Vimos previamente las siguientes expansiones de entropía

$$d\tilde{S} = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (5.1a)$$

$$d\tilde{S} = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P dP \quad (5.1b)$$

Como estas ecuaciones deben ser necesariamente iguales

$$\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P dP = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (5.2)$$

de modo que

$$\frac{C_p - C_v}{T} dT = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} d\tilde{v} + \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_P dP \quad (5.2)$$

Derivando respecto de la temperatura a presión constante, y luego amplificando por T

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P \quad (5.2)$$

Para el caso de un gas ideal

$$\left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} = \frac{R}{\tilde{v}} \quad (5.3)$$

de modo que

$$C_p - C_v = T \frac{R}{\tilde{v}} \frac{R}{P} = R \quad (5.4)$$

que es un resultado que ya conocíamos. Notamos que de 4.16 y 5.2 se deduce que una segunda ecuación que permite determinar la velocidad del sonido es

$$u_{\max}^2 = g_c \frac{\tilde{v}^2}{M} \frac{C_p}{\left[ C_p - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_P \right]} \left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{v}} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \quad (5.5)$$

Por tanto, si se conoce una ecuación de estado del material y el valor del  $C_p$  tenemos acceso directo a la velocidad del sonido.

A modo de ejemplo, consideremos el agua líquida a 20°C y 1 atm. La fase líquida puede ser tratada con la ecuación Peng-Robinson y además tenemos que la capacidad calorífica del líquido es

$$\frac{C_p}{R} = 8.712 + 1.25 \times 10^{-3} T - \frac{0.18 \times 10^6}{T^2} \quad (5.6)$$

Consideremos la cúbica general

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{(\tilde{v} + c_1 b) + (\tilde{v} + c_2 b)} \quad (5.7)$$

de aquí se deduce que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{v}}\right)_p = \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_p^{-1} = \frac{RT(\tilde{v} + c_1 b)^2(\tilde{v} + c_2 b)^2 - (\tilde{v} - b)^2 (b[c_1 + c_2] + 2v)a}{(\tilde{v} - b)(\tilde{v} + c_1 b)(\tilde{v} + c_2 b)(R(\tilde{v} + c_1 b)(\tilde{v} + c_2 b) - (\tilde{v} - b)da/dT)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}} = \frac{R}{\tilde{v} - b} - \frac{da/dT}{(\tilde{v} + c_1 b)(\tilde{v} + c_2 b)} \quad (5.8)$$

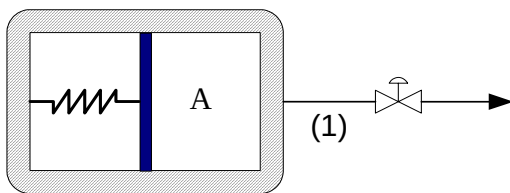
Resolviendo para el volumen de líquido en las condiciones indicadas, se deduce que

$$\mu_{\max} = 4243 \text{ m/s} \quad (5.9)$$

Por razones conocidas, debidas a la inexactitud del modelo PR para predecir volúmenes de líquido, esta velocidad no es muy exacta comparada con el valor experimental ( $1452 \text{ m s}^{-1}$ ), sin embargo es del orden de magnitud. Notar que el sonido propaga mucho más rápido en medios densos que en el aire.

TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
PROBLEMAS RESUELTOS CON PROPIEDADES RESIDUALES

**Problema 6.** Un estanque aislado con vapor de agua está provisto de un pistón libre de roce conectado a un resorte que sigue la ley de Hooke ( $F = kx$ ), como se ilustra en la figura. El estanque se vacía suavemente a la atmósfera por una válvula, hasta que el proceso se detiene. Inicialmente, la presión dentro del estanque es de 50 psia con una temperatura de 600 °F.



Se sabe que el resorte no ejerce fuerza cuando el estanque está vacío.

- Estime las condiciones finales del contenido del estanque.
- Calcule la masa que sale del estanque.
- Rehaga los cálculos suponiendo que el sistema no posee el pistón ni resorte.

**Solución :** como es usual, procedemos con los balances clásicos. Podemos notar que la descarga es suave y el sistema es adiabático, de modo que la cámara A es efectivamente homogénea y no genera entropía durante la evolución del proceso. Tomando como sistema el contenido de la cámara A y aplicando el balance de entropía, se tiene

$$BS : \frac{dS}{dt} + \Delta \dot{m} \tilde{S} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} \Rightarrow \frac{dS_A}{dt} + \dot{m}_1 \tilde{S}_1 = 0 \quad (6.1)$$

del balance de materia se deduce

$$BM : \frac{dm_A}{dt} = -\dot{m}_1 \quad (6.2)$$

de modo que el balance combinado produce

$$BS + BM : \frac{dS_A}{dt} - \tilde{S}_1 \frac{dm_A}{dt} = 0 \quad (6.3)$$

La entropía intensiva de la corriente de descarga en el punto (1) es equivalente a la entropía intensiva del sistema y además  $dS_A = m_A d\tilde{S}_A + \tilde{S}_A dm_A$ . Por tanto el balance combinado queda

$$m_A \frac{d\tilde{S}_A}{dt} = 0 \Rightarrow \Delta \tilde{S}_A = 0 \quad (6.4)$$

es decir, la cámara A procede isoentrópicamente. En términos de propiedades residuales

$$\Delta \tilde{S}_A = \tilde{S}_f^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_{A,f}}{T_{A,i}} - R \ln \frac{P_{A,f}}{P_{A,i}} - \tilde{S}_i^R = 0 \quad (6.5)$$

De aquí podemos despejar que la temperatura final es

$$\frac{T_{A,f}}{T_{A,i}} = \left( \frac{P_{A,f}}{P_{A,i}} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{mS}} \exp \left( \frac{\tilde{S}_i^R / R - \tilde{S}_f^R / R}{\langle C_p \rangle_{mS} / R} \right) \quad (6.6)$$

Consideremos ahora el problema de la masa que queda en el estanque

$$\frac{n_{A,f}}{n_{A,i}} = \frac{P_{A,f} V_{A,f} / (Z_{A,f} R T_{A,f})}{P_{A,i} V_{A,i} / (Z_{A,i} R T_{A,i})} = \frac{Z_{A,i}}{Z_{A,f}} \frac{T_{A,i}}{T_{A,f}} \frac{P_{A,f}}{P_{A,i}} \frac{V_{A,f}}{V_{A,i}} \quad (6.7)$$

donde  $Z$  es el factor de compresibilidad del fluido real. Se sigue además de la ley de Hooke y el equilibrio mecánico del sistema en todo momento que

$$kx = P_A A \Rightarrow E_p = \frac{1}{2} P_A V_A$$

$$V_A = Ax \quad (6.8)$$

como  $P_A$  y  $V_A$  son proporcionales a la elongación  $x$ , es claro que  $P_A$  y  $V_A$  también son proporcionales, de modo que 6.7 transforma en

$$\frac{n_{A,f}}{n_{A,i}} = \frac{Z_{A,i}}{Z_{A,f}} \frac{T_{A,i}}{T_{A,f}} \left( \frac{P_{A,f}}{P_{A,i}} \right)^2 \quad (6.9)$$

El procedimiento se basa en resolver la ecuación 6.6 en las condiciones finales de la cámara, y luego reemplazar la solución en 6.9, que es representativa del balance de materia. Notar que, conocidas todas las propiedades iniciales de  $A$  y además la presión final, la solución de 6.6 puede efectuarse considerando un método de sustitución sucesiva. Para este efecto consideramos propiedades residuales derivadas de ecuación virial, pues los rangos de presión y nuestra intuición sobre las fases presentes así lo permiten. Las propiedades del agua son

| $T_c / K$ | $P_c / \text{bar}$ | $\omega$ |
|-----------|--------------------|----------|
| 647.3     | 220.5              | 0.344    |

$$\frac{C_p}{R} = 3.470 + 1.450 \times 10^{-3} T(K) + \frac{0.121 \times 10^5}{T(K)^2}$$

Las condiciones iniciales del problema son

$$T_{A,i} = 600^{\circ}F = 588.706 \text{ K}$$

$$P_{A,i} = 50 \text{ psia} = 3.402 \text{ bar}$$

$$P_{A,f} = 14.696 \text{ psia} = 1.01325 \text{ bar}$$

Evaluando iterativamente sobre propiedades residuales viriales, se tiene

| $it$ | $T_{A,f} / K$ | $S_i^R / R$ | $S_f^R / R$ | $< C_p >_{mS} / R$ |
|------|---------------|-------------|-------------|--------------------|
| 1    | 588.706       | -0.02002    | -0.00588    | 4.359              |
| 2    | 443.081       | -0.02002    | -0.01670    | 4.260              |
| 3    | 441.299       | -0.02002    | -0.01697    | 4.259              |
| 4    | 441.290       | -0.02002    | -0.01697    | 4.259              |
| 5    | 441.290       | -0.02002    | -0.01697    | 4.259              |

Entonces  $T_{A,f} = 441.290 \text{ K} = 334.65^{\circ}F$ . Nótese que la temperatura final es mayor que la temperatura normal de ebullición del agua y, por tanto, concluimos que el estado final es vapor sobrecalentado. Esta apreciación valida el uso de propiedades residuales basadas en virial, que sólo son útiles para la fase gas.

Resumiendo los estados, y utilizando viriales para evaluar el factor de compresibilidad, tenemos

| Estado  | inicial | final   |
|---------|---------|---------|
| T / K   | 588.706 | 441.290 |
| P / bar | 3.402   | 1.01325 |
| Z       | 0.9922  | 0.9936  |

Entonces, de 6.9 tenemos

$$\frac{n_{A,f}}{n_{A,i}} = \frac{0.9922}{0.9936} \times \frac{588.706}{441.290} \times \left( \frac{1.01325}{3.402} \right)^2 = 0.1182$$

Es decir, al final queda el 11.82 % de la masa. Al eliminar el resorte y el pistón, la cámara A ocupa todo el estanque y tiene volumen constante. El vaciado sigue siendo homogéneo y no hay cambio en las propiedades intensivas finales e iniciales. Lo que sí cambia es la ecuación de balance de materia del vaciado que, de 6.7 y en condición de volumen constante para la cámara A, transforma en

$$\frac{n_{A,f}}{n_{A,i}} = \frac{Z_{A,i}}{Z_{A,f}} \frac{T_{A,i}}{T_{A,f}} \frac{P_{A,f}}{P_{A,i}} = \frac{0.9922}{0.9936} \times \frac{588.706}{441.290} \times \frac{1.01325}{3.402} = 0.3967$$

Es decir, un estanque de volumen fijo descarga menos masa que uno de volumen variable.

Para fines comparativos, este problema también podemos resolverlo con ayuda de tablas de vapor de agua. En este caso, y considerando que la descarga es isoentrópica, tenemos



### Resultados con Tablas de Vapor

| Estado | inicial | final  |
|--------|---------|--------|
| T      | 600     | 335.48 |
| P      | 50      | 14.696 |
| S      | 1.8374  | 1.8374 |
| v      | 12.529  | 32.002 |

Para determinar la masa descargada, podemos recurrir al siguiente argumento

$$\frac{m_{A,f}}{m_{A,i}} = \frac{V_{A,f} / \tilde{v}_{A,f}}{V_{A,i} / \tilde{v}_{A,i}} = \frac{\tilde{v}_{A,i}}{\tilde{v}_{A,f}} \frac{V_{A,f}}{V_{A,i}} \quad (6.10)$$

en caso de haber resorte, el volumen total de la cámara A es proporcional a la presión (como discutimos antes), de modo que

$$\frac{m_{A,f}}{m_{A,i}} = \begin{cases} \frac{\tilde{v}_{A,i}}{\tilde{v}_{A,f}} = 0.3915 & \dots \text{ sin resorte} \\ \frac{\tilde{v}_{A,i}}{\tilde{v}_{A,f}} \frac{P_{A,f}}{P_{A,i}} = 0.1150 & \dots \text{ con resorte} \end{cases} \quad (6.11)$$

### Resumen de resultados

| Fuente                 | T <sub>Af</sub> / °F | m <sub>Af</sub> / m <sub>Ai</sub><br>(con resorte) | m <sub>Af</sub> / m <sub>Ai</sub><br>(sin resorte) |
|------------------------|----------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| residuales<br>viriales | 334.65               | 0.1182                                             | 0.3967                                             |
| tabla de vapor         | 335.48               | 0.1150                                             | 0.3915                                             |

Como podemos ver en el cuadro resumen, las propiedades residuales aproximan excelentemente los resultados de la Tabla de Vapor. Obviamente, realizar un problema con Tablas de Vapor es mucho más sencillo, pero no necesariamente están disponibles para la generalidad de los compuestos que requieren balances de energía. Este problema muestra que, cuando no hay datos experimentales, las propiedades residuales entregan resultados que son confiables y suficientemente exactos en fluidos reales.

En el espíritu de que *nunca los problema de Termodinámica son iguales*, consideremos una pequeña variación sobre este problema de vaciado. Vamos a considerar exactamente el mismo sistema, basado en un estabque con resorte, pero con una leve variación de propiedades iniciales. En este caso vamos a suponer que la temperatura inicial es de 600 °F, en tanto que la presión inicial es 150 psia (10.342 bar, rango en que también podemos utilizar propiedades residuales viriales si *la fase es gaseosa*). En términos generales, nuevamente el problema procede de acuerdo a la ecuación 6.6, y bajo un esquema similar de solución. Iterando la temperatura de descarga, tenemos

$$T_{A,i} = 600^{\circ}F = 588.706 \text{ K}$$

$$P_{A,i} = 150 \text{ psia} = 10.342 \text{ bar}$$

$$P_{A,f} = 14.696 \text{ psia} = 1.01325 \text{ bar}$$

| $it$ | $T_{A,f} / K$ | $S_i^R / R$ | $S_f^R / R$ | $\langle C_p \rangle_{ms} / R$ |
|------|---------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| 1    | 588.706       | -0.06006    | -0.00588    | 4.359                          |
| 2    | 341.212       | -0.06006    | -0.04903    | 4.191                          |
| 3    | 337.318       | -0.06006    | -0.05153    | 4.189                          |
| 4    | 337.405       | -0.06006    | -0.05148    | 4.189                          |
| 5    | 337.403       | -0.06006    | -0.05148    | 4.189                          |
| 6    | 337.403       | -0.06006    | -0.05148    | 4.189                          |

De acuerdo con esta Tabla, la temperatura de descarga debería ser  $T_{A,f} = 337.403 \text{ K} = 147.655^{\circ}F$ . El procedimiento matemático de solución es el correcto, pero una inspección más detallada nos lleva a una contradicción física. Sabemos que la temperatura normal de ebullición del agua es 373.15 K, de modo que la solución que hemos obtenido está fuera de rango pues -. en la temperatura solución -. el agua no puede ser tratada por un modelo virial.

Supongamos entonces que el estado final es bifásico

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S} &= \tilde{S}_f - \tilde{S}_i \\ &= \psi^L \tilde{S}_f^{Lsat} + \psi^V \tilde{S}_f^{Vsat} - \tilde{S}_i^V \\ &= \psi^L (\tilde{S}_f^{Lsat} - \tilde{S}_f^{Vsat}) + \tilde{S}_f^{Vsat} - \tilde{S}_i^V = 0 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Con propiedades residuales viriales sólo podemos tratar la fase gaseosa, de modo que podemos readaptar la ecuación 6.12 como

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S} &= \psi^L (\tilde{S}_f^{Lsat} - \tilde{S}_f^{Vsat}) + \tilde{S}_f^{Vsat} - \tilde{S}_i^V \\ &= -\psi^L \Delta \tilde{S}_f^{vap} + \tilde{S}_f^r(T_f^{sat}, P_f) + \langle C_p \rangle_{ms} \ln \frac{T_f^{sat}}{T_i} - R \ln \frac{P_f}{P_i} - \tilde{S}_i^r(T_i, P_i) = 0 \end{aligned} \quad (6.13)$$

De la ecuación 6.13, la fracción del líquido en el estado final despeja como

$$\psi^L = \frac{\tilde{S}_f^r(T_f^{sat}, P_f) + \langle C_p \rangle_{ms} \ln \frac{T_f^{sat}}{T_i} - R \ln \frac{P_f}{P_i} - \tilde{S}_i^r(T_i, P_i)}{\Delta \tilde{S}_f^{vap}} \quad (6.14)$$

Para efectos de evaluación, la temperatura final corresponde a la de saturación a la presión final. Las propiedades iniciales son conocidas. Así, todo es evaluable en la fase correcta en el esquema virial. Como sabemos, la entropía de vaporización está dada por

$$\Delta \tilde{S}^{vap} = \frac{\Delta \tilde{H}^{vap}}{T^{vap}} \quad (6.15)$$

En el capítulo 2 vimos muchas alternativas para estimar el calor de vaporización. Una alternativa legítima es la combinación de los modelos Riedel-Watson.

Es conveniente indicar que  $0 \leq \psi^L \leq 1$ . Si por alguna razón, la fracción del líquido no sale acotada en sus valores físicos, el estado supuesto vuelve a ser incorrecto y habría que analizar el caso de un líquido subenfriado.

**Problema propuesto :** determine la fracción de líquido desde 6.14 con el esquema planteado y compruebe la existencia de estado bifásico. Resuelva entonces el problema de la descarga del estanque con resorte. Note que el volumen final, en caso de que exista estado bifásico, será

$$\tilde{v}_f = \psi^L \tilde{v}_f^{Lsat} + \psi^V \tilde{v}_f^{Vsat} = \psi^L \tilde{v}_f^{Lsat} + (1 - \psi^L) \tilde{v}_f^{Vsat}$$

donde el volumen de vapor puede ser determinado por viriales y el de líquido por Rackett. Compare con tablas de vapor de agua para verificar la exactitud de la solución.

TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
PROBLEMAS RESUELTOS CON PROPIEDADES RESIDUALES

**Problema 7**

El proceso de maduración de quesos de una planta lechera requiere mantener un medio refrigerado a una temperatura de 5 °C. Para ello se dispone del siguiente ciclo convencional de refrigeración mostrado en la Figura, donde el medio condensante es aire a 15 °C.

Determine los requerimientos y el COP de un ciclo convencional que opera con amoníaco, suponiendo que se dispone de un compresor del 80% de eficiencia. Tome los datos críticos entregados en clase y considere la siguiente relación de presión de vapor

$$\ln P_{mmHg}^{sat} = 16.9481 - \frac{2132.50}{T(K) - 32.98}$$

Previo a resolver, recordamos la representación esquemática de un ciclo de refrigeración en el diagrama  $P$ - $H$ . Habíamos establecido que un ciclo de refrigeración opera entre dos isóbaras, una de alta presión y otra de baja presión. Del diagrama se tiene que

$$\text{isóbara de alta} \quad P_3 = P_2$$

$$\text{isóbara de baja} \quad P_4 = P_1$$

Por otro lado, las presiones de los puntos 1, 3 y 4 están vinculadas a estados de equilibrio de fases. La cámara de refrigeración transfiere calor de baja temperatura al ciclo, la única forma en que esta operación es posible es que en los estados 4→1 la corriente tenga menor temperatura. Notamos que

$$T_1 = T_4 < 5^\circ\text{C}$$

Podemos recurrir al concepto de  $\Delta T_{\min}$  para determinar que

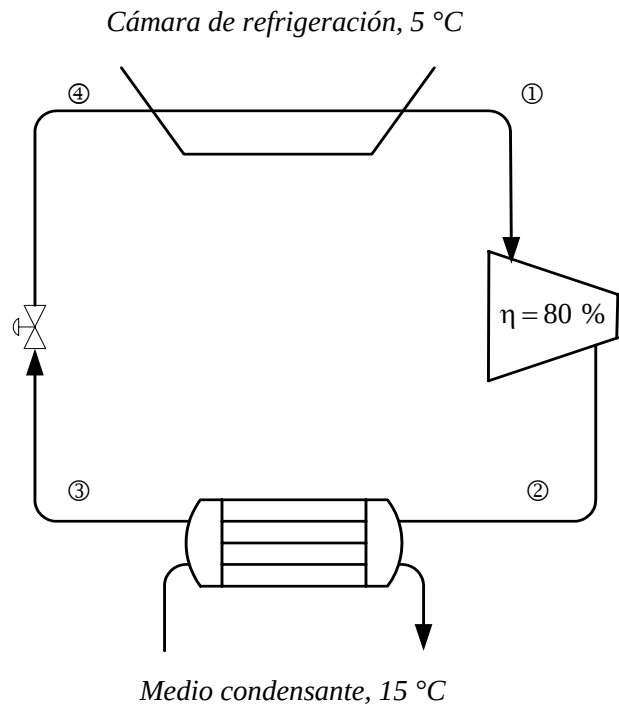


Figura 7.1. Proceso de refrigeración

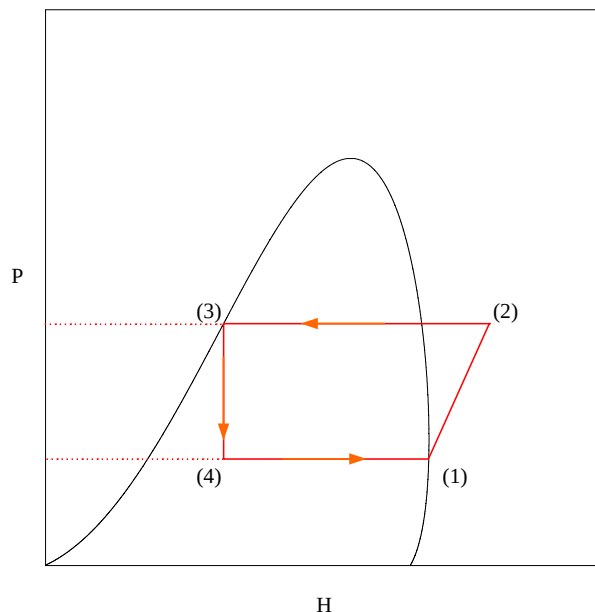


Figura 7.2. Diagrama  $P$ - $H$  para una refrigeración convencional

$$T_1 = T_4 = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{K} \quad (7.1)$$

La temperatura así seleccionada garantiza que la transferencia de calor ocurre en el evaporador y, además, dentro de un óptimo económico.

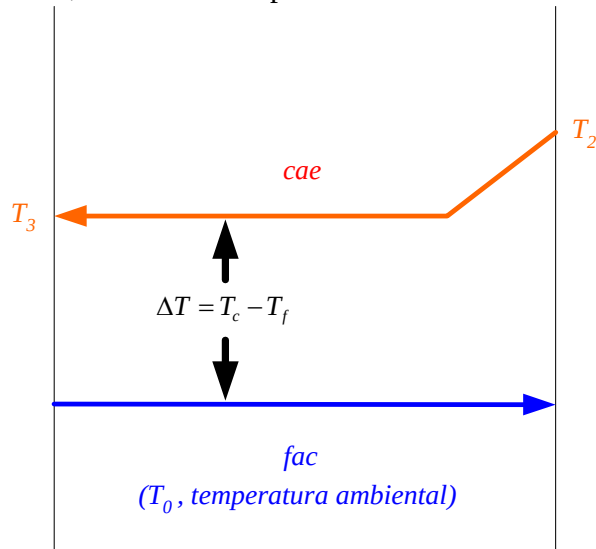


Figura 7.3. Perfil de temperaturas en el intercambiador condensador

En el punto 3 del ciclo debe haber un líquido en su punto de saturación. El condensador recibe la descarga sobrecalentada de un compresor que debe ser enfriada hasta saturar el líquido (corriente caliente a enfriar). El proceso de condensación debe ser capaz de transferir calor al medio condensante (corriente fría a calentar). El diagrama aproximado de perfiles de temperatura para el proceso de intercambio de calor en el condensador se puede observar en la Figura 7.3.

La corriente caliente a enfriar (*cae*) bajará su temperatura desde el sobrecalentamiento a la saturación a presión constante. La corriente fría a calentar (*fac*) es el ambiente, una fuente térmica de temperatura constante durante el proceso de transferencia de calor. Nos aseguramos que existe gradiente de temperatura expedito para el intercambio si  $T_3 > T_0$ .

Retornando al concepto de  $\Delta T_{\min}$ , podemos establecer que

$$T_3 = 15^\circ\text{C} + \Delta T_{\min} = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{K} \quad (7.2)$$

En base a las temperaturas indicadas en 7.1 y 7.2, y recordando que las corrientes 3, 4 y 1 son estados de equilibrio, tenemos (con ayuda de la ecuación de Antoine) que

| Estado  | 1      | 2     | 3      | 4      |
|---------|--------|-------|--------|--------|
| T / K   | 273.15 | ---   | 293.15 | 273.15 |
| P / bar | 4.258  | 8.426 | 8.426  | 4.258  |

Es interesante observar que los límites de operación de presión de un sistema refrigerante los impone directamente el requerimiento de frío (temperatura de la cámara de evaporación), la disponibilidad térmica del condensante y el concepto de  $\Delta T_{\min}$ .

Para amoníaco se dispone de las siguientes propiedades

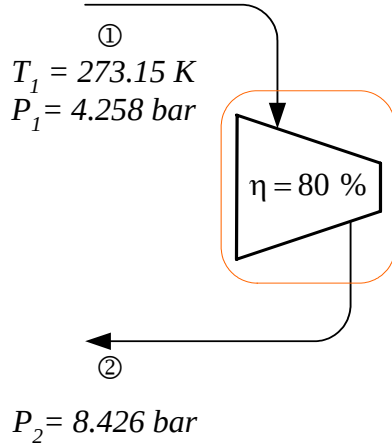
| $T_c$ / K | $P_c$ / bar | $\omega$ |
|-----------|-------------|----------|
| 405.60    | 112.77      | 0.250    |

Además

$$\frac{C_p}{R} = 3.578 + 3.020 \times 10^{-3} T - \frac{0.186 \times 10^5}{T^2}$$

El problema solicita determinar los requerimientos y el COP del sistema de refrigeración.

• **Trabajo de compresión**



Los balances del sistema compresor son

$$BE: \Delta \tilde{H} = \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \frac{1}{\eta} \frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}}$$

$$BS: \Delta \tilde{S} = \frac{\dot{S}_{gen}}{\dot{m}} = 0$$

Como es usual, resolvemos primero la máquina reversible y luego escalamos el consumo de energía del sistema operando en condición real. Para el equipo reversible tenemos

$$\Delta \tilde{S} = \tilde{S}_2^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} - \tilde{S}_1^R = 0 \Rightarrow \frac{T_2^{rev}}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\langle C_p \rangle_{mS}} \exp \left( \frac{\tilde{S}_1^R / R - \tilde{S}_2^R / R}{\langle C_p \rangle_{mS} / R} \right) \quad (7.3)$$

Como vimos previamente, esta ecuación puede iterarse por una técnica de sustitución sucesiva. Cabe indicar que no habrá problema con la aparición de un estado bifásico pues la compresión adiabática siempre sobrecalienta al fluido. Una vez resuelta 7.3, podemos obtener el cambio de entalpía y el trabajo reversible como

$$\frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}} = \tilde{H}_2^{R,rev} + \langle C_p \rangle_{mH} (T_2^{rev} - T_1) - \tilde{H}_1^R \quad (7.4)$$

Entonces, escalamos el consumo real de potencia con

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \frac{1}{\eta} \frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}} = \tilde{H}_2^{R,real} + \langle C_p \rangle_{mH} (T_2^{real} - T_1) - \tilde{H}_1^R \quad (7.5)$$

De donde la temperatura real de descarga será

$$T_2^{real} = T_1 + \frac{1}{\langle C_p \rangle_{mH}} \left( \frac{1}{\eta} \frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{m}} + \tilde{H}_1^R - \tilde{H}_2^{R,real} \right) \quad (7.6)$$

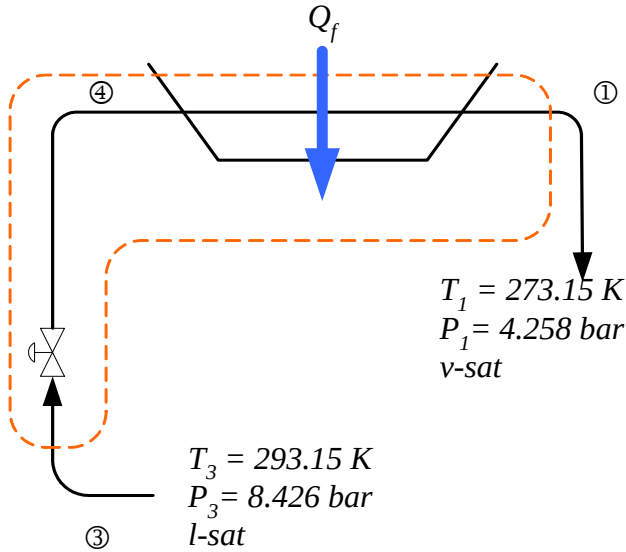
En 7.6 también podemos recurrir a un procedimiento de sustitución sucesiva.

Haciendo los cálculos pertinentes con residuales viriales, se obtiene

| $T_2^{rev} / K$ | $W^{rev} / m$ | $T_2 / K$ | $W / m$ |
|-----------------|---------------|-----------|---------|
|-----------------|---------------|-----------|---------|

|        | $cal\ mol^{-1}$ | $cal\ mol^{-1}$ |
|--------|-----------------|-----------------|
| 321.55 | 380.80          | 475.97          |

• **Circuito de evaporación**



$$BE: \frac{d\mathcal{E}}{dt} + \Delta \dot{m} (\tilde{H} + \hat{\mathcal{E}}_k + \hat{\mathcal{E}}_p) = \dot{Q} + \dot{W}$$

Así, el balance de energía reduce a

$$\Delta \tilde{H} = \tilde{H}_1 - \tilde{H}_3 = \dot{Q}_f / \dot{m}$$

Obviamente, la diferencia de entalpía indicada previamente puede determinarse con base en propiedades residuales, aunque teniendo cuidado con las fases presentes. Notamos que

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 - \tilde{H}_3 &= \tilde{H}_1^{Vsat} - \tilde{H}_3^{Lsat} \\ &= \tilde{H}_1^{Vsat} - \tilde{H}_3^{Vsat} + \tilde{H}_3^{Vsat} - \tilde{H}_3^{Lsat} \end{aligned}$$

De este modo, podemos determinar el calor de evaporación en base al siguiente procedimiento residual

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} = \Delta \tilde{H}_3^{vap} + \tilde{H}_1^R + \langle C_p \rangle_{mH} (T_1 - T_3) - \tilde{H}_3^R \quad (7.7)$$

Notamos que se conocen las condiciones de todas las corrientes, de modo que el problema se reduce a la evaluación de las propiedades residuales en las condiciones indicadas. El calor de vaporización puede obtenerse de la combinación Riedel-Watson.

De la ecuación de Antoine se deduce que la temperatura normal de ebullición de amoníaco es

$$T_n = 239.72\ K$$

entonces, de acuerdo a la ecuación de Riedel

$$\frac{\Delta \tilde{H}_n^{vap}}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r,n}} = 11.96 \Rightarrow \Delta \tilde{H}_n^{vap} = 5696\ cal \times mol^{-1}$$

escalamos a la presión de la corriente 1 por medio de Watson

$$\Delta \tilde{H}_3^{vap} = \Delta \tilde{H}_n^{vap} \left( \frac{1 - T_{r,3}}{1 - T_{r,n}} \right)^{0.38} = 4914.31\ cal \times mol^{-1}$$

Además, de los cálculos residuales, se tiene

$$\tilde{H}_1^R + \langle C_p \rangle_{mH} (T_1 - T_3) - \tilde{H}_3^R = -104.9\ cal \times mol^{-1}$$

Finalmente

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} = 4809.4 \text{ cal} \times \text{mol}^{-1}$$

- **Calor de condensación**

El circuito de refrigeración es un proceso cerrado, por tanto

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow \frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} + \frac{\dot{Q}_c}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = 0 \quad (7.8)$$

entonces

$$\frac{\dot{Q}_c}{\dot{m}} = - \left( \frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}}{\dot{m}} \right) = -5285.4 \text{ cal} \times \text{mol}^{-1}$$

- **Coeficiente de desempeño (COP)**

El COP está definido por la relación

$$COP = \left| \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}} \right| = \left| \frac{\dot{Q}_f / \dot{m}}{\dot{W} / \dot{m}} \right| = 10.11$$

el valor límite corresponde al COP de un sistema Carnot

$$COP_{Carnot} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Donde  $T_F$  es la temperatura de la fuente fría (cámara de refrigeración o evaporación) y  $T_C$  la temperatura del medio condensante. Haciendo la evaluación correspondiente con los datos dados en el problema, se deduce

$$COP_{Carnot} = \frac{(5 + 273.15)}{(5 + 273.15) - (15 + 273.15)} = 27.82$$

Mayor, como era de esperar.

Ahora que conocemos la rutina de solución de un refrigerador, es interesante determinar qué variables afectan el desempeño.



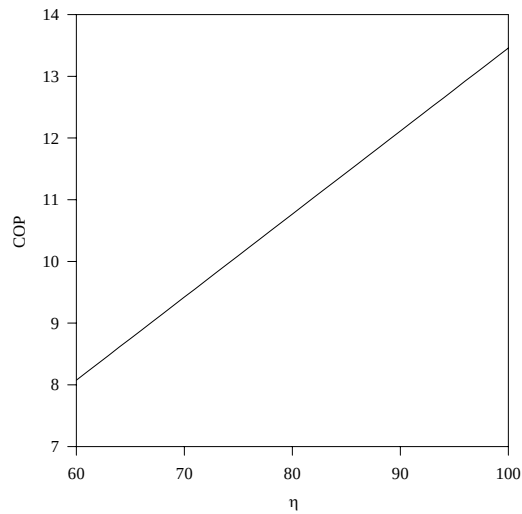


Figura 7.4. Coeficiente de desempeño (COP) en función de la eficiencia de compresión.

- Eficiencia del proceso de compresión

El costo de un compresor es una función directa de la tecnología. Sin embargo, una menor eficiencia se traduce en más irreversibilidades en un proceso cíclico. La Figura 7.4 muestra la caída del COP en función de la eficiencia de la máquina compresora. Desde un punto de vista práctico, y como se sigue de la definición del COP, menores eficiencias de compresión implican menor capacidad de refrigeración en base al mismo trabajo invertido.

¿Puede explicar por qué razón el COP cae linealmente con la eficiencia?

También es importante observar que, usando un compresor de máxima eficiencia, no es posible alcanzar el COP de un sistema Carnot. Explique por qué.

- Disponibilidad de medios condensantes

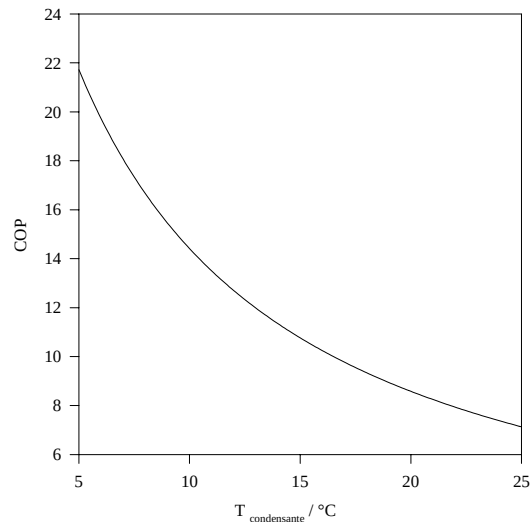


Figura 7.5. Coeficiente de desempeño (COP) en función de la eficiencia de compresión.

En el diseño del sistema de refrigeración, vimos que las condiciones de operación están fijadas por el requerimiento de frío y el medio condensante disponible ( $15^\circ\text{C}$  en nuestro case base). La Figura 7.5 muestra que el COP cae drásticamente en función de la temperatura del condensador (se supone la misma temperatura de la cámara fría y una eficiencia del 80% para el sistema de compresión). En efecto, es mucho más eficiente refrigerar en el polo que en el Ecuador.

- **Problema propuesto** : el refrigerador doméstico de su casa opera con Freón-12. Realice un análisis de los requerimientos (COP y trabajo de compresión) y sugiera alternativas que permitan lograr ahorros de refrigeración.

TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
PROBLEMAS GENERALES RESUELTOS Y PROPUESTOS

Vimos en el problema 7 que el desempeño global (COP) de un proceso de refrigeración se ve limitada por la temperatura disponible del medio condensante. En este problema vemos cómo se puede resolver esta limitante para un ciclo de refrigeración de alto requerimiento (entendido como un proceso donde el medio a refrigerar alcanza una temperatura inusualmente baja). Este problema está basado en la forma en cómo se resolvió un apoyo refrigerante óptimo para una planta criogénica de Nitrógeno en la planta de Methanex en Magallanes.

**Problema 8.** Una planta de refrigeración utiliza un circuito doble de refrigeración de modo de mantener un medio criogénico a una temperatura de 230 K ( $-43.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), como se muestra en la Figura 8.1. El ciclo de baja temperatura opera con propileno y es asistido por un ciclo de amoníaco que utiliza el ambiente como medio condensante ( $T_{\text{amb}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Puede suponerse que la eficiencia de los compresores es del orden del 100 % y que el criterio de diseño de los intercambiadores de calor (evaporadores y condensadores) admite una temperatura de enfrentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (esto es, la mínima diferencia entre las temperaturas de las corrientes que circulan por los respectivos intercambiadores). Se necesita optimizar el trabajo de compresión requerido por la configuración en las unidades J-1 y J-2, entendido como el costo operativo más relevante del proceso.

- Plantee la función objetivo válida para resolver el problema..
- Calcule el trabajo total requerido para  $T_3 = 290\text{ K}$ .
- En función a los resultados anteriores, indique porqué la configuración es una alternativa adecuada, y superior a hacer la compresión utilizando sólo un ciclo de propileno.

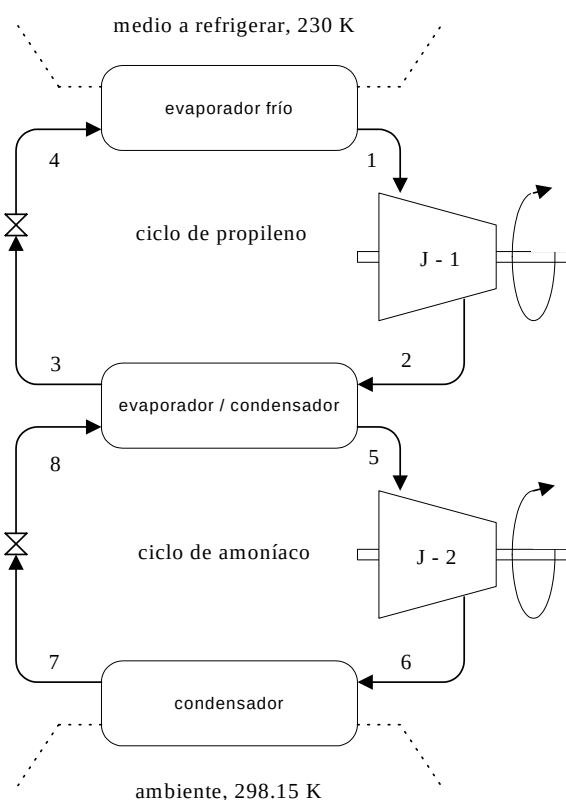


Figura 8.1. Ciclo compuesto de refrigeración

Para efectos de simplificar el cálculo puede suponerse que la fase gaseosa se comporta idealmente. Ya hemos visto que el gas ideal es un excelente estimador cualitativo y semicuantitativo de un proceso con gases. Se pueden despreciar las pérdidas de carga en los intercambiadores de calor.

*Propiedades físicas de los refrigerantes*

| Refrigerante | A       | B       | C      | $\Delta H_n^v$<br>cal mol <sup>-1</sup> | $C_p^v / R$ |
|--------------|---------|---------|--------|-----------------------------------------|-------------|
| amoníaco     | 16.9481 | 2132.50 | -32.98 | 5580                                    | 3.582       |
| propileno    | 15.7027 | 1807.53 | -26.15 | 4400                                    | 1.671       |

$$\ln P^0 / \text{mmHg} = A - \frac{B}{T / K + C}$$

**Solución :** del esquema del proceso y recordando los detalles de un circuito de refrigeración, podemos establecer que las corrientes 1 y 5 son vapores saturados. Estos vapores se comprimen adiabáticamente, de modo que el proceso de compresión elevará su temperatura hasta el grado de sobrecalentamiento. De esta forma, el circuito de los compresores *J-1* y *J-2* opera con fase gaseosa que puede ser aproximada por un gas ideal. Se sigue del balance de energía que el trabajo de cada máquina adiabática es

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}} = \Delta \tilde{H}_{gi} = \langle C_p \rangle_{mH} (T_d - T_s) \quad (8.1)$$

Por otro lado, toda máquina real puede ser escalada desde la máquina reversible utilizando el concepto de eficiencia

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}} = \frac{1}{\eta} \frac{\dot{W}^{rev}}{\dot{n}} \Rightarrow \Delta \tilde{H} = \frac{1}{\eta} \Delta \tilde{H}^{rev}_{gi} \Rightarrow \langle C_p \rangle_{mH} (T_d - T_s) = \frac{1}{\eta} \langle C_p \rangle_{mH} (T_d^{rev} - T_s) \quad (8.2)$$

Del balance de entropía también tenemos que la temperatura de descarga reversible de una máquina adiabática es

$$\frac{T_d^{rev}}{T_s} = \left( \frac{P_d}{P_s} \right)^{R / \langle C_p \rangle_{mS}} \quad (8.3)$$

Supongamos para todo efecto práctico que la capacidad calórica de los gases involucrados es constante, independiente de la temperatura e igual a  $C_p$ . En tal caso, si combinamos las ecs. 8.1, 8.2 y 8.3 tenemos

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}} = \frac{1}{\eta} C_p T_s \left( \left( \frac{P_d}{P_s} \right)^{R / C_p} - 1 \right) \quad (8.4)$$

y, adicionalmente, se deduce que la temperatura de descarga real de cada máquina será

$$T_d = T_s + \frac{T_s}{\eta} \left( \left( \frac{P_d}{P_s} \right)^{R/C_p} - 1 \right) \quad (8.5)$$

Entonces, es claro que el trabajo total requerido por la configuración de máquinas, en la notación del esquema es

$$\dot{W}_T = \dot{W}_{J-1} + \dot{W}_{J-2} = \frac{\dot{n}_P}{\eta_{J-1}} C_p T_1 \left( \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_{p,P}} - 1 \right) + \frac{\dot{n}_A}{\eta_{J-2}} C_p T_5 \left( \left( \frac{P_6}{P_5} \right)^{R/C_{p,A}} - 1 \right) \quad (8.6)$$

donde los subíndices  $P$ ,  $A$  refieren propileno y amoníaco, respectivamente. Además podemos adimensionalizar la ecuación 8.6 al flujo de propileno

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{n}_P} = \frac{1}{\eta_{J-1}} C_{p,P} T_1 \left( \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_{p,P}} - 1 \right) + \frac{\dot{n}_A / \dot{n}_P}{\eta_{J-2}} C_{p,A} T_5 \left( \left( \frac{P_6}{P_5} \right)^{R/C_{p,A}} - 1 \right) \quad (8.7)$$

Determinemos ahora la relación de flujos de amoníaco y propileno. Para ello vamos a considerar un balance de energía en el sistema evaporador-condensador, que conecta ambos ciclos. Como se trata de un intercambiador de calor, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta \dot{H} &= 0 \Rightarrow \dot{n}_3 \tilde{H}_3 + \dot{n}_5 \tilde{H}_5 - \dot{n}_2 \tilde{H}_2 - \dot{n}_8 \tilde{H}_8 = 0 \\ \dot{n}_3 &= \dot{n}_2 = \dot{n}_P \\ \dot{n}_8 &= \dot{n}_5 = \dot{n}_A \end{aligned}$$

Entonces

$$\dot{n}_A / \dot{n}_P = \frac{\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3}{\tilde{H}_5 - \tilde{H}_8} \quad (8.8)$$

Es útil en este momento plantear los perfiles de intercambio en el evaporador-condensador. Notemos que la corriente del ciclo de propileno es una corriente caliente a enfriar (*cae*), en tanto que la corriente del ciclo de amoníaco es una corriente bifásica a evaporar en calidad de vapor saturado seco (*fac*). Siguiendo el concepto de  $\Delta T_{\min}$  tenemos que

$$T_8 = T_5 = T_3 - 5 \quad (8.9)$$

Además, como se deduce de 8.5

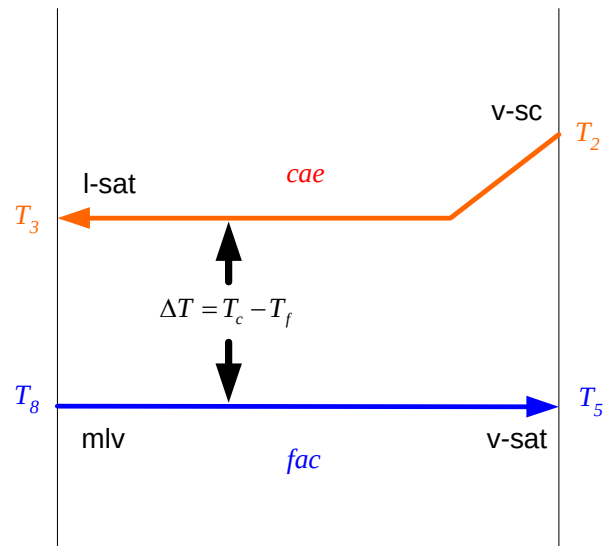


Figura 8.2. Perfil de temperaturas en el evaporador / condensador

$$T_2 = T_1 + \frac{T_1}{\eta_{J-1}} \left( \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_{p,P}} - 1 \right) \quad (8.10)$$

Del diagrama 8.1 también se deduce que  $\tilde{H}_8 = \tilde{H}_7$ , donde el punto 7 tiene estado de líquido saturado. De esta forma, las propiedades de la ec. 8.8 quedan

$$\tilde{H}_5 - \tilde{H}_8 = \tilde{H}_5 - \tilde{H}_7 = \tilde{H}_5^{vsat} - \tilde{H}_7^{lsat} = \tilde{H}_5^{vsat} - \tilde{H}_7^{vsat} + \tilde{H}_7^{vsat} - \tilde{H}_7^{lsat} = C_{p,A} (T_5 - T_7) + \Delta \tilde{H}_7^{vap,A} \quad (8.11)$$

$$\tilde{H}_2 - \tilde{H}_3 = \tilde{H}_2^{vsc} - \tilde{H}_3^{lsat} = \tilde{H}_2^{vsc} - \tilde{H}_3^{vsat} + \tilde{H}_3^{vsat} - \tilde{H}_3^{lsat} = C_{p,P} (T_2 - T_3) + \Delta \tilde{H}_3^{vap,P}$$

Entonces

$$\dot{n}_A / \dot{n}_P = \frac{C_{p,P} \left( T_1 + \frac{T_1}{\eta_{J-1}} \left( \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_{p,P}} - 1 \right) - T_3 \right) + \Delta \tilde{H}_3^{vap,P}}{C_{p,A} (T_5 - T_7) + \Delta \tilde{H}_7^{vap,A}} \quad (8.12)$$

Finalmente, el modelo de la potencia de compresión para máquinas de eficiencia unitaria queda

$$\frac{\dot{W}_T}{\dot{n}_P} = C_{p,P} T_1 \left( \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_{p,P}} - 1 \right) + \dot{n}_A / \dot{n}_P C_{p,A} T_5 \left( \left( \frac{P_6}{P_5} \right)^{R/C_{p,A}} - 1 \right)$$

$$\dot{n}_A / \dot{n}_P = \frac{C_{p,P} \left( T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_{p,P}} - T_3 \right) + \Delta \tilde{H}_3^{vap,P}}{C_{p,A} (T_5 - T_7) + \Delta \tilde{H}_7^{vap,A}} \quad (8.13)$$

Nuevamente, con referencia a la Figura 8.1, tenemos

$$P_4 = P_1 = P_{propileno}^{sat} (T_1) \quad T_1 = T_4 = (230 - 5) K = 225 K$$

$$P_3 = P_2 = P_{propileno}^{sat} (T_3) \quad T_8 = T_5 = T_3 - 5$$

$$P_8 = P_5 = P_{amoniac}^{sat} (T_8) \quad T_7 = (298.15 + 5) K = 303.15 K$$

$$P_7 = P_6 = P_{amoniac}^{sat} (T_7) \quad (8.14)$$

Entonces, dada  $T_3$  tenemos todas las temperaturas y presiones clave del ciclo, y la posibilidad de evaluar directamente la potencia y la razón de flujos en la ecuación 8.13. En efecto, tenemos un modelo de toda la planta de refrigeración, y su variable de optimización depende específicamente de  $T_3$ .

Para un caso base en el que se considera que  $T_3$  vale 290 K, los resultados se resumen en el siguiente

cuadro :

Cuadro resumen de resultados

| Refrigerante | A       | B       | C      | $\Delta H^v_n$ | $Cp^v / R$ |
|--------------|---------|---------|--------|----------------|------------|
| amoníaco     | 16.9481 | 2132.5  | -32.98 | 5580           | 3.582      |
| propileno    | 15.7027 | 1807.53 | -26.15 | 4400           | 1.671      |

|               |          |              |   |
|---------------|----------|--------------|---|
| T cámara fría | 230.00 K | $\eta_{J-1}$ | 1 |
| T cond        | 298.15 K | $\eta_{J-2}$ | 1 |
| $T_3$         | 290.00 K |              |   |

| Corrientes | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T / K      | 225.00 | 859.38 | 290.00 | 225.00 | 285.00 | 334.02 | 303.15 | 285.00 |
| P / bar    | 0.98   | 9.20   | 9.20   | 0.98   | 6.38   | 11.26  | 11.26  | 6.38   |

|            |                 |                              |              |
|------------|-----------------|------------------------------|--------------|
| $rc_{J-1}$ | 9.39            | $\Delta H^v_3, \text{ prop}$ | 4400 cal/mol |
| $rc_{J-2}$ | 1.77            | $\Delta H^v_7, \text{ amon}$ | 5580 cal/mol |
| na/np      | 0.97            |                              |              |
| Wt/np      | 2444.82 cal/mol |                              |              |

Repitiendo el mismo procedimiento varias veces, es posible obtener la funcionalidad del trabajo total del los compresores en función de la temperatura del punto 3. El resultado se muestra directamente en la Figura 8.3, de donde se desprende claramente que la potencia del sistema de compresión puede ser minimizada. En efecto, el mínimo aparece cuando  $T_3$  es, aproximadamente, de 250 K. Las condiciones de operación para un ciclo que opera en condiciones óptimas se resumen en el siguiente recuadro.

Nótese que el compresor de amoníaco opera a una alta razón de compresión ( $rc_{J-2} = 9.08$ ). De este modo, es posible mejorar aún más el proceso si consideramos una disposición de compresores con refrigeración intermedia, ya que la temperatura de la corriente 6 en el óptimo así lo permite.

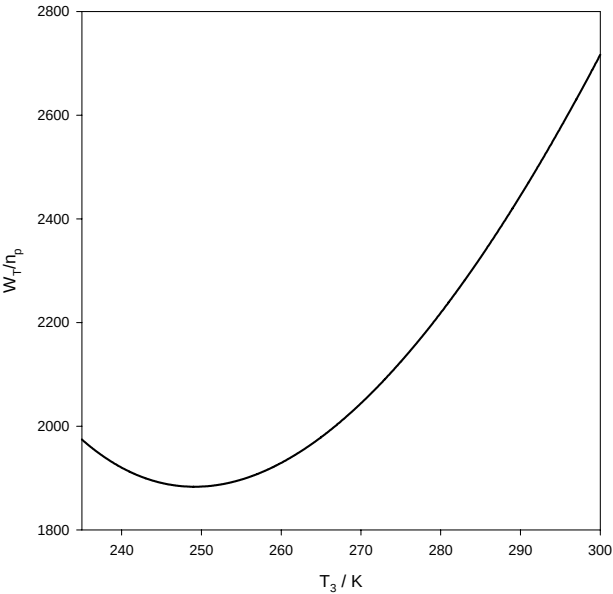


Figura 8.3. Perfil de temperaturas en el evaporador / condensador

Cuadro resumen de resultados óptimos

| Refrigerante | A       | B       | C      | $\Delta H^v_n$ | $Cp^v / R$ |
|--------------|---------|---------|--------|----------------|------------|
| amoníaco     | 16.9481 | 2132.5  | -32.98 | 5580           | 3.582      |
| propileno    | 15.7027 | 1807.53 | -26.15 | 4400           | 1.671      |

|               |          |              |   |
|---------------|----------|--------------|---|
| T cámara fría | 230.00 K | $\eta_{J-1}$ | 1 |
| T cond        | 298.15 K | $\eta_{J-2}$ | 1 |
| $T_3$         | 249.14 K |              |   |

| Corrientes | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T / K      | 225.00 | 405.45 | 249.14 | 225.00 | 244.14 | 451.93 | 303.15 | 244.14 |
| P / bar    | 0.98   | 2.62   | 2.62   | 0.98   | 1.24   | 11.26  | 11.26  | 1.24   |

|            |      |                             |              |
|------------|------|-----------------------------|--------------|
| $rc_{J-1}$ | 2.68 | $\Delta H^v_3, \text{prop}$ | 4400 cal/mol |
| $rc_{J-2}$ | 9.08 | $\Delta H^v_7, \text{amon}$ | 5580 cal/mol |

na/np 0.87

Wt/np 1883.23 cal/mol

### Problemas sugeridos

- Explique porqué la configuración de refrigeración doble (también denominada configuración de refrigeración en cascada) es mejor que utilizar un ciclo simple de propileno.
- Reconsidere el problema de la razón de compresión en el compresor de amoníaco. Un refrigerante barato es el agua, disponible en el ambiente a 15°C. Además, no es deseable que en la descarga de un compresor la temperatura supere excesivamente los 400 K, por razones vistas en clase.
- Suponga que las máquinas de compresión operan con 75% de eficiencia y el mismo esquema mostrado en la Figura 8.1. Determine cómo cambia el óptimo (respuesta :  $T_3 = 248.33$  K).

TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS I. 2004/I.  
TURBOEXPANSORES Y LICUEFACCION CRIOGENICA

**Problema 9. Turboexpansión**

Hemos establecido que, usualmente, las turbomáquinas usadas para propósitos de acondicionar la presión de una corriente, o para la obtención de trabajo, deben operar con una fase simple. Pese a lo anterior, existen excepciones en máquinas de expansión cuando su diseño así lo permite. A modo de ejemplo, en diseños actuales, las turbinas de vapor pueden operar con pequeñas fracciones de líquido en la descarga que no deben superar el 5% ( $\psi^L \leq 0.05$ ). De igual forma, en el mercado tecnológico se dispone de la tecnología de la turboexpansión, que corresponde a un subconjunto selecto de máquinas que puede operar con estados bifásicos a gran eficiencia, pero con el resultado de un elevado costo de inversión<sup>1</sup>.

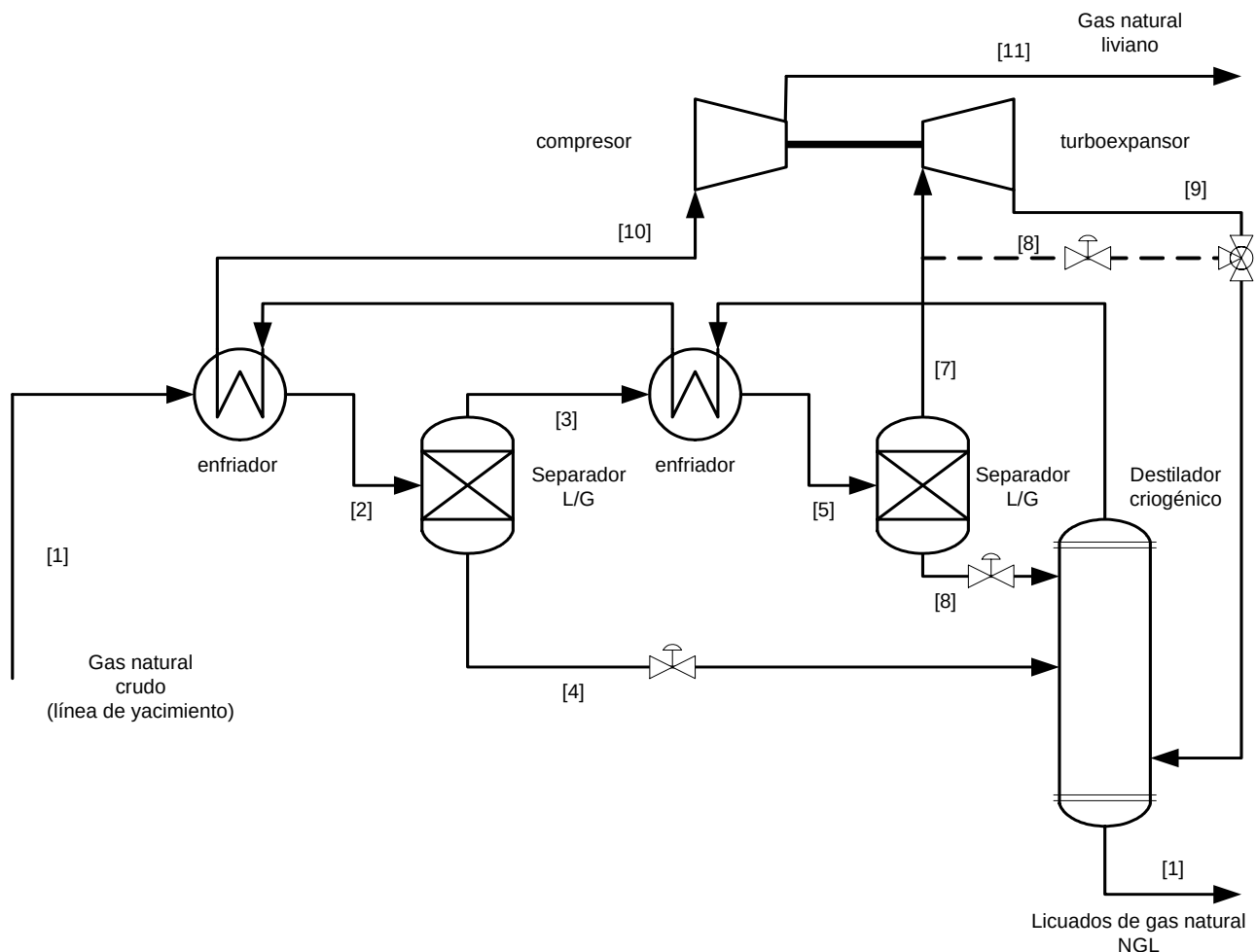


Figura 9.1 Línea de producción típica de gas natural (Planta Neuquén, Argentina)

<sup>1</sup> ver, por ejemplo, [www.man.de](http://www.man.de), la página de uno de los principales fabricantes de turbomáquinas



Como se puede ver en la Figura 9.11, en la producción de subproductos de gas natural, los turboexpansores se utilizan en la recuperación de fracciones líquidas pesadas de Gas Natural (NGL). En la corriente [1] se inyecta gas natural proveniente del yacimiento y se somete a varias etapas de enfriamiento. Al enfriar el crudo (por ejemplo en las corrientes [2] y [5]) se produce una mezcla bifásica con un líquido saturado rico en hidrocarburos pesados ( $nC_{4+}$ ) y un gas saturado rico en hidrocarburos livianos ( $nC_2$ ). Las mezclas bifásicas son separadas en tambores flash (separadores L/G) aprovechando directamente la diferencia de densidad de las fases. La corriente de gas natural enriquecida en livianos en [7], tiene aún una presión del orden de magnitud de la del yacimiento, está en su punto de rocío, y se expande adiabáticamente en el sistema turboexpansor. Comúnmente, la corriente [8] se utiliza durante las partidas de la planta, caso en el que la expansión se realiza directamente en un válvula.

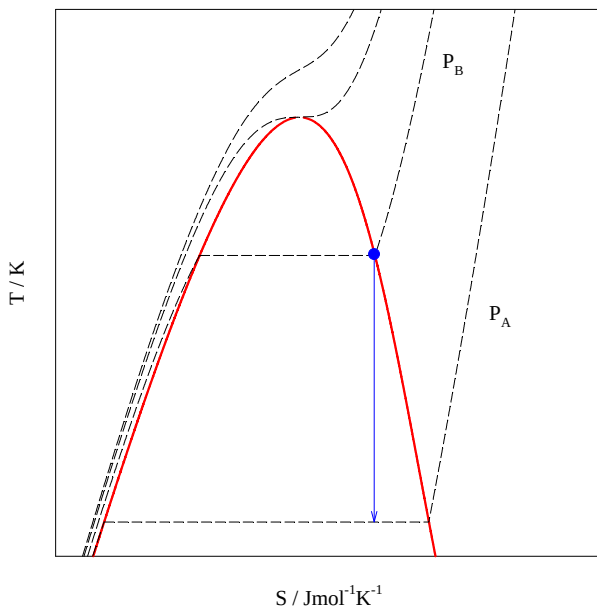


Figura 9.2. Diagrama T-S

El efecto de la turboexpansión se observa en la Figura 9.2. En la succión se inyecta un gas saturado, que aumenta su fracción licuada y reduce la temperatura debido a la expansión isoentrópica, de modo que la descarga del sistema corresponde a un estado bifásico. La mezcla bifásica en cuestión tiene una fase líquida rica en hidrocarburos pesados, y una fase gaseosa agotada y rica en gases livianos. Adicionalmente, como efecto de la turboexpansión se produce trabajo. Los líquidos recuperados en las corrientes [4] y [8], más la mezcla bifásica descargada en el expansor [9] (generalmente de temperatura muy baja), se tratan en una columna de destilación criogénica. La baja temperatura requerida para la separación la provee la turboexpansión. Finalmente, el producto de tope del destilador criogénico se recomprime y se envía a uso industrial (plantas de termogeneración) o doméstico.

Debido a su composición mayoritaria en hidrocarburos pesados, las corrientes NGL tienen poderes combustibles más altos que el gas natural, y por tanto, mayor valor agregado. Es interesante observar que toda la energía requerida para movilizar la planta de separación la provee directamente el pozo de gas natural.

Un turboexpansor, similar a la turbina pero de diseño más sofisticado, consiste en juegos alternados de boquillas y rodets rotatorios, a través de las que un fluido o el flujo de gas experimenta caída adiabática de presión, aproximadamente isoentrópica, generando una descarga bifásica. El uso de turboexpansores es una inversión importante de capital, pero puede ofrecer economías significativas de energía. Muchas veces, el objetivo del turboexpansor es más bien el ahorro de energía, y el trabajo mecánico producido es considerado un subproducto.

El turboexpansor también puede ser utilizado para reemplazar la expansión valvular usada en sistemas de refrigeración convencional. A diferencia de la expansión en válvulas, el turboexpansor permite producir trabajo. Además, la expansión isoentrópica que los caracteriza permite obtener o bien temperaturas más bajas, o bien descargas con mayor proporción de fases condensadas.

En el problema 7 resolvimos el caso de un sistema de refrigeración convencional. Una alternativa para elevar la eficiencia del mismo sistema es reemplazar la expansión valvular por un sistema turboexpansor. En este caso, el circuito cíclico de refrigeración queda como se muestra en la Figura 3.

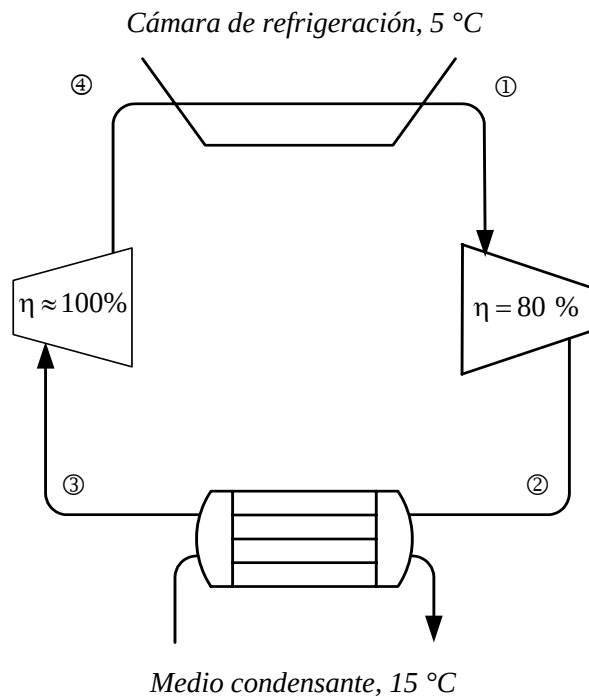


Figura 9.3. Proceso de refrigeración con turboexpansión

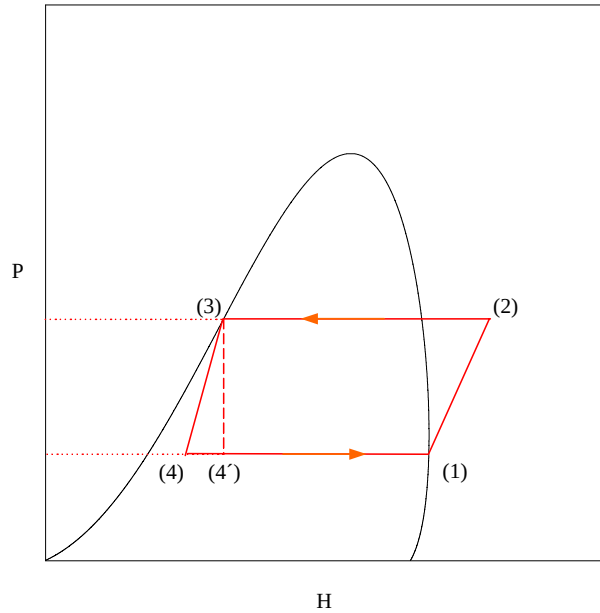
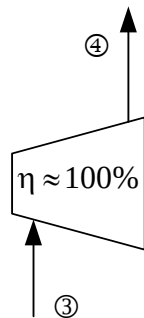


Figura 9.4. Comparación entre diagramas P-H para una refrigeración convencional y una turboexpansión

Comparado con un circuito convencional de refrigeración, el ciclo asistido por turboexpansión produce trabajo ( $W_{\text{exp}}/m = H_4 - H_3$ ). Adicionalmente, como se observa en la Figura 4, el turbocompresor aumenta la fracción de líquido en la descarga, originando una mayor capacidad de transferencia de calor con la misma inversión de trabajo compresor. En el problema 7 ya habíamos determinado las condiciones de operación del ciclo de refrigeración como se resumen en la siguiente Tabla

| Estado  | 1      | 2     | 3      | 4      |
|---------|--------|-------|--------|--------|
| T / K   | 273.15 | ---   | 293.15 | 273.15 |
| P / bar | 4.258  | 8.426 | 8.426  | 4.258  |



consideremos específicamente el balance de entropía al turbocompresor. Se sigue que

$$\Delta \tilde{S} = 0 = \tilde{S}_4^{mlv} - \tilde{S}_3^{lsat}$$

si consideramos residuales viriales, sabemos que sólo la fase gas es tratable en el esquema. Sin embargo, el balance de entropía puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{S} &= \tilde{S}_4^{mlv} - \tilde{S}_3^{lsat} \\
&= \psi_4^L \tilde{S}_4^{lsat} + (1 - \psi_4^L) \tilde{S}_4^{vsat} - \tilde{S}_3^{vsat} + \tilde{S}_3^{vsat} - \tilde{S}_3^{lsat} \\
&= -\psi_4^L \Delta \tilde{S}_4^v + \Delta \tilde{S}_3^v + \tilde{S}_4^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_4}{T_3} - R \ln \frac{P_4}{P_3} - \tilde{S}_3^R \equiv 0
\end{aligned} \tag{9.1}$$

De modo que

$$\psi_4^L = \frac{\Delta \tilde{S}_3^v + \tilde{S}_4^R + \langle C_p \rangle_{mS} \ln \frac{T_4}{T_3} - R \ln \frac{P_4}{P_3} - \tilde{S}_3^R}{\Delta \tilde{S}_4^v} \tag{9.2}$$

De manera análoga, para el trabajo podemos escribir

$$\frac{\dot{W}_{exp}}{\dot{m}} = -\psi_4^L \Delta \tilde{H}_4^v + \Delta \tilde{H}_3^v + \tilde{H}_4^R + \langle C_p \rangle_{mH} (T_4 - T_3) - \tilde{H}_3^R \equiv 0 \tag{9.3}$$

Como es usual, podemos utilizar la rutina Riedel-Watson para escalar la entalpía y entropía de vaporización a las condiciones operativas del proceso. Evaluando :

$$\frac{\dot{W}_{exp}}{\dot{m}} = -15.02 \frac{cal}{mol} \quad ; \quad \psi_4^L = 0.9225 \tag{9.4}$$

en tanto que un ciclo convencional (basado en válvula) hubiésemos obtenido

$$\frac{\dot{W}_{exp}}{\dot{m}} = 0.00 \frac{cal}{mol} \quad ; \quad \psi_4^L = 0.9196 \tag{9.5}$$

Como podemos ver, la ganancia en fracción de líquido es levemente mayor para el caso del turboexpansor. También podemos observar que la ganancia en trabajo es marginal. Para el evaporador tenemos el siguiente balance de energía

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} = \tilde{H}_1 - \tilde{H}_4 = \tilde{H}_1^{mlv} - \tilde{H}_4^{vsat} \tag{9.6}$$

ambas corrientes se encuentran a la misma temperatura y presión, y sólo se modifica el estado bifásico. Luego

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{m}} = \tilde{H}_1^{mlv} - \tilde{H}_4^{vsat} = \psi_4^L \Delta \tilde{H}_4^{vap} = 4824.4 \frac{cal}{mol} \tag{9.7}$$

Tenemos entonces la siguiente Tabla comparativa

| Requerimiento                                       | convencional | con turboexpansión |
|-----------------------------------------------------|--------------|--------------------|
| $\dot{W}_{comp} / \dot{m}$ (cal mol <sup>-1</sup> ) | 475.9        | 475.9              |
| $\dot{Q}_f / \dot{m}$ (cal mol <sup>-1</sup> )      | 4809.4       | 4824.4             |
| $\dot{W}_{exp} / \dot{m}$ (cal mol <sup>-1</sup> )  | 0            | -15.02             |
| COP                                                 | 10.11        | 10.47              |

La ganancia en COP parece ser marginal con un refrigerador basado en turboexpansión (3.6 %). Sin embargo, desde un punto de vista comercial, cualquier punto de ganancia implica ahorros importantes. El alza del COP establece que con el mismo trabajo es posible generar un 3.6 % más de potencia de frío.

**Problema 10. Licuefacción de gases**

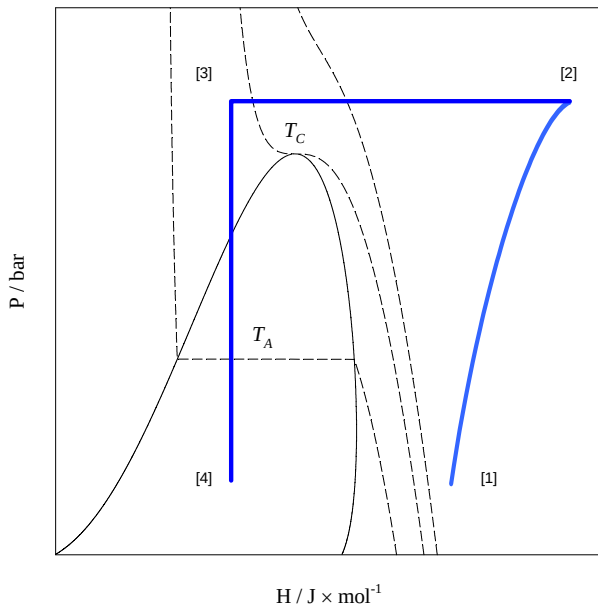


Figura 10.1. Diagrama P-H y trayectoria de licuefacción

Un conjunto importante de gases no son condensables con refrigerantes que puedan encontrarse en condiciones ambientales. Este es el caso del aire, de algunos hidrocarburos livianos como el metano, etano y propano, también del dióxido de carbono y otros gases importantes en soldadura, como el acetileno. En esta sección revisamos el tratamiento y condensado de estos gases en procesos de licuefacción. En la Figura 10.1 podemos observar un diagrama P-H genérico. Un gas no condensable se encuentra en la naturaleza a baja presión y sobre su temperatura crítica, como se aprecia en el punto [1]. Podemos considerar un proceso de compresión hasta el punto [2] y luego una reducción de entalpía a presión constante (proceso de enfriamiento) hasta el punto [3]. Entonces, desde el punto [3], podemos realizar una expansión isoentálpica hasta el punto de baja presión y baja temperatura en [4]. Un análisis detallado revela que el punto [4] es un estado bifásico.

Así, la trayectoria [1]-[2]-[3]-[4] -también denominada trayectoria de licuefacción.- permite condensar un fluido volátil. En términos de máquinas y equipos, el circuito básico que logra la trayectoria indicada en la Figura 10.1 se observa en la Figura 10.2.

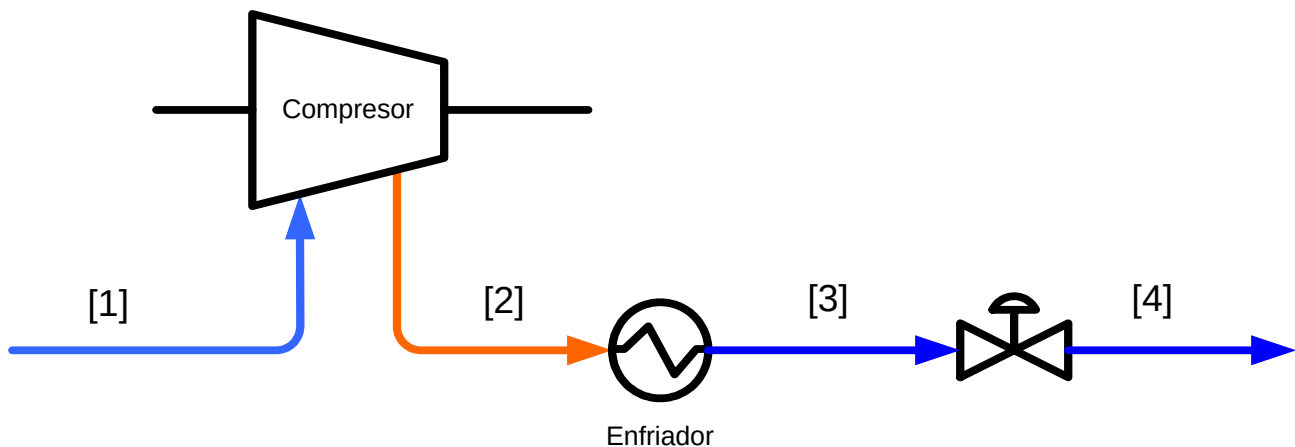


Figura 10.2. Esquema básico de licuefacción

Obviamente, desde un punto de vista industrial, debemos considerar algunas alternativas más razonables de conectividad de equipos. Por ejemplo, la descarga en la corriente [4] tiene una mezcla líquido-vapor, de la que sólo nos sirve el líquido. Una posibilidad inteligente es considerar algunos reciclos, de modo de no perder fluido y lograr licuefacción total de la corriente.

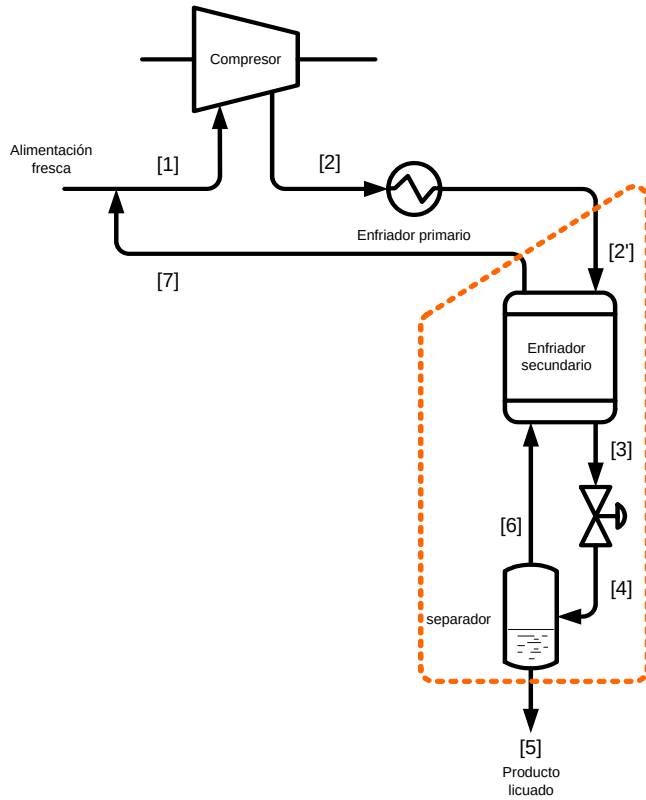


Figura 10.3. Proceso de licuefacción Linde

En la Figura 10.3 se aprecia un licuefactor industrial según el “Proceso de Linde”. En este caso, la descarga de la válvula en la corriente [4] se separa por gravedad de las fases en un separador flash. El vapor frío en la corriente [6] se utiliza para subenfriar la entrada a la válvula, y luego se recicla completamente a la alimentación del proceso en la corriente [7]. El enfriador primario opera con refrigerantes ambientales, como agua de enfriamiento.

Como podemos ver, en base al reciclo de vapor frío, la unidad en la Figura 10.3 logra licuefacción completa de la corriente alimentada. Consideremos los balances pertinentes a la envolvente en rojo indicada en el sistema

$$BM : \dot{m}_{2'} = \dot{m}_7 + \dot{m}_5 \quad (10.1)$$

reconociendo que [5] es líquido, la razón  $\dot{m}_5 / \dot{m}_{2'}$  representa el logro en fracción licuada  $\psi^L$  del proceso. Con referencia a la misma envolvente, observamos que no hay evolución ni de calor o trabajo del subsistema seleccionado. Como se trata de un proceso estacionario, el balance de energía se reduce a

$$BE : \dot{m}_5 \tilde{H}_5 + \dot{m}_7 \tilde{H}_7 = \dot{m}_{2'} \tilde{H}_{2'} \quad (10.2)$$

o bien,

$$\psi^L \tilde{H}_5 + (1 - \psi^L) \tilde{H}_7 = \tilde{H}_{2'}$$

de modo que

$$\psi^L = \frac{\tilde{H}_{2'} - \tilde{H}_7}{\tilde{H}_5 - \tilde{H}_7} \quad (10.3)$$

En el enfriador secundario se impone la condición

$$T_7 = T_{2'} - 5K \quad (10.4)$$

de modo de asegurar que el enfriamiento prevalecer sea posible.

Consideremos ahora el siguiente ejemplo (se adjunta diagrama P-H en la próxima hoja)

Una corriente de gas natural, constituida fundamentalmente por metano, se licúa en un proceso Linde sencillo, como el mostrado en la Figura 10.3. La compresión se realiza hasta una presión de 60 bar (6 MPa) y el enfriador primario ajusta térmicamente la corriente a 300 K. El separador opera a una presión de 1 bar (0.1 MPa). Determine la fracción de gas licuada y la temperatura de la corriente de alta presión que entra a la válvula.

En base a la información reportada, podemos establecer la temperatura de operación del separador, que corresponde a una condición de equilibrio de fases a 1 bar (0.1 Mpa) en, aproximadamente, 111.63 K. Adicionalmente, considerando la restricción indicada en 10.4, tenemos

$$T_7 = 300K - 5K = 295K$$

Entonces tenemos el siguiente cuadro (interpolando propiedades en la Tabla)

| Corriente              | 2'  | 5      | 6      | 7      |
|------------------------|-----|--------|--------|--------|
| T / K                  | 300 | 111.63 | 111.63 | 295.00 |
| P / MPa                | 6   | 0.10   | 0.1    | 0.10   |
| H /kJ kg <sup>-1</sup> | 922 | 70.70  | 581.49 | 970    |
| Estado                 | vsc | lsat   | vsat   | vsc    |

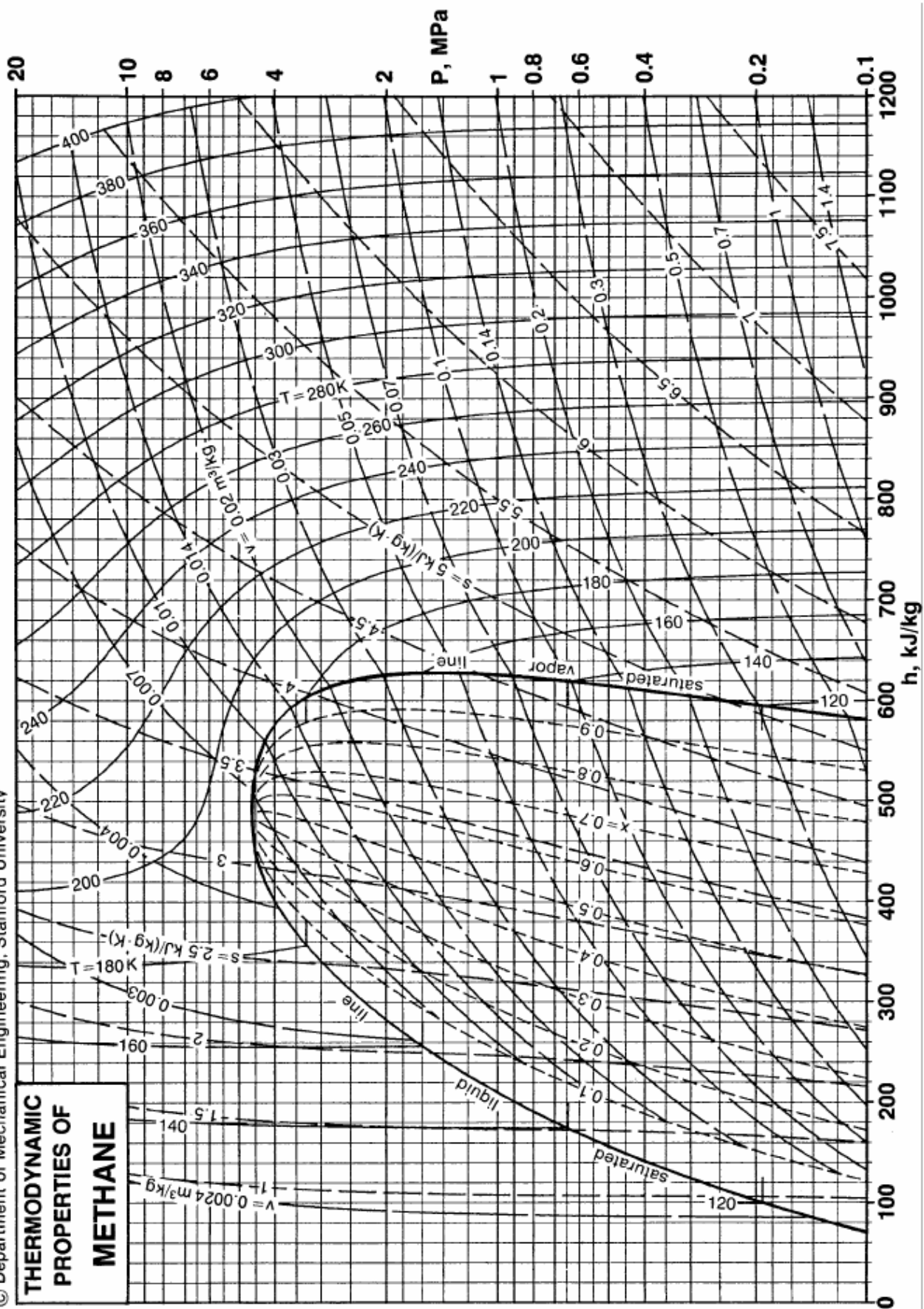
$$\psi^L = \frac{\tilde{H}_{2'} - \tilde{H}_7}{\tilde{H}_5 - \tilde{H}_7} = \frac{922 - 970}{70.70 - 970} = 0.0533$$

Adicionalmente, considerando la válvula, tenemos

$$\tilde{H}_3 = \tilde{H}_4 = \psi^L \tilde{H}_5 + (1 - \psi^L) \tilde{H}_6 = 554.22 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La presión de la corriente [3] es 6 MPa y tenemos del cálculo anterior su entalpía. Del diagrama se interpola aproximadamente  $T_3 = 205 \text{ K}$

**THERMODYNAMIC  
PROPERTIES OF  
METHANE**





## Problemas sugeridos

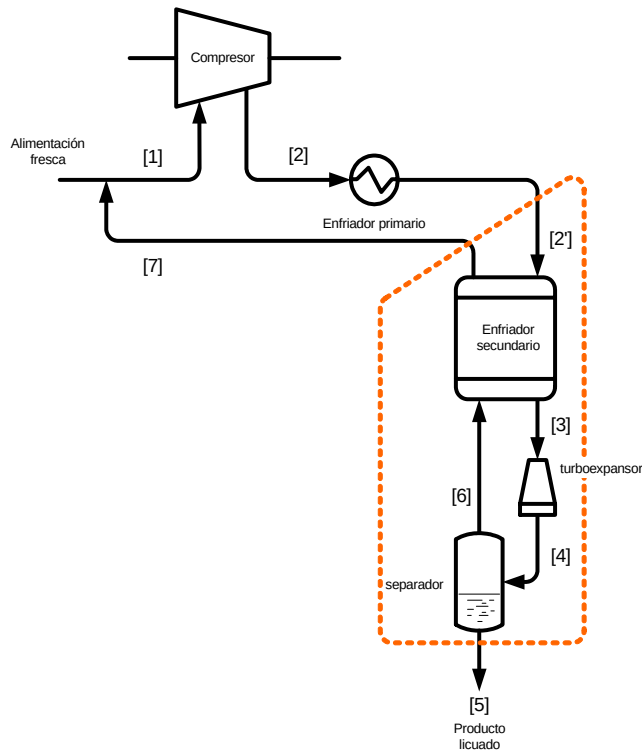


Figura 10.3. Proceso de licuefacción Claude

### Problema 10.1.

En la Figura 10.4 se aprecia un licuefactor industrial según el “Proceso de Claude”. En este caso, la válvula es reemplazada por un sistema de turboexpansión

Suponga que una corriente de gas natural, constituida fundamentalmente por metano, se licúa en el proceso de Claude, como el mostrado en la Figura 10.4. La compresión se realiza hasta una presión de 60 bar (6 MPa) y el enfriador primario ajusta térmicamente la corriente a 300 K. El separador opera a una presión de 1 bar (0.1 MPa). Determine la fracción de gas licuada y la temperatura de la corriente de alta presión que entra al turboexpansor. Determine también el trabajo realizado por el turboexpansor.

### Problema 10.2

La Figura en la próxima página contiene el diagrama P-H para amoníaco. En base a este diagrama, determine la exactitud de las propiedades residuales viriales para resolver procesos de refrigeración en los problemas 7 y 9 entregados previamente.

# **THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AMMONIA**

