

# **INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA**

**CON ALGUNAS APLICACIONES DE INGENIERIA**

Jorge A. Rodriguez

**Profesor Titular Ordinario de Termodinámica**

**Profesor Asociado de Mecánica de los Fluidos y Máquinas Fluidodinámicas**

**Profesor Asociado Ordinario de Hidráulica General y Aplicada**  
Universidad Tecnológica Nacional

# **DEDICATORIA**

Este libro está dedicado  
a mi esposa, que lo hizo  
posible.

# CONTENIDOS

## PREFACIO

### Capítulo 1: CONCEPTOS FUNDAMENTALES

<b>PREFACIO</b>	<b>xii</b>
<b>Capítulo 1: CONCEPTOS FUNDAMENTALES</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción. ¿Qué es la Termodinámica?.	1
1.1.1 Presión	1
1.1.2 Calor y temperatura	3
1.1.3 Temperatura empírica Termómetros Temperatura absoluta	4
1.1.4 Calorimetría	7
1.1.5 Variación de temperatura sin cambio de fase Calor específico	7
1.1.6 Variación de temperatura con cambio de fase Calor latente	9
1.1.7 Calorímetros	9
1.1.8 Algunas herramientas matemáticas usados en Termodinámica	10
1.1.8.1 Diferencial total exacto	11
1.1.8.2 Regla cíclica de derivación parcial	11
1.1.8.3 Ecuaciones diferenciales de Pfaff	12
1.1.9 Efecto de los cambios de presión y temperatura en el volumen	12
1.1.10 Esfuerzos de origen térmico	14
1.2 Método de la Termodinámica. Conceptos básicos	15
1.2.1 Sistemas. Clasificación	16
1.2.2 Cómo definir el tipo de sistema	16
1.3 Parámetros o propiedades y estado de un sistema	17
1.4 Concepto de equilibrio. Transformación. Ciclo	18
1.5 Sistemas de unidades	19
1.6 El uso de computadora	20
1.6.1 Método de aproximaciones sucesivas o “iterativo”	20
1.6.2 Método de Newton-Raphson o de la tangente	22
1.7 Cómo resolver problemas de Termodinámica	23
1.8 Diagramas termodinámicos	24
1.8.1 Diagrama termodinámico $P-V-T$ de tres ejes	24
1.8.2 Diagramas termodinámicos $P-V-T$ de dos ejes	26
1.8.2.1 Diagrama presión-temperatura	26
1.8.2.2 Diagrama presión-volumen	27
1.8.2.3 Diagrama densidad-temperatura	29
1.8.2.4 Diagrama temperatura-volumen	30
1.8.3 Otros diagramas termodinámicos	30
1.8.3.1 Diagrama temperatura-entropía	31
1.8.3.2 Diagrama entalpía-entropía o de Mollier	32
1.8.3.3 Diagrama logaritmo de la presión-entalpía	33
1.8.4 Diagramas de composición variable	33
1.9 Tablas de propiedades termodinámicas	35
1.9.1 Cómo usar las tablas de propiedades termodinámicas	36
1.9.2 Cómo interpolar en las tablas de propiedades termodinámicas	36
1.10 Bases de datos de propiedades termodinámicas	37
1.10.1 Bases de datos impresas	38
1.10.2 Acceso a bases de datos en línea	38
1.11 Algunas estructuras que estudia la Termodinámica	39

1.11.1 Estructuras de acumulación	39
1.11.2 Estructuras de flujo	39
1.11.3 Estructuras de recirculación	39
1.11.4 Máquinas térmicas cíclicas. Eficiencia o rendimiento	40
<b>Capítulo 2: PROPIEDADES P-V-T</b>	<b>43</b>
2.1 Introducción	43
2.2 Propiedades de los fluidos puros	43
2.2.1 Gases ideales. Ecuación de estado	43
2.2.2 Gases reales. Ecuaciones de estado y métodos generalizados	45
2.2.2.1 Experiencias de Andrews	45
2.2.2.2 Principio de los estados correspondientes	46
2.2.2.3 Factor de compresibilidad	46
2.2.2.4 Correlaciones generalizadas	53
2.2.2.5 Ecuaciones de estado	59
2.2.3 Propiedades del estado líquido	92
2.2.3.1 Método generalizado de Lydersen y otros	92
2.2.3.2 Método del factor de expansión	94
2.2.3.2 Ecuación de Spencer y Danner	95
2.2.3.3 Correlación de Hankinson y Thomson (COSTALD)	96
2.3 Propiedades de las mezclas	97
2.3.1 Mezclas gaseosas ideales	97
2.3.1.1 Ley de Dalton	97
2.3.1.2 Ley de Amagat	98
2.3.2 Mezclas gaseosas reales	102
2.3.2.1 Ecuaciones de estado	102
2.3.2.2 Correlaciones generalizadas de estados correspondientes	110
2.3.3 Mezclas de líquidos	111
<b>Capítulo 3: PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA</b>	<b>114</b>
3.1 Energía. Modos de manifestarse la energía	114
3.2 Trabajo en sistemas cerrados	115
3.2.1 Trabajo mecánico	115
3.2.2 Trabajo eléctrico	116
3.2.3 Trabajo químico	116
3.3 Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados	116
3.3.1 Experiencia de Joule-Kelvin	117
3.3.2 Notación diferencial	118
3.4 Trabajo en sistemas abiertos	119
3.5 Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos	119
3.5.1 Ecuación de continuidad	120
3.5.2 Deducción del Primer Principio para sistemas abiertos	120
3.5.3 Régimen estable o permanente	122
3.6 Entalpía	122
3.6.1 Expansión estrangulada	123
3.6.2 Coeficiente de Joule-Thomson	124
3.7 Calores específicos y calores latentes	124
3.7.1 Calores específicos de un gas ideal	125
3.7.2 Variación del calor específico con la temperatura. Valor medio	125
3.7.3 Calores específicos de sólidos, líquidos y gases puros	126
3.7.4 Calores latentes	127
3.8 Elementos de teoría cinética de los gases ideales	129
3.8.1 Postulados	129
3.8.2 Presión	129
3.8.3 Energía interna de un gas ideal	130

3.8.4 Calores específicos de un gas ideal monoatómico	131
3.8.5 Calores específicos de gases ideales poliatómicos	131
3.9 Análisis termodinámico de procesos complejos usando el Primer Principio	132
3.9.1 Análisis de un intercambiador de calor	133
3.9.2 Análisis de una tobera	134
3.9.3 Análisis de una turbina	135
3.9.4 Análisis de un compresor	136
3.9.5 Análisis de un proceso de estrangulación	137
3.9.6 Análisis de un proceso de destilación	137
3.9.6.1 Análisis de la destilación flash	138
3.9.6.2 Análisis de la destilación continua	138
3.9.6.3 Análisis de la destilación con recompresión del vapor	139
3.9.7 Análisis de un conducto con bifurcación	140
3.9.8 Análisis de un agitador	141
3.9.8.1 Agitación en sistemas cerrados	141
3.9.8.2 Agitación en sistemas abiertos	141
3.9.9 Análisis de sistemas con mas de un componente	142
3.10 Procesos en régimen transitorio	146
3.10.1 Primer Principio para sistemas abiertos en régimen transitorio	146
3.10.2 Las fronteras del sistema son rígidas y este no cambia de posición	148
3.10.3 Además no intercambia energía con el medio	148
3.10.4 Además sólo entra fluido al sistema (o sale del mismo)	149
3.10.5 Como analizar sistemas en régimen transitorio de forma simplificada	150

## Capítulo 4: CONSECUENCIAS Y APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

162

4.1 Transformaciones en sistemas gaseosos ideales cerrados	162
4.1.1 Transformaciones isócoras	162
4.1.2 Transformaciones isobáricas	164
4.1.3 Transformaciones isotérmicas	165
4.1.4 Transformaciones adiabáticas y politrópicas	166
4.2 Impulsión de fluidos: bombeo y compresión	171
4.2.1 Trabajo de impulsión en sistemas abiertos	172
4.2.2 Compresores alternativos o recíprocos	174
4.2.3 Compresores rotativos	176
4.2.4 Aplicaciones de los compresores	178
4.2.5 Compresión en múltiples etapas	179
4.3 Cálculo de la potencia de compresores alternativos	181
4.4 Cálculo de la potencia de turbocompresores	183
4.5 Procesos de mezclado	186
4.5.1 Procesos de mezclado en sistemas cerrados	186
4.5.2 Procesos de mezclado en sistemas abiertos en régimen permanente	188
4.5.3 Procesos de mezclado al llenarse un volumen	188
4.6 Calor de reacción	189
4.6.1 El calor de reacción y la energía interna	190
4.6.2 Reacciones a volumen constante	191
4.6.3 Reacciones a presión constante	192
4.6.4 Calor standard de reacción	192
4.6.5 Calor de formación standard	193
4.6.6 Cálculo del calor de reacción	193

<b>Capítulo 5: SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA</b>	<b>197</b>
5.1 Introducción	197
5.2 Ciclos de máquinas térmicas. Ciclo de Carnot	198
5.3 Distintos enunciados del Segundo Principio	200
5.3.1 Enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio	201
5.3.2 Enunciado de Clausius del Segundo Principio	201
5.3.3 Enunciado de Carnot del Segundo Principio	202
5.4 Demostración del enunciado de Carnot del Segundo Principio	203
5.5 Equivalencia de los distintos enunciados del Segundo Principio	205
5.6 Escala termodinámica de temperaturas absolutas	207
5.7 Conclusiones de los distintos enunciados del Segundo Principio	209
5.8 Procesos reversibles e irreversibles	210
5.9 Entropía	211
5.9.1 Entropía en procesos reversibles	212
5.9.2 Entropía en procesos irreversibles	215
5.9.3 Entropía e irreversibilidad. Entropía de sistemas aislados	216
5.10 Pérdida de capacidad de realizar trabajo	219
5.10.1 Compresión de gases	220
5.10.2 Intercambio de calor	221
5.10.3 Mezcla irreversible de fluidos	221
5.10.4 Ciclos frigoríficos	222
5.10.5 Destilación	222
5.10.6 Fluidos contenidos en reservorios a presión	223
5.10.7 Motores térmicos	224
5.11 Ecuación unificada del Primero y Segundo Principios	224
5.12 Diagramas entrópicos	227
5.12.1 Diagrama temperatura-entropía	227
5.12.2 Diagrama entalpía-entropía o de Mollier	229
5.12.3 Diagrama logaritmo de la presión-entalpía	230
5.13 Generación de entropía. El balance de entropía en un sistema abierto	230
5.13.1 El balance de entropía en un sistema cerrado	231
5.13.2 El balance de entropía en un sistema abierto	232
5.14 Exergía	235
5.14.1 Exergía en sistemas abiertos	236
5.14.2 Significado físico de la exergía	237
5.14.3 Exergía en sistemas abiertos irreversibles	239
5.14.4 Exergía en sistemas cerrados	239
5.14.5 Rendimiento exergético, rendimiento térmico y rendimiento isentrópico	240
5.14.6 Balance exergético	242
5.14.7 Balance exergético en una turbina	244
5.14.8 Balance exergético en compresores y bombas	245
5.14.9 Balance exergético en intercambiadores de calor sin cambio de fase ni mezcla	246
5.14.10 Balance exergético en intercambiadores de calor sin cambio de fase con mezcla	246
<b>Capítulo 6: ENERGÍA LIBRE</b>	<b>251</b>
6.1 Introducción	251
6.2 Energía libre. Energía libre de Helmholtz	251
6.3 Energía libre de Gibbs	251
6.4 Ecuaciones de Maxwell	253
6.5 Condiciones de equilibrio físico-químico	254
6.6 Estimación de entalpía, entropía y otras funciones en gases reales	255
6.6.1 Fundamentos	255

6.6.2 Estimación de entalpía en gases reales	257
6.6.3 Estimación de entropía en gases reales	264
6.6.4 Estimación de entalpía y entropía a partir de ecuaciones de estado cúbicas	272
6.6.4.1 Estimación de entalpía	272
6.6.4.2 Estimación de entropía	274
6.6.5 Estimación de calor específico a presión constante en gases reales	275
6.6.6 Diferencia de calores específicos ( $C_p - C_v$ ) en gases reales	277
6.6.7 Estimación del exponente adiabático en gases reales	279
6.6.8 Estimación del coeficiente de Joule-Thomson en gases reales	282
6.6.9 Discrepancias y diferencias de capacidad calorífica en gases reales a partir de ecuaciones de estado cúbicas	283
6.6.9.1 Discrepancia de capacidad calorífica a volumen constante	283
6.6.9.2 Diferencia de capacidades caloríficas a presión y a volumen constante	284
6.6.9.3 Discrepancia de capacidad calorífica a presión constante	285
6.6.10 Estimación del exponente adiabático en gases reales a partir de ecuaciones de estado cúbicas	285
6.6.10.1 Estimación del exponente adiabático para cambio de volumen	286
6.6.10.2 Estimación del exponente adiabático para cambio de temperatura	286
6.7 Propiedades de gases reales a partir de datos experimentales	287
6.7.1 Diferencia de calores específicos	287
6.7.2 Exponente adiabático	288
<b>Capítulo 7: SISTEMAS HETEROGÉNEOS</b>	<b>291</b>
7.1 Introducción	291
7.2 Condiciones de equilibrio físico-químico	292
7.3 Fases y componentes. Potenciales químicos	293
7.3.1 Significado físico del potencial químico	294
7.3.2 Usos y aplicaciones del potencial químico	295
7.4 Regla de las fases de Gibbs	295
7.5 Introducción al estudio de sistemas de varios componentes	298
7.5.1 Propiedades molares parciales	298
7.5.2 Termodinámica de las soluciones	300
7.6 Fugacidad	302
7.7 Fugacidades molares parciales	309
7.8 Soluciones ideales. Regla de Lewis y Randall	311
7.9 Actividad y coeficientes de actividad	312
7.9.1 Variación del coeficiente de actividad	313
7.9.2 Discrepancia de energía libre y coeficientes de actividad en mezclas reales	315
7.10 Coeficientes de fugacidad en mezclas	318
7.11 Equilibrio de fases	319
7.11.1 Ecuación de Clapeyron	319
7.11.2 Cambio de fase líquido-vapor	320
7.11.3 Cambio de fase sólido-líquido	320
7.11.4 Cambio de fase sólido-vapor	320
7.11.5 Estados metaestables	321
7.11.6 Otras transiciones de fase	321
7.12 Equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponentes	322
7.12.1 Mezclas de hidrocarburos	323
7.12.2 Cálculos de equilibrio líquido-vapor en sistemas miscibles	326
7.13 Equilibrio líquido-vapor en sistemas no ideales	331
7.13.1 Uso de datos experimentales para calcular constantes	331
7.13.2 Coeficientes de actividad a partir del azeótropo	332

7.13.3 Coeficientes de actividad a partir de los datos de la curva de equilibrio	335
7.13.4 Coeficientes de actividad a partir de la discrepancia de energía libre	339
7.13.5 Comparación de los métodos de cálculo de coeficientes de actividad	345
<b>7.14 Equilibrio sólido-líquido</b>	<b>347</b>
7.14.1 Introducción	347
7.14.2 Calor latente de fusión de sustancias puras	347
7.14.3 Predicción de datos a partir de datos líquido-vapor	347
7.14.3.1 Mezclas ideales	349
7.14.3.2 Mezclas no ideales	350
<b>Capítulo 8: VAPORES</b>	<b>353</b>
8.1 Diagrama de equilibrio de una sustancia pura	353
8.2 Vapor saturado	353
8.3 Vapor recalentado	353
8.4 Vapor húmedo	353
8.5 Calor latente de vaporización	353
8.6 Ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron	354
8.7 Diagrama de Mollier	354
8.8 Correlaciones entre presión de vapor y temperatura	355
8.8.1 Correlaciones de base teórica	355
8.8.1.1 Ecuación de Antoine	356
8.8.1.2 Ecuación de Thodos	357
8.8.2 Correlaciones empíricas	358
8.8.2.1 Ecuación de Lee y Kesler	358
8.8.2.2 Correlación de Gomez-Nieto y Thodos	358
8.8.2.3 Correlación de Riedel, Planck y Miller	359
8.9 Correlaciones para calcular calor latente de vaporización	362
8.9.1 Correlaciones derivadas de la ecuación de Clapeyron	362
8.9.2 Correlaciones de base empírica	363
8.9.2.1 Correlación de Pitzer modificada	363
8.9.2.2 Correlación de Riedel	363
8.9.3 Influencia de la temperatura en el calor latente de vaporización	366
<b>Capítulo 9: CICLOS DE VAPOR</b>	<b>369</b>
9.1 Introducción	369
9.2 Ciclo de Rankine ideal	369
9.3 Aumento del rendimiento en el ciclo de Rankine	370
9.3.1 Disminución de la presión de salida de la turbina	371
9.3.2 Aumento de temperatura del vapor (recalentamiento)	372
9.3.3 Empleo de altas presiones	372
9.3.4 Efecto combinado de altas presiones con recalentamiento	372
9.3.5 Precalentar el agua a la entrada de la caldera (“economizar”)	373
9.3.6 Expansión en varias etapas con recalentamiento intermedio	373
9.3.7 Ciclo regenerativo	374
9.4 Cálculos numéricos	383
9.4.1 Vapor saturado	383
9.4.2 Vapor recalentado	384
9.5 Uso del vapor para calefacción y energía (cogeneración)	385
9.5.1 Acumuladores de vapor	388
9.5.2 Balance de una central de vapor mixta	392
9.6 Generadores de vapor	395
9.7 Combustión	399
9.7.1 Calor de combustión. Poder calorífico de un combustible	402
9.7.2 Aire necesario para la combustión	404

9.7.3 Temperatura teórica de llama	407
9.7.4 Temperatura de combustión a presión constante	407
9.7.5 Pérdidas de calor en la chimenea y cenizas	408
9.7.5 Eficiencia y economía de la combustión	410
<b>9.8 Condensación del vapor</b>	<b>412</b>
9.8.1 Recuperación del condensado	415
9.8.2 Elementos básicos de un sistema de vapor	416
9.8.3 Economía de la recuperación de condensado	417
9.8.4 Funcionamiento del desaireador	417
9.8.5 Uso de vapor sobrante	419
9.8.6 Economía del tanque de flasheo	419
9.8.6.1 Uso de vapor de media y baja presión	419
9.8.6.2 Aprovechamiento del vapor de flash	421
9.8.7 Calidad del condensado que retorna a la caldera	422
9.8.7.1 Monitoreo del condensado	423
9.8.7.2 Medidas correctivas	423
9.8.7.3 Tratamiento del condensado	423
<b>9.9 Ciclos binarios</b>	<b>425</b>
<b>Capítulo 10: CICLOS FRIGORÍFICOS</b>	<b>429</b>
10.1 Objeto y procesos de la refrigeración	429
10.1.1 Clases de procesos frigoríficos	429
10.1.2 Análisis exergético de los procesos frigoríficos	429
10.2 Refrigeración por compresión de vapor	430
10.2.1 Fluidos frigoríficos	432
10.2.2 Efecto de disminuir la temperatura operativa del condensador	441
10.2.3 Efecto de subenfriar el líquido	442
10.2.4 Efecto de calentar el vapor a la entrada del compresor	443
10.2.5 Refrigeración por compresión en varias etapas	443
10.2.5.1 Refrigeración por compresión en varias etapas con interenfriamiento	443
10.2.5.2 Refrigeración por compresión auto enfriada en varias etapas	445
10.2.5.3 Refrigeración por compresión en varias etapas a inyección parcial	449
10.2.5.4 Refrigeración por compresión en varias etapas a inyección total	450
10.2.5.5 Refrigeración por compresión en varias etapas a distintas temperaturas	453
10.2.6 Refrigeración por compresión en cascada	454
10.2.6 Refrigeración por compresión en cascada	455
10.3 Refrigeración por absorción	455
10.3.1 Equipos que funcionan con amoníaco	456
10.3.2 Equipos que funcionan con bromuro de litio	458
10.4 Comparación entre la refrigeración por compresión y por absorción	459
10.5 Licuación de gases	460
10.6 Producción de dióxido de carbono sólido	462
<b>Capítulo 11: CICLOS DE GAS</b>	<b>472</b>
11.1 Los motores de combustión interna	472
11.2 Descripción de los ciclos de encendido a chispa	473
11.3 Descripción de los ciclos de autoencendido o autoignición	477
11.3.1 Ciclo Diesel	477
11.4 El motor Wankel	479
11.5 Comparación entre automotores y motores industriales	480
11.6 Ciclo Brayton o Joule. Turbina de gas	480
11.6.1 Descripción de la turbina de gas	480
11.6.2 Ciclo Brayton	481
11.6.3 Turbina de gas regenerativa	482
11.6.4 Características de funcionamiento del ciclo regenerativo real	483

11.6.5 Enfriamiento y combustión por etapas en turbinas de gas	484
11.6.6 Causas del éxito de las turbinas de gas	486
11.7 El ciclo Stirling	487
11.8 El ciclo Ericsson	488
11.9 Cogeneración	489
11.9.1 Cogeneración combinando ciclos de gas y vapor de agua	489
11.9.2 Cogeneración con ciclos de gas y vapores orgánicos	494
11.9.3 Trigeneración	495
11.10 Ciclos de propulsión a reacción	496
11.10.1 Ciclo de los motores de chorro	497
11.10.2 Ciclo de los motores cohete	500
<b>Capítulo 12: AIRE HÚMEDO</b>	<b>503</b>
12.1 Humedad	503
12.1.1 Humedad absoluta	503
12.1.2 Humedad relativa	503
12.2 Volumen específico	504
12.3 Temperatura de saturación adiabática. Entalpía y calor específico	504
12.4 Temperatura de bulbo seco y temperatura de bulbo húmedo	506
12.5 Diagrama de temperatura-humedad o carta psicrométrica	508
12.6 Diagrama entalpía-humedad	510
12.7 Acondicionamiento de aire	511
12.7.1 Humidificación	513
12.7.1.1 Humidificación por saturación no adiabática	513
12.7.1.2 Humidificación por saturación adiabática	513
12.7.1.3 Humidificación con mezcla o recirculación	513
12.7.2 Deshumidificación	517
12.7.2.1 Deshumidificación por intercambiador enfriador	518
12.7.2.2 Deshumidificación por contacto directo	518
12.7.3 Bomba de calor	520
12.8 Torres de enfriamiento	522
12.8.1 Torres a eyección	523
12.8.2 Torres de tiro forzado	524
12.8.2.1 Torres de tiro forzado a contracorriente	524
12.8.2.2 Torres de tiro forzado a flujo cruzado	525
12.8.2.3 Comparación entre las torres de tiro forzado a contracorriente y a flujo cruzado	525
12.8.3 Torres de tiro inducido	526
12.8.4 Torres a termocirculación o a tiro natural	526
12.8.5 Torres a dispersión o atmosféricas	527
12.8.6 Lagunas y piletas de enfriamiento	527
12.8.7 Torres a circuito cerrado	528
12.8.8 Teoría de las torres de enfriamiento	529
12.8.9 Operación de las torres de enfriamiento	534
12.8.10 Cálculo de la superficie de lagunas y piletas de enfriamiento	536
12.9 Efectos de la variación de presión sobre el aire húmedo	537
12.9.1 Efecto de la compresión sobre la presión de vapor del aire húmedo	537
12.9.2 Efecto de la compresión sobre la humedad del aire	538
12.9.3 Efecto de la expansión sobre la humedad del aire	540
<b>Capítulo 13: FLUJO DE FLUIDOS</b>	<b>543</b>
13.1 Introducción	543
13.1.1 Efecto de la viscosidad en el flujo de fluidos	543
13.1.2 Conductos cerrados	544
13.2 Flujo incompresible con fricción	545

13.2.1 Ecuación de Darcy-Weisbach	545
13.2.2 Conductos de sección no circular	547
13.2.3 Resistencias producidas por accesorios	548
13.3 Velocidad del sonido en fluidos compresibles. Número de Mach	555
13.4 Flujo compresible sin fricción	557
13.4.1 Flujo isotérmico compresible sin fricción	557
13.4.2 Flujo adiabático compresible sin fricción	559
13.5 Flujo compresible con fricción	561
13.5.1 Flujo compresible isotérmico con fricción a baja velocidad	561
13.5.2 Flujo compresible isotérmico con fricción	562
13.5.3 Flujo adiabático compresible con fricción en conductos uniformes	566
13.5.3.1 Primer Principio	567
13.5.3.2 Número de Mach	568
13.5.3.3 Ecuación de la energía mecánica con rozamiento	568
13.5.3.4 Desarrollo	570
13.6 Flujo de fluidos compresibles a través de toberas	573
13.6.1 Velocidad crítica y relación crítica de presiones en toberas	574
13.7 Salida de gas por un orificio de un recipiente	577
<b>Capítulo 14: INTERCAMBIO DE CALOR POR CONDUCCIÓN</b>	581
14.0 Introducción Modos de transmisión del calor	581
14.1 Transmisión del calor por conducción	581
14.2 Tipos de régimen	582
14.2.1 Régimen estable, permanente o estacionario	582
14.2.2 Régimen transitorio	582
14.3 Conductividad térmica	582
14.3.1 Estimación del número de Prandtl	583
14.3.2 Estimación de conductividades térmicas de mezclas líquidas	583
14.4 Flujo por conducción en régimen permanente	584
14.4.1 Resistencia a la conducción en paredes compuestas	584
14.4.1.1 Paredes planas compuestas	584
14.4.1.2 Paredes planas compuestas con grandes diferencias de temperatura	585
14.4.1.3 Aire: el mejor aislante	587
14.4.2 Resistencia a la conducción en tubos	588
14.4.2.1 Tubos compuestos de varias capas	589
14.4.3 Esfera hueca	590
14.4.4 Casos mas complejos de geometría compuesta	591
14.4.4.1 Superficies semiesféricas concéntricas	591
14.4.4.2 Hornos rectangulares de paredes gruesas	591
14.5 Conducción del calor en estado transitorio	592
14.5.1 Método numérico de Schmidt	594
<b>Capítulo 15: INTERCAMBIO DE CALOR POR CONVECCIÓN</b>	602
15.1 Introducción	602
15.1.1 Régimen del flujo	602
15.1.2 Coeficiente de película	603
15.2 Convección natural	606
15.2.1 Convección natural dentro de tubos horizontales	606
15.2.2 Convección natural fuera de haces de tubos	606
15.2.3 Criterio para determinar cuando hay convección natural	607
15.2.4 Convección natural en fluidos estancados	607
15.2.5 Pérdidas de calor de una tubería o superficie aislada	610
15.2.5.1 Pérdidas por convección y radiación en una tubería aislada	610
15.2.5.2 Radio crítico de una tubería aislada	612

15.2.5.3 Pérdidas por convección y radiación en superficies aisladas planas	612
<b>15.3 Convección forzada</b>	<b>613</b>
15.3.1 Convección forzada en régimen laminar	615
15.3.2 Convección forzada de agua en el interior de tubos, régimen turbulento	616
15.3.3 Transmisión del calor por convección forzada en serpentines	619
15.3.4 Convección forzada, gases dentro de tubos	619
15.4 Flujo de fluidos con transmisión de calor por convección	620
15.5 Transmisión de calor por convección y conducción combinadas	624
15.5.1 Coeficiente global de intercambio de calor	625
15.5.2 Coeficiente global para paredes planas	625
15.5.3 Coeficiente global para tubos	626
15.5.3.1 Coeficientes basados en el diámetro externo de tubos	626
15.5.3.2 Coeficientes basados en el diámetro interno de tubos	626
15.6 Fluidos usados para la transmisión de calor sensible	627
<b>Capítulo 16: INTERCAMBIO DE CALOR CON CAMBIO DE FASE</b>	<b>629</b>
16.1 Introducción	629
16.2 Cambios de fase cuando la interfase es curva	629
16.3 Ebullición	631
16.3.1 Ebullición nucleada o en burbujas	632
16.3.1.1 Ebullición nucleada en líquidos estancados	632
16.3.1.2 Determinación de la carga calórica crítica	634
16.3.2 Ebullición por circulación forzada	635
16.4 Condensación	636
16.4.1 Comparación entre condensación horizontal y vertical	642
16.4.2 Uso del vapor de agua para calentamiento	642
16.4.3 Otros fluidos usados para calentamiento	643
<b>Capítulo 17: INTERCAMBIO DE CALOR POR RADIACIÓN</b>	<b>645</b>
17.1 Introducción	645
17.2 Emisividad	645
17.3 Poder absorbente	646
17.4 Área eficaz	646
17.5 Ley de Kirchoff	646
17.6 Superficie gris	647
17.7 Ley de Stefan-Boltzmann	647
17.8 Cálculo práctico de transmisión de energía por radiación entre superficies	647
17.9 Radiación entre superficies reales y filas de tubos	651
17.10 Intercambio de energía por radiación cuando interviene un medio gaseoso	652
17.11 Emisividad de masas gaseosas	655
17.12 Transmisión de calor por radiación y convección combinadas	658
17.13 Radiación de llamas	659
<b>Capítulo 18: INTERCAMBIADORES DE CALOR</b>	<b>663</b>
18.1 Introducción. Conceptos fundamentales	663
18.1.1 Disposiciones de las corrientes	663
18.1.2 Diferencia media logarítmica de temperatura	664
18.2 Clases de intercambiadores	665
18.3 Intercambiadores con tubos lisos	667
18.3.1 Serpentines	667
18.3.2 Intercambiadores de doble tubo	667
18.3.3 Intercambiadores de haz de tubos y coraza	668
18.3.3.1 Intercambiadores de tubos en U	669

18.3.3.2 Intercambiadores de cabezal fijo	670
18.3.3.3 Intercambiadores de cabezal flotante	670
18.4 Intercambiadores con superficies extendidas	672
18.4.1 Intercambiadores de doble tubo aletados	672
18.4.2 Intercambiadores de haz de tubos aletados	673
18.5 La diferencia “efectiva” o “verdadera” de temperaturas	673
18.6 El cálculo de la superficie de intercambio	675
18.6.1 Método aproximado de cálculo de la superficie de intercambio	676
18.6.2 El concepto de resistencia controlante	676
18.6.3 Coeficiente de ensuciamiento	677
18.6.4 El coeficiente total	677
18.6.5 El coeficiente de película	678
18.7 Selección del intercambiador	682
18.7.1 Primer paso: definir el tipo de intercambio de calor	682
18.7.2 Segundo paso: obtener propiedades de los fluidos, calcular $Q$ , $U$ y $A$	683
18.7.3 Tercer paso: elegir una configuración (tipo de intercambiador) adecuada	683
18.7.4 Cuarto paso: confirmar o modificar la selección	686
18.8 Recomendaciones para especificar intercambiadores de haz y coraza	686
18.9 Cálculo aproximado de intercambiadores de haz de tubos y coraza	687
18.10 Redes de intercambiadores. Técnica de pellizco	690
18.10.1 Significado del término	691
18.10.2 Base de la técnica del pellizco	691
18.10.3 Usos y limitaciones de la técnica del pellizco	691
18.11 Intercambiadores compactos de espiral	692
18.11.1 Disposiciones de las corrientes	695
18.11.2 Aplicaciones	696
18.12 Intercambiadores placa	696
18.13 El tubo de calor	698
18.13.1 Principales características de diseño	699
18.13.2 Aplicaciones	701



## PREFACIO

Esta es la primera edición de “*Introducción a la Termodinámica*”, resultado de las modificaciones y correcciones introducidas a la versión preliminar, o edición cero. Se ha dividido el tercer capítulo que trata del Primer Principio de la Termodinámica en dos: el capítulo 3 que concentra las bases del Primer Principio y algunas de sus aplicaciones inmediatas, y el capítulo 4, que trata otras aplicaciones y consecuencias del Primer Principio. La razón de este cambio es que pienso que tal como estaba diagramado en la versión preliminar el capítulo 3 era demasiado largo, por lo que decidí dividirlo en dos. Asimismo, se han desarrollado algo más los contenidos del capítulo sobre Sistemas Heterogéneos, agregando mayor cantidad de información que espero contribuya a una mejor comprensión del equilibrio líquido-vapor. Se han revisado y corregido errores que se habían deslizado en la versión preliminar, por los que pido disculpas a los pacientes lectores. Aprovecho para agradecer la colaboración de los que han advertido esos errores y me los han comunicado. Se ha intentado mejorar la calidad gráfica de las ilustraciones, tratando de hacerlas más claras y reproducibles. También se han usado técnicas de compresión para reducir el tamaño de los archivos y facilitar su descarga desde Internet, resultando con un volumen mucho menor a pesar de haberse incrementado los contenidos con respecto a la edición cero.

Este libro es el resultado de más de veinte años de experiencia en la enseñanza de la Termodinámica a estudiantes de Ingeniería. De alguna manera refleja mi evolución como docente ya que su estructura deriva de mis opiniones personales y puntos de vista sobre la mejor manera de enseñar esta materia. En mis primeros años de docencia consideraba el *contenido* como la parte más jugosa de un libro técnico. Un buen libro (pensaba en esos tiempos ya lejanos) debe tener la mayor cantidad de información posible, y cuanto más poderosas sean las herramientas teóricas usadas en un texto, tanto mejor. Con el transcurso del tiempo este punto de vista ha ido cambiando, quizás como consecuencia de la maduración que a veces acompaña a los años, o al menos eso espero.

Lo que me ha hecho cambiar de modo de ver las cosas es que la cantidad de información que debe absorber un profesional competente ha aumentado de manera sustancial. Una porción de esa información tiene una vida media corta, porque la tecnología se renueva muy rápidamente, como sabe cualquiera que ha tenido que luchar tenazmente para no quedarse atrás con sus herramientas computacionales. Hoy ya no se puede pretender que un ser humano normal adquiera absolutamente *toda* la información que puede llegar a necesitar en su profesión. De ahí la necesidad de la actualización permanente y de la auto enseñanza.

Tampoco parece sensato pretender que un estudiante aprenda *toda* la Termodinámica, sino más bien la parte que le sea útil. Por ese motivo, he seleccionado los temas de este libro tratando de darle una estructura equilibrada y funcional, para que sea aplicable a la realidad práctica. Lamentablemente, para ello he tenido que sacrificar amplias secciones de la Termodinámica. Así el conocedor de estos temas notará que no se incluyen temas de Termodinámica estadística, molecular ni cuántica. Esta no es una omisión antojadiza, sino que responde a la necesidad de mantener el enfoque práctico o aplicado a las especialidades de la Ingeniería. Mi objetivo no ha sido meramente ayudar al estudiante a *aprender* Termodinámica sino ayudar al estudiante a *usar* la Termodinámica, al menos en sus aplicaciones más frecuentes y fundamentales.

El libro tiene por fin servir de introducción y orientación para el estudio de la Termodinámica a los estudiantes de Ingeniería. No pretende ni puede sustituir a la copiosa bibliografía que existe en la materia. Si se extendiera hasta cubrir exhaustivamente todos los temas que incluye la Termodinámica resultaría excesivamente largo. Es una verdad de Perogrullo que el libro perfecto no existe. Mi objetivo es pues ofrecer una visión inicial equilibrada de los aspectos *más importantes de interés para la Ingeniería* de esta ciencia apasionante. Este libro, quede bien entendido, no basta por sí solo para adquirir los conocimientos y dominio necesarios en la materia, sino que sirve de base para un estudio posterior, más extenso, profundo y especializado. No puede sustituir al estudio y a la búsqueda bibliográfica, que recomiendo enérgicamente como única vía para obtener un conocimiento sólido de cualquier materia.

En la selección del material y elaboración del libro he tratado de mantener el mayor nivel de sencillez compatible con la profundidad que cada tema se merece. Siempre me pareció que algunos autores complicaban sus enfoques y desarrollos sin necesidad, y he tratado de evitar caer en ese error.

Se reconoce que la Termodinámica no es una ciencia “fácil”. Precisamente por eso no se deben agregar dificultades a algo que ya de por sí es complicado.

### **¿Porqué vale la pena estudiar Termodinámica?**

La Termodinámica es una ciencia aplicable a la resolución de problemas prácticos. Sus aplicaciones son tan numerosas y cubren tantos aspectos distintos de la actividad humana que resulta imposible hacer una enumeración taxativa. Esto sucede porque la Termodinámica se ocupa de cosas tan básicas que están presentes en todos los hechos. En consecuencia, los estudiantes de Ciencias e Ingeniería siempre se benefician mucho de sus conocimientos paciente y trabajosamente adquiridos en esta materia.

### **¿Puede un Ingeniero desconocer total o parcialmente la Termodinámica?**

Si, puede. No le conviene, pero puede. Será un mal Ingeniero, o un Ingeniero a medias, con conocimientos y comprensión incompletos de cómo funciona la naturaleza de las cosas. Es tan importante para un Ingeniero entender los principios de la Física que es prácticamente lo primero que se le enseña. Un Ingeniero que no sepa la suficiente Termodinámica es como un médico que no conoce la anatomía humana o un viajero que no sabe dónde se encuentra: le falta el mapa del territorio en el que debe desempeñar su actividad profesional.

En algunas especialidades de la Ingeniería se ha eliminado la Termodinámica del plan de estudios. Esto es muy debatible, ya que no se entiende claramente porqué se considera superfluo que un Ingeniero aprenda Termodinámica, si tendrá que vérselas con algunas de sus aplicaciones. Esto lo pone en desventaja frente a graduados de otras ramas de la Ingeniería, que la estudian ¡e incluso a veces la llegan a entender!.

### **¿Cómo se puede usar este libro para aprender a usar la Termodinámica?**

El libro está dividido en 18 capítulos. Mas de la mitad del contenido *conceptual* del libro se desarrolla en los primeros cinco o seis capítulos. Esto significa que la mayor parte del esfuerzo para entender y aprender Termodinámica se concentra en una cantidad reducida de temas. Se sigue la ley empírica del 20-80, que establece que en todo cuerpo de conocimientos el 20% del contenido permite resolver el 80% de las aplicaciones. Por ejemplo, un lenguaje de programación tiene una gran cantidad de instrucciones que sirven para diversas aplicaciones. La mayoría de las mismas se puede llevar a cabo usando sólo el 20% aproximadamente del total de instrucciones. Es verdad. Si no me cree, haga la prueba. O para hacerlo mas fácil, piense en un diccionario. ¿Qué porcentaje de todas las palabras que figuran en el diccionario utiliza corrientemente, y le sirven para comunicarse?. Es probable que sea menor del 20%.

Ahora, esto no significa que se puedan eliminar once capítulos del libro. Lo que pasa es que los capítulos del primero al sexto contienen fundamentos y aplicaciones, mientras que los que siguen al sexto sólo contienen aplicaciones.

- Conclusión 1: una vez que se han leído los primeros seis capítulos, los siguientes se pueden leer en cualquier orden.
- Conclusión 2: si no ha leído los seis primeros capítulos, cualquier capítulo mas avanzado que lea probablemente no lo entienda, porque se basa en los anteriores.

¿Porqué se hace tanto énfasis en los fundamentos?. Esta corta pregunta tiene una respuesta larga. Para cualquier actividad hace falta una preparación que requiere una gran dedicación y esfuerzo. En términos termodinámicos, para obtener un resultado hace falta gastar energía. Como esta es una ley de la Termodinámica tiene aplicación universal, y por lo tanto también se aplica al estudio. Dicho en términos llanos: nada viene gratis. Si se avanza a través de los primeros capítulos en forma rápida y superficial, lo mas seguro es que no se logre adquirir un dominio completo de algunos aspectos allí tratados, y eso se reflejará fatalmente en los capítulos de aplicaciones, donde habrá que pagar la pena del trabajo mal hecho en los capítulos anteriores.

Tenga en cuenta que la Termodinámica es una ciencia exacta. Se fundamenta en los principios básicos de la Física, de la cual forma parte. Estos son: el principio de conservación de la energía o Primer Principio de la Termodinámica, el principio de conservación de la masa, el principio de conservación de la cantidad de movimiento y el Segundo Principio de la Termodinámica. Si no entiende estos principios no puede entender la Termodinámica, de modo que si ese es su problema, vaya a un libro de Física y trate de resolverlo rápidamente.

De los siete primeros capítulos, hay cinco que no se pueden soslayar en ninguna especialidad: los que van del primero al quinto. Los capítulos **6** y **7** son imprescindibles para los estudiantes de Ingeniería Química, pero se pueden omitir si Ud. es un estudiante de Ingeniería Civil, Mecánica, Electromecánica o Eléctrica. Esto es porque los Ingenieros Químicos necesitan saber estos temas para aplicarlos en los procesos de separación líquido-vapor y sólido-líquido. En cambio las otras especialidades de la Ingeniería no se dedican a esa actividad, y no necesitan preocuparse por estos asuntos. De igual forma, en el capítulo **8** se estudian los vapores con una profundidad que necesitan los estudiantes de Ingeniería Química pero no las otras especialidades.

### **Primera edición**

Esta es la primera edición. El texto continúa sometido al escrutinio de los lectores con la esperanza de continuar detectando los errores que se pueden haber cometido, por lo que agradeceré cualquier comunicación que contribuya a mejorarlo y enmendarlo, ya sea en cuestiones de detalle o de enfoque. Igualmente se agradecen por adelantado las críticas y comentarios generales que amablemente quieran hacer llegar los lectores.

### **Reconocimientos**

Debo agradecer a varias generaciones de estudiantes que sufrieron pacientemente los errores que se han deslizado en el texto, que comenzó como apuntes para el dictado de la materia.

Varios estudiantes han contribuido con muchas horas de trabajo a tipear partes del texto. Los siguientes alumnos de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad Regional Rosario de la UTN han colaborado en esta tarea: Paola Biscotti, Carlos Del Piano, Javier Francesconi, Damián Malich, Virginia Tellería y Romina Tullían de la Asociación Rosarina de Estudiantes de Ingeniería Química (AREIQ).

También agradezco al estudiante de la carrera de Ingeniería Electromecánica Fernando Luciani de la Universidad Académica Venado Tuerto de la UTN (hoy ya Facultad Regional) por su contribución a la compaginación gráfica.

Los estudiantes de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad Regional Rosario de la UTN Sres. Juan Pablo Ruiz y Mauricio Dubboletta han contribuido con aportes teóricos en una parte del texto.

El resto es mi responsabilidad exclusiva, y por ello me someto al juicio de los lectores.

# CAPITULO 1

## CONCEPTOS FUNDAMENTALES

### **1.1 Introducción. ¿Qué es la Termodinámica?**

La Termodinámica es una herramienta analítica teórica y práctica que interpreta fenómenos naturales desde el punto de vista de las relaciones de materia y energía. La palabra "Termodinámica" fue usada por vez primera en 1850 por W. Thomson (Lord Kelvin) como combinación de los vocablos griegos "termo" (calor) y "dinamos" (potencia o fuerza), aunque actualmente se usa como opuesto a estático.

La Termodinámica estudia el intercambio de energía en sus diversas formas, su interacción con los equipos, las propiedades de la materia y el uso racional de la energía. Dado que no se puede concebir industria sin uso de energía, esta ciencia tiene una gran importancia práctica y se aplica en todas las ramas de la Ingeniería.

La formulación de leyes en el campo de la Termodinámica es tan general que estas parecen oscuras. A menudo se describen relaciones energéticas y másicas sin especificar la índole de los procesos que las originan. Esto es así porque las leyes que se estudian tienen aplicación y vigencia en todos los fenómenos naturales, y restringirlas de algún modo sería destruir su significado. A la Termodinámica no le incumben los detalles constructivos de un determinado proceso que produce una cierta transformación, sino la transformación en sí, y la estudia desvinculada de todo detalle que quite generalidad a su estudio. Esto no le impide obtener relaciones válidas y útiles, tan generales que son aplicables a todos los procesos industriales.

En general, nos limitaremos a establecer nuestro análisis en base al balance de masa, de energía y de entropía, haciendo abstracción del funcionamiento interno del proceso. Esto es, la Termodinámica trata a los procesos como cajas negras sin interesarse en su funcionamiento interno, salvo como una cuestión complementaria, pero esos detalles se pueden eliminar por completo sin afectar la validez del análisis termodinámico.

### **1.1.1 Presión**

Se define la presión en un fluido en reposo como la fuerza compresiva normal por unidad de área (esfuerzo normal de compresión) que actúa sobre una superficie sumergida en el seno del fluido. Si se piensa que las partículas del fluido se encuentran en movimiento irrestricto, con direcciones al azar, cuando se encuentran con una superficie sólida se produce un choque. Este choque ejerce sobre la superficie (por imperio de la primera ley de Newton) una fuerza proporcional a la variación de velocidad. La suma de todas las fuerzas debidas al impacto de partículas en la unidad de área es la presión.

Propiedad es cualquier característica evaluable de un sistema. Su valor depende de las condiciones en las que este se encuentra. Las propiedades termodinámicas son aquellas que se relacionan con la energía, y definen el estado termodinámico del sistema. Las dos propiedades mas conocidas y usadas por la relativa facilidad de su medición son la presión y la temperatura. Se suele hablar de presión *absoluta* y presión *manométrica*. Presión manométrica es la medible con un manómetro en un recinto cerrado, también llamada en inglés "gage pressure". Presión absoluta es la presión manométrica mas la presión atmosférica. El término *absoluto* en la escala de temperaturas tiene otro significado, que trataremos mas adelante.

Todos los cálculos en Termodinámica se hacen sobre la base de temperaturas absolutas, y la mayoría de las veces (salvo que se indique lo contrario) con presiones absolutas.

En el caso de un cuerpo totalmente sumergido en un fluido en reposo, como este lo rodea por completo y los impactos se producen en todos los puntos de la superficie del cuerpo, la presión (que, recordemos, es un vector) actúa en dirección normal a la superficie sin importar su posición.

El cuerpo está en reposo si la suma de fuerzas es menor que el peso del cuerpo. Si es mayor, el cuerpo flota, es decir, resulta impulsado hacia arriba.

A una presión definida de este modo se la llama presión *estática* y es una propiedad de estado. Mas adelante vamos a definir exactamente qué se entiende por propiedad de estado. En un fluido en movimiento puede existir además de la presión estática otra presión originada por el choque de las partículas en movimiento contra una superficie sólida. A esta presión se la llama *dinámica*. Las técnicas de medición que tenemos permiten medirlas por separado, de modo que se puede medir la presión estática en un punto del fluido donde este está estancado, y también se puede medir la suma de presión estática y dinámica en otro punto donde el fluido está en movimiento. Por la definición anterior es obvio que la presión estática o la di-

námerica tendrá unidades de fuerza sobre unidades de superficie. Es habitual identificar la presión mediante la letra *P*. En el Sistema Internacional de unidades:

$$1 \text{ Pascal} = 1 \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{Kg} \frac{\text{m}}{\text{seg}^2}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{Kg}}{\text{m} \times \text{seg}^2}$$

Son muy usadas: el Kg/cm<sup>2</sup> o atmósfera técnica, y también la atmósfera física, abreviada atm. También se usa el bar, pero no es una unidad legal. La equivalencia con la unidad SI es la siguiente.

$$1 \text{ bar} = 10^5 \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} = 10^5 \text{ Pascal}$$

La psi es la unidad de presión en el sistema inglés, y es la abreviatura de la expresión *pound per square inch* (libra por pulgada cuadrada). Se suelen encontrar presiones expresadas en psia = *pound per square inch absolute* (presión absoluta) y en psig = *pound per square inch gage* (presión manométrica o indicada). La equivalencia es:

$$\text{at}\{ M14.696 \text{ psia}$$

En la literatura técnica también se pueden encontrar presiones expresadas en unidades de conveniencia, generalmente derivadas de la lectura de manómetros de columna de líquido. Así por ejemplo encontramos presiones expresadas en milímetros o centímetros de mercurio, en pulgadas de mercurio o de agua, en pies de agua, y más generalmente en metros de columna de agua (abreviado m.c.a.). Por supuesto, esta última manera de expresar la presión no se limita al agua y al mercurio, sino que se puede aplicar a cualquier líquido; así podemos encontrar presiones expresadas en metros o pies de columna de líquido.

### Presión normal o atmosférica

La presión atmosférica "normal" varía de un punto a otro del planeta y según las condiciones meteorológicas. Se ha convenido en tomar como condición standard o normal a la presión de 101.3 kilo Pascales a 20 °C. Esto equivale groseramente a 100000 Pa, con un error del orden del 1%.

En unidades "usuales" la presión normal se puede expresar como 1 ata, es decir una atmósfera absoluta (física); pero como en atmósferas técnicas esto equivale a 1.033 Kg/cm<sup>2</sup>, si redondeamos podemos tomar la presión normal como aproximadamente igual a una atmósfera técnica absoluta, con un error del orden del 3%, que a menudo tiene poca importancia.

De modo similar expresando la presión en metros de columna de agua el valor exacto es 10.33 m.c.a., pero podemos redondear esta cifra a 10 m.c.a. con un error del orden del 3%. La influencia de la temperatura a menudo se puede despreciar si el fluido es un gas, siempre que la diferencia con respecto al valor "normal" de 20 °C no sea muy grande. Sin embargo, en los líquidos la influencia de la temperatura en la densidad puede ser bastante considerable, e incluso diferencias menores (del orden de un par de decenas de grados) pueden cambiar sensiblemente el valor de la presión que produce una columna de líquido.

$$1 \text{ ata} = 1.033 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} = 14.696 \text{ psia} = 760 \text{ mm Hg} = 10.33 \text{ m H}_2\text{O} = 1 \text{ bar} = 101300 \text{ Pa}$$

Debido a la gran cantidad de dígitos que tienen las presiones medidas en Pa, es práctica normal usar múltiplos de esta unidad. Así encontramos presiones expresadas en HPa, KPa, etc.

### Presiones menores a la normal

En algunos casos se debe operar a presiones menores que la atmosférica, o como comúnmente se dice, al vacío. Esto se consigue con un equipo denominado bomba de vacío, del que existen dos clases: las cinéticas y las mecánicas.

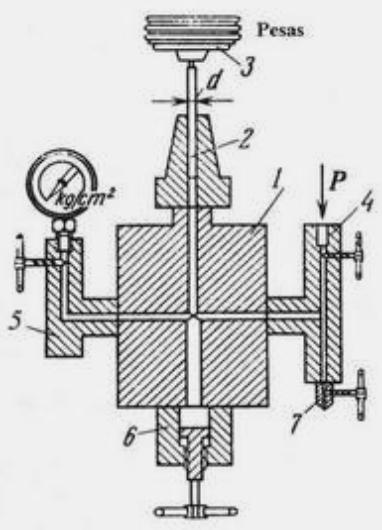
El vacío es caro. La mayor parte del costo se debe a la construcción especial que deben tener todas las partes del equipo para conseguir estanqueidad que impida la entrada de aire desde la atmósfera, cuya presión es por supuesto mayor. Las presiones menores que la atmosférica se miden en Torricellis. Este se define de la siguiente manera.

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg (absoluto)}$$

Esta unidad también se usa para medir presiones mayores que la atmosférica. El nombre proviene de Evangelista Torricelli, científico italiano que inventó el barómetro de columna de mercurio. Normalmente se usan Torricellis para expresar presiones que se han medido con gran exactitud, mientras que las presiones grandes y menos exactas se expresan en atmósferas físicas o técnicas.

### Ejemplo 1.1 Cálculo de las pesas de un manómetro de peso inerte.

Los manómetros se comprueban contrastando la medición que producen contra un aparato que compensa la presión ejercida por un gas por medio de pesas, llamado manómetro de peso inerte.



El croquis muestra la disposición de uno de estos aparatos. El manómetro que se quiere contrastar se coloca en la rama izquierda del aparato (5), y la rama derecha se conecta a la presión  $P$  cuyo valor está en el rango de medición del manómetro a comprobar. La cavidad interna del aparato se llena de fluido hidráulico mediante la boquilla 7 antes de unir la boquilla 4 a un recipiente que está a la presión  $P$ . Esta se puede ajustar variando la posición del tornillo 6 que permite el ajuste fino de la presión de ser necesario. Sobre el plato 3 se colocan pesas cuyo peso exacto se conoce. Estas empujan el vástago esmerilado 2 que se ve impedido así de ascender por el peso, mientras que tampoco puede bajar por el efecto de la presión  $P$ . En estas condiciones hay un equilibrio entre la presión  $P$  y la presión que ejercen las pesas. Como las fuerzas son iguales porque sino el aparato no estaría en equilibrio, también deben ser iguales las presiones.

Determinar la presión absoluta  $P$  si en el equilibrio hay en el plato pesas que totalizan 27550 gramos.

Datos El área de la base del émbolo 2 es  $0.05 \text{ cm}^2$ .

Solución

La presión que actúa sobre la base del émbolo  $d$  es el cociente del peso que ejercen las pesas dividido por el área. Entonces:  $P = \frac{\text{Peso}}{\text{área}} = \frac{27.55}{0.05} = 551 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}$

### 1.1.2 Calor y temperatura

La temperatura de un cuerpo es una medida de su capacidad de transferir calor. El calor es una forma de transferir energía. Esta transferencia ocurre cuando hay desequilibrio térmico, es decir cuando una de las partes entre las que tiene lugar esa transferencia "está mas caliente" (tiene mayor temperatura) que otras. Es muy importante tener bien en claro la diferencia que existe entre calor y temperatura. Todos, en nuestra experiencia cotidiana, hemos experimentado la desagradable sensación de una quemadura. Si tocamos un objeto que está a mayor temperatura que la piel decimos que "está caliente" y si nos piden explicaciones posiblemente digamos que el objeto "tiene mucho calor". Este es un mal uso de la palabra calor, y un ejemplo de confusión entre calor y temperatura. En términos familiares calor es lo que emite una estufa y temperatura es lo que mide un termómetro. Temperatura, por lo tanto, es una propiedad de los cuerpos, que no se puede dissociar de la materia tangible, mientras que calor es energía y puede existir independientemente de la materia.

Si nos imaginamos dos objetos de *distinta masa a igual temperatura*, es evidente que el contenido de calor (energía) de cada uno de ellos es distinto, cosa que se evidencia por ejemplo en el hecho de que el objeto mas pesado tarda mas tiempo en enfriarse. La temperatura es una medida de la capacidad de emitir calor, o sea que cuanto mas caliente está un objeto (o lo que es lo mismo, cuanto mayor sea su temperatura) tanto mayor es su capacidad de intercambiar calor con el medio que lo rodea, siempre que la temperatura del medio sea distinta. El concepto de temperatura es análogo al de potencial eléctrico, porque cuanto mayor es la diferencia de temperatura entre dos puntos tanto mayor será el flujo de energía en forma de calor; en el caso del potencial eléctrico, el flujo de electricidad es proporcional a la diferencia de potencial eléctrico.

¿Es posible transferir energía en forma de calor desde un objeto a una cierta temperatura hacia otro objeto a la misma temperatura?. La respuesta es: no. Surge de la experiencia cotidiana. Si queremos calentar agua, no la ponemos en contacto con el agua de la canilla: buscamos un contacto con otro objeto de mayor temperatura. La Termodinámica tiene por costumbre (como el resto de las ciencias) enunciar formalmente las observaciones empíricas en forma de principios, lo que significa que todo hecho que no se puede explicar en base a una teoría constituye un principio fundamental. El hecho de que no haya flujo de energía en forma de calor entre cuerpos que están a igual temperatura se suele llamar Principio Cero de la Termodinámica. El Principio Cero dice lo siguiente.

*Si dos sistemas están separadamente en equilibrio térmico con un tercero, entonces ellos deben estar en equilibrio térmico entre sí.*

Esto significa que si tres o más sistemas están en contacto térmico entre sí y todos en equilibrio térmico al mismo tiempo, entonces cualquier par que se tome separadamente está en equilibrio térmico entre sí. Cuando decimos "en equilibrio térmico" estamos afirmando que no existe ninguna interacción térmica entre ellos, es decir, que no hay flujo de energía como calor.

### 1.1.3 Temperatura empírica. Termómetros. Temperatura absoluta

Un termómetro es un instrumento destinado a medir temperatura mediante el cambio de una magnitud directamente relacionada con la temperatura. Existen dos tipos de termómetros:

- Termómetros de dilatación.
- Termómetros de resistencia.

Los termómetros de dilatación operan por el aumento de volumen que siempre acompaña al aumento de temperatura. Pueden ser de sólido, de líquido o de gas según el tipo de sustancia que experimente la dilatación.

Los termómetros de resistencia operan midiendo la variación de resistencia eléctrica que produce la variación de temperatura.

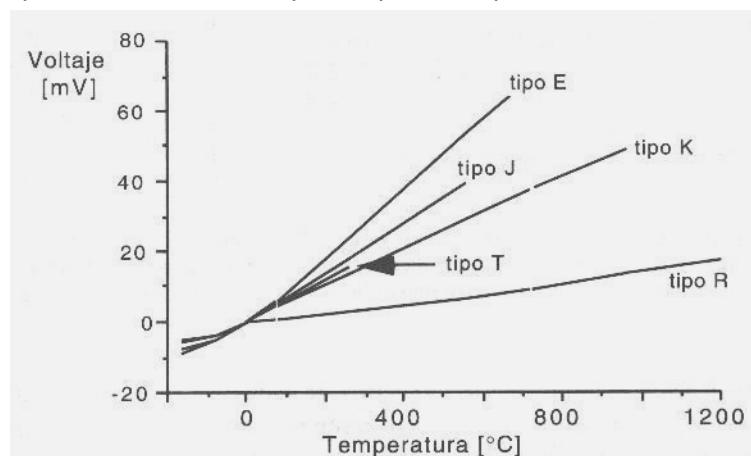
En la industria también se emplean otros instrumentos que miden temperatura, pero de una manera tan indirecta que no se pueden considerar termómetros, y se los conoce con otras denominaciones. Así por ejemplo existe un instrumento llamado pirómetro óptico, que permite medir la temperatura en el interior de un horno por comparación entre la luz que emite el horno y la que emite un filamento incandescente calentado por una corriente eléctrica.

Los termómetros eléctricos son un tipo de instrumento de medición muy frecuente en la industria. Los más usados son los llamados termopares o termocuplas, que miden la fuerza electromotriz producida entre dos uniones de metales distintos sometidos a distintas temperaturas. La siguiente tabla resume las características más salientes de algunos termopares.

Tipo	Hilos (+/-)	Rango (°C)	Precisión (°C)	Comentarios
T	Cu/constantán	-200 a 300	± 1	El mejor en su rango
J	Fe/constantán	0 a 750	± 2.2	Requiere vaina
E	Cromel/constantán	-200 a 900	± 1.7	Mayor f.e.m
K	Cromel/alumel	-200 a 1200	± 2.2	Uso general
R	PtRh 13%/Pt	0 a 1500	± 1.5	Requiere vaina
S	PtRh 10%/Pt	0 a 1500	± 1.5	Requiere vaina
B	PtRh 30% / PtRh 6%	870 a 1700	± 0.5	Requiere vaina
N	nicrosil/nisil	0 a 1250	± 2.2	Como K, se oxida menos

Observaciones: cromel, constantán, alumel, nicrosil y nisil son nombres de fantasía de aleaciones muy conocidas.

La siguiente gráfica proporciona curvas de respuesta para los tipos más comunes.



Antes de la formulación de las leyes de la termodinámica y la fijación de la escala absoluta, se usaron varias escalas empíricas. Las más conocidas de ellas se basan en la fijación de dos puntos de referencia distintos, dividiendo el intervalo de temperaturas que media entre ambos en un cierto número de divisiones. Casi todas las escalas se basan en el agua, que es el fluido más abundante y fácil de purificar, y toman el punto de congelación y el punto de ebullición como puntos de referencia, ambos a presión atmosférica.

La escala Celsius o centígrada asigna el valor 0 al punto de congelación del agua y el valor 100 al punto de ebullición quedando el intervalo dividido en 100 grados, de ahí la denominación de escala centígrada. La escala Fahrenheit asigna el valor 32 al punto de congelación del agua y el valor 212 al punto de ebullición normal quedando el intervalo dividido en 180 grados. De esto se deduce que siendo  $t_2$  la temperatura de ebullición normal del agua y  $t_1$  la temperatura de congelación del agua el valor  $(t_2 - t_1)$  vale 100 en la escala Celsius y 180 en la escala Fahrenheit.

$$100^{\circ}\text{C} = 180^{\circ}\text{F} \Rightarrow 1^{\circ}\text{C} = 1.8^{\circ}\text{F} \Rightarrow 1^{\circ}\text{F} = \frac{1^{\circ}\text{C}}{1.8} = \frac{5}{9}^{\circ}\text{C}$$

Sea  $t_C$  una temperatura expresada en la escala centígrada. ¿Cuál será el valor que marcará un termómetro Fahrenheit a la misma temperatura?. Denominamos  $t_F$  al valor que marca el termómetro Fahrenheit y  $t_C$  al que marca el termómetro Celsius. Tenemos:

$$t_F = t_C (1.8^{\circ}\text{F}) + 32^{\circ}\text{F} = \left(\frac{9}{5}t_C + 32\right)^{\circ}\text{F}$$

$$t_F = \left(\frac{9}{5}t_C + 32\right)^{\circ}\text{F} \quad (1-1)$$

Se suma 32 porque a la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  (a partir de la cual se cuentan los  $t_C$  grados en la escala centígrada) el termómetro Fahrenheit marca  $32^{\circ}\text{F}$ . Sea ahora  $t_F$  la temperatura medida en un termómetro Fahrenheit ¿Cuál será el valor que marcará un termómetro Celsius a la misma temperatura?. Tenemos:

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32)^{\circ}\text{C} \quad (1-2)$$

### Ejemplo 1.2 Cálculo de una temperatura en distintas escalas.

Mi primo está destacado en una base en la Antártida. Me escribe una carta en la que me dice que en ese momento se rompió la calefacción y el termómetro Fahrenheit marca la misma temperatura ambiente que el termómetro de la escala centígrada. ¿Qué temperatura es?

Solución

De acuerdo a la ecuación (1-2) la temperatura en la escala centígrada que corresponde a una medida en la escala Fahrenheit es:

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32)^{\circ}\text{C}$$

Según mi primo, ambas medidas son iguales. Sea  $x$  esa medida. Entonces:

$$x = \frac{5}{9}(x - 32) \Rightarrow x = \frac{5}{9}x - \frac{5}{9}32 \Rightarrow x - \frac{5}{9}x = -\frac{5}{9}32 \Rightarrow \frac{4}{9}x = -\frac{5}{9}32 \Rightarrow x = -\frac{5}{4}32 = -40$$

Entonces, la temperatura ambiente es de  $40^{\circ}\text{C}$  bajo cero, o  $40^{\circ}\text{F}$  bajo cero. Espero que mi primo tenga puesto un abrigo.

Existen pequeñas discrepancias entre las temperaturas medidas mediante el termómetro de dilatación de gas y otros termómetros, por ejemplo el de resistencia, que desaparecen cuando la presión del bulbo gaseoso disminuye. Sean dos puntos cualesquiera, por ejemplo el de ebullición del agua,  $E$ , y el de fusión del hielo,  $F$ . Graficando el cociente de las presiones que tienen ambos puntos en el termómetro de gas para distintos gases ( $P_E/P_F$ ) en función de la presión del punto de fusión  $P_F$  se observa que cada gas tiene una recta diferente y propia de cada gas. Todas las rectas convergen al mismo punto para  $P_F$  tiendiendo a cero,

de modo que:  $\lim_{P_F \rightarrow 0} \frac{P_E}{P_F} = 1.36609$

Para eliminar las imprecisiones introducidas por el uso de gases distintos, estas se pueden corregir extrapolando a presión nula. El valor del cociente de temperaturas es el mismo para el cociente de presiones correspondiente a cualquier par de temperaturas extrapolado a presión nula. Es decir:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} = 1.36609$$

En particular, para los puntos de referencia:

$$\frac{T_E}{T_F} = 1.36609 \quad T_E - T_F = 100 \Rightarrow T_E = 100 + T_F \Rightarrow \frac{100 + T_F}{T_F} = 1.36609$$

$$\therefore \frac{100}{T_F} + 1 = 1.36609 \Rightarrow \frac{100}{T_F} = 1.36609 - 1 = 0.36609 \Rightarrow T_F = \frac{100}{0.36609} = 273.15^{\circ}\text{C}$$

Evidentemente,  $T_E = 100 + T_F = 373.15^{\circ}\text{C}$ .

Estas son temperaturas de la escala física de termómetro de gas. Coincidien muy bien con las temperaturas de la escala termodinámica absoluta que deduciremos mas adelante. Se define la escala Kelvin para medir temperaturas en la escala centígrada absoluta, según la siguiente relación:

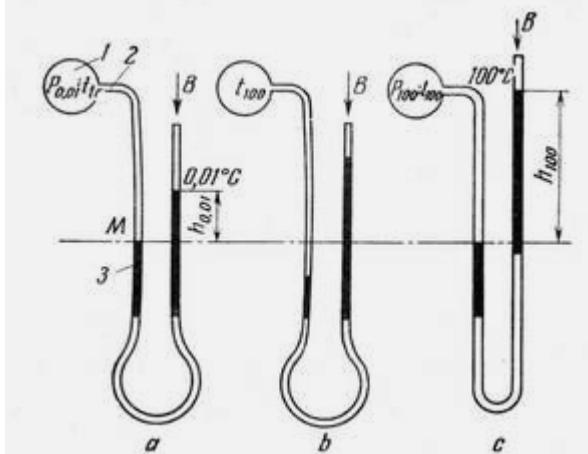
$$T_K = t_C + 273.15 \quad (1-3)$$

Existe también una escala absoluta definida a partir de la escala Fahrenheit que se conoce como escala Rankine.

$$T_R = t_F + 459.69 \quad (1-4)$$

### Ejemplo 1.3 Cálculo de la temperatura del cero absoluto en la escala centígrada.

El termómetro de gas de volumen constante tiene un bulbo esférico que contiene una cierta masa de un gas (generalmente helio) conectada a un manómetro en U con mercurio. El siguiente croquis muestra un termómetro de gas que se usa para medir temperaturas dentro de un amplio rango.



La rama izquierda del manómetro es fija, mientras que la rama derecha se puede subir o bajar a voluntad para mantener constante el volumen ocupado por el gas en el bulbo. Por eso se llama termómetro de gas de volumen constante.

El procedimiento es el siguiente. En la etapa *a* se pone el bulbo en contacto con una mezcla de agua líquida y hielo en su punto triple. El punto triple del agua ha sido intensamente estudiado y se sabe que la presión de vapor de agua en esas condiciones es muy pequeña, del orden de 0.01 bar, y la temperatura es 0.01 °C. El menisco de la rama izquierda baja, de modo que para reponerlo a su posición original hay que levantar la rama derecha, con lo que el menisco de la derecha pasa a una altura  $h_{0.01}$  que corresponde a la temperatura del punto triple. En la etapa *b* se pone el bulbo en contacto con en ebullición a 100 °C. Pero como está sometido a una temperatura mayor, el gas del termómetro se dilata, y el mercurio desciende en la rama izquierda del manómetro a la par que asciende en la rama derecha, de modo que para reponer el menisco del mercurio en la rama izquierda a la posición original (línea recta horizontal) y la presión en el bulbo hay que subir un poco la rama derecha. Pero como consecuencia de ello el menisco de la rama derecha sube hasta la altura  $h_{100}$  como vemos en la etapa *c*. En todos los casos se supone que la presión atmosférica  $B$  que actúa sobre la rama abierta del manómetro es constante.

Se pide determinar la temperatura del cero absoluto en la escala centígrada.

#### Solución

De acuerdo a la ecuación (1-3) la temperatura en la escala Kelvin se relaciona con la temperatura centígrada de la siguiente manera.  $T_K = t_C - t_0$

En esta ecuación  $t_0$  representa la temperatura del cero absoluto de la escala Kelvin medido en grados centígrados. Por supuesto, será un valor negativo. De acuerdo a lo que acabamos de explicar en el apartado precedente, el cociente de presiones es igual al cociente de temperaturas absolutas, lo que por otra parte no es mas que la ley de Gay-Lussac, conocida por haberla estudiado en Física. Entonces podemos plan-

tear:  $\frac{P_{0.01}}{P_{100}} = \frac{T_{tr}}{T_{100}} = \frac{0.01 - t_0}{100 - t_0}$  Por otra parte, las presiones expresadas en mm de Hg o Torr son:

$$P_{0.01} = h_{0.01} + B = 1000 + 760 = 1760 \quad P_{100} = h_{100} + B = 1644.25 + 760 = 2404.25$$

Por lo tanto:  $P_{0.01}(100 - t_0) = P_{100}(0.01 - t_0)$

Operando y despejando  $t_0$  se obtiene:

$$t_0 = \frac{100 \times P_{100} - 0.01 \times P_{0.01}}{P_{0.01} - P_{100}} = \frac{100 \times 2404.25 - 0.01 \times 1760}{1760 - 2404.25} = -273.15 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

### 1.1.4 Calorimetría

Es la medida de la cantidad de calor involucrada en una transformación. En las transformaciones sin cambio de fase ni composición, se usa la medición del calor para evaluar la capacidad calorífica o calor específico; en las transformaciones con cambio de fase pero no de composición se usa para evaluar el calor latente; en las transformaciones con reacción química se usa para evaluar el calor de reacción.

La historia de la relación entre el hombre y el calor comienza con la humanidad. Existe evidencia que demuestra que, ya en los albores de la aparición de la conciencia de su entorno y cuando comienza a intentar dominarlo, utiliza el fuego para defenderse de las bajas temperaturas, para cocer sus alimentos y fabricar vasijas de barro cocido, más resistentes y duraderas que las vasijas de barro crudo. El concepto de calor estuvo rodeado de elementos mágicos y teológicos, hasta que en la Edad Media varios monjes eruditos elaboraron (basándose en las especulaciones de Aristóteles) la teoría del flogisto. Esta teoría postulaba la existencia de un “fluído”, llamado flogisto, que embebía toda materia combustible y se liberaba al destruirse la misma. El concepto en ese entonces era que el flogisto era algo así como la fuerza que mantenía unida a la materia, pero que podía escapar al romperla, y alimentaba el fuego, que era flogisto puro. Si se desmenuzaba una sustancia no combustible, que contenía flogisto en menor cantidad, lo que ocurría era que esa sustancia se calentaba, pero sin manifestarse la llama porque el contenido de flogisto era demasiado escaso para alimentarla. Este concepto separaba completamente al trabajo mecánico del calor.

El primero en comprender que trabajo mecánico y calor son formas de la energía mutuamente interconvertibles fue el conde Rumford. Este fabricaba cañones por taladrado en agua. El proceso consistía en fundir un cilindro sólido de hierro. Posteriormente se sumergía el cilindro en agua para refrigerarlo y se taladraba el orificio o ánima mediante una herramienta similar a un torno. Rumford observó que el agua hervía durante el proceso. La teoría del flogisto servía perfectamente para explicar este hecho, ya que al disgregarse la materia del cilindro se liberaba flogisto. Sin embargo, Rumford observó que el agua hervía aún cuando la herramienta estuviera totalmente desafilada y no cortara, por lo tanto no podía desprender viruta del cañón y no podía liberar flogisto. Rumford razonó que lo que producía el calor era el trabajo invertido en hacer girar la herramienta independientemente de su eficacia como elemento cortante, de modo que el calor no estaba almacenado en el hierro porque este permanecía inalterado, sino que provenía del trabajo mecánico. En términos modernos diríamos que la energía transferida como trabajo se convierte en calor por rozamiento.

Por razones históricas el calor y el trabajo se miden en unidades distintas, anteriores a la aparición del concepto de que son equivalentes. En el Sistema Internacional ambos se miden en Joules, que es unidad de energía, pero en las unidades usuales de ingeniería el calor se suele expresar con unidades propias. En nuestro país el calor se mide en calorías. Una caloría se define como la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 °C la temperatura de 1 gramo de agua líquida a presión normal, de 14.5 a 15.5 °C. También se usa la kilocaloría. 1 Kcal = 1000 cal. En los países de habla inglesa se usa la BTU (British Thermal Unit). Se define como la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 °F la temperatura de 1 libra de agua líquida a presión normal. Las equivalencias son:

$$1\text{cal} = \frac{1}{860} \text{Vatios} \times \text{hora} = 4.186 \text{ Joule} \quad 1 \text{ BTU} = 252 \text{ cal} \quad 1 \text{ Kcal} = 427 \text{ Kg}_f \times \text{m} = 1000 \text{ cal}$$

### 1.1.5 Variación de temperatura sin cambio de fase. Calor específico

Cuando calentamos o enfriamos una sustancia se necesita una cierta cantidad de calor para elevar o disminuir su temperatura en 1 °C. Otras sustancias requieren una cantidad diferente, mayor o menor. Se denomina calor específico a la cantidad de calor necesario para elevar en una unidad (por ejemplo 1 °C) la temperatura de la unidad de masa (por ejemplo 1 gramo) de la sustancia en cuestión. Esta cantidad es la misma para calentamiento o enfriamiento. Es una propiedad específica de la sustancia, o sea que depende de su composición. Simbolizando con “Q” la cantidad de calor, “m” la masa, la variación de temperatura con “Δt” y con “C” el calor específico tenemos:

$$C = \frac{Q}{m\Delta t} \Rightarrow Q = m \times C \times \Delta t \tag{1-5}$$

Esta ecuación nos permite calcular la cantidad de calor *Q* requerida para producir la modificación de la temperatura de una masa *m* de sustancia de calor específico *C* en una cantidad *Δt*, siempre que no haya cambio de fase. Los valores de calor específico se informan en la literatura en unidades de calor divididas por unidades de masa y divididas por unidades de temperatura. Por ejemplo se usan las unidades siguientes.

Kcal Kg °C	Kcal Kg °K	cal g °C	cal g °K	BTU Lb °F	BTU Lb °R	Joules Kg °K
---------------	---------------	-------------	-------------	--------------	--------------	-----------------

Los valores de *C* en las siguientes unidades son numéricamente iguales, a pesar de que las unidades usadas sean distintas.

$$\frac{\text{BTU}}{\text{Lb}^{\circ}\text{F}}, \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}^{\circ}\text{R}}, \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^{\circ}\text{K}}, \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{K}} \text{ y } \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^{\circ}\text{C}}$$

Si la masa se expresa en moles usamos la notación  $C'$  (con un apóstrofo) y las unidades son:

$$\frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^{\circ}\text{C}}, \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^{\circ}\text{K}}, \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^{\circ}\text{C}}, \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^{\circ}\text{K}}, \frac{\text{BTU}}{\text{Lbmol}^{\circ}\text{F}}, \frac{\text{BTU}}{\text{Lbmol}^{\circ}\text{R}}, \frac{\text{Joules}}{\text{Kmol}^{\circ}\text{K}}$$

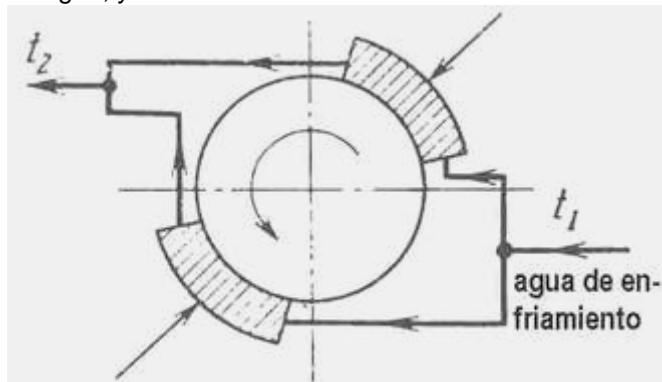
Como antes, los valores de  $C'$  en las siguientes unidades son numéricamente iguales.

$$\frac{\text{BTU}}{\text{Lbmol}^{\circ}\text{F}}, \frac{\text{BTU}}{\text{Lbmol}^{\circ}\text{R}}, \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^{\circ}\text{K}}, \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^{\circ}\text{K}} \text{ y } \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}^{\circ}\text{C}}$$

Las dos clases de intercambio de calor más frecuentes son: a presión constante y a volumen constante. Por ello se dan dos tipos de calor específico: a  $P$  constante y a  $V$  constante. Se identifican con los símbolos:  $C_p$  y  $C_v$ . Los valores de  $C_p$  y  $C_v$  para las sustancias puras más comunes se encuentran tabulados en el "Manual del Ingeniero Mecánico" de Marks, en el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry y en otras obras similares.

#### Ejemplo 1.4 Cálculo del agua necesaria para enfriar un freno.

Para medir la potencia de los motores se usa un freno mecánico. El motor se frena con dos zapatas de freno refrigeradas con agua como mostramos en el croquis que vemos a continuación. Sólo el 80% de la potencia disipada se entrega al agua, y el 20% restante termina en el aire.



El calor específico del agua se puede tomar  $C_p = 4.1868 \text{ KJ/(Kg}^{\circ}\text{C)}$  y la densidad igual a  $1000 \text{ Kg/m}^3$ . ¿Qué cantidad de agua se necesita para operar por hora si el par del motor es de  $2000 \text{ J}$  a  $1500 \text{ RPM}$  y el aumento de temperatura del agua no debe exceder los  $35^{\circ}\text{C}$ ?

#### Solución

La potencia disipada, suponiendo que toda la que produce el motor es absorbida por el freno, se puede calcular de la siguiente manera.

$$\dot{W} = \frac{2 \times \pi \times N \times P}{60}$$

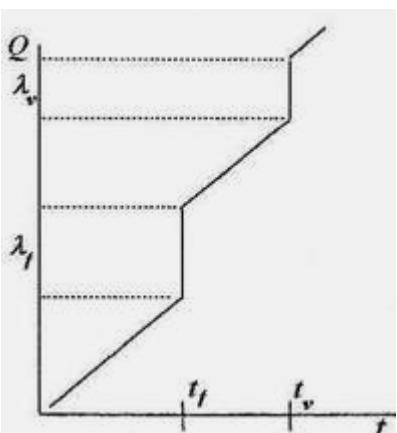
Como el 80% de la potencia disipada se entrega al agua, el caudal de agua  $m_a$  en  $\text{Kg/seg}$  se puede calcular igualando la potencia disipada con la cantidad de calor que absorbe el agua por unidad de tiempo. Este es:

$$\dot{Q} = m_a \times C_p \times \Delta t$$

Igualando y despejando obtenemos:

$$\begin{aligned} m_a \times C_p \times \Delta t &= 0.8 \frac{2 \times \pi \times N \times P}{60} = \frac{1.6 \times \pi \times N \times P}{60} \Rightarrow m_a = \frac{1.6 \times \pi \times N \times P}{60 \times C_p \times \Delta t} = \frac{1.6 \times 3.14 \times 1500 \times 2000}{60 \times 4.1868 \times 35} = \\ &= 1.767 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} \end{aligned}$$

### 1.1.6 Variación de temperatura con cambio de fase. Calor latente



Una gráfica de la cantidad de calor entregada a la unidad de masa de una cierta sustancia en función de la temperatura tiene un aspecto similar al que vemos en la figura. Los tramos en los que la temperatura permanece constante son aquellos en los que tiene lugar el cambio de fase. La fusión ocurre a temperatura  $t_f$  y requiere un calor latente de fusión  $\lambda_f$ . La ebullición o condensación ocurre a  $t_v$  y requiere un calor latente de ebullición  $\lambda_v$ . Los valores de calor latente se informan en:

$$\frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}, \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \text{ y } \frac{\text{Joules}}{\text{Kg}}$$

Si la base sobre la que se expresa la masa es el número de moles, identificamos el calor latente como  $\lambda$  y sus unidades son:

$$\frac{\text{BTU}}{\text{Lbmol}}, \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}} \text{ y } \frac{\text{Joules}}{\text{Kmol}}$$

El calor latente es siempre mayor, y con poquísimas excepciones *mucho* mayor que el calor específico. Por ejemplo, el calor latente de ebullición del agua es del orden de 600 veces más grande que el calor específico del agua líquida y mas de 1200 veces más grande que el calor específico del vapor de agua en condiciones ambientes. El calor latente de fusión del agua es del orden de 80 veces más grande que el calor específico del agua líquida. La ecuación que permite calcular el calor intercambiado durante un cambio de fase es la siguiente.

$$Q_f = m \times \lambda_f \quad (1-6)$$

La gráfica de la cantidad de calor en función de la temperatura no tiene necesariamente que ser recta. Una definición mas rigurosa del calor específico es:

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt} \text{ de donde } dQ = mCdt \Rightarrow Q = m \int C dt \quad (1-5')$$

El calor específico se puede expresar en función de la temperatura en forma de serie de potencias, generalmente un polinomio cúbico:

$$C = \alpha + \beta \times t + \gamma \times t^2 + \delta \times t^3 \quad (1-7)$$

Reemplazando esta expresión en la anterior obtenemos una ecuación integral que permite calcular la cantidad de calor:

$$Q = m \int C dt = m \int_{t_1}^{t_2} (\alpha + \beta \times t + \gamma \times t^2 + \delta \times t^3) dt$$

Operando:

$$Q = m \left[ \alpha(t_2 - t_1) + \frac{\beta}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{\gamma}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \frac{\delta}{4}(t_2^4 - t_1^4) \right] \quad (1-8)$$

A temperaturas ordinarias y para intervalos de variación de temperatura no muy amplios  $C$  se puede considerar constante sin incurrir en un error muy grande.

### 1.1.7 Calorímetros

Como ya se explicó, la calorimetría se ocupa de la medición del calor involucrado en las transformaciones. Los calorímetros se clasifican de acuerdo al destino o uso que se pretende. Se comprende que la estructura y materiales de un calorímetro destinado a medir el calor desarrollado durante una reacción química de combustión, por ejemplo, no puede ser la misma que en un calorímetro destinado a medir el calor específico de un líquido en condiciones normales, por las características térmicas de la combustión y la magnitud de la energía liberada durante el curso de la misma. Los calorímetros más comunes son: el calorímetro adiabático, el calorímetro de flujo, el calorímetro diferencial, y el calorímetro de hielo o de mezcla.

El **calorímetro adiabático** se puede encontrar en dos variantes. El modelo que opera a presión constante es un simple recipiente aislado térmicamente que contiene una masa conocida de muestra en contacto con una resistencia eléctrica. Se mide la temperatura antes y después de hacer pasar una cantidad exactamente conocida de electricidad por la resistencia, de lo cual se puede deducir el calor específico o latente. Véase mas adelante el significado del término *adiabático* en el apartado 1.2. La versión que funciona a volumen constante se conoce como **bomba calorimétrica** y se construye con metales y paredes robustas para resistir las variaciones de presión que se pueden producir en la transformación. Se usa principalmente para medir calores de reacción, notablemente calor de combustión.

El **calorímetro de flujo** es un calentador de flujo continuo, es decir un volumen atravesado por una corriente constante del fluido que se desea medir, dotado de una resistencia eléctrica de calentamiento que entrega una cantidad exactamente conocida de calor al fluido. Se miden las temperaturas a la entrada y a la salida del calorímetro de flujo, de modo que si se conoce exactamente la masa que circula por unidad de tiempo es posible obtener el calor específico del fluido. Puede operar con cualquier fluido, pero resulta especialmente eficaz en la medida de calor específico y de reacción de gases.

El **calorímetro diferencial** se usa cuando la cantidad de muestra disponible es muy pequeña. En dos cápsulas *iguales* se pone una masa exactamente medida de la muestra y la otra se deja vacía y se usa como referencia. Cada cápsula está dotada de una resistencia eléctrica de calentamiento y de una termocupla individual. En la cápsula que contiene la muestra se hace pasar una cantidad de corriente eléctrica equivalente al calor necesario para producir el efecto deseado, según lo que se quiere medir. En la cápsula vacía se hace pasar una corriente eléctrica tal que no haya diferencia de temperatura con la cápsula que contiene la muestra. La diferencia entre ambas cantidades de calor representa la energía consumida por la muestra.

El calorímetro más común destinado a la medición del calor específico o del calor latente de cambio de fase es el calorímetro de agua o **calorímetro de mezcla**. En su versión más primitiva se conocen aparatos de este tipo construidos por Lavoisier (1783) y Bunsen (1870). Consiste básicamente en un recipiente de uno o dos litros de capacidad, aislado térmicamente (se puede usar sin inconvenientes un termo tipo Dewar de vidrio espejado con doble pared y vacío entre ellas si se mide a presión normal) plateado para evitar pérdidas por radiación. Contiene una cierta cantidad de agua y un termómetro que permite medir la temperatura del agua en su interior. Este sencillo aparato se puede usar para medir el calor específico de un cuerpo sólido o líquido. Para ello previamente es necesario conocer el calor específico del recipiente. Esto se puede hacer de la siguiente manera: se pesa el recipiente vacío, siendo su masa  $m_r$ . Luego se llena con agua a temperatura normal ambiente y se deja reposar hasta que se hayan igualado las temperaturas del agua y del recipiente. Entonces se mide la temperatura del agua que, debido al tiempo transcurrido, es igual a la del frasco. Identificamos esta temperatura como  $t_0$ . Se tira el agua y se llena el frasco con una masa conocida de agua  $m_a$ , que tiene otra temperatura  $t_a$ . Supongamos que  $t_a > t_0$ . Se espera 5 minutos y se mide la nueva temperatura del agua, que identificamos como  $t_1$ . Lógicamente  $t_1 \neq t_0$ . Lógicamente es mayor, puesto que ha pasado calor del agua al calorímetro. Además, será  $t_1 < t_a$ . Al variar la temperatura del agua desde  $t_a$  hasta  $t_1$  indica que se transfirió una cierta cantidad de calor al frasco. Siendo  $C_a$  el calor específico del agua, sabemos que  $C_a = 1 \text{ cal/(g } ^\circ\text{C)}$ .

$$Q = m_a C_a (t_a - t_1) \quad (1-9)$$

Por otra parte, el frasco está ahora a la temperatura  $t_1$  y ha recibido la misma cantidad de calor. Si llamamos  $C_r$  al calor específico del recipiente es:

$$Q = m_r C_r (t_1 - t_0) = m_a C_a (t_a - t_1) \Rightarrow C_r = \frac{m_a C_a (t_a - t_1)}{m_r (t_1 - t_0)} \quad (1-10)$$

Conocido el calor específico del recipiente se puede usar para determinar el calor específico de una sustancia sólida o líquida cualquiera, o el calor de una reacción. Si queremos determinar el calor específico de esa sustancia, se opera del siguiente modo: se pesa una masa de sustancia  $m_s$  y se lleva a una estufa que lo calienta a una temperatura homogénea  $t_s$ . Rápidamente se coloca en el frasco y se tapa el mismo. El frasco contiene una masa conocida de agua  $m_a$  y el conjunto de agua y calorímetro está (antes de colocar la sustancia) a una temperatura  $t_a$ . Se agita unos minutos y se vuelve a medir la temperatura del agua que ahora subió a  $t_2$ . Si no hay pérdidas de calor desde el interior del frasco, el calor cedido por el cuerpo o sustancia cuyo calor específico se quiere medir ha sido tomado por el agua y por el recipiente. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} m_s C_s (t_s - t_2) &= m_a C_a (t_2 - t_a) + m_r C_r (t_2 - t_a) = (m_a C_a + m_r C_r)(t_2 - t_a) \\ C_s &= \frac{(m_a C_a + m_r C_r)(t_2 - t_a)}{m_s (t_s - t_a)} \end{aligned} \quad (1-11)$$

El término  $(m_r C_r)$  se denomina *equivalente en agua* del calorímetro porque equivale a una masa extra de agua que se debe sumar a la masa real de agua  $m_a$ . Este método mide el calor específico *medio* pero en general la diferencia con el valor de calor específico a temperatura ambiente es despreciable.

Otras versiones del calorímetro de mezcla no usan agua sino un bloque metálico, de aluminio, hierro o cobre, para medir calores específicos y latentes de sustancias a temperaturas a las que el agua no es líquida. También se usan otros líquidos de mayor o menor punto de fusión que el agua, según las necesidades.

### 1.1.8 Algunas herramientas matemáticas usadas en Termodinámica

La Termodinámica maneja parámetros que son funciones de varias variables. Un caso típico es el de las propiedades  $P-V-T$  que se estudian en detalle mas adelante. Debido a la naturaleza de los fenómenos en estudio, en muchos casos interesa obtener la variación de un parámetro con respecto a otro. Esto en síntesis implica:

sis no es otra cosa que una derivada. Puesto que los parámetros termodinámicos son función de varias variables, se deduce que las derivadas son parciales. Para definir mejor de qué estamos hablando, supongamos tener tres variables  $x, y, z$  que se encuentran ligadas entre sí por una relación biunívoca de la forma:

$$f(x, y, z) = 0$$

Si es posible expresar cada variable en forma explícita (esto es, de modo que la variable en cuestión quede sola de un lado del igual, mientras del otro lado hay una función en la que no está esa variable) entonces podemos escribir:

$$x = f_1(y, z) \quad y = f_2(x, z) \quad z = f_3(x, y) \quad (*)$$

Estas tres expresiones son explícitas. En cambio la expresión para  $f(x, y, z)$  es implícita.

#### 1.1.8.1 Diferencial total exacto

Si las funciones son diferenciables exactamente se dice que tienen diferencial total exacto. En ese caso siempre será posible expresar el diferencial de una función en forma de combinación lineal de otras dos funciones de las demás variables. Por ejemplo, diferenciando  $z$  obtenemos:

$$dz = \left( \frac{\partial f_3}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f_3}{\partial y} \right)_x dy$$

Puesto que cada una de las derivadas parciales en la relación anterior son también funciones de  $x$  e  $y$ , es posible expresarlas como dos funciones  $M(x, y)$  y  $N(x, y)$  tales que podemos escribir:

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

El teorema de Schwartz establece que si la función tiene diferencial exacto entonces las derivadas cruzadas de las funciones  $M$  y  $N$  son iguales:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \text{ porque: } \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}; \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \Rightarrow \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Todas las propiedades termodinámicas tienen diferencial total exacto. Esto incluye a las propiedades *P-V-T*, que denominamos *propiedades de estado* y a las distintas formas de contabilizar la energía, pero no al calor ni al trabajo. Para que una función sea una función de estado es necesario y suficiente que su diferencial sea una diferencial exacta. Las siguientes afirmaciones son equivalentes; si una de ellas se cumple, las otras tres también se cumplen.

- $\varphi$  es una función de estado.
- $d\varphi$  es una diferencial exacta.
- $\oint d\varphi = 0$ .
- $\int_1^2 d\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$

#### 1.1.8.2 Regla cíclica de derivación parcial

De las igualdades (\*) se deduce derivando cada una de ellas:

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \quad dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Reemplazando  $dy$  de la segunda ecuación en la primera se obtiene:

$$\begin{aligned} dx &= \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left[ \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \right] + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \Rightarrow \\ &\Rightarrow dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \end{aligned}$$

y reordenando:

$$\left[ 1 - \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx = \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz \quad (*)$$

Puesto que de las tres variables sólo hay dos independientes, las variables  $x$  y  $z$  son mutuamente independientes de lo que se deduce que  $dx$  y  $dz$  pueden tomar cualquier valor. Entonces, asignamos arbitrariamente los valores:  $dz = 0$ ,  $dx \neq 0$ . Si  $dz = 0$ , se sigue de la igualdad anterior que:

$$1 - \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \quad (1-12)$$

Razonando de modo similar asignamos arbitrariamente los valores:  $dz \neq 0$ ,  $dx = 0$ . Entonces, si  $dx = 0$  se deduce de la igualdad (\*) que:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0$$

Reemplazando la penúltima igualdad en la última relación, se obtiene:

$$\left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (1-13)$$

Las dos expresiones recuadradas (1-12) y (1-13) encuentran frecuente aplicación en Termodinámica, como veremos oportunamente.

### 1.1.8.3 Ecuaciones diferenciales de Pfaff

Se llaman ecuaciones diferenciales de Pfaff o ecuaciones diferenciales de forma Pfaffiana a las ecuaciones diferenciales de la forma:

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

En esta forma las variables  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  son todas funciones de las variables  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ .

Las ecuaciones diferenciales de Pfaff se clasifican en *holónomas* (que son integrables) y *no holónomas* (que no son integrables); en Termodinámica aparecen con gran frecuencia ecuaciones diferenciales de la forma Pfaffiana y por suerte son todas integrables. Las formas *holónomas* se dividen en dos categorías: las que son diferenciales exactas y las que se pueden integrar por medio de un factor de integración. Las ecuaciones diferenciales exactas ya nos resultan familiares, porque las acabamos de ver en el apartado 1.1.8.1. Las ecuaciones diferenciales que se pueden integrar por medio de un factor de integración tienen la particularidad de que siempre es posible encontrar dos funciones, una denominada *factor de integración*  $\lambda$  y la otra denominada función potencial  $Z$  de tal modo que resulta ser para cada uno de los  $X_i$ :

$$\lambda \times X_i = \frac{\partial Z}{\partial X_i}$$

### 1.1.9 Efecto de los cambios de presión y temperatura en el volumen

El volumen de un fluido varía por efecto de dos variables claves: la temperatura y la presión. Considerando al volumen como una función de estas dos variables es posible expresar matemáticamente su variación de la siguiente forma.

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1-14)$$

Dividiendo por  $V$  obtenemos la variación *relativa* de  $V$ :

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Esta ecuación se puede expresar de la siguiente manera.

$$\frac{dV}{V} = \beta dT + \kappa dP$$

$\beta$  es llamado coeficiente de dilatación volumétrica o coeficiente de expansión cúbica.

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-15)$$

El coeficiente  $\beta$  representa la contribución que aporta la temperatura a la variación total de volumen, a presión constante.

El coeficiente  $\kappa$  representa la contribución de la presión a la variación total de volumen, a temperatura constante. Se conoce como coeficiente de compresibilidad isotérmica.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1-16)$$

El signo negativo toma en cuenta el hecho de que el volumen disminuye con un aumento de presión. Tiene unidades de presión<sup>-1</sup>. Las unidades de  $\beta$  son grados<sup>-1</sup>. Lógicamente el valor de  $\beta$  depende de la sustancia y de la escala termométrica usada. Para sólidos y líquidos  $\beta$  es relativamente independiente de la temperatura, es decir, varía muy poco con la variación de temperatura. En los gases en cambio varía mucho. Por lo tanto sólo para sólidos y líquidos:

$$\Delta V = V\beta\Delta t \Rightarrow V_2 - V_1 = \beta V_1(t_2 - t_1) \quad (1-17)$$

El coeficiente  $\kappa$  sirve para comparar el efecto que producen las variaciones de presión en los distintos fluidos. Un coeficiente relacionado con  $\kappa$  es el llamado coeficiente de elasticidad volumétrica. Mide la variación de volumen producida por una variación de presión en un fluido. Un fluido se dice mas o menos compresible cuanto mayor o menor sea la variación de volumen inducida por una variación de presión determinada. El coeficiente de elasticidad volumétrico mide esta variación.

$$\varepsilon = -\frac{dP}{dV/V} \quad [\text{Pascales o Kg/m}^2] \quad (1-18)$$

El signo negativo toma en cuenta el hecho de que el volumen disminuye con un aumento de presión. Es fácil ver que  $\varepsilon$  es la inversa de  $\kappa$ .

Los líquidos son mucho menos compresibles que los gases, pero mas que los sólidos, como vemos comparando los módulos de elasticidad volumétrica del agua, del aire y del acero en condiciones normales.

- para el aire  $\varepsilon = 1.06 \times 10^4 \text{ Kg/m}^2$
- para el agua  $\varepsilon = 2.09 \times 10^8 \text{ Kg/m}^2$
- para el acero  $\varepsilon = 2.10 \times 10^{10} \text{ Kg/m}^2$

Analizando estas cifras observamos que los líquidos y sólidos son prácticamente incompresibles. No ocurre lo mismo con los gases. Debido a que la influencia de variaciones moderadas de temperatura en el volumen de un gas no tiene mayor importancia porque los gases son compresibles, no se suele tomar en cuenta a menos que la variación de temperatura sea muy grande. En cambio en los líquidos, que son casi incompresibles, aún pequeñas variaciones de temperatura pueden producir variaciones de volumen importantes, y si el volumen permanece constante esto se traduce en aumentos grandes de presión.

Esto tiene una gran importancia práctica en los casos en que un líquido llena completamente un recipiente de paredes rígidas y se lo somete a variación de temperatura. Al no poder expandirse debido a que el recipiente tiene paredes rígidas su presión aumenta rápidamente, pudiendo llegar a romper el recipiente.

Se puede definir en forma análoga un coeficiente que toma en cuenta el efecto de la variación de temperatura en la presión. Se lo denomina coeficiente de aumento de presión a volumen constante.

$$\gamma = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1-19)$$

Los coeficientes  $\beta$ ,  $\kappa$  y  $\gamma$  tienen un interés especial. Fueron casi las primeras propiedades termodinámicas que se midieron, debido a que se pueden medir con un equipamiento simple y de baja tecnología. En efecto, si expresamos por ejemplo la ecuación (1-15) en forma de incrementos finitos tenemos:

$$\beta_m = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_P = \frac{V_1 - V_0}{V_1(T_1 - T_0)}$$

$\beta_m$  es el valor medio del coeficiente de expansión cúbica, pero si logramos medir los volúmenes  $V_1$  y  $V_0$  con suficiente exactitud y la diferencia de temperaturas  $\Delta T = T_1 - T_0$  es muy pequeña, entonces por el teorema de Cauchy del cálculo diferencial el valor de  $\beta_m$  es prácticamente igual al valor de la ecuación (1-15).

Se puede demostrar fácilmente que los tres coeficientes  $\beta$ ,  $\kappa$  y  $\gamma$  no son independientes sino que están relacionados entre sí. Para ello, de la ecuación (1-13) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

Si reemplazamos  $x$  por  $V$ ,  $y$  por  $T$ ,  $z$  por  $P$  esta expresión es equivalente a:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (1-20)$$

Pero de acuerdo a las ecuaciones (1-15), (1-16) y (1-19) esta relación equivale a la siguiente.

$$\beta V = -\frac{\gamma P}{-\frac{V}{\kappa}} \Rightarrow \beta V = \gamma \kappa P V \Rightarrow \beta = \gamma \kappa P = \frac{\kappa P}{\varepsilon}$$

$$\boxed{\beta = \gamma \kappa P = \frac{\kappa P}{\varepsilon}} \quad (1-21)$$

También podemos deducir de la ecuación (1-20) la siguiente relación.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\beta V}{-\kappa V} = \frac{\beta}{\kappa} \quad (1-22)$$

De modo análogo a como lo hicimos con el coeficiente de dilatación cúbica definimos el coeficiente de dilatación lineal:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left[ \frac{\partial L}{\partial t} \right] \quad (1-23)$$

De donde deducimos fácilmente:

$$L_I - L_0 = \alpha L_0 (t_I - t_0)$$

### Ejemplo 1.5 Cálculo de la dilatación cúbica de dos sólidos.

Un recipiente de vidrio de  $200 \text{ cm}^3$  está totalmente lleno con mercurio a  $20^\circ\text{C}$ . ¿Cuanto mercurio se derrama si la temperatura se lleva a  $100^\circ\text{C}$ ?

Datos  $\beta_{\text{vidrio}} = 1.2 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$ .  $\beta_{\text{Hg}} = 18 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$

Solución

$$\Delta V_{\text{vidrio}} = 200 \times 1.2 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1} \times (100 - 20)^\circ\text{C} = 0.192 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_{\text{Hg}} = 200 \times 18 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1} \times (100 - 20)^\circ\text{C} = 2.88 \text{ cm}^3$$

Se derrama:  $2.88 - 0.192 = 2.69 \text{ cm}^3$ .

### 1.1.10 Esfuerzos de origen térmico

Sea una barra rígidamente sujetada en sus extremos, que se calienta elevando su temperatura una cantidad determinada. Si la barra estaba fría cuando se la colocó entonces al calentarse se dilata y habrá esfuerzo de compresión. Si ha sido fijada cuando estaba caliente, al enfriarse se contrae y habrá esfuerzo de tracción. Para evitar estos esfuerzos y los efectos perjudiciales que pueden causar colocar secciones deslizantes en uno o ambos extremos, o juntas de dilatación, o (como en el caso de las tuberías) darle al elemento dilatable forma de  $\Omega$  o de  $U$  para que pueda absorber las diferencias de longitud.

El esfuerzo se puede calcular fácilmente. Para el esfuerzo causado por dilatación lineal, si el módulo de Young (módulo de elasticidad) es:

$$\sigma = \frac{F/A}{\Delta L/L} \Rightarrow F = \sigma A \frac{\Delta L}{L}$$

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta t \Rightarrow F = \sigma A \alpha \Delta t \quad (1-24)$$

## 1.2 Método de la Termodinámica. Conceptos básicos

Hay dos enfoques de la Termodinámica que proveen una comprensión integral de las relaciones de masa y energía. Uno es el macroscópico que estudia la materia sin ocuparse demasiado de la composición particulada. Esto se conoce generalmente como "Termodinámica clásica", porque sus contenidos son principalmente los que se desarrollaron en las primeras etapas de esta ciencia. La mayor parte de los textos básicos de Termodinámica exponen la Termodinámica clásica.

El enfoque microscópico en cambio parte de la composición particulada de la materia y, con la ayuda de la mecánica estadística y otras técnicas, elabora modelos de los agentes termodinámicos que se usan principalmente en la estimación de las propiedades de sustancias puras. Una clara exposición de este tema se puede encontrar en el libro de F. W. Sears "Termodinámica y Teoría Cinética".

Lo que hace atractiva a la Termodinámica clásica es su capacidad de predecir el comportamiento de los sistemas materiales. Dijo Einstein:

Una teoría resulta más impresionante mientras más simples sean sus premisas, más diversos sean los objetos a que se refiere y más extenso sea su campo de aplicación.  
De ahí la profunda impresión que la Termodinámica Clásica ha hecho en mí. Constituye la única teoría física de contenido universal que, dentro de los límites de aplicación de sus conceptos básicos, estoy convencido de que nunca será desplazada.

También dijo Arnold Sommerfield, en un tono un poco en broma y un poco en serio:

La Termodinámica es una materia extraña. La primera vez que se estudia, no se entiende nada. La segunda vez uno cree que la entiende, excepto por uno o dos pequeños detalles. La tercera vez uno sabe que no la entiende, pero para ese momento está tan acostumbrado que ya ha dejado de molestarle.

Siguiendo a Sommerfield (que por algo ganó un premio Nobel) conviene estudiar Termodinámica más de dos veces. Según Einstein, vale la pena.

La Termodinámica genera modelos idealizados en los que luego se introducen modificaciones para llevarlos a la realidad; así tenemos gases "ideales", fluidos "normales", etc. Esto constituye una ventaja pues esos modelos son simples y fáciles de manejar, lo que simplifica el cálculo que puede a veces ser suficientemente exacto o usarse como aproximación o control de otros mas elaborados. Su principal utilidad reside en la facilidad con que nos permite obtener una imagen de lo que estudiamos. El principal obstáculo que suele enfrentar el estudiante es la formulación de conceptos en forma abstracta, es decir que si el desarrollo de una compresión profunda de cualquier ciencia es un proceso que requiere grandes dosis de esfuerzo y persistencia, esto es doblemente cierto en nuestro caso.

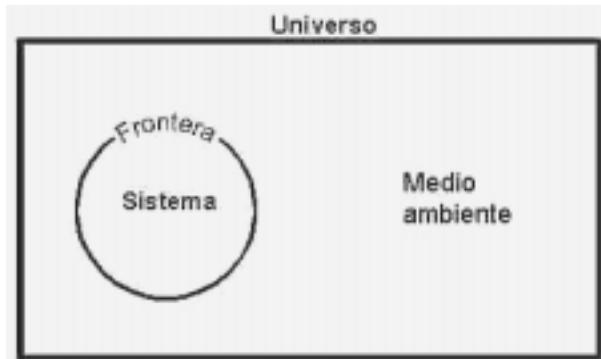
Los conceptos básicos que manearemos son:

**Energía** La materia tiene energía que existe desligada de ella, y la energía se conserva, esto es, no se puede crear o destruir, solo se puede redistribuir.

**Sistema** El sector del universo que está en estudio. Se dice que el sistema es *aislado* cuando no interacciona con el medio ambiente.

**Medio ambiente** Todo lo que no es sistema. La unión del sistema y el medio ambiente constituye el universo, que por definición es un sistema aislado, ya que nada puede existir fuera de él.

**Propiedades** Son las características medibles de un sistema. Nosotros sólo nos vamos a ocupar de las que influyen en cambiar la condición de un sistema. Por ejemplo si un gas es maloliente o venenoso o verde o dulce, pueden ser características importantes pero no condicionan el estado del sistema ya que en general se conservan con independencia de las transformaciones físicas que este sufre, mientras mantenga su composición constante. Por ejemplo si es venenoso lo será independientemente de lo que se le haga.



**Equilibrio** Todo sistema aislado tiende al equilibrio interno, caracterizado por la ausencia de cambio de sus propiedades, y eventualmente lo alcanza espontáneamente.

**Estado** Un sistema en equilibrio interno se puede describir especificando un número limitado de propiedades. Suelen llamarse propiedades de estado o parámetros de estado. Una propiedad de estado condiciona el estado del sistema, lo que se manifiesta porque un cambio de cualquier propiedad de estado afecta automáticamente a las demás. Supongamos que un sistema se encuentra en equilibrio interno y se varía alguna propiedad, por ejemplo el precio. Si no cambia ninguna otra propiedad esto significa que el precio no es una propiedad de estado. En cambio si modificamos su temperatura observamos que cambia la presión

a volumen constante, o el volumen a presión constante, lo que significa que la temperatura es una propiedad de estado.

**Flujo o transferencia** En todo sistema no aislado hay paso de masa y/o energía desde o hacia el sistema.

**Balance** Como la masa y la energía se conservan, en todo proceso de transferencia se puede plantear un balance de estas magnitudes.

**Evolución** Una serie de cambios que sufre un sistema pasando por varios estados diferentes. Términos como *proceso* y *transformación* son sinónimos de evolución.

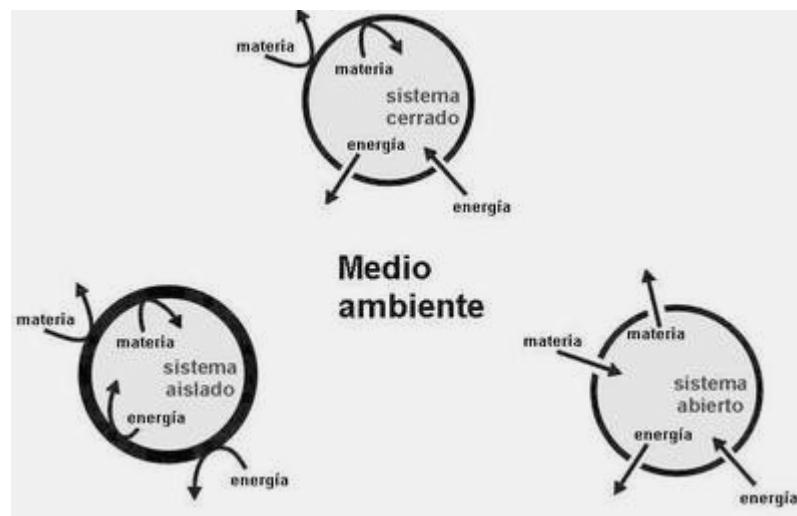
**Adiabático** Significa "sin intercambio de calor". Identifica las evoluciones muy rápidas para que haya intercambio de calor o que ocurren en un sistema térmicamente aislado.

**Isotérmico** Que ocurre sin cambio de temperatura, a temperatura constante.

### 1.2.1 Sistemas. Clasificación

Las fronteras o límites del sistema pueden ser reales o imaginarias, esto es, impuestas por mí a mi conveniencia. Saber elegir dónde ubicar las fronteras es un arte que se aprende con la práctica, y hacerlo bien indica buena capacidad analítica y ahorra mucho tiempo en la resolución de problemas. Hay dos clases de sistemas:

- Cerrados, llamados también *masa de control*, en los que permanece constante la masa. No hay transferencia de materia a través de las fronteras. Por ejemplo, un recipiente herméticamente cerrado, aunque la superficie limitante no necesita ser rígida, como ocurre en un globo de goma o un cilindro cuyo pistón se desplaza.
- Abiertos o *volumen de control*, en los que el volumen permanece constante. Son cualquier porción de espacio limitada por una frontera que la materia puede atravesar sin dificultad, como por ejemplo un tubo abierto en sus extremos o un reactor continuo.



En cualquiera de los dos tipos de sistema es posible la transferencia de energía. Cualquier cosa externa al sistema es medio ambiente; la suma de sistema y medio ambiente constituye el universo. Cuando existen entre sistema y medio ambiente condiciones tales que impiden toda interacción mutua (transferencia de energía) decimos que el sistema está aislado.

### 1.2.2 Cómo definir el tipo de sistema

Puesto que la diferencia fundamental entre los sistemas cerrados y abiertos es que los cerrados funcionan a masa constante, sin flujo de masa, mientras los abiertos funcionan a volumen constante, con flujo de masa, la mejor manera de definir al sistema como perteneciente a una u otra clase es con la frontera. Supongamos que hay que analizar un caso en el que solo hay un flujo de masa desde un recipiente a otro, y un flujo de energía desde o hacia el fluido que se mueve. Realmente no importa qué tipo de recipiente tenemos en la práctica. Para nuestros fines, un recipiente es una superficie total o parcialmente cerrada sobre sí misma de tal modo que contiene un fluido. Desde esta definición una taza, un tanque y un sifón de soda son recipientes. Ahora tengo que analizar el fenómeno que se produce como consecuencia de ese flujo de masa y de energía que experimenta el fluido, y de cualquier transformación que sufre el fluido eventualmente, si se produjera.

La pregunta más importante es la siguiente. ¿Cómo me conviene definir al sistema?. Tengo dos opciones. O bien considero el conjunto de ambos recipientes, con lo que resulta un sistema cerrado, o bien analizo uno de ellos, con lo que resulta abierto. En el primer caso el sistema es cerrado porque si bien hay un flujo de masa entre los recipientes, como la frontera que encierra al sistema pasa por fuera de ambos y los contiene, no resulta atravesada por ninguna corriente de fluido, y por lo tanto no hay flujo de masa a través de la frontera. En el segundo caso, como la frontera encierra uno solo de los recipientes, el fluido atraviesa la frontera y el sistema es abierto.

Queda por decidir la respuesta a nuestra pregunta. Esta depende de la situación. Con respecto al flujo de masa, ya sabemos que existe entre ambos recipientes. Con respecto al flujo de energía solo cabe imaginar dos condiciones posibles: que haya o que no haya flujo de energía entre el fluido y el medio ambiente. Si

hay flujo de energía lo mas probable es que convenga definir al sistema como cerrado, porque de esa manera el modelo matemático que lo describe resulta mas sencillo. En efecto, si el sistema se define como abierto se necesita un modelo integrado por dos ecuaciones de balance: una de balance de masa y otra de balance de energía. En cambio si el sistema se define como cerrado descubrimos que la ecuación de balance de masa desaparece y sólo queda la ecuación de balance de energía. Ahora, esto no significa que en todos los problemas que involucran sistemas abiertos se necesiten ambas ecuaciones. Puede haber casos en los que se use solo una. Pero igualmente la ecuación de balance de energía de un sistema abierto es mas complicada. Por eso en general conviene definir el sistema como cerrado. Esta regla tiene pocas excepciones.

En el caso de que no haya flujo de energía entre el fluido y el medio ambiente la elección entre sistema cerrado o abierto no es tan clara. Habrá que analizar detenidamente el problema para determinar cual es la mejor elección. La única manera segura de hacer una elección claramente superior es plantear el modelo en cada opción (abierto y cerrado) y tratar de analizar el sistema mediante ambos modelos. En la mayoría de los casos se obtiene una estructura mas fácil de manejar con uno de los dos. Si uno se quiere evitar el trabajo de plantear los dos modelos no queda otro camino que confiar en la experiencia y la intuición para tomar una decisión.

### **1.3 Parámetros o propiedades y estado de un sistema**

El estado de un sistema es su condición tal como queda descrita por medio de variables que se pueden medir o calcular: volumen, presión, densidad, entalpía, composición, temperatura, etc. Estas variables se denominan propiedades o parámetros de estado del sistema. Propiedades son cosas que el sistema “tiene” como por ejemplo la temperatura, el contenido de energía, etc. El trabajo y el calor no son propiedades porque son cosas que se “hacen” sobre el sistema (produciendo un cambio en sus propiedades) y no cosas que “tiene” el sistema. Son un modo de expresar flujo o transferencia de energía.

Hay muchas propiedades que se pueden considerar propiedades de estado. Muchas son función de otras, es decir, hay propiedades *independientes* y propiedades *dependientes*. La cantidad de propiedades dependientes es muy grande. En cambio, se puede identificar una cantidad muy reducida de propiedades independientes, de las que se pueden obtener las demás. La cuestión central es determinar cuales son las propiedades independientes, y qué cantidad *mínima* de propiedades hay que fijar para definir exactamente un sistema.

Este problema ha preocupado a muchos especialistas en termodinámica hasta que finalmente fue resuelto por dos teóricos llamados Kline y Koenig en 1957, quienes dedujeron lo que se conoce como postulado de estado. Nosotros daremos una forma del postulado de estado algo distinta a la que se suele encontrar en la bibliografía, pero totalmente equivalente.

#### **El postulado de estado**

*La menor cantidad de propiedades independientes (propiedades de estado) que definen un estado de equilibrio en un sistema es igual a la cantidad de formas diferentes en que el sistema puede intercambiar energía con el medio ambiente más uno.*

Esta forma de enunciar el postulado de estado resulta mas fácil de comprender que la que usaron Kline y Koenig, que era bastante abstracta. Ellos lo enunciaron así: “El estado estable de un sistema con restricciones está completamente identificado cuando se conoce su energía”. Como vemos, no resulta tan fácil de entender como la que proponemos aquí.

Veamos como funciona el postulado de estado. Supongamos que tenemos un sistema simple, por ejemplo un gas contenido en un pistón que se puede expandir o comprimir intercambiando energía en forma de trabajo mecánico con el medio ambiente. Supongamos además que el pistón y el cilindro son permeables al flujo de energía como calor. Entonces, para este sistema simple la cantidad mínima de propiedades que definen su estado es tres porque existen dos maneras distintas que tiene el sistema para intercambiar energía con el medio ambiente: como trabajo mecánico y como calor. En otras palabras, la cantidad *mínima* de propiedades que definen el estado del sistema es tres. Aunque se puede usar mayor cantidad, no es posible definir el estado del sistema usando menos de tres propiedades cualesquiera.

Si en el caso del sistema simple que acabamos de describir el pistón fuese adiabático (es decir, el sistema no puede intercambiar calor con el medio pero sí trabajo mecánico) tenemos que la cantidad de propiedades de estado es dos. Por ejemplo, presión y volumen, o presión y temperatura, o volumen y temperatura. En el caso de un sistema adiabático en general que puede intercambiar trabajo de cualquier naturaleza con el medio la cantidad de propiedades que definen el estado del sistema es siempre dos, cuya índole depende del tipo de trabajo intercambiado. Por ejemplo si el sistema intercambia trabajo eléctrico con el medio, las propiedades de estado pueden ser la diferencia de potencial y la intensidad de corriente.

Este tipo de sistemas que sólo es capaz de intercambiar una cantidad limitada de formas de energía con el medio ambiente se llama *sistema simple*. Por ejemplo el sistema formado por un gas en un pistón es un sistema simple compresible.

De ordinario se entiende que las propiedades de estado mas usadas son la presión, el volumen y la temperatura. En forma abreviada, haremos referencia a ellas como “propiedades  $P-V-T$ ”. No obstante, existen otras propiedades que también se pueden usar para definir el estado de un sistema, como la energía interna, la entalpía, la entropía y otras mas que trataremos en capítulos mas avanzados. Estas propiedades caracterizan el estado de un sistema pero dependen a su vez de las propiedades  $P-V-T$ . Además de las propiedades  $P-V-T$  existe un parámetro de estado muy importante: la composición. Es obvio que si tenemos una mezcla digamos de agua y etanol, las propiedades de la mezcla al 50% son totalmente distintas de las que tiene la mezcla al 25%. De hecho, siempre y cuando no cambie la composición como consecuencia de las evoluciones que sufre el sistema, cada mezcla se puede considerar como una sustancia distinta. En la práctica la composición es otro parámetro de estado del sistema que sólo se toma en cuenta para las mezclas y soluciones pero no para sistemas integrados sólo por sustancias puras.

Como ya hemos dicho anteriormente, la evidencia empírica nos enseña que basta fijar los valores de una cantidad limitada de parámetros para definir exactamente el estado de un sistema. En el caso de las sustancias puras, la evidencia empírica demuestra que fijando las tres propiedades  $P-V-T$  se define el estado del sistema. Existen ciertas condiciones especiales en las que sólo se requiere fijar dos, o incluso sólo una, como sabemos de la regla de las fases. Sin embargo estas condiciones son excepcionales.

Tomemos un sistema cualquiera y dividámoslo en partes imaginarias. Aquellos parámetros del sistema cuyo valor para todo el sistema es igual a la suma de los valores de cada parte se denominan **extensivas**; por ejemplo el volumen es una propiedad extensiva, al igual que el contenido de energía. Como vemos, las propiedades extensivas son **aditivas**.

Existen otras propiedades en cambio que no son iguales en el todo a la suma de las propiedades de las partes, es decir, que no son aditivas y se denominan **intensivas**, por ejemplo la presión y la temperatura. Las propiedades extensivas se pueden convertir en intensivas dividiéndolas por la masa, o por el número de moles, que no es mas que un modo de expresar la masa. Este cociente del parámetro extensivo y la masa se denomina “valor específico medio” de la propiedad, hablando de valor medio para distinguir de los valores locales o puntuales, que pueden diferir del otro debido a perturbaciones locales. No obstante, cuando el sistema se encuentra en equilibrio interno los valores locales son iguales al valor medio. Por ejemplo el volumen específico medio de un sistema es el que resulta de dividir el volumen por la masa:  $v = V/m$ .

Como una cuestión de orden en la notación emplearemos mayúsculas para identificar propiedades extensivas, excepto en el caso de la presión y temperatura que tradicionalmente se escriben  $P$  y  $T$ . Cuando se trate de una propiedad intensiva derivada de la extensiva la escribiremos con minúscula y cuando la dividamos por el número de moles agregaremos un apóstrofo. Así el volumen específico medio  $v = V/m$  y el volumen molar medio  $v' = V/n$ .

La única excepción a esta convención de notación será el calor específico. Como se deduce de la definición de calor específico que damos en el apartado 1.1.5 por las ecuaciones (1-5) y (1-5') está claro que el calor específico es una propiedad intensiva, puesto que se expresa por unidad de masa o por mol. Sin embargo, por razones tipográficas retenemos la costumbre de escribirlo con mayúscula.

## **1.4 Concepto de equilibrio Transformación Ciclo**

Es familiar el hecho de que si no se ejerce una fuerza externa sobre un sistema este permanece en reposo relativo al sistema de ejes de referencia: si no se agita el aire de un recinto este permanece en calma, si no hay diferencia de temperatura entre dos puntos de una pieza metálica no hay transferencia de calor, etc. En otras palabras, si no hay acción externa, si dejamos al sistema librado al juego de sus fuerzas internas, este alcanza con el tiempo un estado en el que sus propiedades no varían de un instante a otro. Esta condición se denomina de equilibrio interno.

Si tenemos un sistema aislado, es decir sin interactuar con el medio y pasado un tiempo los parámetros que definen su estado permanecen invariables, el equilibrio es sólo interno pero si el sistema no está aislado, su equilibrio es total. Existen distintos tipos de equilibrio, de acuerdo al tipo de interacción que tenga lugar.

Por ejemplo pensamos en un globo de goma inflado. Durante el llenado el sistema limitado por las paredes del globo no está aislado porque es abierto (volumen de control) y una vez lleno, si se deja cerrado en reposo, en un breve lapso de tiempo se igualan las temperaturas externa e interna, de modo que el sistema está:

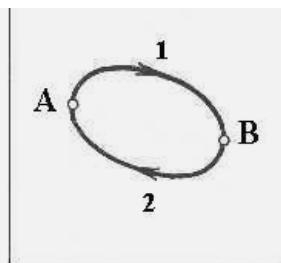
1. En equilibrio químico porque no hay cambio de composición.
2. En equilibrio térmico porque no hay intercambio de calor con el medio externo.
3. En equilibrio mecánico, interno y con el medio ambiente, porque a pesar de que la presión interna es algo mayor que la externa (lo que se contrarresta por la tensión de la goma) no hay resultante en ningún sentido ni se produce trabajo mecánico.

Esto es, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico y físico-químico.

Ya se mencionó que un sistema se puede describir mediante un número limitado de parámetros que configuran su estado. Supongamos para mayor simplicidad tener un sistema que queda definido fijando dos

propiedades cualesquiera, por ejemplo  $P$  y  $T$ , o  $P$  y  $V$ . En el plano coordenado  $P-V$  un punto describe un estado determinado y único del sistema. Si tenemos dos puntos **A** y **B** en el plano  $P-V$  se dice que el sistema ha sufrido una *evolución* o *transformación* cuando, por medio de cambios de cualquier orden en sus propiedades, pasa del estado **A** al **B**.

Existen naturalmente infinitas maneras de hacer el recorrido. De aquí en mas asumiremos que las transformaciones se realizan de modo que cada uno de los pasos sucesivos que atraviesa el sistema en la evolución es un estado de equilibrio. La razón es que en el plano sólo podemos representar estados de equilibrio, de otro modo se requerirían muchísimos planos (infinitos en realidad), cada uno de los cuales representaría cada instante ya que en condiciones de no-equilibrio cada estado es consecuencia de su historia anterior y su duración es instantánea. De este modo la transformación así representada transcurre como una sucesión de estados de equilibrio. Un proceso de este tipo se denomina **transformación casi estática**.



Por supuesto, en la realidad ningún proceso es realmente casi estático, pero una buena aproximación consiste en realizar la evolución en un tiempo enormemente largo. Su representación en el plano es una línea continua integrada por infinitos estados de equilibrio. Si realizamos una evolución  $A \rightarrow B$  mediante un camino 1 y luego otra  $B \rightarrow A$  siguiendo un camino 2, se describe un **ciclo**. Recordemos que se sabe del Análisis Matemático que las funciones se dividen en dos tipos de acuerdo a su integrabilidad. Si la integral de una función dada es independiente del camino de integración decimos que la primitiva es una función potencial. Recordemos también que la integral cerrada de una función de este tipo vale cero.

## 1.5 Sistemas de unidades

En ingeniería es muy común el uso de unidades “usuales” o “prácticas”, debido a la costumbre de muchos centros de enseñanza y también de empresas que se resisten al uso de sistemas racionales. Los sistemas racionales de unidades van logrando gradualmente mayor aceptación, pero aun hoy se pueden encontrar libros y artículos que usan unidades mixtas o no racionales. En un sistema racional como el Sistema Internacional existen tres unidades básicas de las que deriva el resto: masa, longitud y tiempo. En los sistemas de unidades “prácticas” se emplean cuatro: masa, longitud, tiempo y fuerza.

Para poder usar un sistema de estas características hay que introducir una constante de conversión de unidades en la Primera Ley de Newton, con el objeto de mantener la homogeneidad dimensional de la igualdad. Esta queda definida así:

$$F = m \frac{a}{g_c}$$

donde:  $F$  = fuerza [Kg<sub>f</sub>];  $m$  = masa [Kg];  $a$  = aceleración  $\left[ \frac{\text{m}}{\text{seg}^2} \right]$ ;

$g_c$  es la constante de equivalencia de Newton a Kg<sub>f</sub>, es decir:

$g_c = 9.8 \frac{\text{Kg} \times \text{m}}{\text{Kg}_f \cdot \text{seg}^2}$  Entonces el cociente  $\frac{g}{g_c}$  vale 1 y tiene por unidades  $\frac{\text{Kg}_f}{\text{Kg}}$ , o bien en

unidades inglesas  $g_c = 32.17 \frac{\text{Lb} \times \text{pie}}{\text{Lb}_f \cdot \text{seg}^2}$  Entonces el cociente  $\frac{g}{g_c}$  vale 1 y tiene por unidades  $\frac{\text{Lb}_f}{\text{Lb}}$

En un sistema racional como el SI,  $g_c$  vale 1 y no tiene unidades.

### Energía cinética

Para una masa  $m$  con una velocidad  $V$  la energía cinética es:

$$Ec = \frac{m V^2}{2} [\text{Nw} \times \text{m}]$$

Si empleamos un sistema de unidades “usuales” resulta:

$$Ec = \frac{m V^2}{2 g_c} [\text{Kg} \times \text{m}]$$

En efecto:  $[Ec] = \text{Kg} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}^2} = \text{Kg} \frac{\text{m}}{\text{seg}^2} \text{m} = \text{Nw} \times \text{m}$  (unidades racionales)

$$[Ec] = \frac{\text{Kg} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}^2}}{\frac{\text{Kg m}}{\text{Kg}_f \text{ seg}^2}} = \text{Kg}_f \times \text{m} \quad (\text{unidades usuales})$$

Energía potencial

Para una masa  $m$  con una altura  $z$  la energía potencial es:

$$Ep = m g z \quad [\text{Nw} \times \text{m}]$$

Si empleamos un sistema de unidades "usuales" resulta:

$$Ep = m \frac{g}{g_c} z \quad [\text{Kg}_f \times \text{m}]$$

**1.6 El uso de computadora**

Las ciencias de la ingeniería han sido revolucionadas por las herramientas computacionales. Muchos métodos de cálculo se han tenido que rediseñar para aprovechar la información en la que estaban basados y la rapidez y potencia que le confieren las computadoras. Pero una computadora no es más que una herramienta, cuya mayor o menor utilidad depende del que la usa. A fin de cuentas, sólo es una máquina que suma y resta muy rápido. Los viejos métodos gráficos nos dan una rápida solución "de tanteo" que nos permite chequear la exactitud de los métodos computacionales más modernos y sofisticados. Esto siempre resulta recomendable, porque un resultado validado por contraste entre dos resultados obtenidos por distintos métodos es más confiable. Siempre hay que recordar que una computadora puede hacer muchas cosas menos la más importante: pensar.

Muchos métodos de cálculo que mencionaremos en los capítulos que siguen tienen una evidente aplicación computacional por su naturaleza recursiva. Un procedimiento es *recursivo* cuando uno o más pasos se repiten una cierta cantidad de veces. Esta cantidad puede estar especificada con antelación al inicio del procedimiento, o puede ser variable y depender de que se satisfaga una determinada condición.

Vamos a reseñar brevemente dos métodos: el de aproximaciones sucesivas o "iterativo" y el de Newton-Raphson. Ambos permiten resolver problemas de raíces de ecuaciones no lineales, para obtener valores de variables a partir de ecuaciones de estado. Ambos métodos se pueden implementar en planillas de cálculo o pequeños programas. Para más datos ver textos de Cálculo Numérico.

**1.6.1 Método de aproximaciones sucesivas o "iterativo"**

El método de aproximaciones sucesivas se basa en el hecho de que mediante una simple transformación siempre es posible poner cualquier ecuación de la forma:

$$f(x) = 0 \quad (a)$$

$$\text{en la forma: } \varphi(x) - x = 0 \quad (b)$$

Una posible transformación parte de la suma y resta de  $x$  en la forma (a):

$$f(x) + x - x = 0$$

Haciendo  $\varphi(x) = f(x) + x$  tenemos inmediatamente la forma (b). Otra transformación posible, especialmente en las ecuaciones polinómicas, es reacomodar la ecuación (a) de modo que quede  $x$  de un lado del signo igual y una función  $\varphi$  del otro lado.

Por lo tanto aquel valor  $r$  que hace que se cumpla la forma (a) es una raíz de la ecuación y se verifica que:

$$f(r) = 0 \Leftrightarrow \varphi(r) = r$$

El método requiere un valor inicial aproximado o de arranque que se puede obtener de la ecuación de gas ideal. Sea este valor " $y_1$ ".

Si se verifica que:

$$\varphi(y_1) = y_1$$

Esto significaría que hemos dado con una raíz de la función.

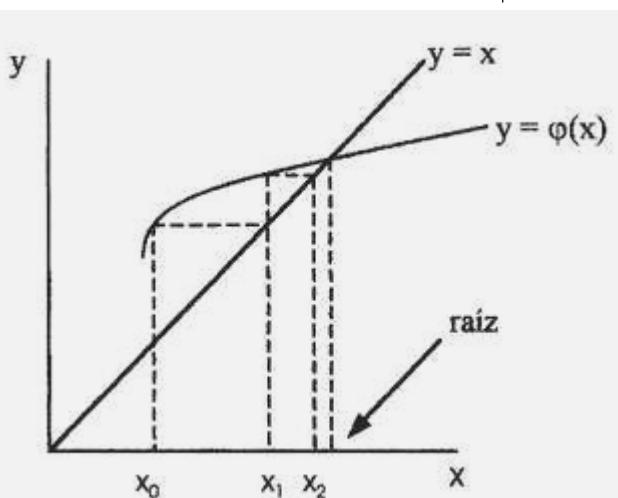
De hecho, esto no pasa porque " $y$ " no es una raíz exacta sino aproximada. Entonces, el método funciona encontrando una mejor aproximación " $y_2$ " haciendo:

$$y_2 = \varphi(y_1)$$

Si obtenemos  $\varphi(y_2)$  y se verifica que  $\varphi(y_2) = y_2$  esto significa que  $y_2$  es una raíz exacta. Si no lo fuera, obtenemos  $y_3 = \varphi(y_2)$ . El proceso es recursivo, y en teoría llegaríamos a obtener un valor exacto en una infinita cantidad de pasos. En la práctica, esto no es posible porque nos demandaría un tiempo infinito operando

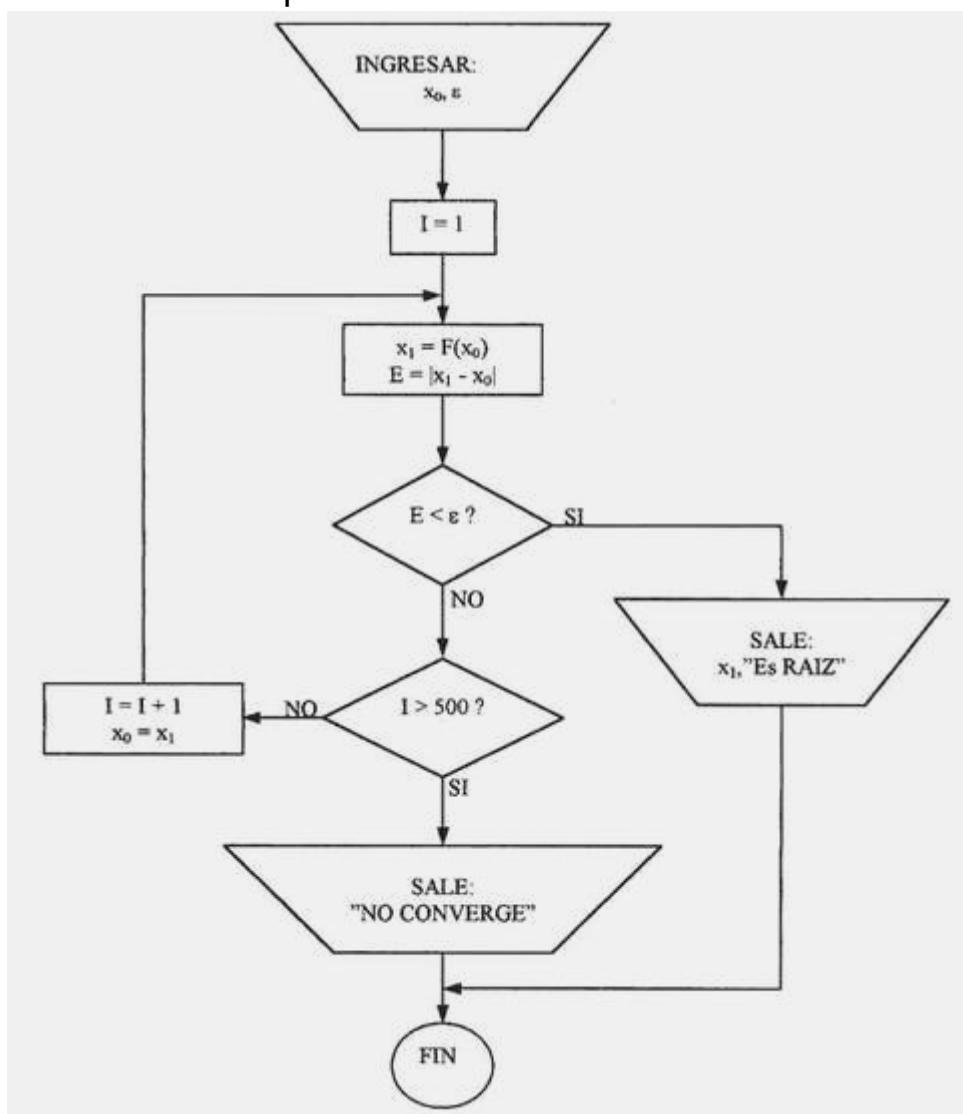
con una computadora dotada de memoria infinita. Por lo tanto el proceso de cálculo se da por terminado cuando se cumple la condición de convergencia:

$$|\varphi(y_i) - y_i| < \varepsilon$$

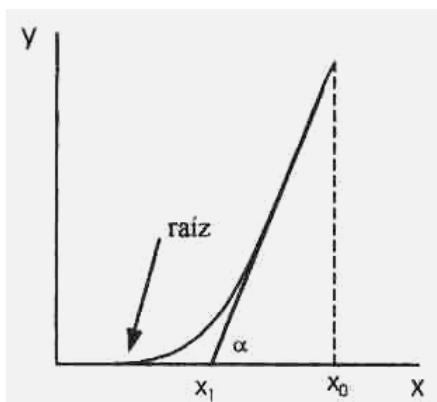


$\varepsilon$  es un infinitésimo mayor que el menor número capaz de distinguir la máquina operando con el software que se usa para codificar el proceso. Desde el punto de vista gráfico el proceso de cálculo se puede representar mediante el esquema que vemos a la izquierda. Es interesante destacar que este método constituye la base de muchísimos métodos de cálculo en ingeniería, llamados métodos de prueba y error, entre los que podemos citar el método de McCabe-Thiele para cálculo del número de platos teóricos en columnas de destilación de sistemas de dos componentes. En la siguiente página vemos el diagrama de flujo de una rutina de cálculo de raíces de ecuaciones mediante el método de aproximaciones sucesivas.

### Método de Aproximaciones Sucesivas o “Iterativo”



### 1.6.2 Método de Newton-Raphson o de la tangente



El método de Newton-Raphson se basa en hacer pasar una recta tangente a la curva que describe a la función por el punto inicial  $(x_0, y_0)$  encontrando la intersección en el valor  $x_1$  con el eje  $x$ . Queda determinado un triángulo rectángulo con las siguientes características.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{f(x_0)}{x_0 - x_1} = f'(x_0) \Rightarrow x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

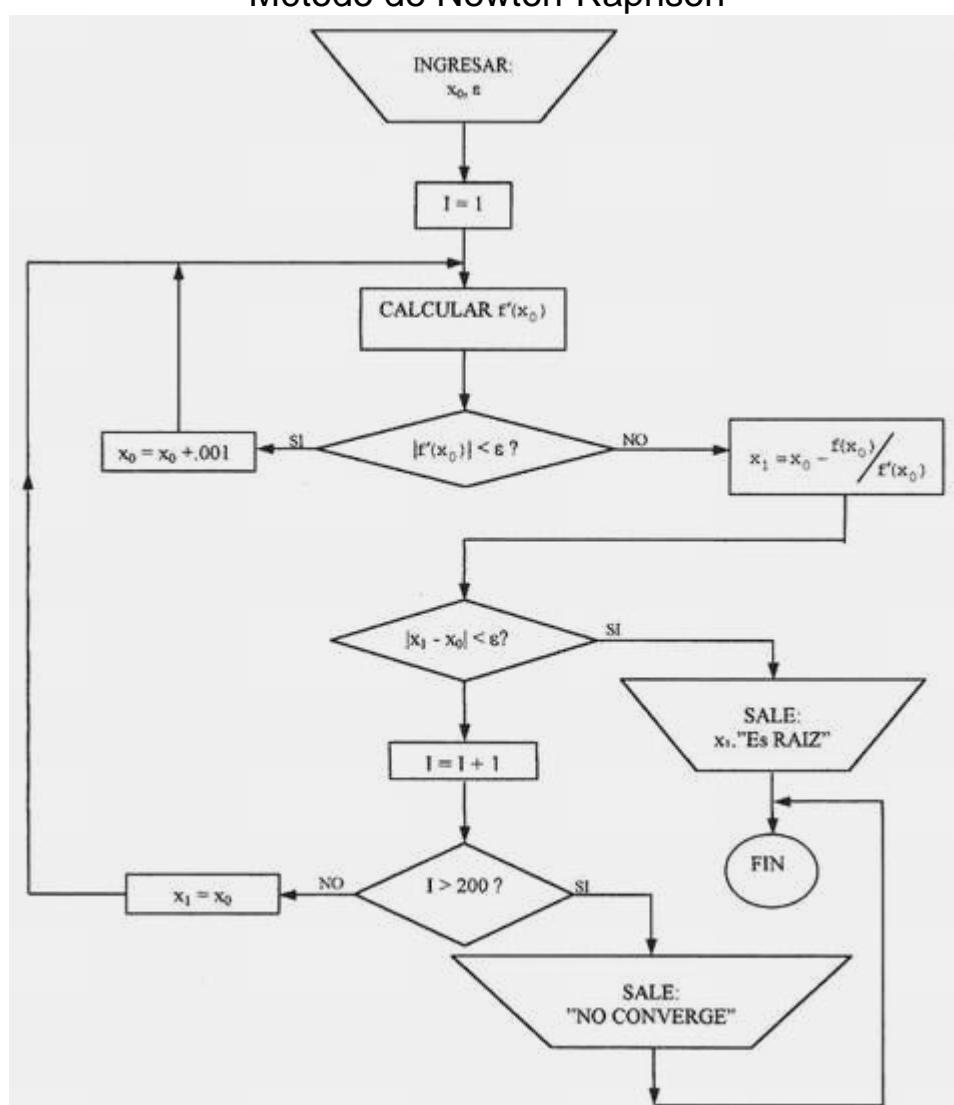
El cálculo de la derivada se puede hacer fácilmente mediante una aproximación:

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0 - h)}{2h} \quad \text{con } h = 10^{-3} \text{ a } 10^{-5}$$

El método consiste en emplear los sucesivos valores calculados de  $x$  para calcular nuevos valores. El proceso de cálculo continúa hasta que se alcanza a satisfacer una tolerancia predefinida.

A continuación damos el diagrama de flujo de una subrutina de cálculo de raíces de ecuaciones mediante el método de Newton-Raphson.  $\varepsilon$  es la tolerancia.  $I$  es un contador que cuenta la cantidad de veces que se ejecuta el ciclo; si supera 200 se considera que no converge y el programa se aborta.

### Método de Newton-Raphson



Unas palabras de advertencia antes de abandonar este tema. Existen numerosos paquetes de diseño y de simulación de equipos de todo tipo. Estos paquetes incorporan módulos de cálculo de propiedades termodinámicas, en algunos casos muy sofisticados. El trabajo de cálculo y diseño se ve así muy simplificado,

pero no se debe caer en el error de usar estos programas a ciegas. Es necesario conocer los algoritmos y técnicas en los que se basan los programas. De lo contrario el usuario se convierte en una mera “etapa previa” del programa, queda reducido a la función de una interfase de ingreso de datos. Desde el punto de vista del empleador, no hace falta pagar un sueldo de ingeniero para ingresar datos en una computadora, de modo que ser “el servidor” de un programa puede ser peligroso para su futuro profesional.

## **1.7 Cómo resolver problemas de Termodinámica**

Esta es una cuestión espinosa. Nadie parece estar seguro de cómo se aprende “bien” a resolver problemas, sean estos de Termodinámica o de cualquier otra disciplina. Parece haber acuerdo general en una sola cosa: la única forma de aprender a resolver problemas es resolviendo problemas. Por lo tanto, aunque tengamos la mejor técnica o estrategia para resolver problemas, de nada sirve si no nos ponemos a practicar. Por suerte, existe una copiosa bibliografía sobre la materia con problemas de toda clase, que se aconseja consultar.

La cuestión de cual es la mejor estrategia para resolver problemas ha preocupado al autor durante bastante tiempo. Mi conclusión es que la estrategia perfecta no existe, sino que cada uno debe desarrollar la que mejor se adapte a sus características personales. Como indicación inicial, se puede usar la siguiente metodología recomendada por el profesor Huang, que he tomado de su excelente libro *“Ingeniería Termodinámica – Fundamentos y Aplicaciones”* editorial CECSA, 1981.

### **Metodología General Para la Solución de Problemas en Ingeniería Termodinámica**

1. Leer con todo cuidado el enunciado del problema. Entender claramente la pregunta y el resultado que se espera obtener.
2. Puesto que un diagrama siempre ayuda a la visualización de un problema, se debe dibujar un esquema sencillo con todos los aspectos, que integran el sistema bajo estudio. Puede tratarse de una bomba, de un intercambiador de calor, de un gas dentro de un recipiente o de una planta termoeléctrica completa.
3. Seleccionar el sistema cuyo comportamiento deseamos estudiar, localizando clara y convenientemente la frontera del sistema, cabe hacerse la pregunta a este respecto: ¿se trata de un sistema aislado, un sistema cerrado, o bien, un sistema abierto?
4. Utilizar los diagramas termodinámicos adecuados para localizar los estados de interés y posiblemente la trayectoria de los procesos. Estos diagramas resultan en extremo útiles en la visualización y claridad de nuestro análisis.
5. Indicar todas las interacciones (trabajo, calor y materia) que se presentan a través de la frontera del sistema.
6. Enlistar, tomando en cuenta el enunciado del problema, todas las características distintivas de los procesos involucrados. ¿Se trata de procesos isotérmicos, a presión constante, a volumen constante, adiabáticos, isentrópicos, de entalpía constante?
7. Enlistar todas las hipótesis y suposiciones simplificadoras necesarias para resolver el problema. Por ejemplo, ¿se necesita despreciar los cambios de energía cinética y de energía potencial?
8. Aplicar la ecuación de la primera ley apropiada para el sistema que hemos seleccionado.
9. Aplicar la ecuación de la segunda ley apropiada al sistema que hemos seleccionado.
10. Utilizar las relaciones apropiadas entre propiedades termodinámicas. Se trata en este punto, de emplear los datos de tablas, cartas y relaciones termodinámicas apropiadas.
11. Trabajar en lo posible, con ecuaciones generales, antes de sustituir valores numéricos.
12. Tener cuidado con las unidades. Por ejemplo, cuando se utiliza la definición  $h = u + Pv$ , tanto  $h$  y  $u$  como  $Pv$  deben estar en las mismas unidades.
13. Verificar que en todos los cálculos se utilicen temperaturas absolutas en grados Rankine o Kelvin.

En mi opinión, este procedimiento tiene muchos puntos interesantes y útiles. Conviene usarlo varias veces en la práctica, como un par de zapatos nuevos, hasta que se adapte al usuario. Cada uno lo puede modificar o adaptar a su gusto, y según su experiencia. Es decir, se debe considerar como una herramienta dinámica adaptable al usuario.

Esta estrategia tiene sus debilidades y fortalezas. Por ejemplo, tiende a ser más aplicable a los problemas “cerrados” (de resultado único) que a los problemas “abiertos” con varias posibles soluciones. Lo malo es que las situaciones de la vida real suelen tener soluciones abiertas. No me cabe duda de que este procedimiento no es perfecto, pero también es cierto que cualquier estrategia es preferible a no tener ninguna. No se preocupe por los términos nuevos usados aquí, como isentrópico. Mas adelante los explicaremos en detalle. Hasta entonces, basta saber que el punto 6 se refiere a características identificables del sistema que permiten clasificarlo en una categoría específica.

## 1.8 Diagramas termodinámicos

En agudo contraste con el tema que tratamos en el apartado anterior, que se puede considerar relativamente “moderno”, nos ocuparemos ahora de la representación gráfica cuantitativa de propiedades termodinámicas de estado (ver el apartado 1.3) y de su interpretación en términos cualitativos.

En síntesis, un diagrama de cualquier tipo es una representación gráfica de uno o más conjuntos de datos numéricos organizados en forma de tabla. Es sabido que la representación gráfica tiene mucho más capacidad de síntesis y de “llegada” que largos párrafos de texto. Uno puede ver de un vistazo muchas más cosas y obtiene una imagen mental mucho más completa que con una tabla o con una descripción puramente verbal. Por ese motivo, en Termodinámica se hace uso casi permanente de diagramas o gráficos, que incluso se usan para cálculos computacionales. Hay programas de computadora que presentan en pantalla imágenes de gráficos termodinámicos porque no se conoce una forma mejor de sintetizar tanta información en tan poco espacio como un gráfico.

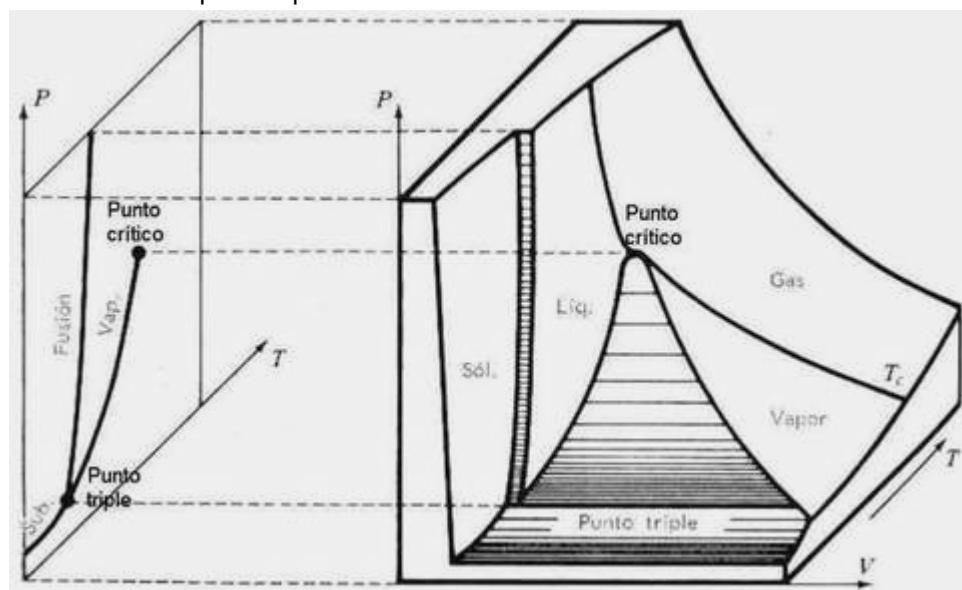
Existen muchísimos diagramas de propiedades termodinámicas. Los más comunes se basan en propiedades  $P$ - $V$ - $T$  o sea propiedades de estado. Otros usan mezclas de propiedades de estado y otras propiedades como la entalpía, la energía interna o la entropía. En este apartado nos ocuparemos solamente de los diagramas de sustancias pures, es decir aquellos en los que no interviene la composición.

Existen dos tipos de diagramas termodinámicos. Dado que no se puede definir el estado de un sistema si no se fijan valores de los tres parámetros de estado, en realidad solo existe un tipo: el diagrama de tres ejes o tridimensional. Los diagramas planos se obtienen tomando planos paralelos a uno de los planos diedros, y trazando curvas paramétricas para valores definidos del tercer eje.

En primer lugar trataremos los diagramas de tres ejes.

### 1.8.1 Diagrama termodinámico $P$ - $V$ - $T$ de tres ejes

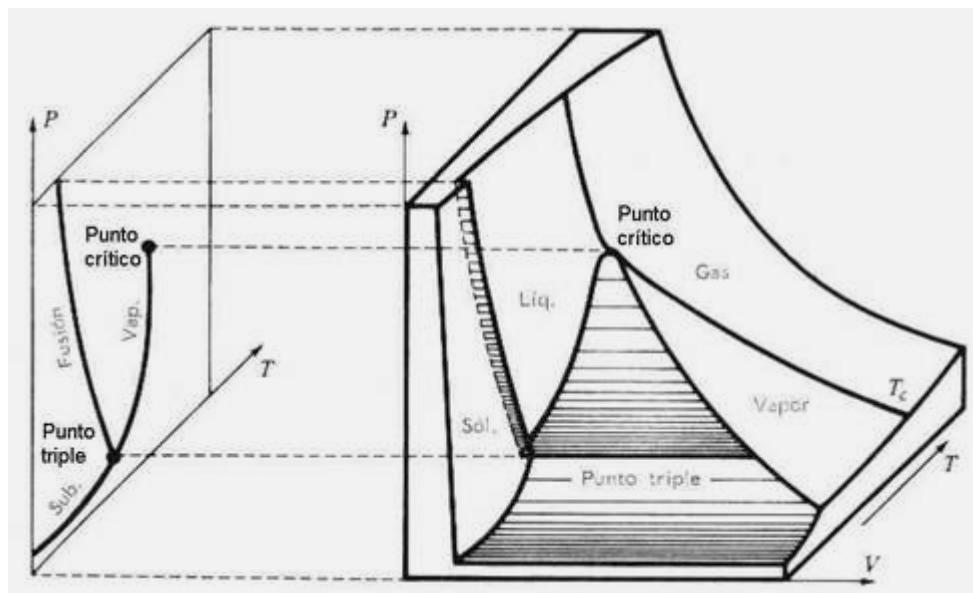
El diagrama termodinámico de tres ejes resume las propiedades  $P$ - $V$ - $T$  de una sustancia pura. Se trata de un diagrama en el que se define una superficie en un sistema de ejes coordenados presión-volumen-temperatura. La superficie tiene zonas en las que solo existe una fase, y zonas de coexistencia de dos fases. La única condición en la que coexisten tres fases no es una zona, sino una delgada línea que delimita dos zonas en las que coexisten dos fases. En la siguiente figura vemos el diagrama de superficie  $P$ - $V$ - $T$  de una sustancia que se contrae al solidificarse. En este tipo de sustancias, el sólido es más denso que el líquido. En una mezcla sólido-líquido tiende a irse al fondo del recipiente. Estas sustancias son mucho más abundantes en la naturaleza que las que se dilatan al solidificarse.



A la izquierda del diagrama de tres dimensiones vemos uno de dos. En el esquema se puede ver claramente que el diagrama de dos dimensiones se construye proyectando sobre un plano paralelo al plano  $P$ - $T$  un

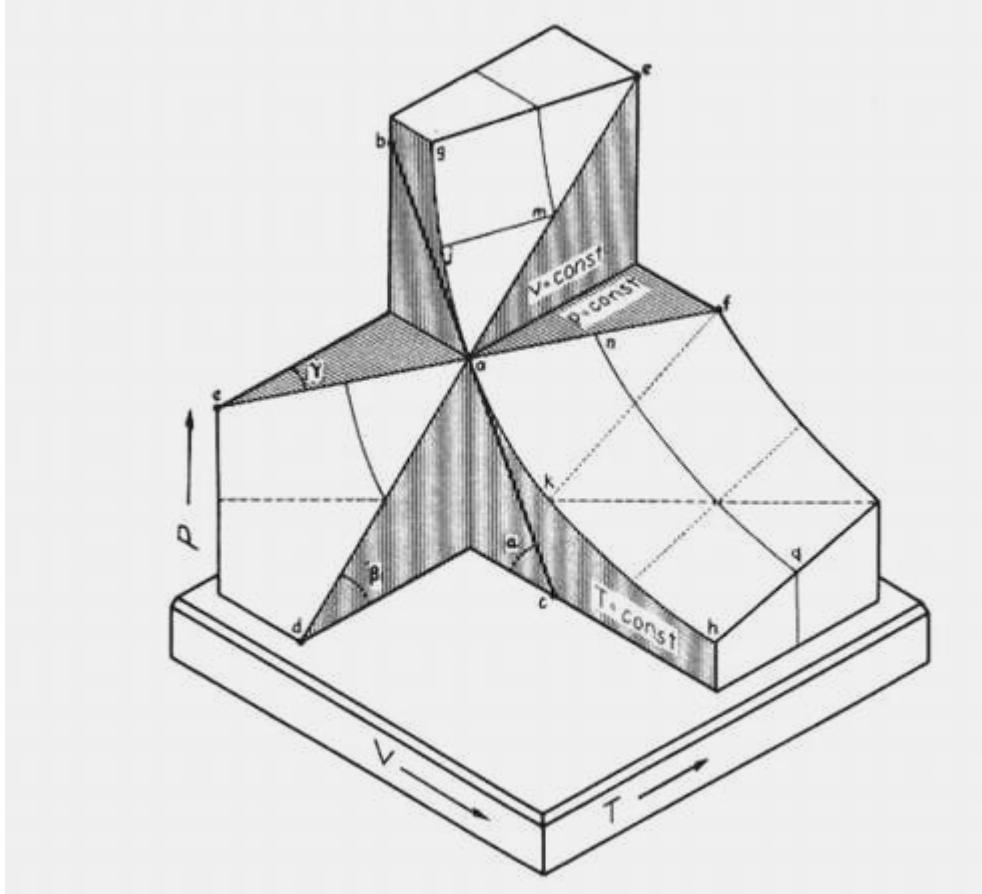
corte de la superficie tridimensional. Las curvas del diagrama  $P-T$  son las intersecciones de la superficie tridimensional con el plano. También se pueden considerar como las proyecciones sobre el plano  $P-T$  de las curvas de separación de las zonas de sólido, líquido y vapor.

A continuación vemos el diagrama de superficie  $P-V-T$  de una sustancia que se dilata al solidificarse, como el agua.



Como vemos en el dibujo, a medida que nos desplazamos por la superficie desde la zona de líquido hacia la de sólido a temperatura constante el volumen aumenta, porque la superficie de equilibrio sólido-líquido está escorizada hacia adentro.

Se pueden deducir algunas ideas interesantes a partir del análisis de un diagrama en tres dimensiones. Veamos el significado termodinámico de las derivadas parciales que se estudiaron en el apartado 1.1.8. El siguiente croquis nos muestra las derivadas parciales en forma esquemática.



Supongamos que se toma un punto cualquiera de la superficie, como por ejemplo el punto **a**. Se tiene un único plano tangente a la superficie.

Si se trazan planos paralelos a los que determinan los ejes de coordenadas, quedan formadas tres rectas que identificamos por las letras **cab**, **dae** y **eaf** por intersección de cada plano con el plano tangente. Los ángulos formados por las rectas con cada plano que pasa por el origen de coordenadas son:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

Entonces se pueden interpretar las derivadas parciales como las pendientes de las rectas **cab**, **dae** y **eaf**. Es decir, vemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \operatorname{tg} \alpha \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \operatorname{tg} \beta \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \operatorname{tg} \gamma$$

En los diagramas en tres dimensiones se encuentran dos puntos muy importantes. El punto triple representa la intersección de la línea triple con el plano  $P-T$ . La línea triple representa la coexistencia de las fases sólido, líquido y vapor. El *punto crítico* representa el mayor punto al que todavía se puede encontrar la coexistencia de las fases líquido y vapor. Por el punto crítico pasa una isoterma (curva de temperatura constante) denominada crítica, a la que corresponde la *temperatura crítica*  $T_c$ . El vapor se encuentra por debajo de la isoterma crítica, y el gas por encima de la misma. Estas son denominaciones de conveniencia. Se suele llamar vapor al gas que se puede licuar siguiendo una isoterma, mientras que el gas no se puede licuar siguiendo una isoterma. Nótese de paso que el punto crítico es un punto de gran inestabilidad, porque cualquier modificación *infinitesimal* de alguna de las tres propiedades  $P-V-T$  produce un cambio brusco de fase, por ejemplo una vaporización o condensación súbita.

### 1.8.2 Diagramas termodinámicos $P-V-T$ de dos ejes

Como acabamos de ver, los diagramas de dos ejes no son más que proyecciones de la superficie tridimensional sobre uno de los planos. A continuación examinamos los gráficos de dos ejes que se deducen de la superficie  $P-V-T$ , así como otros gráficos de dos ejes que usan coordenadas distintas.

#### 1.8.2.1 Diagrama presión-temperatura

En el plano  $P-T$  obtenemos el siguiente gráfico por proyección de la superficie  $P-V-T$  para una sustancia tal como el agua, que se expande al congelarse.



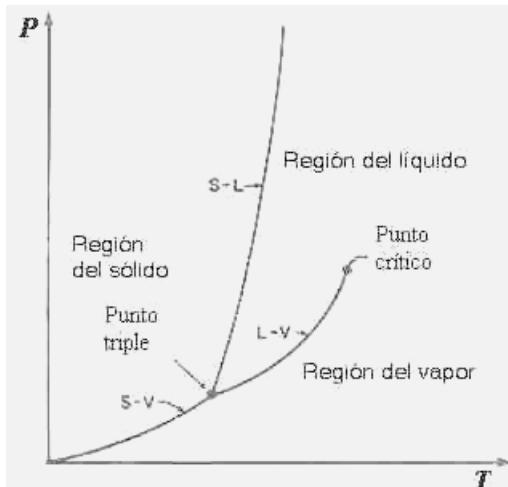
Los puntos que representan la coexistencia de dos fases son los que forman las curvas que vemos en el diagrama. La curva de fusión contiene los puntos de coexistencia de las fases sólido y líquido. La curva de vaporización contiene los puntos en los que coexisten las fases líquido y vapor. La curva de sublimación contiene los puntos en los que coexisten las fases sólido y vapor. El punto triple representa el único punto en el que coexisten las tres fases. Como es sabido, el punto triple del agua está a una temperatura de 273,16 °K a la presión de 4,58 mm de Hg. Las pendientes de las curvas de sublimación y vaporización son siempre positivas. En cambio la pendiente de la curva de fusión puede ser positiva o negativa. En el caso del diagrama anterior la pendiente es negativa. ¿Qué nos dice esto?. Analicemos el hecho con ayuda de las matemáticas. Si la pendiente es negativa, entonces:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V < 0$$

Supongamos que se produce un aumento de temperatura en una sustancia sólida que se encuentra en condiciones tales que el punto que describe el estado del sistema está justo sobre la curva de fusión. Si  $\Delta T$  es mayor que cero, entonces se funde. Para que la derivada sea negativa tendría que ser  $\Delta P < 0$ . Pero como los líquidos son prácticamente incompresibles, una disminución de presión trae aparejada una disminución de volumen correspondiente, lo que significa que la misma masa ahora ocupa un volumen menor. En otras palabras, esta sustancia se *contrae* al fundirse, lo que significa que el sólido tiene menor densidad

que el líquido. O sea que el hielo flota, cosa que sabemos porque los cubitos de hielo en una bebida helada siempre están en la superficie.

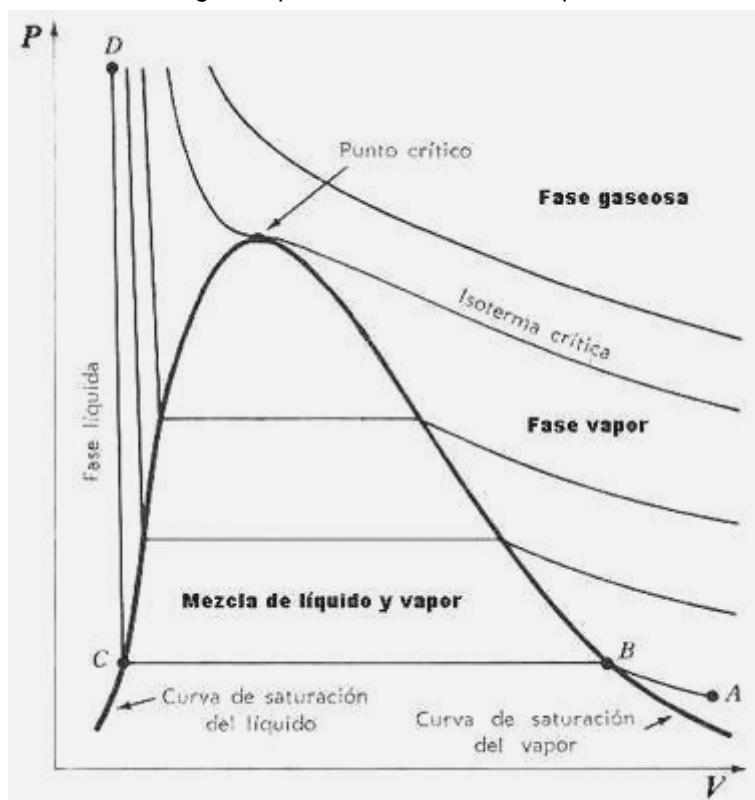
En la mayor parte de las sustancias puras esto no sucede, porque se contraen al solidificarse. Es decir, el sólido tiene mayor densidad que el líquido y por supuesto no flota. La gran mayoría de las sustancias orgánicas tienen este comportamiento. A continuación se observa el diagrama  $P-T$  de una sustancia de este tipo.



Como se puede observar, en este caso la pendiente de la curva de fusión es positiva, lo que permite deducir que el sólido se contrae al solidificarse. En ambos diagramas se tiene un punto máximo en la curva de vaporización. Este es el punto crítico. En la curva de fusión, en cambio, la evidencia experimental disponible no parece indicar que exista un máximo, por lo que se piensa que esa curva se extiende en forma indefinida. Algo similar puede decirse de la posible existencia de un mínimo en la curva de sublimación. En ninguno de los dos casos podemos deducir nada de la teoría respecto a la existencia de máximos o mínimos.

### 1.8.2.2 Diagrama presión-volumen

Otro diagrama muy conocido es el diagrama presión-volumen o  $P-V$  que vemos a continuación.



Hemos seguido la convención que establece que por encima de la isoterma crítica se encuentra la fase gaseosa y por debajo la fase vapor. La curva de saturación del líquido (también llamada *curva de puntos de burbuja*) separa la fase líquida de la zona de coexistencia de fase líquida y vapor. La curva de saturación

del vapor (también llamada *curva de puntos de rocío*) separa la zona de coexistencia de fase líquida y vapor de la fase vapor. Cualquier estado en el que comienza un cambio de fase se dice que está *saturado*. Por eso estas curvas se llaman de saturación.

El vapor que se encuentra en equilibrio con su líquido (es decir, dentro de la zona de coexistencia de fases) se suele llamar *vapor húmedo*, mientras que el vapor situado a la derecha de la curva de puntos de rocío se denomina *vapor recalentado o vapor seco*. El vapor que está sobre la curva de puntos de rocío se suele llamar *vapor saturado seco*.

La curva que forma el conjunto de los puntos de burbuja y de los puntos de rocío es llamada curva de Andrews (y también en muchos libros y revistas se la llama *curva envolvente de fases*) en honor del físico escocés de ese nombre que realizó numerosas experiencias de licuación de dióxido de carbono. Estas se pueden hacer en forma isotérmica si se dispone de un pistón dotado de una camisa refrigerante para enfriar el gas a medida que se comprime. Supongamos por ejemplo que tenemos un sistema cuyo estado corresponde al punto **A** del diagrama. Se comienza a comprimir el vapor hasta el punto **B** en el que comienza a aparecer algo de líquido en el seno del vapor, en forma de finas gotitas, como una niebla. La cantidad y tamaño de las gotitas aumenta a medida que progresla la compresión, a lo largo de la trayectoria desde el punto **B** hasta el punto **C**. En este punto todo el vapor se ha convertido en líquido.

A partir de allí, por mas que se aplique mayor presión no se consigue disminuir el volumen del líquido, debido a que el coeficiente de compresibilidad isotérmica de los líquidos es muy pequeño, como ya hemos explicado anteriormente, véase el apartado 1.1.9. Por ese motivo, la curva **CD** es prácticamente vertical.

Si nos ubicamos en un punto sobre la curva del líquido saturado lo que tenemos es líquido puro a su temperatura de ebullición. A este líquido se lo suele llamar *líquido saturado*. Supongamos que disminuimos la presión a volumen constante; la evolución que sigue el sistema viene representada por una recta vertical dirigida hacia abajo, de modo que cualquiera que sea el punto final de esa evolución, el sistema contiene líquido y vapor porque ese punto debe estar en la zona de coexistencia de fases. De manera análoga, si nos ubicamos en un punto situado sobre la curva del vapor saturado y disminuimos la presión a volumen constante el resultado final es una mezcla de líquido y vapor.

En cambio, en cualquiera de los dos casos, un aumento de la presión a volumen constante produce como resultado final un sistema integrado por una sola fase. Si nos encontramos en un punto sobre la curva del líquido saturado, el aumento de presión a volumen constante produce líquido sobre enfriado o comprimido; si el punto en cuestión se encuentra sobre la curva del vapor saturado, el aumento de presión a volumen constante produce primero vapor recalentado y eventualmente si se supera la isoterma crítica, gas.

Por razones que ya trataremos con mas detalle en el próximo capítulo, la Termodinámica se interesa particularmente por el punto crítico. La temperatura del punto crítico es, como ya dijimos, la *temperatura crítica*  $T_c$ ; la presión del punto crítico es la *presión crítica*  $P_c$ ; el volumen del punto crítico es el volumen *crítico*  $V_c$ . Las condiciones en el punto crítico son bastante anormales. Por ejemplo, la forma de comportarse de la isoterma crítica. En cualquier otra zona, una isoterma se representa con una curva aproximadamente hiperbólica cuya pendiente en el plano  $P-V$  es siempre negativa. La isoterma crítica en cambio tiene un punto de inflexión en el punto crítico, donde su pendiente se hace cero. En consecuencia, sólo en el punto crítico se cumplen las siguientes condiciones.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

Pero de acuerdo a la ecuación (1-16) que define la compresibilidad isotérmica vemos que en el punto crítico la compresibilidad isotérmica es infinita. Como resultado de ello, se producen grandes variaciones de volumen aun para pequeñas variaciones de presión. Esto hace sumamente difícil medir el volumen crítico debido a las fluctuaciones rápidas y de gran magnitud que se registran.

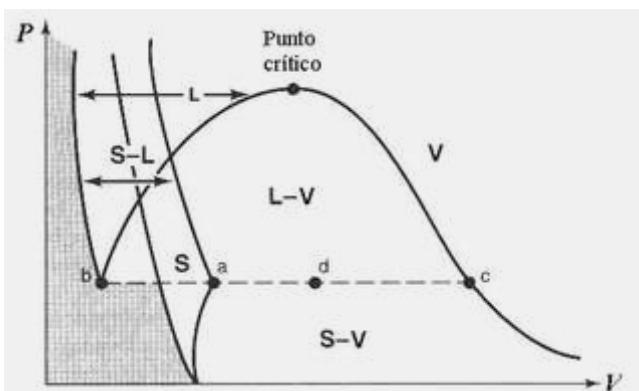
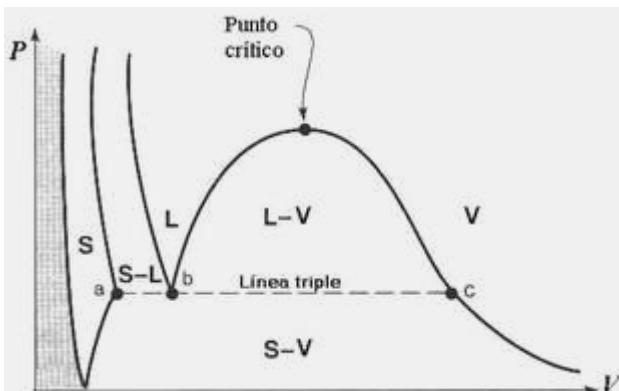
Estas variaciones afectan también a los valores de calor específico, porque el sistema oscila rápida y violentamente del estado gaseoso al líquido lo que hace que el calor específico se vea aumentado en una magnitud equivalente al calor latente, que como sabemos es mucho mayor. En consecuencia, el calor específico es muy grande y de hecho tiende a infinito a medida que nos aproximamos al punto crítico.

Todo esto hace que las mediciones de las propiedades críticas sean sumamente difíciles. Los valores críticos de presión y temperatura son relativamente mas fáciles de medir en forma directa pero el volumen crítico es muy difícil de medir.

Esto nos conduce al diagrama densidad-temperatura, que se puede usar para estimar el volumen crítico.

Así como se obtienen dos formas típicas de diagrama  $P-T$  según que la sustancia se contraiga o no al solidificarse, algo parecido ocurre con el diagrama  $P-V$ .

Las figuras que se observan a continuación representan los diagramas  $P-V$  de dos sustancias. A la izquierda vemos el diagrama de una sustancia que se contrae al solidificarse, y a la derecha el de una sustancia que se dilata.

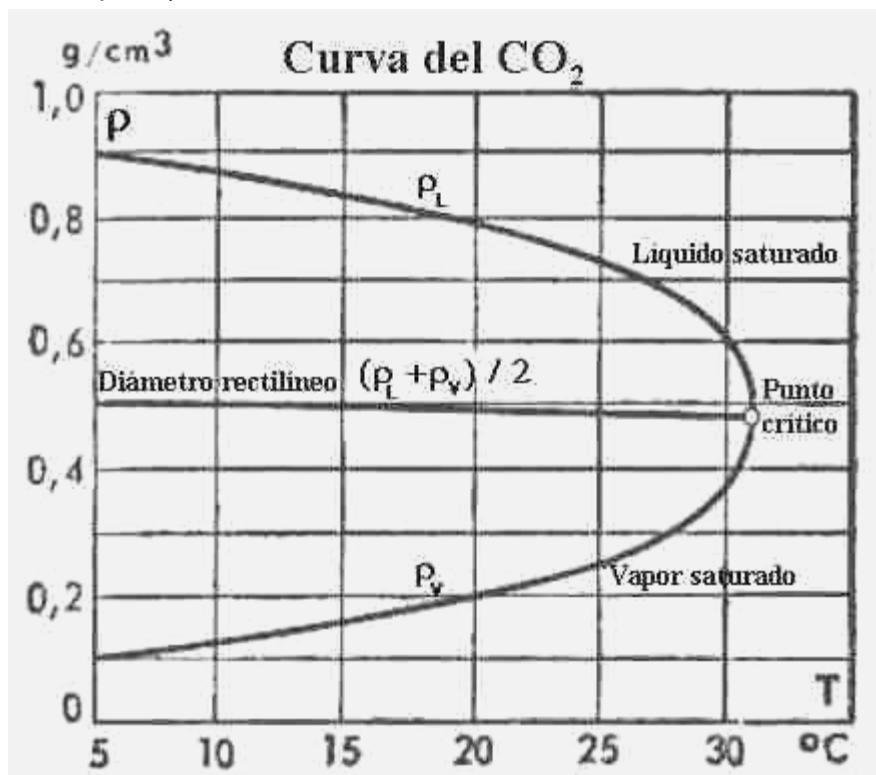


En ambas se observa una zona gris, que representa la zona inalcanzable que corresponde a volúmenes extremadamente pequeños. Cabe aclarar que esta imposibilidad no es teórica, sino de orden práctico. Desde el punto de vista teórico nada impide alcanzar la zona gris, suponiendo que se cuenta con suficiente potencia en el equipo como para aplicar una fuerza suficientemente grande al sólido.

En el de la derecha se puede observar que si se pasa del punto **b** (líquido) al **a** (sólido) el volumen aumenta.

#### 1.8.2.3 Diagrama densidad-temperatura

El diagrama  $\rho-T$  se suele dibujar con la densidad en el eje de ordenadas. Quedan definidas dos curvas: la superior corresponde al líquido saturado, y la inferior al vapor saturado. Dos investigadores franceses descubrieron una ley empírica que relaciona las densidades de líquido y vapor saturados que se conoce como "ley del diámetro rectilíneo" o de Cailletet y Mathias. Esta regla establece la dependencia del promedio aritmético de las densidades de líquido y vapor con la temperatura. Esta dependencia es lineal. La recta dibujada de este modo en el plano  $\rho-T$  se suele llamar "diámetro rectilíneo", como se observa a continuación.

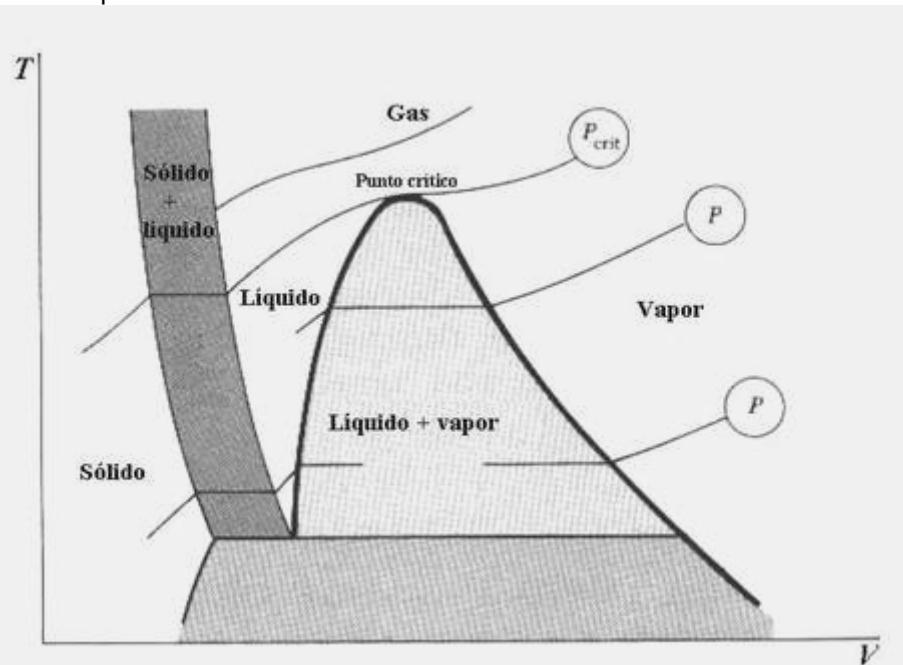


La recta que representa al diámetro rectilíneo se puede prolongar hasta el punto crítico, y esta extrapolación proporciona un valor estimado de densidad crítica.

No obstante, existe tal discrepancia entre distintos valores obtenidos por este y otros métodos, que los datos de volumen o densidad críticos se consideran menos confiables que los de presión o temperatura.

#### 1.8.2.4 Diagrama temperatura-volumen

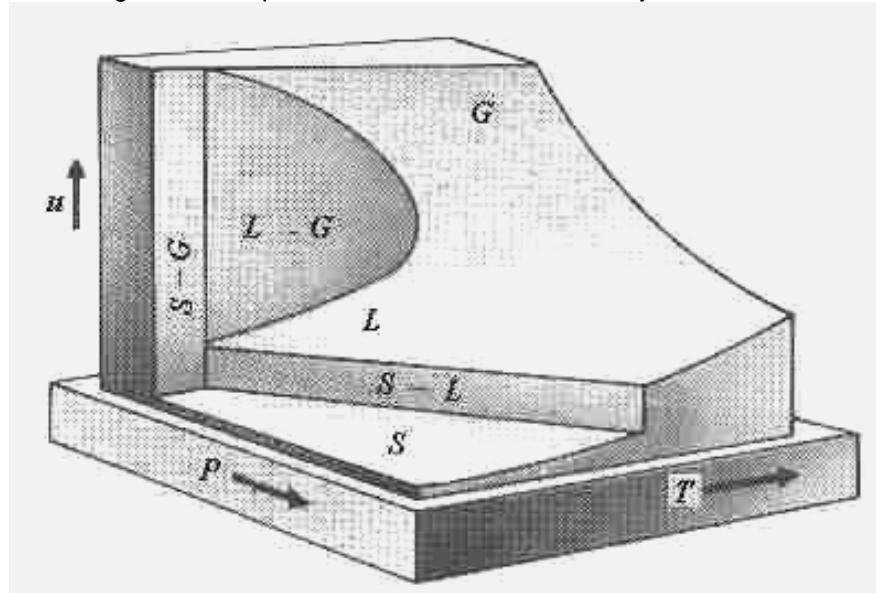
Este diagrama deriva del anterior pero tiene un aspecto completamente distinto, por eso lo tratamos por separado. Es posible obtenerlo a partir de la superficie  $P-V-T$  proyectándola sobre el plano  $T-V$ . Es comparativamente menos usado que los anteriores.



Este diagrama, al igual que los anteriores, presenta la curva de campana que contiene la zona de coexistencia de fases. Podemos apreciar las zonas de sólido, de coexistencia de sólido y líquido, de líquido, de coexistencia de líquido y vapor, y de vapor. Por encima de la isobara crítica (curva de presión constante) está la zona de gas.

#### 1.8.3 Otros diagramas termodinámicos

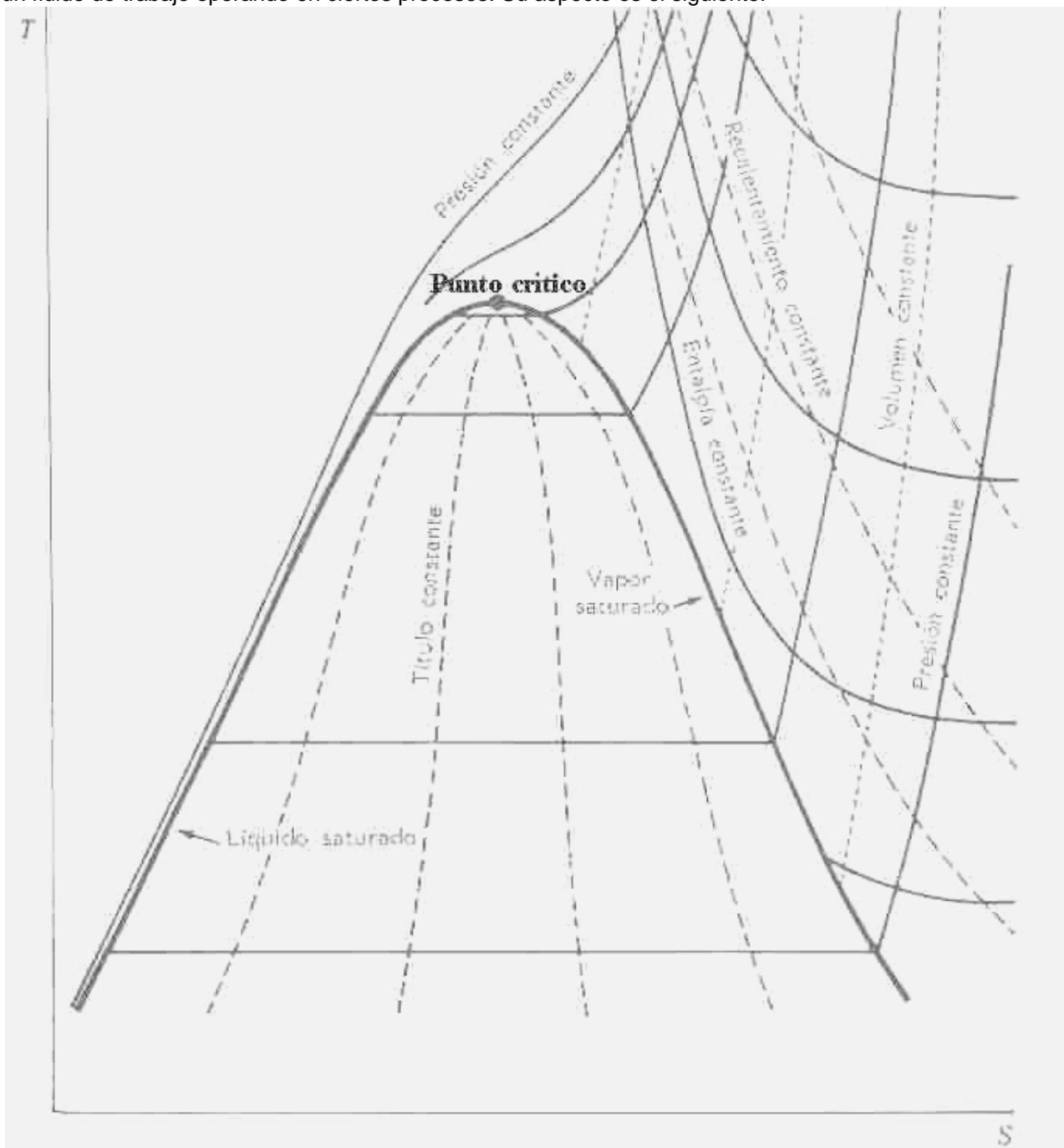
Además de los diagramas  $P-V-T$  existen otros diagramas que usan propiedades distintas, como la energía interna  $U$ , la entropía  $S$  y la entalpía  $H$ . Aunque todavía no hemos definido estas propiedades esto no impide que examinemos los diagramas en busca de similitudes con los diagramas  $P-V-T$  y veremos qué conclusiones podemos sacar. A seguir se observa un diagrama  $U-P-T$ , relativamente poco usado, que muestra la estructura típica de un diagrama de superficie termodinámica en tres ejes.



Se pueden identificar las zonas de coexistencia de fases, y las zonas de sólido, líquido y vapor. El diagrama es similar a una superficie  $P-V-T$ , con la diferencia de que está girado y se observa desde una perspectiva distinta. Por lo común estos diagramas suelen ser de dos ejes. Vamos a examinar los más usados.

### 1.8.3.1 Diagrama temperatura-entropía

El diagrama  $T-S$  se usa para cálculos técnicos aproximados y para visualizar las transformaciones que sufre un fluido de trabajo operando en ciertos procesos. Su aspecto es el siguiente.



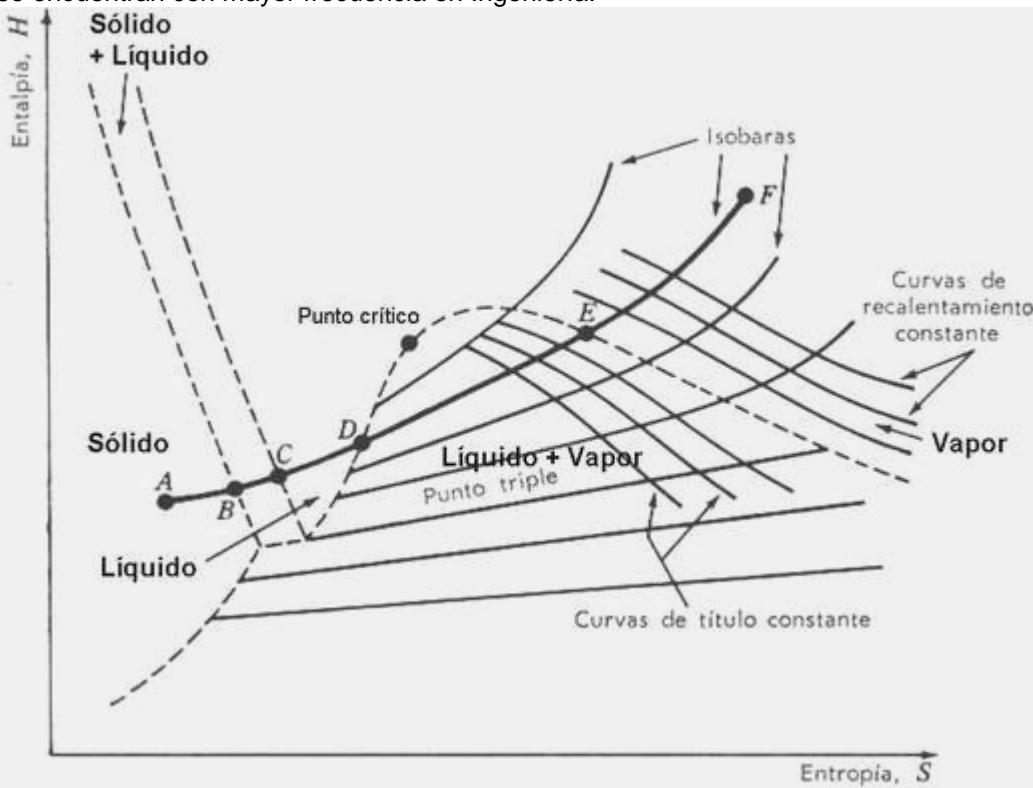
Nótese el parecido con el diagrama  $P-V$  que vimos en el apartado 1.8.2.2. La figura es muy similar. Una característica útil de este diagrama, que también se puede ver en otros en los que aparece la zona de coexistencia de fases, es la presencia de curvas de título constante. El título expresa la composición de la mezcla líquido-vapor en tantos por uno o en tantos por ciento, generalmente de la siguiente forma.

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_L}$$

$m_v$  es la masa de vapor y  $m_L$  es la masa de líquido.

### 1.8.3.2 Diagrama entalpía-entropía o de Mollier

El diagrama entalpía-entropía, también conocido como diagrama de Mollier, tiene diversas aplicaciones técnicas. Es muy usado para estimar la entalpía de sustancias puras, y de las mezclas de sustancias que se encuentran con mayor frecuencia en Ingeniería.



Se pueden definir cinco zonas en el diagrama. A la izquierda está la zona que describe el estado sólido, separada de la zona de coexistencia de fases sólido-líquido por una curva en línea cortada que pasa por el punto **B**. A su derecha la zona de líquido y la curva en línea cortada que pasa por el punto **D** separa la zona de líquido de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor. Esta se encuentra separada de

la zona de vapor por la curva en línea cortada que pasa por el punto **E**.

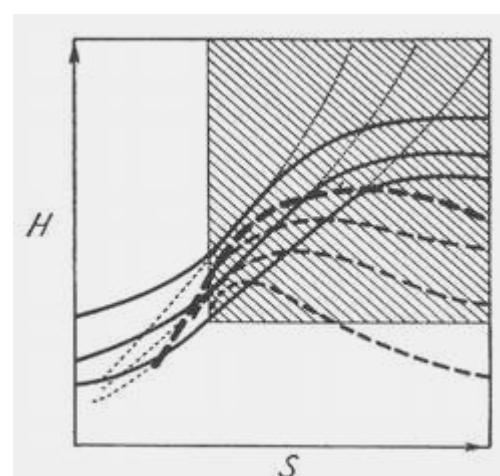
Por lo general figuran en este diagrama las curvas que corresponden a las evoluciones a presión constante (isobaras), las de sobrecalentamiento constante, y las de título constante. Las curvas de sobrecalentamiento constante representan el lugar común de todos los estados del sistema en los que la temperatura excede de la de saturación en un valor fijo. Las curvas de título constante representan el lugar común de todos los estados del sistema para los que el contenido de vapor es el mismo. Además, en ciertos diagramas también se incluyen curvas de volumen constante.

Supongamos que se tiene hielo cuyo estado se representa por el punto **A** en la zona del sólido. Si se calienta a presión constante se alcanza la curva de fusión en el punto **B** y si se sigue calentando se alcanza la curva de puntos de burbuja en el punto **D**. Si continuamos calentando se alcanza la curva de puntos de rocio en el punto **E**. A partir de ese punto y hasta el **F** el proceso produce vapor recalentado.

Normalmente la zona de sólido no tiene aplicación, de manera que el diagrama usado para cálculos técnicos tiene el origen de coordenadas aproximadamente en donde está el punto **D**.

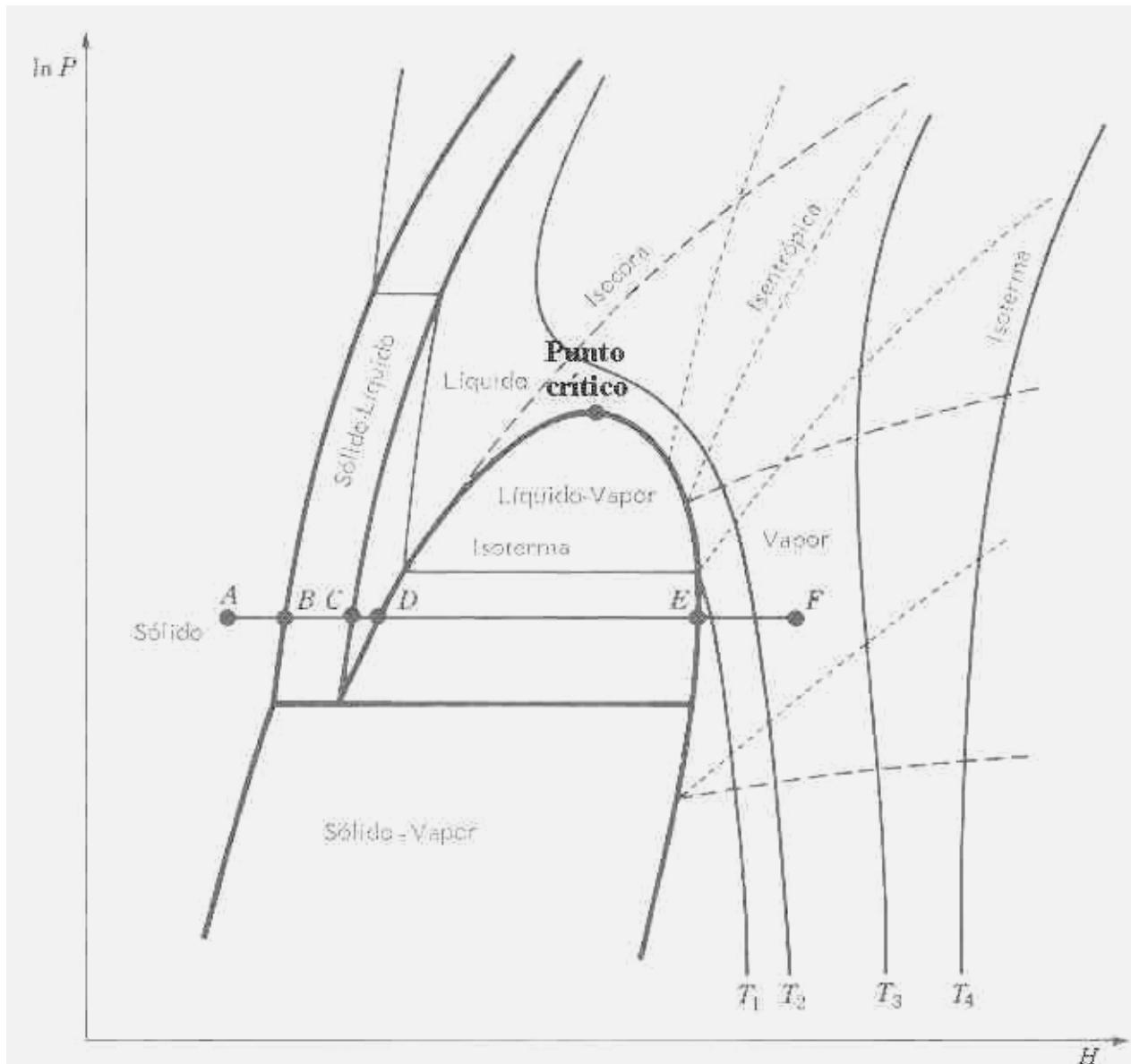
Los diagramas usados en la práctica tienen un aspecto parecido al que se observa a la derecha. La zona rayada diagonal es lo que realmente se representa en la práctica. En él podemos ver las curvas de título constante en el interior de la zona de coexistencia de fases, en línea cortada y las curvas isobaras y de recalentamiento constante en la zona de vapor recalentado. En estos diagramas interesa fundamentalmente estimar valores de entalpía lo más exactamente que sea posible en la zona de vapor recalentado, situada por encima y a la derecha de la curva de puntos de rocio. Por eso es la zona más ampliada del diagrama de Mollier en la forma usada para cálculos de ingeniería.

En el capítulo 5 (véase el apartado 5.11.2) volveremos sobre esta cuestión.



### 1.8.3.3 Diagrama logaritmo de la presión-entalpía

El diagrama  $P-H$  se suele construir tomando escala logarítmica en el eje de ordenadas, donde de ordinario está la presión; por eso se suele denominar de ese modo. Encuentra mucho uso en cálculos técnicos aproximados, particularmente de ciclos frigoríficos y procesos que involucran licuación de gases. El aspecto de un diagrama típico se puede observar a continuación.

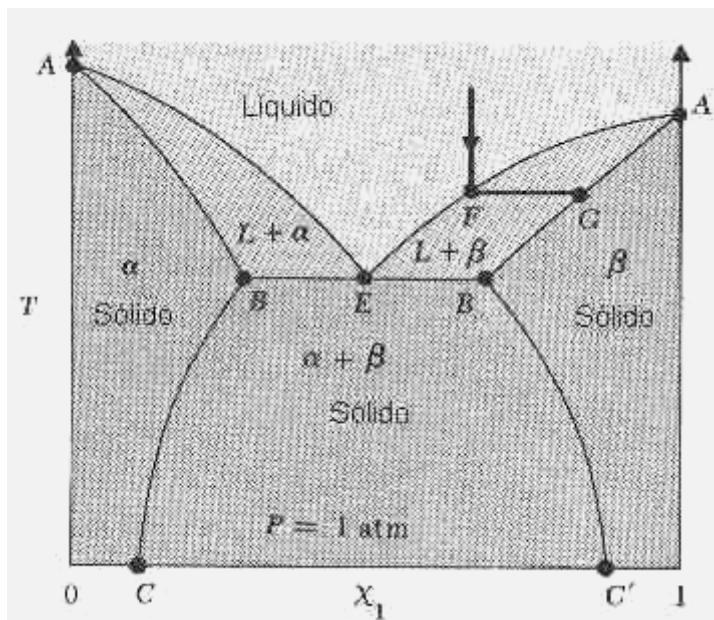


Es posible seguir una evolución isobárica desde el punto  $A$ , situado en la zona del sólido, hasta  $B$  sobre la curva de sólido-líquido, luego hasta  $C$  sobre la curva de solidificación, en  $D$  está sobre la curva de líquido saturado, en  $E$  se encuentra sobre la curva de vapor saturado, y en  $F$  en la zona de vapor recalentado. Como en el caso del diagrama de Mollier, los diagramas  $P-H$  usados en Ingeniería omiten la zona de co-existencia de fases sólido-vapor, ya que no tiene aplicación en cálculos técnicos.

### 1.8.4 Diagramas de composición variable

La variación de la composición se encuentra en una variedad de procesos de la realidad. En cualquier proceso que involucre una mezcla la única forma de representar las transformaciones que experimenta el sistema es tomando en cuenta la composición, porque todas esas transformaciones inevitablemente producen cambios de composición.

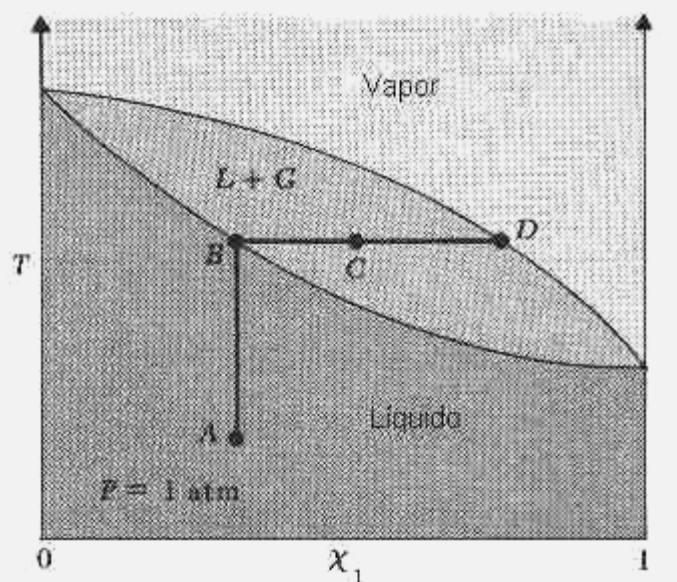
Se pueden distinguir tres tipos de diagramas en función de la composición. Una clase son los llamados diagramas de fase, en los que se representan los cambios de fase que se producen como consecuencia de los cambios de composición que se producen al variar alguna propiedad de estado. A continuación vemos dos diagramas de fase.



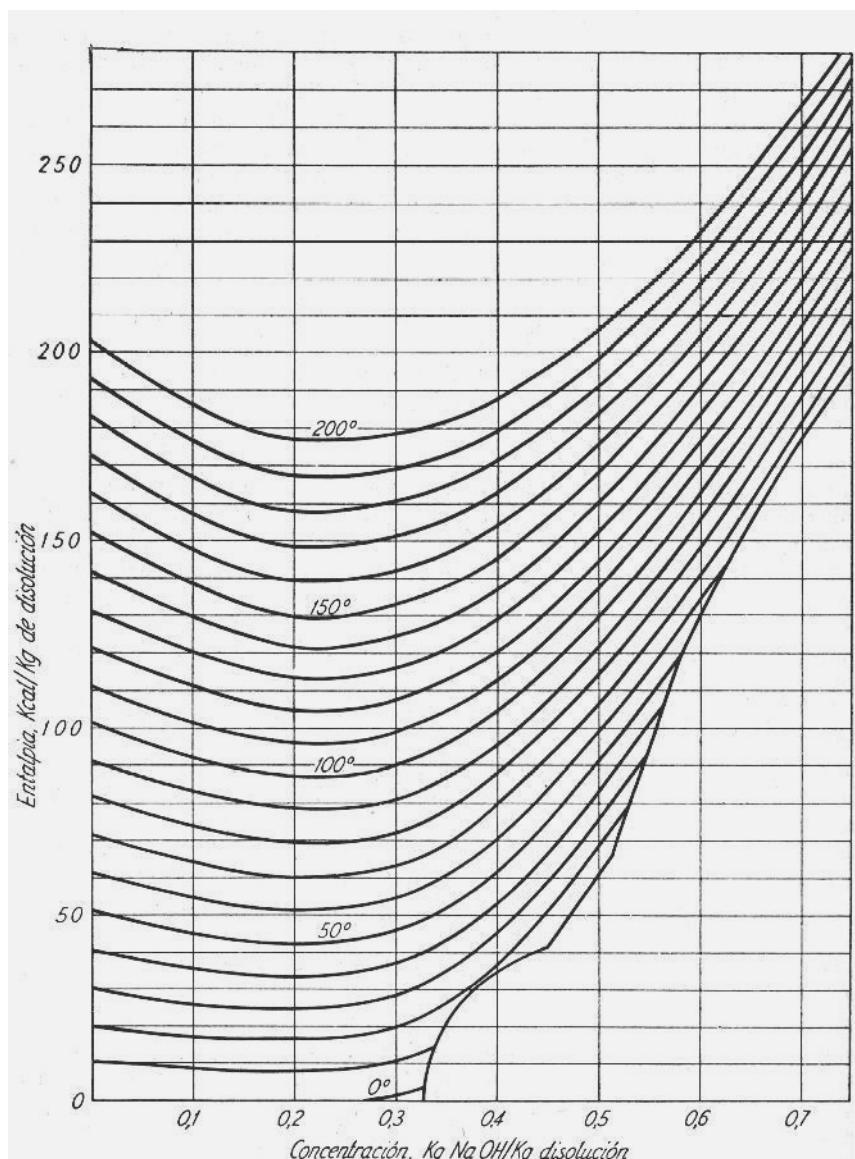
En el primero se pueden apreciar los distintos estados de equilibrio de fases de una mezcla de dos sustancias **1** y **2** que forman diferentes fases sólidas a presión atmosférica. El diagrama está en función de la fracción molar del componente **1**. El componente **2** forma una fase sólida identificada como  $\alpha$  y el componente **1** forma una fase  $\beta$ . Se representa una evolución donde el sistema se encuentran en la condición inicial de líquido, se lo enfriá y se alcanza el punto **F** sobre la curva de equilibrio **AE** que separa la zona de líquido de la zona de coexistencia de líquido y fase  $\beta$ . En estas condiciones existen dos fases en equilibrio representadas por los puntos **F** y **G** situado sobre la curva de equilibrio **AB** que separa la fase sólida  $\beta$  de la zona de coexistencia de líquido. El sólido que se obtiene es más rico en el componente **1** que el líquido a partir del cual se origina, de modo que si se busca obtener componente **1** puro esta-

mos avanzando en la dirección deseada. Esta es la base del proceso de cristalización fraccionada por fusión para separar una mezcla de dos sólidos en sus componentes puros. Nótese que el único punto en el que la composición del líquido y del sólido coinciden es el punto **E**. A un punto de estas características se lo denomina punto *eutéctico*. Los diagramas de este tipo se usan mucho en metalurgia, para estudiar el comportamiento de los semiconductores y en las técnicas de purificación de sólidos.

El segundo diagrama, que se observa a la derecha, es típico del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias, es decir, de dos componentes. En la parte superior tenemos el vapor que está formado por una mezcla gaseosa de ambos componentes, a continuación mas abajo tenemos la zona de coexistencia líquido-vapor en gris, y mas abajo el líquido formado por la mezcla de ambos componentes en gris mas oscuro. Se ha representado una evolución en la que el sistema se encuentra en la condición inicial **A** situada en la zona de líquido. Si se lo calienta a composición constante hasta alcanzar la curva que separa la zona de líquido de la zona de coexistencia de fases en el punto **B**. Aquí tenemos dos fases claramente distinguibles: una líquida en la que el componente **1** está más diluido, y otra fase vapor en la que el componente **1** está presente en mayor proporción. Si por ejemplo tenemos el sistema en la condición representada por el punto **C** y dejamos separar el líquido y el vapor, el líquido está en el estado **B** y el vapor está en el estado **D**. Puesto que el vapor es más rico en el componente **1** podemos purificarlo por medio de esta evolución. Esta es la base del proceso de destilación fraccionada para separar una mezcla de dos líquidos en sus componentes puros.



Otra clase es la que representa los valores de una propiedad importante, como la entalpía o la energía interna, en función de la composición. El siguiente diagrama es un ejemplo de esta clase, donde se representa la entalpía de las soluciones de NaOH en función de la concentración.



Por último tenemos los diagramas de reacción, en los que se representa alguna propiedad termodinámica en función del grado de reacción, el porcentaje de conversión u otra coordenada que varía a medida que progresá una reacción química.

### **1.9 Tablas de propiedades termodinámicas**

Los diagramas de propiedades termodinámicas se basan en tablas de valores que se usan para construir gráficas bidimensionales y tridimensionales. Los diagramas tienen una exactitud limitada por la calidad gráfica de la reproducción y por el tamaño, de modo que cuando se quiere obtener una exactitud mayor se recurre directamente a las tablas. Existen numerosas tablas en la bibliografía. Véase el “Manual del Ingeniero Químico” de Perry.

La confección de tablas de propiedades termodinámicas requiere una enorme cantidad de esfuerzo, tiempo y dinero. En la actualidad se cuenta con datos generalmente considerados como fidedignos de una cantidad considerable de sustancias. Al menos podemos encontrar tablas de propiedades de las sustancias más comunes: aire, vapor, amoníaco, dióxido de carbono, algunas sustancias orgánicas, refrigerantes comunes y los hidrocarburos más simples. Cuando decimos “vapor” a secas, sin especificar de qué vapor se trata, siempre nos referimos al vapor de agua. Esta es probablemente la sustancia más estudiada y mejor conocida en sus propiedades. Existen varias tablas de propiedades del vapor, ya que ha sido objeto de ensayos e investigaciones en varios países.

La mayoría de las tablas son de fluidos puros, pero también se pueden encontrar algunas que proporcionan información sobre mezclas. La más conocida de ellas es la del aire, que como ya hemos puntualizado se puede considerar una mezcla de composición constante. Algunas otras tablas de propiedades listan valores de soluciones y mezclas comunes: NaOH-agua, etanol-agua, metanol-agua, y otras por el estilo. La tabla de propiedades del aire húmedo es un ejemplo típico.

Las diversas tablas que se encuentran en la bibliografía tienen pequeñas diferencias en sus valores debido a sus diferentes orígenes. Por lo general estas diferencias son insignificantes desde el punto de vista práctico de ingeniería. No obstante, conviene asegurarse de que estos valores sean confiables y estén actualizados. Se puede confiar en las tablas del "Manual del Ingeniero Químico", ya que por lo general se han comprobado contrastando cuidadosamente datos provenientes de fuentes diversas. La calidad de una tabla depende fundamentalmente de su tamaño, vale decir, de la cantidad de puntos que contiene. Suponiendo que no existen errores tipográficos, una tabla con cien entradas desde 0 °C hasta 100 °C es más exacta que otra con veinte líneas. O lo que es lo mismo, cuanto menor sea el salto de la variable principal (la que está en la primer columna) tanto más exacta resulta la tabla.

La mayor parte de las tablas de propiedades termodinámicas contiene la siguiente información: presión, temperatura y volumen, entalpía, entropía. En el rango en el que la sustancia se encuentra en equilibrio de fases, como por ejemplo dentro de la zona de coexistencia líquido-vapor, se acostumbra listar las propiedades del vapor y del líquido puro en columnas separadas.

Las unidades usadas en las tablas dependen de su origen y de la época en que han sido compiladas. Las que han sido confeccionadas en países de habla inglesa antes de 1980 por lo general se dan en unidades inglesas, y posteriormente a esa fecha a veces en unidades SI, o ambas. Todas las tablas de origen europeo (excepto las inglesas) se dan en unidades SI, pero a menudo se usan bares en lugar de Pascales para la presión. Por supuesto, esto no supone ninguna dificultad si se cuenta con un buen programa de computadora para la conversión de unidades.

A modo de ejemplo, vemos a continuación un fragmento de una tabla de propiedades termodinámicas del vapor de agua.

Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado							
(entrada por temperaturas)							
Tempe- ratura de satu- ración °C	Volumen específico		Entropía		Entalpía		
	Presión de saturación	líquido	Kcal/(Kg °K)	vapor	Kcal/Kg	vapor	
ración °C	Kg/cm <sup>2</sup>	litros/ Kg	m <sup>3</sup> /Kg	líquido	vapor	líquido	vapor
t	P	$\nu_l$	$\nu_v$	$s_l$	$s_v$	$h_l$	$h_v$
0	0.006228	1.0002	206.3	0.0000	2.1863	0.00	597.2
5	0.008890	1.0000	147.2	0.0182	2.1551	5.03	599.4
10	0.012513	1.0004	106.4	0.0361	2.1253	10.04	601.6
15	0.017376	1.0010	77.99	0.0536	2.0970	15.04	603.8
20	0.02383	1.0018	57.84	0.0708	2.0697	20.03	606.0
25	0.03229	1.0030	43.41	0.0876	2.0436	25.02	608.2
...	...	...	...	...	...	...	...

### 1.9.1 Cómo usar las tablas de propiedades termodinámicas

Las tablas de propiedades termodinámicas sirven para determinar los valores de las variables de estado que corresponden a ciertas condiciones de un sistema que nos interesa por alguna razón.

Resulta obvio que para determinar el estado del sistema sin ninguna posibilidad de duda se necesitan dos valores de propiedades de estado. Por lo común se conoce alguno de los valores de las propiedades  $P-V-T$ , generalmente la presión o la temperatura, que son las propiedades más fáciles de medir. Con menor frecuencia puede que se conozca alguna de ellas y otra propiedad de estado como la entalpía, la entropía o el volumen específico, o se sabe que el estado corresponde a la condición de líquido o de vapor saturado. Es decir, en este último caso el punto que representa al estado del sistema se encuentra sobre la curva de puntos de burbuja o sobre la curva de puntos de rocío. En las tablas de propiedades normalmente se suele dar una tabla para los valores de la sustancia saturada y otra por separado para los valores de la sustancia recalentada. En otros casos, se separan los valores de propiedades que corresponden al estado saturado de los que corresponden al estado recalentado mediante una línea más gruesa o con una línea doble.

### 1.9.2 Cómo interpolar en las tablas de propiedades termodinámicas

Es muy improbable que tengamos como dato una propiedad de estado que coincida exactamente con un valor de la tabla. Por ejemplo, si tenemos una tabla de vapor con entrada por presiones y se necesita encontrar el estado que le corresponde a la presión de 0.027 Kg/cm<sup>2</sup> y saturado, es probable que no encontraremos esa presión en la tabla. Habrá dos entradas, que corresponden a un valor por encima y a otro por debajo de la presión que tenemos. En ese caso no queda otra solución que interpolar entre esos dos valo-

res. La interpolación es un proceso que consiste en calcular algebraicamente el valor que corresponde a un valor dado entre dos puntos. Se conocen varios tipos de interpolación. Según el grado de exactitud que proporcionan resultan mas o menos complicados de calcular. La interpolación mas simple es la lineal. Le siguen varias clases de interpolaciones polinómicas, que se designan de acuerdo al orden del polinomio usado: cuadrática o parabólica cuando se usa un polinomio de segundo orden, de tercero, cuarto, etc. También se usa interpolar por medio de otras funciones no polinómicas: funciones exponenciales, hiperbólicas, potenciales, etc. Por lo general, la interpolación lineal es suficientemente exacta para los fines prácticos. Interpolar linealmente significa hacer pasar un segmento de recta por los dos puntos de la tabla que nos interesan, uno situado por encima y el otro por debajo del valor dato. Luego se plantea una regla de tres, que es lo mismo que resolver la ecuación de la recta que pasa por dos puntos. La interpolación lineal resulta suficientemente exacta cuando el cociente de los incrementos de la variable dependiente e independiente varía menos que un 2% con respecto a su valor medio. Esto significa que la derivada primera de la variable dependiente con respecto a la variable independiente (calculada numéricamente en forma aproximada) es bastante constante, lo que sólo se verifica cuando la variación es aproximadamente lineal.

### **Ejemplo 1.6 Cálculo de un valor interpolando en una tabla.**

Se tiene el siguiente fragmento de una tabla mucho mas grande de propiedades del vapor recalentado.

x	y
390	1260.88
391	1262.94
392	1265.00

Se desea estimar el valor de  $y$  que corresponde a un valor de  $x = 391.7$ .

#### Solución

En primer lugar debemos determinar si la interpolación lineal puede dar buenos resultados. Tenemos tres puntos en nuestra tabla, de modo que calculamos los cocientes de incrementos finitos para cada uno de los dos intervalos que estos determinan.

Para el primer punto:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1262.94 - 1260.88}{391 - 390} = 2.06$$

Para el segundo punto:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1265.00 - 1262.94}{392 - 391} = 2.06$$

El valor medio de ambos puntos es por supuesto 2.06, y la diferencia entre ambos con respecto al valor medio es cero, o sea que podemos usar interpolación lineal con tranquilidad.

El valor de  $y$  que corresponde a  $x = 391.7$  estará entre  $y = 1262.94$  e  $y = 1265.00$ . Como acabamos de calcular, la diferencia finita  $\Delta y = 2.06$ . A esta diferencia le corresponde  $\Delta x = 1$ . En tanto, la diferencia finita entre el valor de  $x$  al cual deseamos estimar  $y$  es:  $\Delta x = 391.7 - 391 = 0.7$ . Por lo tanto, planteamos la siguiente ecuación de la recta que pasa por dos puntos.

$$\frac{y_3 - y_1}{x_3 - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \Rightarrow y_3 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x_3 - x_1) + y_1 = 2.06 \times 0.7 + 1262.94 = 1264.38$$

Cabe agregar que las conclusiones que se obtienen del análisis de un sector reducido de una tabla no se pueden extender a toda la tabla de manera desatinada. Por ejemplo, una serie de valores puede variar en forma aproximadamente lineal en zonas limitadas de la tabla, pero pueden hacerlo de otra manera mas compleja en otras zonas. Si examinamos por ejemplo la variación del volumen con la presión en una evolución isotérmica en el diagrama  $P-v$  del apartado 1.8.2.2 vemos que es lineal en el interior de la zona de coexistencia de fases. De hecho, viene representada por una recta horizontal pero no lo es fuera de esa zona.

### **1.10 Bases de datos de propiedades termodinámicas**

Las bases de datos son un tipo especial de “tabla”. Existen numerosas bases de datos de propiedades termodinámicas que se pueden acceder por Internet en forma gratuita. La extensión de estas bases de datos es algo limitada, pero suficiente para la mayoría de las necesidades comunes de ingeniería. Existen ciertas bases de datos de acceso limitado a los afiliados a sistemas cerrados que tienen una extensión mucho mayor, pero el costo de afiliación a estos sistemas es elevado.

Una base de datos no es otra cosa que una tabla de propiedades termodinámicas. Entonces surge naturalmente la pregunta: ¿porqué se hace esta distinción entre una base de datos y una tabla?. La respuesta es: se trata de una convención. En general se suele llamar *tabla* a una compilación de diversos datos de ciertas propiedades termodinámicas de una sola sustancia. Una *base de datos* es una tabla en la que se listan valores de varias sustancias. Se han publicado muchas con el correr de los años para satisfacer las necesidades de los profesionales de la Ingeniería y de los investigadores que necesitan datos fidedignos de materiales y sustancias puras.

### 1.10.1 Bases de datos impresas

En el “Manual del Ingeniero Químico” de Perry se encuentran bases de datos muy completas de propiedades para una gran cantidad de sustancias puras. Otras fuentes son: la obra de Reid y otros “The Properties of Gases and Liquids” que en su última edición incorpora una versión electrónica de su base de datos. Además se han publicado bases de datos en otros libros similares y en numerosas revistas.

### 1.10.2 Acceso a bases de datos en línea

Existen varios sitios en Internet que permiten acceder a bases de datos de propiedades termodinámicas experimentales primarias. En algunos sitios se las identifica como “propiedades fisicoquímicas” pero ambos términos hacen referencia a lo mismo. Las propiedades más comunes que encontramos en las bases de datos son: peso molecular, punto de fusión, punto de ebullición, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico, factor de compresibilidad crítico, factor acéntrico, densidad del líquido, momento dipolar, calor específico a presión constante del gas, viscosidad del líquido, entalpía standard de formación, presión de vapor, y calor latente de ebullición a presión normal. Si bien no todas las bases de datos incluyen estas propiedades, casi todas tienen al menos tres de ellas. Por ejemplo, la base de datos CODATA sólo incluye el nombre de la sustancia, el estado físico (sólido, líquido o vapor), la entalpía molar standard de formación, la entropía molar standard (a 25 °C) y la entalpía molar standard (a 25 °C).

Por lo común estos datos son sumamente confiables, ya que están extraídos de libros de sólida trayectoria o de fuentes indudables. Por supuesto, como en todas las obras humanas existe la posibilidad de errores de copia, transliteración o interpolación. Sin embargo, sólo la realidad nos puede revelar esos errores. Como en cualquier otra fuente de datos, conviene chequear la consistencia de los mismos contra otra fuente independiente. Si los datos de al menos dos fuentes distintas coinciden, es claro que son confiables. Si se encuentran discrepancias en los valores que proporcionan dos fuentes se debe consultar una tercera fuente para resolver la discrepancia. La cantidad de entradas de tabla de las bases de datos varía desde unas pocas docenas de compuestos hasta varios centenares.

Las tablas, gráficas y bases de datos generalmente parten de un valor cero asignado arbitrariamente a las propiedades que se representan en algún estado standard o de referencia. Este estado también es arbitrario, pero por lo general se suele tomar como estado de referencia a las condiciones normales. El problema es que no existe un acuerdo generalizado sobre el significado de la expresión “condiciones normales”. En ciertas fuentes se toman como presión = 1 atm y temperatura = 25 °C, pero otras la toman como 14.7 psia y 60 °F, lo que si bien es parecido no es exactamente igual.

La siguiente tabla da algunos de los estados de referencia o standard más usuales.

Fluido	Estado de referencia	Valores de referencia
Agua	Líquido saturado en el punto triple $t_0 = 0.10\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_0 = 0.611\text{ KPa}$	$u_0 = 0$ $s_0 = 0$ $h_0 = u_0 - P_0 v_0 = -0.04\text{ KJ/Kg}$
Fluidos refrigerantes	Líquido saturado en el punto de ebullición normal	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (ASHRAE)	Líquido saturado a la temperatura $t_0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C} = -40\text{ }^{\circ}\text{F}$	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (IIR)	Líquido saturado a la temperatura $t_0 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$h_0 = 200\text{ KJ/Kg}$ $s_0 = 1\text{ KJ/(Kg }^{\circ}\text{K)}$

Es necesario distinguir entre una base de datos, que no es otra cosa que una tabla de valores de propiedades termodinámicas, de los programas de cálculo. Por lo general se basan en “applets” creadas con herramientas de programación Java, que nunca o casi nunca muestran el modelo matemático que usan para el cálculo. Como estos valores son *calculados* y no *medidos* no tienen la jerarquía y confiabilidad que se requiere en los datos experimentales primarios.

Las bases de datos normalmente se pueden “bajar”, es decir, se puede crear un archivo de copia guardado en el disco rígido que se puede consultar cuando se quiera. Generalmente están en idioma inglés, de modo que es preferible dominar este idioma.

Las bases de datos se pueden encontrar en Internet de varias maneras. Una forma bastante rápida es usar una página de recursos como [www.cheresources.com](http://www.cheresources.com). En esta página se puede acceder al apartado “Physical Properties on the Internet” que nos proporciona accesos (“links”) a más de una docena de sitios en los que se pueden encontrar bases de datos de diversa índole.

## **1.11 Algunas estructuras que estudia la Termodinámica**

En la práctica la Termodinámica sirve (entre otras cosas) para analizar estructuras o sistemas de uso frecuente en Ingeniería. Vamos a mencionar solo unas pocas de estas estructuras, y a medida que avancemos en el estudio de la Termodinámica y sus aplicaciones veremos otras más complejas.

### **1.11.1 Estructuras de acumulación**

En muchos sistemas interesa tener un reservorio para almacenar masa o energía, o ambas. En la naturaleza existen muchos reservorios que usamos para diversos fines.

Por ejemplo un lago es un reservorio donde se acumula agua que podemos consumir, o usar para producir energía hidroeléctrica si hay una diferencia de altura aprovechable para tal fin. Si no, la podemos fabricar mediante una represa. Esta es un reservorio donde se acumula masa y energía potencial, que se puede convertir en energía cinética si se deja escorrir una parte del agua pendiente abajo, y por último usamos la energía cinética de para mover una turbina hidráulica (que no es otra cosa que una inmensa hélice) que mueve un generador eléctrico. Eso es todo. La razón de ser de la represa es que sirve para amortiguar las variaciones de nivel de agua del lago. Como este se alimenta de corrientes que tienen variaciones estacionales, la represa cumple la función de absorber el aumento de nivel cuando hay demasiado aporte de agua, y cuando la cantidad que entra al lago es menor que el consumo, el nivel baja. De este modo se puede mantener un consumo constante, sin peligro de que el lago se quede a seco ni haya que generar energía en exceso para aliviar un aporte extraordinario.

Algo parecido ocurre con otros sistemas en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el aire comprimido usado para inflar los neumáticos se produce con un compresor. Supongamos que tenemos varias líneas de aire. Si el compresor tiene que alimentar las tuberías de salida en forma directa, en momentos de mucho consumo se necesitaría un compresor de gran capacidad, que en momentos de bajo consumo estaría funcionando a sólo una fracción de su capacidad. Para evitarlo se instala un compresor de pequeña capacidad que descarga a un tanque acumulador de aire comprimido. Este funciona como reservorio, que en momentos de mucho consumo se descarga porque la salida excede la capacidad de carga del compresor. Cuando el consumo baja, el compresor recarga el tanque acumulando aire para tener una reserva disponible para el momento de mayor demanda.

El concepto es muy simple y efectivo y se aplica en una gran cantidad de casos. Así tenemos acumuladores de masa y energía en sistemas de todas clases: baterías (acumulador de energía eléctrica), tanques de agua para el consumo (acumulador de agua), acumuladores de vapor, etc.

### **1.11.2 Estructuras de flujo**

En muchas circunstancias se necesita un sistema que funcione en forma continua y cumpla su función a ritmo constante. En la práctica esto sólo se consigue con una circulación del fluido de trabajo, sea este electricidad, un líquido, un gas etc. Este tipo de estructura tiene varias ventajas sobre los sistemas discontinuos, que no discutiremos aquí.

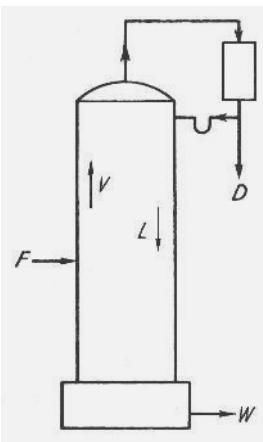
Como consecuencia de este hecho los sistemas de flujo continuo son tan frecuentes en la práctica que son la norma, en tanto que los sistemas discontinuos son mas bien la excepción y sólo se usan cuando no queda otra alternativa. Normalmente se espera que los sistemas de flujo continuo funcionen suavemente y sin sobresaltos. De hecho se los diseña expresamente para que funcionen así.

Cuando su funcionamiento es constante y sin variaciones se dice que operan en régimen estable o permanente. A veces por diversos motivos se producen perturbaciones que sacan al sistema del régimen estable y entonces se dice que pasa a régimen transitorio.

En la práctica el régimen transitorio es indeseable, entre otros motivos porque como el sistema se diseña para operar en régimen estable, cuando sale del mismo funciona en condiciones distintas a las de diseño. Un sistema que funciona en condiciones distintas a las de diseño sufre exigencias extraordinarias y puede tener un comportamiento anormal o bien fallar con mayor frecuencia que cuando funciona en condiciones de diseño.

### **1.11.3 Estructuras de recirculación**

Las estructuras de recirculación son un caso especial de las estructuras de flujo. En muchas estructuras de flujo la circulación es siempre hacia adelante, es decir, podemos seguir la trayectoria del flujo en el sistema con una línea continua que no retrocede sobre sí misma. En cambio cuando hay recirculación se observa un bucle, es decir que una parte del flujo se aparta de la corriente principal, vuelve atrás y se une a la misma corriente pero en un punto situado mas aguas arriba.



El croquis muestra un caso en el que hay recirculación. Vemos un esquema de una columna de destilación, en la que se introduce una alimentación  $F$  por la parte central, compuesta por una mezcla de productos livianos y pesados, es decir, de bajo y alto punto de ebullición respectivamente. Esta mezcla se separa en dos corrientes, que se identifican con las letras  $V$  (vapor) y  $L$  (líquido) cuyos sentidos de circulación son distintos, ya que el vapor tiende a ascender mientras el líquido, mas pesado, tiende a bajar. Como consecuencia, el equipo separa el producto mas liviano y volátil en la parte superior de la torre, que sale como corriente  $D$  mientras que el producto mas pesado y menos volátil sale por la parte inferior como corriente  $W$ . Pero debido a que una parte del producto liviano contiene algo de producto mas pesado porque la eficacia de separación de la torre no es del 100%, es necesario devolver una parte del producto a la columna, lo que se observa en el separador de líquido ubicado arriba a la derecha. Este separador permite que una parte de la corriente que sale por la parte superior vuelva a la torre, lo que comúnmente se llama *reflujo*.

¿Porqué se aplica recirculación en algunos sistemas de flujo y no en otros?. Esto es: ¿para qué se toma uno el trabajo de complicar la instalación y gastar dinero en derivar, encausar e impulsar el reflujo?. La mayor parte de las veces la respuesta es: para mejorar la controlabilidad del sistema, es decir, para que sea mas fácil controlarlo. Imaginemos un sistema de cualquier naturaleza que hace algo sobre una corriente. No interesa qué, solo nos interesa que eso que hace tiene un costo, consume energía. Supongamos también que, como sucede a menudo en la práctica, la corriente sufre variaciones de cierto tipo: en su caudal, o en la composición, o ambas cosas a la vez. Estas variaciones suelen ser producidas por las necesidades del sistema, por ejemplo debido a cambios en el régimen de marcha, que pueden tener distintas causas: cambios de marcha de la producción en una fábrica, modificaciones de la demanda por una variación de las condiciones operativas en un equipo, etc. Ahora bien, el sistema debe poder absorber y manejar estos cambios. Es decir que en ciertos momentos trabajaría a plena marcha y en otros a una fracción de su capacidad total. Esto no es bueno en la gran mayoría de los casos, porque los equipos se diseñan para operar a su máxima eficiencia en determinadas condiciones de funcionamiento, y si se los aparta de esas condiciones no funcionan bien. Lo ideal entonces es que funcionen en condiciones constantes, pero las variaciones de condiciones operativas no lo permiten. Entonces, una recirculación de parte de la corriente que se deriva desde la salida para volver al punto de entrada al sistema permite controlar las propiedades de la corriente para que permanezcan lo mas constantes que sea posible.

Por ejemplo, supongamos que tenemos una bomba que impulsa un líquido, diseñada para funcionar en condiciones óptimas a un caudal dado. Si la corriente varía su caudal por cualquier motivo, la bomba se aparta de las condiciones óptimas lo que no resulta aconsejable ni conveniente. Pero si derivamos una parte del caudal desde la salida hacia la boca de succión, el caudal que circula por la bomba es constante. Esta disposición se suele denominar de recirculación o de "by pass".

Hay muchos casos de sistemas en los que hay recirculación: reactores, hornos, equipos acondicionadores de aire, equipos de separación, etc. Por eso conviene familiarizarse con estas estructuras tan frecuentes.

#### **1.11.4 Máquinas térmicas cíclicas. Eficiencia o rendimiento**

En el apartado 1.4 de este capítulo nos hemos referido a las evoluciones en ciclos. En el curso de su historia, la humanidad ha descubierto en forma experimental que las máquinas térmicas (es decir aquellas que convierten energía térmica en trabajo mecánico y viceversa) tienen que funcionar en ciclos. En efecto, pensemos en una máquina térmica que funciona como motor, es decir que convierte energía térmica en trabajo mecánico. Puesto que el motor obtiene su energía térmica de una cantidad limitada de fuentes de energía, tomará la energía térmica a través de un contacto físico de alguna clase en un instante determinado en el que su estado queda definido por los valores de los parámetros de estado. Por ejemplo, supongamos que en el instante en que recibe energía térmica se encuentra en un estado definido por los valores  $P_1$ ,  $T_1$ ,  $V_1$  que corresponden al estado 1. Como consecuencia del ingreso de la energía térmica sufre una transformación que lo lleva al estado 2 definido por sus parámetros  $P_2$ ,  $T_2$ ,  $V_2$ .

Para que convierta esa energía térmica en trabajo mecánico esta tiene que *salir* del motor como trabajo mecánico ya que si no fuese así, si solo entra energía sin salir del mismo, se acumularía en el motor, que no tendría ninguna utilidad y terminaría por convertirse en un reservorio de energía inútil. Pero si sale del motor, trataremos de obtener el máximo beneficio de esa energía, mediante alguna transformación que saque el máximo provecho posible, lo que sólo se consigue extrayendo *toda* la energía que entró antes. No se puede sacar *mas* trabajo que la energía que entró como energía térmica porque el motor no es una fuente de energía, sólo convierte la energía térmica que obtiene de una cantidad limitada de fuentes en trabajo. Pero tampoco conviene sacar *menos*, porque sería un aprovechamiento parcial de la energía térmica, de lo que se deduce que lo que se debe hacer es sacar toda la energía térmica, ni mas ni menos.

Pero este es un planteo irreal de la situación, ya que la experiencia de incontable cantidad de pruebas y de varios siglos de fabricar motores demuestra que no es posible construir un motor perfecto, capaz de convertir *toda* la energía térmica en trabajo mecánico. A lo sumo se consigue convertir una fracción menor, digamos por ejemplo un 60 o un 70%.

Se acostumbra medir la *eficiencia* o *rendimiento* de los procesos en términos de fracciones. Cuando decimos que un determinado proceso tiene un rendimiento del 70% significa que por cada 100 unidades de gasto que entran al proceso se obtienen 70 de beneficio. En otras palabras, el rendimiento o eficiencia (en tantos por uno) se expresa así.

$$\eta = \frac{\text{Obtenido}}{\text{Gastado}} \quad (1-25)$$

En tantos por ciento hay que multiplicar por 100.

$$\eta = 100 \frac{\text{Obtenido}}{\text{Gastado}} \quad (1-26)$$

En la práctica las máquinas térmicas se usan para dos fines concretos. Los motores, como ya dijimos, convierten energía térmica en trabajo mecánico. Los refrigeradores o ciclos frigoríficos son máquinas térmicas que consumen trabajo mecánico en la extracción de energía térmica con el objeto de enfriar un recinto. La experiencia práctica demuestra que un refrigerador tiene que funcionar en ciclos para que se pueda usar en forma continua. Por ejemplo, si tomamos un trozo de hielo y lo dejamos en el recinto que queremos enfriar, no cabe duda que obtenemos el efecto deseado, pero sólo mientras quede hielo. Una vez que este se ha fundido totalmente, no podemos extraer más energía térmica del recinto. Solo podemos extraerla en forma continua si tenemos una máquina térmica cíclica que se encargue de extraer energía térmica, que necesita la provisión de trabajo mecánico para que funcione en forma ininterrumpida.

En el caso de los motores la eficiencia o rendimiento es el cociente del trabajo producido y del calor o energía térmica consumida. Entonces el rendimiento se expresa de la siguiente forma.

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (1-27)$$

Puesto que, como dijimos, en la realidad no se puede convertir *toda* la energía térmica en trabajo mecánico es evidente que el rendimiento de los motores reales es siempre menor que 1 en tantos por uno o menor que 100 en tantos por ciento.

En el caso de los refrigeradores lo obtenido es la extracción de una cierta cantidad de energía térmica del recinto que queremos enfriar, con el consumo de otra cierta cantidad de trabajo mecánico. Se suele llamar *coeficiente de efecto frigorífico* a la eficiencia de un refrigerador. Para calcular el coeficiente de efecto frigorífico se hace el cociente del calor extraído del recinto (lo obtenido) sobre el trabajo mecánico necesario para obtener ese resultado (lo gastado) de modo que es:

$$\text{cef} = \frac{Q}{W} \quad (1-28)$$

Resulta entonces que el valor del **cef** depende de las magnitudes relativas del calor y del trabajo. Si el calor es mayor que el trabajo el valor es mayor que 1 (en tantos por uno) o superior al 100%.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Calor y Termodinámica*” – Zemansky.
- “*Principios de los Procesos Químicos*” Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” – Smith y Van Ness.
- “*Termodinámica Técnica*” – Zemansky y Van Ness.
- “*Ingeniería Termodinámica – Fundamentos y Aplicaciones*” – Huang.
- “*Manual del Ingeniero Mecánico*” – Marks.
- “*Manual del Ingeniero Químico*” – R. H. Perry, editor.
- “*The Properties of Gases and Liquids*” (5 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.

# CAPITULO 2

## PROPIEDADES P-V-T

### 2.1 Introducción

La Termodinámica es importante para la Ingeniería porque es una ciencia aplicable. Puesto que muchas aplicaciones de la Termodinámica se relacionan con casos en los que el sistema experimenta transformaciones de estado, la predicción de las propiedades  $P-V-T$  tiene una importancia fundamental. En esta unidad nos ocuparemos de algunas propiedades  $P-V-T$ . Mas adelante veremos otras propiedades importantes como la entropía, entalpía, y energía libre. Este estudio no agota las posibles aplicaciones de las propiedades termodinámicas a la Ingeniería, puesto que también son importantes las propiedades de las soluciones. No obstante, en una primera etapa conviene limitar el estudio a las propiedades de los fluidos puros y de las mezclas, dejando el estudio de las soluciones, que es mas complejo, para mas adelante.

### 2.2 Propiedades de los fluidos puros

Continuando con nuestro estudio de los fundamentos de la Termodinámica trataremos ahora las propiedades de los fluidos puros, tanto de los gases como de los líquidos. Mas adelante en este mismo capítulo estudiaremos las mezclas.

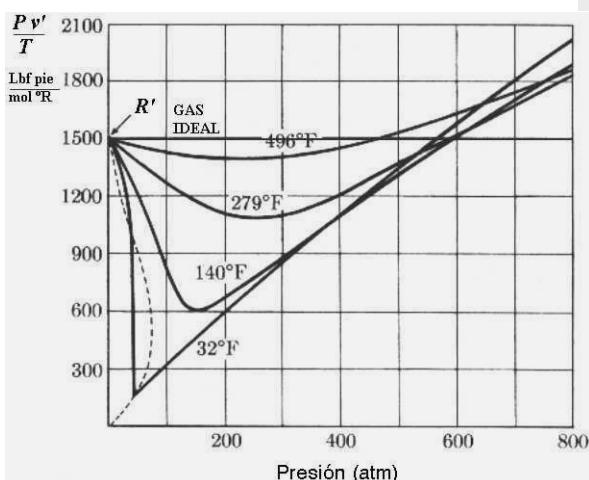
#### 2.2.1 Gases ideales Ecuación de estado

Ya dijimos en varias oportunidades que el estado de un sistema es la condición en la que se encuentra tal como queda definida por varios parámetros. De acuerdo al postulado de estado (ver el apartado 1.3 del capítulo 3) para un fluido puro basta fijar dos variables para determinar su estado. La ecuación de estado es una relación entre esos parámetros de la forma:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (2-1)$$

Se puede comprobar experimentalmente que sólo se necesita una cantidad reducida de parámetros para definir una ecuación de estado; un cierto número de propiedades menor que el total mensurable determina el estado del sistema y una vez fijados sus valores todas las demás quedan fijadas en correspondencia. Supongamos que hacemos una serie de experiencias midiendo las siguientes propiedades:  $P$ ,  $v'$  y  $T$  para

un cierto gas ( $v' = V/n$ ). Graficamos el producto  $\frac{Pv'}{T} = f(P)$  para muchos gases. Observamos que:



- a) Cada temperatura tiene una curva propia llamada isotérmica.
- b) Todas las isotermas de cada gas tienden al mismo punto para  $P = 0$ .
- c) Todos los gases tienen el mismo valor límite para  $P = 0$ .

Este límite para todos los gases se denomina *constante universal* de los gases ideales.

$$R' = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv'}{T} \quad (2-2)$$

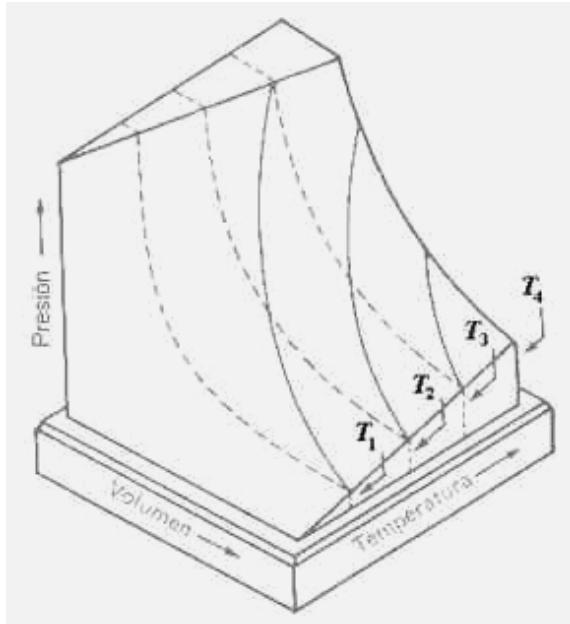
Para todos los gases y a presiones moderadas (o sea a bajas densidades, o gas tenue) se puede usar sin demasiado error la siguiente ecuación:

$$Pv' = R'T \quad (2-3)$$

Esta deducción de la ecuación de los gases ideales es distinta de la que usó Clapeyron en 1834, quien fue el primero en deducirla a partir de la ley de Boyle ( $Pv')_T = \text{cte}$ ) y de la ley de Gay-Lussac ( $v'/T)_P = \text{cte}$ ).

Es una simplificación evidente. Por ser la (2-3) bastante exacta para las condiciones moderadas que imperan en muchos procesos de utilidad práctica, estudiaremos los gases ideales que la cumplen (además de otra condición que impondremos mas adelante) y cuya gráfica en el plano de la figura anterior es una recta horizontal que pasa por:

$$R' = \frac{P v'}{T}$$



Una representación gráfica se observa a la izquierda.

En línea cortada tenemos las curvas isotérmicas (de temperatura constante) y en línea llena las curvas que corresponden a las evoluciones adiabáticas.

Una evolución adiabática es aquella en la que el sistema no intercambia calor con el medio ambiente.

Las evoluciones adiabáticas se estudian en detalle en el capítulo 4.

Sea  $V = v \times m$  ( $m$  = masa)  $\Rightarrow v = \frac{V}{m}$  ( $v$  = volumen específico) (2-4)

Sea  $V = v' \times n$  ( $n$  = masa expresada en moles)  $\Rightarrow v' = \frac{V}{n}$  ( $v'$  = volumen molar) (2-5)

Recordemos que como convención hemos acordado usar minúsculas para las propiedades que, siendo extensivas (mayúsculas), se convierten en intensivas dividiendo por la masa y cuando la masa se expresa en moles agregamos un apóstrofo. En el caso de  $R'$  el apóstrofo indica que se trata de una magnitud de base molar. Veamos algunos valores de  $R'$ .

<b>Algunos valores de la constante universal de gases perfectos <math>R'</math></b>			
<b><math>R'</math></b>	<b>Unidades</b>	<b><math>R'</math></b>	<b>Unidades</b>
$8.317 \times 10^7$	ergios/(molg $\times$ K)	1.9872	cal/(molg $\times$ K)
8.3144	Joules/(molg $\times$ K)	0.082057	(litro $\times$ atm)/(molg $\times$ K)
82.057	(cm $^3$ $\times$ atm)/(molg $\times$ K)	62.361	(litro $\times$ mm Hg)/(molg $\times$ K)
0.0848	(litro $\times$ Kg/ $\text{cm}^2$ )/(molg $\times$ K)	998.9	(pie $^3$ $\times$ mm Hg)/(molLb $\times$ K)
1.314	(pie $^3$ $\times$ atm)/(molLb $\times$ R)	1.9869	BTU/(molLb $\times$ R)
$7.805 \times 10^{-4}$	(HP $\times$ hr)/(molLb $\times$ R)	$5.819 \times 10^{-4}$	(KW $\times$ hr)/(molLb $\times$ R)
0.7302	(pie $^3$ $\times$ atm)/(molLb $\times$ R)	555	(pie $^3$ $\times$ mm Hg)/(molLb $\times$ R)
10.731	(pie $^3$ $\times$ psi)/(molLb $\times$ R)	1545	(Lb $\times$ pie)/(molLb $\times$ R)
$1.851 \times 10^4$	(Lb $\times$ pulg)/(molLb $\times$ R)		

Si dividimos la constante universal por el peso molecular del gas se obtiene la constante particular que, por depender del peso molecular, ya no es universal. Sólo se aplica a ese gas y se denomina constante particular de ese gas.

$$Pv' = R'T \Rightarrow P \frac{V}{n} = P \frac{V}{m/PM} = R'T \Rightarrow PV = nR'T \quad PM = \text{peso molecular} \quad m = \text{masa}$$

$$\therefore PV = nR'T \span style="float: right;">(2-6)$$

$$PV = \frac{mR'T}{PM} = mRT \Rightarrow PV = mRT \span style="float: right;">(2-7)$$

$$R = \frac{R'}{PM} \text{ es la constante particular } \therefore \frac{PV}{m} = RT \Rightarrow Pv = RT \quad (2-8)$$

$$\therefore P = \frac{1}{v} RT = \rho RT \quad \left( \rho = \frac{1}{v} = \text{densidad} \right) \quad (2-9)$$

$$Pv' = R'T \Rightarrow P = \frac{1}{v'} R'T = \rho' R'T \Rightarrow P = \rho' R'T \quad \left( \rho' = \frac{1}{v'} = \text{densidad molar} \right) \quad (2-10)$$

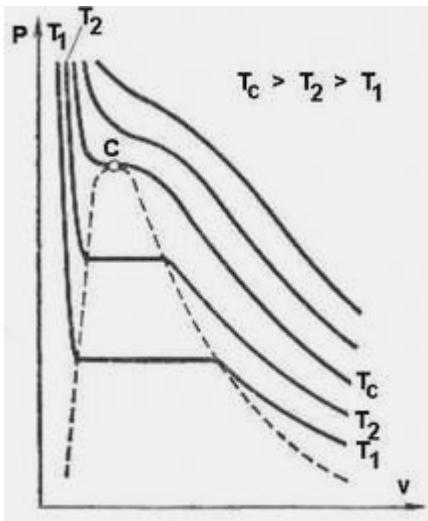
## 2.2.2 Gases reales Ecuaciones de estado y métodos generalizados

La ley de gas ideal tal como quedó expresada por las ecuaciones (2-3) y subsiguientes es sólo una extrapolación válida a presión baja o a bajas densidades, es decir cuando las interacciones entre partículas del gas tienen poca importancia. En general, y para sustancias poco alejadas de la idealidad (es decir, moléculas pequeñas, con simetría esférica y bajo o nulo momento dipolar) se puede usar el modelo ideal para presiones menores de 5 atm. Cuando las densidades son altas las moléculas se encuentran relativamente cercanas entre sí y comienzan a tener influencia las interacciones mutuas de distinta índole: atracción, repulsión, efectos eléctricos por momento dipolar elevado, etc. que hacen más complejo su comportamiento, de modo que un modelo simple como la ecuación (2-3) deja de ser adecuado. Existen muchas técnicas que se han probado para resolver este problema. Estas se pueden resumir en dos clases.

- a) Métodos generalizados basados en el factor de compresibilidad crítico o en el factor acéntrico.
- b) Ecuaciones de estado.

Cada uno de estos enfoques tiene sus ventajas comparativas de modo que es difícil elegir. En cada caso faremos una breve crítica de los aspectos salientes de la metodología tratada, que sólo tendrá intención orientativa. Para un estudio mas profundo se debe recurrir a la bibliografía. De todas maneras, siempre que sea posible se deberán preferir los datos experimentales a las estimaciones ya que una estimación, por mas exacta que sea, es sólo eso: una estimación.

### 2.2.2.1 Experiencias de Andrews



Este físico realizó una serie de experiencias de licuación de CO<sub>2</sub> gaseoso a temperatura constante, haciendo una serie distinta de ensayos para cada temperatura. Al aumentar la presión la isoterma llega a un punto en el que comienza a aparecer líquido. Durante la etapa de formación de líquido, que aparece al principio como una niebla en el gas, la presión permanece constante debido a que la variación calculada por la regla de las fases vale uno. Al coexistir dos fases, fijando la temperatura la presión queda también fijada automáticamente y es constante, por la regla de las fases. Una vez terminada la licuación todo aumento de presión produce una muy pequeña variación de volumen por ser los líquidos casi incompresibles, por lo tanto la isoterma en la zona líquida se hace casi vertical. El punto en el que comienza a aparecer líquido se denomina punto de rocío debido a que en ese punto aparece el líquido en forma de niebla, que condensa como rocío en las paredes del cilindro. De modo análogo se denomina punto de burbuja al punto en el que termina de formarse líquido porque si tomamos líquido presurizado y se descomprime en forma isotérmica, en el punto de burbuja comienzan a aparecer pequeñas burbujas gaseosas en el seno del líquido. Trazando varias isotermas y uniendo todos los puntos de burbuja obtenemos la curva de puntos de burbuja, que es la curva en línea cortada muy empinada que vemos a la izquierda de la figura. De igual modo, uniendo todos los puntos de rocío obtenemos la curva de puntos de rocío. Andrews realizó una gran cantidad de experiencias y obtuvo curvas muy exactas de puntos de rocío y de burbuja. Observó que ambas curvas confluyen en un punto (**C** en la figura) que denominó *punto crítico*. A este le corresponden los parámetros críticos  $P_c$ ,  $T_c$  y  $V_c$ . Por encima de la isoterma crítica hay gas que no es licuable por compresión isotérmica porque para licuarlo hay que bajar la temperatura por debajo de  $T_c$ . Los parámetros críticos son característicos y únicos para cada gas. El cociente de una propiedad sobre la propiedad crítica se denomina propiedad reducida.

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad v'_r = \frac{v'}{v'_c}$$

burbujas gaseosas en el seno del líquido. Trazando varias isotermas y uniendo todos los puntos de burbuja obtenemos la curva de puntos de burbuja, que es la curva en línea cortada muy empinada que vemos a la izquierda de la figura. De igual modo, uniendo todos los puntos de rocío obtenemos la curva de puntos de rocío. Andrews realizó una gran cantidad de experiencias y obtuvo curvas muy exactas de puntos de rocío y de burbuja. Observó que ambas curvas confluyen en un punto (**C** en la figura) que denominó *punto crítico*. A este le corresponden los parámetros críticos  $P_c$ ,  $T_c$  y  $V_c$ . Por encima de la isoterma crítica hay gas que no es licuable por compresión isotérmica porque para licuarlo hay que bajar la temperatura por debajo de  $T_c$ . Los parámetros críticos son característicos y únicos para cada gas. El cociente de una propiedad sobre la propiedad crítica se denomina propiedad reducida.

La siguiente tabla (muy abreviada) muestra valores de propiedades críticas de algunos gases. Tablas mas completas se pueden encontrar en la bibliografía. Véase el libro de Reid y Sherwood, "Propiedades de los Gases y Líquidos".

Constantes críticas de algunos gases					
Sustancia	$T_c$ [°K]	$P_c$ [atm]	Sustancia	$T_c$ [°K]	$P_c$ [atm]
Agua	647.27	218.167	Aire	132.53	37.17
Amoníaco	405.4	111.3	Argón	150.72	47.996
Benceno	562.7	48.7	n-Butano	425.17	37.47
Isobutano	408.14	36.00	1-Buteno	419.6	39.7
Dióxido de Carbono	304.20	72.85	Monóxido de Carbono	132.91	34.529
Deuterio	38.40	16.40	Etano	305.43	48.20
Éter Etílico	467.8	35.6	Etileno	283.06	50.50
Helio	5.19	2.26	n-Heptano	540.17	27.00
n-Hexano	507.9	29.94	Hidrógeno	33.24	12.797
Hidrógeno sulfuro de	373.7	88.8	Metano	191.05	45.79
Metilo fluoruro de	317.71	58.0	Neón	44.39	26.86
Nitrógeno	126.26	33.54	Nítrico óxido	180.3	64.6
Oxígeno	154.78	50.14	n-Pentano	471.0	33.10
Isopentano	461.0	32.92	Propano	370.01	42.1
Propileno	364.92	45.61	Xenón	289.81	57.89

### 2.2.2.2 Principio de los estados correspondientes

El término "propiedad reducida" fue usado por primera vez por Van der Waals como parte del principio de los estados correspondientes. Cuando dos fluidos puros distintos tienen iguales valores de sus propiedades reducidas se dice que están en estados correspondientes. El principio de los estados correspondientes establece que todos los gases tienen el mismo comportamiento cuando se encuentran en sus estados correspondientes. Cabe aclarar que el principio de los estados correspondientes no es un principio en el mismo sentido que el Primero o Segundo principio de la Termodinámica, sino mas bien una hipótesis de trabajo que además no es totalmente válida ya que muchos gases no lo cumplen.

### 2.2.2.3 Factor de compresibilidad

La ley de los gases ideales [ecuación (2-3) y subsiguientes] constituye un caso límite en el que se supone que las moléculas no ocupan ningún volumen ni interaccionan entre sí de modo alguno. Se define un factor de compresibilidad  $Z$ :

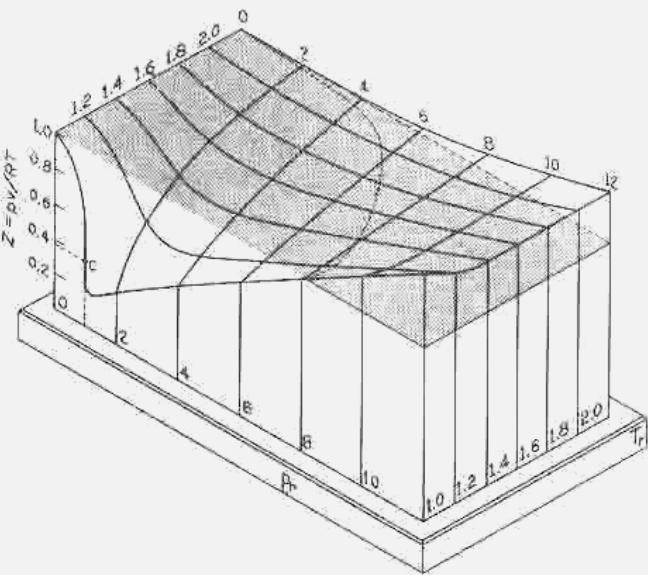
$$Z = \frac{Pv'}{R'T} \quad (2-11)$$

Vemos entonces que una forma de escribir la ecuación (2-2) es:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv'}{R'T} = 1 \quad (2-12)$$

de donde se deduce de inmediato:

$$Pv' = ZR'T \quad (2-13)$$



A presiones y/o densidades bajas la ecuación (2-13) es la ley de gases ideales puesto que  $Z = 1$  pero a presiones elevadas o altas densidades  $Z \neq 1$ , debiendo obtener su valor exacto de alguna manera.

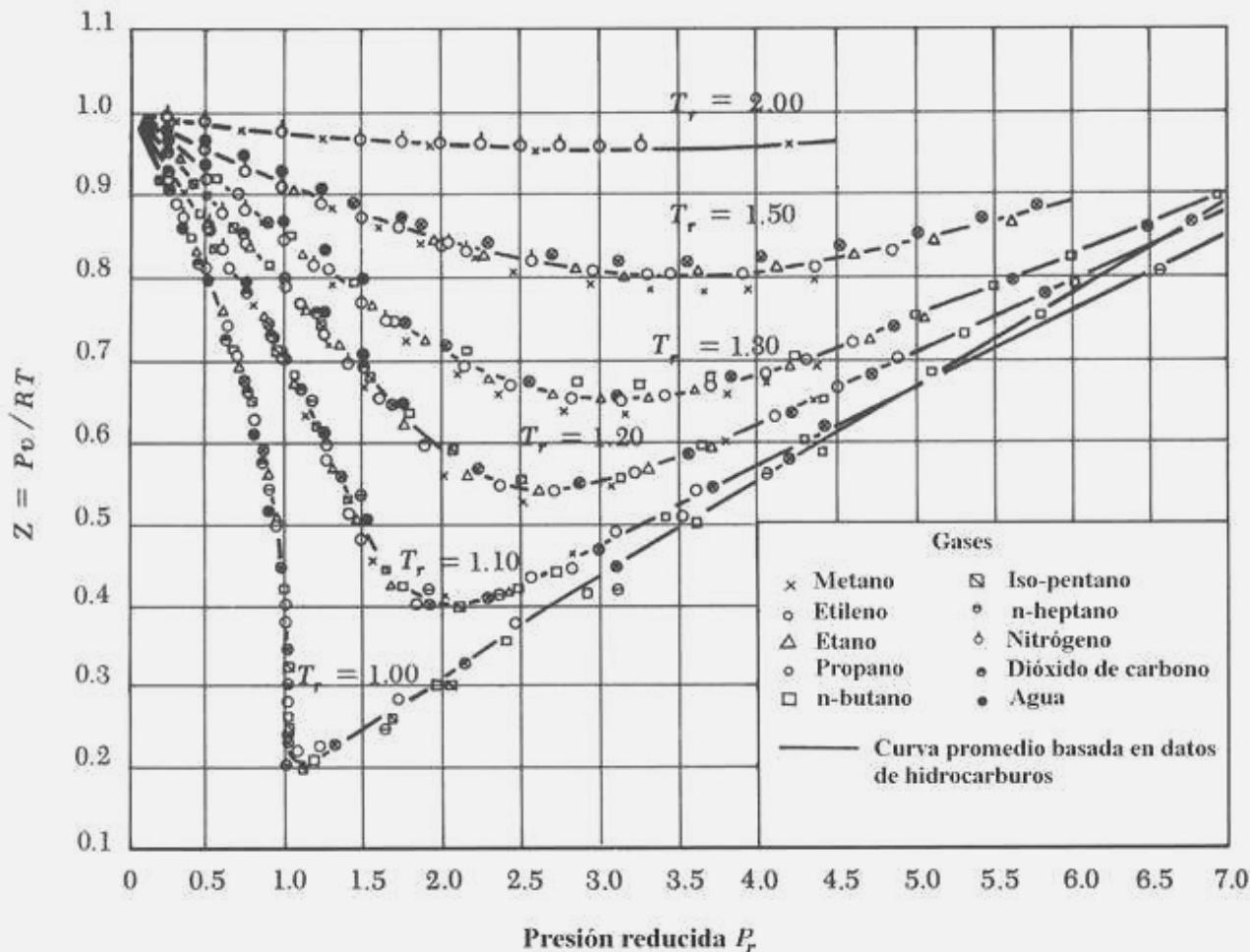
Como se explica en el apartado 1.8 del capítulo anterior, los diagramas de propiedades termodinámicas en dos ejes son en realidad proyecciones planas de superficies en tres ejes. Lo mismo sucede con el factor de compresibilidad, como se puede apreciar en la ilustración. La condición de gas ideal viene representada por un plano en color gris que pasa por un valor de  $Z = 1$ . C es el punto crítico de un gas de Van der Waals para el que, como veremos mas adelante, el valor de  $Z_c = 3/8$ .

Cualquiera que sea el método usado para evaluar el factor de compresibilidad, el resultado debería ser el mismo dentro de los márgenes de error de cada técnica. Para sustancias no polares y que no presentan asociaciones moleculares ni puente de hidrógeno la concordancia de resultados es en general bastante buena. Existen muchas correlaciones del factor de compresibilidad de las que las mas sencillas están basadas en el principio de los estados correspondientes. La mejor es la de Nelson y Obert (1954). En esta correlación se usa un volumen seudo reducido definido por Gouq-Jen-Su:

$$v'_r = \frac{v'P_c}{R'T_c} \quad (2-14)$$

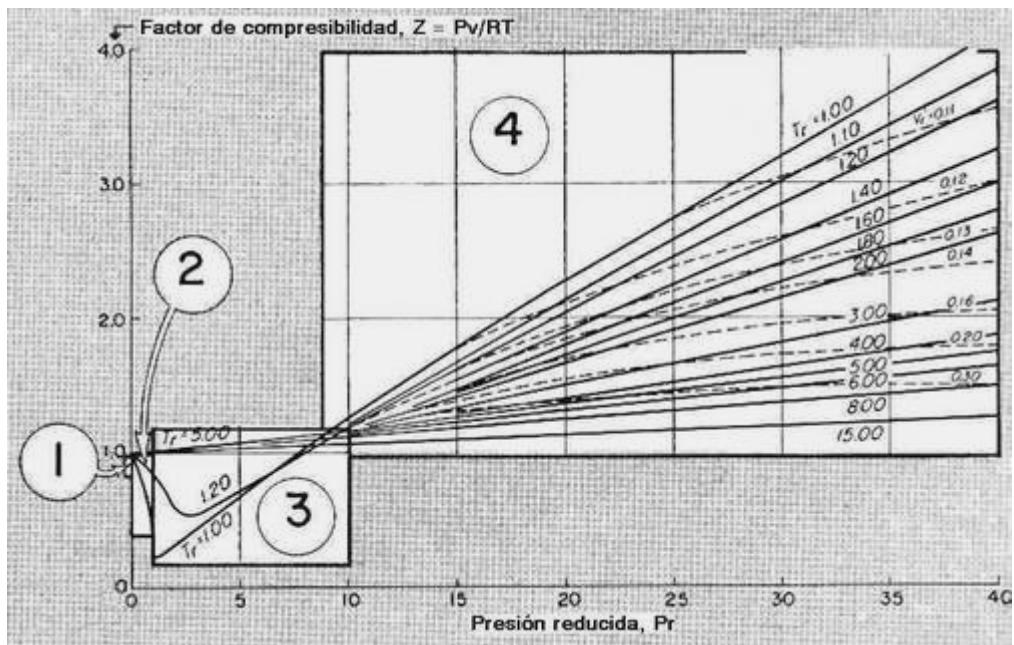
Nótese que el volumen definido de esta manera es un número adimensional. Este volumen seudo reducido corrige hasta cierto punto los errores que afectan a los valores experimentales publicados de volumen crítico. En general no se aconseja basar los cálculos en los volúmenes críticos porque son poco confiables, debido a la gran dificultad de la medición de densidades en condiciones que por lo general están muy alejadas de las normales. Véase al respecto lo dicho en el apartado 1.8.2.2 del capítulo anterior. En cambio se propone usar el volumen seudo reducido.

El siguiente gráfico construido por Gouq-Jen-Su se ha trazado a partir de datos experimentales, indicados en la figura. Las curvas en línea llena se obtuvieron a partir de datos de hidrocarburos, que tienen menos desviaciones respecto de los valores medios del factor de compresibilidad, debido principalmente a que tienen estructuras químicas más uniformes, con menos variaciones de momento dipolar y otras propiedades.

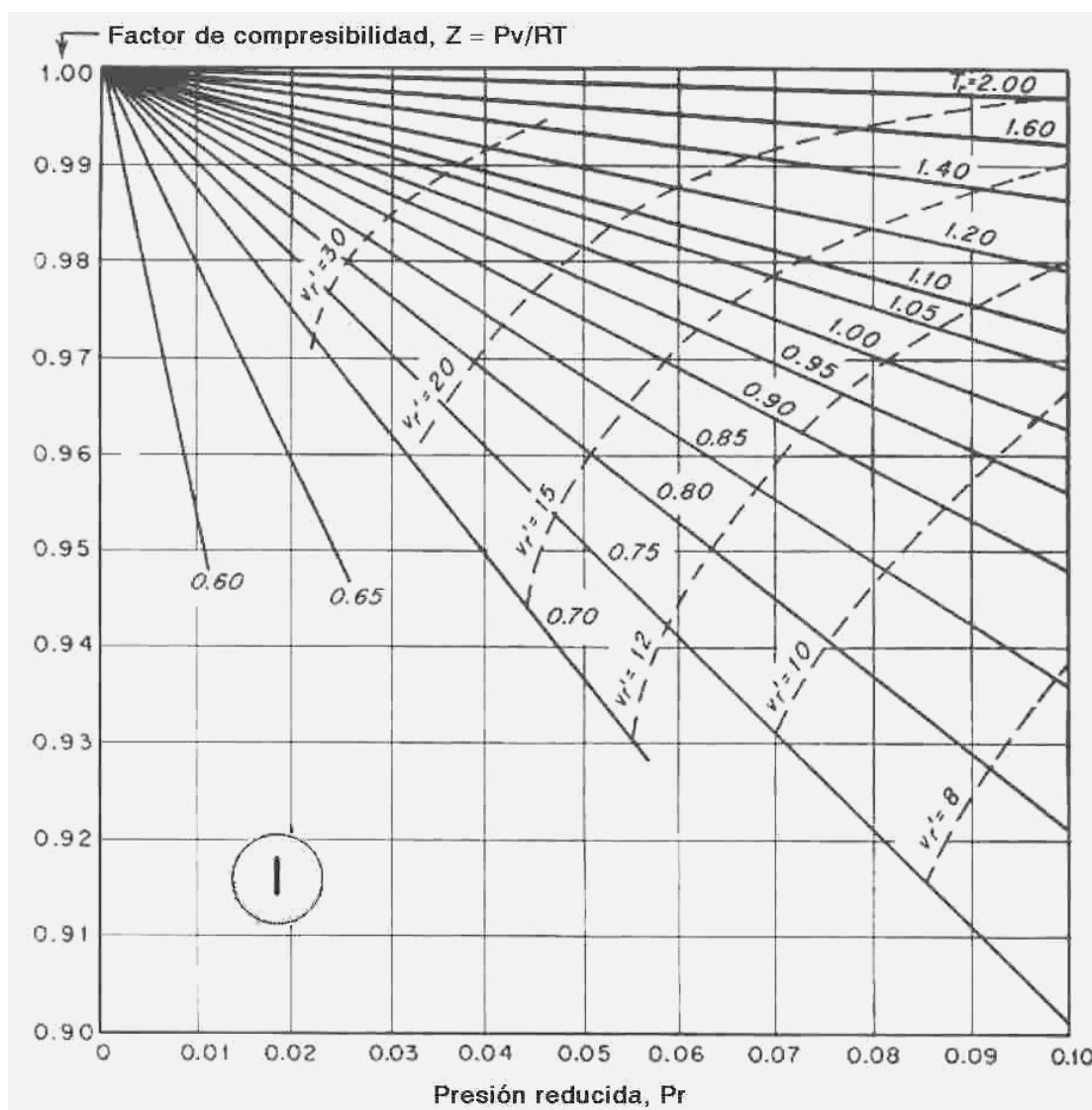


En algunos casos puede suceder (aunque no es probable) que nos encontramos con una sustancia cuyos parámetros críticos se desconocen. En esos casos se pueden estimar valores de  $P_c$ ,  $T_c$  y  $v'_c$ . Para ello se puede consultar el libro de Houghen, Watson y Ragatz "Principios de los Procesos Químicos", Tomo I, pág. 96 donde se expone la correlación de Riedel (un método de contribuciones de grupo) o el libro "Propiedades de los Gases y Líquidos" de Reid y Sherwood, capítulo 2. También en el "Manual del Ingeniero Químico" se trata esta cuestión.

A continuación vemos las gráficas de Nelson y Obert de  $Z$  en función de  $P_r$  y  $T_r$ , con ejemplos resueltos. Las gráficas se dividen en sectores para obtener una mejor apreciación visual. En la siguiente ilustración tenemos un croquis de los sectores.



El primer sector corresponde a condiciones cercanas a las atmosféricas (o de gas ideal) con valores de presión reducida desde 0 hasta 0.1. En primer término vemos el sector 1 y luego los demás sectores.



En el eje de ordenadas tenemos el factor de compresibilidad en función de la presión reducida en el eje de abscisas, y de distintas curvas paramétricas que corresponden a isotermas reducidas en línea llena. Además se pueden observar en línea cortada las curvas que corresponden a distintos valores del volumen seu-  
do reducido definido en la ecuación (2-14).

### Ejemplo 2.1 Cálculo del factor de compresibilidad.

Hallar el valor del coeficiente de compresibilidad del etano a 1.2 ata y 17 °C.

#### Datos

En la tabla de propiedades críticas encontramos los siguientes valores.

$$T_c = 305.43 \text{ °K} \quad P_c = 48.20 \text{ ata}$$

#### Solución

$$\text{En consecuencia: } T_r = \frac{290}{305.43} = 0.95 \quad P_r = \frac{1.2}{48.2} = 0.025$$

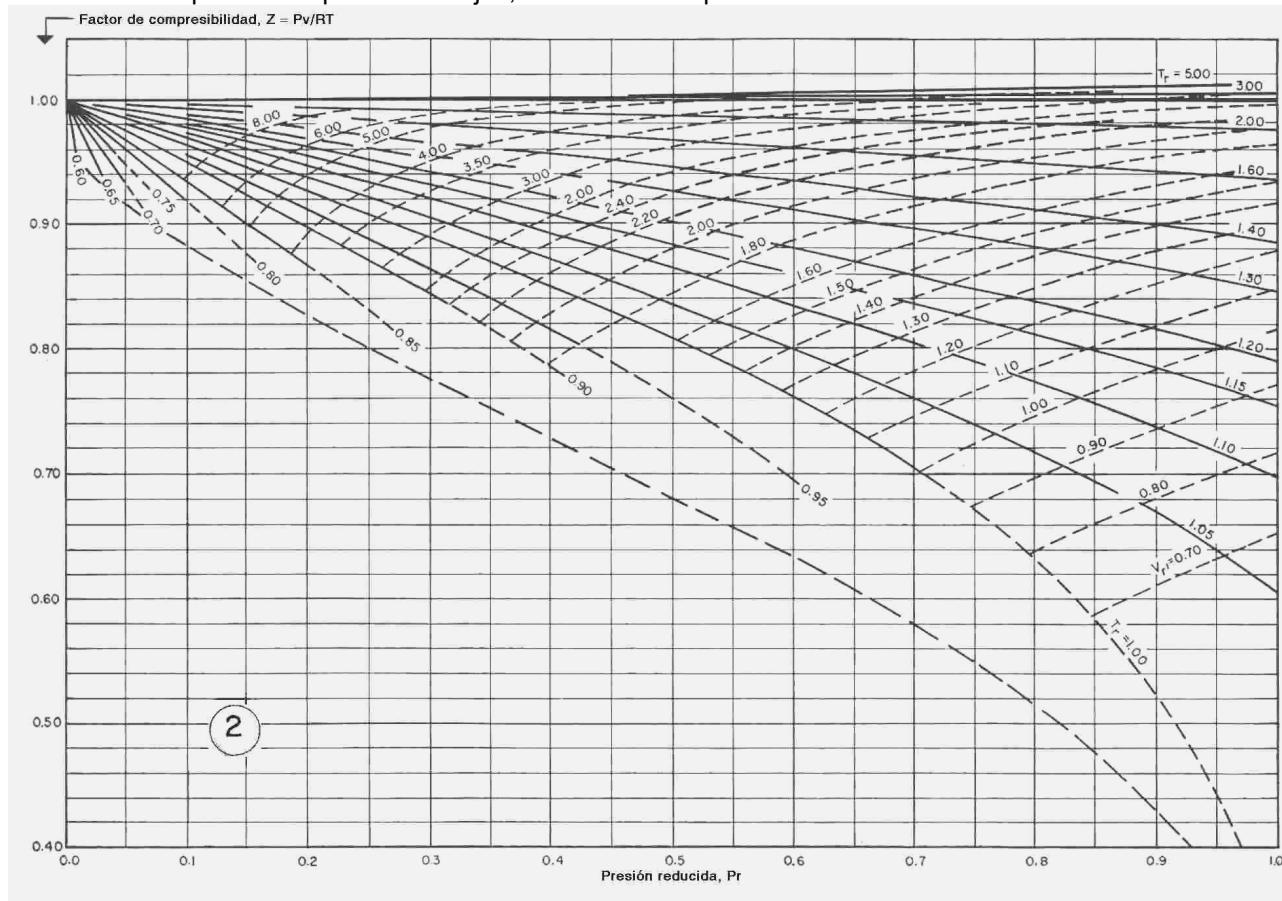
En la gráfica 1 obtenemos:  $Z = 0.988$

Puesto que para un gas ideal  $Z = 1$ , el error que se comete si se considera al etano como un gas ideal es:

$$\text{Error (\%)} = 100 \frac{1 - 0.988}{1} = 1.2$$

Este error es tolerable para muchas aplicaciones normales de ingeniería.

El sector 2 comprende las presiones bajas, con valores de presión reducida desde 0 hasta 1.0.



### Ejemplo 2.2 Cálculo del factor de compresibilidad.

Evaluar el coeficiente de compresibilidad para el dióxido de carbono a 600 °K y 40 ata.

#### Datos

$$T_c = 304.2 \text{ °K} \quad P_c = 72.85 \text{ ata}$$

#### Solución

Calculamos las propiedades reducidas.

$$T_r = \frac{600}{304.2} = 1.37 \quad P_r = \frac{40}{72.85} = 0.55$$

En la gráfica 2 obtenemos:

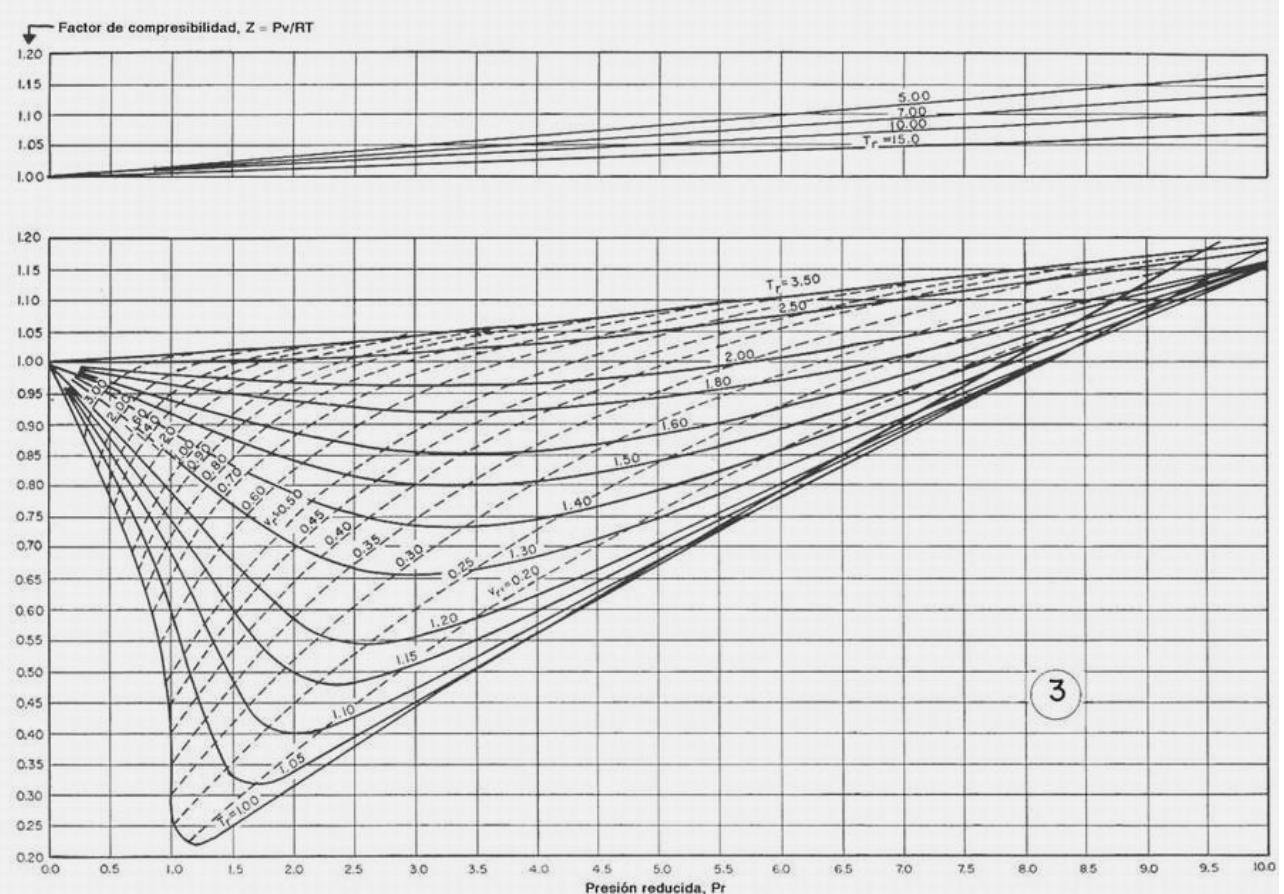
$$Z = 0.91$$

Puesto que para un gas ideal  $Z = 1$ , el error que se comete si se considera al etano como un gas ideal es:

$$\text{Error (\%)} = 100 \frac{1 - .91}{1} = 9$$

Este error es probablemente demasiado grande en muchos casos.

El sector 3 que se observa a continuación comprende la zona de presiones medias, con valores de presión reducida desde 0 hasta 10.



### Ejemplo 2.3 Cálculo del factor de compresibilidad.

Determinar el coeficiente de compresibilidad para el etileno a 100 °C y 150 ata.

#### Datos

$$T_c = 283.06 \text{ °K} \quad P_c = 50.5 \text{ ata}$$

#### Solución

Calculamos las propiedades reducidas.

$$T_r = \frac{373}{283.1} = 1.32 \quad P_r = \frac{150}{50.5} = 2.97$$

En la gráfica 3 obtenemos:

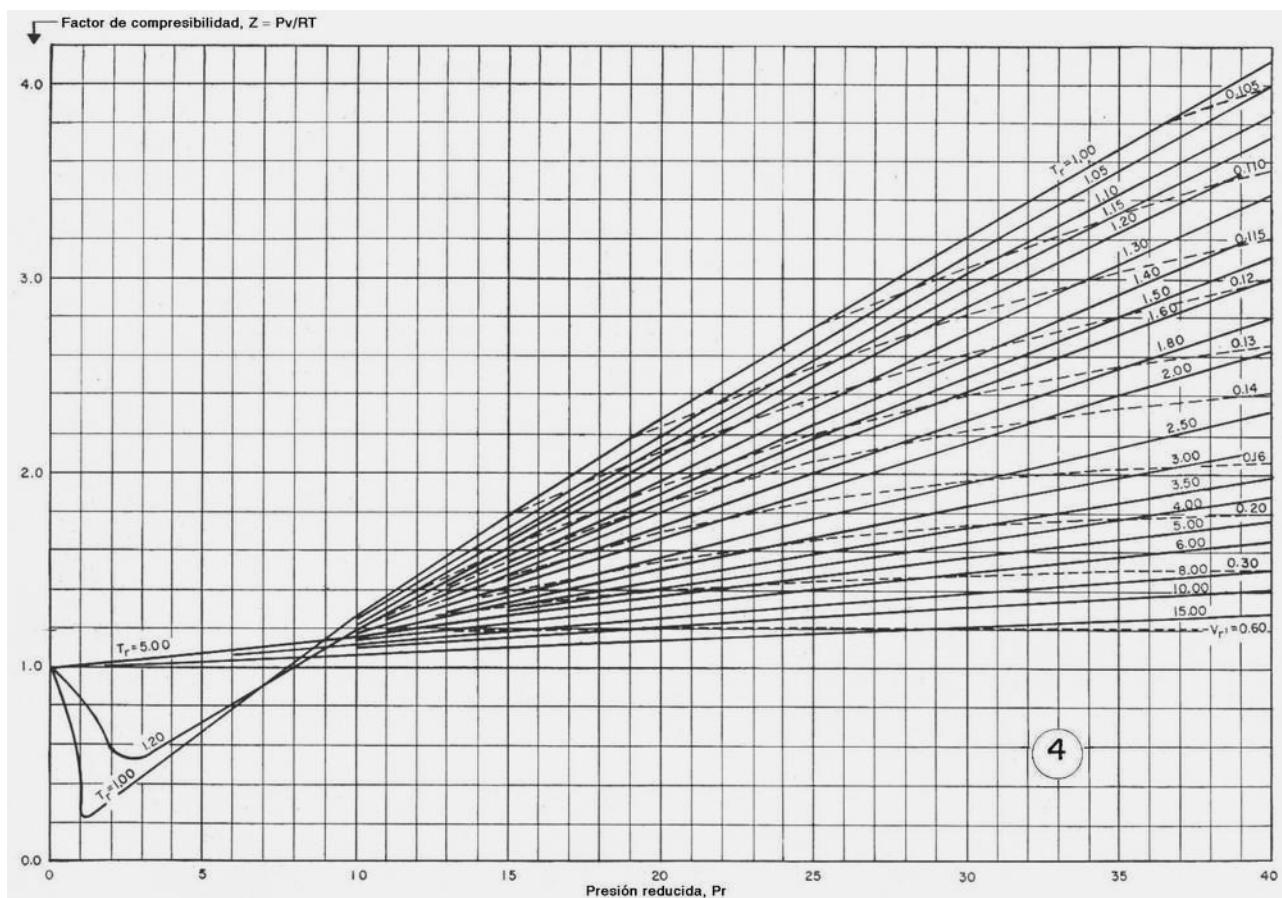
$$Z = 0.673$$

El error que se comete si se considera al etano como un gas ideal es:

$$\text{Error (\%)} = 100 \frac{1 - .673}{1} = 32.7$$

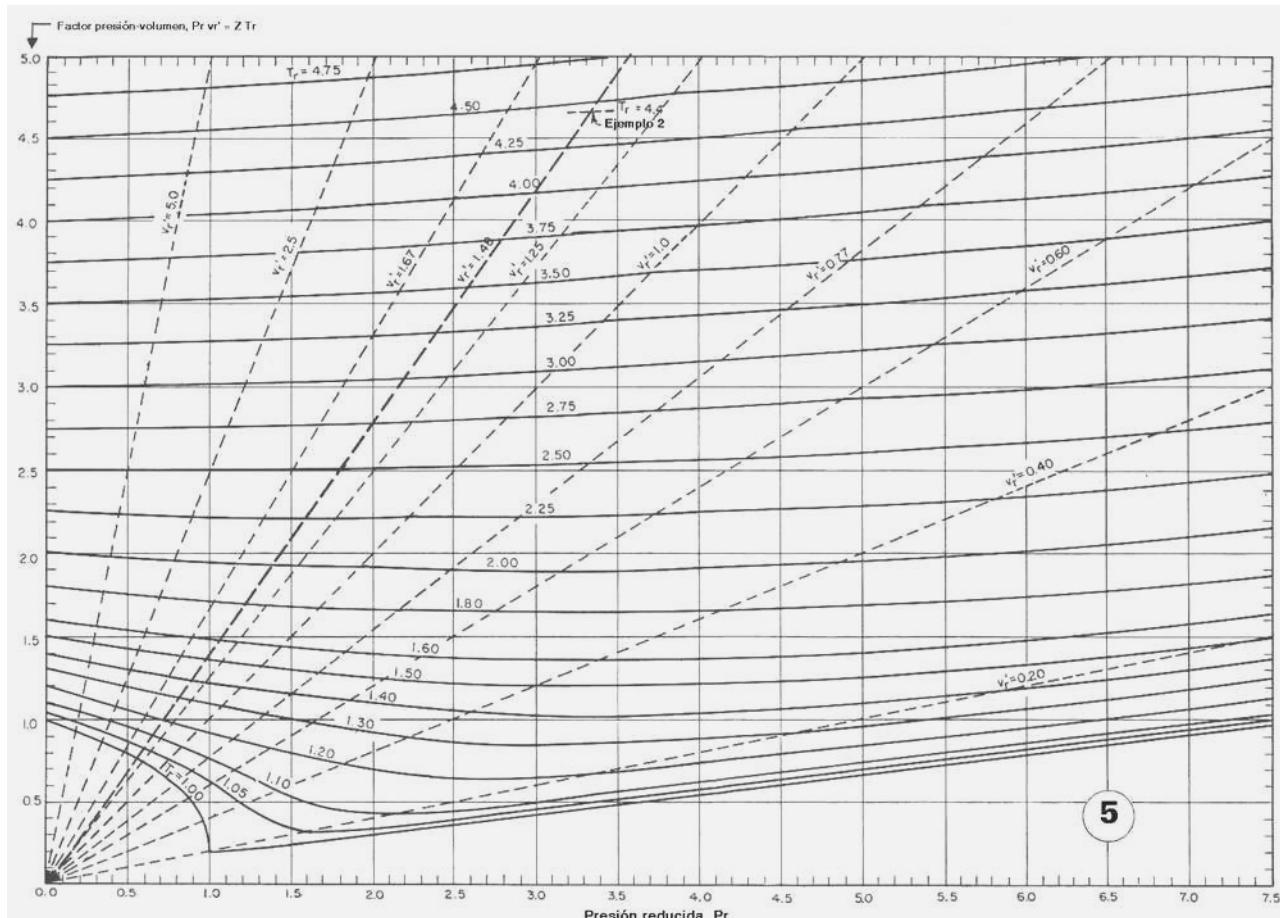
Este error es tan grande que invalida cualquier diseño o cálculo basado en la hipótesis de comportamiento ideal.

El sector 4 comprende las presiones altas, con valores de presión reducida desde 0 hasta 40.



Además Nelson y Obert desarrollaron una gráfica que ayuda a resolver problemas en los que se conoce el volumen pero se desconoce la temperatura o la presión. Puesto que la ecuación (2-13) relaciona tres parámetros de estado, para obtener el factor de compresibilidad hace falta conocer al menos dos de ellos. En consecuencia, si desconocemos la presión o la temperatura y tenemos el volumen, el problema de calcular el factor de compresibilidad se complica porque hay que operar por aproximaciones sucesivas. Esto se puede evitar con la gráfica 5 ya que el cálculo es directo. En la gráfica 5 se tiene el factor presión-volumen en el eje de ordenadas en función de la presión reducida, y de isotermas reducidas en forma de curvas paramétricas en el eje de abscisas. Además se ha dibujado un haz de rectas que pasa por el origen de coordenadas y que representa los distintos valores del volumen seudo reducido. Esta gráfica se usa de la siguiente manera. Supongamos que conocemos la temperatura y el volumen de un gas. Calculamos el volumen seudo reducido por medio de la ecuación (2-14) y ubicamos el punto que representa al estado del sistema en la gráfica. Esto nos permite obtener el factor presión-volumen en el eje vertical, de donde por despeje obtenemos el factor de compresibilidad. La otra situación posible es que sean conocidas la presión y el volumen. Ubicamos el punto que representa al sistema calculando la presión reducida y el volumen seudo reducido. Puesto que el producto presión-volumen es igual al producto  $Z \times T$ , no podemos obtener  $Z$ , porque no conocemos  $T$ . No obstante, como se conoce el volumen es posible encontrar un punto que representa el estado del sistema, y la temperatura reducida se obtiene interpolando en la gráfica entre las isotermas reducidas adyacentes al punto que describe al sistema.

La gráfica 5 se puede observar a continuación.



#### Ejemplo 2.4 Cálculo del factor de compresibilidad.

Calcular el factor de compresibilidad del neón a  $-75^{\circ}\text{C}$  y un volumen específico de  $200 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Datos

$$T_c = 44.39 \text{ K} \quad P_c = 26.86 \text{ ata}$$

Solución

Calculamos las propiedades reducidas.

$$T_r = \frac{198}{44.4} = 4.46 \quad v'_r = \frac{v' P_c}{R' T_c} = \frac{200 \times 26.9}{82.05 \times 44.4} = 1.48$$

En la gráfica 5 obtenemos que el producto presión-volumen vale 4.67, de donde:

$$Z \times T_r = 4.67 \Rightarrow Z = \frac{4.67}{T_r} = \frac{4.67}{4.46} = 1.06$$

Observe que la recta del ejemplo que representa el volumen seudo reducido en la gráfica está mal trazada, con una pendiente equivocada. En efecto, para  $v'_r = 1.48$  corresponde una recta que tiene una inclinación distinta a la de la figura. Interpolando entre  $v'_r = 1.25$  y  $v'_r = 1.67$  resulta una recta exactamente simétrica con respecto a la bisectriz del ángulo formado por las rectas adyacentes.

Se han publicado varios trabajos en los que se ajustan los datos experimentales para una gran cantidad de sustancias por métodos no lineales obteniendo expresiones analíticas para el factor de compresibilidad. La siguiente se debe a Ott, Goates y Hall (*Journal of Chemical Education*, 48, 515 (1971)).

$$Z = 1 + \frac{P_r}{17 T_r} \left( 1 - \frac{7.5}{T_r^2} \right)$$

#### Ejemplo 2.5 Cálculo del factor de compresibilidad.

Calcular mediante la correlación de Ott, Goates y Hall el factor de compresibilidad del vapor de agua en las siguientes condiciones:  $P_r = 1.5$ ,  $T_r = 1.3$ . En la primera gráfica de este mismo apartado encontramos que el valor experimental para estas condiciones es  $Z = 0.8$ .

**Solución**

Aplicando la ecuación anterior obtenemos:

$$Z = 1 + \frac{P_r}{17 T_r} \left( 1 - \frac{7.5}{T_r^2} \right) = 1 + \frac{1.5}{17 \times 1.3} \left( 1 - \frac{7.5}{1.3^2} \right) = 0.767$$

El error es:

$$\text{Error (\%)} = 100 \frac{0.8 - 0.767}{0.8} = 4.2\%$$

**2.2.2.4 Correlaciones generalizadas**

Los métodos que vamos a examinar parten del hecho de que tanto los factores de compresibilidad como otras propiedades  $P$ - $V$ - $T$  de los gases reales no se pueden describir con suficiente exactitud por las correlaciones de dos parámetros, como las gráficas de Nelson y Obert que están basadas en  $P_r$  y  $T_r$ . Se han propuesto varias alternativas como tercer parámetro, y en la actualidad existen dos métodos generalmente aceptados por la precisión que permiten obtener. El grupo de Pitzer y colaboradores elige como tercer parámetro el factor acéntrico y el grupo de Lydersen, Houghen y otros el factor de compresibilidad crítica.

**a) Método del factor acéntrico**

El factor acéntrico es una medida del grado de desviación de la condición de "fluído normal o simple". Se considera como fluidos normales a los compuestos por moléculas esféricas pequeñas sin momento dipolar, que cumplen mejor la ley de gas ideal. Se observó que los fluidos simples, tales como A, He, Kr, Xe, CH<sub>4</sub>, etc. tienen a  $T_r = 0.7$  una presión de vapor reducida que es casi exactamente 0.1. Se define entonces el factor acéntrico como:

$$\omega = -1 - \log_{10} (P_{vr})_a \Big|_{Tr=0.7} \quad \left( \text{donde } P_{vr} = \frac{P_v}{P_c} \right) \quad (2-15)$$

El factor acéntrico  $\omega$  vale cero para fluidos normales, y se aleja de cero a medida que aumenta la no idealidad del fluido en cuestión. Moléculas de simetría lineal o alto peso molecular o alto momento dipolar tienen valores muy alejados de cero, mientras que moléculas de simetría esférica apolares livianas tienen factor acéntrico cerca de cero.

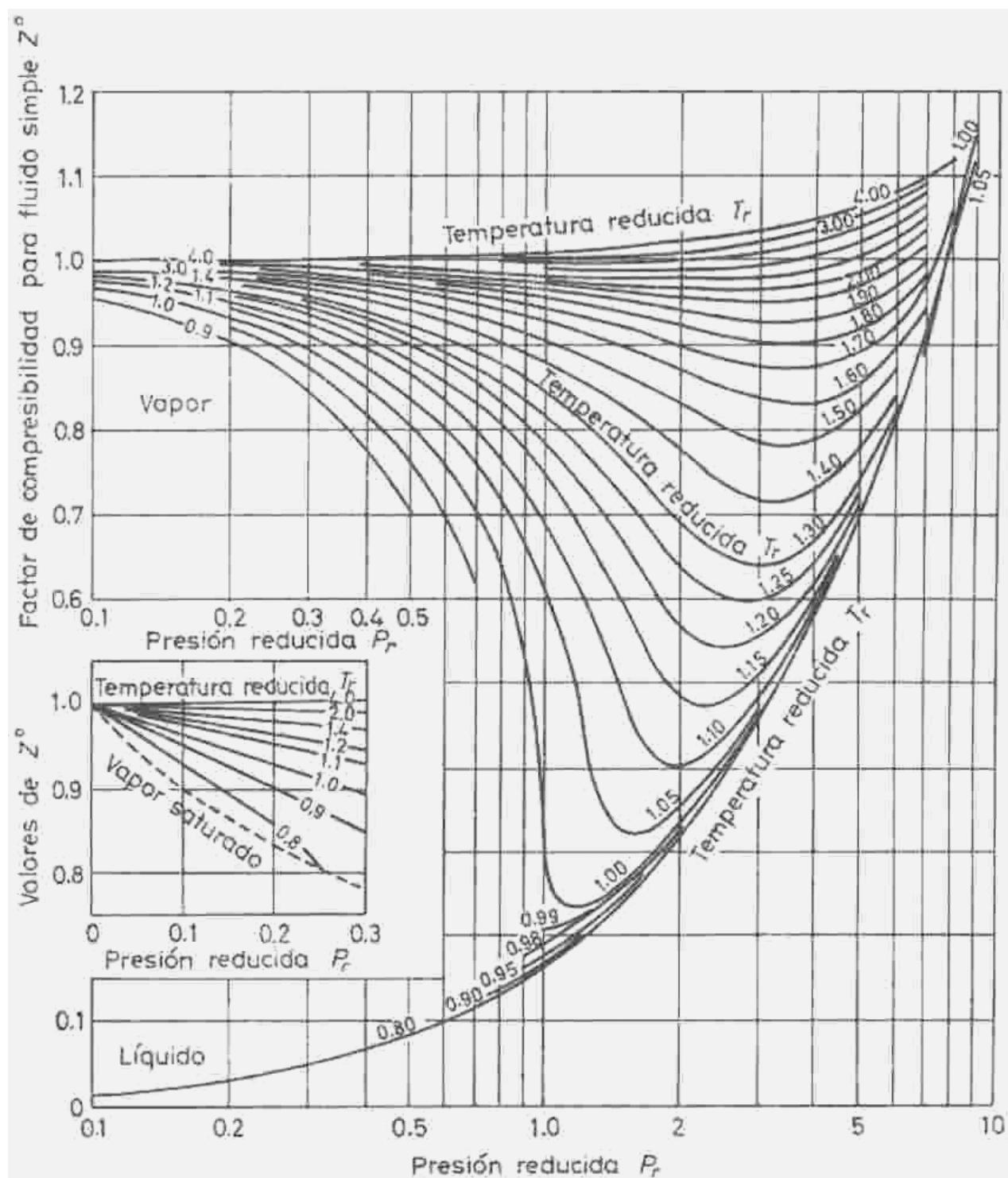
El factor de compresibilidad se puede calcular a partir del factor acéntrico mediante la siguiente relación:

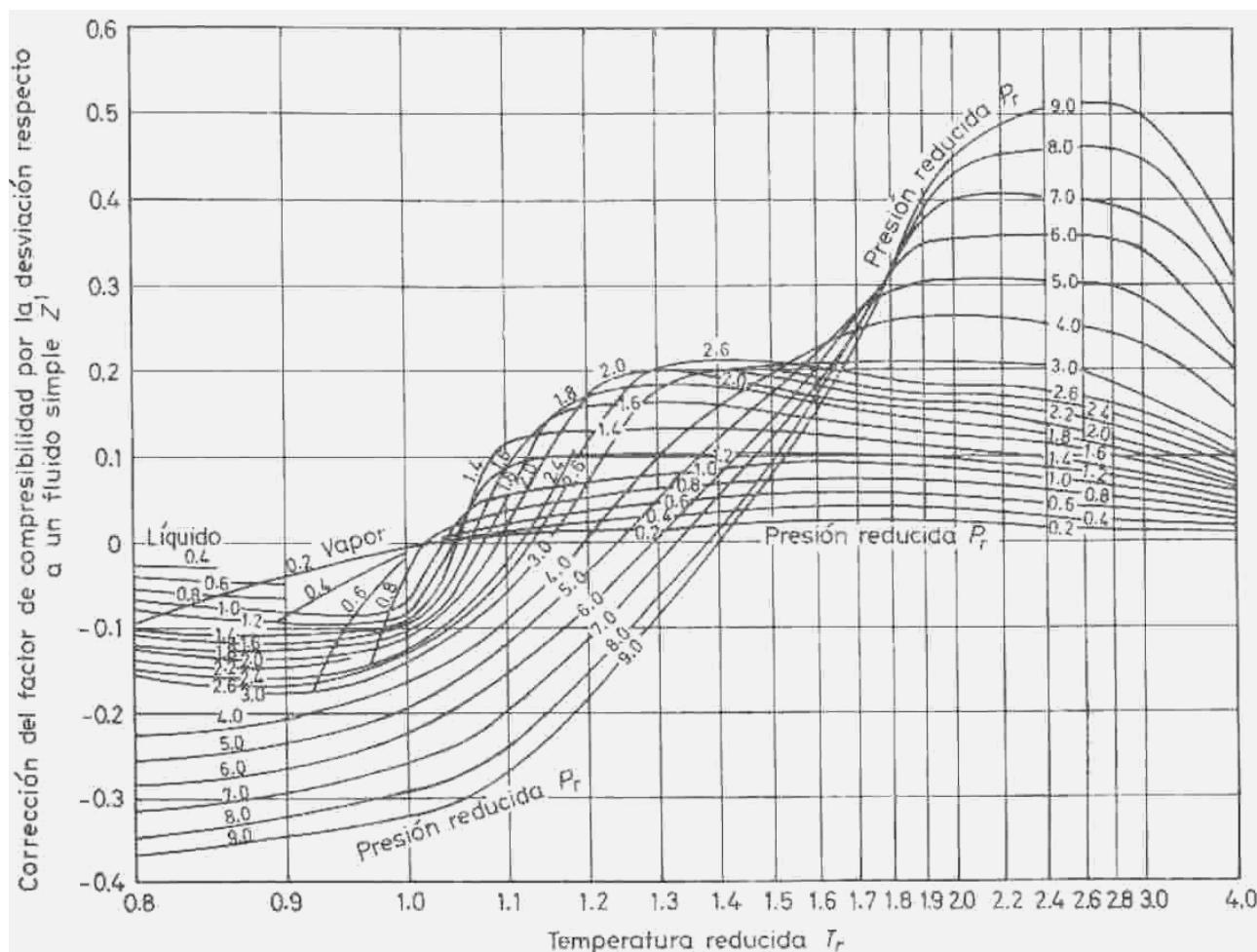
$$Z = f(T_r, P_r, \omega).$$

En su forma más simple la correlación de Pitzer se suele expresar de la siguiente forma:

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad (2-16)$$

$Z^0$  y  $Z^1$  son ambos función de  $P_r$  y  $T_r$ , y se pueden obtener de las gráficas que se adjuntan.





Si no se conoce  $\omega$  del fluido se puede estimar de la siguiente ecuación.

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \log_{10} P_c \quad \left( \text{donde } \theta = \frac{T_b}{T_c} \right) \quad (2-17)$$

$P_c$  está en ata.  $T_b$  es la temperatura normal de ebullición, es decir, la temperatura a la que hierve el fluido a la presión atmosférica.  $T_b$  se puede medir con extrema facilidad en cualquier laboratorio y por lo tanto es uno de los parámetros más usados en las correlaciones de la Termodinámica. Si no es posible medirla se puede buscar en libros de referencia tales como el "Handbook of Chemistry and Physics", Hodgman (ed.). Véase el desarrollo de Pitzer en "Thermodynamics" (Lewis y Randall) Apéndices 1 y 2, pág. 605.

### b) Método del factor de compresibilidad crítico

De la ecuación (2-11) aplicada en el punto crítico se deduce que el factor crítico de compresibilidad es:

$$Z_c = \frac{P_c v'_c}{R' T_c} \quad (2-18)$$

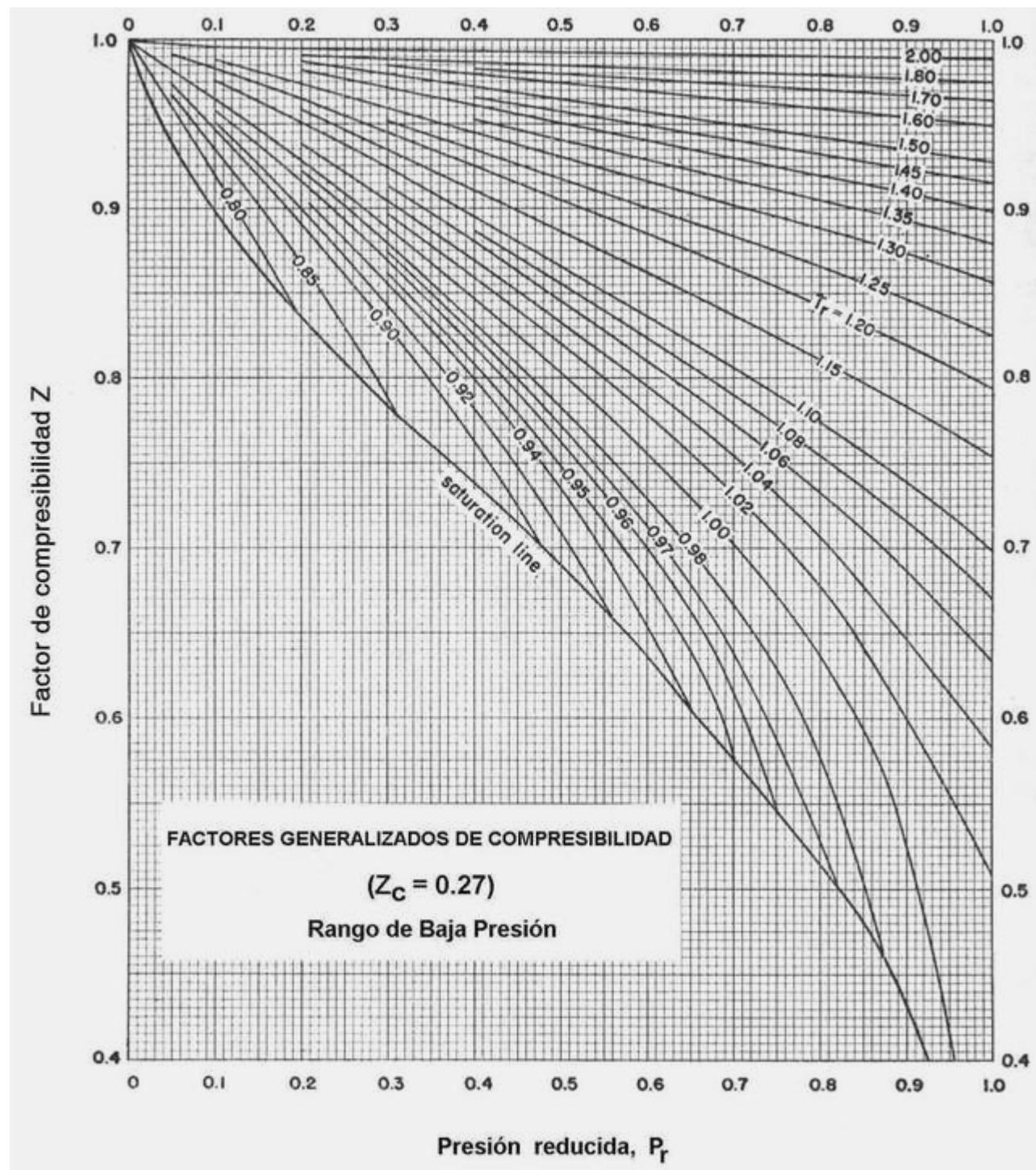
El fundamento de la elección de  $Z_c$  como tercer parámetro es un estudio de 82 compuestos comunes en la industria química que demostró que el 60% de ellos tenía valores de  $Z_c$  comprendidos entre 0.26 y 0.28. Tomando  $Z_c = 0.27$  se usó este valor como tercer parámetro de modo que:  $Z = f(T_r, P_r, Z_c = 0.27)$ .

Para aquellos compuestos en los que  $Z_c \neq 0.27$  se deben efectuar correcciones, que se pueden obtener de tablas o gráficos. Cada propiedad tiene una gráfica básica en función de  $P_r$  y  $T_r$ , donde se obtiene el valor para  $Z_c = 0.27$ . Este valor se puede corregir mediante un par de gráficas o tablas provistas para cada propiedad en donde se obtiene (también en función de  $P_r$  y  $T_r$ ) dos correctores llamados  $D_a$  y  $D_b$ .  $D_a$  (alto) corresponde a valores de  $Z_c > 0.27$  y  $D_b$  (bajo) corresponde a valores de  $Z_c < 0.27$ . Luego se emplea la siguiente fórmula correctora:

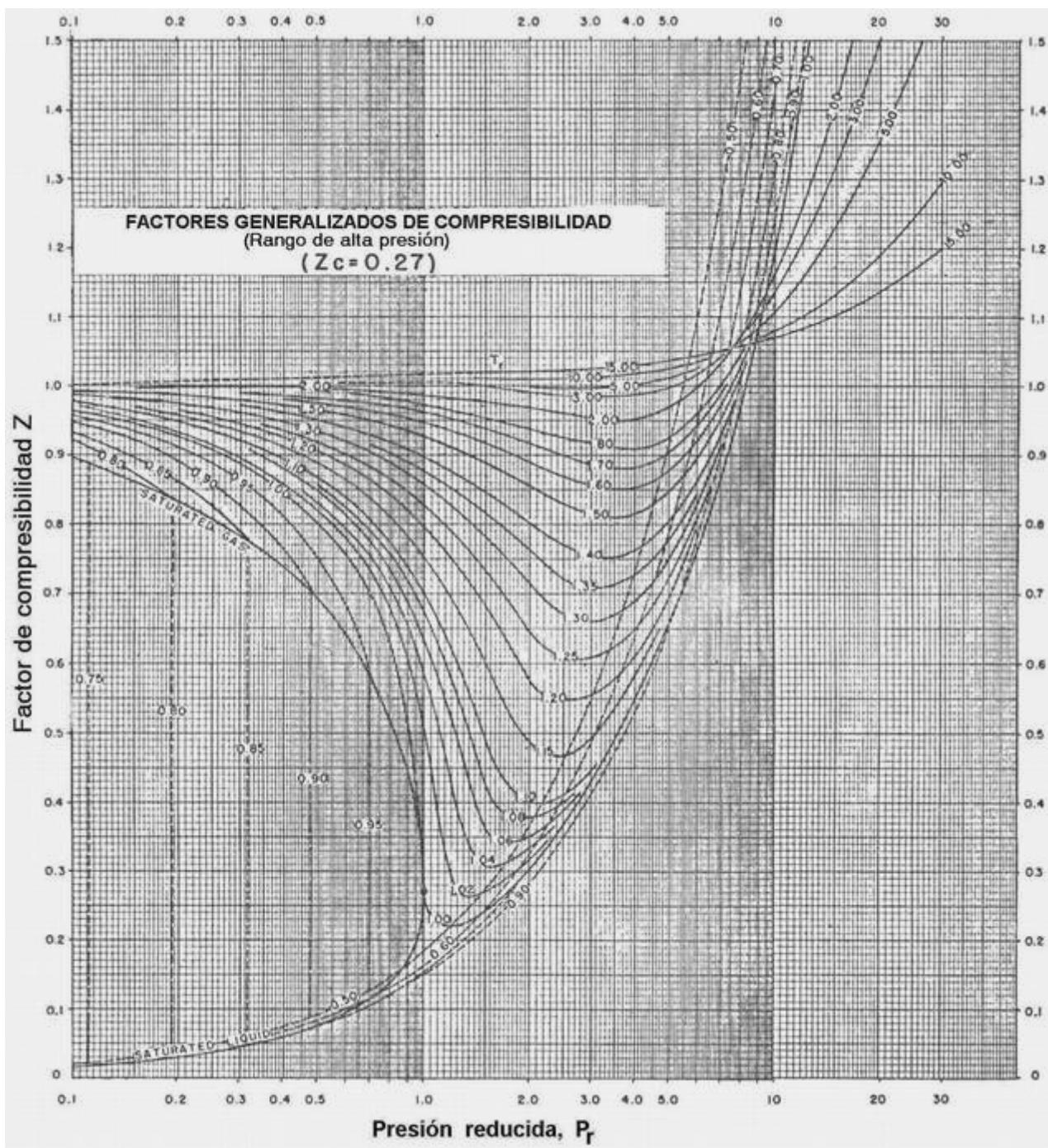
$$P = P_{(a \text{ } Z_c=0.27)} + D(Z_c - 0.27) \quad (2-19)$$

$P$  es la propiedad, y  $D$  es  $D_a$  o  $D_b$  según que el  $Z_c$  sea mayor o menor a 0.27.

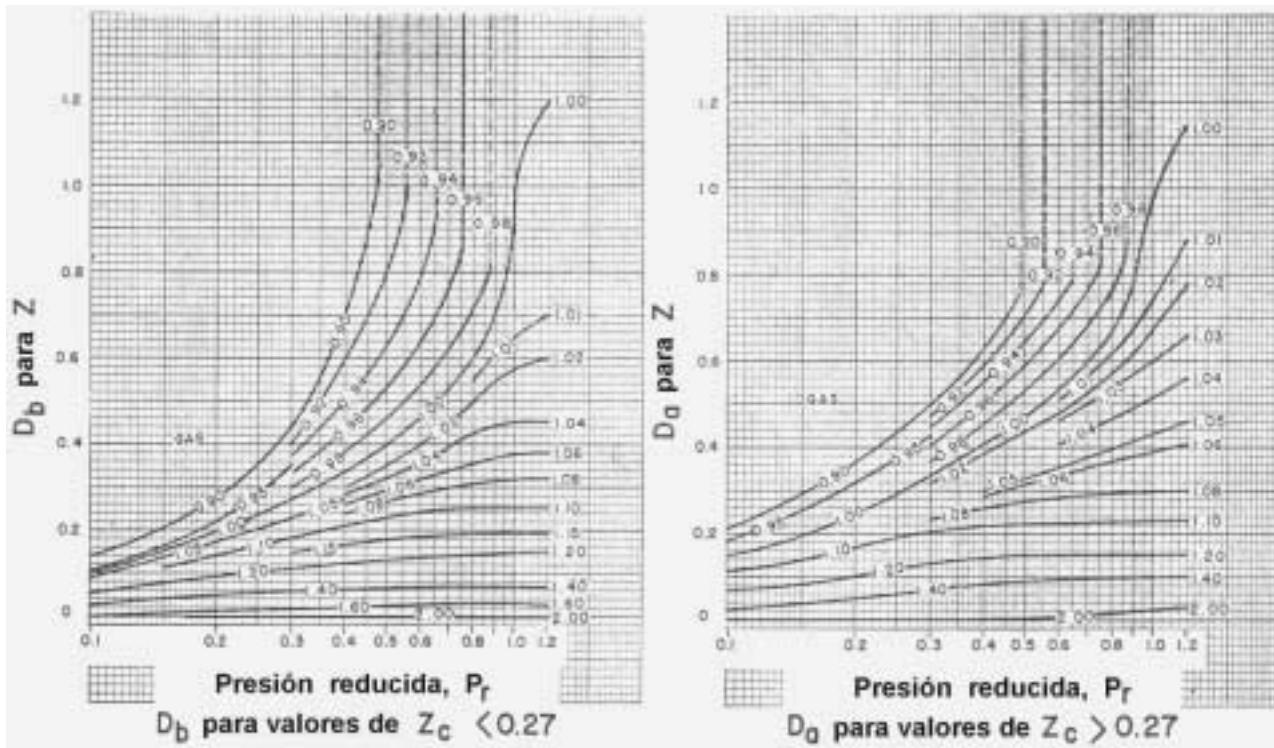
A continuación vemos la gráfica de factor de compresibilidad generalizado (rango de baja presión) para  $Z_c = 0.27$ .



En la gráfica de la siguiente página vemos el factor de compresibilidad para el rango amplio de presiones.



Si el factor de compresibilidad crítico es distinto de 0.27 se debe corregir el factor de compresibilidad  $Z$  mediante el factor de corrección  $D$ . Las gráficas de la corrección se pueden ver en la página siguiente. Estas gráficas sólo son válidas para el estado gaseoso. Para mas detalles ver "Principios de los Procesos Químicos", Houghen, Watson y Ragatz, tomo II, Termodinámica. En ese texto se dan las tablas de valores de  $Z$  y otras propiedades que sirvieron de base para construir las gráficas. Estas tablas permiten obtener valores mas exactos de  $Z$  y  $D$ .

**Ejemplo 2.6 Cálculo del volumen de un gas real.**

Calcular el volumen ocupado por una libra masa de gas metano a 500 °R y 1015 psia.

**Datos**

$$T_c = 190 \text{ °K} \quad P_c = 45.8 \text{ ata} \quad Z_c = 0.288 \quad \omega = 0.007 \quad PM = 16$$

**Solución**

$$T_r = \frac{500 \times 5}{9 \times 190} = 1.462 \quad P_r = \frac{1015}{14.7 \times 1015} = 1.508$$

**a) Método del factor acéntrico**

$$\text{De gráfica: } Z^0 = 0.86 \quad Z^l = 0.15 \quad Z = Z^0 + \omega Z^l = 0.86 + 0.007 \times 0.15 = 0.861$$

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0.861 \times 1 \times 0.7302 \times 500 \times 14.7}{16 \times 1015} = 0.283 \text{ pies}^3$$

**b) Método del factor de compresibilidad crítico**

De tabla 48 de "Principios de los Procesos Químicos", Tomo II, pág. 92:

$P_r$	$T_r$	1.4	1.5
1.4		0.855	0.894
1.6		0.837	0.882

$$T_r = 1.4 \text{ y } P_r = 1.508 \text{ } Z = 0.846 \text{ (interpolado)}$$

$$T_r = 1.5 \text{ y } P_r = 1.508 \text{ } Z = 0.888 \text{ (interpolado)}$$

Interpolando entre  $T_r = 1.4$  y  $T_r = 1.5$  a  $P_r = 1.508$  obtenemos  $Z = 0.871$ ; este valor es el que corresponde a  $T_r = 1.46$  y  $P_r = 1.508$ . Todas las interpolaciones realizadas son lineales.

Entonces:

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0.871 \times 1 \times 0.7302 \times 500 \times 14.7}{16 \times 1015} = 0.285 \text{ pies}^3$$

**Ejemplo 2.7 Cálculo de la presión de un gas real.**

Calcular la presión que existe en un cilindro de 360 litros de capacidad que contiene 70 Kg de CO<sub>2</sub> a 62 °C.

**Datos**

$$T_c = 304 \text{ °K} \quad P_c = 72.9 \text{ ata} \quad Z_c = 0.275 \quad \omega = 0.225 \quad PM = 44$$

**Solución**

Calculamos la temperatura reducida:

$$T_r = \frac{335}{304} = 1.102$$

En este caso desconocemos la presión, por lo que no podemos calcular  $P_r$ . Deberemos usar métodos gráficos y de aproximaciones sucesivas.

a) Método del factor acéntrico

Puesto que desconocemos  $P_r$ , calculamos un valor inicial a partir de la ecuación de gases ideales:

$$P_1 = \frac{nR'T}{V} = \frac{0.08205 \times 335 \times 70000}{360 \times 44} = 121.47 \text{ ata} \Rightarrow P_{r1} = \frac{121.47}{72.9} = 1.666$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.45$   $Z^1 = -0.11 \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.45 - 0.225 \times 0.11 = 0.425$  de donde:

$$P_2 = \frac{ZnR'T}{V} = 0.425 \times 121.47 = 51.62 \text{ ata} \Rightarrow P_{r2} = \frac{51.62}{72.9} = 0.708$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.75$   $Z^1 = -0.02 \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.75 - 0.225 \times 0.02 = 0.746$

$$P_3 = \frac{ZnR'T}{V} = 0.746 \times 121.47 = 90.62 \text{ ata} \Rightarrow P_{r3} = \frac{90.62}{72.9} = 1.423$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.62$   $Z^1 = 0.10 \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.62 + 0.225 \times 0.10 = 0.6425$

$$P_4 = \frac{ZnR'T}{V} = 0.6425 \times 121.47 = 78.22 \text{ ata} \Rightarrow P_{r4} = \frac{78.22}{72.9} = 1.072$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.7$   $Z^1 = 0.06 \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.7 + 0.225 \times 0.06 = 0.714$

$$P_5 = \frac{ZnR'T}{V} = 0.714 \times 121.47 = 86.73 \text{ ata} \Rightarrow P_{r5} = \frac{86.73}{72.9} = 1.190$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.69$   $Z^1 = 0.06 \Rightarrow Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.69 + 0.225 \times 0.06 = 0.704$

$$P_6 = \frac{ZnR'T}{V} = 0.704 \times 121.47 = 85.51 \text{ ata} \Rightarrow P_{r6} = \frac{85.51}{72.9} = 1.173$$

Se podría continuar intentando algunas aproximaciones mas, pero está claro que la solución está alrededor de 86 ata.

b) Método del factor de compresibilidad crítico

Usando un esquema totalmente análogo obtenemos  $P = 80.1$  ata. La diferencia entre ambos resultados es del orden del 7%, con una desviación standard  $\sigma_{n-1} = 4.2$ . Pero note que la EGI da un resultado que difiere en mas del 45% respecto del valor medio.

### 2.2.2.5 Ecuaciones de estado

Existen mas de cien ecuaciones de estado que se han propuesto en diversas épocas, desde la ecuación de Van der Waals hace mas de cien años hasta las aparecidas hace relativamente poco tiempo que, por su mayor complejidad, requieren usar computadora. Las ecuaciones de dos constantes son históricamente las mas sencillas y otras mas complejas requieren hasta quince constantes. Por supuesto es imposible tratar en detalle todas las ecuaciones de estado. Por lo tanto nos dedicamos a estudiar las mas simples.

a) Ecuación de Van der Waals

Esta ecuación constituye el primer esfuerzo realizado para superar las limitaciones de la EGI. En 1873 Van der Waals propuso una ecuación cúbica (es decir, una ecuación en la que el volumen está elevado a la tercera potencia) apoyada en una teoría elemental de las interacciones entre partículas. Las dos hipótesis postuladas por Van der Waals son:

- a) Existen dos fuerzas de interacción entre moléculas: fuerzas de atracción y fuerzas de repulsión. Las moléculas tienden a atraerse mutuamente a pequeñas distancias, del orden de unos cuantos diámetros de molécula.
- b) La medida del tamaño efectivo de las moléculas no es el diámetro, puesto que la acción de repulsión se manifiesta a distancias menores que la de atracción pero mayores que un diámetro. Esto significa que las moléculas no "chocan" físicamente, nunca hay contacto entre ellas porque se repelen antes de entrar en contacto.

La primera hipótesis conduce a la idea de una "presión efectiva interna" que habrá que sumar a la presión medida externamente. Esta es inversamente proporcional al cuadrado del volumen, puesto que Van der Waals supone que esa presión se debe a una fuerza de carácter gravitatorio.

$$P^* = P + \frac{a}{v'^2}$$

La segunda hipótesis permite postular un "volumen efectivo" que es igual al volumen medido externamente menos un cierto "covolumen". El covolumen es llamado a veces "volumen molecular".

$$V^* = V - b$$

Reemplazando en la EGI  $P$  por  $P^*$  y  $V$  por  $V^*$  resulta la conocida ecuación de Van der Waals:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nR'T \quad (2-20)$$

El concepto de Van der Waals también se puede expresar de este modo: existen dos contribuciones a la presión de un gas real. Una de ellas es aportada por las fuerzas repulsivas, y la otra por las fuerzas de atracción.

$$P = P(r) - P(a)$$

La ecuación de Van der Waals se puede escribir:

$$P = \frac{R'T}{v' - b} - \frac{a}{v'^2} \quad (2-21)$$

$$\text{Donde: } P(r) = \frac{R'T}{v' - b} \quad y \quad P(a) = \frac{a}{v'^2}$$

Esta teoría de interacciones es demasiado elemental, pues no toma en cuenta los efectos de polaridad, enlace de hidrógeno, no esfericidad de la molécula, polarizabilidad, etc. No funciona en las cercanías del punto crítico, ni en el estado líquido.

#### Coeficientes

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones. Recordando que toda ecuación de estado debe describir el comportamiento del gas real en forma cualitativa, en el punto crítico la isotermia crítica es horizontal, por lo tanto la derivada de  $P$  respecto de  $V$  debe ser cero:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{Tc} = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{Tc} = 0$$

$$\text{Derivando la (2-21) e igualando a cero obtenemos: } \frac{2a}{v_c'^3} - \frac{R'T_c}{(v_c' - b)^2} = 0$$

$$\text{Repitiendo el proceso obtenemos: } \frac{2R'T_c}{(v_c' - b)^3} - \frac{6a}{v_c'^4} = 0$$

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones obtenemos:

$$\text{De la primera: } a = \frac{R'T_c v_c'^3}{2(v_c' - b)^2} \quad \text{y de la segunda: } a = \frac{R'T_c v_c'^4}{3(v_c' - b)^3}$$

$$\text{Igualando: } \frac{R'T_c v_c'^3}{2(v_c' - b)^2} = \frac{R'T_c v_c'^4}{3(v_c' - b)^3} \Rightarrow v_c' - b = \frac{2}{3} v_c' \Rightarrow b = \frac{v_c'}{3}$$

$$\text{Además, de la primera: } a = \frac{R'T_c v_c'^3}{2\left(v_c' - \frac{v_c'}{3}\right)^2} = \frac{R'T_c v_c'^3}{2\left(\frac{2}{3}v_c'\right)^2} = \frac{9}{8} R'T_c v_c'$$

$$\text{O sea: } a = \frac{9}{8} R'T_c v_c' \quad b = \frac{v_c'}{3}$$

Ahora es necesario eliminar  $v_c'$ . La razón para ello es que en general se debe evitar el uso de  $v_c'$ , debido a que las mediciones más precisas tienen un error igual o mayor al 1%, es decir muy superior al de otras constantes críticas. Para ello tenemos  $a$  de la primera y segunda ecuaciones, poniendo  $b$  en función de  $v_c'$ :

$$a = \frac{9}{8} R'T_c v_c'$$

También sabemos que en el punto crítico, de la ecuación (2-21):

$$P_c = \frac{R'T_c}{v_c' - b} - \frac{a}{v_c'} = \frac{3R'T_c}{2v_c'} - \frac{a}{v_c'} \Rightarrow a = v_c' \left[ \frac{3R'T_c}{2v_c'} - P_c \right]$$

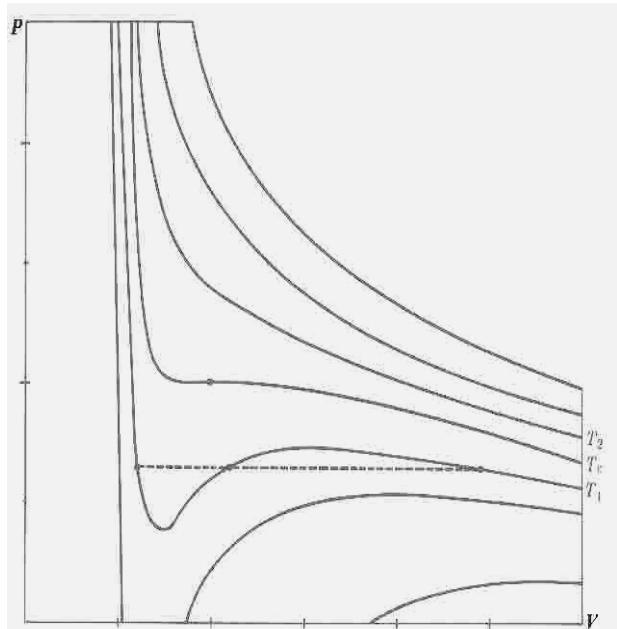
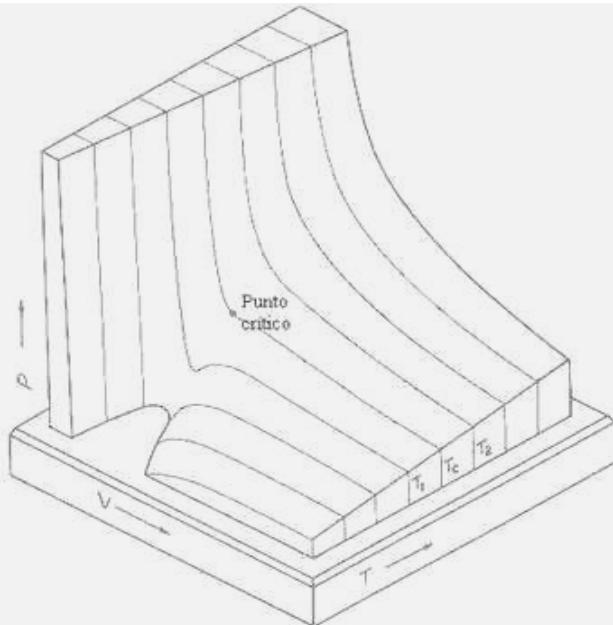
$$\text{Igualando: } \frac{9}{8} R'T_c v_c' = v_c' \left[ \frac{3R'T_c}{2v_c'} - P_c \right] \Rightarrow v_c' = \frac{3R'T_c}{8P_c}$$

y finalmente:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{R' T_c}{8 P_c} \quad (2-22)$$

Exactitud

Actualmente esta ecuación tiene un interés más bien histórico, y aunque se puede usar, sólo es útil en aplicaciones simples. Representando en el espacio  $P-V-T$  o en el plano  $P-V$  se ven claramente sus falencias.



Se puede observar que por encima del punto crítico la ecuación representa bastante bien el comportamiento de un gas real. En la zona de coexistencia de fases líquido-vapor en cambio las isothermas, que deberían ser perfectamente horizontales, tienen una curvatura que no representa la realidad. Esta curvatura es típica de todas las ecuaciones cúbicas, pero resulta más leve en otras. Por lo tanto la ecuación de Van der Waals no representa fielmente el estado líquido.

Otra crítica que se le hace es que el coeficiente de compresibilidad crítico que suministra está totalmente alejado de la realidad. Esto no es trivial, dado que una ecuación que suministre valores correctos de coeficiente de compresibilidad crítico tiene asegurada su exactitud hasta la zona crítica, por lo menos. Si por el contrario fracasa en proporcionar buenas estimaciones de  $Z_c$ , es seguro que fallará por lo menos en la zona crítica, y quizás antes.

En efecto, el factor de compresibilidad se puede obtener de:

$$Z_c = \frac{P_c v'_c}{R' T_c} \quad \text{Sabemos que } b = \frac{v'_c}{3} = \frac{R' T_c}{8 P_c} \Rightarrow \frac{P_c v'_c}{R' T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Ahora bien, este valor es demasiado grande, puesto que la mayor parte de los valores experimentales de  $Z_c$  están comprendidos entre 0.21 y 0.30. La siguiente tabla muestra algunos valores comparativos de compuestos polares y no polares.

No polar	$Z_c$	Polar	$Z_c$
He	0.302	$\text{CH}_3\text{Cl}$	0.269
$\text{H}_2$	0.306	$\text{CH}_3\text{OH}$	0.224
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.285	$\text{NH}_3$	0.244
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0.264	$\text{H}_2\text{O}$	0.235

Por lo que se puede observar la ecuación de Van der Waals no describe apropiadamente a la mayoría de los gases de interés práctico en condiciones muy alejadas de las ideales, aunque sí los representa bien en condiciones no muy alejadas de la idealidad. No es capaz de representar adecuadamente el estado líquido ni es confiable en las cercanías del punto crítico o por encima del mismo. Como consecuencia del fracaso de esta ecuación para representar cuantitativamente el comportamiento de los gases reales, se probaron varias modificaciones de ella. Durante un tiempo se pensó que la clave era diseñar ecuaciones con mayor cantidad de parámetros. Así se idearon ecuaciones con hasta 18 constantes que resultaron imprácticas y no tan exactas como se esperaba.

Considerada desde el punto de vista del volumen, la ecuación de Van der Waals es cúbica en  $V$ , como ya veremos. Todas las ecuaciones cúbicas en  $V$  se clasifican como una familia que incluye las ecuaciones de Van der Waals, Clausius, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Dieterici, Gouq-Jen-Su, Berthelot y Peng-Robinson, así como infinidad de modificaciones y derivaciones de las ya mencionadas. La ecuación de Van der Waals es válida para gases en condiciones algo más alejadas de las normales que la EGI. Su zona de validez es la de presiones alejadas de la crítica y funciona mejor para temperaturas tales que:

$$1 \leq T_c \leq 1.25$$

La ecuación de Van der Waals no se debe usar en el estado líquido. Tampoco es válida para sustancias polares o asociadas.

#### Ecuación Reducida de Van der Waals

Se denomina "ecuación de estado reducida" a la que emplea exclusivamente propiedades reducidas. Si el principio de los estados correspondientes de Van der Waals se cumpliera rigurosamente, una ecuación de estado reducida debiera representar exactamente el comportamiento de cualquier gas. Esto no se verifica en la realidad. La ecuación reducida de Van der Waals se puede deducir como sigue. De la ecuación (2-20):

$$\begin{aligned} \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) &= nR'T \Rightarrow \left( PV + \frac{a}{V} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = nR'T \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left[ \frac{PV}{nR'T} + \frac{a}{nR'TV} \right] \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = 1 \end{aligned}$$

Reemplazando  $a$  y  $b$ :

$$\left[ \frac{PV}{nR'T} + \frac{27 R'^2 T_c^2}{64 P_c R' TV} \right] \left( 1 - \frac{R'T_c}{8 P_c V} \right) = 1 \Rightarrow \left[ Z + \frac{27 P_r}{64 Z^2 T_r^2} \right] \left( 1 - \frac{P_r}{8 Z T_r} \right) - 1 = 0$$

Esta última relación describe a  $Z$  como una función de  $P_r$  y  $T_r$  solamente.

$$Z = f(T_r, P_r)$$

La forma de la función es un polinomio cúbico en  $Z$ . Sabemos que a  $P_r$  muy pequeño el comportamiento de cualquier gas real tiende a ser idéntico al de gas ideal, para el cual  $Z = 1$ . Observamos inmediatamente en esta última expresión que efectivamente cuando  $P_r$  tiende a cero,  $Z$  tiende a 1.

$$\lim_{P_r \rightarrow 0} f(P_r, T_r) = 1$$

#### Cálculo

Los cálculos de la presión y de la temperatura son directos, pero el de volumen se debe hacer por un procedimiento de aproximaciones sucesivas, ya que reordenando:

$$PV^3 + (Pb + R'T)V^2 + av' - ab = 0 \quad (\text{ecuación cúbica en } v')$$

El procedimiento que usamos es el siguiente. Partiendo de la ecuación (2-21):

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = nR'T \Rightarrow V_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a}{V_1^2}} + b$$

Tomando  $V_1$  como primera aproximación de la ecuación de gases ideales, calculamos  $V_2$ . Luego reemplazamos  $V_1$  con  $V_2$  para calcular  $V_3$  y así sucesivamente hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

#### Fallas

La ecuación de Van der Waals puede fallar en casos en que la presión sea tan alta que el volumen resulte menor que la constante  $b$ , con lo que resultará del cálculo una presión o temperatura negativa, lo que por supuesto es absurdo. Cuando una ecuación comienza a dar resultados consistentemente erróneos en una determinada zona (digamos con errores mayores al 15 o 20%) su utilidad ha desaparecido en esa zona.

En general da resultados confiables para presiones bajas, pero entonces también la EGI da resultados razonables en esa zona. Todo esto hace que su utilidad sea sumamente limitada.

#### b) Ecuaciones de Berthelot

##### Primera ecuación de Berthelot

Esta ecuación fue un intento para superar las limitaciones de la ecuación de Van der Waals (ver) de la cual deriva, tomando en cuenta la influencia de la temperatura en el segundo término. Básicamente es casi igual a la ecuación de Van der Waals, con la diferencia del término de atracción, que incluye  $T$  en el denominador. La ecuación así modificada es:

$$\left[ P + \frac{a}{TV^2} \right] (V - b) = nR'T \quad (2-23)$$

Como vemos, se trata de una ecuación cúbica en  $V$ . Los coeficientes se pueden evaluar por medio de las siguientes expresiones:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R'^2 T_c^3}{P_c} \quad b = \frac{R'T_c}{8P_c} \quad (2-24)$$

#### Exactitud

Haciendo un análisis similar al que hicimos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítico tenemos:

$$Z_c = \frac{P_c V_c'}{R'T_c} \quad \text{Sabemos que } b = \frac{V_c'}{3} = \frac{R'T_c}{8P_c} \Rightarrow \frac{P_c V_c'}{R'T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

El hecho de que el valor de  $Z_c$  para la ecuación de Berthelot sea el mismo calculado para la ecuación de Van der Waals permite inducir que su exactitud no es muy diferente. En efecto, la validez y precisión de esta ecuación son similares a los de la ecuación de Van der Waals. Tampoco se usa para el estado líquido.

#### Ecuación Reducida

Es fácil obtener la ecuación reducida de Berthelot. En efecto, sabiendo que:

$$\begin{aligned} \left[ P + \frac{a}{TV^2} \right] (V - b) &= nR'T \Rightarrow \left[ PV + \frac{a}{TV} \right] \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = nR'T \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left[ \frac{PV}{nR'T} + \frac{a}{nR'T^2V} \right] \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = 1 \end{aligned}$$

Reemplazando  $a$ ,  $b$  y  $Z$ :

$$\begin{aligned} \left[ Z + \frac{27 R'^2 T_c^3}{64 P_c n R' T^2 V} \right] \left[ 1 - \frac{R'T_c}{8P_c V} \right] &= 1 \Rightarrow \left[ Z + \frac{27 R'T_c}{64 P_c T_r^2} \right] \left[ 1 - \frac{P_r}{8ZT_r} \right] = 1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left[ Z + \frac{27 P_r}{64 Z^2 T_r^3} \right] \left[ 1 - \frac{P_r}{8ZT_r} \right] = 1 \end{aligned}$$

Al igual que en la ecuación de Van der Waals, esta es una función polinómica cúbica que liga  $Z$  con  $P_r$  y  $T_r$ . Es igualmente válida la observación planteada para la ecuación de Van der Waals en el sentido de que esta expresión hace tender  $Z$  a 1 cuando  $P_r$  tiende a cero.

#### Cálculo

El cálculo de la presión es directo, y no requiere mayores comentarios.

Como cabe imaginar, el cálculo del volumen se debe hacer por un procedimiento de aproximaciones sucesivas. Ello se hace del siguiente modo. Despejando  $V$  de la ecuación de Berthelot tenemos:

$$V_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a}{TV_1^2}} + b$$

Como es sabido, el proceso consiste en calcular en forma recursiva. Primero se calcula  $V_2$  a partir de una primera aproximación  $V_1$ , obtenida por ejemplo a partir de la ecuación de gases ideales. Luego se iguala  $V_1$  con  $V_2$  para calcular  $V_3$ . Se continúa hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

El cálculo de la temperatura, en cambio, requiere resolver una ecuación muy sencilla. En efecto, de la ecuación de Berthelot:

$$T = \frac{P + [P^2 + 4nR'a/V^2]/(V - b)}{2nR'} (V - b)$$

Esta ecuación se puede resolver muy fácilmente.

#### Fallas

La ecuación de Berthelot puede fallar en casos en que la presión sea tan alta que el volumen resulte menor que la constante  $b$ , con lo que resultará del cálculo una presión negativa o una temperatura negativa, lo que es absurdo.

#### Segunda ecuación de Berthelot

Esta ecuación reducida debida a Daniel Berthelot tiene una estructura que se puede expresar así:

$$Z = 1 + \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right] \quad (2-25)$$

Como es sabido, el factor de compresibilidad  $Z$  permite calcular propiedades  $P-V-T$  mediante la ecuación:

$$PV = ZnR'T$$

#### Exactitud

Haciendo un análisis similar al que hicimos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítico tenemos, para  $P = P_c$  y  $T = T_c$ :  $P_r = T_r = 1$ . Por lo tanto:

$$Z = 1 + \frac{9}{128} (1 - 6) = 0.648$$

Este valor es enorme. No podemos esperar una representación adecuada de propiedades de gases en condiciones alejadas de la idealidad. Sin embargo en condiciones moderadas la ecuación reducida de Berthelot representa sorprendentemente bien las propiedades  $P-V-T$  de gases poco polares y no asociados, incluso mejor que la ecuación no reducida de Berthelot.

Esta ecuación no es válida para el estado líquido ni para sustancias polares o asociadas.

#### Cálculo

En caso de desear obtener  $T$  la ecuación se debe resolver por un método de cálculo numérico. Los cálculos de volumen o presión en cambio son directos. El esquema que usamos aquí está basado en el método de Newton-Raphson, calculando la derivada numéricamente con un incremento del orden de 0.001.

La función objetivo a minimizar se obtiene despejando de la ecuación (2-25):

$$Z = \frac{Pv'}{R'T} = \frac{Pv' T_c}{R'T_r} = 1 + \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right] \Rightarrow \frac{Pv' T_c}{R'T_r} - 1 = \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right]$$

$$v' \left[ P - \frac{9 P_r R' T_c}{128 v'} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right]$$

$$\text{y reordenando: } F(T_r) = \frac{v' \left[ P - \frac{9 P_r R' T_c}{128 v'} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right]}{R'T_c}$$

El cálculo de  $P$  es directo puesto que  $P$  se puede despejar fácilmente ya que:

$$Z = \frac{Pv'}{R'T} = \frac{P_r P_c v'}{R'T} = 1 + \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right] \Rightarrow P = \frac{P_c}{\frac{P_c v'}{R'T} - \frac{9}{128 T_r} \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right]}$$

$$\text{En cuanto a } V \text{ es fácil ver que: } V = \frac{ZnR'T}{P}.$$

#### Fallas

La causa principal de fallas de esta ecuación son aquellas situaciones en las que  $Z < 0$ . Esto puede ocurrir en el cálculo de  $V$  cuando  $P_r$  es tan grande como para que el segundo término de  $Z$  sea negativo y mayor que 1.

Esto es desafortunado ya que por ser el cálculo de  $V$  una de las principales aplicaciones de cualquier ecuación de estado, esta pierde bastante utilidad.

#### c) Ecuación de Dieterici

El esfuerzo encaminado a obtener ecuaciones más exactas condujo a modificar la estructura analítica de las ecuaciones tipo Van der Waals mediante funciones de distinta clase. La ecuación de Dieterici es de forma exponencial y tiene dos constantes.

$$P(v' - b) = \frac{R'T}{e^{a/R'Tv'}}$$

El cálculo de los coeficientes puede hacerse por medio de las siguientes relaciones, basadas en el mismo razonamiento que se empleara en el caso de Van der Waals:

$$a = \frac{4R'^2 T_c^3}{P_c e^2}$$

$$b = \frac{R'T_c}{P_c e^2}$$

Donde  $e = 2.718281828\dots$  es la base de los logaritmos naturales.

Exactitud

Intentaremos hallar la expresión que permite evaluar  $Z_c$ . Es sabido que:

$$Z_c = \frac{P_c v'_c}{R'T_c} \quad \text{y además} \quad b = \frac{v'_c}{2} = \frac{R'T_c}{P_c e^2} \Rightarrow Z_c = \frac{2}{e^2} = 0.2707\dots$$

Este es un valor bastante razonable, cercano a la media de la mayoría de los gases y vapores de interés práctico. En efecto, la ecuación representa bastante bien el estado crítico, pero no las zonas hipercríticas, ya que para  $P_r \geq 2$  el error crece rápidamente.

La ecuación de Dieterici no es válida para el estado líquido ni para sustancias polares o asociadas.

Cálculo

En caso de desear obtener  $V$  o  $T$ , la ecuación debe resolverse por un proceso de aproximaciones sucesivas. El cálculo de la presión en cambio es directo. Para calcular la temperatura usamos el siguiente procedimiento. De la ecuación de Dieterici tenemos:

$$P(v' - b) = \frac{R'T}{e^{a/R'Tv'}} \Rightarrow T'' = \frac{P(v' - b)e^{a/R'Tv'}}{R'}$$

Tomando  $T'$  como primera aproximación de la ecuación de gases ideales, calculamos  $T''$ . Luego igualamos  $T'$  con  $T''$  para calcular  $T'''$  y así sucesivamente, hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

De modo análogo podemos despejar  $V''$  en función de  $V'$ :

$$P(v' - b) = \frac{R'T}{e^{a/R'Tv'}} \Rightarrow v'' = \frac{R'T}{e^{a/R'Tv'}} + b$$

Fallas

La ecuación de Dieterici puede fallar en casos en que la presión sea tan alta que el volumen resulte menor que la constante "b", con lo que resulta del cálculo una presión o temperatura negativa, lo que por supuesto es absurdo.

**d) Ecuación de Gouq-Jen-Su**

Esta ecuación (1946) constituye aún otra modificación más de la ecuación de Van der Waals, e introduce el volumen seudo reducido para superar la dificultad que proviene de la incertidumbre en los valores experimentales de volumen crítico.

La ecuación de Gouq-Jen-Su se puede escribir en forma reducida de la siguiente manera.

$$\boxed{P_r = \frac{T_r(V_{sr} + b) - a}{V_{sr}^2}} \quad (1)$$

Gouq-Jen-Su introdujo por primera vez el volumen seudo reducido " $V_{sr}$ ", para evitar el empleo del volumen reducido que debería calcularse a partir de  $V_c$ , ya que como se ha dicho este tiene un error experimental alto.

$$\boxed{V_{sr} = \frac{v'P_c}{R'T_c}}$$

La estimación de los coeficientes puede hacerse por medio de las siguientes relaciones:

$$a = 0.472 \quad b = 0.16 \left( 1 + \frac{0.19}{V_{sr}} \right)$$

Exactitud

Analizaremos el valor de coeficiente de compresibilidad crítico. Partiendo de la expresión que proporciona el volumen seudo reducido tenemos:

$$V_{sr} = \frac{v'P_c}{R'T_c} \quad \text{y recordando que} \quad Z = \frac{Pv'}{R'T} = \frac{P_r P_c v'}{R'T_r T_c} = \frac{P_r}{T_r} \frac{P_c v'}{R'T_c} = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} \quad (2)$$

$$\text{De la ecuación (1): } P_r = \frac{T_r(V_{sr} + b) - a}{V_{sr}^2} \Rightarrow P_r \times V_{sr} = \frac{T_r(V_{sr} + b) - a}{V_{sr}} \Rightarrow Z = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} = \frac{V_{sr} + b - \frac{a}{T_r}}{V_{sr}}$$

$Z_c$  es el valor de  $Z$  cuando  $P = P_c$ ,  $v' = v_c'$ ,  $T = T_c$  es decir,  $P_r = T_r = v_r = 1$ . Por lo tanto:

$$Z_c = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} = \frac{1 \times V_{sr}}{1} = V_{sr} \Rightarrow Z_c = \frac{Z_c + b - a}{Z_c} \Rightarrow Z_c^2 = Z_c + b - a$$

Reemplazando los valores de las constantes:

$$\begin{aligned} Z_c^2 &= Z_c + 0.16 \left( 1 + \frac{0.19}{Z_c} \right) - 0.472 = Z_c + 0.16 \left( \frac{Z_c + 0.19}{Z_c} \right) - 0.472 = \\ &= \frac{Z_c^2 + 0.16Z_c + 0.16 \times 0.19 - 0.472Z_c}{Z_c} \Rightarrow Z_c^3 - Z_c^2 + 0.312Z_c - 0.0304 = 0 \end{aligned}$$

Esta ecuación tiene tres raíces reales:  $Z_{c1} = 0.2$

$$Z_{c2} = 0.31056$$

$$Z_{c3} = 0.48944$$

De estos resultados debemos elegir la menor raíz, puesto que las otras carecen de sentido físico. Dado que el valor 0.2 está dentro del rango de valores experimentales, que en su mayoría están comprendidos entre 0.21 y 0.30, concluimos que la ecuación de Gouq-Jen-Su es capaz de describir adecuadamente el comportamiento en condiciones alejadas de las ideales. Los valores de densidad de líquido que proporciona no son demasiado buenos. Un punto a favor es su simplicidad, pero si bien es sencilla, su exactitud es menor que la que tiene la ecuación de Redlich-Kwong, que también es fácil de usar.

Esta ecuación no es válida para el estado líquido. Tampoco puede usarse para sustancias polares o asociadas.

#### Cálculo

El cálculo de volumen debe hacerse por un método iterativo. Los cálculos de presión o temperatura son, en cambio, directos. Para calcular la presión es evidente que:

$$P = P_c \frac{T_r(V_{sr} + b) - a}{V_{sr}^2}$$

El cálculo de temperatura involucra una transformación elemental:

$$P_r = \frac{T_r(V_{sr} + b) - a}{V_{sr}^2} \Rightarrow T_r = \frac{P_r V_{sr}^2 + a}{V_{sr} + b} \Rightarrow T = T_c \frac{P_r V_{sr}^2 + a}{V_{sr} + b}$$

El cálculo de volumen, en cambio, se realiza por un proceso de aproximaciones sucesivas. Calculando el volumen seudo reducido a partir de una aproximación inicial (basada, por ejemplo, en la EGI) tenemos, llamando  $v'$  a la aproximación inicial tenemos, en virtud de la ecuación (2):

$$Z = \frac{P_r V_{sr}}{T_r}$$

De esta estimación de  $Z$  podemos obtener una nueva estimación de volumen,  $v''$ :

$$v'' = \frac{ZR'T}{P}$$

Luego igualamos  $v'$  con  $v''$  para calcular  $v'''$ . Continuamos este proceso hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

#### e) Ecuación de Wohl

A fines del siglo XIX y comienzos del XX, el fracaso de las ecuaciones tipo Van der Waals con dos constantes indujo a intentar aumentar la exactitud introduciendo constantes adicionales que permitieran describir más ajustadamente el comportamiento real de sistemas gaseosos complejos o en condiciones extremas. La ecuación de Wohl tiene tres constantes. Es una ecuación tipo Van der Waals modificada en la que el término de repulsión se ha reforzado agregando un término extra proporcional al cubo del volumen. Además el término de atracción se ha modificado para hacerlo proporcional al cuadrado del volumen.

Se puede escribir:

$$P = \frac{R'T}{v' - b} - \frac{a}{v'(v' - b)} + \frac{c}{v'^3}$$

El cálculo de los coeficientes puede hacerse por medio de un razonamiento algo diferente al seguido en otros casos. Tomando la ecuación de Wohl y operando para ponerla en forma polinómica obtenemos:

$$Pv'^4 - (Pb + R'T)v'^3 + av'^2 - cv' + cb = 0 \quad (1)$$

Dividiendo por  $P$ :

$$v'^4 - \frac{Pb + R'T}{P} v'^3 + \frac{a}{P} v'^2 - \frac{c}{P} v' + \frac{cb}{P} = 0 \quad (2)$$

Notamos de paso que es un polinomio de grado cuatro. Por otra parte planteamos:

$$(v' - v'_c)^4 = v'^4 - 4v'^3 v'_c + 6v'^2 v'^2_c - 4v' v'^3_c + v'^4_c \quad (3)$$

Esta relación se anula para  $v' = v'_c$ . En el punto crítico podemos por lo tanto igualar las ecuaciones (2) y (3). Operando e igualando los términos homólogos (es decir, aquellos que están multiplicados por las mismas potencias de  $v'$ ) obtenemos:

$$4v'_c = b + \frac{R'T_c}{P_c} \quad 6v'^2_c = \frac{a}{P_c} \quad 4v'^3_c = \frac{c}{P_c} \quad v'^4_c = \frac{cb}{P_c}$$

De esto obtenemos:

$$a = 6P_c v'^2_c \quad b = \frac{v'_c}{4} \quad c = 4P_c v'^3_c$$

Y por último, eliminando  $v'_c$  resulta:

$$a = \frac{32}{75} \frac{R'^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{1}{15} \frac{R'T_c}{P_c}$$

$$c = \frac{256}{3375} \frac{(R'T_c)^3}{P_c^2}$$

### Exactitud

Podemos obtener la expresión que permite calcular el valor del coeficiente de compresibilidad crítica de las relaciones anteriores:

$$b = \frac{v'_c}{4} = \frac{1}{15} \frac{R'T_c}{P_c} \Rightarrow Z_c = \frac{R'T_c}{P_c v'_c} = \frac{4}{15} = 0.267$$

Puesto que la mayor parte de los valores experimentales de  $Z_c$  están comprendidos entre 0.21 y 0.30, este valor resulta muy aproximado a la media. En efecto, la ecuación representa bastante bien el estado crítico, pero no la zona hiper crítica, ya que para  $P_r \geq 2$  el error crece rápidamente. Sin embargo, el comportamiento de la ecuación en la zona de equilibrio líquido vapor es pobre, ya que no lo representa cuantitativamente. En la fase vapor la exactitud es comparable a la que se puede obtener con alguna ecuación cúbica como Peng-Robinson. El hecho de que su mayor complejidad no esté compensada por ventajas claras ha hecho que haya caído en desuso. Esta ecuación no se puede usar para el estado líquido. Tampoco es válida para sustancias polares o asociadas.

### Cálculo

Los cálculos de presión y temperatura son directos, pero el de volumen debe hacerse por un método numérico. Aquí usamos el método de Newton-Raphson, para el que se necesita evaluar una función objeto que se anula en la raíz. Esta puede ser la ecuación (1):

$$F(v') = Pv'^4 - (Pb + R'T)v'^3 + av'^2 - cv' + cb$$

### Fallas

La ecuación de Wohl suministra un valor de constante  $b$  demasiado grande, que a veces ocasiona fallas en condiciones extremas. Estas se manifiestan por estimados de presión muy alejados de los valores reales, o aún negativos.

### **f) Ecuación de Clausius**

En un esfuerzo por mejorar el comportamiento de las ecuaciones de estado se intentó aumentar la cantidad de constantes con la esperanza de que pudieran describir más adecuadamente el comportamiento real de gases en condiciones extremas. La ecuación de Clausius al igual que la de Wohl tiene tres constantes. Se trata de una ecuación tipo Van der Waals similar a la de Berthelot en el aspecto de que incorpora la temperatura en el término de atracción, que además se modifica para incorporar la tercera constante. El término de repulsión permanece sin cambios. La ecuación es:

$$\left[ P + \frac{a}{T(V + c)^2} \right] (V - b) = nR'T$$

Las constantes se pueden obtener aplicando el mismo análisis que se explica en el caso de la ecuación de Van der Waals, es decir a través de las derivadas primera y segunda de  $P$  en función de  $v$ , obteniendo:

$$a = \frac{9}{8} R'^2 T_c^2 (v'_c + c) \quad b = v'_c (4Z_c - 1) \quad c = v'_c \left( \frac{3}{8Z_c} - 1 \right)$$

Pero debido a que  $V_c$  puede estar afectado de un error experimental muy elevado no conviene basar los cálculos en constantes obtenidas a partir del volumen crítico. Poniendo las expresiones anteriores en función del coeficiente de compresibilidad crítico se obtiene:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R'^2 T_c^3}{P_c} \quad b = \frac{Z_c R' T_c}{P_c} (4Z_c - 1) \quad c = \frac{R' T_c}{P_c} \left( \frac{3}{8} - Z_c \right)$$

La razón de que aparezca  $Z_c$  es que existen tres constantes en la ecuación de Clausius, por lo que se requieren tres valores conocidos de las constantes críticas. Puesto que no deseamos emplear  $V_c$  por la inexactitud de sus valores, debemos recurrir en cambio a  $Z_c$ , que puede medirse con mayor precisión.

#### Exactitud

Efectuando un análisis similar al que hicimos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítica tenemos:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{Tc} = \frac{2a}{T_c(v'_c + c)^3} - \frac{R' T_c}{(v'_c - b)^2} = 0$$

Remplazando  $a = \frac{9}{8} R'^2 T_c^2 (v'_c + c)$  resulta:  $\frac{9}{4} \frac{R' T_c}{(v'_c + c)^2} - \frac{R' T_c}{(v'_c - b)^2} = 0$  pero, por ser:  $c = v'_c \left( \frac{3}{8Z_c} - 1 \right)$

Resulta:

$$v'_c + c = \frac{3}{8} \frac{v'_c}{Z_c} \Rightarrow \frac{6R' T_c Z_c}{v'_c} - \frac{R' T_c}{(v'_c - b)^2} = 0 \Rightarrow R' T_c \left[ \frac{6Z_c}{v'_c} - \frac{1}{(v'_c - b)^2} \right] = 0 \Rightarrow \frac{6Z_c}{v'_c} - \frac{1}{(v'_c - b)^2} = 0$$

Pero además  $v'_c - b = v'_c - v'_c (4Z_c - 1) = v'_c (1 - 4Z_c + 1) = 2v'_c (1 - 2Z_c)$  y reemplazando en la anterior:

$$\frac{6Z_c}{v'_c} = \frac{1}{2v'_c (1 - 2Z_c)} \Rightarrow 24Z_c^2 - 12Z_c + 1 = 0$$

Esta ecuación de segundo grado tiene dos soluciones:  $Z_1 = 0.394$   $Z_2 = 0.106$ . De estos valores elegimos el menor. Dado que la mayoría de los valores experimentales están entre 0.21 y 0.30, este valor nos indica que la ecuación de Clausius no describe apropiadamente a la mayoría de los gases en la zona crítica. En gases a presiones moderadas o bajas tiene muy buen comportamiento, incluso en la zona crítica pero el error aumenta rápidamente con la presión, resultando generalmente excesivo para  $P_r \geq 2$ .

A pesar de su complejidad, esta ecuación no es más exacta que las ecuaciones de dos constantes, en particular en condiciones alejadas de las normales, y no es válida para el estado líquido ni para sustancias polares o asociadas.

#### Cálculo

El cálculo de la presión es directo pero los de volumen y temperatura requieren un procedimiento recursivo. El procedimiento que usamos aquí para calcular volumen es el siguiente. Despejando  $V$  de la ecuación obtenemos:

$$V'' = \frac{nR' T}{P + \frac{a}{T(v + c)^2}}$$

Usamos el método de aproximaciones sucesivas. Como en casos parecidos tomamos la primera aproximación  $V'$  de la ecuación de gases ideales, calculamos  $V''$  y luego igualamos  $V'$  con  $V''$  para calcular  $V'''$ . Continuamos este proceso hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

El esquema usado para el cálculo de temperatura es muy similar. Iniciamos el proceso de cálculo con la temperatura obtenida por la EGI. Despejando de la ecuación tenemos esta expresión:

$$T'' = \frac{\left[ P + \frac{a}{T'(v + c)^2} \right] (v - b)}{nR'}$$

Calculamos por aproximaciones sucesivas a partir de  $T'$  un nuevo valor  $T''$ , que ponemos en lugar de  $T'$  para calcular  $T'''$ , y así recursivamente. El cálculo converge siempre. El proceso continúa hasta que dos valores sucesivos de  $T$  difieran muy poco.

#### Fallas

La ecuación de Clausius prácticamente no tiene fallos, gracias a los valores de las constantes que suministra, que rara vez conducen a una condición de error, tal como valores calculados negativos.

### g) Ecuación de Redlich-Kwong

Existen muchísimas ecuaciones de dos constantes, es decir del tipo Van der Waals, de las cuales la mejor parece ser la de Redlich-Kwong, (W. R. Gambill, *Chemical Engineering*, 66(21):195 (1959), pero tengamos en cuenta que en la época de ese estudio no se había publicado la modificación de Soave), que además ha sido muy empleada en el campo de la predicción de propiedades de hidrocarburos. Es posiblemente la ecuación de dos constantes más exacta a presiones elevadas.

Esta ecuación es otra modificación de la ecuación de Van der Waals (ver) publicada en 1949 con apoyo en el antecedente de la ecuación de Berthelot. En su trabajo, O. Redlich y J. Kwong proponen modificar el término de atracción. El término de atracción incluye la temperatura, pero en vez de estar elevada a la potencia 1 como en la ecuación de Berthelot esta aparece como raíz cuadrada. Además en el término de atracción se suma el covolumen. La forma que resulta es la siguiente:

$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T}(V+b)V} \right] (V-b) = nR'T \quad (2-26)$$

Como vemos, se trata de una ecuación cúbica en  $V$ . El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones, basadas en el mismo razonamiento que se empleara en el caso de la ecuación de Van der Waals:

$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R'T_c}{P_c}$$

El valor 0.42748 surge del cálculo siguiente.  $0.42748 = 1/[9(2^{1/3}-1)]$ , y el valor 0.08664 =  $(2^{1/3}-1)/3$ .

En la ecuación de Redlich-Kwong es costumbre usar una forma abreviada como sigue. Despejando  $P$  de la ecuación (2-26), multiplicando por  $V(R'T)$  y reordenando se obtiene:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \left( \frac{h}{1+h} \right)$$

Donde:  $h = \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z}$        $B = \frac{b}{R'T}$        $\frac{A^2}{B} = \frac{a}{bR'T^{1.5}}$

En el libro “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” de Smith y Van Ness esta ecuación se escribe diferente porque ellos toman la variable  $A^2$  como  $A$ , pero casi toda la bibliografía se usa la forma que damos aquí. Reemplazando  $b$  en la anterior se obtiene:

$$B = \frac{b}{R'T} = 0.08664 \frac{R'T_c}{P_c R'T} = 0.08664 \frac{P}{P_c R'T/T_c} \Rightarrow B = 0.08664 \frac{P_r}{P T_r}$$

De igual modo, reemplazando  $a$  y  $b$  en la anterior se obtiene:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{bR'T^{1.5}} = \frac{0.42748}{0.08664} \frac{R'^2 T_c^{2.5} P_c}{P_c R'T^{1.5} R'T_c} = \frac{4.934}{T_r^{1.5}}$$

De este modo, la expresión abreviada se puede escribir:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.934}{T_r^{1.5}} \left( \frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{b}{V} = 0.08664 \frac{R'T_c}{V P_c}$$

#### Exactitud

La ecuación de Redlich-Kwong describe mejor las propiedades de los gases reales que la de Van der Waals pero no exactamente, ya que el valor de coeficiente de compresibilidad crítico que suministra es:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R'T_c} = \frac{1}{3} = 0.333$$

Como es sabido la mayor parte de los valores experimentales de  $Z_c$  están comprendidos entre 0.21 y 0.30, por lo que este valor resulta algo excesivo aunque no totalmente disparatado. Concluimos que la ecuación R-K representa aproximadamente el comportamiento de gases reales en el estado crítico. En realidad, su comportamiento es excelente para gases no polares en las zonas subcrítica, crítica e hipercrítica. La ecuación de Redlich-Kwong es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las normales. Es también válida para todas las presiones. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos, aunque los volúmenes calcu-

lados de líquido saturado no son demasiado exactos. Es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas. La ecuación de Redlich-Kwong no es válida para sustancias polares o asociadas. Desde el punto de vista histórico, se puede decir que esta ecuación es uno de los últimos intentos de desarrollar una ecuación cúbica basada en solo dos parámetros. Todos los intentos subsiguientes estuvieron basados en el enfoque de tres parámetros, con  $\omega$  como tercer parámetro, siguiendo recomendaciones de Pitzer y colaboradores.

#### Ecuación Reducida

De modo análogo a como hicimos con la ecuación de Van der Waals es posible expresar la ecuación de Redlich-Kwong en función de las propiedades reducidas, tomando la ecuación (2-26) y reemplazando las constantes  $a$  y  $b$  por sus valores de las ecuaciones correspondientes, dando el siguiente resultado.

$$P_r = \left[ \frac{T_r}{Z_c V_r - 0.08664} \right] \left[ \frac{0.42748}{\sqrt{T_r} Z_c^2 \left( V_r + 0.08664/Z_c \right)} \right]$$

#### Cálculo

En caso de desear obtener  $V$  o  $T$ , la ecuación se debe resolver por un proceso de aproximaciones sucesivas. El cálculo de la presión en cambio es directo.

El procedimiento que usamos para calcular volumen es el siguiente. Despejando  $V$  de la ecuación(2-26) tenemos:

$$V_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a}{\sqrt{T}(V_1 + b)V}} + b$$

Como en el caso de la ecuación de Van der Waals, tomamos la primera aproximación  $V_1$  de la ecuación de gases ideales, calculamos  $V_2$  y luego igualamos  $V_1$  con  $V_2$  para calcular  $V_3$ . Continuamos el proceso hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

El esquema usado para el cálculo de temperatura es muy similar. Iniciamos el proceso de cálculo con la temperatura obtenida por la EGI. Despejando de la ecuación tenemos esta expresión:

$$T_2 = \frac{\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T_1(V+b)V}} \right](V-b)}{nR'}$$

Calculamos por aproximaciones sucesivas a partir de  $T_1$  un nuevo valor  $T_2$ , que ponemos en lugar de  $T_1$  para calcular  $T_3$ , y así recursivamente. El cálculo converge siempre. El proceso continúa hasta que dos valores sucesivos de  $T$  difieran muy poco.

#### Fallas

La ecuación de Redlich-Kwong no falla tan a menudo como otras ecuaciones porque el volumen sea menor que la constante  $b$  ya que el valor de constante  $b$  que suministra es mas pequeño que en otras ecuaciones. No obstante, en condiciones muy extremas esto puede ser causa de falla.

#### Ejemplo 2.8 Cálculo de los puntos de una isotermia.

Las propiedades  $P-V-T$  del isobutano fueron medidas en el rango de temperaturas comprendidas entre 70 °F (294 °K) y 250 °F (394 °K) y en el rango de presiones comprendidas entre 10 psia (69 KPa) y 3000 psia (20.68 MPa).por Sage en el año 1938. Estos datos son suficientemente conocidos y muy confiables.

Calcular la isotermia para el isobutano a 190 °F usando la ecuación de Redlich-Kwong, la EGI y comparar los resultados.

#### Datos

$R' = 10.731 \text{ (pie}^3 \times \text{psi}) / (\text{Lbmol} \times ^\circ\text{R})$ ;  $T_c = 734.7 \text{ } ^\circ\text{R}$ ;  $P_c = 529.1 \text{ psia}$ .

#### Solución

De acuerdo a las expresiones para las constantes de la ecuación de Redlich-Kwong tenemos:

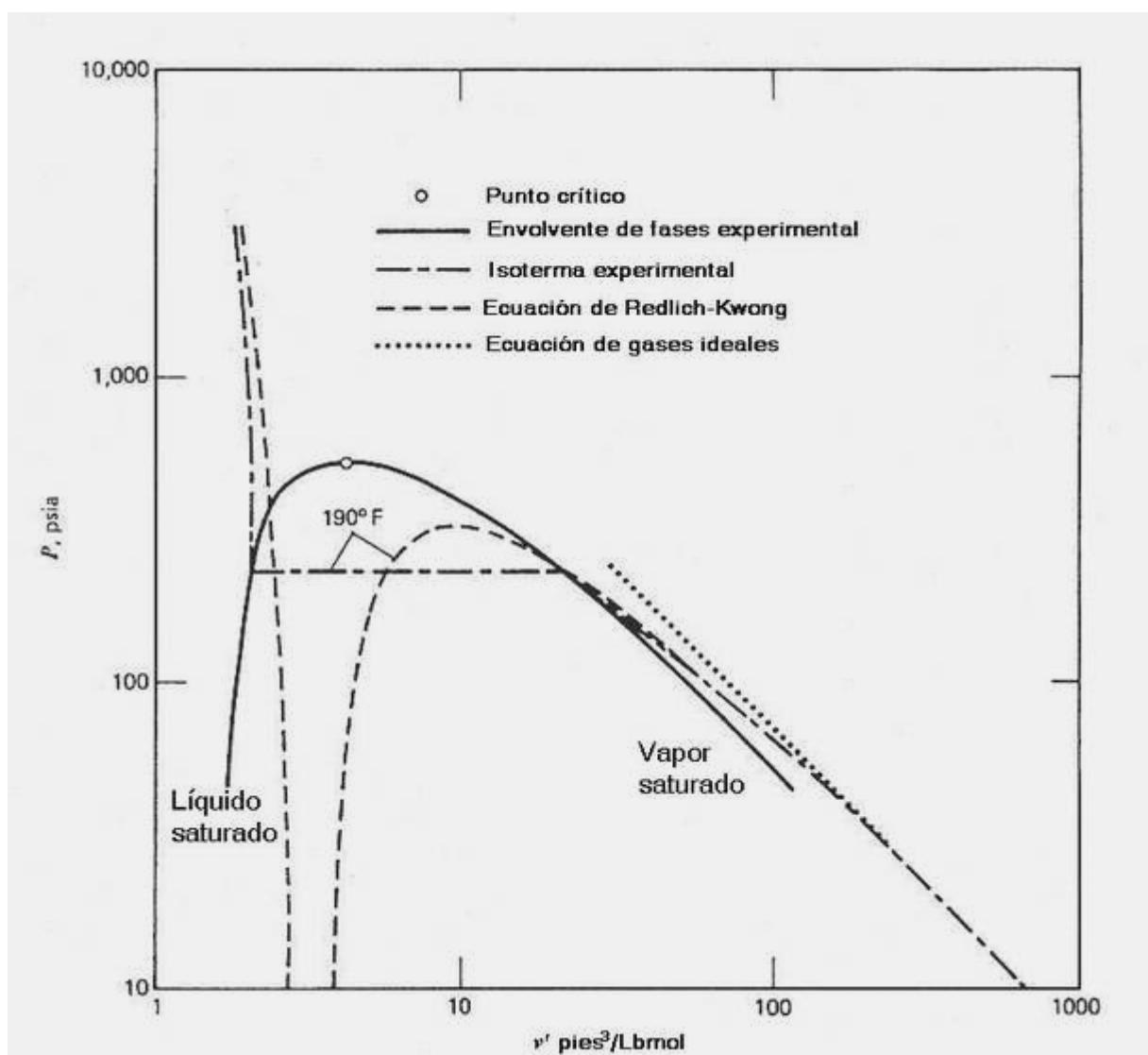
$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^{2.5}}{P_c} = 0.42748 \frac{10.731^2 \times 734.4^{2.5}}{529.1} = 1.362 \times 10^6 \frac{\text{psia} \times ^\circ\text{R}^{0.5} \times \text{pie}^6}{\text{Lbmol}^2}$$

$$b = 0.08664 \frac{R'T_c}{P_c} = 0.08664 \frac{10.731 \times 734.4}{529.1} = 1.2919 \frac{\text{pie}^3}{\text{Lbmol}}$$

Para obtener los valores de la isoterna que se pide conviene calcular las presiones que corresponden a valores de  $v'$  elegidos en forma arbitraria, dado que la ecuación de Redlich-Kwong es explícita en  $P$ . Por ejemplo, para  $v' = 100$  pies<sup>3</sup>/Lbmol se obtiene sustituyendo en la ecuación (2-26):

$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T(V+b)V}} \right] (V - b) = nRT \Rightarrow P = \frac{RT}{v' - b} - \frac{a}{\sqrt{T(v'+b)v'}} = \frac{10.731 \times 734.4}{100 - 1.2919} - \frac{1.362 \times 10^6}{\sqrt{649.6(100 + 1.2919)}100} = \\ = 65.34 \text{ psia} \equiv 480.6 \text{ KPa}$$

Repetimos los cálculos de presión para otros valores de  $v'$  pero por razones de espacio no los podemos reproducir en detalle. La isoterna queda tal como vemos en el siguiente gráfico.



En línea llena se observa la envolvente de fases, es decir, el conjunto de ambas curvas de coexistencia de fases: la curva de puntos de burbuja y la curva de puntos de rocío. En línea de puntos vemos la isoterna calculada por la EGI. Los valores experimentales vienen representados por la curva en línea cortada de puntos y rayas, y los valores calculados por la ecuación de Redlich-Kwong están representados por la curva en línea cortada de rayas. Vemos que esta última se aleja mucho de la curva experimental para valores de volumen comparativamente pequeños, que corresponden a mezclas con una gran proporción de líquido. El mínimo de esta curva corresponde a valores de presión totalmente irreales. De todos modos esto no tiene ninguna importancia práctica porque el uso principal de la ecuación no es representar el comportamiento isobárico-isotérmico en el interior de la zona de coexistencia de fases sino calcular los volúmenes de gas y líquido saturados. Si estos son exactos o por lo menos razonablemente aproximados, el volumen de cualquier mezcla se puede calcular a partir del contenido de humedad (título) y de los volúmenes de las fases puras, es decir, de gas y líquido saturados.

La siguiente tabla proporciona una idea del error cometido por la ecuación de Redlich-Kwong y por la EGI en el cálculo del volumen del vapor saturado en comparación con los valores experimentales.

<b>Volumen de vapor (ecuación de Redlich-Kwong)</b>					
<b>P (psia)</b>	10	30	60	100	150
<b>Error (%)</b>	0.2	0.6	1.3	1.9	3.0
<b>Volumen de vapor (ecuación de gas ideal)</b>					
<b>P (psia)</b>	10	30	60	100	150
<b>Error (%)</b>	1.2	3.5	7.5	13.1	21.9
					41.6

El último valor de presión marcado con un asterisco corresponde a la condición de saturación.

La siguiente tabla proporciona el error cometido por la ecuación de Redlich-Kwong en el cálculo del volumen de líquido saturado en comparación con los valores experimentales. La EGI fracasa totalmente en este tipo de cálculo, porque no es capaz de representar al estado líquido.

<b>Volumen de líquido (ecuación de Redlich-Kwong)</b>				
<b>P (psia)</b>	229.3(*)	500	1000	2000
<b>Error (%)</b>	18.8	14.5	10.8	7.5
				5.8

Como se puede apreciar, la desviación es mucho mayor pero no es un error tremadamente grande. No obstante, hoy contamos con mas instrumentos de cálculo para estimar el volumen de líquido saturado.

### **h) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong**

Soave en 1972 modifica la ecuación de Redlich-Kwong al reemplazar  $a$  en el término de atracción por una función dependiente de  $T$  y  $\omega$ . Por lo tanto la ecuación de Soave-Redlich-Kwong es idéntica en su estructura a la ecuación de Redlich-Kwong, ya que la modificación de Soave consiste en un cálculo diferente de la constante  $a$ .

$$\left[ P + \frac{a}{(V+b)V} \right] (V-b) = nR'T \quad (2-27)$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de:

$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.08664 \frac{R' T_c}{P_c}$$

Donde:

$$\varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^{\frac{1}{n}} \quad \varphi = 0.48 + 1.574 \times \omega - 0.176 \times \omega^2$$

#### Exactitud

El valor de  $Z_c$  que suministra la ecuación de Soave-Redlich-Kwong tomando  $\omega = 0$  es igual al que nos proporciona la ecuación de Redlich-Kwong:  $Z_c = 1/3 = 0.333$ . La siguiente tabla muestra algunos valores comparativos de compuestos polares y no polares. Como vemos, hay buena concordancia.

<b>Compuesto</b>	<b><math>Z_c</math> de S-R-K</b>	<b><math>Z_c</math> experimental</b>
<b>No polares</b>		
He	0.306	0.302
H <sub>2</sub>	0.307	0.306
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.287	0.285
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.269	0.264
<b>Polares</b>		
CH <sub>3</sub> Cl	0.273	0.269
CH <sub>3</sub> OH	0.255	0.224
NH <sub>3</sub>	0.258	0.244
H <sub>2</sub> O	0.255	0.235

La ecuación S-R-K es mas eficaz que la de R-K en los cálculos de equilibrio líquido-vapor. Su falla mas notable es en la estimación de densidad de líquido saturado, que da errores que varían desde el 7 al 19 %.

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las ambientes. Es válida para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos. Es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas. La ecuación de Soave-Redlich-Kwong no es válida para sustancias polares o asociadas. Esta es una ecuación en función de tres parámetros:  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ . Es la primera ecuación cúbica que emplea el enfoque de tres parámetros basado en  $\omega$ .

Cálculo

En caso de desear obtener  $V$  o  $T$ , la ecuación se debe resolver por un método de cálculo numérico. El cálculo de la presión en cambio es directo.

El procedimiento que usamos para calcular volumen es el siguiente. Despejando  $V$  de la ecuación (2-27) tenemos:

$$V_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a}{(V_1 + b)V}} + b$$

Como en otros casos, tomamos la primera aproximación  $V_1$  de la ecuación de gases ideales, calculamos  $V_2$  y luego igualamos  $V_1$  con  $V_2$  para calcular  $V_3$ . Continuamos este proceso hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

El esquema usado para el cálculo de temperatura es muy similar. Iniciamos el proceso de cálculo con la temperatura obtenida por la EGI. Despejando de la ecuación (2-27) tenemos:

$$\left( P + \frac{a}{(V + b)V} \right) \frac{V - b}{nR'} - T = 0$$

Debemos tener en cuenta que  $a$  es una función de  $T$ .

Llamando  $T_1$  al valor inicial (por ejemplo, el que suministra la EGI) y usándolo para calcular la constante  $a$  obtenemos mediante el método de Newton-Raphson un nuevo valor  $T_2$  que podemos usar entonces en lugar de  $T_1$  para calcular una nueva aproximación  $T_3$  y así sucesivamente hasta que dos valores consecutivos de  $T$  difieran muy poco.

Fallas

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong, al igual que la de Redlich-Kwong, no falla tan a menudo como otras ecuaciones cúbicas por ser el volumen menor que la constante  $b$  ya que el valor de la constante  $b$  que suministra es más pequeño que en las otras. No obstante en condiciones muy extremas puede ser causa de falla.

**h1) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Sako-Wu-Prausnitz**

La ecuación de Sako-Wu-Prausnitz (1989) es una modificación de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong que consiste en el agregado de un cuarto parámetro  $c$  para tomar en cuenta la no esfericidad de las moléculas. Como podemos suponer, la ecuación no puede representar correctamente los fluidos fuertemente no ideales. La forma de la ecuación de Sako, Wu y Prausnitz es la siguiente.

$$P = \frac{R'T(v' - b + bc)}{v'(v' - b)} - \frac{a}{v'(v' + b)}$$

Las constantes para los componentes puros son:

$$a = a_c \times \alpha(T) \quad \alpha(T) = \frac{\alpha_0(1 - T_R^2) + 2T_R^2}{1 + T_R^2}$$

Donde:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1.1920 + 0.11060 \ln(100v'_W) + 0.30734v'_W \\ a_c &= \frac{(1 - 2D_0 + 2cD_0 + D_0^2 - cD_0^2)(1 + D_0)^2}{3(1 - D_0)^2(2 + D_0)} \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \\ D_0^3 + (6c - 3)D_0^2 + 3D_0 - 1 &= 0 \quad b = \frac{D_0}{3} \frac{R'T_c}{P_c} \end{aligned}$$

El parámetro  $v'$  es el volumen de Van der Waals y se puede calcular por el método de contribuciones de grupo de Bondi (1968) o tratarlo como un parámetro de ajuste.

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas. Véase el apartado 2.3.2.1 donde se definen y discuten distintas reglas de mezclado

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

El parámetro  $c$  para la mezcla es el promedio aritmético de los valores de  $c$  para cada componente.

## **h2) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Peneloux**

Esta ecuación es una modificación efectuada por Peneloux, Rauzy y Freze (1982) de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong que consiste en el uso de un volumen modificado, que se puede considerar como una traslación de volumen que no afecta el cálculo de la presión de vapor. La forma de la ecuación es la misma que la de Soave-Redlich-Kwong, es decir:

$$P = \frac{R'T}{\tilde{v} - \tilde{b}} - \frac{a}{\tilde{v}(\tilde{v} + \tilde{b})}$$

Donde:  $\tilde{v} = v + c$  y  $\tilde{b} = b + c$

Las constantes para los componentes puros son las siguientes.

Donde:

$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r$$

$$b = 0.08664 \frac{R'T_c}{P_c}$$

$$\varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \varphi = 0.48 + 1.574 \times \omega - 0.176 \times \omega^2$$

## **h3) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Jan-Tsai**

Esta ecuación es la modificación de D. S. Jan y F. N. Tsai (1991) de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. En resumen, la modificación agrega dos parámetros o constantes a la ecuación original. La ecuación se expresa de la siguiente manera.

$$P = \frac{nR'T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2}$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones.

$$a = a_c \times \alpha \quad a_c = \frac{\Omega_d R^2 T_c^2}{P_c} \quad \Omega_d = 3\xi_c^2 + (u - w)\Omega_b^2 + u\Omega_b \quad \alpha = [1 + m_l \ln(T_r)]^2$$

$$m_l = -0.3936 - 0.6353\omega + 0.1132\omega^2 + 0.07673/Z_c \quad b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$$

$$u = \frac{2.277}{Z_c} - 5.975 \quad w = -u(\Omega_b + 1) - \xi_c^2 \frac{3 - \xi_c/\Omega_b}{\Omega_b} \quad \xi_c = 0.0889 + 0.750Z_c \quad \Omega_b = \frac{1 - 3\xi_c}{u - 1}$$

Adicionalmente, para facilitar las operaciones en las que intervienen derivadas, damos las siguientes expresiones auxiliares.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR'}{V - b} - \frac{a'}{V^2 + ubV + wb^2} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial VT} \right)_T = \frac{-nR'}{(V - b)^2} + \frac{a(2V + ub)}{(V^2 + ubV + wb^2)^2}$$

$$\text{En donde: } a' = a_c \times \alpha' \quad \alpha' = \frac{2m_l}{T} [1 + m_l \ln(T_r)]$$

## **h4) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Tassios**

Esta modificación de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong data del año 1996. Kontogeorgis, Voutsas y Yakkoumis usaron la ecuación S-R-K como base (podríamos decir "ideal") o como sistema de referencia para el cálculo de las interacciones puramente físicas, y le agregaron una segunda parte que toma en cuenta los efectos de la asociación de moléculas, para poderla aplicar a especies químicas que presentan efectos asociativos. Existen diversas versiones de esta ecuación. La versión que mostramos aquí es la siguiente.

$$P = \frac{R'T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} + \frac{R'T}{v} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{aso}}{\partial P} \right) \rho$$

$$\text{Donde: } \tilde{a}^{aso} = \frac{a^{aso}}{R'T} = \sum_{i=1}^N X_i \sum_{Ai=1}^N \left[ \ln X^{Ai} + \frac{1 - X^{Ai}}{2} \right]$$

### i) Ecuación de Beattie-Bridgeman

Esta ecuación (1928) es resultado de la idea de que un aumento en la cantidad de constantes integrantes de una ecuación de estado debería significar una mejora en su aptitud para describir mas ajustadamente el comportamiento real de gases en condiciones extremas. Hoy ya ha perdido vigencia y se usa muy poco. La forma de la ecuación de Beattie-Bridgeman específica es la siguiente:

$$P = \frac{R'T}{v'^2} \left[ v' - B0 \left( 1 - \frac{b}{v'} \right) \right] \left[ 1 - \frac{C}{v'T^3} \right] - \frac{A0}{v'^2} \left[ 1 - \frac{a}{v'} \right] \quad (2-28)$$

Como podemos ver se trata de una ecuación con cinco constantes:  $A0$ ,  $B0$ ,  $C$ ,  $a$  y  $b$ . Su empleo está entonces condicionado por su mayor complejidad, que obliga a usar algoritmos algo mas complicados que los requeridos para las ecuaciones cúbicas, tales como Soave-Redlich-Kwong o Peng-Robinson. Este inconveniente, sumado a su relativa imprecisión, han hecho caer en desuso a esta ecuación. Debido a que tiene interés mayormente histórico, no se han tabulado valores de constantes para muchas sustancias de interés práctico.

#### Exactitud

La ecuación de Beattie-Bridgeman es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las ambientes. Es válida para todas las presiones excepto la crítica, y no se aconseja usarla para  $P_r \geq 1$ . Ha sido aplicada con éxito a gases y mezclas de gases. No sirve para la predicción de propiedades de líquidos. No es válida para sustancias polares o asociadas. Esta forma es válida para  $V'_r > 1.25$ .

#### Cálculo

El cálculo de la presión es directo, pero los cálculos de volumen y temperatura requieren un método numérico. El procedimiento que usamos aquí para calcular volumen es el siguiente. Despejando  $v'$  de la ecuación (2-28) tenemos:

$$v'_2 = \sqrt{\frac{R'T}{P} \left( v'_1 - B0 \left( 1 - \frac{b}{v'_1} \right) \left( 1 - \frac{C}{v'_1 T^3} \right) \right) - \frac{A0}{v'^2_1} \left( 1 - \frac{a}{v'_1} \right)}$$

Usamos el método de aproximaciones sucesivas. Como en casos similares, tomamos la primera aproximación  $v'_1$  de la ecuación de gases ideales, calculamos  $v'_2$  y luego igualamos  $v'_1$  con  $v'_2$  para calcular  $v'_3$ . Continuamos este proceso hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

Un esquema exitoso para el cálculo de temperatura se basa en el método de Newton-Raphson, calculando la derivada numéricamente con un incremento del orden de 0.001. El método converge siempre que  $P_r < 1$ . La función objetivo a minimizar se obtiene reordenando la ecuación (2-28):

$$T - \frac{P + \frac{A0}{v'^2} \left( 1 - \frac{a}{v'} \right)}{\left( v' - B0 \left( 1 - \frac{b}{v'} \right) \left( 1 - \frac{C}{v'T^3} \right) \right) R'} v'^2 = 0$$

Cuando  $P_r \geq 1$  el método de Newton-Raphson a veces no converge, por lo que se debe emplear un método iterativo basado en la relación anterior. Llamando  $T_1$  a la estimación actual, la siguiente estimación  $T_2$  se puede obtener de:

$$T_2 = \frac{P + \frac{A0}{v'^2} \left( 1 - \frac{a}{v'} \right)}{\left( v' - B0 \left( 1 - \frac{b}{v'} \right) \left( 1 - \frac{C}{v'T_1^3} \right) \right) R'} v'^2$$

#### Fallas

La ecuación de Beattie-Bridgeman falla a veces en casos en que se trate de calcular temperaturas bajas para presiones iguales o mayores que la crítica. A menudo los resultados producidos tienen errores intolerables, como se puede observar en el caso del amoníaco. Por tal motivo no se aconseja usar la ecuación de Beattie-Bridgeman en la zona hipercrítica.

#### Ecuación reducida

La versión generalizada que damos aquí es aplicable a cualquier gas. Como en todas las formas generalizadas, su ventaja reside en que no hace falta conocer los valores de los cinco coeficientes. Pero se debe recordar que esta ventaja se obtiene a expensas de una menor exactitud. Para obtener mayor exactitud se deben utilizar coeficientes específicos para cada gas.

En general esta ecuación no es muy usada, ya que es más compleja que las ecuaciones cúbicas (Redlich-Kwong y sus modificaciones) pero menos exacta.

La forma reducida o generalizada de la ecuación de Beattie-Bridgeman es:

$$P_r = \frac{T_r}{V_{sr}^2} \left( 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}} \right) \left[ V_{sr} + 0.1867 \frac{1 - 0.03833}{V_{sr}} \right] - \frac{0.4758}{V_{sr}^2} \left( \frac{1 - 0.1127}{V_{sr}} \right) \quad (2-29)$$

Aquí  $V_{sr}$  es el volumen seudo reducido definido por Gouq-Jen-Su (ecuación (2-14)):

$$v'_r = \frac{v' P_c}{R' T_c}$$

Llamando:  $a = \frac{T_r}{V_{sr}^2} \left( 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}} \right)$

$$b = V_{sr} + 0.1867 \frac{1 - 0.03833}{V_{sr}}$$

$$c = \frac{0.4758}{V_{sr}^2} \left( \frac{1 - 0.1127}{V_{sr}} \right)$$

tenemos:

$$P_r = a \times b - c$$

### Exactitud

El factor de compresibilidad se puede obtener de:

$$Z = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} = \frac{1}{V_{sr}} \left( 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}} \right) \left[ V_{sr} + 0.1867 \frac{1 - 0.03833}{V_{sr}} \right] - \frac{0.4758}{V_{sr}^2} \left( \frac{1 - 0.1127}{T_r} \right)$$

El valor de  $Z_c$  se obtiene cuando  $V = V_c$ ,  $T = T_c$  (o  $T_r = 1$ ) y  $P = P_c$  (o  $P_r = 1$ ).

Cuando  $V = V_c$  tenemos  $V_{sr} = \frac{P_c V_c}{R' T_c} = Z_c$  de modo que:

$$\begin{aligned} Z_c &= \frac{1}{Z_c} \left( 1 - \frac{0.05}{Z_c} \right) \left( Z_c + 0.1867 \frac{1 - 0.03833}{Z_c} \right) - \frac{0.4758}{Z_c^2} (1 - 0.1127) \Rightarrow \\ Z_c^3 &= (Z_c - 0.05) \left( Z_c + 0.1867 \frac{1 - 0.03833}{Z_c} \right) - 0.4758 (1 - 0.1127) = \\ &= (Z_c - 0.05) \left( Z_c + \frac{0.179544}{Z_c} \right) - 0.4221773 \Rightarrow \\ \Rightarrow Z_c^3 - Z_c^2 + 0.05Z_c + \frac{8.97719 \times 10^{-3}}{Z_c} + 0.24263 &= 0 \end{aligned}$$

Y, finalmente:

$$Z_c^4 - Z_c^3 + 0.05 Z_c^2 + 0.24263 Z_c + 8.97719 \times 10^{-3} = 0$$

Esta ecuación no tiene raíces reales positivas. Esto nos indica que la forma reducida de la ecuación de Beattie-Bridgeman no es capaz de representar el comportamiento de gases reales en la zona crítica. Para confirmar este análisis, véase el caso del propano a 380.8 °K ( $T_r = 1.03$ ) donde el aumento de error es muy marcado en el punto crítico.

Esta forma de la ecuación de Beattie-Bridgeman es válida para  $P_r < 2$ . Tiene las mismas limitaciones que hemos mencionado antes. No sirve para sustancias polares o asociadas ni es eficaz en la predicción de propiedades de líquidos.

### Cálculo

El cálculo de la presión es directo, pero los de temperatura y de volumen demandan usar métodos numéricos de cálculo. El método que usamos aquí en ambos casos es el de aproximaciones sucesivas. Para el cálculo de temperatura se despeja  $T_r$  de la ecuación obteniendo:

$$T_{r2} = \frac{P_r + c}{a'b} V_{sr}^2 \quad \text{donde } a' = 1 - \frac{0.05}{T_{r1}^2 V_{sr}}$$

Entonces usamos  $Tr_2$  en lugar de  $Tr_1$  para calcular  $Tr_3$ , y así sucesivamente. Para calcular volumen empleamos un esquema análogo. Empleando una primera aproximación  $V_{sr1}$  obtenida de la EGI para el cálculo de  $P_r$  tenemos:

$$P_r = a' \times b' - c' \Rightarrow Z = \frac{P_r V_{sr2}}{T_r} \quad y \quad V_2 = \frac{ZR'T}{P} \Rightarrow V_{sr2} = \frac{P_c V_2}{R'T_c}$$

Como es habitual se continúa el cálculo en forma recursiva hasta que dos valores sucesivos difieren muy poco.

#### Fallas

La forma reducida de la ecuación de Beattie-Bridgeman falla a menudo dando resultados negativos o el error aumenta bruscamente para  $P_r \geq 1$ . Esto no siempre ocurre, pero igualmente se debe considerar que en esa zona los resultados son inseguros cuando se calcula con la forma reducida de Beattie-Bridgeman.

#### j) Ecuación de Peng-Robinson

Esta ecuación, propuesta en 1977, constituye un intento de mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, especialmente en la exactitud de los cálculos de equilibrio líquido-vapor. El enfoque de Peng y Robinson consiste en escribir el término atractivo de la ecuación de Van der Waals de la siguiente manera:

$$P(a) = f(V) \times \alpha(T) \quad \text{donde} \quad f(V) = \frac{1}{V(V+b) + b(V-b)}$$

Por su parte,  $\alpha(T)$  es una función de  $T$  y  $\omega$ .

El término de repulsión en cambio permanece igual que en la ecuación de Van der Waals:

$$P(r) = \frac{R'T}{v'-b}$$

La ecuación queda entonces con la siguiente forma:

$$P = \frac{nR'T}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-30)$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de:

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{R'T_c}{P_c} \quad \varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2$$

#### Exactitud

El valor de  $Z_c$  que suministra la ecuación de Peng-Robinson tomando  $\omega = 0$  es el siguiente:  $Z_c = 0.30738$ .

Considerando que el rango de valores habituales es de 0.21 a 0.30, este valor no está tan alejado de la realidad. La siguiente tabla muestra algunos valores comparativos de compuestos polares y no polares. Como vemos, hay buena concordancia.

Compuesto	$Z_c$ de P-R	$Z_c$ experimental
No polar		
He	0.305	0.302
H <sub>2</sub>	0.307	0.306
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.285	0.285
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.265	0.264
Polar		
CH <sub>3</sub> Cl	0.270	0.269
CH <sub>3</sub> OH	0.235	0.224
NH <sub>3</sub>	0.248	0.244
H <sub>2</sub> O	0.241	0.235

El éxito principal de Peng y Robinson es haber diseñado una ecuación cúbica capaz de describir con precisión el estado líquido. En fase gaseosa en cambio su comportamiento es muy similar al de otras ecuaciones.

nes cúbicas, con una exactitud algo mayor que generalmente se atribuye a la influencia del tercer parámetro.

La ecuación de Peng-Robinson es válida para todos los gases en condiciones alejadas de la normal. Es válida para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos, y es eficaz en la predicción de propiedades de mezclas. No es válida para sustancias polares o asociadas.

#### Cálculo

En caso de desear obtener  $V$  o  $T$ , la ecuación se debe resolver por un método de cálculo numérico. El cálculo de la presión en cambio es directo.

Para el cálculo de  $V$  usamos un esquema de aproximaciones sucesivas. Se inicia con una estimación inicial (proporcionada por la EGI) que llamamos  $V_1$ .

Despejando de la ecuación (2-30) tenemos:

$$V_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{\alpha(T)}{V_1(V_1 + b) + b(V_1 - b)}} + b$$

Como en otros casos, tomamos la primera aproximación  $V_1$  de la EGI, calculamos  $V_2$  y luego igualamos  $V_1$  con  $V_2$  para calcular  $V_3$ . Continuamos este proceso hasta que dos valores consecutivos difieran muy poco.

El esquema usado para el cálculo de temperatura es muy similar. Iniciamos el cálculo con la temperatura obtenida por la EGI. Despejando de la ecuación (2-30) tenemos:

$$T_2 = \frac{\left[ P + \frac{\alpha(T_1)}{V(V + b) + b(V - b)} \right] (V - b)}{nR'}$$

Recordemos que  $\alpha(T)$  es una función de  $T$ . Llamando  $T_1$  al valor de iniciación (el que suministra la EGI) y usándolo para calcular la constante  $\alpha(T)$  obtenemos mediante el método de Newton-Raphson un nuevo valor  $T_2$  que podemos usar entonces en lugar de  $T_1$  para calcular una nueva aproximación  $T_3$  y así sucesivamente hasta que dos valores consecutivos de  $T$  difieran muy poco.

De modo análogo a lo que sucede con otras ecuaciones cúbicas, se acostumbra expresarla de la siguiente forma.

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

Donde:  $A = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2$        $B = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$

#### Fallas

La ecuación de Peng-Robinson no falla tan a menudo como otras ecuaciones cúbicas por causa de ser el volumen menor que la constante  $b$  ya que el valor de la constante  $b$  que usa es más pequeño que en otras. No obstante en condiciones muy extremas puede ser causa de fallas.

#### **Ejemplo 2.9 Cálculo de la densidad de un gas.**

Calcular la densidad del cloro gaseoso a 155 bar y 521 °K mediante la gráfica de factor de compresibilidad y mediante la ecuación de Peng-Robinson.

#### Datos

$P_M = 70.91$ ;  $T_c = 417$  °K;  $P_c = 76.1$  ata = 77.1 bar;  $\omega = 0.090$

#### Solución

1. Calculamos las condiciones reducidas.

$$T_r = \frac{521}{417} = 1.25 \quad P_r = \frac{155}{77.1} = 2.01$$

2. Calculamos el volumen.

De la figura correspondiente obtenemos  $Z = 0.645$  lo que nos permite calcular  $v$ .

$$v = \frac{ZR'T}{P} = \frac{0.645 \times 8314 \times 521}{155 \times 10^5} = 0.177 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$$

3. Calculamos la densidad.

$$\rho = \frac{P_M}{v} = \frac{70.91 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}}{0.177 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}} = 401 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

4. Calculamos los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson.

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2 = 0.37464 + 1.54226 \times 0.090 - 0.26992 \times 0.090^2 = 0.511$$

$$A = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2 = 0.45724 \frac{2.01}{1.25^2} [1 + 0.511(1 - \sqrt{1.25})]^2 = 0.51937$$

$$B = 0.07780 \frac{2.01}{1.25} = 0.1251$$

5. Calculamos el factor de compresibilidad.

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (B^3+B^2-AB) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow Z^3 - 0.8749Z^2 + 0.2222Z = 0 \Rightarrow Z = 0.644$$

6. Calculamos el volumen específico y la densidad.

$$v = \frac{ZR'T}{P} = \frac{0.644 \times 8314 \times 521}{155 \times 10^5} = 0.180 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$$

$$\rho = \frac{PM}{v} = \frac{70.91 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}}{0.180 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}} = 394 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

Como se puede observar por comparación, ambos resultados están en excelente acuerdo.

#### Una pequeña modificación de la ecuación de Peng-Robinson

Se ha comprobado (*Ingeniería Química* (España), Abril-Mayo 1990, pág. 46-49) que la ecuación de Peng-Robinson se puede modificar para mejorar su respuesta en las condiciones de equilibrio líquido-vapor.

Para eso se realizó una evaluación de propiedades *P-V-T* de 14 hidrocarburos y gases comunes, incluyendo algunos no previstos en la correlación original. El resultado es una pequeña variación en el parámetro  $\varphi$ , que viene dado por:

$$\varphi = 0.38085 + 1.49426 \times \omega - 0.1059 \times \omega^2 \quad (2-31)$$

Los otros términos de la ecuación de Peng-Robinson permanecen iguales. Las consecuencias prácticas de esta modificación son menores. Hay una ligera mejora en la exactitud, particularmente en el equilibrio líquido-vapor y en el estado líquido. Caben las mismas observaciones y advertencias que para la ecuación de Peng y Robinson en su forma original.

Existen muchas otras ecuaciones de dos parámetros (del tipo de V-d-W), tres y más parámetros. Por razones de espacio, no las describiremos, ya que son poco usadas.

#### j1) Ecuación de Peng-Robinson-Peneloux

Esta ecuación es una modificación efectuada por Peneloux, Rauzy y Freze (1982) de la ecuación de Peng-Robinson que consiste en el uso de un volumen modificado, que se puede considerar como una traslación de volumen que no afecta el cálculo de la presión de vapor. La forma de la ecuación es la misma que la de P-R, es decir:

$$P = \frac{R'T}{\tilde{v} - \tilde{b}} - \frac{\alpha(T)}{\tilde{v}^2 + 2\tilde{b}\tilde{v} - \tilde{b}^2}$$

Donde:  $\tilde{v} = v + c$  y  $\tilde{b} = b + c$

Las constantes para los componentes puros son las siguientes.

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{R'T_c}{P_c} \quad \varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**j2) Ecuación de Peng-Robinson-Mathias**

Esta es una modificación propuesta por Mathias (1983) de la ecuación de Peng-Robinson que consiste en un cambio en la dependencia de  $T$  de la variable  $\varphi_r$ . La ecuación se mantiene en la forma propuesta por Peneloux y otros y el parámetro  $\varphi_r$  tiene la siguiente forma.

$$\text{Si } T_r < 1: \varphi_r = (1 + \varphi(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - \sqrt{T_r})(0.7 - \sqrt{T_r}))^2 \quad \text{Si } T_r > 1: \varphi_r = [\exp(c(1 - T_r^d))]^2$$

$$\text{Donde: } c = 1 + \frac{\varphi}{2} + 0.3 \times p_1 \quad d = \frac{c-1}{c}$$

Aclaración:  $p_1$  no es una presión, sino un parámetro de ajuste. Se usan las siguientes reglas de mezclado.

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**j3) Ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera**

Esta es una modificación propuesta por Stryjek y Vera (1986) de la forma modificada de Peneloux y otros donde se cambian los parámetros  $\varphi$  y  $\varphi_r$  de la siguiente manera.

$$\varphi = 0.378893 + 1.4897153 \times \omega - 0.17131848 \times \omega^2 + 0.0196554 \times \omega^3$$

$$\varphi_r = (1 + \varphi(\varphi_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - \sqrt{T_r})) - (1 - \sqrt{T_r}))^2$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**j4) Ecuación de Peng-Robinson-Melhem**

Esta es una modificación propuesta por Melhem, Saini y Goodwin (1989) de la forma modificada de Peneloux y otros, donde se cambia el parámetro  $\varphi_r$  de la siguiente manera.

$$\varphi_r = \exp(m(1 - \sqrt{T_r}) + n(1 - \sqrt{T_r})^2)$$

Los parámetros  $m$  y  $n$  se pueden ajustar a partir de datos experimentales, o se pueden usar los valores que corresponden al metano:  $m = 0.4045$ ,  $n = 0.1799$ . Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**j5) Ecuación de Peng-Robinson-Thorwart-Daubert**

Esta es una modificación propuesta por Thorwart y Daubert (1993) de la forma modificada de Peneloux y otros, donde se cambia el parámetro  $\varphi_r$  de la siguiente manera.

$$\varphi_r = \left( 1 + \varphi(1 - \sqrt{T_r}) + n \frac{1 - \sqrt{T_r}}{\sqrt{T_r}} \right)^2$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**j6) Ecuación de Peng-Robinson-Boston-Mathias**

Esta es una modificación propuesta por Boston y Mathias (1980) de la forma modificada de Peneloux y otros, donde se cambia el parámetro  $\varphi_r$  de la siguiente manera.

$$\text{Si } T_r < 1: \varphi_r = (1 + \varphi(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - \sqrt{T_r})(0.7 - \sqrt{T_r}))^2$$

$$\text{Si } T_r > 1: \varphi_r = \left[ e^{((1-\frac{1}{d})(1-T_r^d))} \right]^2$$

Donde:  $d = 1 + \frac{\varphi}{2} + 0.3 \times p_1$  y  $e = 2.718281828\dots$  es la base de los logaritmos naturales.

Aclaración: al igual que en el caso del apartado j2),  $p_1$  no es una presión, sino un parámetro de ajuste.  
Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

### k) Ecuación de Benedict-Webb-Rubin

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin (1940) es una de las últimas que surgieron de la idea de que cuanto mayor cantidad de constantes tuviese el modelo mayor capacidad tendría de representar el comportamiento de gases y líquidos. Esta ecuación tiene ocho constantes; el volumen aparece elevado a la sexta potencia y la temperatura al cubo. Incluye además función exponencial, de modo que tiene un grado de complejidad considerable. A cambio de esto, proporciona una exactitud bastante satisfactoria en la mayoría de los casos, en particular para hidrocarburos.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin específica tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{R'T}{v'} + \left[ B0R'T - A0 - \frac{C0}{T^2} \right] \frac{1}{v'^2} + \frac{bR'T - a}{v'^3} + \frac{aa}{v'^6} + \frac{c(1 + \tau/v'^2)}{T^2 v'^3 e^{\tau/v'^2}} \quad (2-32)$$

Los coeficientes específicos se han tabulado para una gran cantidad de sustancias. En la publicación original (1940) se daban coeficientes para una limitada cantidad de sustancias y en un rango reducido de valores experimentales. Luego se publicaron listados más amplios de constantes de la ecuación BWR.

#### Exactitud

La ecuación BWR específica es válida para todos los gases en condiciones alejadas de la ambiente. Es válida para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos puros y se usa en la predicción de propiedades de mezclas de gases y líquidos.

Si bien originalmente fue diseñada solo para hidrocarburos se aplica con éxito a gases de todo tipo. El éxito obtenido con esta ecuación ha generado una gran cantidad de modificaciones, tales como la generalización de Lee-Kesler (ver el apartado m). Esta forma es válida para  $V_r > 0.83$ .

#### Cálculo

El cálculo de la presión es directo pero las estimaciones de temperatura o volumen mediante la ecuación BWR específica requiere emplear un método numérico. El cálculo de temperatura se realiza aquí por el método de Newton-Raphson. Si reordenamos la ecuación (2-32) obtenemos:

$$T - \left[ P - \left( B0R'T - A0 - \frac{C0}{T^2} \right) \frac{1}{v'^2} - \frac{bR'T - a}{v'^3} - \frac{aa}{v'^6} - \frac{c(1 + \tau/v'^2)}{T^2 v'^3 e^{\tau/v'^2}} \right] \frac{v'}{R'} = 0$$

Usando esta función objeto es posible calcular la temperatura en pocos pasos.

El método converge siempre que  $P_r < 1$ . Cuando  $P_r \geq 1$  el método de Newton-Raphson a veces no converge, por lo que se debe emplear un método de aproximaciones sucesivas basado en la relación anterior. Llamando  $T_1$  a la estimación actual, la siguiente estimación  $T_2$  se puede obtener de:

$$T_2 = \left[ P - \left( B0R'T_1 - A0 - \frac{C0}{T_1^2} \right) \frac{1}{v'^2} - \frac{bR'T_1 - a}{v'^3} - \frac{aa}{v'^6} - \frac{c(1 + \tau/v'^2)}{T_1^2 v'^3 e^{\tau/v'^2}} \right] \frac{v'}{R'}$$

El procedimiento que usamos para calcular volumen es el siguiente; calculamos un primer estimado de  $v'$  (por ejemplo de la EGI) al que llamamos  $v'_1$ . Con  $v'_1$  calculamos  $Z$  de la siguiente relación:

$$Z = 1 + \left( B0R'T - A0 - \frac{C0}{T^2} \right) \frac{1}{v'^2} + \frac{bR'T - a}{v'^3} + \frac{aa}{v'^6} + \frac{c(1 + \tau/v'^2)}{T^2 v'^3 e^{\tau/v'^2}}$$

Luego calculamos  $v'_2 = \frac{ZR'T}{P}$  y continuamos como es habitual.

Fallas

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin falla a veces en casos en que se trata de calcular temperaturas bajas para presiones iguales o mayores que la crítica. Estas condiciones (presiones elevadas y bajas temperaturas) son particularmente desfavorables, y es donde falla la mayoría de las ecuaciones.

Ecuación reducida

La ecuación Benedict-Webb-Rubin se puede expresar en forma reducida como sigue:

$$P_r = \frac{T_r}{V_{sr}} + \frac{B0_r T_r - A0_r - C0_r / T_r^2}{V_{sr}^2} + \frac{b_r T_r - a_r}{V_{sr}^3} + \frac{a_r a_r}{V_{sr}^6} + \frac{c_r \left(1 + \tau_r / V_{sr}^2\right)}{T_r^2 V_{sr}^3 e^{\tau_r / V_{sr}^2}} \quad (2-33)$$

$V_{sr}$  es el volumen seudo reducido definido por Gouq-Jen-Su:  $v'_{sr} = \frac{v' P_c}{R' T_c}$

La versión que damos aquí (Cooper, H.V. y Goldfrank, J.C., "BWR constants and new correlations", *Hydrocarbon Processing*, Vol. 46, Nro. 12, pág. 141, 1967) es una versión generalizada, aplicable a cualquier gas, obtenida de un análisis de correlación que produjo valores medios de las constantes. Los valores de las constantes generalizadas son:

$$A0_r = 0.264883$$

$$B0_r = 0.128809$$

$$C0_r = .181312$$

$$a_r = 0.06619$$

$$b_r = 0.046497$$

$$c_r = 0.060966$$

$$a_r = 0.001827$$

$$\tau_r = 0.042187$$

Exactitud

La generalización se produce a expensas de una pérdida de precisión. Para tener mayor exactitud se deben usar coeficientes específicos para cada gas.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin no es válida para sustancias polares o asociadas. El error de cálculo crece bastante para  $P_r > 1$ .

Cálculo

El cálculo de la presión es directo, pero los de volumen y temperatura requieren un procedimiento de aproximaciones sucesivas. El procedimiento que usamos aquí para calcular volumen es el siguiente. Calculamos un primer estimado de  $V$  (por ejemplo de la EGI) al que llamamos  $V_1$ . Con  $V_1$  calculamos  $Z$  de la siguiente relación:

$$Z = 1 + \frac{B0_r T_r - A0_r - C0_r / T_r^2}{V_{sr1}^2 T_r} + \frac{b_r T_r - a_r}{V_{sr1}^2 T_r} + \frac{a_r a_r}{V_{sr1}^5 T_r} + \frac{c_r \left(1 + \tau_r / V_{sr1}^2\right)}{T_r^3 V_{sr1}^2 e^{\tau_r / V_{sr1}^2}}$$

Luego calculamos  $v'_2 = \frac{ZR'T}{P}$  y continuamos recursivamente como es habitual.

El cálculo de temperatura se realiza aquí mediante el método de aproximaciones sucesivas empleando la misma relación anterior para el cálculo de  $Z$ . La aproximación inicial (que llamaremos  $T_1$ ) se obtiene de la EGI y luego se calcula  $T_2$  de:

$$T_2 = \frac{Pv'}{ZR'} \text{ con } Z \text{ calculado usando } T_1 \text{ y continuamos calculando iterativamente como es habitual.}$$

Fallas

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin reducida falla a veces en casos en que se intenta calcular temperaturas bajas para presiones iguales o mayores que la crítica. Esto no debe extrañar puesto que la ecuación reducida "copia" el comportamiento de la específica, de modo que son pertinentes todas las observaciones realizadas al respecto en el caso de la ecuación que emplea los coeficientes individuales.

**k1) Otra versión de ecuación BWR reducida (BWR generalizada)**

Esta versión de la ecuación reducida de Benedict-Webb-Rubin incorpora el factor acéntrico  $\omega$  en la estimación de las constantes, y es por lo tanto algo más exacta que la anterior. Es también una versión generalizada aplicable a cualquier gas. Para obtener mayor precisión utilice coeficientes específicos para cada gas.

La forma de la ecuación BWR generalizada es:

$$Z = 1 + \left[ B0_r - \frac{A0_r}{T_r} - \frac{C0_r}{T_r^3} \right] \frac{1}{v'_r{}^2} + \left[ b_r - \frac{a_r}{T_r} \right] \frac{1}{v'_r{}^2} + \frac{a_r \alpha_r}{T_r v'_r{}^5} + \frac{c_r \left( 1 + \frac{\tau_r}{v'_r{}^2} \right)}{T_r^3 v'_r{}^2 e^{\frac{\tau_r}{v'_r{}^2}}} \quad (2-34)$$

Nótese que aquí se emplea el verdadero volumen reducido, a diferencia de lo que ocurre en la otra ecuación BWR reducida, en la que se usa el volumen seudo reducido. Cada coeficiente reducido se puede obtener de la siguiente ecuación:

$$\Phi = \Phi_{r0} + \omega \Phi_{r1}$$

$\Phi_{r0}$  y  $\Phi_{r1}$  se obtienen de la tabla siguiente.

	$\Phi_{r0}$	$\Phi_{r1}$
$a_r$	0.62505	1.75734
$A0_r$	0.93286	0.62420
$b_r$	0.58990	0.44613
$B0_r$	0.10933	1.76757
$c_r$	0.50282	1.74568
$C0_r$	0.26996	1.87121
$\alpha_r$	0.07193	0.05891
$\tau_r$	0.60360	0.48451

### Exactitud

Son válidas en este caso la mayor parte de las observaciones realizadas en las otras versiones de la ecuación BWR. La ventaja que presenta esta versión reducida sobre la otra es que en el rango de presiones cercanas y superiores a la crítica es un poco más exacta. La ecuación de Benedict-Webb-Rubin no es válida para sustancias polares o asociadas.

### Cálculo

El cálculo de la presión es directo, pero los de volumen y temperatura requieren un procedimiento de aproximaciones sucesivas. El procedimiento que usamos aquí para calcular volumen es el siguiente. Calculamos un primer estimado de  $V$  (por ejemplo de la EGI) al que llamamos  $V_l$ . Con  $V_l$  calculamos  $Z$  de la siguiente relación:

$$Z = 1 + \frac{B0_r T_r - A0_r - C0_r / T_r^2}{V_{rl}^2 T_r} + \frac{b_r T_r - a_r}{V_{rl}^2 T_r} + \frac{a_r \alpha_r}{V_{rl}^5 T_r} + \frac{c_r \left( 1 + \frac{\tau_r}{V_{rl}^2} \right)}{T_r^3 V_{rl}^2 e^{\frac{\tau_r}{V_{rl}^2}}}$$

Luego calculamos  $v'_2 = \frac{ZR'T}{P}$  y continuamos como es habitual.

El cálculo de temperatura se realiza aquí mediante el método de aproximaciones sucesivas empleando la misma relación anterior para el cálculo de  $Z$ . La aproximación inicial (que llamaremos  $T_l$ ) se obtiene de la EGI. Luego se calcula  $T_2$  de:

$$T_2 = \frac{Pv'}{ZR'} \text{ y continuamos como es habitual.}$$

### Fallas

Esta ecuación tiene menos probabilidad de fallas que la otra versión generalizada. No se han detectado situaciones en las que falle totalmente pero los resultados en el punto crítico son decididamente malos, y se deberá tener cuidado al usarla en condiciones hipercríticas ya que su confiabilidad es dudosa.

### k2) Ecuación truncada de Benedict-Webb-Rubin

Esta ecuación (Dranchuk y otros "Computer calculation of Natural Gas Compressibility Factors Using the Standing Katz Corrections", Institute of Pet. Tech., IP-74-008) es válida para el estado gaseoso en condiciones no muy cercanas a las críticas. Fue diseñada para gas natural. La ecuación BWR truncada se puede escribir:

$$Z = 1 + \frac{A}{V_r} + \frac{B}{V_r^2}$$

$$A = 0.31506 - \frac{1.0467}{T_r} - \frac{0.5783}{T_r^3}$$

$$B = 0.5353 - \frac{0.6123}{T_r} + \frac{0.6895}{T_r^3}$$

Exactitud

Como el principio de los estados correspondientes establece (ver ecuación de Van der Waals) que el factor de compresibilidad es función de dos variables reducidas, no cabe duda que esta forma de calcularlo cumple con el principio de los estados correspondientes. En condiciones fuertemente no ideales, es decir, a presiones muy alejadas de la ambiente, deberá tenerse cuidado puesto que esta ecuación no es otra que la de Benedict-Webb-Rubin a la que se le han eliminado términos, por lo que tendrá sus mismas limitaciones.

La zona de validez de esta ecuación es para  $P_r < 0.5$ , y no es utilizable para el estado líquido. Se puede usar sin embargo hasta con presiones algo mayores que la crítica. No debe usarse para sustancias fuertemente polares o asociadas.

Cálculo

Con esta ecuación, sólo el cálculo de la presión es directo. En el caso de los cálculos de temperatura y volumen deberá calcularse numéricamente. Para el cálculo de temperatura usamos la técnica de aproximaciones sucesivas. Iniciamos el proceso con un valor aproximado que llamamos  $T'$ . Entonces, calculando el factor de compresibilidad mediante  $T'$  encontramos  $T''$ , luego  $T'''$  y sucesivos valores hasta que dos estimados consecutivos difieran muy poco. El cálculo de volumen se realiza de modo análogo, usando un valor inicial  $V'$  para calcular el factor de compresibilidad, que posteriormente empleamos en el cálculo de  $V''$  y valores subsiguientes.

Fallas

La ecuación BWR Truncada no falla tan a menudo como la BWR completa. No obstante puede fallar, en particular cuando  $T_r$  vale aproximadamente 1 y  $P_r \gg 1$ .

**k3) Ecuación de Balzhiser-Samuels-Eliassen**

Esta ecuación (Balzhiser y otros "Termodinámica para Ingenieros") es una forma de la ecuación BWR truncada y como ésta ha sido diseñada para gas natural. Tiene las mismas limitaciones, ya que sólo es válida para el estado gaseoso en condiciones no muy cercanas a la crítica. La ecuación se puede escribir:

$$Z = 1 + P_r \left( \frac{A}{T_r^2} + \frac{B}{T_r} + \frac{C}{T_r} \right)$$

$$A = 0.356 \quad B = 0.132 \quad C = 0.115$$

Exactitud

La ecuación cumple con el principio de los estados correspondientes ya que el factor de compresibilidad es función de dos variables reducidas. Es necesario hacer un comentario con respecto a esta ecuación. Si se observa con atención, puede notarse que por ser  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $T_r$  y  $P_r$  valores siempre positivos,  $Z$  siempre será menor que 1. Esto significa claramente que la ecuación no describe todas aquellas condiciones en las que  $Z > 1$ . Esto constituye una seria limitación, ya que dichas condiciones incluyen todos los estados posibles para los que  $T_r > 1$ . Además, tenemos la confirmación en el valor de coeficiente de compresibilidad crítico. En el punto crítico es:  $P_r = T_r = V_r = 1$ ; por lo tanto:

$$Z_c = 1 - (0.356 + 0.132 + 0.115) = 0.397$$

Este valor es demasiado grande, dado que la mayoría de los valores experimentales de  $Z_c$  están comprendidos entre 0.21 y 0.30. Debemos concluir que la ecuación de Balzhiser y otros no representa adecuadamente gases en la zona crítica. La zona de validez de esta ecuación es para  $P_r < 0.5$ , y no sirve para el estado líquido. Tampoco debe usarse para sustancias fuertemente polares o asociadas.

Cálculo

Con esta ecuación, sólo el cálculo del volumen es directo. El cálculo de la presión en cambio debe hacerse mediante un procedimiento de aproximaciones sucesivas, asumiendo una predicción inicial de  $P_r$  (por ejemplo, a partir de la EGI) y procediendo a calcular  $Z$ . Sucesivas iteraciones conducen casi siempre a un valor estable de presión. El cálculo de la temperatura se realiza mediante un esquema análogo, es decir, calculando  $Z$  mediante una primera aproximación y recalculando  $T$  en cada paso hasta que el valor calculado en un paso y en el siguiente no difieran en más de una cantidad tolerable. La mejor aproximación inicial para el cálculo de  $T$  no es el valor ideal sino  $T_c$ , o sea  $T_r = 1$ , ya que los estimados de la EGI suelen estar bastante alejados de la realidad y además a veces inestabilizan la solución. Esta no tiene garantizada la convergen-

cia general ni la local, pero a veces arrancando con  $T_r = 1$  se consiguen evitar fallas, aunque por supuesto el resultado en estos casos está afectado de un error considerable.

#### Fallas

La ecuación de Balzhiser y otros es completamente inutilizable para condiciones tales que  $P_r \geq 1$  y  $T_r \geq 1$ . En tales casos falla por completo. La zona de utilidad de la ecuación es la de bajas temperaturas, como es habitual en los cálculos para procesos de licuación de gas natural o compresión con bajas relaciones de compresión por etapa.

#### I) Ecuación de Martin

Esta ecuación tiene carácter empírico y pretende ajustar las gráficas de factor de compresibilidad de Nelson y Obert. La ecuación de Martin se puede escribir:

$$Z = 1 + P_r \left[ \frac{0.188}{T_r} - \frac{0.468 + \frac{0.887}{e^{5Tr}}}{T_r^2} \right]$$

#### Exactitud

Esta forma de describir el factor de compresibilidad es consistente con el principio de los estados correspondientes ya que  $Z$  es una función de  $T_r$  y  $P_r$ . Efectuando un análisis similar al que hicimos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítico tenemos, para  $P = P_c$  y  $T = T_c$ :  $P_r = T_r = 1$ . Por lo tanto:

$$Z_c = 1 + 0.188 - 0.468 + \frac{0.887}{e^5} = 0.726$$

Este valor es enorme. No podemos esperar una adecuada representación de propiedades de gases en la zona crítica, ya que sabemos que la mayoría de los valores experimentales de  $Z_c$  están entre 0.21 y 0.30. En efecto, el error crece brusca mente en el punto crítico, y se mantiene alto en la zona hipercrítica.

La zona de validez de esta ecuación es para  $P_r < 0.1$ , pero se comporta bien en zonas de presión mucho mayores. No sirve para el estado líquido.

#### Calculo

El cálculo de volumen es directo, pero los de presión y de temperatura se deben hacer por un método de aproximaciones sucesivas. El cálculo de presión se inicia con una estimación aproximada, obtenida por ejemplo de la EGI, que llamamos  $P'$ . Calculando  $Z$  en la ecuación de Martin con  $Pr' = P'/P_c$  obtenemos  $P_r''$  que podemos reemplazar en lugar de  $P'$  para obtener  $P'''$  y así sucesivamente, en el clásico esquema de aproximaciones sucesivas. El procedimiento para el cálculo de temperatura se implementa mas o menos en la misma forma, obteniendo una estimación inicial  $T'$ , que se emplea para calcular  $Z$ , que luego permite obtener estimaciones sucesivas  $T'', T''',$  etc. En ambos casos el proceso finaliza cuando dos valores consecutivos difieren muy poco.

#### Fallas

La ecuación de Martin puede fallar cuando la temperatura es muy cercana a la crítica y la presión es elevada. Existen dos posibles causas de error de cálculo: la función exponencial y el hecho de que cuando  $T_r$  vale aproximadamente 1 la función comienza a oscilar mas o menos violentamente. Si  $P_r$  es pequeña actúa como amortiguador, pero cuando  $P_r$  es grande oscila con amplitud creciente y se hace muy inestable.

#### m) Ecuación de Lee-Kesler

La ecuación de Lee-Kesler es válida para todos los gases en condiciones alejadas de la ambiente. Es válida para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito a gases y mezclas de gases. Es eficaz en la predicción de propiedades de líquidos. Es una ecuación generalizada, de compleja estructura. Se basa en dos fluidos de referencia. Uno de ellos es un fluido "normal" o simple en el sentido que le otorga la teoría de Pitzer a este término, es decir un fluido para el cual el factor acéntrico  $\omega = 0$ . El otro es el n-octano. El factor acéntrico del n-octano vale 0.3978.

No hay nada de especial en estos fluidos, simplemente fueron elegidos para basar en ellos la correlación, pero se pueden usar otros dos fluidos cualesquiera. Toda la correlación se basa en esta hipótesis: se supone que el factor de compresibilidad es una función lineal de  $\omega$ , el factor acéntrico. Es decir, se asume que existe una relación del tipo  $Z = Z(\omega)$  de forma lineal:

$$Z = Z(\omega_1) + \left( \frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \right) (Z(\omega_2) - Z(\omega_1))$$

Los coeficientes de compresibilidad se pueden calcular de la siguiente ecuación que se basa en la anterior teniendo en cuenta que  $\omega_1 = 0$  y  $\omega_2 = 0.3978$ .

$$Z = Z(0) + \left( \frac{\omega}{\omega(R)} \right) (Z(R) - Z(0)) \quad (*)$$

Donde:  $\omega(R) = 0.3978$ .

Cada coeficiente  $Z(i)$  se puede obtener de la ecuación:

$$Z(i) = \frac{P_r V_r(i)}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r(i)^2} + \frac{C}{V_r(i)^5} + \frac{D}{V_r(i)^8} + \frac{c4}{T_r V_r(i)^2} \left( \frac{\beta + \frac{\tau}{V_r(i)^2}}{e^{\frac{\tau}{V_r(i)^2}}} \right) \quad (2-35)$$

Donde:

$$B = b1 - \frac{b2}{T_r} - \frac{b3}{T_r^2} - \frac{b4}{T_r^3} \quad C = c1 - \frac{c2}{T_r} + \frac{c3}{T_r^3} \quad D = d1 + \frac{d2}{T_r}$$

Los valores de las constantes se pueden obtener de la tabla que sigue.

Constante	Fl. Simple	Fl. de refer.	Constante	Fluido simple	Fluido de refer.
$b1$	0.1181193	0.2026579	$c3$	0.0	0.016901
$b2$	0.265728	0.331511	$c4$	0.042724	0.041577
$b3$	0.154790	0.027655	$d1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
$b4$	0.030323	0.203488	$d2 \times 10^4$	0.623689	0.074033
$c1$	0.0236744	0.0313385	$\beta$	0.65392	1.226
$c2$	0.0186984	0.0503618	$\tau$	0.060167	0.03754

El modo de operar con estas ecuaciones es el siguiente: se usan como valores de  $P_r$  y  $T_r$  los que resultan de aplicar las constantes críticas de la sustancia deseada, y se resuelve por algún método numérico la ecuación (2-35). Para ello se usan primero los valores de las constantes del fluido simple. Una vez obtenido  $V_r(0)$  se calcula  $Z(0) = P_r V_r(0) / T_r$ . Se vuelve a resolver numéricamente la (2-35) pero ahora usando los valores de las constantes del fluido de referencia, obteniendo  $V_r(R)$ ; se calcula  $Z(R) = P_r V_r(R) / T_r$ . Entonces se puede calcular  $Z$  mediante la ecuación (\*).

#### Cálculo

Este se hace por un método numérico. El libro "The Properties of Gases and Liquids" de Reid y otros observa textualmente que "se debe tener cuidado en el método de solución al usar la forma analítica". He encontrado que el método es muy sensible al valor inicial con el que se comienza a calcular; si este no es suficientemente grande el cálculo fracasa porque no converge. Comenzando el cálculo con un valor inicial de  $V_r = 6$  por lo general se evitan los problemas de divergencia.

- 1) Cálculo de  $V$ . El cálculo de  $V$  es directo. Es decir, solo se emplea el bucle que calcula  $Z$  en función de  $P$  y  $T$  conocidos, como se ha descrito.
- 2) Cálculo de  $P$ . El cálculo de  $P$  es indirecto. Los cálculos de presión se realizan asumiendo un valor inicial de presión y aplicando la metodología anteriormente esbozada en forma recursiva para obtener el coeficiente de compresibilidad  $Z$  de donde se recalcula la presión y se vuelve a iterar hasta que el error relativo es menor que 0.01, tolerancia razonable en la mayoría de los casos. En definitiva esto es una aplicación del método de aproximaciones sucesivas que constituye un bucle externo en el cual se conoce la temperatura y el volumen y se asume una presión, que llama a otro bucle (rutina) interno que calcula el factor de compresibilidad para recalcular la presión.
- 3) Cálculo de  $T$ . El cálculo de  $T$  es indirecto. Se emplea un esquema análogo al usado para cálculos de  $P$ , pero con una tolerancia menor: 0.005. En este caso el método de aproximaciones sucesivas que se implementa en el bucle externo puede ser inestable, por lo que se requiere amortiguarlo. Esto se hace mediante la media aritmética.

Este método, si bien es engorroso, permite calcular en zonas donde las ecuaciones cúbicas (V. der Waals, Peng-Robinson, etc.) no son confiables. Es la ecuación de mas amplio rango aplicable de todas las que estudiamos.

La ecuación de Lee-Kesler no es válida para sustancias polares o asociadas.

#### n) Ecuación Virial

La primera ecuación virial se debe a H. Kamerlingh Onnes (1901). Las ecuaciones viriales son desarrollos en serie de potencias. Se puede describir  $Z$  como un desarrollo en serie de potencias de  $\nu'$  o lo que es lo mismo, de  $\rho'$ .

$$Z = 1 + \frac{B}{v'} + \frac{C}{v'^2} + \frac{D}{v'^3} + \frac{E}{v'^4} + \frac{F}{v'^5} + \dots \quad (2-36)$$

También como un desarrollo en serie de potencias de  $P$ .

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + E'P^4 + F'P^5 + \dots \quad (2-36')$$

Por lo general la forma (2-36) se considera superior a la (2-36') debido a que la ecuación truncada de tres términos representa mejor los datos experimentales, particularmente para condiciones muy alejadas de las normales. La ecuación virial es el único caso de ecuación de estado de base teórica racional, puesto que los coeficientes  $B, D$ , se pueden deducir de la mecánica estadística. Se puede demostrar que los coeficientes de las ecuaciones (2-36) y (2-36') se relacionan de la siguiente manera.

$$B' = \frac{B}{R'T} \quad C' = \frac{C - B^2}{(R'T)^2} \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(R'T)^3}$$

Esta ecuación se puede usar con dos, tres o más términos pero normalmente se suele usar una versión truncada de solo dos términos, como lo recomienda el "Manual del Ingeniero Químico". La ecuación virial truncada se escribe:

$$P = \frac{nR'T}{V} + \frac{BnR'T}{V^2} \quad (2-37)$$

El coeficiente  $B$  se puede calcular (de Smith y Van Ness, "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", ver también "Manual del Ingeniero Químico") mediante las siguientes ecuaciones:

$$B = \frac{R'T_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) \quad B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Esto en definitiva equivale a expresar el factor de compresibilidad como:

$$Z = 1 + \frac{B}{v'} = 1 + \frac{B}{R'T} \quad (2-37')$$

#### Exactitud

Esta forma de describir el factor de compresibilidad es muy limitada, ya que hace depender  $Z$  únicamente de  $T_r$ . Como el principio de los estados correspondientes (véase ecuación de Van der Waals) establece que el factor de compresibilidad es función de la presión reducida y la temperatura reducida, no cabe esperar gran exactitud a presiones alejadas de la ambiente. En efecto, la zona de validez de esta ecuación viene dada (Smith y Van Ness, "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", pág. 96) por la siguiente inecuación:

$$T_r \geq 0.5 + \frac{45}{99} P_r \quad (2-37'')$$

Es decir que sólo es válida cuando se cumple esta inecuación, y no se debe usar nunca para el estado líquido. El uso a presiones muy alejadas de la ambiente generalmente conduce a grandes errores. Se debe tener presente que esta ecuación no es aplicable cuando las sustancias involucradas son polares o presentan capacidad asociativa formando dímeros, trímeros, etc.

#### Cálculo

El cálculo de la presión y volumen son directos, pero el de temperatura requiere un procedimiento de cálculo numérico. Para calcular el volumen usamos el factor de compresibilidad. Puesto que:

$$Z = 1 + \frac{B}{R'T} = \frac{Pv'}{R'T} \Rightarrow v' = \frac{R'T}{P} + B$$

Esta última relación es bastante esclarecedora sobre el papel que cumplen los coeficientes de la ecuación virial. El primer término de la derecha es el volumen ideal, y el coeficiente  $B$  aparece como un término correctivo que se suma al volumen ideal para obtener el volumen real. El esquema usado para el cálculo de temperatura es el método de Newton-Raphson. Iniciamos el proceso de cálculo con la temperatura obtenida por la EGI. Despejando de la ecuación tenemos esta expresión para la función objeto:

$$T_{rl} - \frac{PV}{nR'T_c \left\{ 1 + \left[ 0.083 - \frac{0.422}{T_{rl}^{1.6}} \right] + \omega \left( 0.139 - \frac{0.172}{T_{rl}^{4.2}} \right) \frac{R'T_c}{P_c V} \right\}} = 0$$

Este cálculo no siempre converge.

Fallas

La ecuación virial truncada en el segundo término tal como queda expresada aquí no se debe usar en la zona hipercrítica. En esa zona los valores calculados resultan negativos.

**o) Ecuación de Robert Planck**

Esta ecuación es una forma de la ecuación virial. La expresión mas general es la siguiente:

$$P_r = \binom{n}{1} \beta T_r - \binom{n}{2} \beta^2 + \binom{n}{3} \beta^3 + \dots + (-1)^{n-1} \binom{n}{n} \beta^n$$

$$\binom{n}{j} = \frac{n!}{j!(n-j)!} \quad \beta = \frac{v'_c - b}{v' - b} \quad b = v'_c - \frac{R'T_c}{nP_c}$$

El significado de los símbolos es el siguiente. Parámetro  $n$ : cantidad de términos de la ecuación. Parámetro  $\beta$ : volumen adimensional, análogo al volumen reducido. Parámetro  $b$ : parámetro análogo al parámetro  $b$  de las ecuaciones cúbicas. No está claro qué valor de parámetro  $n$  conviene usar. En general el error es menor cuanto mayor cantidad de términos se usa en la ecuación, es decir, cuanto mayor sea  $n$ . Conviene partir de un valor inicial de  $n = 7$ , que se modifica cuando las circunstancias lo exigen.

Exactitud

Esta ecuación no es válida para el estado líquido ni para sustancias polares o asociadas. Los errores que presenta para presiones iguales o superiores a la crítica son a menudo inaceptables.

Cálculo

- 1) Cálculo de  $P$ . El cálculo de  $P$  es directo. Es difícil estimar el valor adecuado de  $n$ . El mejor valor parece ser 9. Para calcular  $P$  se aplica la ecuación de Planck con el valor de  $n$  que resulte mas apropiado, sin iterar. Como puede haber fallas, es preciso modificar  $n$  en tales casos hasta que la causa desaparezca. Por ejemplo se disminuye  $n$  hasta que desaparece la falla. Estas pueden ser de diversa índole, dando resultados disparatados (por ejemplo negativos o muy grandes).
- 2) Cálculo de  $T$ . El cálculo de  $T$  es directo. El mejor valor parece ser 9 y se disminuye si ocurren fallas. Despejando de la ecuación de Planck:

$$T_r = \frac{P_r + \binom{n}{2} \beta^2 - \binom{n}{3} \beta^3 + \dots + (-1)^n \binom{n}{n} \beta^n}{\beta n}$$

- 3) Cálculo de  $V$ . El cálculo de  $V$  requiere usar un método de aproximaciones sucesivas. Empleando 9 como valor por defecto de  $n$  se asume un valor inicial de  $V$  (que llamaremos  $V'$ ) por ejemplo de la EGI. Este valor se usa en el cálculo del parámetro  $\beta$ , lo que permite calcular un nuevo valor  $V''$  de la siguiente ecuación:

$$\beta' = \frac{P_r + \binom{n}{2} \beta^2 - \binom{n}{3} \beta^3 + \dots + (-1)^n \binom{n}{n} \beta^n}{T_r n} \Rightarrow V'' = \frac{v'_c - b}{\beta'} + b$$

Luego, como de costumbre, se reemplaza  $v'$  por  $v''$  para calcular  $v'''$  y así sucesivamente. Como en los casos anteriores, es posible que haya que modificar el valor del parámetro  $n$  sobre la marcha, cuando ocurren fallas.

Fallas

La ecuación de Planck falla a veces a pesar de todos los esfuerzos. Si se implementan resguardos adecuados que elijan un valor de parámetro  $n$  capaz de evitar la falla se pueden evitar la mayor parte, pero hay casos en los que estos resguardos no resultan eficaces y el cálculo fracasa.

**p) Ecuación de Hederer-Peter-Wenzel**

La ecuación de Hederer-Peter-Wenzel (1976) fue presentada al año siguiente que la de Peng-Robinson. Esta ecuación requiere tres datos para cada componente puro:  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\alpha$ .  $\alpha$  es una medida de la pendiente de la curva de presión de vapor. En el caso de que  $\alpha = -0.5$ , se obtiene la ecuación de R-K.

$$P = \frac{nR'T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de:

$$a(T) = 0.42747 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} T_r^\alpha \quad b = 0.08664 \frac{R' T_c}{P_c}$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

#### **q) Ecuación de Dohrn-Prausnitz, no polar**

La ecuación de Dohrn y Prausnitz (1990) se basa en el término repulsivo de esferas rígidas propuesto por Carnahan y Starling (1969) para componentes puros y en el término de referencia de Boublik (1970) y de Mansoori y otros (1971) para las mezclas en lugar del término repulsivo de Van der Waals. Esto hace que la ecuación no sea cúbica, a diferencia de las ecuaciones V-d-W, R-K, S-R-K y P-R. El término atractivo de la ecuación de tipo V-d-W de Carnahan y Starling (1972) se modificó de tal modo que las isotermas críticas de muchos compuestos se pueden reproducir mejor. Esta ecuación requiere tres datos para cada componente puro:  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ .

La forma de la ecuación de Dohrn y Prausnitz es la siguiente.

$$Z = Z_{ref} + Z_{pen}$$

Cada uno de los sumandos se calcula de la siguiente forma.

$$Z_{ref} = \frac{1 + \left( \frac{3DE}{F} - 2 \right) \eta + \left( \frac{3E^3}{F^2} - \frac{3DE}{F} + 1 \right) \eta^2 - \frac{E^3}{F^2} \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

Donde:

$$D = \sum_{i=1}^N \xi_i \sigma_i \quad E = \sum_{i=1}^N \xi_i \sigma_i^2 \quad F = \sum_{i=1}^N \xi_i \sigma_i^3$$

$$\sigma_i = \left( \frac{3}{2\pi N_A} \frac{b_i}{\rho} \right)^{1/3} \quad \eta = \frac{\pi}{6} N_A F \rho = \frac{\rho}{4} \sum_{i=1}^N \xi_i \sigma_i b_i$$

$$Z_{pen} = - \frac{a\rho}{R'T} \left( 1 - 1.41 \frac{b\rho}{4} + 5.07 \left( \frac{b\rho}{4} \right)^2 \right)$$

Las constantes para los componentes puros son:

$$a = a_c \left( a^{(1)} \tanh(a^{(2)}(T_r - 1)^{0.7}) + 1 \right)$$

$$\text{donde } a^{(1)} = 0.367845 + 0.055966\omega \quad a^{(2)} = (-1)^m (0.604709 + 0.008477\omega)$$

$$a_c = 0.550408 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = b_c \left( b^{(1)} \tanh(b^{(2)}(\ln(T_r))) + 1 \right)$$

$$\text{donde } b^{(1)} = 0.356983 - 0.190003\omega \quad b^{(2)} = (-1)^m (1.37 + 1.898981\omega)$$

$$b_c = 0.187276 \frac{R' T_c}{P_c}$$

$m = 1$  para  $T_r \geq 1$  y  $m = 0$  para  $T_r < 1$ .

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

#### **r) Ecuación de Elliott-Suresh-Donohue**

La ecuación de Elliott, Suresh y Donohue (1990) es una ecuación de estado cúbica válida para fluidos no polares. La no esfericidad de las moléculas se evalúa en base a la teoría de Prigogine (1957).

La forma de la ecuación de Elliott, Suresh y Donohue es la siguiente.

$$Z = \frac{PV}{nR'T} = 1 + \frac{4c\eta}{1-19\eta} - \frac{Z_m(q\eta Y)}{1+k_1(\eta Y)}$$

Las constantes para los componentes puros son:

$$a = \frac{\varepsilon}{k} = T_c \frac{1+0.945(c-1)+0.134(c-1)^2}{1.023+2.225(c-1)+0.487(c-1)^2} \quad b = v^* = \frac{R'T_c}{P_c} \frac{0.0312+0.087(c-1)^2}{1+2.455(c-1)+0.732(c-1)^2}$$

$$c = 1 + 3.535\omega + 0.533\omega^2 \quad k_1 = 1.7745 \quad k_2 = 1.0617$$

$$k_3 = 1.90476 \quad Z_m = 9.49 \quad q = 1 + k_3(c-1)$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$\begin{aligned} \eta &= \sum_v \xi_i v_i^* & \langle 4c\eta \rangle &= \frac{4 \sum_v \xi_i \xi_j (cv)_{ij}}{v} & \langle q\eta Y \rangle &= \sum_v \sum_i \xi_i \xi_j (qv^*)_{ij} Y_{ij} \\ (c\eta)_{ij} &= \frac{c_i v_j^* + c_j v_i^*}{2} & (qv^*)_{ij} &= \frac{q_i v_j^* + c_j v_i^*}{2} & \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) & Y_{ij} &= e^{\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}} & \langle \eta Y \rangle &= \frac{\langle q\eta Y \rangle}{\sum_i \xi_i q_i} \end{aligned}$$

### s) Ecuación de Pfennig

La ecuación de Pfennig (1988) es una modificación de la ecuación de Beret y Prausnitz (1975) basada en la teoría de cadenas perturbadas rígidas (Perturbed Hard-Chain Theory o PHCT). Esta ecuación se basa en el término de repulsión de esferas rígidas de Carnahan y Starling (1969), Boublik (1970) y Mansoori y otros (1971). Pfennig desarrolla un polinomio en la variable  $\lambda$ . La ecuación de Pfennig tiene tres parámetros para sustancias puras: el volumen central  $v_0$ , el potencial de profundidad caracterizado por  $T'$  y el parámetro  $c$  de Prigogine, usado para caracterizar las desviaciones de la geometría esférica. La ecuación tiene una forma no muy familiar como sigue.

$$\frac{a^\gamma}{R'T} = c \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \frac{\lambda^i}{T^j}$$

El significado de los términos es el siguiente.

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \eta = \frac{\tau v_0}{v} \quad \lambda = \frac{\eta}{1-\eta} \quad \tau = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74048..$$

El término  $\eta$  tiene el mismo significado que en la ecuación de Dohrn-Prausnitz (ver k).

El parámetro  $\tau$  se conoce como mínima fracción de empaque. Es una medida del grado de uniformidad en la distribución de las esferas que representan las moléculas del fluido.

### t) Ecuación BACK

La ecuación BACK fue propuesta por Chen y Kreglewski (1977) usando el término de referencia para cuerpos rígidos de Boublik (1975) y el término de dispersión de Alder y otros (1972) con un recálculo de esas constantes. Los parámetros necesarios para cada sustancia pura son: el volumen central  $v_0$ , el potencial de profundidad  $u_0/k$ , el parámetro  $\alpha$  que caracteriza la no esfericidad de la molécula y el parámetro  $\eta/k$  que caracteriza la influencia de la temperatura en el potencial de profundidad.

La ecuación expresa el coeficiente de compresibilidad de la siguiente manera.

$$Z = Z^k + Z^a$$

El significado de los términos es el siguiente.

$$Z^k = \frac{1}{1-y_s} + \frac{3\alpha_s y_s}{(1-y_s)^2} + \frac{\alpha_s^2 y_s^2 (3-y_s)}{(1-y_s)^3} \quad y_s = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \frac{V_s^0}{V_s} \quad Z^a = \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^9 m D_{nm} \left( \frac{u_s}{kT} \right)^n \left( \frac{V_s^0}{V_s} \right)^m$$

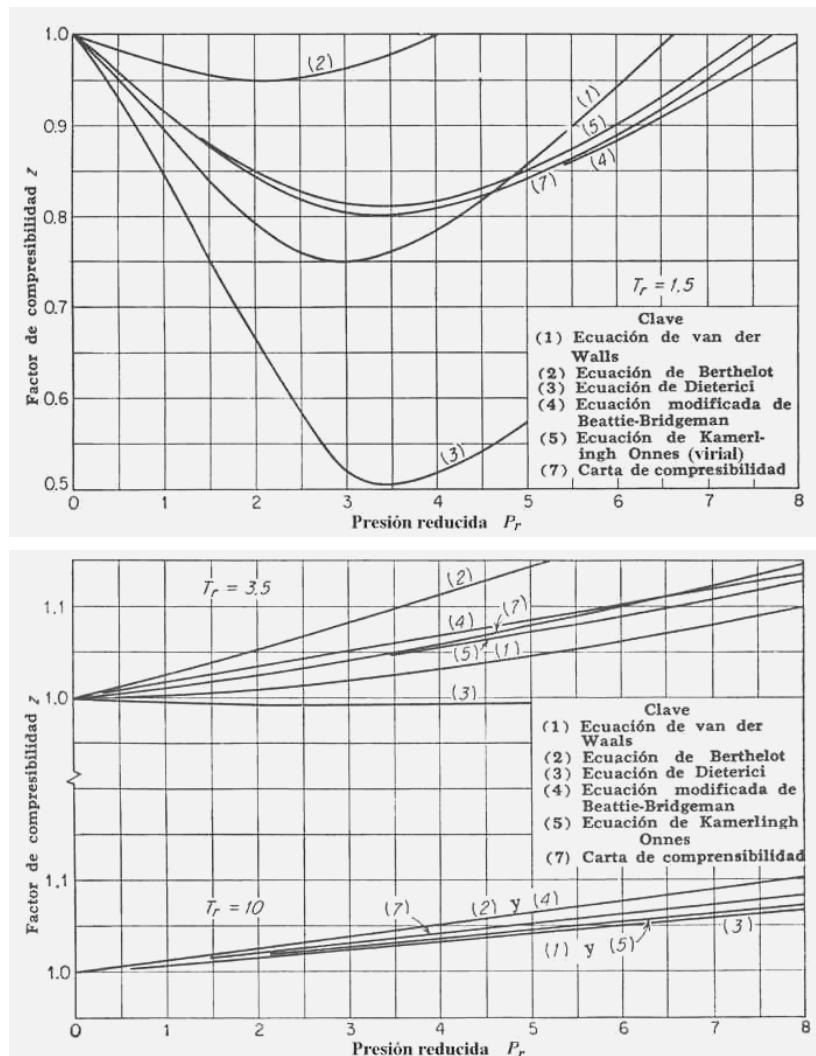
Las constantes  $D_{mn}$  tienen los siguientes valores.

$$D_{11} = -8.8043, D_{21} = 2.9396, D_{31} = -2.8225, D_{12} = 4.164627, D_{22} = -6.0865383, D_{32} = 4.7600148$$

$$D_{13} = -48.203555, D_{23} = 40.137956, D_{33} = 11.257177, D_{14} = 140.4362, D_{24} = -76.230797, D_{34} = -66.382743, D_{16} = 113.515, D_{26} = 860.25349, D_{27} = -1535.3224, D_{41} = 0.34, D_{28} = 1221.4261, D_{42} = -3.1875014, D_{29} = -409.10539, D_{43} = 12.231796, D_{44} = -12.110681.$$

### u) ¿Cuál es la mejor ecuación de estado?

Esta es una pregunta muy difícil de responder de manera satisfactoria. Para ser totalmente sincero, no puedo dar una respuesta. Mas aún, sospecho que esa respuesta no existe a la pregunta en los términos en que está formulada, porque el término "mejor" es relativo al tipo de especie química que tenemos en un caso particular, y dado que las especies químicas varían considerablemente en su comportamiento, probablemente no exista un modelo que se pueda aplicar a todos los casos. Es posible comparar el comportamiento de muchas ecuaciones de estado para algunos gases específicos, pero cuando se las compara en campos mas amplios se obtienen resultados contradictorios. En ciertos casos específicos (por ejemplo cuando se comparan los resultados obtenidos con varias ecuaciones contra datos experimentales fidedignos) se obtienen resultados sorprendentes, en los que ecuaciones muy simples de las que podemos esperar una baja precisión proporcionan una exactitud comparable y a veces superior a la de ecuaciones más complejas y supuestamente más exactas. En el libro "*Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor*" de Obert y Young se compara gráficamente seis ecuaciones de estado y los resultados que proporcionan las gráficas de factor de compresibilidad de Nelson y Obert. A continuación vemos este estudio. La primera gráfica corresponde a  $T_r = 1.5$  mientras que en la segunda vemos dos juegos de curvas, el de arriba corresponde a  $T_r = 3.5$  y el de abajo corresponde a  $T_r = 10$ .



El estudio se hizo sobre 17 gases comunes, obteniendo un error más alto para temperaturas reducidas menores. Esto es de esperar puesto que a altas temperaturas reducidas el comportamiento tiende a ser más parecido al ideal. Como en otros casos la cuestión crucial cuando se trata de evaluar el comportamiento de un modelo es con respecto a qué se lo compara. Estas gráficas no comparan resultados calculados con resultados experimentales, de modo que lo único que podemos hacer es comparar las curvas de cada modelo con la de un modelo "patrón". Si elegimos la curva 7 como patrón se observa que la ecuación que tiene mejor comportamiento es la virial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la forma usada para calcular los datos en esta gráfica no es la forma truncada de la ecuación (2-37) sino la forma completa de la ecuación (2-36) basada en coeficientes experimentales.

### 2.2.3 Propiedades del estado líquido

Aquí nos ocuparemos de las propiedades fundamentales del estado líquido. Existen dos condiciones distinguibles del estado líquido.

Cuando el líquido se encuentra en presencia de su vapor (lo que significa que en un diagrama  $P$ - $V$  el punto que representa su estado se encuentra sobre la curva de puntos de burbuja en la curva de Andrews) se dice que es líquido *saturado*. Cuando el líquido está a mayor presión de la que le corresponde para la temperatura de ebullición o cuando está a menor temperatura de la que haría que hirviera a esa presión se dice que está sobre enfriado o *comprimido*. Por ejemplo, es sabido que el agua hierve a 100 °C (373 °K) a la presión de 1 atm. Si tenemos agua a 373 °K y 1 atm decimos que está como líquido saturado, en cambio si tenemos agua a 25 °C (298 °K) y 1 atm decimos que es agua comprimida o sobre enfriada.

Muy a menudo se calculan propiedades para el estado saturado, porque es necesario para el cálculo de propiedades de equilibrio líquido-vapor. De ellas la más importante es la densidad. Existen muchas tabulaciones y gráficas de las propiedades de líquidos en el “Manual del Ingeniero Químico” y otras fuentes.

#### 2.2.3.1 Método generalizado de Lydersen y otros

El método generalizado de Lydersen, Greenkorn y Houghen (véase “Principios de los Procesos Químicos”, Tomo II, pág. 77) válido para líquido saturado es muy exacto pero requiere un dato experimental de densidad en las cercanías del valor deseado, debido a la incertidumbre que existe en los valores experimentales de densidad crítica. Sea conocido un valor experimental de densidad  $\rho_1$  a  $P_1$  y  $T_1$ .

La densidad reducida es:

$$\rho_{r1} = \frac{\rho_1}{\rho_c} \Rightarrow \rho_c^c = \frac{\rho_1}{\rho_{r1}} \quad \text{donde } \rho_c^c \text{ es un valor “corregido”}$$

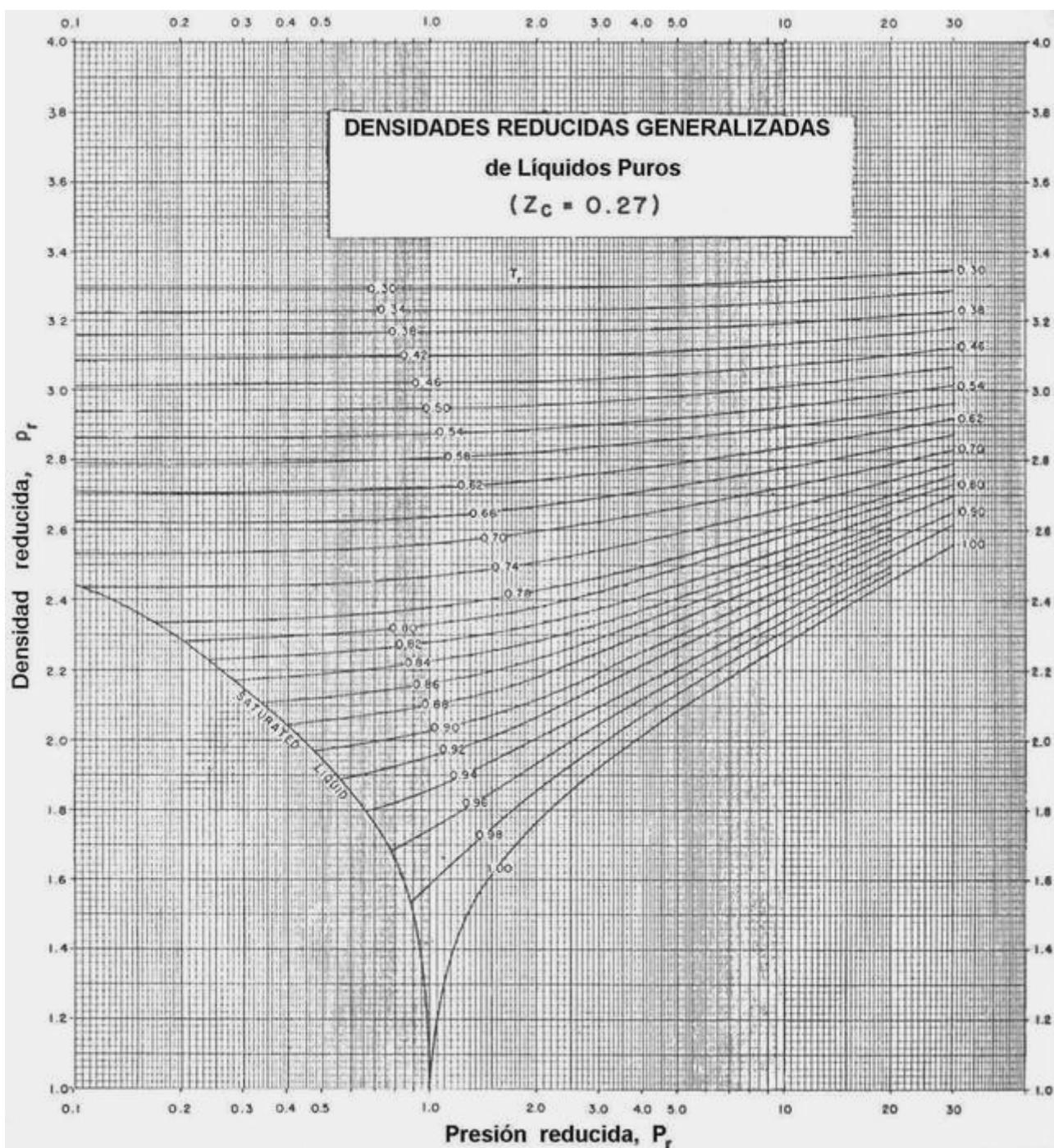
Puesto que a  $P_2$  y  $T_2$  tenemos:

$$\rho_c^c = \frac{\rho_2}{\rho_{r2}} = \frac{\rho_1}{\rho_{r1}} \Rightarrow \rho_2 = \rho_c^c \times \rho_{r2} = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}}$$

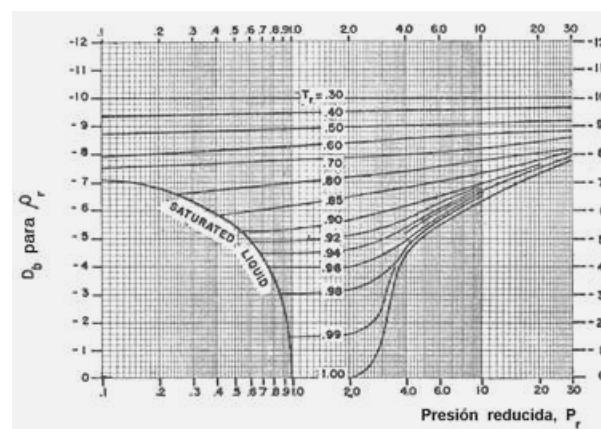
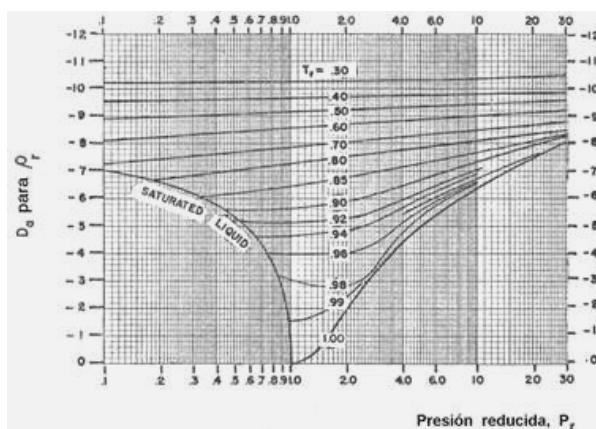
$$\boxed{\rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}}}$$

(2-38)

La densidad reducida para  $Z_c = 0.27$  se puede obtener de la siguiente gráfica.



Como sucede con otras estimaciones mediante el método del  $Z_c$ , el valor obtenido en esta gráfica se debe corregir cuando  $Z_c$  es distinto de 0.27 mediante las gráficas siguientes.



Consultar en el libro mencionado una tabla de valores de  $\rho_r$  en función de  $P_r$  y  $T_r$ .

La correlación de Wicks (*Petrol. Refiner* 40(3):196 (1961)) se basa en esa tabla. Es la siguiente.

$$\rho_r = 1.2 + (5.563 - 11.03 \times Z_c)(1 - T_r)^{(0.8 \times Z_c + 0.31)} \quad (2-39)$$

Validez:  $0.25 < Z_c < 0.29$  y  $T_r < 0.99$

### Ejemplo 2.10 Cálculo de la densidad de un líquido.

La densidad del propionato de etilo a 20 °C y a 1 atm es 0.891 gr/cm<sup>3</sup>. Estimar la densidad del líquido a:

a) 146 °C y 30 atm, b) 257 °C y saturado.

Datos

$$PM = 102 \quad T_c = 546 \text{ °K} \quad P_c = 33 \text{ atm} \quad Z_c = 0.254$$

Solución

$$\text{a) A } 20 \text{ °C y 1 atm es: } T_{rl} = \frac{293}{546} = 0.537 \quad P_{rl} = \frac{1}{33} = 0.0303$$

De la gráfica correspondiente obtenemos:  $\rho_{rl} = 3.007$

$$T_{r2} = \frac{419}{546} = 0.762 \quad P_{r2} = \frac{30}{33} = 0.909 \Rightarrow (\text{de gráfica}) \rho_{r2} = 2.518$$

$$\text{De la ecuación (2-38) tenemos: } \rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{rl}} = 0.891 \frac{2.518}{3.007} = 0.746 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{b) A } 257 \text{ °C y saturado: } T_{rl} = \frac{530}{546} = 0.971 \Rightarrow (\text{de gráfica}) \rho_{rl} = 1.663$$

$$\text{De la ecuación (2-38) tenemos: } \rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{rl}} = 0.891 \frac{1.663}{3.007} = 0.492 \text{ gr/cm}^3$$

El valor experimental para esta condición es  $\rho = 0.49$  gr/cm<sup>3</sup> que coincide con el calculado.

Si hubiésemos usado la correlación de Wicks tendríamos:

$$\begin{aligned} \rho_{rl} &= 1.2 + (5.563 - 11.03 \times Z_c)(1 - T_{rl})^{(0.8 \times Z_c + 0.31)} = \\ &= 1.2 + (5.563 - 11.03 \times 0.254)(1 - 0.762)^{(0.8 \times 0.254 + 0.31)} = 3.061 \end{aligned}$$

$$\rho_{r2} = 1.2 + (5.563 - 11.03 \times Z_c)(1 - T_{r2})^{(0.8 \times Z_c + 0.31)} = 1.649$$

$$\text{De donde: } \rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{rl}} = 0.891 \frac{1.649}{3.061} = 0.48 \text{ gr/cm}^3 \quad \text{Error} = 2\%.$$

### 2.2.3.2 Método del factor de expansión

El factor de expansión introducido hace mucho por K.M. Watson (*Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 35, pág. 398, 1943) es análogo en los líquidos a la fugacidad en los gases. Se puede demostrar que:

$$\frac{\rho}{w} = \text{constante} \quad \text{donde} \quad w = f(P_r, T_r)$$

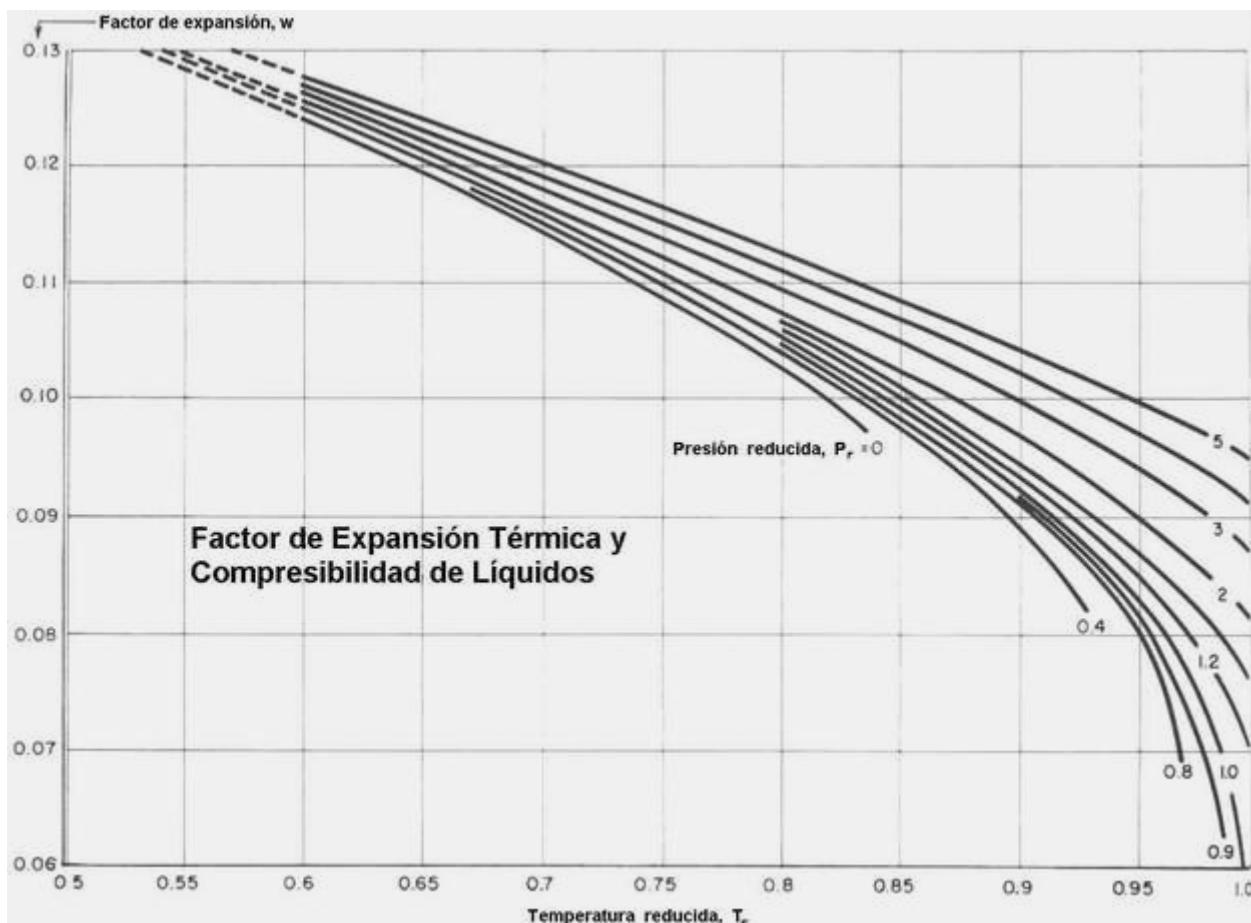
El factor de expansión  $w$  se puede obtener de la siguiente tabla.

$P_r$	0	0.4	0.8	1	1.5	2	3	5
$T_r$								
0.5	0.1328			0.1332		0.1338		0.1350
0.6	0.1242			0.1250		0.1258		0.1275
0.7	0.1144	0.1150		0.1158		0.1170	0.1182	0.1202
0.8	0.1028	0.1042	0.105	0.1056	0.1070	0.1077	0.1098	0.1125
0.9		0.090	0.0915	0.0926	0.0949	0.0968	0.1002	0.1043
0.95				0.081	0.0831	0.0872	0.0902	0.0943
1.00					0.040	0.0764	0.0818	0.0875

Si  $T_r \leq 0.65$  y  $P \leq 10$  atm se puede calcular el factor de expansión de:

$$w = 0.1745 - 0.0838 \times T_r \quad (2-40)$$

También se puede obtener de la siguiente gráfica.



Conocida una densidad  $\rho_1$  a presión y temperatura dadas  $P_1$  y  $T_1$  (de ser posible un valor experimental) se puede determinar la densidad en otra condición a presión y temperatura  $P_2$  y  $T_2$  puesto que:

$$\frac{\rho_1}{w_1} = \frac{\rho_2}{w_2} \Rightarrow \rho_2 = w_2 \frac{\rho_1}{w_1}$$

### Ejemplo 2.11 Cálculo de la densidad de un líquido.

Resolver la parte a) del ejemplo anterior mediante el factor de expansión.

#### Solución

Usando la ecuación (2-40):

$$w_1 = 0.1745 - 0.0838 \times T_r = 0.1745 - 0.0838 \times 0.537 = 0.1295$$

Interpolando en la tabla anterior puesto que la ecuación (2-40) no se puede usar porque la presión es mayor de 10 ata, obtenemos  $w_2 = 0.1089$ . Luego:

$$\rho_2 = w_2 \frac{\rho_1}{w_1} = 0.1089 \frac{0.891}{0.1295} = 0.749 \text{ gr/cm}^3$$

Este valor concuerda con el obtenido anteriormente dentro de un 0.4%.

#### 2.2.3.2 Ecuación de Spencer y Danner

Esta correlación (Spencer C.F y Danner R.P., *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 17 pág. 236, 1972) modifica otra previa debida a Rackett (*J. Chem. Eng. Data*, vol. 15 pág. 514, 1970) dando el volumen para líquido saturado.

$$V_s = \frac{1}{\rho_s} = \frac{R'T_c}{P_c} Z_{Ra} [1 + (1 - T_r)]^{2/7} \quad (2-41)$$

$Z_{Ra}$  es el coeficiente de compresibilidad cuyos valores da Rackett en el artículo citado, que son parecidos a los del  $Z_c$ . Si no se cuenta con valores confiables de  $Z_{Ra}$  se puede usar  $Z_c$  en su lugar, pero la exactitud es menor, pues los valores de  $Z_{Ra}$  oscilan entre un 5% en exceso a 1% en defecto con respecto a los valores de  $Z_c$ .

**Ejemplo 2.12 Cálculo de la densidad de un líquido.**

Resolver la parte b) del ejemplo 7 mediante la ecuación de Spencer y Danner.

**Solución**

Suponiendo que no disponemos de  $Z_{Ra}$  usaremos  $Z_c = 0.254$ . De la ecuación (2-41):

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{R'T_c}{P_c} Z_{Ra}^{\frac{2}{1+(1-T_r)}} = \frac{0.08205 \times 546}{33 \times 12} 0.254^{\frac{2}{1+(1-0.971)}} = 0.0020538$$

$$\therefore \rho_s = 486.9 \text{ gr/l} = 0.487 \text{ gr/cm}^3. \text{ Error: } -0.6\%.$$

**2.2.3.3 Correlación de Hankinson y Thomson (COSTALD)**

P.W. Hankinson y G.H. Thomson (*Hydrocarbon Processing*, Sept. 1979 pág. 277-283) describen la COSTALD, acrónimo de Corresponding States Liquid Density, que no está limitada al líquido saturado. Representa un trabajo basado en mas de 4500 datos recopilados de la literatura y sometidos a un proceso de análisis para detectar los posibles errores experimentales, recalculando en algunos casos los valores publicados de factor acéntrico y de  $Z_{Ra}$ , que se publican en el artículo en un listado correspondiente a 190 compuestos comunes. La ecuación COSTALD es la siguiente:

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^o (1 - \omega_{SRK} V_R^\delta) \quad (2-42)$$

$V^*$  es un “volumen característico” cuyo valor es parecido al volumen crítico, generalmente mayor, que también se incluye en el listado del artículo de la revista. El factor acéntrico  $\omega_{SRK}$  es el de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, también listado en el artículo. Las otras variables se definen por las siguientes ecuaciones:

$$V_R^o = 1 + a(1 - T_r)^{\frac{1}{3}} + b(1 - T_r)^{\frac{2}{3}} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{\frac{4}{3}} \quad \text{Validez: } 0.25 < T_r < 0.95 \quad (2-43)$$

$$V_R^\delta = \frac{e + f \times T_r + g \times T_r^2 + h \times T_r^3}{T_r - 1.00001} \quad \text{Validez: } 0.25 < T_r < 1.00 \quad (2-44)$$

$a = -1.52816$	$b = 1.43907$	$c = -0.81466$	$d = 0.190454$
$e = -0.296123$	$f = 0.386914$	$g = -0.0427258$	$h = -0.480645$

También se describe una versión generalizada de la ecuación anterior en forma reducida que permite obtener el volumen característico  $V^*$  en función de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega_{SRK}$  y tres constantes:

$$V^* = \frac{R'T_c}{P_c} (a' + b' \omega_{SRK} + c' \omega_{SRK}^2) \quad (2-45)$$

$$a' = 0.2851686 \quad b' = -0.0637911 \quad c' = 0.01379173$$

Para líquidos sobre enfriados o comprimidos tenemos la siguiente ecuación, que es una forma modificada de la ecuación de Tait (1888).

$$V = V_s \left( 1 - C \ln \frac{B + P}{B + P_s} \right) \quad (2-46)$$

$V_s$  es el volumen de líquido saturado (ecuación (2-42)) y  $B$  se obtiene de:

$$B = P_c \left( a(1 - T_r)^{\frac{1}{3}} + b(1 - T_r)^{\frac{2}{3}} + d(1 - T_r) + e_1(1 - T_r)^{\frac{4}{3}} - 1 \right) \quad (2-47)$$

Donde:  $e_1 = e^{(f + g \omega_{SRK}^2)}$   $C = j + k \omega_{SRK}$

$a = -9.70217$	$b = 62.45326$	$d = -135.1102$	$f = 4.97594$
$g = 0.250047$	$h = 1.14188$	$j = 0.0861488$	$k = 0.0344448$

La presión de saturación  $P_s$  se puede obtener de la siguiente ecuación reducida.

$$\log_{10} P_{s_r} = P_{s_r}^0 + \omega P_{s_r}^1 \quad (2-48)$$

$$P_{s_r}^0 = 5.8031817 \log_{10} T_r + 0.07608141 \left[ 35 - \frac{36}{T_r} - 96.736 \log_{10} T_r + T_r^6 \right] \quad (2-49)$$

$$P_{s_r}^1 = 4.86601 \log_{10} T_r + 0.0372754 \left[ 35 - \frac{36}{T_r} - 96.736 \log_{10} T_r + T_r^6 \right] \quad (2-50)$$

## 2.3 Propiedades de las mezclas

En este apartado estudiaremos las propiedades de las mezclas, que aparecen con gran frecuencia en la práctica. Por ejemplo, el aire es una mezcla de gases compuesta por N<sub>2</sub> (78.03% en volumen), O<sub>2</sub> (20.99% en volumen), Ar (0.94% en volumen) y el resto es CO<sub>2</sub>, otros gases raros, vapor de agua, humo y contaminación ambiental (0.04% en volumen). Las mezclas son más habituales que las sustancias puras.

### 2.3.1 Mezclas gaseosas ideales

El estado ideal no es más que una aproximación cómoda que se cumple muy bien en condiciones normales. Algunas mezclas de interés práctico cumplen con este modelo, como la mezcla aire-agua (aire húmedo), lo que facilita los cálculos de acondicionamiento de aire.

Una mezcla ideal es la que cumple la ley de los gases ideales, y está constituida por gases ideales.

Supongamos tener una mezcla de  $C$  componentes. Definimos el número de moles de la mezcla,  $N$  por la siguiente expresión.

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_C = \sum_{i=1}^C n_i \quad (2-51)$$

Entonces, para una mezcla ideal se verifica que:

$$PV = NR'T \quad (2-52)$$

Asumimos en este análisis que la mezcla se halla en equilibrio interno, esto es que está compuesta por gases que no reaccionan entre sí.

Se define la presión parcial del componente  $i$  como:

$$P_i = n_i \frac{R'T}{V} \quad (2-53)$$

Esta magnitud equivale a la presión que tendría el componente  $i$  si fuese el único ocupante del recinto de volumen  $V$  a la temperatura  $T$ , ambos de la mezcla.

Imaginemos por ejemplo tener una serie de gases contenidos en una caja y que de alguna forma conseguimos eliminar todos menos uno, a temperatura constante. Si medimos la presión que hay en la caja, esa es la presión parcial que tenía antes ese componente en la mezcla. Una manera algo distinta de expresar la relación anterior es mediante la masa del componente  $i$  y su constante particular:

$$P_i = \frac{n_i}{V} R_i T \quad (2-53')$$

#### 2.3.1.1 Ley de Dalton

La ley de Dalton de las presiones parciales establece que la presión que reina en un recinto que contiene una mezcla es igual a la suma de las presiones parciales. En efecto, en virtud de las definiciones anteriores tenemos:

$$\sum_{i=1}^C P_i = \sum_{i=1}^C n_i \frac{R'T}{V} = \frac{R'T}{V} \sum_{i=1}^C n_i = \frac{R'T}{V} N = P \Rightarrow P = \sum_{i=1}^C P_i \quad (2-54)$$

De esta ley se desprende un concepto que, aunque carece de significado físico, es conveniente a los efectos de simplificar los cálculos: el peso molecular medio de la mezcla. Este se define de la siguiente forma.

$$PM_m = \frac{m}{N} \quad (2-55)$$

Donde  $m$  es la masa de gas presente en la mezcla.

Se define también la fracción molar como:

$$x_i = \frac{n_i}{N} \quad (2-56)$$

Una propiedad importante de las fracciones molares de la mezcla es que suman 1 como vemos de inmediato.

$$\sum_{i=1}^C x_i = \sum_{i=1}^C \frac{n_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^C n_i = \frac{N}{N} = 1 \quad (2-57)$$

Otra forma de escribir la ley de Dalton es:

$$P_i = x_i P \quad (2-54')$$

La justificación es la siguiente. De la ecuación (2-56) tenemos:

$$x_i = \frac{n_i}{N} \text{ pero } n_i = \frac{P_i V}{R'T} \text{ y } N = \frac{PV}{R'T} \Rightarrow x_i = \frac{\frac{P_i V}{R'T}}{\frac{PV}{R'T}} = \frac{P_i}{P}$$

Nótese que:

$$PM_m = \frac{m}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^c m_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^c n_i \times PM_i = \sum_{i=1}^c \frac{n_i}{N} \times PM_i = \sum_{i=1}^c x_i \times PM_i$$

En síntesis:

$$PM_m = \sum_{i=1}^c x_i \times PM_i \quad (2-55')$$

De modo análogo se pueden definir reglas aditivas para otras propiedades; por ejemplo para los calores específicos molares medios de la mezcla:

$$Cp'_m = \sum_{i=1}^c x_i \times Cp'_i \quad (2-58)$$

$$Cv'_m = \sum_{i=1}^c x_i \times Cv'_i \quad (2-58')$$

También se puede definir la constante particular de la mezcla de la siguiente manera.

$$R = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^c m_i R_i \quad (2-58'')$$

### 2.3.1.2 Ley de Amagat

La ley de Amagat-Leduc de los volúmenes parciales establece que el volumen total de la mezcla ideal es igual a la suma de los volúmenes parciales de los componentes de la misma. El volumen parcial de la mezcla se define como el volumen que ocuparía dicho componente si estuviese sometido a la misma temperatura y presión total que reinan en la mezcla. Imaginemos una mezcla de varios gases, en la que mediante algún sistema pudiésemos dividir el volumen total en compartimentos estancos. Cada compartimiento contiene un gas distinto, sin mezclar con los demás. Además las paredes de los compartimentos son móviles. Si hacemos que en el interior de un compartimiento  $i$  esté el gas  $i$  a la temperatura y a la presión de la mezcla, entonces el volumen de ese compartimiento es el volumen parcial del componente  $i$  en la mezcla. De la ley de gases ideales tenemos:

$$V_i = \frac{n_i R'T}{P} \quad (2-59)$$

La ley de Amagat-Leduc establece que:

$$\sum_{i=1}^c V_i = \sum_{i=1}^c \frac{n_i R'T}{P} = \frac{R'T}{P} \sum_{i=1}^c n_i = \frac{R'T}{P} N = V \Rightarrow$$

$$V = \sum_{i=1}^c V_i \quad (2-60)$$

Otra forma habitual de la ley de Amagat es:

$$V_i = x_i V \quad (2-60')$$

Definimos la composición volumétrica de la mezcla como el cociente del volumen parcial sobre el volumen total para cada componente, es decir este cociente para el componente  $i$ ésimo sería el tanto por uno del componente  $i$  expresado en volumen. El mismo cociente multiplicado por 100 nos da el tanto por ciento. De modo análogo definimos la composición molar de la mezcla como el cociente de la masa de  $i$  sobre la masa de la mezcla (en tantos por uno) y multiplicando por 100 tenemos la composición porcentual. De la definición de composición volumétrica se deduce que:

$$x_i = \frac{V_i}{V} = \text{composición volumétrica (en tantos por uno)} \quad (2-61)$$

$$\% \text{másico} = 100 \frac{m_i}{m} = 100 \frac{n_i \times PM_i}{N \times PM_m} = 100 \frac{n_i}{N} \frac{PM_i}{PM_m} = 100 x_i \frac{PM_i}{PM_m} \quad (2-62)$$

De esta relación se deduce un concepto similar a la fracción molar, que es la fracción de masa de cada componente en la mezcla. Se define de la siguiente manera.

$$(\text{fracción de masa})_i = \frac{m_i}{m} = x_i \frac{PM_i}{PM_m} \quad (2-62')$$

Un planteo alternativo de la ley de gases ideales para mezclas se basa en la constante particular de la mezcla, que se define a partir de la EGI. De la ecuación (2-7) tenemos:

$$PV = mRT \quad (2-7)$$

Donde  $m$  es la masa de la mezcla y  $R$  es la constante particular de la mezcla. De la ecuación (2-54) se deduce, despejando  $P$  de la anterior e igualando:

$$P = \frac{mRT}{V} = \sum_{i=1}^C P_i = \sum_{i=1}^C \frac{m_i R_i T}{V} = \frac{T}{V} \sum_{i=1}^C m_i R_i \Rightarrow R = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^C m_i R_i \quad (2-63)$$

Notemos de paso que esta no es otra que la relación (2-58'') que hemos definido antes sin justificarla.

Además, para cada gas en la mezcla:

$$R_i = \frac{R'}{PM_i} \Rightarrow R = \frac{\sum_{i=1}^C m_i \frac{R'}{PM_i}}{m} = \frac{\sum_{i=1}^C n_i R'}{m} = \frac{R'}{m} \sum_{i=1}^C n_i \Rightarrow R = R' \frac{N}{m} \quad (2-64)$$

Por otro lado:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^C n_i R'}{m} = \frac{R'}{m} \sum_{i=1}^C n_i = \frac{R'}{PM_m} \Rightarrow R = \frac{R'}{PM_m} \quad (2-64')$$

Las ecuaciones de la forma que tienen la (2-55'), (2-58), (2-58'), (2-58'') y (2-63) se dice que responden a la ley de Gibbs. J. W. Gibbs fue un científico que mereció haber obtenido el premio Nobel por sus extraordinarias contribuciones a la Termodinámica, que relacionó con la Química en un trabajo pionero. Estableció la ley de aditividad que lleva su nombre para las mezclas de gases ideales que establece que las propiedades extensivas (volumen específico, entalpía, entropía etc.) se pueden evaluar como la suma ponderada de las propiedades parciales de sus componentes. Así por ejemplo se define la entalpía molar específica de una mezcla ideal de gases (es decir que no interaccionan entre sí) expresada en KJ/Kmol como la suma de las entalpías parciales ponderadas de los componentes de la mezcla.

$$h' = \sum_{i=1}^C x_i \times h'_i \quad (2-65)$$

De modo similar, se puede definir la energía interna molar de la mezcla.

$$u' = \sum_{i=1}^C x_i \times u'_i \quad (2-65')$$

De estas relaciones se pueden deducir otras expresiones útiles. La entalpía de la mezcla será:

$$H = N \times h' = N \sum_{i=1}^C x_i \times h'_i = \sum_{i=1}^C N \times x_i \times h'_i = \sum_{i=1}^C n_i \times h'_i$$

De esta relación podemos deducir otra para la entalpía específica de la mezcla. En efecto:

$$H = m \times h = \sum_{i=1}^c n_i \times h'_i = \sum_{i=1}^c \frac{m_i}{PM_i} \times h'_i = \sum_{i=1}^c m_i \frac{h'_i}{PM_i} = \sum_{i=1}^c m_i \times h_i \Rightarrow$$

$$m \times h = \sum_{i=1}^c m_i \times h_i \quad (2-65'')$$

La entalpía de la mezcla será ahora, a partir de la entalpía específica:

$$H = m \times h = m \sum_{i=1}^c m_i \times h_i$$

Diferenciando la ecuación (2-65'') tenemos:

$$m \, dh = \sum_{i=1}^c m_i \times dh_i$$

Asumiendo que tanto la mezcla como los gases que la integran se comportan como un gas ideal:

$$dh = Cp_m \, dT \quad dh_i = Cp_i \, dT$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la penúltima relación se obtiene:

$$m \, Cp_m \, dT = \sum_{i=1}^c m_i \times Cp_i \, dT = dT \sum_{i=1}^c m_i \times Cp_i \Rightarrow$$

$$m \times Cp_m = \sum_{i=1}^c m_i \times Cp_i \quad (2-65''')$$

En consecuencia, operando obtenemos:

$$Cp_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^c m_i \times Cp_i = \sum_{i=1}^c \frac{m_i}{m} \times Cp_i$$

Pero de la relación (2-62') sabemos que:

$$\begin{aligned} Cp_m &= \sum_{i=1}^c \frac{m_i}{m} \times Cp_i = \sum_{i=1}^c x_i \frac{PM_i}{PM_m} \times Cp_i = \frac{1}{PM_m} \sum_{i=1}^c x_i \times (PM_i \times Cp_i) \Rightarrow \\ &\Rightarrow Cp_m \times PM_m = \sum_{i=1}^c x_i \times (PM_i \times Cp_i) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$Cp'_m = \sum_{i=1}^c x_i \times Cp'_i \quad (2-65^{iv})$$

Esta no es otra que la relación (2-58), que así queda justificada.

De modo similar podemos apoyarnos en la ley de Gibbs para definir la energía interna de la mezcla a partir de la ecuación (2-65') y razonando de la misma manera que antes obtenemos:

$$\begin{aligned} U &= N \times u' = N \sum_{i=1}^c x_i \times u'_i = \sum_{i=1}^c N \times x_i \times u'_i = \sum_{i=1}^c n_i \times u'_i \\ U &= m \times u = \sum_{i=1}^c n_i \times u'_i = \sum_{i=1}^c \frac{m_i}{PM_i} \times u'_i = \sum_{i=1}^c m_i \frac{u'_i}{PM_i} = \sum_{i=1}^c m_i \times u_i \Rightarrow \end{aligned}$$

$$m \times u = \sum_{i=1}^C m_i \times u_i \quad (2-65^v)$$

Diferenciando obtenemos ahora:

$$m \, du = \sum_{i=1}^C m_i \, du_i$$

Asumiendo que tanto la mezcla como los gases que la integran se comportan como un gas ideal:

$$du = Cv_m \, dT \quad du_i = Cv_i \, dT$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la penúltima relación se obtiene:

$$m \, Cv_m \, dT = \sum_{i=1}^C m_i \times Cv_i \, dT = dT \sum_{i=1}^C m_i \times Cv_i \Rightarrow$$

$$m \times Cv_m = \sum_{i=1}^C m_i \times Cv_i \quad (2-65^{vi})$$

Operando igual que antes obtenemos:

$$Cv'_m = \sum_{i=1}^C x_i \times Cv'_i \quad (2-65^{vii})$$

Esta no es otra que la relación (2-58'), que así queda justificada.

La ley de Gibbs se puede extender a las mezclas reales con ciertas limitaciones, como veremos cuando se traten las reglas de mezclado.

### Ejemplo 2.13 Cálculo de las propiedades de una mezcla ideal de gases.

Un tanque de 4 pies<sup>3</sup> de capacidad contiene 3 Lb de CO<sub>2</sub> y 2 Lb de N<sub>2</sub> a 80 °F. Determinar: a) la presión de la mezcla; b) la constante específica de la mezcla, R'; c) la fracción molar de cada constituyente; d) el peso molecular medio de la mezcla; e) las composiciones másica y volumétrica de la mezcla.

Datos

$$PM_{CO_2} = 44 \quad PM_{N_2} = 28 \quad R' = 10.73 \frac{\left( \frac{Lb_f}{pulg^2} \right) pie^3}{^o R \text{ Lbmol}}$$

Solución

$$\begin{aligned} a) \quad n_{CO_2} &= \frac{3}{44} = 0.0682 \text{ Lbmol} \Rightarrow P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} R' T}{V} = \\ &P_{CO_2} = \frac{0.0682 \text{ Lbmol} \left( 10.73 \left[ \left( \frac{Lb_f}{pulg^2} \right) pie^3 \right] \right) 540 \text{ } ^o R}{4 \text{ pie}^3 \text{ Lbmol } ^o R} = 98.8 \frac{Lb_f}{pulg^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= \frac{2}{28} = 0.0714 \text{ Lbmol} \Rightarrow P_{N_2} = \frac{n_{N_2} R' T}{V} = \\ &P_{N_2} = \frac{0.0714 \text{ Lbmol} \left( 10.73 \left[ \left( \frac{Lb_f}{pulg^2} \right) pie^3 \right] \right) 540 \text{ } ^o R}{4 \text{ pie}^3 \text{ Lbmol } ^o R} = 103.5 \frac{Lb_f}{pulg^2} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$P = P_{CO_2} + P_{N_2} = 98.8 + 103.5 = 202.3 \text{ psia}$$

b) De la ecuación (2-64):

$$R = \frac{R'N}{m} = 144 \frac{10.73(0.0682 + 0.0714)}{5} = 43.14 \frac{Lb_f \times pie}{Lb \text{ } ^o R}$$

$$N = n_{CO_2} + n_{N_2} = 0.0682 + 0.0714 = 0.1396 \text{ Lbmol} \Rightarrow x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{N} = 0.4885$$

c)

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{N} = 0.5114 \quad x_{CO_2} + x_{N_2} = 0.4885 + 0.5114 = 0.9999$$

d) De la (2-55):  $PM_m = \frac{m}{N} = \frac{5 \text{ Lb}}{0.1396 \text{ Lbmol}} = 35.81 \frac{\text{Lb}}{\text{Lbmol}}$

e) La composición volumétrica es igual a las fracciones molares, por lo tanto habrá 51.14% N<sub>2</sub> y 48.85% de CO<sub>2</sub> en volumen. En peso, de la ecuación (2-62) tenemos:

$$\% \text{másico} = 100 \frac{m_i}{m} \Rightarrow \% \text{peso N}_2 = 100 \frac{m_{N_2}}{m} = 100 \frac{2}{5} = 40\%$$

$$\% \text{peso CO}_2 = 100 \frac{m_{CO_2}}{m} = 100 \frac{3}{5} = 60\%$$

### 2.3.2 Mezclas gaseosas reales

Las mezclas gaseosas reales en general cumplen la ley de Dalton pero no la de Amagat o viceversa, y raramente ninguna de las dos; esto no implica de ningún modo conducta ideal, ya que por ejemplo cualquier mezcla líquida cumple la ley de Amagat ya que los volúmenes de las mezclas líquidas suelen ser aditivos, en ausencia de efectos asociativos. En general cuando se cumplen estas leyes, Dalton y Amagat son aplicables a mezclas reales con mayor exactitud que la ley de gas ideal  $Pv' = RT$  y resultan razonablemente satisfactorias, incluso a presiones elevadas. En general la ley de Dalton se cumple bastante bien incluso para mezclas de gases de características físicas y químicas diferentes. El estudio del comportamiento de las mezclas se ha orientado en dos caminos principales. Uno a partir de ecuaciones de estado, otro a partir de métodos generalizados.

#### 2.3.2.1 Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado mas usadas en correlaciones de propiedades de mezclas han sido: la ecuación de Van der Waals (hoy con un interés meramente histórico), la ecuación de Beattie- Bridgeman (igual), la de Benedict, Webb y Rubin, la de Redlich-Kwong y Soave-Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson.

Se han intentado varios enfoques al problema de la predicción de propiedades P-V-T de mezclas. Esto tiene una gran importancia porque la predicción de las propiedades de equilibrio líquido-vapor se apoya en las propiedades P-V-T. Uno de los métodos de predicción mas estudiados y usados son las ecuaciones de estado. Naturalmente para poderlas aplicar es preciso establecer reglas que tomen en cuenta como actúa cada especie presente en la mezcla. Estas reglas se denominan reglas de mezclado.

Se han propuesto muchas reglas de mezclado. En general, una regla de mezclado se puede describir como una ecuación que describe un parámetro o propiedad de estado cualquiera de la mezcla  $Q_m$  en términos de la composición y de los parámetros individuales de los componentes puros  $Q_i$ . Se la puede describir de esta forma:

$$Q_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j Q_{ij} \quad (2-66)$$

Por ejemplo: para una mezcla binaria (dos componentes) resulta aplicando la relación anterior la siguiente expresión.

$$Q_m = y_1^2 Q_1 + y_1 y_2 Q_{12} + y_2 y_1 Q_{21} + y_2^2 Q_2$$

Según se calculen los términos  $Q_{ij}$  en los que se tiene en cuenta la manera de interactuar las sustancias entre sí, se determina la forma definitiva que adopta la regla. Así tenemos para distintos modos de calcular  $Q_{ij}$ :

Si  $Q_{ij} = \frac{Q_i + Q_j}{2}$  resulta  $Q_m = \sum_{j=1}^c y_i Q_i$  (2-66')

Si  $Q_{ij} = \sqrt{Q_i + Q_j}$  resulta  $Q_m = \left( \sum_{j=1}^c y_i \sqrt{Q_i} \right)^2$  (2-66'')

Estas son las reglas propuestas originalmente por Van der Waals para su ecuación. En tiempos recientes se usan parámetros adicionales de interacción binaria  $k_{ij}$  que en general se evalúan experimentalmente, y modifican la expresión de  $Q_{ij}$ . La forma mas simple de incluir los parámetros de interacción es la siguiente:

$$Q_{ij} = \frac{k_{ij}(Q_i + Q_j)}{2}$$

Los valores de  $k_{ii}$  se toman iguales a uno, y los valores de  $k_{ii}$  se ponderan a través de una regresión de datos experimentales. Debido a que los  $k_{ii}$  son mas sensibles a las propiedades molares parciales (tales como los coeficientes de fugacidad) que a las propiedades totales (tales como los volúmenes molares) se suelen determinar a partir de datos de equilibrio líquido-vapor. Otros modos de calcular  $Q_{ij}$  son:

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= k_{ij} \sqrt{Q_i + Q_j} & (k_{ii} = 1) \\ Q_{ij} &= \frac{(1 - k_{ij})(Q_i + Q_j)}{2} & (k_{ii} = 0) \\ Q_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{Q_i + Q_j} & (k_{ii} = 0) \end{aligned}$$

La ecuación virial truncada en dos términos se puede usar para condiciones moderadas y cuando las sustancias involucradas no son muy polares o se asocian entre sí. Se recordará que la ecuación virial tiene la siguiente estructura:

$$P = \frac{nR'T}{V} + \frac{BnR'T}{V^2}$$

Donde:

$$B = \frac{R'T_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) \quad B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Se recomienda no usar este método si  $Vr_m < 2$  (véase también ecuación (2-37')), de modo que habrá que determinar  $Vr$  en función de los parámetros seudo críticos de la mezcla, que se aconseja calcular de la siguiente manera.

$$Tc_m = \sum_{i=1}^C y_i Tc_i \quad P_{c_m} = \sum_{i=1}^C y_i P_{c_i} \quad Tr_m = \frac{T}{Tc_m} \quad Pr_m = \frac{P}{P_{c_m}}$$

El coeficiente  $B$  para la mezcla se puede calcular del siguiente modo:

$$B_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij} \quad (2-67)$$

Por ejemplo para una mezcla ternaria:

$$B_m = y_1^2 B_1 + y_2^2 B_2 + y_3^2 B_3 + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + 2y_2 y_3 B_{23}$$

Esta es la única ecuación para gases reales de la que se conoce una relación exacta para los coeficientes de la mezcla. Dado que los coeficientes individuales  $B_k$  son función de  $Tc_k$ ,  $P_{c_k}$  y  $\omega_k$  se pueden calcular los coeficientes binarios  $B_{jk}$  pero se necesitan para ello los valores seudo críticos binarios.

Para ello se pueden emplear las siguientes relaciones, válidas para fluidos normales:

$$\begin{aligned} Tc_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{Tc_i \times Tc_j} \quad Vc_{ij} = \left( \frac{Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \quad Zc_{ij} = \frac{Zc_i + Zc_j}{2} \\ \omega_{ij} &= \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad P_{c_{ij}} = \frac{Zc_{ij} R' T c_{ij}}{Vc_{ij}} \end{aligned} \quad (2-68)$$

Para moléculas que no difieren mucho entre sí en tamaño o estructura química los parámetros de interacción binaria se pueden considerar nulos. Para pares en los que ambos binarios entran en alguna de las siguientes categorías: hidrocarburos, gases raros, gases permanentes, monóxido de carbono o perhalocarbonos, se puede usar la siguiente relación:

$$k_{ii} = 1 - \frac{8\sqrt{Vc_i \times Vc_j}}{\left(Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}}\right)^3} \quad (2-69)$$

Las ecuaciones de dos constantes merecen un tratamiento por separado, ya que las reglas de mezclado correspondientes a ellas (P-R, R-K, V-d-W y S-R-K) se pueden describir mediante las siguientes relaciones:

$$a_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (2-70)$$

Las ecuaciones en cuestión son las siguientes:

#### Van der Waals

$$P = \frac{R'T}{v' - b} - \frac{a}{v'} \quad a = \frac{27}{64} \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{R'T_c}{8P_c} \quad (2-71)$$

#### Redlich-Kwong

$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T}(V+b)V} \right] (V-b) = nR'T \quad a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R'T_c}{P_c} \quad (2-72)$$

#### Soave-Redlich-Kwong

$$\left[ P + \frac{a}{(V+b)V} \right] (V-b) = nR'T \quad a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.08664 \frac{R'T_c}{P_c} \quad (2-73)$$

$$\varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^{\frac{1}{n}} \quad \varphi = 0.48 + 1.574 \times \omega - 0.176 \times \omega^2$$

#### Peng-Robinson

$$P = \frac{nR'T}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \alpha(T) = 0.45724 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{R'T_c}{P_c}$$

$$\varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^{\frac{1}{n}} \quad \varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2 \quad (2-74)$$

En cuanto a las ecuaciones con mayor cantidad de constantes, damos las reglas para algunas de ellas.

#### Beattie-Bridgeman

$$A0_m = \sum_{i=1}^c y_i A0_i \quad a_m = \sum_{i=1}^c y_i a_i \quad B0_m = \sum_{i=1}^c y_i B0_i$$

$$b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad c_m = \sum_{i=1}^c y_i c_i \quad (2-75)$$

#### Benedict, Webb y Rubin

$$B0_m = \sum_{i=1}^c y_i B0_i \quad B0_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \left( \frac{\sqrt[3]{B0_i} + \sqrt[3]{B0_j}}{8} \right)^3 \quad B0_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt{B0_i} \right)^2$$

$$B0_m = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^c y_i B0_i + \frac{3}{4} \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt[3]{B0_i} \right) \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt[3]{B0_i^2} \right) \quad C0_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt{C0_i} \right)^2$$

$$A0_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt{A0_i} \right)^2 \quad C0_m = \sum_{i=1}^c y_i C0_i \quad b_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt[3]{b_i} \right)^3 \quad c_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt{c_i} \right)^2$$

$$A0_m = \sum_{i=1}^c y_i^2 A0_i + \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c A0_i \times A0_j \begin{pmatrix} \text{para } j \neq i \\ j > i \end{pmatrix} \quad c_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt[3]{c_i} \right)^3$$

$$a_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt[3]{a_i} \right)^3 \quad \alpha_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt[3]{a_i} \right)^3 \quad \gamma_m = \left( \sum_{i=1}^c y_i \sqrt{\gamma_i} \right)^2 \quad (2-76)$$

(Véase Orye, R.V, *I&EC Process Design and Development*, vol.8 n°4, 1969 para otras reglas).

### Lee-Kesler

Se definen:

$$Vc_i = \frac{Zc_i R' Tc_i}{Pc_i} \quad Zc_i = 0.2905 - 0.085\omega_i$$

Entonces:

$$Vc_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \left( \frac{\sqrt[3]{Vc_i} + \sqrt[3]{Vc_j}}{8} \right)^3$$

$$Tc_m = \frac{1}{8 Vc_m} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \left( \frac{\sqrt[3]{Vc_i} + \sqrt[3]{Vc_j}}{8} \right)^3 \sqrt{Tc_i \times Tc_j}$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^c y_i \omega_i$$

$$Pc_m = \frac{Zc_m R' Tc_m}{Vc_m} = (0.2905 - 0.085\omega_m) \frac{R' Tc_m}{Vc_m} \quad (2-77)$$

Algunos valores de los parámetros de interacción binaria  $\bar{k}_{ij}$  se pueden obtener de la tabla siguiente para las ecuaciones S-R-K y P-R.

Sustancia 1	CO <sub>2</sub>		SH <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		CO	
Sustancia 2	S-R-K	P-R	S-R-K	P-R	S-R-K	P-R	S-R-K	P-R
Metano	0.093	0.092			0.028	0.031	0.032	0.030
Etileno	0.053	0.055	0.085	0.083	0.080	0.086		
Etano	0.136	0.132			0.041	0.052	-0.028	-0.023
Propileno	0.094	0.093			0.090	0.090		
Propano	0.129	0.124	0.088	0.088	0.076	0.085	0.016	0.026
Isobutano	0.128	0.120	0.051	0.047	0.094	0.103		
n-Butano	0.143	0.133			0.070	0.080		
Isopentano	0.131	0.122			0.087	0.092		
n-Pentano	0.131	0.122	0.069	0.063	0.088	0.100		
n-Hexano	0.118	0.110			0.150	0.150		
n-Heptano	0.110	0.100			0.142	0.144		
n-Decano	0.130	0.114						
CO <sub>2</sub>			0.099		0.097	-0.032	-0.017	
Ciclohexano	0.129	0.105						
Benceno	0.077	0.077			0.153	0.164		
Tolueno	0.113	0.106						

Para pares de hidrocarburos,  $\bar{k}_{ij}$  se suele tomar como cero.

### Ejemplo 2.14 Cálculo de las propiedades de una mezcla de gases reales.

Determinar el volumen molar de una mezcla equimolar de metano y etano a 37.73 °C (311 °K) usando las ecuaciones de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, virial y de Benedict-Webb-Rubin en las siguientes presiones (ata): 13.609, 27.218, 40.827, 54.436 y 68.045.

Los valores experimentales de Sage, B.H. & Lacey, W.N. "Thermodynamic Properties of the Lighter Hydrocarbons and Nitrogen", API, New York, 1950 son:

<b>P (ata)</b>	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
<b>v' (lt/mol)</b>	1.7766	0.8372	0.5219	0.3647	0.2711

**Datos**

	<b>PM</b>	<b>T<sub>c</sub> (°K)</b>	<b>P<sub>c</sub> (ata)</b>	<b>v'<sub>c</sub> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b>Z<sub>c</sub></b>	<b>ω</b>
CH <sub>4</sub>	16.043	191	46.06	99.00	0.290	0.008
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.070	305.4	48.2	148.00	0.285	0.098
<b>Constantes de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin</b>						
	<i>A0</i>	<i>B0</i>	<i>C0</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
CH <sub>4</sub>	1.855	0.0426	22570	0.0494	0.00338004	2545 1.24359 6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.15556	0.0627724	179592	0.34516	0.01112200	32767 2.43389 11.8

**Solución**

a) Ecuación de Van der Waals. 
$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nR'T$$

Usamos las reglas de mezclado dadas por la ecuación (2-70):

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

Los coeficientes de la ecuación de Van der Waals se obtienen de:  $a = \frac{27}{64} \frac{R'^2 T_c^2}{P_c}$      $b = \frac{R'T_c}{8P_c}$

De modo que para el metano:  $a = \frac{27}{64} \frac{0.08205^2 \times 191^2}{46.06} = 2.2495$      $b = \frac{0.08205 \times 191}{8 \times 46.06} = 0.04253$

Para el etano:  $a = \frac{27}{64} \frac{0.08205^2 \times 305.4^2}{48.2} = 5.49581$      $b = \frac{0.08205 \times 305.4}{8 \times 48.2} = 0.06498$

Puesto que ambos son hidrocarburos saturados con tamaños de molécula no muy diferentes y que no interaccionan entre sí, tomaremos los parámetros de interacción binaria  $\bar{k}_{ij}$  como nulos. Luego los coeficientes toman las formas clásicas de Van der Waals, ecuaciones (2-66') y (2-66''):

$$a_m = \left( \sum_{i=1}^2 y_i \sqrt{a_i} \right)^2 = (y_1 \sqrt{a_1} + y_2 \sqrt{a_2})^2 = \\ = (0.5\sqrt{2.2495} + 0.5\sqrt{5.49581})^2 = 3.69437$$

$$b_m = \left( \sum_{i=1}^2 y_i b_i \right) = y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0.5 \times 0.04253 + 0.5 \times 0.06498 = 0.053755$$

Puesto que de la ecuación (2-21) tenemos:  $\left( P + \frac{a}{v'^2} \right) (v' - b) = R'T$  hay que evaluar  $v'$  mediante el algoritmo recursivo:

$$v'_2 = \frac{R'T}{P + \frac{a_m}{v'^2}} + b_m$$

Los resultados son (en forma tabular):

<b>P (ata)</b>	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
<b>v' (lt/mol)</b>	1.7810	0.8400	0.5237	0.3634	0.2659
<b>Error (%)</b>	+0.24	+0.34	+0.35	-0.36	-1.92

b) Ecuación de Redlich-Kwong 
$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T(V+b)}} \right] (V - b) = nR'T$$

Usamos la regla de mezclado dadas por la ecuación (2-70), que como comentamos en la parte a), resultan en:

$$a_m = \left( \sum_{i=1}^2 y_i \sqrt{a_i} \right)^2 = (y_1 \sqrt{a_1} + y_2 \sqrt{a_2})^2 \quad b_m = \sum_{i=1}^2 y_i b_i$$

Los coeficientes de la ecuación se obtienen de:

$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R' T_c}{P_c}$$

Para el metano:

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^2 \times 191^{2.5}}{46.06} = 31.501589$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \times 191}{46.06} = 0.0294785$$

Para el etano:

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^2 \times 305.4^{2.5}}{48.26} = 97.1982$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \times 305.4}{48.26} = 0.0449861$$

de donde:

$$a_m = \frac{(\sqrt{31.501589} + \sqrt{97.1982})^2}{4} = 59.84216$$

$$b_m = \frac{0.0294785 + 0.0449861}{2} = 0.0372323$$

Puesto que es una ecuación cúbica, debemos obtener el volumen por el método de aproximaciones sucesivas: siendo  $v'_1$  el volumen menos aproximado y  $v'_2$  el mas aproximado, tenemos:

$$v'_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a_m}{\sqrt{T}(v'_1 + b)}} + b_m$$

Los resultados son (en forma tabular):

$P$ (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
$v'$ (lt/mol)	1.7778	0.8388	0.5249	0.3676	0.2737
Error (%)	+0.07	+0.19	+0.57	+0.80	+0.95

c) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong  $\left[ P + \frac{a}{(V + b)V} \right] (V - b) = nR'T$

Los coeficientes de la ecuación se obtienen de:

$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.08664 \frac{R' T_c}{P_c} \quad \varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$\varphi = 0.48 + 1.574 \times \omega - 0.176 \times \omega^2$$

Para el metano:  $\varphi = 0.4925781 \Rightarrow \varphi_r = 0.746546$

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^2 \times 191^2}{46.06} \cdot 0.746546 = 1.701659$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \times 191}{46.06} = 0.0294785$$

Para el etano:  $\varphi = 0.6325617 \Rightarrow \varphi_r = 0.988487$

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^2 \times 305.4^2}{48.26} 0.988487 = 5.498783$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \times 305.4}{48.26} = 0.0449861$$

Usando las reglas de mezclado que ya hemos establecido antes, resulta:

$$a_m = \frac{(\sqrt{1.701659} + \sqrt{5.498783})^2}{4} = 3.329576$$

$$b_m = \frac{0.0294785 + 0.0449861}{2} = 0.0372323$$

El algoritmo es ahora:  $v'_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a_m}{(v'_1 + b)v'_1}} + b_m$

Los resultados son (en forma tabular):

<b>P (ata)</b>	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
<b>v' (lt/mol)</b>	1.7805	0.8417	0.5282	0.3712	0.2776
<b>Error (%)</b>	+0.22	+0.54	+1.20	+1.79	+2.41

d) Ecuación de Peng-Robinson  $P = \frac{nR'T}{V - b} - \frac{\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)}$

Los coeficientes de la ecuación se obtienen de:

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{R'T_c}{P_c} \quad \varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2$$

Para el metano:  $\varphi = 0.3887808 \Rightarrow \varphi_r = 0.796881$

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{0.08205^2 \times 191^2}{46.06} 0.796881 = 1.942843$$

$$b = 0.07780 \frac{0.08205 \times 191}{46.06} = 0.0264708$$

Para el etano:  $\varphi = 0.5250091 \Rightarrow \varphi_r = 0.9904398$

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{0.08205^2 \times 305.4^2}{48.26} 0.9904398 = 5.892237$$

$$b = 0.07780 \frac{0.08205 \times 305.4}{48.26} = 0.0403961$$

Usando las reglas de mezclado que ya hemos establecido antes, resulta:

$$a_m = \frac{(\sqrt{1.942843} + \sqrt{5.892237})^2}{4} = 3.650492$$

$$b_m = \frac{0.0264708 + 0.0403961}{2} = 0.0334334$$

El algoritmo es ahora:

$$v'_2 = \frac{nR'T}{P + \frac{a_m}{(v'_1 + b)v'_1}} + b_m$$

Los resultados son (en forma tabular):

<b>P (ata)</b>	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
<b>v' (lt/mol)</b>	1.7646	0.8265	0.5138	0.3579	0.2654
<b>Error (%)</b>	-0.68	-1.28	-1.56	-1.88	-2.18

e) Ecuación virial

$$P = \frac{nR'T}{V} \left( 1 + \frac{B}{V} \right)$$

Si bien para la última presión el etano no cumple la condición dada por la ecuación (2-37"), este es el único punto en el que la ecuación virial no es aplicable, por lo que igualmente la usaremos.

El cálculo del volumen para las distintas presiones se hará a partir del factor de compresibilidad:

$$Z = 1 + \frac{B_m P}{R'T}$$

$B_m$  se obtiene de la (2-67):

$$B_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j B_{ij}$$

En el caso de una mezcla binaria el desarrollo es:

$$B_m = y_1^2 B_1 + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2^2 B_2 \text{ pero como en este caso } y_1 = y_2 = 0.5 \text{ tenemos:}$$

$$B_m = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2$$

Los coeficientes de la ecuación virial se obtienen de:

$$B0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad BI = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad B = \frac{R'T_c}{P_c} (B0 + \omega BI)$$

$$\text{Para el metano: } B0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.11044 \quad BI = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.11680$$

$$B = \frac{R'T_c}{P_c} (B0 + \omega BI) = \frac{0.08205 \times 191}{46.06} (-0.11044 + 0.008 \times 0.11680) = -0.03724$$

$$\text{Para el etano: } B0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.32791 \quad BI = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = -0.02036$$

$$B = \frac{R'T_c}{P_c} (B0 + \omega BI) = \frac{0.08205 \times 305.4}{48.26} (-0.32791 - 0.098 \times 0.02036) = -0.17151$$

Asignando el subíndice 1 al metano y 2 al etano, el coeficiente  $B_{12}$  se calcula a partir de los parámetros de la mezcla dados por las ecuaciones (2-68) y (2-69):

$$k_{12} = 1 - \frac{8\sqrt{Vc_1 \times Vc_2}}{\left(Vc_1^{\frac{1}{3}} + Vc_2^{\frac{1}{3}}\right)^3} = 1 - \frac{8\sqrt{99 \times 148}}{\left(99^{\frac{1}{3}} + 148^{\frac{1}{3}}\right)^3} = 6.70895 \times 10^{-3}$$

$$Tc_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{Tc_1 \times Tc_2} = 0.9933 \sqrt{199 \times 305.4} = 239.9$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = \frac{0.008 + 0.098}{2} = 0.053$$

$$Zc_{12} = \frac{Zc_1 + Zc_2}{2} = \frac{0.29 + 0.285}{2} = 0.2875$$

$$Vc_{12} = \left( \frac{Vc_1^{\frac{1}{3}} + Vc_2^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 = \left( \frac{99^{\frac{1}{3}} + 148^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 = 121.86 \text{ cm}^3/\text{mol} = 0.12186 \text{ litros/mol}$$

$$Pc_{12} = \frac{Zc_{12} R' Tc_{12}}{Vc_{12}} = \frac{0.2875 \times 0.08205 \times 239.9}{0.12186} = 46.439 \text{ ata}$$

$$Tr_{12} = 311/239.9 = 1.29637 \Rightarrow B0_{12} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.195578$$

$$BI_{I2} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.08118$$

$$\begin{aligned}\therefore B_{I2} &= \frac{R'T_{c12}}{P_{c12}} (B0_{I2} + \omega_{I2} BI_{I2}) = \frac{0.08205 \times 239.9}{46.439} (-0.195578 + 0.053 \times 0.08118) = \\ &= -0.0811 \quad \text{En consecuencia: } B_m = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{I2} + y_2^2 B_2 \\ B_m &= 0.5^2 \times (-0.03724) + 2 \times 0.5 \times 0.5 (-0.0811) + 0.5^2 \times (-0.17151) = -0.09274\end{aligned}$$

Calculando  $Z$  para cada valor de presión mediante  $Z = 1 + \frac{B_m P}{R' T}$  obtenemos los siguientes resultados:

<b>P (ata)</b>	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
<b>v' (lt/mol)</b>	1.7826	0.8448	0.5323	0.3760	0.2823
<b>Error (%)</b>	-0.34	+0.91	+1.99	+3.10	+4.13

#### f) Ecuación de Benedict, Webb y Rubin

$$P = \frac{R'T}{v'} + \left[ B0R'T - A0 - \frac{C0}{T^2} \right] \frac{1}{v'^2} + \frac{bR'T - a}{v'^3} + \frac{aa}{v'^6} + \frac{c \left( 1 + \frac{\tau}{v'^2} \right)}{T^2 v'^3 e^{\frac{\tau}{v'^2}}}$$

Usaremos las siguientes reglas de mezclado:

$$\begin{aligned}A0_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt{A0_i} \right)^2 & B0_m &= \frac{1}{4} \sum_{i=1}^C y_i B0_i + \frac{3}{4} \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{B0_i} \right) \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{B0_i^2} \right) \\ C0_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt{C0_i} \right)^2 & a_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{a_i} \right)^3 & b_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{b_i} \right)^3 \\ c_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{c_i} \right)^3 & \alpha_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{a_i} \right)^3 & \gamma_m &= \left( \sum_{i=1}^C y_i \sqrt{\gamma_i} \right)^2\end{aligned}$$

Los valores de constantes que resultan son los siguientes:

$$\begin{aligned}A0_m &= 2.89086 & B0_m &= 0.0524 & C0_m &= 82374 & a_m &= 0.1524 & b_m &= 0.00650213 \\ c_m &= 11894 & \alpha_m &= 1.7727 \times 10^{-4} & \gamma_m &= 8.6 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

Los resultados son (en forma tabular):

<b>P (ata)</b>	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
<b>v' (lt/mol)</b>	1.7787	0.8392	0.5248	0.3669	0.2723
<b>Error (%)</b>	+0.12	+0.24	+0.56	+0.60	+0.44

#### 2.3.2.2 Correlaciones generalizadas de estados correspondientes

Para las correlaciones de estados correspondientes, se ha empleado desde hace mucho el método seudo crítico. Históricamente las primeras son las simples reglas aditivas denominadas "reglas de Kay" (1936), suficientemente conocidas. Hoy existen muchas mas reglas cuya complejidad va desde la baja que tienen las reglas de Kay a la mucho mayor de las reglas actuales. Se han aplicado con variado éxito a la predicción de propiedades. Las reglas de Kay son:

$$Pc_m = \sum_{i=1}^C y_i P_{ci} \quad Tc_m = \sum_{i=1}^C y_i T_{ci} \quad Zc_m = \sum_{i=1}^C y_i Z_{ci} \quad (2-78)$$

Comparando los resultados que da la regla de Kay con los obtenidos por otras reglas mas complejas se ve que difieren en menos de un 2% si se verifica que:

$$0.5 < \frac{T_{ci}}{T_{cj}} < 2 \quad 0.5 < \frac{P_{ci}}{P_{cj}} < 2$$

La regla de Kay para la presión seudo crítica habitualmente no es satisfactoria a menos que todos los componentes tengan presiones críticas o volúmenes críticos similares. La regla mas simple que da resultados aceptables es la de Prausnitz y Gunn modificada:

$$Pc = \frac{R \left( \sum_{i=1}^c y_i Z c_i \right) T c_m}{\sum_{i=1}^c y_i v'_{ci}} \quad (2-79)$$

El factor acéntrico de la mezcla usualmente se calcula:

$$\omega_m = \sum_{i=1}^c y_i \omega_i \quad (2-80)$$

Debido a que no se incluyen parámetros de interacción binaria en las ecuaciones que definen las propiedades seudo críticas, no se puede esperar que representen realmente las propiedades de la mezcla. De hecho, las propiedades seudo críticas no existen desde el punto de vista físico, son una ficción. Por eso se obtienen resultados muy buenos cuando se usan en mezclas cuyos componentes son químicamente similares, como es el caso de mezclas de hidrocarburos. En cambio dan resultados menos satisfactorios que las ecuaciones de estado en mezclas cuyos componentes son disímiles, especialmente si uno o mas de ellos es polar o tiene tendencia a asociarse con otros. Sin embargo, cuando se dispone de datos experimentales de los binarios de la mezcla, se pueden modificar los parámetros seudo críticos, ya que de hecho no son mas que parámetros de ajuste, para acomodarlos a una descripción mas exacta de las propiedades de la mezcla. Aunque existen muchas opciones, una que ha probado ser exitosa a menudo consiste en modificar la regla de Kay de la forma lineal a una cuadrática:

$$Tc_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j Tc_{ij} \quad Tc_{ij} = Tc_{ji} \quad Tc_{ij} = k_{ij}^* \frac{Tc_i + Tc_j}{2} \quad (2-81)$$

Algunos autores asumen la siguiente forma para  $Tc_{ij}$ :

$$Tc_{ij} = k_{ij} \sqrt{Tc_i \times Tc_j} \quad (2-82)$$

Sin embargo, las diferencias entre la media aritmética (semisuma) y la media geométrica (raíz cuadrada del producto) no son importantes, salvo cuando  $Tc_i$  difiere mucho de  $Tc_j$ . Además, está claro que  $k_{ij}^*$  no es igual que  $k_{ij}$  aunque se pueden relacionar fácilmente entre sí. Existen compilaciones de valores determinados experimentalmente de  $k_{ij}^*$ .

#### Parámetros de interacción binaria

Una de las dudas que se presenta mas a menudo es la siguiente: si no se dispone de parámetros de interacción para una correlación pero sí para otra diferente, ¿se pueden usar?. Para responder a esta duda, debemos recordar que los parámetros de interacción son de naturaleza empírica. En general no se recomienda usar los parámetros de interacción de una correlación en otra porque los resultados serán muy pobres, como se deduce fácilmente de la comparación de valores de parámetros de interacción de mezclas iguales para diferentes correlaciones.

#### 2.3.3 Mezclas de líquidos

El estado líquido aún no es tan conocido como el gaseoso. No existe un tratamiento simple y uniforme para la multiplicidad de fenómenos asociativos y coligativos que ocurren en mezclas líquidas. Para el cálculo de densidades que es lo mas difícil de medir directamente en condiciones alejadas de las normales el método generalizado da buenos resultados si se apoya en valores experimentales de densidad de la solución en condiciones distintas de las que se desea evaluar. Así, si se conoce la densidad  $\rho_1$  de la solución a  $P_1$  y  $T_1$ , mediante la ecuación de Kay u otra regla mas compleja se pueden determinar las condiciones seudo críticas y seudo reducidas, lo que permite hallar la densidad reducida  $\rho_{r1}$ . Entonces se obtiene la densidad reducida  $\rho_{r2}$  en las condiciones  $P_2$  y  $T_2$ , obteniendo finalmente  $\rho_2$  del siguiente modo:

$$\rho_2 = \rho_{r2} \frac{\rho_1}{\rho_{r1}} \quad (2-83)$$

También se puede aplicar la ecuación de Spencer y Danner usando las reglas de mezclado de Chueh y Prausnitz (en el libro de J.M. Prausnitz y P.L. Chueh, "Computer calculations for high-pressure vapor-liquid equilibria", Prentice-Hall, NJ 1968). Las reglas de Chueh y Prausnitz son:

$$Tc_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \varphi_i \varphi_j Tc_{ij} \quad Tc_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{Tc_i \times Tc_j} \quad (2-84)$$

$$\varphi_i = \frac{y_i Vc_i}{\sum_{i=1}^c y_i Vc_i} \quad \varphi_j = \frac{y_j Vc_j}{\sum_{j=1}^c y_j Vc_j} \quad k_{ij} = 1 - \frac{\sqrt{Vc_i^{1/3} \times Vc_j^{1/3}}}{\frac{Vc_i^{1/3} \times Vc_j^{1/3}}{2}} \quad (2-85)$$

La ecuación de Spencer y Danner modificada es:

$$V_{sm} = \frac{1}{\rho_{sm}} = R' \sum_{i=1}^c y_i \frac{Tc_i}{Pc_i} Z_{Ra_m} [1 + (1 - Tr)]^{2/7} \quad (2-86)$$

donde:  $Tr = \frac{T}{Tc_m}$   $Z_{Ra_m} = \sum_{i=1}^c y_i Z_{Ra_i}$   $(2-87)$

## BIBLIOGRAFIA

- “*Calor y Termodinámica*” – Zemansky.
- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “*Principios de los Procesos Químicos*” Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” – Smith y Van Ness.
- “*The Properties of Gases and Liquids*” – Reid, Prausnitz y Poling.
- “*Propiedades de los Gases y Líquidos*” – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- “*Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor*” – Obert y Young.
- “*Manual del Ingeniero Químico*” – R. H. Perry, editor.

# CAPITULO 3

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

### 3.1 Energía. Modos de manifestarse la energía

No nos preocupamos de la naturaleza de la energía. Nos ocupamos de las formas de almacenar y transferir energía. La materia almacena energía de diversas formas. Por ejemplo, las partículas de una masa de gas que se trasladan con entera libertad en el espacio, durante su recorrido vibran y rotan. Decimos que las partículas están dotadas de energía cinética, que dividimos en tres modos: translacional, vibracional y rotacional, y que además probablemente existen otras formas de almacenar energía debido a efectos internos de la molécula, entre las que podemos citar su simetría o asimetría, su momento dipolar, atracción gravitatoria, polaridad, etc. Cuando las moléculas alcanzan una pared sólida límitrofe y chocan con ella se genera una presión, que entendemos como la consecuencia de los impactos. Si calentamos la superficie las partículas que la integran comunican su energía vibracional a las del gas. Asociamos el aumento de temperatura con el aumento de la cantidad de energía almacenada como energía cinética. En los gases el modo predominante de almacenar energía cinética es el translacional, ya que las partículas tienen libertad de movimiento, de manera que casi todo el aumento de temperatura se traduce en un aumento de energía cinética que se manifiesta por una mayor frecuencia de impactos con las paredes del recipiente o conducto y por ende en un aumento de presión. Como se ve, es difícil establecer categorías definidas de modos o maneras de manifestarse la energía, ya que en cierto sentido el aumento de temperatura nos dice que podremos transferir calor con mayor facilidad, ya que el flujo de calor depende de los gradientes térmicos, pero también el aumento de presión se puede usar para producir un trabajo externo. Aquí tenemos ya instalada la noción de que tanto trabajo como calor son formas de transferir energía o dicho en otras palabras, *energía en tránsito*. Además existe energía potencial ya que la atracción entre partículas, sea eléctrica o gravitatoria, es un campo potencial si bien de distinta intensidad y por lo tanto conservativo, de modo que será interconvertible con la energía cinética.

#### Energía interna

Para mayor comodidad vamos a englobar los términos energía cinética y potencial de partículas en un término que llamaremos  $U$  y es la *energía interna*. A esto agregamos las energías de enlace químico, pero estas no se manifiestan si no hay una reacción química. En lo sucesivo no nos vamos a preocupar mayormente de cómo ocurren los cambios en los modos microscópicos a nivel de partícula. Podemos medir las variaciones en estos modos por diferencia entre la energía transferida al sistema y la energía transferida desde el sistema, diciendo que el sistema “ganó o perdió tanta energía interna”, sin preocuparnos de qué modo o por qué mecanismos eléctricos, químicos o mecánicos. Este modo de pensar en Termodinámica tiene sus ventajas, ya que no se ocupa de la índole de los procesos que originan cambios en los contenidos de energía sino de su magnitud.

¿De qué variables de estado depende la energía interna?. Por lo que hemos comentado, es claro que las variaciones de presión y temperatura afectan la energía interna, de modo que podemos afirmar sin temor a equivocarnos que  $U$  probablemente depende de  $P$  y  $T$ . ¿Puede ser que también dependa de  $V$ ? Si, en el sentido de que un cierto volumen que contiene una masa de una sustancia tendrá un contenido dado de energía interna, y si se toma el doble de ese volumen a la misma presión y temperatura seguramente contiene el doble de energía interna. Pero si nos referimos al contenido de energía interna *específica* (es decir, por unidad de masa) esta será la misma en ambos casos, porque la energía interna específica es una propiedad intensiva (ver 1.3) y por lo tanto independiente del volumen. En consecuencia  $u$  no depende de  $V$ .

#### Balance de energía total

Si además de la energía interna consideramos los modos *macroscópicos* de manifestarse la energía (potencial y cinética del conjunto, ya no de sus partículas) tenemos la siguiente identidad.

$$\begin{bmatrix} \text{Energía} \\ \text{total} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Energía} \\ \text{potencial} \\ \text{macroscópica} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Energía} \\ \text{cinética} \\ \text{macroscópica} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Energía} \\ \text{interna} \end{bmatrix}$$

Es decir, podemos plantear la siguiente igualdad.

$$E = Ep + Ec + U \quad (3-1)$$

### 3.2 Trabajo en sistemas cerrados

En este apartado tratamos el trabajo desarrollado sobre o por los sistemas cerrados. Cuando un sistema sufre una transformación, esta puede provocar cambios en el medio ambiente. Si tales cambios implican una variación de las fuerzas que ejerce el medio ambiente sobre el sistema, o más precisamente sobre la frontera entre el sistema y el medio ambiente, entonces ha habido producción de trabajo. Dependiendo del origen físico de las fuerzas aplicadas al sistema o producidas por él se distinguen *diferentes formas de trabajo realizado*.

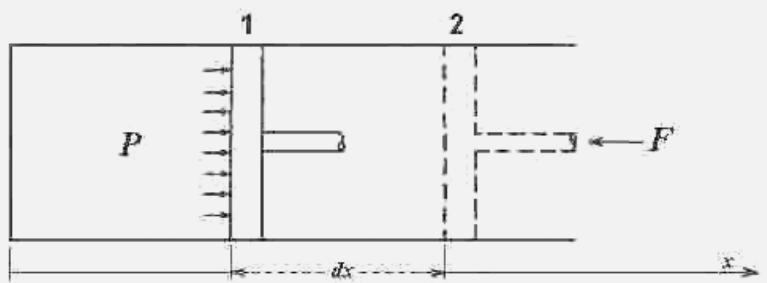
Si bien en teoría se puede concebir un trabajo que se hace sobre el sistema considerado como un todo, en general no es común en la práctica. Por ejemplo, se puede pensar en un recipiente que se pone en movimiento y resulta evidente que se hace un trabajo mecánico de traslación pero esto no es tema de la Termodinámica si no hay un efecto térmico sobre el sistema, o alguna transformación que produzca un cambio de estado. Si ocurren ambas cosas a la vez, la Termodinámica solo se ocupa de la energía transferida como trabajo en la transformación o en el cambio de estado. El estudio del trabajo que resulta del movimiento como un todo es objeto de estudio de la Dinámica.

Podemos distinguir tres clases de trabajo: el trabajo mecánico, el trabajo eléctrico (o más precisamente, electromagnético) y el trabajo químico.

#### 3.2.1 Trabajo mecánico

A los efectos de precisar el análisis y tipificar con exactitud lo que entiende la Termodinámica por trabajo mecánico se lo clasifica en dos categorías. Se puede encontrar trabajo mecánico de expansión (o de compresión, que es el proceso inverso) cuando el sistema contiene un gas que entrega trabajo al medio externo por efecto de su propia fuerza elástica. Si el trabajo es de compresión algún agente externo al sistema (medio ambiente) debe proveer la energía necesaria para vencer la fuerza elástica del gas.

##### Trabajo mecánico de expansión



$$\delta W_{1 \rightarrow 2} = |\vec{F}| \times |\vec{dx}| \times \cos \theta = -F dx \quad (3-2)$$

Si  $A$  es el área transversal del pistón y  $P$  la presión que suponemos invariable por lo pequeño del recorrido  $dx$  (que suponemos infinitesimal) y no alcanza a modificar mucho la magnitud de  $P$ , tenemos que por ser el proceso casi estático todos y cada uno de los estados que lo integran son de equilibrio, por ende:

$$F = -P A \Rightarrow \delta W_{1 \rightarrow 2} = P A dx = P dV \quad (3-3)$$

Como la evolución  $1 \rightarrow 2$  es de expansión, el volumen aumenta y por ello  $dV$  es positivo y como  $P$  es siempre positiva, el trabajo realizado es positivo (trabajo entregado por el sistema o realizado *contra* fuerzas externas). Si la evolución hubiese sido al revés ( $2 \rightarrow 1$ ) el volumen disminuiría (compresión) y  $dV$  resultaría negativo por lo que el trabajo sería también negativo: trabajo realizado *sobre* el sistema, recibido por el sistema, realizado por fuerzas externas. El trabajo total de una evolución (que a menos que digamos lo contrario se supone siempre casi estática) se puede calcular como la sumatoria de gran cantidad de trabajitos:

$$W_t = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 P dV \quad (3-4)$$

Esta integral se puede evaluar si:

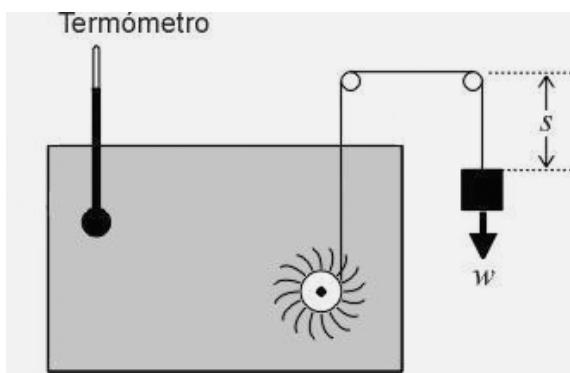
- a)  $P$  es constante;
- b)  $P$  no es constante, pero se puede encontrar una relación matemática que ponga  $P$  en función de  $V$ , o ambas en función de un tercer parámetro que se pueda evaluar a lo largo de la evolución.

Además, podemos suponer que el sistema intercambia calor (lo que realmente ocurre en la práctica) debido a que la compresión produce aumentos de temperatura. Esto se debe a que el trabajo en la compresión debe vencer la resistencia que opone la fuerza elástica del gas, que se resiste a disminuir su volumen. La energía que recibe el sistema se almacena como energía interna molecular de traslación, rotación, etc. El resultado neto de todo ello es un aumento de temperatura.

Supongamos un sistema *cerrado en reposo* con un cilindro de émbolo móvil que contiene un fluido comprimible. El émbolo se mueve muy lentamente sin rozamiento recorriendo una distancia infinitesimal  $dx$  contra la oposición ofrecida por la fuerza externa  $F$  por la acción de la presión  $P$ . El trabajo que ejecuta el sistema contra dicha fuerza es:

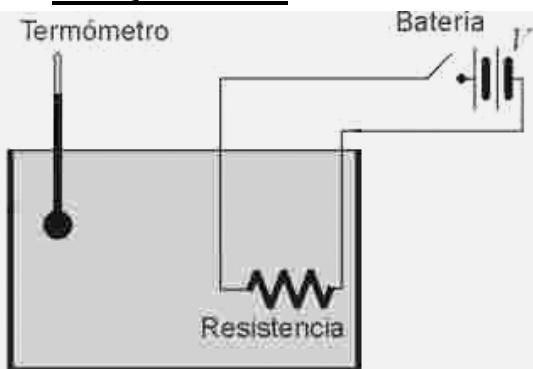
$$\delta W_{1 \rightarrow 2} = |\vec{F}| \times |\vec{dx}| \times \cos \theta = -F dx \quad (3-2)$$

### Trabajo mecánico distinto del de expansión



Además del trabajo mecánico de expansión tenemos otra forma de trabajo mecánico que, a falta de mejor nombre, identificamos como trabajo mecánico distinto al de expansión. Por ejemplo, con referencia a la figura imaginemos que el sistema está contenido en una caja. El sistema está formado por un fluido contenido en una caja, un termómetro y una rueda de paletas. Este sistema interacciona con el peso y la tierra que ejerce una fuerza gravitatoria conocida  $w$  sobre este peso. El peso al caer hace que la rueda gire y agite el fluido. Esta interacción es adiabática, ya que la única conexión entre los dos sistemas es la cuerda, que sólo transmite una cantidad despreciable de calor. La energía que produce el peso en forma de trabajo viene representada por la distancia  $s$  recorrida multiplicada por el peso. No cabe duda que esta energía se transfiere totalmente al sistema (suponiendo que no hay fricción) produciendo un trabajo mecánico que no se ejerce por (ni en contra de) las fuerzas elásticas. Por lo tanto no es trabajo mecánico de expansión ni de compresión.

### 3.2. 2 Trabajo eléctrico



El trabajo eléctrico es producido por o contra fuerzas de origen eléctrico, como en el croquis adjunto. Nos muestra un dispositivo de este tipo, completamente análogo al de la figura anterior. Aquí el sistema se compone de un recipiente lleno de fluido, un termómetro y una resistencia eléctrica conectada a una batería que proporciona un voltaje constante  $V$  mediante unos conductores lo suficientemente finos para mantener el sistema térmicamente aislado de la batería. La carga que puede proporcionar la batería es un parámetro externo. El trabajo eléctrico realizado por la batería sobre el sistema se puede calcular como el producto de la carga por el voltaje. La resistencia juega aquí un papel completamente análogo a la rueda de paletas del caso anterior, de modo que ambos son simplemente aparatos adecuados sobre los que puede realizarse trabajo.

aquí un papel completamente análogo a la rueda de paletas del caso anterior, de modo que ambos son simplemente aparatos adecuados sobre los que puede realizarse trabajo.

### 3.2. 3 Trabajo químico

Decimos que hay trabajo químico cuando una transformación que involucra un cambio de composición en el sistema se libera energía capaz de producir trabajo, o cuando como consecuencia de la entrega de una determinada cantidad de energía al sistema, este experimenta una transformación que involucra un cambio de composición. Desde este punto de vista, todos los procesos de combustión involucran la transferencia de trabajo químico. Este se produce como consecuencia del cambio irreversible de la composición del sistema, que libera una gran cantidad de energía interna.

Todas estas consideraciones nos conducen al Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados.

### 3.3 Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados

Llamamos  $\delta Q$  a una pequeña cantidad de calor intercambiada por el sistema con el medio ambiente durante una evolución infinitesimal. La suma de todos los pequeños  $\delta Q$  es el calor total intercambiado en toda la evolución, esto es:

$$Q_t = \int_I^2 \delta Q \quad (3-5)$$

Supongamos que el sistema del apartado anterior partiendo de un estado 1 caracterizado por sus propiedades ( $P_1, T_1, V_1$ ) sufre una serie de transformaciones en el curso de las cuales intercambia energía como calor y trabajo con el medio, para finalmente retornar al punto o estado de partida. Como el contenido de energía interna del sistema depende de su estado de excitación molecular (traslación, vibración, etc.) que viene determinado por las condiciones en que se encuentra el sistema, o sea por el estado, al volver al estado de partida el sistema se encuentra en el mismo contenido de energía que antes de comenzar la evolución. Cuando ocurre esto se dice que el sistema ha recorrido un ciclo o ha sufrido una evolución cíclica. Nótese de paso que si el sistema está inmóvil, su variación de energía cinética y potencial macroscópica es

cero. Por otra parte, como el sistema es cerrado no puede haber variación de energía cinética macroscópica del fluido porque las paredes del sistema son impermeables al flujo de materia. Puesto que no ha sufrido variación neta en su contenido de energía interna, es evidente que el sistema no almacenó energía como energía interna. Un balance de energía nos permite observar que, dado que no hay creación ni destrucción de energía en el interior del sistema, debe ser:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{se acumula} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right] \quad (3-6)$$

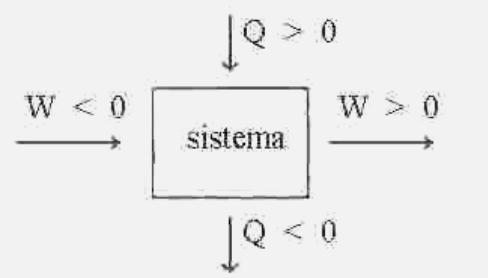
Como la energía interna del sistema al final de la evolución es la misma que al principio no hay acumulación. Por lo tanto la cantidad de energía que entra es igual a la cantidad que sale. En otras palabras el flujo neto de energía dado por la suma de la energía transferida en forma de calor y la transferida en forma de trabajo es cero. O también, toda la energía que entra como calor debe ser igual a la cantidad de energía que sale como trabajo.

$$W_{I \rightarrow I} + Q_{I \rightarrow I} = 0 \Rightarrow W_{I \rightarrow I} = -Q_{I \rightarrow I}$$

El trabajo se puede clasificar en dos clases: trabajo mecánico de expansión y trabajo distinto del de expansión. Es decir:

$$W = W_{PV} + W_o$$

En esta ecuación  $W_{PV}$  representa el trabajo mecánico de expansión y  $W_o$  representa el trabajo distinto del de expansión, es decir cualquier trabajo distinto del trabajo mecánico realizado contra una fuerza externa por el cambio de volumen. En esta última categoría se incluye el trabajo de eje, trabajo eléctrico o químico, etc.



Para simplificar supongamos que el sistema (en reposo, con su variación de energía potencial cero y su energía cinética cero) está sometido al ingreso de energía en forma de calor, y de él sale trabajo. El trabajo entregado por el sistema es positivo así que el calor ingresante también debe ser positivo. Imaginando una situación cíclica donde los flujos de energía sean inversos, es decir que ingrese energía en forma de trabajo y salga en forma de calor, los signos son negativos en ambos. Esto permite establecer una convención de signos, como se ve en el esquema.

En un pequeño tramo cualquiera de la evolución del sistema la variación de energía interna del tramo no es cero; dijimos que era cero la variación *total* del contenido de energía interna  $U$  en el ciclo completo, pero de a pasos  $U$  tiene variaciones en su valor, porque el sistema recorre estados diferentes. Por lo tanto si en ese tramo ingresa energía en forma de calor y sale en forma de trabajo, la resta será de acuerdo a la ecuación (3-6) la energía que se acumula, o sea la variación de energía interna.

Es decir, usando notación diferencial tenemos:

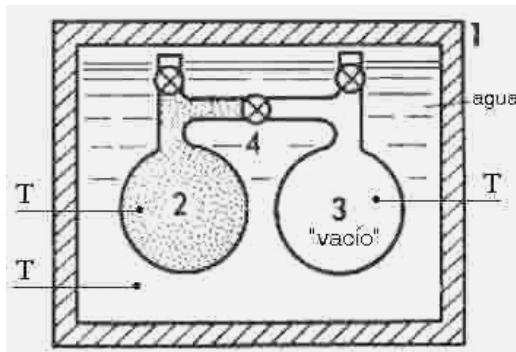
$$\delta Q - \delta W = dU \Rightarrow \delta Q = dU + \delta W \quad (3-7)$$

Esta expresión es la forma diferencial del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados. Si el trabajo fuera sólo trabajo mecánico de expansión, recordando la ecuación (3-3) tenemos:

$$\delta Q = dU + P dV \quad (3-7')$$

### 3.1 Experiencia de Joule-Kelvin

La experiencia que realizaron simultáneamente Joule y Lord Kelvin y que según algunos fue también hecha por Gay-Lussac en 1806 se hace en dos recipientes **2** y **3** ubicados en una caja **1** térmicamente aislada, que contiene agua.



Ambos recipientes están unidos por un conducto de gran diámetro dotado de una válvula **4** de gran sección. En uno hay gas a presión  $P$  y temperatura  $T$ . El otro está al vacío parcial que se podía lograr con la limitada tecnología de esa época.

El sistema se considera integrado por el conjunto de ambos recipientes y el conducto que los une, y tiene paredes rígidas. Se toman las temperaturas del agua y de cada uno de los recipientes, y se aguarda hasta que se igualan. Luego se abre rápidamente la válvula de comunicación. El gas llena ahora ambos recipientes. Verificando las temperaturas indicadas por ambos termómetros se comprueba que no hay variación de

temperaturas. Esto significa que no hubo transferencia de calor desde o hacia el sistema, dado que la caja es adiabática. Además, la temperatura del gas antes y después de la apertura de válvula es la misma.

Aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados tenemos:

$$\delta Q = dU + PdV = 0 \quad (\text{pues no hubo transferencia de calor})$$

Dividiendo por la masa:

$$du + Pdv = 0$$

Pero puesto que las paredes del sistema son rígidas,  $dv = 0$ . Por lo tanto:

$$du = 0$$

Ahora bien, la presión ha variado durante la experiencia, no así la temperatura que ha permanecido constante, ni tampoco el volumen, dado que el sistema tiene paredes rígidas. De ello se deduce que la energía interna no depende de  $P$ . Por otra parte si tenemos en cuenta que la energía interna específica tampoco depende de  $V$  como ya hemos deducido en el apartado 3.1, sólo queda una variable. Esto es,  $u$  debe ser función de  $T$ , ya que es la única variable que permanece constante.

Ambos investigadores realizaron la experiencia con grados de vacío muy inferiores a los que son posibles en la actualidad. Si se realiza esta experiencia con alto vacío en el recinto de la derecha y con termómetros supersensibles se puede medir una pequeña variación de temperatura. En la actualidad sabemos que los gases reales se comportan como ideales cuando se someten a gradientes pequeños de presión, de modo que resulta conveniente postular como condición de gas ideal que se cumpla la ley de gases ideales  $PV = nR'T$  y que la energía interna sea únicamente función de la temperatura.

$$\left. \begin{array}{l} PV = nR'T \\ U = f(T) \end{array} \right\} \text{Ecuaciones que definen a un gas ideal} \quad (3-8)$$

### 3.3.2 Notación diferencial

Se habrá notado que  $W$  y  $Q$  no se escriben usando la notación del diferencial ( $d$ ) sino con una letra  $\delta$  que simboliza "pequeña cantidad de". Esto es así porque ni  $Q$  ni  $W$  tienen diferencial total exacto, no son diferenciables exactamente. No ocurre lo mismo con  $U$ , que tiene diferencial total exacto.

Recordemos el significado matemático y físico del diferencial total exacto, que ya hemos tratado en el apartado 1.1.8 del capítulo 1.. Sea  $z$  una función de  $x$  e  $y$ . Se dice que  $z$  tiene diferencial total exacto cuando es posible hallar dos funciones  $M(x, y)$  y  $N(x, y)$  tales que:

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

En efecto, si:  $M(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad N(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$  tenemos:

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad \text{Se verifica también que } \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \text{ porque:}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}; \quad \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \Rightarrow \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Tomemos la ecuación (3-7'):  $\delta Q = dU + PdV$

Por ser  $U$  diferenciable exactamente es:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow \delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

Esta relación es de la forma:  $dz = M dx + N dy$ . Veamos ahora si  $\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}; \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \neq \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T}$$

Por lo tanto  $Q$  no tiene diferencial total exacto, no se puede escribir  $dQ$ , no existe.

Tomemos ahora la ecuación (3-3) para  $W$ . ¿Podemos expresar  $W$  en forma de diferencial total exacta en función de  $T$  y  $V$ ?

Si así fuera, tendríamos:

$$dW = \left( \frac{\partial W}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial W}{\partial V} \right)_T dV$$

Pero por la ecuación (3-3) es:  $\delta W = P dV \Rightarrow \left( \frac{\partial W}{\partial T} \right)_V = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = 0 \neq \frac{\partial P}{\partial T}$

Por lo tanto  $W$  no tiene diferencial total exacta.

Si una variable es diferenciable exactamente entonces la integral de esa variable es independiente del camino. Las integrales de  $W$  y  $Q$  no son independientes del camino, lo que hace importante estudiar atentamente las posibles variantes de una evolución para, por ejemplo, maximizar el trabajo entregado o minimizar el consumo de energía.

Desde el punto de vista matemático observamos que la integral de una función diferenciable se puede expresar como diferencia de dos valores extremos de la primitiva, mientras que la integral de una función no diferenciable no se puede expresar como diferencia de dos valores extremos de la primitiva. Por ejemplo, es correcto plantear lo siguiente.

$$\int_I^2 dU = \Delta U = U_2 - U_1$$

En cambio, para el trabajo no podemos plantear una igualdad de ese tipo sino que lo correcto sería:

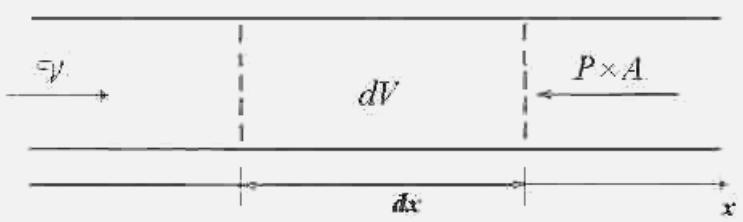
$$\int_I^2 \delta W = W \neq \Delta W$$

Veamos porqué. Para un sistema cerrado tenemos en virtud de la ecuación (3-4):  $W = \int_I^2 \delta W = \int_I^2 P dV$

Esta ecuación integral no se puede resolver mediante una primitiva, no existe la primitiva para la función porque esta varía según la trayectoria.

### 3.4 Trabajo en sistemas abiertos

Veamos el caso de un sistema abierto, tal como una tubería. Tomaremos una superficie ideal límite o frontera que encierra un volumen  $dV$ . El fluido se mueve con una velocidad lineal  $V$ . Usaremos la letra  $V$  para identificar velocidad de fluido o partícula, para no confundir con volumen. Supongamos que no hay rozamiento con las paredes.



El trabajo necesario para mover el fluido una distancia  $dx$  en la tubería con una velocidad  $V$  se hace contra una presión  $P$ . La fuerza impulsora que realiza este trabajo debe vencer la fuerza contraria representada por el producto  $(P \times A)$ , donde  $A$  es el área transversal de flujo de la tubería.

bería. Denominando  $\delta W_c$  al trabajo de circulación tenemos:

$$\delta W_c = P A dx = P dV \quad (3-9)$$

Puesto que  $P$  y  $dx$  son vectores de distinto sentido,  $\delta W_c$  es negativo, lo que es lógico dado que es trabajo que se debe ceder o entregar al sistema. En nuestro análisis el trabajo consumido por el sistema es siempre negativo. En el caso relativamente menos frecuente de que el gradiente de presión sea negativo (menor presión aguas abajo) el trabajo de circulación es positivo.

Puede existir trabajo distinto del de circulación, que puede ser trabajo eléctrico, químico, magnético, etc. que designamos como "otro trabajo" y simbolizamos como  $\delta W_o$ . Incluimos en esta categoría cualquier trabajo distinto del requerido para vencer la contrapresión que reina en el interior del sistema. Puede ser de naturaleza mecánica, eléctrica o química.

### 3.5 Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos

Como los sistemas abiertos son por definición sistemas de flujo, el planteo del Primer Principio para sistemas abiertos es distinto en su forma que para sistemas cerrados, porque tiene que tomar en cuenta las formas de energía asociadas con el flujo. Estas son dos: la energía cinética y la energía potencial. Ambas se refieren a porciones grandes de materia, es decir, se toman desde el punto de vista macroscópico, a diferencia de la energía interna, que considera las energías cinética y potencial de las partículas. Cabe aclarar que las deducciones que siguen sólo son válidas para régimen estable o permanente, es decir, cuando las propiedades del sistema son invariables en el tiempo.

### 3.5.1 Ecuación de continuidad

Esta ecuación no hace otra cosa que expresar el principio de conservación de la masa para un sistema de flujo. Asumiendo que el sistema se encuentra en régimen estable o permanente, y que esta condición es válida para el flujo de energía y para el flujo de masa, entonces la cantidad de masa que ingresa al sistema por unidad de tiempo debe ser igual a la que sale del sistema por unidad de tiempo.

De lo contrario debemos suponer que se produce una de dos situaciones posibles. O bien habría acumulación de masa en el interior del sistema, con lo que entra mayor cantidad de masa de la que sale, o habría disminución del contenido de masa del sistema, porque sale mas cantidad de la que entra.

Ambas hipótesis son incompatibles con la suposición de que el sistema funciona en régimen permanente. Por lo tanto no hay acumulación ni déficit en el sistema y se debe cumplir el siguiente balance de masa.

$$\sum_{\text{que salen}} (\dot{m})_{\text{corrientes}} - \sum_{\text{que entran}} (\dot{m})_{\text{corrientes}} = 0 \Rightarrow \sum_{\text{que salen}} (\dot{m})_{\text{corrientes}} = \sum_{\text{que entran}} (\dot{m})_{\text{corrientes}} \quad (3-10)$$

Esta ecuación se puede desarrollar si se reemplaza el caudal de masa por el producto  $\rho \times A \times V$  donde  $A$  es la sección transversal. En efecto, se puede demostrar que:

$$\dot{m} = \rho \times A \times V$$

Es interesante corroborar la validez de esta ecuación comprobando su homogeneidad dimensional. En efecto, si una ecuación es correcta (es decir, tiene una base teórica sólida y racional) debe ser dimensionalmente consistente. Por lo tanto las unidades de lo que está a la izquierda del símbolo = deben ser las mismas unidades de lo que está a la derecha del igual. Al expresar las unidades del caudal de masa en el Sistema Internacional tenemos:

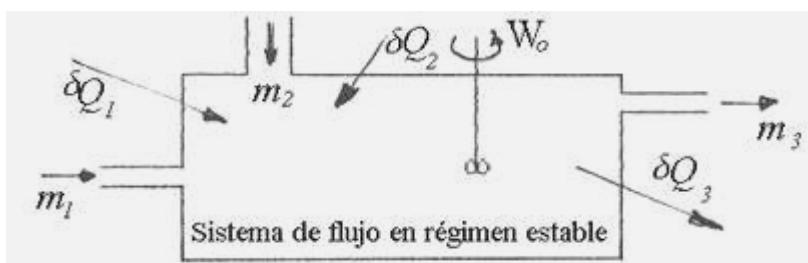
$$[\dot{m}] = \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

Las unidades de lo que está a la derecha son:

$$[\rho \times A \times V] = [\rho] \times [A] \times [V] = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times \text{m}^2 \times \frac{\text{m}}{\text{seg}} = \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

En consecuencia, la ecuación es dimensionalmente consistente. Por lo tanto es correcta.

### 3.5.2 Deducción del Primer Principio para sistemas abiertos



Sea un sistema como el mostrado en el esquema. Las fronteras del mismo son rígidas, de modo que no hay trabajo mecánico de expansión o compresión del sistema. Supongamos además que el sistema se encuentra en estado estable, es decir que los parámetros de estado del sistema son invariables en el tiempo.

Si en un cierto lapso de tiempo  $d\tau$  se produce el transporte de una masa  $dm$  que atraviesa el sistema, el balance de energía es (en términos de variación de energía y flujo de energía) reordenando la ecuación (3-6):

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Energía que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Energía que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Variación del contenido} \\ \text{de energía del sistema} \end{array} \right]$$

Si la variación del contenido energético del sistema incluye las energías cinética, interna y potencial, y la diferencia (salida) – (entrada) se escribe en términos de sumatoria para tomar en cuenta todas las corrientes de energía en forma de calor y trabajo, es:

$$\underbrace{\sum \delta Q}_{\substack{\text{Energía que entra} \\ \text{al sistema}}} - \underbrace{\sum \delta W}_{\substack{\text{Energía que sale} \\ \text{del sistema}}} = \underbrace{(\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p)}_{\text{Variación del contenido de energía del sistema}} \quad (3-11)$$

$$\sum \delta Q - \sum \delta W = \Delta(u dm) + \Delta\left(\frac{V^2}{2 g_c} dm\right) + \Delta\left(\frac{g}{g_c} z dm\right)$$

Aquí el operador  $\Delta$  simboliza lo siguiente:

$$\Delta(algo) = \sum_{\text{que salen}} (algo)_{\text{corrientes}} - \sum_{\text{que entran}} (algo)_{\text{corrientes}}$$

Pero el trabajo  $\delta W$  se puede considerar como la suma del trabajo de circulación mas otro trabajo no de circulación. Existen varias formas que puede adoptar el trabajo. Un sistema puede hacer o consumir trabajo contra fuerzas externas si la frontera del sistema cambia de posición. Este tipo de trabajo se suele llamar trabajo de expansión o trabajo mecánico. También puede haber trabajo en un eje, como el caso en que un fluido en movimiento hace girar una rueda. Luego se encuentran en ciertos casos otras formas de trabajo asociadas con efectos eléctricos, como el trabajo magneto hidrodinámico. Por último, podemos decir que existe un trabajo químico cuando la energía interna del sistema o la que recibe del medio se emplea en cambiar la composición química, como en la combustión o en otras reacciones químicas.

$$\delta W = \delta W_c + \delta W_o$$

El trabajo de circulación se puede considerar de este modo. Sabemos de la ecuación (3-9) que para una sola corriente:

$$\delta W_c = P \times dV$$

A su vez:

$$V = v \times m \Rightarrow dV = v dm + m dv$$

Pero en la pequeña distancia  $dx$  podemos suponer que la densidad  $\rho$  es constante. Por lo tanto también es constante su inversa  $v = 1/\rho$ . Entonces:

$$dv = 0 \Rightarrow dV = v dm$$

Para la pequeña masa  $dm$  que recorre el sistema en un instante  $d\tau$  es:

$$\delta W_c = \sum (P v dm)_{\text{que sale}} - \sum (P v dm)_{\text{que entra}}$$

En consecuencia:

$$\begin{aligned} \sum \delta Q - \Delta(P v dm) - \sum \delta W_o &= \Delta(u dm) + \Delta\left(\frac{V^2}{2g_c} dm\right) + \Delta\left(\frac{g}{g_c} z dm\right) \\ \sum \delta Q - \sum \delta W_o &= \Delta u dm + \Delta(Pv)dm + \Delta\left(\frac{V^2}{2g_c}\right)dm + \Delta\left(\frac{g}{g_c} z\right)dm \\ \sum \delta Q - \sum \delta W_o &= \Delta\left[u + Pv + \frac{V^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z\right] dm \end{aligned}$$

El término “ $u + Pv$ ” aparece con gran frecuencia en Termodinámica. Por eso definimos una nueva variable que denominamos **entalpía**:

$$H = U + PV$$

Introduciendo la entalpía en la ecuación del Primer Principio para sistemas de flujo tenemos:

$$\sum \delta Q - \sum \delta W_o = \Delta\left[h + \frac{V^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z\right] dm$$

Dividiendo por  $d\tau$  en ambos lados del igual:

$$\sum \frac{\delta Q}{d\tau} - \sum \frac{\delta W_o}{d\tau} = \Delta\left[h + \frac{V^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z\right] \frac{dm}{d\tau}$$

Estudiemos cada elemento de esta ecuación en particular, y qué significa cada uno:

$\sum \frac{\delta Q}{d\tau}$  es la magnitud del intercambio de calor por unidad de tiempo. Usando como notación un punto sobrepuerto para simbolizar la derivada respecto del tiempo:  $\sum \frac{\delta Q}{d\tau} = \dot{Q}$

En cuanto al término  $\sum \frac{\delta W_o}{d\tau}$  tiene por unidades trabajo sobre tiempo, es decir que es la potencia generada (o consumida) por mecanismos distintos de los de circulación y lo simbolizamos:  $\dot{W}_o$

El término  $\frac{dm}{d\tau}$  es el caudal de masa, es decir la cantidad de masa que circula por unidad de tiempo. Lo simbolizamos:  $\dot{m}$ . Con esta simbología tenemos:

$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_0 = \Delta \left[ h + \frac{V^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z \right] \dot{m}$$

Dividiendo por  $\dot{m}$  es:

$$\frac{\sum \dot{Q}}{\dot{m}} - \frac{\sum \dot{W}_0}{\dot{m}} = \Delta \left[ h + \frac{V^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z \right]$$

Pero  $\frac{\sum \dot{Q}}{\dot{m}} = \sum \frac{\delta Q/d\tau}{dm/d\tau} = \sum \frac{\delta Q}{dm} = \sum q$  (calor intercambiado por unidad de masa).

Análogamente:

$$\frac{\sum \dot{W}_0}{\dot{m}} = \sum \frac{\delta W_0/d\tau}{dm/d\tau} = \sum \frac{\delta W_0}{dm} = \sum w_0 \quad (\text{trabajo intercambiado por unidad de masa}). \text{ Entonces:}$$

$$\sum q - \sum w_0 = \Delta h + \frac{\Delta V^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z \quad (3-12)$$

La ecuación (3-12) es una de las formas del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos, expresada como diferencias finitas. Esta forma se puede convertir fácilmente en diferencial, tomando límite.

$$\left[ dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] \dot{m} = \sum \delta \dot{Q} - \sum \delta \dot{W}_0 \quad (3-12')$$

### 3.5.3 Régimen estable o permanente

En la deducción anterior suponemos que las variables de flujo de masa y energía ( $m$ ,  $V$ ,  $Q$  y  $W$ ) no varían con el tiempo. Esto se conoce como *régimen estable, estacionario o permanente*. Si estas variables dependen del tiempo, se dice que el régimen es *transitorio*. Salvo que lo aclaremos explícitamente, en lo sucesivo supondremos que el régimen es siempre *estacionario*. Los estados de régimen transitorio son inestables y si se espera algún tiempo por lo general el sistema se estabiliza por sí solo, tendiendo al régimen estable. A continuación trataremos los requisitos que se deben cumplir para que el régimen sea estable. Que el régimen sea permanente supone que se cumplen dos hipótesis simultáneamente.

- a) El flujo de energía se produce en estado permanente.
- b) El flujo de masa se produce en estado permanente.

La primera hipótesis requiere que se cumplan simultáneamente algunas condiciones que se detallan a continuación.

1. La velocidad de transferencia de calor a través de la frontera del sistema es constante en el tiempo.
2. La velocidad de transferencia de trabajo a través de la frontera del sistema es constante en el tiempo.
3. El estado termodinámico de las corrientes que entran al sistema es constante en el tiempo.
4. El estado termodinámico de las corrientes que salen del sistema es constante en el tiempo.

La segunda hipótesis requiere que se cumplan simultáneamente las siguientes condiciones.

1. El caudal de masa de cada corriente que entra al sistema es constante.
2. El caudal de masa de cada corriente que sale del sistema es constante.

Se cumple la ecuación (3-10) de continuidad para todo el sistema, es decir que la suma de los caudales de masa de todas las corrientes que entran al sistema es igual a la suma de los caudales de masa de todas las corrientes que salen del sistema.

### 3.6 Entalpía

Hemos definido la función *entalpía* como:  $H = U + PV$ . Es una función que tiene diferencial total exacta, puesto que es una combinación lineal de funciones que son a su vez diferenciables exactamente. Entonces es integrable y la integral es independiente del camino de integración. Por lo tanto, es una propiedad de estado del sistema, en el sentido de que su valor depende solo del estado del sistema. En otros términos, una variación de entalpía se puede calcular como la diferencia de la entalpía del estado final menos la entalpía del estado inicial, con total independencia de la evolución que une ambos estados.

Para sistemas cerrados cuando no hay trabajo distinto del de expansión:

$$\delta Q = dU + P dV$$

Pero:

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \Rightarrow dU + P dV = dH - V dP$$

$$\boxed{\delta Q = dH - V dP} \quad (3-7'')$$

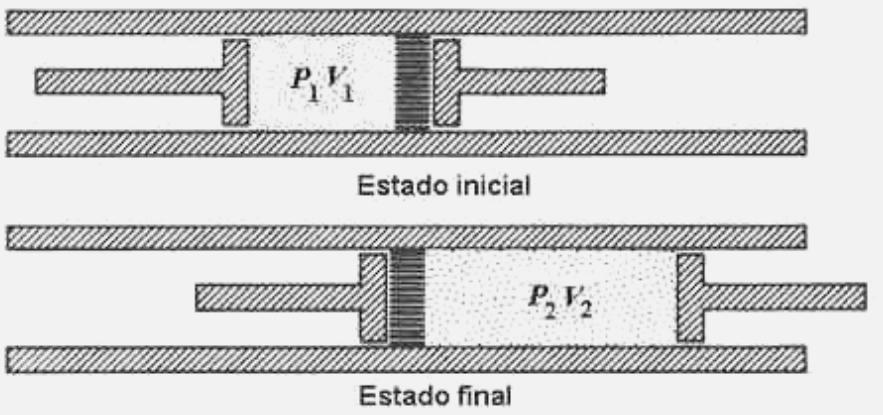
La ecuación (3-7'') es otra forma de expresar el Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados. En realidad, no es más que otra forma de escribir la ecuación (3-7').

Reflexionemos un poco sobre la entalpía. Es la suma de dos términos. Uno es la energía interna  $U$  que por lo que sabemos, depende sólo de la temperatura para gases ideales. El otro es el producto  $PV$ , que depende fuertemente de la presión. El primero contabiliza la energía "térmica" y el segundo la energía de presión o "mecánica".

En consecuencia, la entalpía describe la energía total que contiene un gas descontando formas macroscópicas. Por ejemplo, si tenemos un gas fuertemente comprimido y a alta temperatura, la reducción isotérmica de presión permite liberar sólo una parte de su energía. Para que el gas entregue toda la energía que contiene hay que usar algún medio por el cual se descomprima y enfríe simultáneamente, de modo que la energía térmica también se pueda liberar. Esto es lo que ocurre en las centrales de energía y en los motores térmicos, donde el gas sale del sistema con temperatura y presión algo superiores a las ambientes.

### 3.6.1 Expansión estrangulada

Si realizamos la experiencia de Joule-Kelvin haciendo pasar el gas desde el recinto de alta presión hacia el de baja presión a través de un orificio de muy pequeño diámetro o de un tabique poroso, se observa una variación de temperatura durante el proceso. Este fenómeno es la base de los procesos de separación de gases y de la industria frigorífica. El fenómeno se denomina proceso de Joule-Thomson.



Supongamos tener una tubería adiabáticamente aislada. Imaginemos que existen dos pistones ideales también adiabáticos cuya función es convertir al sistema de abierto en cerrado para simplificar el análisis. Véase el croquis de la izquierda.

Si en un instante dado pasa una masa  $dm$  del recinto 1 al 2, el volumen de 1 disminuye en la cantidad:

$$V_1 = (v_1 dm)$$

El volumen del recinto 2 aumenta en la cantidad:

$$V_2 = (v_2 dm).$$

El trabajo neto realizado es:

$$\Delta W = P_2 V_2 - P_1 V_1 = dm(P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

El cambio de energía interna del sistema es:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = dm(u_2 - u_1)$$

El sistema es cerrado y está aislado adiabáticamente lo que significa:

$$\Delta Q = 0 = \Delta U + \Delta W$$

Por lo tanto:

$$\Delta U = -\Delta W \Rightarrow dm(u_2 - u_1) = -dm(P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

Entonces:

$$u_1 + P_1 v_1 = u_2 + P_2 v_2$$

En otros términos:

$$\boxed{h_1 = h_2}$$

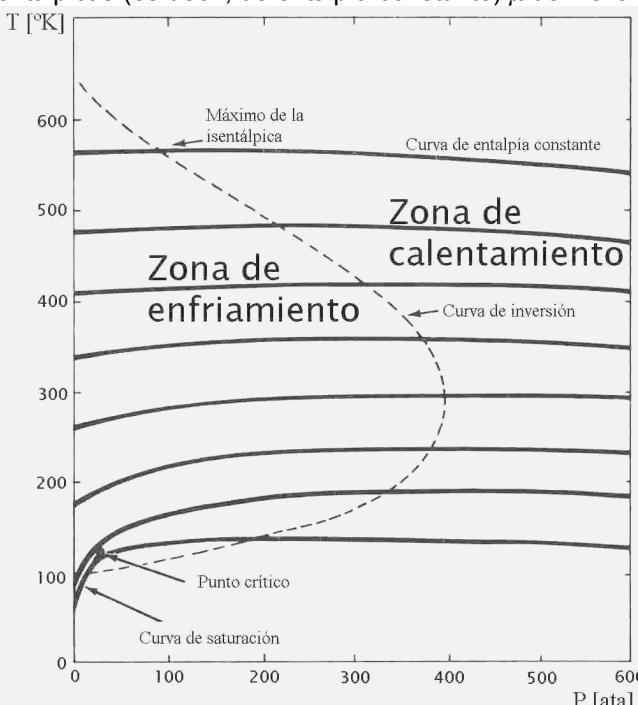
Es decir, el proceso es *isenálpico*. Nótese que además es *adiabático*. Las evoluciones isenálpicas pueden o no ser adiabáticas, e igualmente existen muchas evoluciones adiabáticas que no son isenálpicas. Como no es casi estático no se puede representar en ningún diagrama como línea continua. No obstante las isenálpicas (que sí se pueden representar con una línea continua) coinciden con la trayectoria de los procesos de Joule-Thomson. Son fuertemente irreversibles.

### 3.6.2 Coeficiente de Joule-Thomson

Se define el coeficiente de Joule-Thomson mediante la siguiente relación:

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3-13)$$

El significado del coeficiente de Joule-Thomson es el siguiente: si se grafican en un diagrama *T-P* las líneas isenálpicas (es decir, de entalpía constante)  $\mu$  define la pendiente de cada curva isenálpica.



(válvula, orificio) con grandes diferencias de presión. Se suelen analizar como procesos isenálpicos.

### 3.7 Calores específicos y calores latentes

Sabemos de la ecuación (1-5) del capítulo 1 que la cantidad de calor suministrada a un cuerpo viene dada por:

$$\Delta Q = m C \Delta T \quad \text{donde } C = \text{calor específico.}$$

Existen dos tipos de evolución que se suelen dar con gran frecuencia: a presión constante (por ejemplo la calcinación de un mineral en horno a cielo abierto) y a volumen constante (caso de un reactor a presión variable). Por ello se usan dos tipos de calor específico: a  $P$  constante y a  $V$  constante.

$$\bullet \text{ a } V \text{ constante} \left\{ \begin{array}{l} \delta Q = m C_V (dT)_V = (dU)_V = P dV = (dU)_V \\ \therefore C_V = \frac{1}{m} \frac{(dU)_V}{(dT)_V} = \left( \frac{du}{dT} \right)_V \end{array} \right. \quad (3-14)$$

$$\bullet \text{ a } P \text{ constante} \left\{ \begin{array}{l} \delta Q = m C_P (dT)_P = (dH)_P = V dP = (dH)_P \\ \therefore C_P = \frac{1}{m} \frac{(dH)_P}{(dT)_P} = \left( \frac{dh}{dT} \right)_P \end{array} \right. \quad (3-15)$$

Aunque aquí usamos letras mayúsculas, los calores específicos se expresan por unidad de masa, de modo que sus unidades son: cal/(gr °K) o Joule/(gr °K). Es muy común también expresarlos en base molar:

$$Cp' = \left( \frac{\partial h'}{\partial T} \right)_P \quad Cv' = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_V$$

En este caso sus unidades son: cal/(mol °K) o Joule/(mol °K).

### 3.7.1 Calores específicos de un gas ideal

Recordemos que un gas ideal debe cumplir las condiciones (3-8).

$$Cp' = \left( \frac{\partial h'}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial(u' + Pv')}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial(Pv')}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P + 0$$

Por tratarse de un gas ideal, la energía interna es sólo función de la temperatura, por lo tanto:

$$\left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_V = Cv'$$

$$\text{Además es: } Pv' = R'T \Rightarrow v' = \frac{R'T}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{R'}{P} \Rightarrow P \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = P \frac{R'}{P} = R'$$

En resumen:  $Cp' = Cv' + R' \Rightarrow$

$$Cp' - Cv' = R' \quad (3-16)$$

¿Qué podemos deducir de la ecuación (3-16)? Por ser  $R'$  una constante, la diferencia de ambos calores específicos es constante. Por otra parte, siendo:  $Cv' = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_V$  y siendo la energía interna de un gas ideal

sólo función de la temperatura, es obvio que  $Cv'$  también será sólo función de la temperatura para un gas ideal, de donde se deduce que también lo será  $Cp'$ . En efecto:

$$\begin{aligned} Cp' &= \left( \frac{\partial h'}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial(u' + Pv')}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial(Pv')}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial R'T}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \\ &\Rightarrow Cp' = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_P + R' \end{aligned}$$

Esto significa que  $Cp'$  solo depende de la temperatura para un gas ideal.

El cociente de calores específicos se suele designar con la letra  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{Cv' + R'}{Cv'} = 1 + \frac{R'}{Cv'} \Rightarrow \frac{R'}{Cv'} = 1 - \gamma \quad (3-17)$$

Del hecho de que  $Cp' > Cv'$  se deduce que  $\gamma > 1$ .

### 3.7.2 Variación del calor específico con la temperatura. Valor medio

Puesto que son relativamente más abundantes los procesos a presión constante, el valor más comúnmente usado es  $Cp$ . En general  $Cp$  es bastante independiente de la presión, pero no de la temperatura.

Muy a menudo se repiten ciertos procesos de calentamiento o enfriamiento, por ejemplo son muy comunes los que parten de la temperatura ambiente. Entonces es útil tomar una temperatura de referencia o de base a partir de la cual calcular el calor específico medio. Debido a la abundante cantidad de valores tabulados de  $Cp$  en forma de series de potencias de  $T$  que nos permiten obtener los valores a distintas temperaturas es posible calcular el  $Cp$  medio con exactitud suficiente para fines de ingeniería. Estos valores se suelen publicar en forma de tabla de valores de constantes en la siguiente ecuación empírica:

$$Cp^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3-18)$$

Aquí  $Cp^\circ$  está dado en el estado standard, esto es, extrapolado a presión nula pero los valores que suministra esta ecuación son válidos a presiones desde 0 a 3.5 ata.

El cálculo de  $Cp$  medio se realiza de la siguiente manera: sea  $T_0$  la temperatura inicial de un proceso cualquiera, y  $T_1$  la temperatura final. El calor por mol requerido para la elevación de temperatura desde  $T_0$  a  $T_1$  es:

$$q' = Cp'_m(T_1 - T_0) = \int_{T_0}^{T_1} Cp' dT \Rightarrow Cp'_m = \frac{\int_{T_0}^{T_1} Cp' dT}{T_1 - T_0} \quad (3-19)$$

En el Apéndice al final de este capítulo se encuentran gráficas de  $C_p'$  y  $C_{p,m}'$  para los gases más comunes. Véase también el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry para tablas de valores de las constantes de la ecuación(3-18), así como para métodos para estimar  $C_p'$ .

### **3.7.3 Calores específicos de sólidos, líquidos y gases puros**

#### Sólidos

Los sólidos puros tienen calores específicos bastante constantes. Un promedio de 42 elementos da  $C_p' = 6.17 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{K})$  y  $C_v' = 5.96 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{K})$ . Como se ve, son bastante parecidos y no se suele distinguir entre ellos.

Una forma simple de estimar el valor de  $C_p'$  es a partir de las fórmulas de desarrollo en serie de potencias [ecuación (3-18)]. El calor específico de sólidos puros se puede estimar a partir de la regla de Kopp. Esta fue desarrollada por varios autores entre 1831 y 1864. Establece que:

$$C_p' = \sum C_{p,i}' \text{ a temperatura ambiente.}$$

Es decir, el calor específico molar es la suma de los calores atómicos. Una lista aceptada de valores de calores atómicos [ $\text{cal}/(\text{átomo gramo}^\circ\text{K})$ ] es:

Sustancia	C	H	B	Si	O	N	F	P	S
Calor atómico	1.8	2.3	2.7	3.8	4	4.8	5	5.4	5.4

El calor atómico del resto de las sustancias vale  $6.2 \text{ cal}/(\text{átomo gramo}^\circ\text{K})$ .

Con las excepciones de los elementos que figuran en la lista anterior los valores de calor específico del sólido puro vienen dados por:

$$C_p' = 6.2 \times N \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad C_v' = 5.96 \times N \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad N = \frac{n^o \text{ átomos}}{\text{molécula}}$$

Este método puede dar errores de hasta el 20%. En amalgamas la exactitud es buena, pero pobre en aleaciones. Esto se debe a que las amalgamas son soluciones sólidas, mientras que muchas aleaciones involucran cambios en la estructura cristalina.

Una aproximación a temperaturas distintas de la atmosférica se puede obtener a menudo de la siguiente fórmula:

$$C_p' - C_v' = 0.0051 \times C_p'^2 \frac{T}{T_f}, \text{ donde } T_f \text{ es la temperatura de fusión [}^\circ\text{K}].$$

Si se dispone de  $C_p'$  (o se puede estimar) esta fórmula nos proporciona  $C_v'$ .

#### Líquidos

El valor de  $C_p$  de los líquidos no varía mucho a temperatura ambiente, ya que para la mayoría de los líquidos oscila entre 0.4 y 0.5 Kcal/(Kg °C). Son excepciones el  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , muy altos, y el  $\text{Hg}$  y compuestos clorados, muy bajos. Esto se debe a que en general el estado líquido existe en un intervalo de temperatura bastante estrecho (salvo metales como  $\text{Hg}$  y  $\text{Rb}$ ), por lo que la influencia de la temperatura en  $C_p$  es pequeña. Tampoco es demasiado influenciado por la presión. El valor promedio de  $C_p'$  varía menos de 10% a 2500 atm respecto del valor a presión atmosférica para los líquidos más comunes. Una buena manera de estimar el valor de  $C_p'$  es a partir de las fórmulas de desarrollo en serie de potencias [ecuación (3-18)]. Existen muchas correlaciones que permiten estimar el  $C_p$  a temperatura atmosférica. Ver Reid, Prausnitz y Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4ta. edición y "Propiedades de los Gases y Líquidos", Reid y Sherwood. Véase también el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry. Se puede obtener una estimación no muy exacta (errores de hasta un 30%) mediante la regla de Kopp:

$$C_p' = \sum K N \left( \text{donde } N = \frac{n^o \text{ átomos}}{\text{molécula}} \right)$$

La constante  $K$  viene dada por la siguiente tabla:

Sustancia	C	Si	O	S	P	H	F	B
K	2.8	5.8	6	7.4	7.4	4.3	7	4.7

Para todos los demás  $K = 8$ .

La influencia de la presión y la temperatura en el valor de  $C_p$  se puede estimar mediante la siguiente técnica, debida a Chow y Bright, basada en el factor de expansión de Watson. Chow y Bright encontraron que:

$$C_p \equiv w^{2.8}$$

Donde  $w$  es el factor de expansión de Watson. Entonces, si se conoce  $C_p$  a una cierta  $P_0$  y  $T_0$  y se desea estimar el valor de  $C_p$  en otra condición  $P_1$  y  $T_1$ , es:

$$\frac{(Cp)_{P_0, T_0}}{(Cp)_{P_1, T_1}} = \left( \frac{w_0}{w_1} \right)^{2.8} \Rightarrow (Cp)_{P_1, T_1} = (Cp)_{P_0, T_0} \left( \frac{w_0}{w_1} \right)^{2.8}$$

El factor de expansión  $w$  se puede obtener de la gráfica, tabla y fórmula dados en el primer capítulo, apartado 1.5.4.2.

El valor de  $Cv'$  suele diferir bastante de  $Cp'$  y se puede estimar por las reglas empíricas siguientes, si se conoce el  $Cp'$  del vapor y con las limitaciones de validez establecidas en cada caso. El subíndice  $L$  indica propiedad del líquido y el subíndice  $V$  del vapor.  $Tb$  es la temperatura normal de ebullición, es decir la temperatura a la que se vaporiza el líquido a presión atmosférica.

$$(Cv')_L - (Cp')_V = 0.2 \quad \text{para } T = Tb$$

$$(Cv')_L - (Cp')_V = R \left( 0.5 - 0.4 \frac{T}{Tb} \right) \quad \text{para } T \neq Tb$$

Si se conoce  $(Cp')_L$  se puede estimar  $(Cv')_V$  mediante la siguiente fórmula:

$$(Cp')_L - (Cv')_V = 12.6 \pm 1.6$$

Esta relación sólo es válida para fluidos no polares no asociados y para  $T = Tb$ .

Para 12 fluidos comunes no polares el error promedio de estas tres fórmulas fue de 4% con un máximo de 20%. Para 5 fluidos polares el error promedio fue del 27% con un máximo de 43%.

Si se dispone de  $(Cp')_V$  es posible estimar  $(Cp')_L$  por medio de las siguientes reglas empíricas:

$$(Cp')_L - (Cp')_V = 10 \quad (\text{válida para fluidos no polares y no asociados y para } T/Tb \leq 0.1).$$

$$(Cp')_L - (Cp')_V = 10.6 \quad (\text{válida para fluidos no polares y no asociados y para } T/Tb = 1).$$

$$(Cp)_L = \frac{K}{\rho} \quad \text{Donde } [Cp] = \text{cal/(gr } ^\circ\text{C}), [\rho] = \text{gr/cm}^3, K = 0.35 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ promedio.}$$

$$(Cp')_L = 2.23 \times N \quad \text{Sólo para hidrocarburos de } 50^\circ\text{C a } 200^\circ\text{C. } N = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de } C}{\text{molécula}}$$

### Gases

Los valores de  $Cp'$  y  $Cv'$  de los gases varían mucho más ampliamente que en los sólidos y en los líquidos, y dependen fuertemente de la presión y la temperatura. Una forma simple aunque sólo aproximada de estimar el valor de  $Cp'$  es mediante las reglas que proporciona la teoría cinética de los gases ideales, que se desarrolla en el apartado 3.8. Otra forma sencilla es a partir de las fórmulas en serie de potencias (ecuación (3-18)). También se puede usar la siguiente fórmula empírica si se conoce  $(Cp')_L$ .

$$(Cp')_V = 0.973 \times (Cp')_L - 10.87 \quad (\text{válida para fluidos no polares y no asociados y para } T/Tb = 1).$$

Ver también más adelante el capítulo 6, apartados 6.6.5 y 6.6.6.

### 3.7.4 Calores latentes

Como ya explicamos en el apartado 1.1.6 del capítulo 1 el calor latente representa la energía requerida para un cambio de fase, es decir, que habrá un calor latente distinto para la fusión, evaporación o sublimación, según sea el caso, propio de cada sustancia pura. Como sabemos por la regla de las fases y por la evidencia empírica, los procesos de cambio de fase ocurren siempre a temperatura y presión constantes.

¿Qué podemos deducir del Primer Principio de la Termodinámica con respecto a estos procesos?. Planteando la ecuación (3-7") del Primer Principio para sistemas cerrados tenemos:

$$\delta Q = dH - V dP$$

Pero puesto que el proceso ocurre a presión constante, resulta obvio que:

$$\delta Q = dm \times \lambda = dH \Rightarrow Q = m \times \lambda = \Delta H = H_2 - H_1$$

En este caso,  $H_2$  representa la entalpía del estado final y  $H_1$  la entalpía del estado inicial. Si por ejemplo se trata de un proceso de evaporación, el calor requerido por la evolución es:

$$Q_V = m \times \lambda_V = m(h_V - h_L) \quad (3-20)$$

Aquí  $H_V$  representa la entalpía del estado vapor y  $H_L$  la entalpía del estado líquido.

El calor latente de vaporización de los líquidos a presión normal se puede estimar mediante la regla empírica de Trouton, que data del año 1884.

$$\frac{\lambda'_V}{T_b} = K \Rightarrow \lambda'_V = K \times T_b$$

Donde:  $\lambda'_v$  es el calor latente molar de vaporización del líquido,  $T_b$  es la temperatura absoluta normal de ebullición [°K] y K es una constante. El valor de K depende de las unidades usadas para expresar  $\lambda'_v$ . Si  $\lambda'_v$  se expresa en KJoule /Kmol entonces K vale de 84 a 92 (valor medio 88); si  $\lambda'_v$  se expresa en Kcal/Kmol entonces K vale de 20 a 22, valor medio 21.

La regla de Kistyakowsky (1923) es un refinamiento de la regla de Trouton que proporciona valores en excelente concordancia con los valores experimentales para una cantidad de sustancias líquidas no polares, dentro de un error de  $\pm 3\%$  para 60 líquidos comunes. Al igual que la regla de Trouton, sólo proporciona resultados válidos para el punto de ebullición normal. No se puede usar para líquidos polares como el agua, amoniaco, aldehídos etc.

$$\frac{\lambda'_v}{T_b} = 8.75 + 4.571 \times \log_{10} T_b$$

Donde  $\lambda'_v$  es el calor latente molar de vaporización del líquido expresado en Kcal/Kmol. Volveremos sobre esta cuestión en el apartado 8.9 del capítulo 8, donde se analizan otros métodos mas exactos para la estimación del calor latente de vaporización.

De manera análoga se pueden encontrar reglas parecidas a la de Trouton para el calor latente de fusión. Así encontramos la siguiente regla para los *elementos sólidos*.

$$\frac{\lambda'_f}{T_f} = K_1 \Rightarrow \lambda'_f = K_1 \times T_f$$

Donde:  $\lambda'_f$  es el calor latente molar de fusión del sólido;  $T_f$  es la temperatura absoluta de fusión [°K] y  $K_1$  es una constante cuyo valor depende de las unidades usadas para expresar  $\lambda'_f$ . Si  $\lambda'_f$  se expresa en KJ/Kmol entonces  $K_1$  vale de 8 a 13 (valor medio 10.5) y si  $\lambda'_f$  se expresa en Kcal/Kmol entonces  $K_1$  vale de 2 a 3 (valor medio 2.5).

Para los *sólidos orgánicos* se puede usar la misma regla pero  $K_1$  vale de 42 a 67 (valor medio 55) en KJ/Kmol y de 10 a 16 (valor medio 13) en Kcal/Kmol. Para los *sólidos inorgánicos*  $K_1$  vale de 21 a 29 (valor medio 25) en KJ/Kmol y de 5 a 7 (valor medio 6) en Kcal/Kmol.

Se han derivado algunas reglas empíricas similares a la de Trouton para casos específicos. Así para elementos metálicos sólidos la regla de Tammann (1913) se puede escribir:

$$\frac{\lambda'_f}{T_f} = K_2$$

Donde  $\lambda'_f$  se expresa en Kcal/Kmol y  $K_2$  vale 2.2.

Para compuestos sólidos orgánicos e inorgánicos se puede usar la regla de Walden (1908) que es similar a la regla de Trouton.

$$\frac{\lambda'_f}{T_f} = K_2$$

Donde  $K_2$  vale 13.5 si las unidades de  $\lambda'_f$  son Kcal/Kmol y la temperatura de fusión se expresa en °K. Esta regla no se cumple para las parafinas normales, cuyo calor latente de fusión aumenta con el peso molecular. En ciertas fuentes bibliográficas se prefiere usar un valor algo distinto de la constante  $K_2$  para sustancias orgánicas: de 9 a 11, y para sustancias inorgánicas de 5 a 7 manteniendo las mismas unidades.

Alternativamente, para sólidos orgánicos no aromáticos que sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno Gambill (1958) propone la siguiente regla.

$$\frac{\lambda'_f}{T_f} = 4.95 \times 10^{0.00324 \times PM}$$

Donde PM es el peso molecular y  $\lambda'_f$  se expresa en Kcal/Kmol.  $T_f$  es la temperatura de fusión en °K.

La predicción del calor latente de sublimación presenta muchas mas dificultades que los casos anteriores. Las fórmulas del tipo regla de Trouton no son muy útiles debido a que generalmente se desconoce la temperatura o la presión de sublimación, que tampoco es fácil de medir. Por otra parte, parece ser que en muchos casos la sublimación viene acompañada de una transición compleja, en la que se produce una reorganización de la estructura del sólido, probablemente con cambios en la disposición cristalina. Esto significa que la sublimación es un fenómeno mas complejo que una simple transición de fase tal como la fusión o la evaporación. En efecto, si consideramos a la sublimación como un proceso simple, es posible pensar en el fenómeno como la consecuencia de dos transiciones: una de fusión y otra de vaporización. En este modelo, el sólido se sublima en un proceso en dos etapas; en la primera pasa del estado sólido al líquido, y de inmediato, en la segunda pasa del estado líquido al de vapor. Si fuese así, entonces el calor latente de sublimación se podría calcular como la suma de los calores latentes de fusión y vaporización, es decir:

$$\lambda_S = \lambda_F + \lambda_V$$

Esta relación se cumple en muchos casos, pero también existen numerosas excepciones que indican que hay otro mecanismo más complejo involucrado en este fenómeno.

### 3.8 Elementos de teoría cinética de los gases ideales

En este apartado daremos los rudimentos más fundamentales en los que se basa la teoría cinética de los gases ideales. Se ha trabajado mucho con este enfoque, que ha resultado moderadamente exitoso en ciertas aplicaciones prácticas.

#### 3.8.1 Postulados

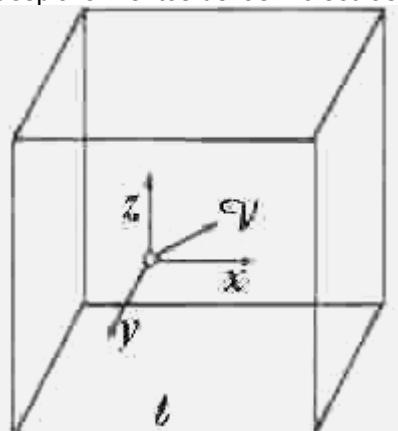
Implícitamente la teoría cinética supone que los gases ideales se componen de pequeñas partículas esféricas perfectamente elásticas dotadas de movimiento en todas las direcciones, que no experimentan atracción ni repulsión mutua ni con las superficies sólidas con las que están en contacto. Como se mueven constantemente, chocan entre sí y con las paredes sólidas limitantes o de los cuerpos sumergidos en su seno.

El resultado de la suma de las fuerzas producidas por los choques elásticos causa la presión. Si se entrega energía a un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas la energía cinética aumenta, lo que se comprueba porque hay un aumento de la frecuencia de los choques, evidenciado por un aumento de la presión. Como también aumenta la temperatura, debemos suponer que esta también se encuentra ligada a la energía cinética. Esto también se puede deducir del hecho de que si se fuerza el gas a ocupar un espacio menor, las moléculas chocan con las paredes con mayor frecuencia. Esto indica que debe haber mayor presión como en efecto ocurre, pero al forzar el gas a ocupar menor volumen se efectúa trabajo sobre él, o sea que recibe energía que se almacena como energía cinética verificándose un aumento de temperatura.

Si suponemos que las moléculas son puntuales (es decir, su volumen es despreciable) y exentas de efectos dipolares, eléctricos o magnéticos, estamos postulando un comportamiento ideal. Veamos hasta donde nos llevan estas suposiciones, especialmente para ver si podemos deducir la ecuación de gases ideales (que postulamos sobre una base puramente empírica) en forma racional, apoyándonos en la teoría cinética.

#### 3.8.2 Presión

Supongamos tener un cubo de volumen  $V$  que contiene  $N$  moléculas de masa  $m$ , todas iguales. Como los desplazamientos de las moléculas son al azar, no hay direcciones privilegiadas.



Pero considerando los sentidos de los ejes de coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , normales a las paredes del cubo, la probabilidad de que una molécula determinada siga una dirección dada, por ejemplo la  $z$ , es  $1/3$ .

En el eje  $x$ , si la molécula elige esa dirección tiene dos posibilidades: ir hacia la izquierda o hacia la derecha. Por lo tanto la probabilidad de que se dirija hacia una de las seis caras que tiene el cubo es:

$$(1/2) \times (1/3) = 1/6.$$

Cuando una molécula se dirige hacia una cara con una velocidad  $V_i$  y choca elásticamente, rebota con la misma velocidad  $V_i$  pero en dirección inversa. Por lo tanto recibe en el choque una aceleración (variación de su velocidad) de:

$$a_i = V_i - (-V_i) = 2V_i$$

Por lo tanto la fuerza debida al impacto de esa molécula es:

$$F_i = m \times a_i = 2m \times V_i$$

Habiendo moléculas que se dirigen hacia esa cara del cubo con velocidades  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ , ...,  $V_n$  es evidente que por segundo llegan:  $\frac{1}{6} \frac{V_1}{\ell}$  moléculas que se mueven con velocidad  $V_1$ ,  $\frac{1}{6} \frac{V_2}{\ell}$  moléculas que se mueven con velocidad  $V_2$ , y así sucesivamente. Por lo tanto el número de choques por segundo contra esa cara es:

$$\text{Número total de choques} = \frac{1}{6\ell} [V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i + \dots + V_n]$$

Cada choque produce una fuerza:

$$F_i = m \times a_i = 2m \times V_i.$$

La fuerza total que ejercen las moléculas al chocar contra esa cara es:

$$F = \sum F_i = \sum \frac{2m \times V_i \times V_i}{6\ell} = \sum \frac{m \times V_i^2}{3\ell} = \frac{m}{3\ell} \sum V_i^2$$

Definiendo la velocidad cuadrática media por:  $\overline{V^2} = \frac{\sum V_i^2}{N} \Rightarrow \sum V_i^2 = N \overline{V^2}$

Reemplazando:  $F = \frac{m N}{3\ell} \overline{V^2}$

La presión es fuerza dividida por la superficie, que es  $\ell^2$ , por lo que:

$$P = \frac{\frac{m N}{3\ell} \overline{V^2}}{\ell^2} = \frac{m N \overline{V^2}}{3\ell^3} = \frac{m N \overline{V^2}}{3V} \Rightarrow PV = \frac{1}{3} m N \overline{V^2} \quad (3-21)$$

Si tomamos la energía cinética media de las moléculas, basada en la velocidad cuadrática media, tenemos para una molécula:

$$Ec_m = \frac{1}{2} m V^2 \quad (3-22)$$

Reemplazando en la (3-20) tenemos:

$$PV = \frac{1}{3} m N \overline{V^2} = \frac{1}{3} 2 N \left( \frac{1}{2} m \overline{V^2} \right) = \frac{2}{3} N Ec_m \quad (3-23)$$

Es evidente que si la energía cinética permanece constante, el producto  $PV$  también es constante.

Comparando con la ley de Boyle  $PV = \text{constante}$  (a  $T$  constante) concluimos que la energía cinética media depende de  $T$  y sólo de  $T$ . En otras palabras es:

$$PV = N K T \quad (3-23')$$

$K$  es una constante dimensional de proporcionalidad. Para un mol de cualquier gas  $N$  es igual a  $N_0$  (el número de Avogadro), luego para un mol:

$$PV = N_0 K T$$

Uno de los más famosos científicos que trabajaron en la Termodinámica fue James C. Maxwell, que formuló su hipótesis: *todos los gases ideales tienen igual energía cinética media a la misma temperatura*. Entonces, si la hipótesis de Maxwell es exacta,  $K$  es una constante universal de los gases ideales y su producto por  $N_0$  también lo será, lo que nos lleva a:

$$N_0 \times K = R'$$

Donde  $R'$  es la constante universal de los gases ideales, por lo tanto para un mol de cualquier gas ideal tenemos para  $K$ :

$$K = \frac{R'}{N_0} = \frac{8.3 \times 10^7 \text{ (ergios/mol } ^\circ\text{K)}}{6.023 \times 10^{23} \text{ (molécula/mol)}} = 1.38 \times 10^{-16} \frac{\text{ergios}}{\text{molécula } ^\circ\text{K}}$$

$K$  se suele denominar constante de Boltzmann.

### 3.8.3 Energía interna de un gas ideal

Dijimos en nuestros postulados que las partículas de un gas ideal eran puntuales. Si suponemos que están exentas de atracción o repulsión (cosa que en la realidad ocurre cuando están muy separadas, o sea a bajas densidades) debemos concluir que toda la energía de las moléculas es cinética, es decir que no almacenan energía potencial. Por lo tanto de las ecuaciones (3-22), (3-23) y (3-23') tenemos:

$$\frac{2}{3} N Ec_m = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \overline{V^2} \right) = N K T \Rightarrow Ec_m = \frac{1}{2} m \overline{V^2} = \frac{3}{2} K T$$

Esta es la energía por molécula, de modo que para  $N$  moléculas es:

$$U = \frac{3}{2} N K T$$

Llamando  $n'$  al número de moles es:  $n' = N/N_0 \Rightarrow N = n' \times N_0 \therefore$

$$U = \frac{3}{2} N K T = \frac{3}{2} n' N_0 K T = \frac{3}{2} n' R' T \Rightarrow U = \frac{3}{2} n' R' T \quad (3-24)$$

Esta conclusión concuerda con lo que nos enseña la Termodinámica clásica, que por la experiencia de Joule-Kelvin deduce que la energía interna de un gas ideal solo depende de la temperatura.

### 3.8.4 Calores específicos de un gas ideal monoatómico

De la (3-24) tenemos:

$$U = \frac{3}{2} n' R' T \Rightarrow u' = \frac{U}{n'} = \frac{3}{2} R' T \Rightarrow Cv' = \left( \frac{\partial u'}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R' \quad (3-25)$$

Puesto que en  $\frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}}$   $R'$  vale aproximadamente 2, tenemos que:

$$Cv' \cong 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}}$$

Por otra parte:

$$h' = u' + Pv' = u' + R' T \Rightarrow h' = \frac{3}{2} R' T + R' T = \frac{5}{2} R' T \Rightarrow$$

$$Cp' = \left( \frac{\partial h'}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} R' \quad (3-26)$$

En consecuencia:

$$Cv' = Cp' - R' = \frac{3}{2} R' \quad (3-26')$$

Por lo tanto, en unidades usuales:

$$Cp' \cong 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}}$$

De esto se deduce que el cociente de calores específicos vale:

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} \cong \frac{5}{3} \cong 1.666 \quad (3-27)$$

### 3.8.5 Calores específicos de gases ideales poliatómicos

Las deducciones que corresponden a los puntos anteriores son válidas para gases monoatómicos. Para gases poliatómicos se obtienen valores distintos debido a que la energía interna debe computarse no solamente en base a la energía cinética sino también a la energía vibracional. Cada molécula tiene la posibilidad de moverse en sentido lineal (traslación), rotar y vibrar. Según sea el modo translacional, rotacional o vibracional así será el número de grados de libertad que posea la molécula. Por ejemplo en el estudio de la energía cinética de traslación vimos que la molécula podía moverse según la dirección preponderante  $x$ ,  $y$  o  $z$ : de lo que se deduce que tiene tres grados de libertad de traslación.

Al rotar queda definido el movimiento descomponiendo la velocidad angular según tres ejes, de modo que tiene tres grados teóricos de libertad en el modo rotacional. Además si la molécula vibra, en particular cuando hay mas de un átomo, la unión (que no es rígida y se puede imaginar como un resorte que une a los átomos) produce un efecto oscilatorio análogo al que se observa en los fenómenos elásticos.

La influencia del modo vibracional depende fuertemente del número de átomos que haya en la molécula y de la temperatura, pero a baja temperatura para moléculas simples (biatómicas) se puede despreciar.

Sea  $g$  el número total de grados de libertad. Vimos ya que:

$$\frac{1}{2} m \overline{V^2} = \frac{3}{2} KT \Rightarrow \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2} m \overline{V^2} \right] = \frac{1}{2} KT$$

Para  $g$  grados de libertad el valor de la energía total de una molécula es:

$$\frac{g}{3} \left[ \frac{1}{2} m \overline{V^2} \right] = \frac{g}{2} KT$$

Y para  $N$  moléculas la energía interna es:

$$U = \frac{g}{2} KTN \quad (3-28)$$

Pero:

$$K = \frac{R'}{N_o} \Rightarrow U = \frac{g}{2} \frac{R'}{N_o} TN = \frac{g}{2} \frac{N}{N_o} R'T = \frac{g}{2} n'R'T$$

Donde como antes  $n'$  es el número de moles.

$$Cv' = \frac{dU'}{dT} = \frac{d\left(\frac{U}{n'}\right)}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{g}{2} R'T\right) = \frac{g}{2} R' \quad (3-29)$$

$$Cp' - Cv' = R' \Rightarrow Cp' = Cv' + R' = \frac{g}{2} R' + R' = \frac{g+2}{2} R' \quad (3-30)$$

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{\frac{g+2}{2} R'}{\frac{g}{2} R'} = \frac{g+2}{g} \quad (3-31)$$

Veamos el caso de una molécula biatómica, por ejemplo O<sub>2</sub>. Hay tres grados de libertad de traslación. Hay tres grados de libertad de rotación, pero uno de ellos (que suponemos coincidente con el eje de unión de los átomos de la molécula que imaginamos como dos bolas unidas por una barra) no contribuye tanto como los otros y se puede despreciar. Por lo tanto  $g = 5$ . Entonces tenemos:

$$Cv' = \frac{5}{2} R' \cong 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}} \quad Cp' = \frac{5+2}{2} R' = \frac{7}{2} R' \cong 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}}$$

$$\gamma = \frac{5+2}{5} = \frac{7}{5} \cong 1.4$$

Esto coincide con los valores experimentales para  $P$  y  $T$  ambientes.

$$\text{Para gases triatómicos: } Cp' \cong 8 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}}, \quad Cv' = 6 \text{ a } 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}}, \quad \gamma = 1.33 \text{ (teórico)}$$

Estos valores dependen mucho de  $T$  y  $P$ . No obstante, para condiciones normales coinciden bastante bien con los valores experimentales.

### 3.9 Análisis termodinámico de procesos complejos usando el Primer Principio

Independientemente del grado de complejidad del conjunto, los sistemas complejos se diseñan como una serie de procesos simples, que se integran al sistema como ladrillos en un edificio. No importa cuán complicado sea el sistema, siempre hay que recordar que sus partes integrantes se pueden analizar por separado. Tanto el conjunto como cada una de las partes deben cumplir los Principios de la Termodinámica así como el de conservación de la masa. Por lo general se trata de sistemas abiertos, por lo que habrá que aplicar el Primer Principio para sistemas de flujo. En consecuencia se deben analizar mediante las ecuaciones (3-10) y (3-12'), que suponen régimen estacionario. Estas ecuaciones son en general válidas, porque los supuestos en los que se basa su deducción (es decir, funcionamiento en régimen estable o permanente) normalmente se cumplen bastante bien, ya que los procesos reales se diseñan para operar en condiciones constantes. Si bien es natural que en alguna circunstancia se produzcan variaciones de cierta magnitud debido a cambios en las condiciones operativas, se acostumbra proyectar los sistemas para que su funcionamiento sea lo más parejo que sea posible, y de tal modo que cualquier variación no sea demasiado grande. Digamos, por ejemplo, no mayor del 10% del valor medio en cualquier variable. Precisamente el objetivo principal de los sistemas de control es evitar fluctuaciones bruscas o intensas de las variables clave.

Frecuentemente se toma una ecuación de carácter general como la (3-11) y se introducen idealizaciones o simplificaciones, despreciando la contribución de algunos términos como la energía cinética o potencial. Una duda que se suele presentar al analista inexperto es cuales términos se pueden despreciar y cuales no. La respuesta es sencilla: depende de cada caso y es relativo. Si en un caso en particular se analiza un sistema en el que la magnitud del intercambio de energía por transferencia de calor es muy grande, lo más probable es que la variación de energía cinética se pueda despreciar, siempre y cuando no se verifiquen grandes variaciones de velocidad. Lamentablemente, cada caso es específico y habrá que analizarlo individualmente. Por supuesto, hay casos en los que es evidente lo que se puede despreciar, por ejemplo porque algún término no existe. Es lo que sucede cuando se analiza un sistema térmicamente aislado de modo que no haya intercambio de calor, donde es obvio que despreciamos  $\delta Q$ , porque es nulo.

Los diversos elementos que integran un proceso complejo se pueden clasificar en una cantidad limitada de sistemas simples.

1. Sistemas que impulsan fluidos consumiendo trabajo: bombas, compresores, agitadores.
2. Sistemas que producen trabajo consumiendo la energía de un fluido en movimiento: turbinas, motores térmicos, magneto hidrodinámicos y eléctricos.
3. Sistemas en los que se produce expansión o expansión estrangulada: toberas, válvulas de control de flujo, difusores, estrangulamientos frigoríficos.
4. Sistemas en los que sólo hay intercambio de calor sin cambios en la composición: calderas, evaporadores, condensadores, calentadores y enfriadores.
5. Sistemas en los que hay intercambio de calor con cambios en la composición de fluidos: cristalizadores, columnas de destilación, columnas de absorción, concentradores.
6. Sistemas en los que sólo se transportan fluidos: tuberías y canales, con o sin recirculación.

El orden en que se enumeran los diversos elementos de la lista anterior no tiene ninguna relevancia o significado especial; se han listado de cualquier manera.

En todos los casos se deben cumplir las ecuaciones (3-10) y (3-12') de modo que el análisis suele ser comparativamente sencillo. Sería muy oneroso hacer un análisis detallado de todos y cada uno de estos procesos. Por otra parte, no hay muchas diferencias en la forma de plantear, desarrollar y ejecutar el análisis. Por lo tanto, nos remitiremos a un puñado de casos de especial relevancia, o que se presentan con mayor frecuencia.

Cualquiera de las dos ecuaciones mencionadas mas arriba se puede usar para calcular cualquier incógnita, pero no mas de una. Sin embargo, si se combina con la otra se tiene un sistema de dos ecuaciones, lo que permite resolver problemas con dos incógnitas. Si el problema tiene mas de dos incógnitas no se puede resolver en forma explícita, pero todavía se puede poner un par de variables desconocidas en forma de cociente adimensional. De esta manera se obtiene una "solución" en la que dos de las incógnitas se expresan en función de una tercera. Entonces, si bien no es posible hallar una solución única, siempre se pueden graficar o tabular valores de las dos incógnitas que nos interesan para valores esperables de la tercera variable. A menudo estas gráficas o tablas sirven para tomar una decisión. Aunque el problema no es en este caso de tipo cerrado (una sola solución) sino de tipo abierto (múltiples soluciones) todavía se puede elegir la solución mas conveniente. Cuando se combinan estas posibles soluciones de carácter técnico con restricciones económicas, de seguridad, cumplimiento de la legislación laboral, de contaminación, etc. se tiene un conjunto de posibles soluciones, del que se puede elegir la que demuestre ser óptima desde el punto de vista técnico, económico y legal. Veamos a continuación algunos casos muy frecuentes.

### **3.9.1 Análisis de un intercambiador de calor**

Cualquier dispositivo construido primariamente para permitir la transferencia de calor entre dos fluidos o entre un fluido y una fuente de energía se considera un intercambiador de calor. Se excluyen los hornos que son una categoría aparte.

No existe proceso de ingeniería que no incluya intercambio de calor. Se lo puede encontrar en las viviendas, en las plantas de energía termoeléctrica, en los sistemas de impulsión de vehículos navales, terrestres y aéreos, etc. Sin importarnos por el momento el estudio de los mecanismos de transmisión del calor que dejamos para mas adelante, aplicando los principios de conservación de masa y energía usamos las ecuaciones (3-10) y (3-12'), que reproducimos por comodidad.

$$\sum_{\text{que salen}} (\dot{m})_{\text{corrientes}} = \sum_{\text{que entran}} (\dot{m})_{\text{corrientes}}$$

$$\left[ dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] \dot{m} = \sum \delta \dot{Q} - \sum \delta \dot{W}_0$$

Puesto que en un equipo de intercambio de calor no se verifican grandes variaciones de altura entre las secciones de entrada y de salida del equipo, podemos despreciar la contribución de la energía potencial. Además, suponemos que las tuberías que conectan el equipo con el resto del sistema tienen aproximadamente el mismo diámetro en las secciones de entrada y de salida, de modo que no habrá variaciones importantes de velocidad. En consecuencia podemos despreciar la contribución de la energía cinética.

Por otra parte, un intercambiador de calor es por lo general un equipo estático, que no consume ni produce trabajo mecánico, y en los pocos casos en que se consume trabajo este es muy pequeño comparado con las grandes cantidades de energía intercambiada como calor. Por lo tanto, podemos despreciar la contribución del trabajo mecánico. En conclusión, la ecuación (3-12') se reduce a:

$$\dot{Q} = \sum_{\text{que salen}} (\dot{m} \times h)_{\text{corrientes}} - \sum_{\text{que entran}} (\dot{m} \times h)_{\text{corrientes}} \quad (*)$$

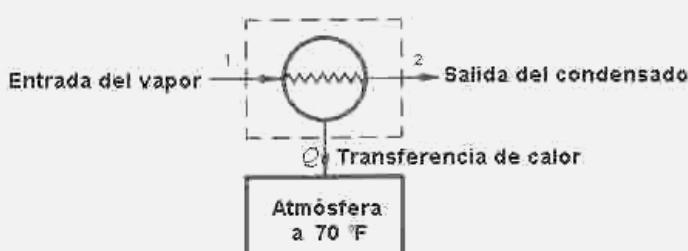
En otras palabras, el calor intercambiado en el equipo tiene que ser igual a la diferencia de entalpías de las corrientes. Para entender mejor la manera de aplicar el análisis termodinámico al caso de un intercambia-

dor de calor y cómo sirve para cálculos de ingeniería, veamos un caso concreto. Conviene antes de encarar la resolución de este ejemplo leer las recomendaciones que se dan en el apartado 1.7 del capítulo 1.

### Ejemplo 3.1 Cálculo del calor disipado en un condensador.

En una planta termoeléctrica se debe condensar el vapor que sale de una turbina en un intercambiador de calor condensador que funciona en régimen permanente. Entran al mismo 10 Lb/hr de vapor saturado de agua a 300 °F, siendo este flujo también a régimen permanente. La transmisión de calor se hace hacia la atmósfera que se encuentra a 70 °F. Determinar la cantidad de calor disipada en el condensador si el vapor sale del mismo como líquido saturado a 300 °F.

Solución

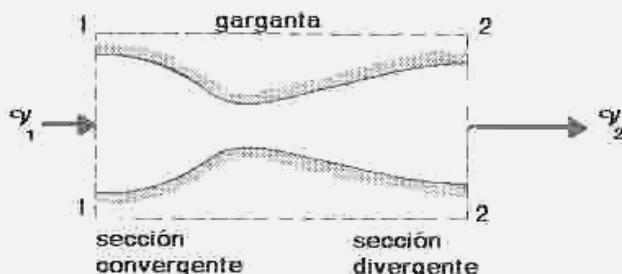


es:  $h_2 = 369.7 \text{ BTU/Lb}$ . A 300 °F y como vapor saturado la entalpía del vapor es:  $h_1 = 1179.7 \text{ BTU/Lb}$ . Entonces sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$\dot{Q} = 10 \frac{\text{Lb}}{\text{hora}} \left[ (369.7 - 1179.7) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} \right] = -9100 \frac{\text{BTU}}{\text{hora}}$$

El significado del signo negativo es el siguiente: tal como está planteado el sistema y de acuerdo a la convención de signos adoptada en el apartado 3.3 el calor sale del sistema hacia la atmósfera, y por lo tanto es negativo.

### 3.9.2 Análisis de una tobera



Una tobera es una restricción o disminución de sección (garganta) precedida de una sección convergente y seguida de otra divergente o difusor. Se supone que el proceso de pasaje del fluido por la tobera es adiabático, lo que es razonable ya que es tan corta que no alcanza a producirse intercambio de calor con el medio. Se usa para acelerar el fluido, aumentando su velocidad a expensas de las energías de presión e interna. Como la presión disminuye se tiene una expansión. Cabe aclarar que la expansión no ocurre como una estrangulación, de modo que no se trata de un fenómeno de Joule-Thomson. Los efectos del rozamiento se suelen despreciar, porque en toberas bien construidas son mínimos gracias a un cuidadoso diseño y acabado superficial interno, a pesar de las grandes velocidades que se alcanzan. El análisis de la tobera se basa en la ecuación (3-12). Puesto que se trata de una evolución adiabática en la que no se realiza ningún trabajo los términos a la izquierda del igual son nulos. Entonces:

$$\Delta h + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = 0$$

Pero además en los gases y vapores la energía potencial se puede despreciar, resultando:

$$\Delta h + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} = 0$$

En pocas palabras, esto significa que el aumento de velocidad que se produce al pasar el gas o vapor desde la sección 1 a la garganta (donde al circular por un sector de menor sección se acelera) se produce por una disminución de entalpía.

### Ejemplo 3.2 Cálculo de la velocidad de descarga de una tobera.

En una tubería que transporta vapor de agua de 500 psia (34 ata) y 1000 °F (538°C) a una velocidad  $V = 10$  pies/seg (3.05 m/seg) se coloca una tobera que lo acelera, midiendo a la salida una temperatura de 300 °F (149°C) y una presión de 1 ata. ¿Cuál será la velocidad de descarga de la tobera?

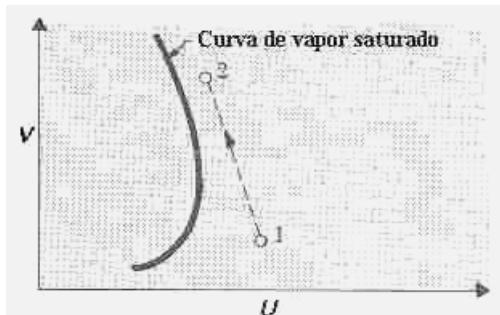
**Solución**

El croquis muestra la evolución en un diagrama  $V-U$ .

Usando el diagrama  $H-S$  o  $V-U$  del vapor de agua (ver el Apéndice) ubicamos las condiciones de entrada 1 y de salida 2.

Como vemos en el diagrama  $H-S$  de Mollier tenemos en las condiciones de entrada a la tobera  $P_1$  y  $T_1$  una entalpía específica:

$$h_1 = 1520 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} \times 107.6 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{BTU}} = 163552 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Lb}} = \\ = 163552 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{0.4536 \text{Kg}} = 360564 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}}$$



$$\text{En las condiciones de salida, del mismo diagrama: } h_2 = 1193 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 1193 \frac{107.6}{0.4536} = 282995 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}}$$

Aplicando la ecuación que acabamos deducir, podemos calcular la velocidad de la descarga de la tobera.

$$\Delta h + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} = 0 \Rightarrow \Delta V^2 = 2 g_c \Delta h \Rightarrow V_2 = \sqrt{V_1^2 + 2 g_c \Delta h}$$

$$V_2 = \sqrt{3.05^2 \frac{\text{m}^2}{\text{seg}^2} + 2 \times 9.8 \frac{\text{Kg} \times \text{m}}{\text{Kg}_f \times \text{seg}^2} (360564 - 282995)} \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} = 1233 \frac{\text{m}}{\text{seg}}$$

**3.9.3 Análisis de una turbina**

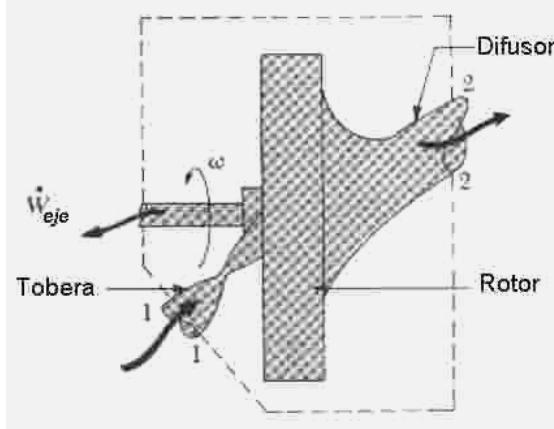
Las turbinas son equipos que producen trabajo mecánico consumiendo la energía de un fluido en movimiento. Puesto que están aisladas térmicamente, el intercambio de calor con el medio ambiente se puede despreciar. En consecuencia, la operación de las turbinas se puede considerar prácticamente adiabática. El análisis se basa en la ecuación (3-12').

$$\left[ dh + \frac{dV^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] \dot{m} = \sum \delta \dot{Q} - \sum \delta \dot{W}_0$$

Por ser el fluido de trabajo un vapor (por lo general de agua) la contribución de la energía potencial se puede despreciar. También podemos despreciar la contribución de la energía cinética ya que las diferencias de velocidad no son significativas en este caso comparadas con la energía térmica y mecánica usada por la turbina. Con estas simplificaciones y asumiendo régimen estable, la ecuación (3-12') se puede escribir así.

$$\dot{m} \times \Delta h = \dot{W}$$

El siguiente ejemplo muestra cómo aplicar el análisis termodinámico en cálculos de ingeniería. De paso, comprobaremos numéricamente si en efecto se pueden despreciar las contribuciones de las energías cinética y potencial.

**Ejemplo 3.3 Cálculo de los parámetros operativos de una turbina de vapor.**

Se ha construido una turbina casera según el croquis. Elejimos los límites del sistema arbitrariamente en 1 y 2, según marcamos con líneas de puntos.

La turbina está aislada adiabáticamente y el fluido sale de ella en 2 a la misma velocidad a la que entra en 1. Por lo tanto toda la energía que pierde el fluido entre 1 y 2 se debe convertir en trabajo  $W$ , suponiendo una eficiencia del 100%. Esto último claro está no es así por los efectos disipativos, ya que una parte de esa energía se disipa como turbulencia, otra parte se disipa en forma de calor a través de la aislación, etc. Todo esto conduce a que la eficiencia puede ser del 20, 50 o 60%, según la construcción. Por ejemplo una turbina con una eficiencia del 60% puede entregar como trabajo mecánico en el eje sólo 60 de cada 100 unidades de la energía que recibe del vapor.

Supongamos que se usa vapor de agua, que entra a 2 ata y 230°C en **1** y sale a 1 ata y 150°C en **2**. En el diagrama de Mollier (véase el Apéndice) hallamos las siguientes propiedades:  $h_1 = 700 \text{ Kcal/Kg}$ ,  $h_2 = 663 \text{ Kcal/Kg}$ .

¿Cuál debería ser la cantidad de vapor necesaria para que la turbina idealmente suministre 10 KW de potencia?

#### Solución

Suponiendo que el sistema es adiabático, que las velocidades de entrada y salida son casi iguales y despreciando la variación de energía potencial tenemos:

$$\dot{m} \times \Delta h = \dot{W} = 700 - 663 = 37 \text{ Kcal/Kg.}$$

$$1 \text{ KW} = 8.6 \times 10^2 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} \Rightarrow 10 \text{ KW} = 8600 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 2.39 \frac{\text{Kcal}}{\text{seg}}$$

La cantidad de vapor que requiere la turbina es por lo tanto:

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}}{\Delta h} = \frac{2.39 \frac{\text{Kcal}}{\text{seg}}}{37 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}} = 0.0645 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

Esto no es demasiado, es decir, nos da la idea de que es posible obtener esa potencia.

Analicemos ahora qué pasa con la velocidad y la altura. Al usar el Primer Principio [ecuación (3-12')] despreciamos las contribuciones de la energía cinética y potencial. ¿Porqué podemos hacer esto?.

Veamos primero la energía cinética. Vamos a suponer que en la entrada a la turbina la velocidad es de, por ejemplo, 30 m/seg que es un valor un poco alto para un sistema tan casero pero algo bajo para instalaciones industriales. Supongamos que a la salida de la turbina la velocidad se reduce a un décimo, o sea 3 m/seg. Luego:

$$\frac{\Delta V^2}{2 g_c} = \frac{(30 \text{ m/seg})^2 - (3 \text{ m/seg})^2}{2 \times 9.8 \left( \text{Kg} \times \text{m} / (\text{Kg}_f \times \text{seg}^2) \right)} = 45.5 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} = 45.5 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} \times 0.002343 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}_f \times \text{m}} = 0.11 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Este valor es despreciable frente a las 37 Kcal/Kg que provienen de la disminución de entalpía.

Veamos ahora qué pasa con la energía potencial. ¿Qué altura de vapor producirá una energía de 1 Kcal?.

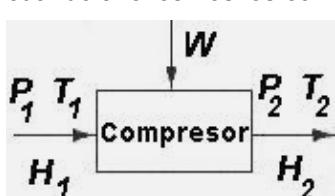
$$\frac{g}{g_c} \Delta z \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} \times 0.002343 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}_f \times \text{m}} = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \Rightarrow \Delta z = \frac{1}{0.002343} \text{ m} = 427 \text{ m}$$

Como vemos, esta altura está fuera de toda proporción porque requiere casi medio kilómetro de altura, lo que demuestra que es imposible aprovechar la variación de energía potencial para generación de potencia con un gas o vapor, debido a su bajísima densidad.

#### 3.9.4 Análisis de un compresor

Un compresor es un equipo usado para aumentar *significativamente* la presión de un gas. Los equipos que producen aumentos insignificantes de presión no son compresores propiamente dichos.

Para que tenga aplicación práctica un compresor debe funcionar en forma continua entregando un caudal lo mas parejo posible. Esto requiere que funcione como un sistema de flujo, aunque ciertos equipos puedan comportarse como sistemas cerrados durante un corto período de tiempo, como ya veremos mas adelante cuando analicemos los compresores alternativos.



Esquemáticamente podemos representar el sistema como se observa en el croquis. El compresor puede tener cualquier diseño mecánico apropiado para la compresión. La Termodinámica se interesa solamente en el efecto que produce en el gas, así como en las relaciones energéticas entre el sistema y el medio.

Entra una masa conocida del gas en condiciones  $P_1$  y  $T_1$  que definen una entalpía  $H_1$  y sale la misma masa en condiciones dadas por las variables  $P_2$  y  $T_2$  que definen una entalpía  $H_2$ . El compresor consume energía en forma de trabajo  $W$ .

Como el sistema está en régimen permanente, la masa que circula por unidad de tiempo (caudal de masa) es constante. El balance de energía de la ecuación (3-12) proporciona la siguiente relación, despreciando las contribuciones de la energía cinética y potencial y asumiendo comportamiento adiabático.

$$-w_o = \Delta h$$

El signo negativo del trabajo denota que esa energía se debe entregar al sistema y por lo tanto, de acuerdo a la convención adoptada, es negativo. Si hacemos caso omiso del signo, es decir si calculamos el valor absoluto del trabajo consumido por el compresor, obtenemos para un compresor adiabático:

$$w = h_2 - h_1$$

La potencia del motor del compresor será para un caudal de masa dado  $\dot{m}$ :

$$\dot{W} = \text{Potencia teórica} = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Es fácil comprobar que esta ecuación es correcta. En efecto, la ecuación es dimensionalmente consistente. Si la entalpía se expresa en unidades de energía sobre unidades de masa y el caudal de masa en unidades de masa sobre unidades de tiempo, el producto da en unidades de energía sobre unidades de tiempo, es decir unidades de potencia.

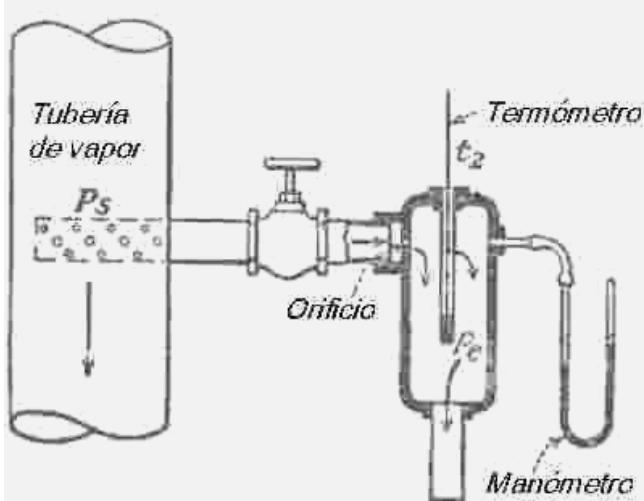
### 3.9.5 Análisis de un proceso de estrangulación

Como ya se dijo en el apartado 3.6.1, los procesos de expansión estrangulada se caracterizan por el flujo de un fluido desde zonas de alta hacia zonas de baja presión, y por el paso a través de una restricción que puede ser una válvula, orificio, etc. Además, dijimos que se trata de procesos a entalpía constante. Sus principales características distintivas son:

1. No tienen intercambio de calor con el medio.
2. No tienen cambios importantes de energía potencial.
3. No tienen consumo ni producción de trabajo mecánico.

El análisis de este tipo de procesos es extremadamente simple porque la ecuación que lo describe es la siguiente.

$$h_1 = h_2$$



El calorímetro de estrangulación es una forma de medir el título de un vapor saturado (por ejemplo vapor de agua) que circula por una tubería. Se puede improvisar fácilmente, como se observa en el esquema.

Consta de una derivación que conecta la tubería con una botella o recipiente a través de una válvula. Esta da paso al vapor hacia un orificio que estrangula una pequeña porción del caudal total que circula por la tubería con una presión  $P_s$  conocida. El recipiente está abierto a la atmósfera y debido al efecto de la válvula, en su interior hay una presión prácticamente idéntica a la atmosférica. Si la presión del interior del calorímetro  $P_e$  fuese distinta de la atmosférica el manómetro nos lo indica. Se puede medir su temperatura por medio del termómetro  $t_2$ . Tanto la tubería como el recipiente se encuentran aislados.

Puesto que se trata esencialmente de una expansión estrangulada debido al efecto del orificio, será isentálpica. Como sabemos que la presión en el recipiente es prácticamente igual a la atmosférica, se puede determinar la entalpía en el recipiente, que es la misma que la del vapor en la tubería, mediante la medición de la temperatura.

El siguiente ejemplo muestra como se puede aplicar este proceso a la medición del título de una corriente de vapor húmedo.

#### Ejemplo 3.4 Cálculo del título de vapor con un calorímetro de estrangulación.

Supongamos que en la tubería del croquis circula vapor de 15 psig (2 ata), y el termómetro mide una temperatura de 226 °F (108°C). ¿Cuál será el título del vapor circulante?

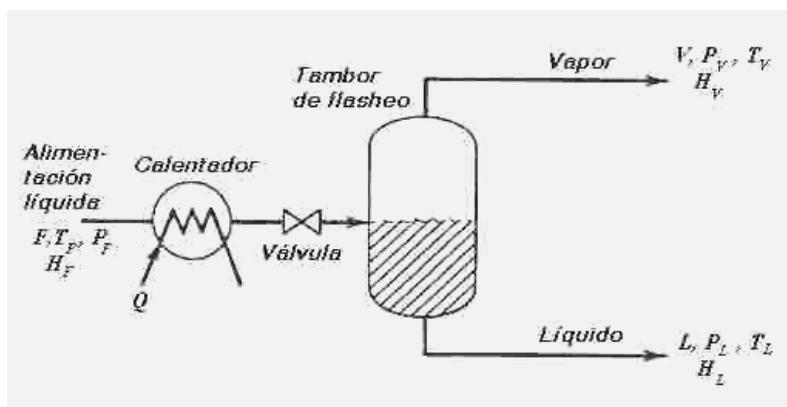
Solución

Puesto que admitimos que la presión reinante en el interior del recipiente es la atmosférica, en tablas de vapor hallamos que a 1 ata y 108 °C la entalpía del vapor es 1157 BTU/lb (643 Kcal/Kg). En la tubería la presión es 2 ata, y en el diagrama de Mollier el título que corresponde a esa entalpía y presión es 99.2%.

### 3.9.6 Análisis de un proceso de destilación

Los procesos de destilación tienen el propósito de separar una mezcla de líquidos en sus componentes. La operación se suele realizar a escala industrial de tres formas. Una es la destilación flash, o de equilibrio, otra es la destilación continua y por último la destilación batch o por lotes. La flash es la forma más rudimentaria de destilación de mezclas que se puede encontrar en la industria. De ordinario se usa como una etapa previa a la destilación continua. Al no haber estudiado todavía el equilibrio de mezclas con varios componentes, estamos limitados a los problemas de destilación de un solo componente.

### 3.9.6.1 Análisis de la destilación flash



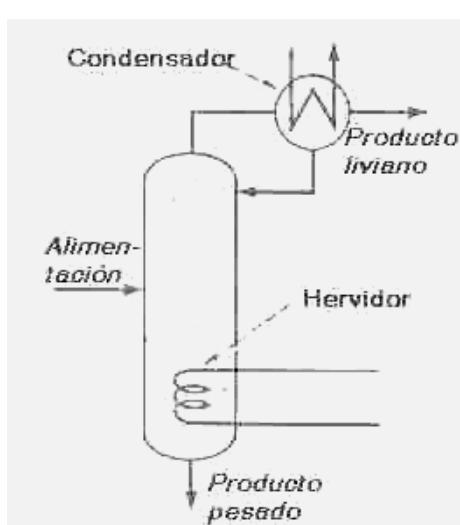
tes. Si la masa alimentada al estado líquido es  $F$  e ingresa en condiciones de presión y temperatura conocidas  $P_F$  y  $T_F$  que determinan una entalpía  $H_F$  y conocemos el calor  $Q$  entregado por el calentador, es fácil determinar el balance de energía. Además, podemos determinar la caída de presión que produce la válvula, o sea que conocemos la presión en el tambor. Supongamos que medimos las masas  $V$  y  $L$  de vapor y líquido a la salida del tambor. Supongamos también que conocemos las presiones y temperaturas de la fase vapor y de la fase líquida  $P_V$ ,  $T_V$  y  $P_L$ ,  $T_L$ ; entonces conocemos también sus respectivas entalpías. El sistema queda así totalmente determinado, porque conocemos todos sus parámetros. Sin embargo, en la realidad esto rara vez ocurre. En ese caso se usa el análisis termodinámico para obtener los datos faltantes. Supongamos despreciables los términos de energías cinética y potencial. No hay trabajo consumido o producido y asumimos que el tambor de flasheo es adiabático. Si el sistema se encuentra en régimen estable o permanente y se cumple la ecuación de continuidad entonces es posible plantear los balances de masa y energía de la siguiente forma.

$$F = L + V \quad (a)$$

$$F \times H_F + Q = V \times H_V + L \times H_L \quad (b)$$

Es fácil reconocer en la primera ecuación a la ecuación de continuidad (3-10) y en la segunda a la (3-11), ecuación del Primer Principio para sistemas abiertos. Este sistema de ecuaciones permite resolver problemas en los que se ignoran dos de los parámetros que condicionan el sistema.

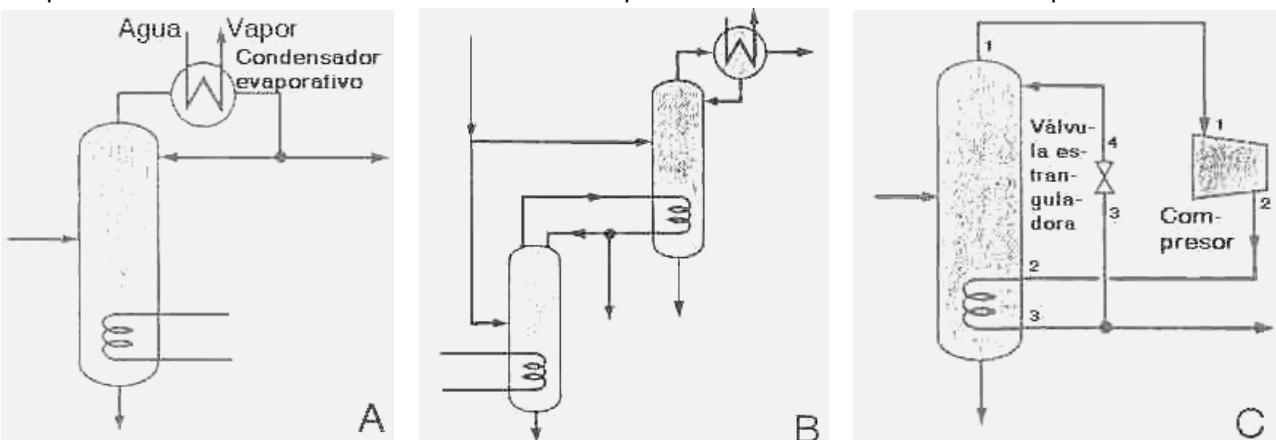
### 3.9.6.2 Análisis de la destilación continua



Los procesos de destilación continua usados para separaciones líquido-líquido y líquido-vapor encuentran aplicación en muchas industrias. En esencia el sistema consta de tres partes básicas: la columna de destilación, el hervidor y el condensador. Supongamos que se alimenta la columna con una sustancia compuesta por dos componentes: un producto pesado y un producto liviano. La alimentación ingresa a la columna en ebullición, y se produce un estado de equilibrio líquido-vapor en cada punto de la columna. El vapor rico en el producto liviano tiende a ascender, y sale por la parte superior donde es condensado mientras el líquido rico en producto pesado tiende a bajar y sale por la parte inferior de la torre. Es posible observar la disposición de reflujo en la corriente de producto liviano. Ya que es antieconómica la obtención de productos químicamente puros, una parte del producto pesado siempre se encuentra mezclada con el producto liviano. El líquido que condensa en el condensador, que en su mayor parte es producto pesado, se devuelve a la torre. Como se recordará, este tipo de estructura de recirculación ya fue tratada en el apartado 1.10.3 del capítulo 1.

El sistema intercambia energía con el medio en el condensador y en el hervidor. Una parte de la energía que se entrega al sistema en el hervidor sirve para evaporar el líquido. El condensador desecha una porción considerable de esa energía, lo que constituye un desperdicio. En efecto, el condensador usa agua de enfriamiento que se calienta, lo que significa que luego se debe volver a enfriar y eso agrega un costo al proceso. Veamos algunas de las formas que ha descubierto la Termodinámica para ahorrar energía.

Una forma es aprovechar el calor latente del producto liviano para generar vapor de agua de baja presión en el condensador, que se alimenta con agua caliente que proviene de un sistema de enfriamiento casi a la temperatura de ebullición. Un condensador de este tipo se suele llamar condensador evaporativo.

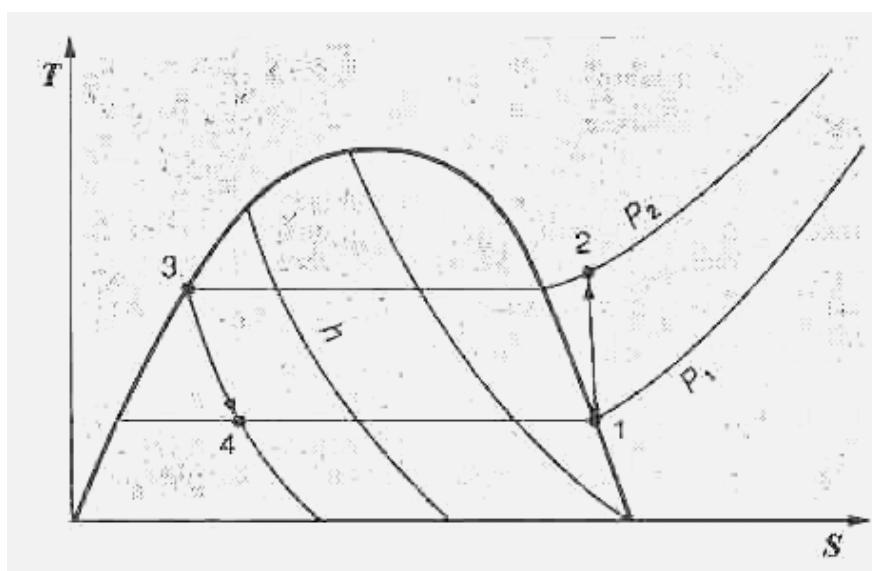


La disposición que resulta se ilustra en el croquis de la izquierda, figura A. Otra manera de aprovechar ese calor es usarlo para operar otra columna de destilación. A esta disposición se la conoce como columnas acopladas o tren de columnas de destilación, y se observa en la figura B. En la última figura C vemos lo que se conoce como recompresión del vapor de tope de la columna, una disposición usada en algunas aplicaciones. El análisis detallado de cada una de estas disposiciones sería demasiado extenso para tratarlo aquí; se puede encontrar en los textos sobre destilación. Por vía de ilustración nos ocuparemos de la última alternativa, ya que incorpora una estructura que se encuentra con mucha frecuencia en diversas aplicaciones: el compresor de gases.

### 3.9.6.3 Análisis de la destilación con recompresión del vapor

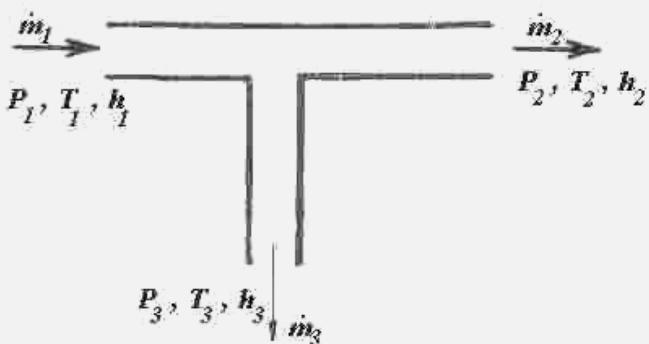
Este tipo de sistema se puede presentar en varias formas. Cada una tiene sus ventajas y desventajas para cada aplicación específica. En la forma que vemos en la figura C el calor que en una destilación común se debe eliminar por medio del condensador es transferido al hervidor. Como esta energía no alcanza a igualar la consumida por la vaporización de parte del líquido, el faltante lo suministra el compresor. Este aumenta la entalpía del vapor de tope, consumiendo trabajo mecánico que debe proporcionar un motor u otro agente externo. Cuando el vapor pasa por el hervidor se encuentra a mucho mayor temperatura que el líquido de la columna, de modo que se enfria entregando calor y condensando. La válvula de estrangulación conecta el líquido producido por esta condensación, situado aguas abajo del compresor y por lo tanto en una zona de alta presión, con el tramo aguas arriba del compresor, en la zona de baja presión. Por lo tanto se produce una expansión estrangulada; el vapor producido por la misma se envía a la salida del sistema, mientras que el líquido que lo acompaña va al reflujo. La separación del líquido y del vapor producido en la expansión estrangulada se hace en un tambor de separación que se ha omitido en la figura C.

Las evoluciones que sufre el vapor se pueden seguir en un diagrama  $T-S$  como vemos en la figura. El punto 1 representa la condición del vapor en la salida del tope de la columna. El punto 2 representa la condición a la presión  $P_2$  en la salida del compresor, que comprime el vapor desde la presión  $P_1$  hasta la presión  $P_2$  mayor. Luego el vapor se condensa entregando calor en el hervidor desde 2 a 3, y la evolución de 3 a 4 representa la expansión isentálpica que sufre el líquido en la válvula de estrangulación. El líquido a



a la presión  $P_1$  estará ubicado en la intersección de la recta horizontal que pasa por 4 con la curva de líquido saturado, a la izquierda de 4, y el vapor está representado por el punto 1.

### 3.9.7 Análisis de un conducto con bifurcación



Supongamos tener un conducto cerrado de cualquier forma y sección, que se usa para transportar un fluido y que tiene una bifurcación en cualquier punto. Se pueden presentar tres posibilidades.

1. Ambos ramales de la bifurcación tienen la misma sección transversal de flujo que la original.
2. Los ramales tienen la misma sección en los tramos aguas debajo de la bifurcación, pero ambos son de distinta sección que el tramo situado aguas arriba.
3. Los tres tramos tienen distinta sección.

En todos los casos el análisis se apoya en las

ecuaciones (3-10) de continuidad o principio de conservación de la masa y (3-12) o (3-12'), Primer Principio para sistemas abiertos. En definitiva, lo que hacemos es un balance de masa y un balance de energía. Supongamos que el sistema se encuentra en régimen estacionario, tanto desde el punto de vista del flujo de masa como del flujo de energía. Planteamos las ecuaciones de balance.

Balance de masa:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

Podemos usar esta ecuación para calcular uno de los caudales de masa si se conocen los otros dos. También se puede usar esta ecuación para calcular velocidades si se reemplaza cada uno de los caudales de masa por el producto  $\rho \times A \times V$  donde  $A$  es la sección transversal. En efecto, queda:

$$\rho_1 \times A_1 \times V_1 = \rho_2 \times A_2 \times V_2 + \rho_3 \times A_3 \times V_3$$

Por lo general la variación de presión que se produce no es tan grande como para que la densidad cambie en magnitud apreciable. Por lo tanto podemos simplificar todas las densidades, que son prácticamente iguales, quedando:

$$A_1 \times V_1 = A_2 \times V_2 + A_3 \times V_3$$

Según como sean las secciones resulta la relación de velocidades. Por ejemplo, si las secciones son iguales en todos los conductos, las velocidades  $V_2$  y  $V_3$  son iguales entre sí, pero la mitad que  $V_1$ . En cambio si todas las secciones son distintas, también lo serán las velocidades. Esto es muy importante, porque si no se conocen todas las velocidades no se puede completar el balance de energía.

Balance de energía:

$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_0 = \dot{m}_1 \left[ h_1 + \frac{V_1^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_1 \right] - \dot{m}_2 \left[ h_2 + \frac{V_2^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_2 \right] - \dot{m}_3 \left[ h_3 + \frac{V_3^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_3 \right]$$

Como el calor intercambiado es nulo y no se produce ni se consume trabajo mecánico esto se reduce a:

$$\dot{m}_1 \left[ h_1 + \frac{V_1^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_1 \right] = \dot{m}_2 \left[ h_2 + \frac{V_2^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_2 \right] + \dot{m}_3 \left[ h_3 + \frac{V_3^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} z_3 \right]$$

Si se pueden despreciar las variaciones de energías cinética y potencial esta ecuación se simplifica considerablemente. Por lo general es posible despreciar la variación de energía potencial si las fronteras del sistema se fijan de tal modo que las diferencias de alturas de las corrientes no sean importantes. En tal caso la ecuación del Primer Principio queda de la siguiente manera.

$$\dot{m}_1 h_1 = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3$$

Esta relación se puede usar, como se explicó antes, en conjunto con la ecuación de continuidad para resolver problemas con dos incógnitas o en forma individual para resolver problemas con una sola incógnita. El siguiente ejemplo ilustra el uso de las dos ecuaciones en forma simultánea.

#### Ejemplo 3.5 Cálculo del balance de masa y energía en una bifurcación.

Se tiene una bifurcación en una tubería en la que circula un caudal de masa desconocido que se divide en dos de magnitud y propiedades conocidas. Se desea calcular el caudal de masa que se bifurca.

Datos

Se conocen los caudales de masa  $\dot{m}_2$  y  $\dot{m}_3$ , así como sus propiedades:  $P_2$ ,  $T_2$ ,  $h_2$ ,  $P_3$ ,  $T_3$  y  $h_3$ .

Solución

Se plantean los balances de masa y de energía.

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 \quad \text{de donde, como resulta obvio, se puede calcular el caudal de masa desconocido.}$$

$$\dot{m}_1 h_1 = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3$$

Reemplazando la primera en la segunda tenemos:

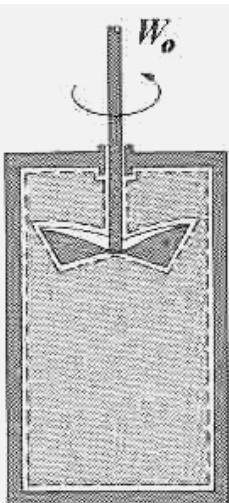
$$(\dot{m}_2 + \dot{m}_3)h_1 = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3 \Rightarrow h_1 = \frac{\dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3}{\dot{m}_2 + \dot{m}_3}$$

### 3.9.8 Análisis de un agitador

Se suele definir un agitador como un equipo destinado a mover el fluido contenido en un recipiente sin trasladarlo a una distancia apreciable. Por ejemplo, un agitador se puede usar para producir un movimiento masivo y en lo posible turbulento en un líquido. Esto puede tener el propósito de mantener un sólido en suspensión y evitar que sediente, o mezclar dos líquidos entre sí, o disolver un sólido o un gas en el seno de un líquido. Se puede producir la agitación con muchos medios, en general mecánicos. Por lo general los procesos de agitación se pueden considerar adiabáticos, a menos que se intercambie calor con un medio en el interior del recipiente o a través de las paredes del mismo. En la inmensa mayoría de los casos el proceso se produce a volumen constante.

El sistema puede ser abierto o cerrado. Primero analizaremos los sistemas cerrados.

#### 3.9.8.1 Agitación en sistemas cerrados



Sea un sistema cerrado. En la ilustración mostramos un agitador de paletas aplicando trabajo de eje  $W_o$  que sirve para producir el movimiento en el interior del sistema, ya que las fronteras del mismo son impermeables al flujo de masa. Consiste en un eje que mueve una hélice o una turbina de palas planas, que produce el movimiento local del fluido e inducen una turbulencia de mayor o menor intensidad, consumiendo trabajo de eje  $W_o$ .

Aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados tenemos de la ecuación (3-7):

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

Como el trabajo se puede clasificar en trabajo mecánico  $W_{PV}$  y trabajo de eje  $W_o$  resulta:

$$\delta Q = dU + \delta W_{PV} + \delta W_o = dU + PdV + \delta W_o$$

Pero, puesto que el proceso transcurre a volumen constante, queda:

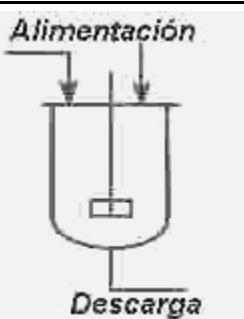
$$\delta Q = dU + \delta W_o$$

Si no hay intercambio de calor (evolución adiabática) tenemos que el trabajo se emplea solamente en variar la energía interna del sistema, es decir:

$$\delta Q = dU + \delta W_o = 0 \Rightarrow dU = -\delta W_o$$

Pero puesto que el trabajo entregado al sistema es negativo, significa que la energía interna aumenta. En una evolución adiabática el sistema no aumenta casi su temperatura y la evolución es casi isotérmica. El trabajo que se entrega al sistema se emplea en su mayor parte en mover el fluido en forma local, ya que no hay trabajo de circulación porque el sistema es cerrado. Una pequeña parte de la energía que transmite el agitador al fluido se degrada por rozamiento del fluido contra las paredes, lo que produce un aumento infinitesimal de temperatura, que no tiene significado desde el punto de vista práctico. El aumento de energía interna se traduce casi enteramente en un aumento de velocidad del fluido, en turbulencia cuando el fluido es poco viscoso y sólo una pequeña parte se usa para aumentar la temperatura.

#### 3.9.8.2 Agitación en sistemas abiertos



Un típico sistema de agitación en flujo continuo se puede apreciar en el croquis adjunto. El líquido que se desea agitar entra y sale en forma continua del sistema, con o sin intercambio de calor. El volumen del sistema permanece constante. Tanto el flujo de masa como el de energía se superponen en régimen estacionario.

El análisis se hace partiendo de la ecuación (3-11). Esta se puede escribir de la siguiente manera.

$$\sum \delta Q - \sum \delta W_o = \Delta(u dm) + \Delta\left(\frac{V^2}{2 g_c} dm\right) + \Delta\left(\frac{g}{g_c} z dm\right)$$

Despreciando la magnitud de la contribución de las diferencias de energía

cinética y potencial (que por lo general son muy pequeñas comparadas con el trabajo y/o el calor intercambiado) tenemos la siguiente igualdad.

$$\delta Q - \delta W_o = \Delta(u dm) \Rightarrow \dot{Q} - \dot{W}_o = \dot{m} \times \Delta u$$

En el caso de que no haya intercambio de calor, esta ecuación resulta en una similar a la que se deduce en el apartado anterior:

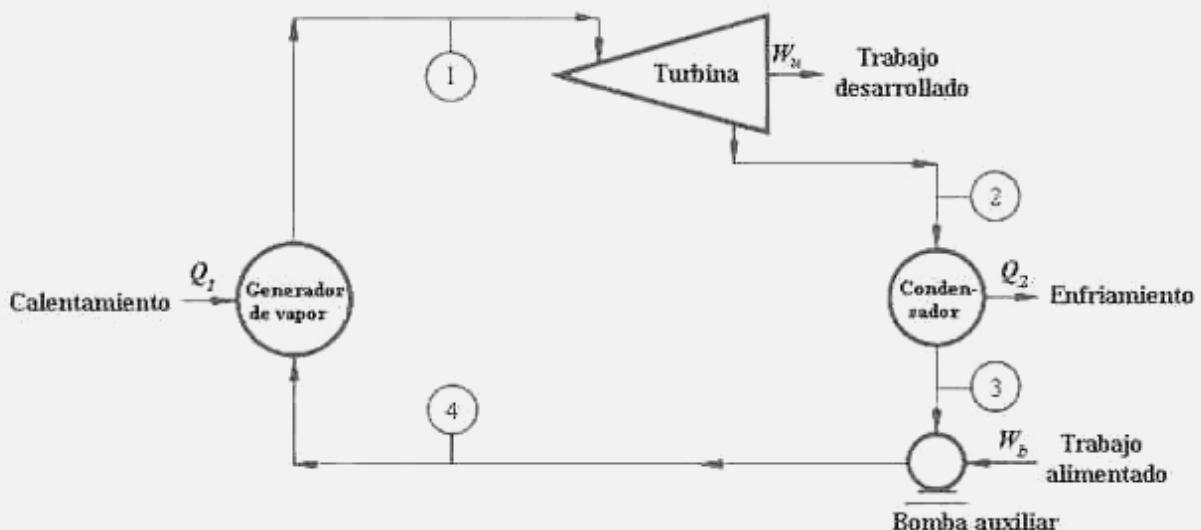
$$-\dot{W}_o = \dot{m} \times \Delta u$$

Como antes, dado que  $W_o$  es negativo por ingresar al sistema, significa que aumenta la energía interna del sistema.

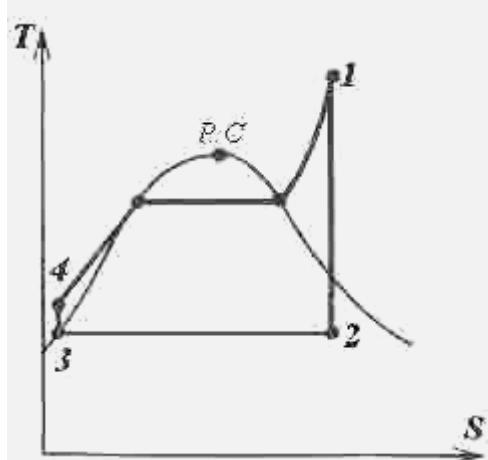
### 3.9.9 Análisis de sistemas con mas de un componente

La combinación de varios componentes en un sistema complejo puede producir instalaciones de gran complejidad, que asustan al analista inexperto. Sin embargo, y sin importar la cantidad de equipos que integran la instalación, todos y cada uno de ellos se pueden analizar como hemos visto en los apartados anteriores. El análisis pasa entonces por saber distinguir los distintos subsistemas que componen el sistema complejo, aislar cada uno de ellos y analizarlo por separado. Por ejemplo, en la instalación de destilación con recompresión de vapor del apartado anterior se deben analizar por separado la columna de destilación y el compresor, como sistemas individuales.

A continuación se analiza el caso de una instalación generadora de energía eléctrica. Las partes que la integran son las siguientes.



Las evoluciones que sufre el fluido de trabajo (vapor y líquido) se pueden seguir en el diagrama  $T-S$ .



El generador de vapor produce vapor de agua en el estado 1, que suponemos recalentado, que ingresa a la turbina. En la turbina se expande en forma adiabática reversible, disminuyendo mucho su presión y temperatura (y consecuentemente su entalpía) y produciendo una cantidad de trabajo útil  $W_u$ . A la salida de la turbina el vapor se encuentra en el estado 2, como vapor húmedo, es decir, mezclado con líquido. Posteriormente el vapor de agua se enfriá y condensa en el condensador, extrayendo calor  $Q_2$ . Esta operación es necesaria porque para ingresar el fluido de trabajo en el generador de vapor hay que hacerlo en el estado líquido. La razón es que para poder forzar la entrada del fluido en el generador de vapor (que se encuentra a presión muy alta) hay que impulsarlo con un equipo impulsor. Si el fluido se encuentra al estado líquido el costo de impulsarlo es mucho menor que si está como vapor. A la salida del condensador el agua líquida se encuentra en el estado 3.

A continuación es tomada por la bomba inyectora que lo comprime hasta la presión de entrada al generador de vapor, que es ligeramente superior a la presión operativa del generador, en el estado 4. La bomba con-

sume un trabajo  $W_b$ . El agua entra al generador de vapor, donde recibe un calor  $\dot{Q}_1$ . Esta energía es necesaria para producir la evaporación del agua, desde el estado 4 al estado 1.

Vamos a analizar cada una de las partes que componen el sistema. Para ello determinamos una frontera en cada componente, de manera tal que solo sea atravesada por los flujos de masa y energía que corresponden a ese componente.

#### Generador de vapor.

En el generador de vapor tenemos el fluido que entra desde la bomba como líquido y sale como vapor recalentado. El sistema se encuentra en régimen estacionario. Asumimos conocidas las propiedades de los estados 4 y 1. Aplicando la ecuación (3-12') tenemos:

$$\left[ dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] \dot{m} = \sum \delta \dot{Q} - \sum \delta \dot{W}_0$$

Puesto que la caldera es un equipo estático y sin partes móviles con paredes rígidas, que maneja un fluido que no cambia de composición ni tiene efectos electromagnéticos, no puede consumir ni producir trabajo mecánico ni de ninguna otra índole. En consecuencia el trabajo vale cero. Además las instalaciones de este tipo se construyen sin diferencias de altura importantes, de modo que la contribución de la variación de energía potencial es despreciable. Si bien hay variaciones de energía cinética, si se las compara con el enorme aumento de entalpía que hay como consecuencia del gran aumento de presión y temperatura también podemos despreciar la contribución de la variación de energía cinética. Como resultado de todo ello, la ecuación (3-12') se reduce a lo siguiente.

$$\delta \dot{Q} = \dot{m} \times dh \Rightarrow \dot{Q}_1 = \dot{m}(h_1 - h_4)$$

Esta expresión proporciona el calor entregado por unidad de tiempo al agua líquida con entalpía  $h_4$  para vaporizarla y producir vapor recalentado con entalpía  $h_1$ , cuando circula el caudal de masa  $\dot{m}$ .

#### Turbina.

El vapor ingresa a la turbina con una entalpía  $h_1$  y se expande en la misma, que tiene una gran cantidad de paletas unidas a un eje. A medida que el vapor se dilata el diámetro de las paletas aumenta, y reciben la energía del vapor, que se enfriá y disminuye su presión, es decir su entalpía. Esta energía se convierte en energía cinética de las paletas que hacen girar el eje, el cual se encuentra acoplado al generador eléctrico. La evolución se supone idealmente que es adiabática reversible, es decir, isentrópica. Aplicando la ecuación (3-12') tenemos:

$$\left[ dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] \dot{m} = \sum \delta \dot{Q} - \sum \delta \dot{W}_0$$

Puesto que la evolución es adiabática podemos asumir que el calor intercambiado es cero. Además podemos despreciar las contribuciones de las energías cinética y potencial porque estos equipos tienen una variación de entalpía enormemente superior. En consecuencia:

$$-\delta \dot{W}_0 = \dot{m} \times dh \Rightarrow -\dot{W}_u = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Puesto que  $h_2 < h_1$  resulta:

$$\dot{W}_u = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

El trabajo útil teórico entregado por la turbina será entonces el caudal de masa de vapor que circula por la turbina multiplicado por la diferencia de entalpías del vapor de entrada y salida. En la práctica, la turbina no es capaz de convertir *toda* la diferencia de entalpías en trabajo útil, debido a sus ineficiencias. Esto se toma en cuenta en el rendimiento de la turbina, que es siempre menor que uno, y el trabajo real es igual al teórico multiplicado por el rendimiento.

Nota: si Ud. se pregunta qué significa "isentrópico" vea el Apéndice al final de este capítulo.

#### Condensador.

Como ya hemos explicado en el ejemplo 1, un condensador es un intercambiador de calor que condensa el vapor de agua, produciendo agua al estado líquido. De acuerdo con la expresión ya deducida en el ejemplo citado, el calor extraído del vapor se calcula de la siguiente forma.

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}(h_3 - h_2)$$

El signo es negativo, puesto que es calor que sale del sistema, de acuerdo a la convención establecida en el apartado 3.3. Esto es consistente con la expresión anterior, dado que  $h_3 < h_2$ .

#### Bomba.

La bomba impulsa el líquido desde el estado 4 de menor presión hasta el estado 1 de mayor presión. Es aplicable la ecuación (3-12'):

$$\left[ dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] \dot{m} = \sum \delta \dot{Q} - \sum \delta \dot{W}_o$$

En el caso de la bomba que inyecta agua en el generador de vapor, la variación de energía cinética y de energía potencial es despreciable en comparación con la variación de entalpía, debido a que no hay diferencias de altura o velocidad importantes. Además el proceso es adiabático, de modo que el calor intercambiado es cero. Entonces la potencia consumida es igual al producto del caudal de masa por la diferencia de entalpías.

$$-\delta \dot{W}_b = \dot{m} \times dh \Rightarrow -\dot{W}_b = \dot{m}(h_4 - h_1)$$

Puesto que  $h_4 > h_1$  resulta que el producto da positivo. Pero como el trabajo de la bomba es *consumo* (entra al sistema) tiene signo negativo, y al estar afectado por un signo menos queda positivo, es decir que la ecuación es consistente. Como se deduce mas adelante en el apartado 4.2.1 del capítulo 4, el valor de la diferencia de entalpías es igual al cociente de la diferencia de presiones sobre la densidad del líquido.

Hemos analizado cada una de las partes que integran un sistema complejo. ¿De qué manera se puede aplicar el mismo análisis al conjunto del sistema y para qué nos sirve?. Para analizar el conjunto basta encerrarlo con una superficie ideal (frontera del sistema) y estudiar las corrientes de energía que la atraviesan. Inmediatamente se verifica que entran al sistema dos flujos de energía: el calor  $\dot{Q}_1$  que recibe el fluido en el generador de vapor, y el trabajo  $\dot{W}_b$  que recibe el agua en la bomba, en tanto que salen del sistema dos corrientes de energía: el trabajo útil  $\dot{W}_u$  desarrollado por la turbina, y el calor  $\dot{Q}_2$  extraído en el condensador.

Como resulta evidente, si el sistema se encuentra en régimen estacionario no habrá acumulación de energía en el sistema. Por ello podemos plantear que la suma de las corrientes que salen del sistema menos la suma de las corrientes que entra debe dar cero. Es decir:

$$\dot{W}_u + \dot{Q}_2 - (\dot{Q}_1 + \dot{W}_b) = 0 \Rightarrow \dot{W}_u = \dot{Q}_1 - \dot{Q}_2 - \dot{W}_b$$

¿Qué conclusiones podemos sacar de esta relación?. La diferencia  $\dot{Q}_1 - \dot{Q}_2$  es el calor neto que recibe el sistema, ya que toma calor  $\dot{Q}_1$  del generador de vapor y despidé calor  $\dot{Q}_2$  en el condensador. En consecuencia, la diferencia representa el trabajo bruto que puede producir el sistema, al que hay que restar el trabajo consumido por la bomba (que es muy pequeño en comparación) para obtener el trabajo neto.

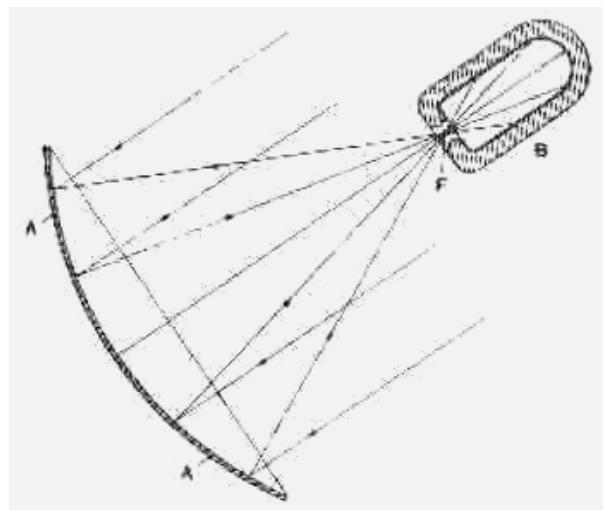
En el ejemplo siguiente veremos una instalación capaz de producir energía para impulsar una bomba de riego.

### Ejemplo 3.6 Cálculo de la potencia de una central de energía solar.

Existen muchas zonas desérticas en las que abunda el sol y escasea el agua. Hay una idea para construir una planta de bombeo de agua de pozo que obtenga su potencia de la energía solar. Para tal fin se adaptó un diseño realizado en el Consiglio Nazionale delle Ricerche de Italia, consistente en un espejo parabólico **A** cuyo foco **F** incide en una ventana del recipiente **B** de paredes dobles gruesas parecido a un termo. Entre las paredes dobles del recipiente hay agua líquida, que se vaporiza. El vapor que produce el recipiente va a una turbina, que mueve la bomba; el vapor que sale de la turbina es condensado en un pequeño intercambiador usando el agua de pozo e impulsado nuevamente al interior del recipiente por medio de una pequeña bomba auxiliar. Esta funciona como inyectora de agua al recipiente, y es necesaria para vencer su presión interna. El colector de energía solar y el generador de vapor se representan en el croquis. Supongamos que con esta instalación operamos a 2 atmósferas a la salida del recipiente de calentamiento (estado 1). De ahí el vapor va a la turbina de la que sale con un 6% de humedad (título del vapor  $x = 0.94$ ) a 50 °C (estado 2); pasa por el condensador de donde sale como líquido a 50 °C (estado 3) y es tomado por la bomba auxiliar de donde sale con una presión de 2 atmósferas (estado 4). Se sabe que este sistema produce 1 HP por cada 10 m<sup>2</sup> de superficie del espejo, con una producción de vapor de 0.61 Kg por m<sup>2</sup> de superficie del espejo.

Despreciando el trabajo consumido por la bomba auxiliar (que es del orden de 0.5 HP aproximadamente) determinar: a) la cantidad de trabajo producido por la turbina; b) la eficiencia, definida como cociente de trabajo producido sobre calor absorbido en la caldera; c) la superficie del espejo. Estimamos que la cantidad de vapor requerida en la turbina es de 136 Kg/hr.

Solución



Se necesita el diagrama de Mollier (véase el Apéndice).

- a) El calor absorbido en la caldera se obtiene ubicando en el diagrama los estados **4** y **1**. Entonces, siendo  $m = 136 \text{ Kg/hr}$ :
- $$\dot{Q}_e = \dot{m}(h_1 - h_4)$$

El trabajo producido por la turbina se obtiene ubicando en el diagrama los estados **1** y **2**. Al ubicar el punto **1** obtenemos como información adicional que le corresponde una temperatura de 121°C, y al ubicar el punto **2** le corresponde una presión de 0.12 ata. Esto significa producir vacío en el condensador. Continuando el cálculo:

$$\dot{W}_t = \dot{m}(h_1 - h_2) = 136 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} (646 - 584) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 8432 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 13.15 \text{ HP}$$

En la tabla de vapor del Apéndice (entrada por temperaturas) obtenemos la entalpía del agua líquida a 50 °C que vale 50 Kcal/Kg =  $h_4$ . Por lo tanto:

$$\dot{Q}_e = 136 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} (646 - 50) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 81056 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}}$$

- b) La eficiencia será entonces:

$$\eta = \frac{\dot{W}_t}{\dot{Q}_e} = \frac{8432}{81056} = 0.1 \text{ o sea del } 10\%$$

Esto significa que por cada Kcal que toma el vapor se convierte sólo un décimo en trabajo utilizable.

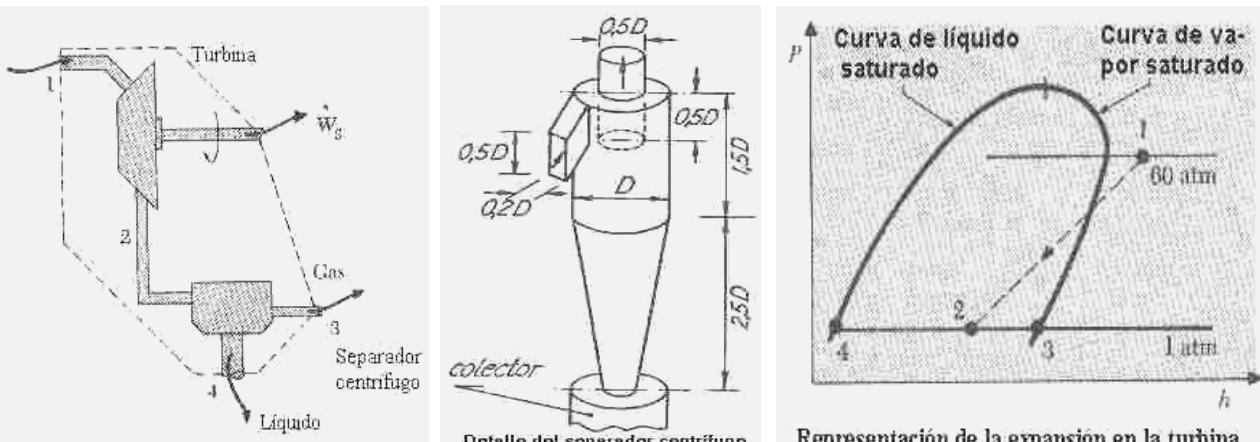
- c) De los datos: si el sistema produce 1 HP por cada 10 m<sup>2</sup> de superficie del espejo, entonces para 13.15 HP requerirá mas de 131 m<sup>2</sup> de superficie.

Nota: el sistema según estudios realizados permite obtener cómodamente presiones del orden de 30 ata, con lo que la potencia crece mucho y el rendimiento aumenta a alrededor del 25%.

Los procesos de licuación de gases se usan en varias industrias. Un ejemplo es el proceso de licuación del aire, del que se pueden obtener oxígeno, nitrógeno y helio casi puros. El siguiente ejemplo muestra como se puede aplicar el análisis termodinámico a un proceso elemental de licuación de oxígeno con expansión en una pequeña turbina y separador centrífugo de gotas.

### Ejemplo 3.7 Cálculo de un sistema de licuación de aire.

Los sistemas de licuación de gases parten de la compresión del gas y luego se deja que el gas, previamente enfriado, se expanda con lo que se enfriá. Parte del gas se condensa (licua) y el resto permanece al estado gaseoso y recircula. La expansión se suele hacer en una restricción, pero nosotros nos proponemos aprovechar la energía de la expansión en una pequeña turbina. Esto es imposible a escala industrial, porque las turbinas modernas operan a velocidades tan altas que las gotitas de líquido impactan contra las paletas de la turbina perjudicándola.



Todo el sistema está perfectamente aislado. Supongamos que el gas entra al sistema (condición **1**) preenfriado por intercambio de calor con el retorno del separador de gotas, a 60 ata y 200 °K, y sale de la turbina (**2**) a 1 ata, como vapor y líquido. Medida la potencia entregada por la turbina resulta ser 1700 vatios (asumimos eficiencia 100%) y el caudal másico (medido en **1**) es de 15 g/seg. ¿Qué porcentaje de licuación se obtiene y qué cantidad de oxígeno líquido sale en **3**?

#### Solución

Aquí se requiere un balance de energía y otro de masa. Ya sabemos que el trabajo producido debe ser igual al producto del caudal de masa por la diferencia de entalpía pues las condiciones del sistema son aná-

logas a las del ejemplo 3.6. Sea  $\dot{m}_1$  el caudal mísico medido en la entrada 1,  $\dot{m}_3$  el caudal mísico medido en la salida 3 y  $\dot{m}_4$  el caudal mísico medido en la salida 4, entonces:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Energía que entra por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Energía que sale por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Potencia} \\ \text{producida} \end{array} \right)$$

$$\dot{m}_1 h_1 - (\dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_4 h_4) = \dot{w}_0 \quad (a)$$

Además haciendo un balance de masa es evidente que:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4 \quad (b)$$

Si dividimos la (a) y la (b) por  $\dot{m}_1$  obtenemos:

$$h_1 - \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} h_3 - \frac{\dot{m}_4}{\dot{m}_1} h_4 = \frac{\dot{w}_0}{\dot{m}_1} \quad (a')$$

$$1 = \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} + \frac{\dot{m}_4}{\dot{m}_1} \quad (b')$$

$$\text{Haciendo } x = \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} \text{ tenemos } h_1 - x h_3 - (1-x) h_4 = \frac{\dot{w}_0}{\dot{m}_1} \quad (c)$$

Sabiendo que el peso molecular del oxígeno es 32, usando el diagrama presión-entalpía del oxígeno que se adjunta en el Apéndice tenemos los siguientes datos:  $h_1 = 2320/32 = 72.5 \text{ cal/g}$ ,  $h_3 = 1780/32 = 55.6 \text{ cal/g}$ ,  $h_4 = 160/32 = 5 \text{ cal/g}$ . Por lo tanto:

$$\frac{\dot{w}_0}{\dot{m}_1} = \frac{1700 \text{ vatios}}{15 \text{ g/seg}} = 113.33 \frac{\text{Joule/seg}}{\text{g/seg}} = 113.33 \frac{\text{Joule}}{\text{g}} \frac{1 \text{ cal}}{4.18 \text{ Joule}} = 27 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

En consecuencia, la ecuación (c) queda:  $72.5 - 55.6x - 5(1-x) = 27 \Rightarrow x = 0.8$ .

O sea que el 80% del oxígeno sale como gas y sólo el 20% lo hace como líquido.

Entonces se produce  $0.2 \times 15 = 3 \text{ g/seg}$  de O<sub>2</sub> líquido.

### 3.10 Procesos en régimen transitorio

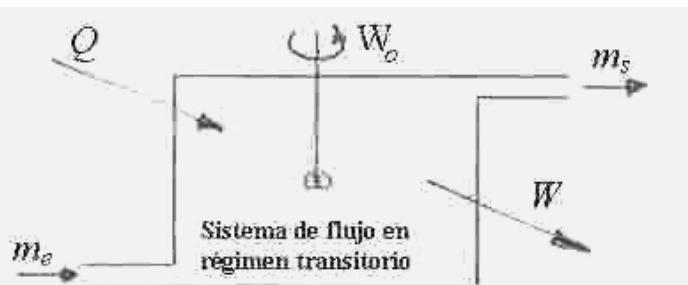
El régimen transitorio o impermanente se puede dar en dos formas.

1. Régimen transitorio con flujo estable, es decir, con todos los caudales de masa constante. Se cumple la ecuación (3-10) de continuidad.
2. Régimen transitorio con flujo inestable, es decir también transitorio, o sea que el caudal de masa varía con el tiempo. No se cumple la ecuación (3-10) de continuidad.

Para aclarar esta cuestión, supongamos que analizamos la carga de un recipiente de presión, como por ejemplo un tubo de gas natural. Está claro que se trata de un proceso en régimen transitorio, porque no se cumple el requisito fundamental que se estipula al final del apartado 3.5.2. La suma de los caudales de masa de todas las corrientes que entran al sistema *no* es igual a la suma de los caudales de masa de todas las corrientes que salen del sistema, es decir, *no* se cumple la ecuación (3-10) de continuidad. Esto es evidente porque entra gas al recipiente pero no sale del mismo. Si el caudal de masa que ingresa al sistema es constante nos encontramos en la primera alternativa, y si es variable en la segunda.

#### 3.10.1 Primer Principio para sistemas abiertos en régimen transitorio

Comenzaremos nuestro análisis definiendo el sistema y los flujos de masa y energía que intercambia con el medio. Sea el sistema representado en el siguiente croquis.



Solo se han representado las corrientes *netas* de masa y energía. Esto significa que  $m_e$  representa el balance de *todos* los flujos de masa que entran al sistema;  $m_s$  representa el balance de *todos* los flujos de masa que salen del sistema;  $Q$  representa el balance de *todos* los flujos de calor que entran al sistema;  $W$  representa el balance de *todos* los flujos de energía en forma de trabajo (excepto trabajo de eje) que salen del sistema;  $W_o$  representa el balance de *todos* los flujos de trabajo de eje que se intercambian entre el sistema y el medio ambiente.

el balance de *todos* los flujos de trabajo de eje que se intercambian entre el sistema y el medio ambiente.

Supongamos que analizamos este sistema durante un período de tiempo  $\Delta\tau$  comprendido entre dos instantes  $\tau_1$  y  $\tau_2$ . Durante ese período de tiempo la masa del sistema pasa de  $M_1$  a  $M_2$ . Usamos letras mayúsculas para evitar confundir esta variable con las masas de las corrientes, que escribimos en minúsculas.

Aplicando la ecuación general de balance de energía (3-6) podemos hacer la contabilidad de la variación del contenido de energía del sistema. Podemos hacer esto porque sabemos que la energía se conserva independientemente del tiempo. Es decir, puesto que la energía se conserva, da lo mismo que tomemos un período de tiempo largo o pequeño. Siempre se conserva dado que no se crea ni se destruye. Vamos a usar la siguiente forma de la ecuación (3-6):

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{Variación del contenido} \\ \text{de energía del sistema} \end{array}} = \boxed{\begin{array}{c} \text{Energía que entra} \\ \text{al sistema} \end{array}} - \boxed{\begin{array}{c} \text{Energía que sale} \\ \text{del sistema} \end{array}}$$

Simbolizamos la variación del contenido de energía del sistema así:  $\Delta E_{\text{sistema}}$ . El trabajo es energía entregada al sistema, y por lo tanto tiene signo negativo, de acuerdo a la convención de signos adoptada, mientras el calor es energía que ingresa al sistema, y tiene signo positivo.

La ecuación del balance global de energía queda expresada entonces del siguiente modo.

$$\boxed{\begin{array}{c} \underbrace{\Delta E_{\text{sistema}}}_{\text{Variación del contenido de energía del sistema}} = \underbrace{Q + E_{\text{corrientes que entran}}}_{\text{Energía que entra al sistema}} - \underbrace{[E_{\text{corrientes que salen}} + W]}_{\text{Energía que sale del sistema}} \end{array}} \quad (3-32)$$

En esta igualdad los términos entre corchetes se corresponden uno a uno con los de la igualdad anterior. Reordenando esta ecuación podemos escribir:

$$\Delta E_{\text{sistema}} = Q - W - \Delta E_{\text{corrientes}}$$

El último término de esta igualdad tiene el significado evidente:

$$\Delta E_{\text{corrientes}} = [E_{\text{corrientes que salen}} - E_{\text{corrientes que entran}}]$$

Reordenando, el balance de energía queda entonces:

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{corrientes}} = Q - W \quad (3-32')$$

La variación del contenido de energía del sistema cuando su masa varía desde  $M_1$  hasta  $M_2$  se puede considerar como la suma de las variaciones de energía interna, cinética y potencial del sistema. Esta variación se puede escribir del siguiente modo.

$$\Delta E_{\text{sistema}} = M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1$$

Un análisis parecido se hace en el caso de la variación de energía de las corrientes. Supongamos que el flujo de masa ocurre en régimen estable. Entonces ni  $m_s$  ni  $m_e$  cambian con el tiempo. Por lo tanto:

$$\Delta E_{\text{corrientes}} = m_s(u + Ep + Ec)_s - m_e(u + Ep + Ec)_e$$

Solo resta el trabajo. Puesto que este puede estar formado (como vemos en el croquis) de trabajo mecánico de expansión del sistema, trabajo de circulación de las corrientes y trabajo en el eje, podemos plantear:

$$W = W_{\text{corrientes}} + W_{(PV)\text{sistema}} + W_o$$

El trabajo de circulación de las corrientes se puede deducir por el mismo razonamiento que seguimos en el apartado 3.4 y se obtiene:

$$W_{\text{corrientes}} = (Pvm)_s - (Pvm)_e$$

El subíndice  $s$  identifica las corrientes que *salen* del sistema, y el subíndice  $e$  las que *entran* al sistema. El trabajo mecánico de expansión del sistema sólo existe cuando las fronteras del sistema cambian de posición en el tiempo, por ejemplo cuando varía el volumen del sistema, y se puede escribir del siguiente modo.

$$W_{(PV)\text{sistema}} = \int_{vI}^{v2} P dV$$

Con estas aclaraciones respecto a la notación usada, estamos en condiciones de escribir nuestro balance de energía de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s(u + Ep + Ec)_s - m_e(u + Ep + Ec)_e &= \\ &= Q - \left[ (Pvm)_s - (Pvm)_e + \int_{vI}^{v2} P dV + W_o \right] \end{aligned} \quad (3-32'')$$

Esta igualdad se puede reordenar quedando:

$$\begin{aligned} M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s([u + Pv] + Ep + Ec)_s - m_e([u + Pv] + Ep + Ec)_e &= \\ &= Q - \left[ \int_{vI}^{v2} P dV + W_o \right] \end{aligned}$$

Pero los sumandos  $[u + Pv]$  entre corchetes no son otra cosa que entalpías, de modo que:

$$\boxed{M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e = Q - \left[ \int_{v1}^{v2} P dV + W_o \right]} \quad (3-33)$$

La ecuación (3-33) sólo es válida para condiciones de flujo de masa estable, es decir, cuando el caudal de masa es constante. Esta hipótesis es aplicable en muchas situaciones reales, durante un cierto período de tiempo. Sin embargo, casi nunca es válida durante todo el curso de un fenómeno en régimen transitorio.

Para comprender esto, vamos a examinar un escenario concreto. Supongamos que se tiene que cargar un cilindro de gas natural. El cilindro está vacío al comienzo del proceso, en un instante inicial  $\tau_0 = 0$ . Se alimenta el gas desde una tubería de presión constante que toma el gas natural de un gran reservorio, que podemos considerar de capacidad infinita comparada con la del cilindro. Por lo tanto, el caudal que suministra el reservorio sería demasiado grande si no lo limitamos de alguna manera, por ejemplo mediante una válvula que baje la presión hasta el valor que debe tener el cilindro una vez terminada la carga. De lo contrario se corre peligro de que la carga sea demasiado rápida, se excede la presión máxima que tolera el cilindro, y este explota. Entonces el gas entra a una presión constante que regula la válvula, ligeramente mayor que la presión que tendrá el cilindro a plena carga (totalmente lleno) pero con un caudal de masa variable. La causa de que el caudal de masa sea variable (de hecho, en disminución a medida que progresá la carga) es la siguiente. La fuerza impulsora del flujo es la diferencia de presiones. El gas entra en el cilindro porque la válvula deja pasar el gas a una presión mayor que la presión que hay en el cilindro. A medida que el cilindro se llena su presión aumenta y el caudal de masa disminuye porque la diferencia de presiones se achica. En el momento en que el cilindro está lleno, la presión del gas que sale de la válvula es solo ligeramente mayor que la del cilindro, y el caudal es muy pequeño, de modo que se corta el flujo.

En régimen transitorio de flujo de masa es necesario modificar la ecuación (3-33) para tomar en cuenta el cambio de caudal de masa de la o las corrientes que entran y salen del sistema. La siguiente ecuación representa esto mediante una integral que reemplaza a la diferencia finita del término de las corrientes.

$$\boxed{M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + \sum_{i=0}^C \int_0^{m_i} (h + Ep + Ec) dm_i = Q - \left[ \int_{v1}^{v2} P dV + W_o \right]} \quad (3-34)$$

Tanto en la ecuación (3-33) como en la ecuación (3-34) se pueden hacer simplificaciones, ya que se trata de relaciones de carácter muy general. Analicemos las distintas posibilidades.

### 3.10.2 Las fronteras del sistema son rígidas y este no cambia de posición

Admitiendo que el flujo es estable, si las fronteras del sistema no sufren ninguna variación de posición, entonces el volumen del sistema no cambia. En la ecuación (3-33) el trabajo mecánico de expansión del sistema vale cero, y esta queda simplificada de la siguiente manera.

$$\boxed{M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e = Q - W_o} \quad (3-33')$$

Si además el sistema no cambia de posición, tanto la energía potencial como la cinética permanecen constantes, y la ecuación (3-33') se puede simplificar así:

$$\boxed{M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e = Q - W_o} \quad (3-33'')$$

Esta es una situación bastante habitual.

Si el flujo no es estable, entonces haciendo un razonamiento similar en la ecuación (3-34) tenemos:

$$\boxed{M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + \sum_{i=0}^C \int_0^{m_i} (h + Ep + Ec) dm_i = Q - W_o} \quad (3-34')$$

### 3.10.3 Además no intercambia energía con el medio

En el caso de flujo estable, si además de que sus fronteras son rígidas y que el sistema no cambia de posición tenemos un sistema aislado (es decir que no intercambia energía en forma de calor o trabajo mecánico) la ecuación (3-33'') se simplifica aún más.

$$\boxed{M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e = 0} \quad (3-33''')$$

La ecuación se puede expresar de una manera más cómoda como sigue.

$$M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 = m_e (h + Ep + Ec)_e - m_s (h + Ep + Ec)_s$$

En esta ecuación el término de la izquierda sólo contiene variables *del sistema* mientras que el término de la derecha sólo contiene variables *de las corrientes*.

Si el flujo no es estable, obtenemos en cambio a partir de la ecuación (3-34') la siguiente expresión.

$$M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + \sum_{i=0}^C \int_0^{m_i} (h + Ep + Ec) dm_i = 0 \quad (3-34'')$$

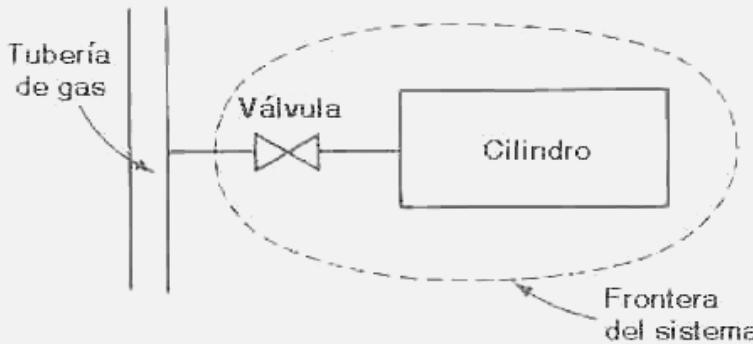
### 3.10.4 Además sólo entra fluido al sistema (o sale del mismo)

Si además de las condiciones de los apartados 3.10.2 y 3.10.3 suponemos que sólo entra pero no sale fluido del sistema, nos encontramos con una serie de situaciones que involucran carga o llenado de recipientes. Estas son bastante frecuentes en la práctica, por lo que se suele prestar especial atención a su análisis. La ecuación (3-33'') se simplifica en este caso de la siguiente forma.

$$M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 = m_e (h + Ep + Ec)_e \quad (3-33''')$$

Esta ecuación todavía puede dar lugar a otras hipótesis simplificadoras, dependiendo de la situación, como veremos en el ejemplo siguiente. Este muestra como se analiza un proceso en régimen transitorio bajo estas condiciones.

#### Ejemplo 3.8 Cálculo del balance de masa y energía en una carga en régimen transitorio.



sólo hay aumento de energía interna. Asumiremos que el caudal máscio que ingresa es constante. Nos proponemos obtener una expresión que proporcione la temperatura  $T$  en el interior del recipiente en función del tiempo  $\tau$ . El balance de energía en un instante  $\tau$  viene dado por la ecuación (3-33'''), es decir:

$$\begin{aligned} \left( \begin{array}{l} \text{Aumento de energía} \\ \text{internal del recipiente} \end{array} \right) &= \left( \begin{array}{l} \text{Energía que entra} \\ \text{al recipiente} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Energía que sale} \\ \text{del recipiente} \end{array} \right) \\ M u - M_0 u_0 &= \dot{m}_I h_I \tau - 0 \end{aligned} \quad (a)$$

Además por un balance de masa:  $M - M_0 = \dot{m}_I \tau \Rightarrow M = M_0 + \dot{m}_I \tau$

Reemplazando en (a):

$$\dot{m}_I h_I \tau = (M_0 + \dot{m}_I \tau) u - M_0 u_0$$

Puesto que  $u = Cv \times T$  y  $h = Cp \times T$  tenemos, reemplazando en la anterior:

$$\dot{m}_I Cp T_I \tau = (M_0 + \dot{m}_I \tau) Cv T - M_0 Cv T_0 \Rightarrow T = \frac{\dot{m}_I Cp T_I \tau + M_0 Cv T_0}{(M_0 + \dot{m}_I \tau) Cv}$$

¿Qué valor de temperatura  $T$  hay en el interior del recipiente si el tiempo  $\tau$  se hace muy grande?. Basta tomar límite para  $\tau$  tendiendo a infinito.

$$T_\infty = \lim_{\tau \rightarrow \infty} T = \frac{Cp}{Cv} T_I = \gamma T_I$$

Puesto que  $\gamma > 1$ , se deduce que  $T_\infty > T_I$  es decir que el recipiente se calienta. No nos debe sorprender este resultado, puesto que hay una compresión.

En el caso de un fluido que sale del sistema pero sin entrar al mismo, tenemos la situación justamente inversa, que representa una idealización de gran cantidad de situaciones reales que involucran el vaciado de recipientes. Como tienen interés práctico, examinaremos el problema con algún detenimiento.

La ecuación (3-33'') se simplifica en este caso de la siguiente forma.

$$M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + m_s (h + Ep + Ec)_s = 0 \quad (3-33')$$

Veamos un ejemplo que ilustra el uso de esta relación.

#### **Ejemplo 3.9 Cálculo del balance de masa y energía en la descarga en régimen transitorio.**

Una botella a presión contiene 50 pies<sup>3</sup> de aire a 100 psia y 240 °F. Se abre la salida de aire y se usa para impulsar una turbina; el aire se expande hasta la presión atmosférica y la temperatura de -55 °F.

Calcular el trabajo teórico máximo producido por la expansión del gas en la turbina asumiendo comportamiento ideal.

##### Solución

La ecuación (3-33') se puede modificar fácilmente para acomodarla a las condiciones actuales. Asumiendo que el proceso ocurre sin intercambio de calor, lo que obtenemos incorporando la hipótesis de flujo adiabático, paredes rígidas y puesto que no hay cambios de energía cinética ni potencial macroscópica es lo siguiente.

$$M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + m_s \times h_s = -W_o$$

De la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nR'T = \frac{m}{PM} R'T \Rightarrow m = PM \frac{PV}{R'T}$$

En consecuencia:

$$m_1 = PM \frac{P_1 V_1}{R'T_1} = 29 \frac{100 \times 50 \times 144}{1545 \times 700} = 19.3 \text{ Lb}$$

y

$$m_2 = PM \frac{P_2 V_2}{R'T_2} = 29 \frac{14.7 \times 50 \times 144}{1545 \times 405} = 4.9 \text{ Lb}$$

Aplicando la relación anterior obtenemos:

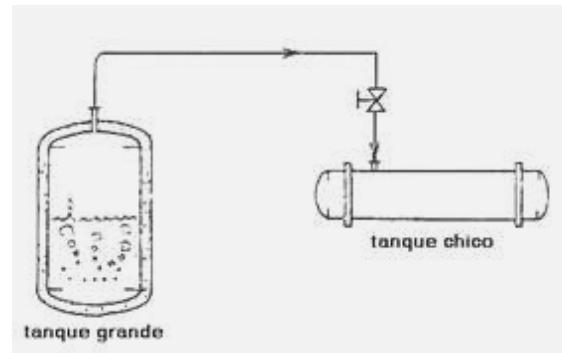
$$\begin{aligned} -W_o &= M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 + m_s \times h_s = Cv(M_2 \times T_2 - M_1 \times T_1) + m_s \times Cp \times T_s = \\ &= 0.171(4.9 \times 405 - 19.3 \times 700) + (19.3 - 4.9)0.24 \times 405 = -572 \text{ Btu} \end{aligned}$$

#### **3.10.5 Como analizar sistemas en régimen transitorio de forma simplificada**

Prácticamente cualquier sistema abierto o de flujo se puede convertir en un sistema cerrado equivalente. En el caso de los sistemas abiertos en régimen inestable este artificio casi siempre elimina la condición transitoria. El modo mas simple de convertir un sistema abierto en otro sistema cerrado equivalente es elegir convenientemente las fronteras del sistema. En muchos casos, un estudio cuidadoso del sistema abierto revela que una nueva definición de las fronteras lo convierte en uno cerrado. Esto se ve mas claramente en el ejemplo de la carga de un recipiente.

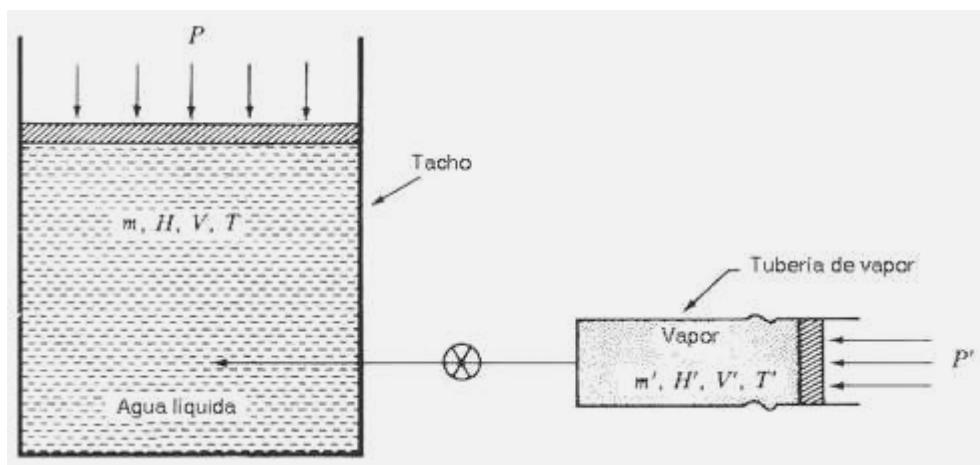
Para ilustrar el razonamiento que conviene seguir para convertir el sistema abierto en un sistema cerrado, imaginemos el caso concreto de la carga de un tubo de gas. Supongamos una estación de servicio que vende gas comprimido. El gas para cargar el tanque de los vehículos viene de un recipiente de presión, es decir un gran tanque de almacenamiento, por vía de tubos, válvulas, etc. Entonces tenemos un sistema como el del esquema, que obviamente es un sistema cerrado. Lo que es mas importante, en este sistema no tenemos régimen transitorio porque los sistemas cerrados no son sistemas de flujo y no tienen régimen.

En muchos casos el régimen transitorio en el flujo de energía está íntimamente asociado con un régimen transitorio en el flujo de masa, y se produce precisamente como consecuencia de que existe régimen transitorio en el flujo de masa. Como ejemplo, volvamos al caso de la carga de un recipiente de presión. Como el mismo tiene paredes rígidas y se encuentra en reposo, no existe trabajo mecánico de expansión del sistema ni variación de su contenido de energía cinética o potencial macroscópica. Es decir, la variación de contenido de energía del sistema se debe exclusivamente al aporte del flujo de masa ingresante. Este, como sabemos, está en régimen transitorio durante las operaciones de carga y descarga. En estos casos, si el



sistema se puede analizar como un sistema cerrado, la condición de régimen transitorio en el flujo de masa desaparece, y en consecuencia también lo hace la condición de régimen transitorio en el flujo de energía. El razonamiento que conviene usar es el siguiente. En un instante inicial  $\tau_0 = 0$  el tanque chico está a la temperatura  $T_0$  y a la presión  $P_0$ . En un momento posterior  $\tau$  el tanque chico tiene una temperatura  $T$  y una presión  $P$ . Puesto que la masa de un sistema cerrado es constante, que no hay trabajo entregado o consumido por el sistema y asumiendo que la evolución es adiabática, la temperatura se puede calcular mediante una ecuación apropiada para evoluciones adiabáticas. No importa ahora cómo se calcula, lo veremos mas adelante en la ecuación (4-9), apartado 4.1.4 del capítulo 4. Lo que realmente importa es que el problema tiene solución por esta vía, y que esta es muchísimo mas simple.

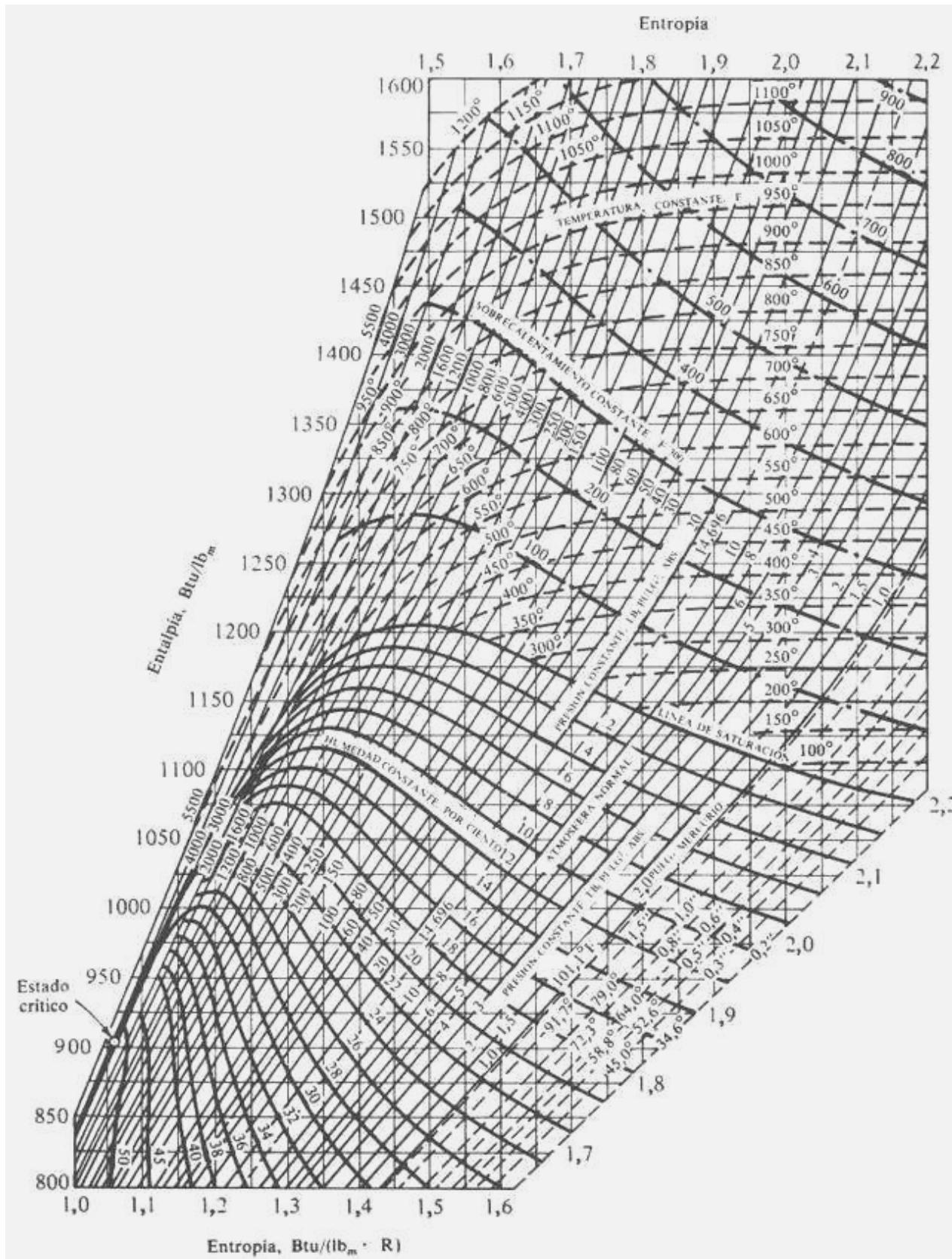
En otros casos es necesario hacer un esfuerzo de imaginación para convertir el sistema abierto en cerrado. Generalmente esto es posible con un poco de ingenio. Por lo común basta agregar superficies imaginarias que limiten y cierren el sistema, como pistones ideales sin rozamiento y otras entidades ideales por el estilo. Para ilustrar la manera como se hacen estas ingeniosas suposiciones veamos un caso concreto. Tenemos que calentar una masa conocida de agua en un recipiente abierto (tacho) de volumen y temperatura iniciales conocidos. Como el tacho está abierto, la presión que actúa sobre la superficie es conocida: la atmosférica. Para calentar el agua se dispone de vapor saturado húmedo, de presión, temperatura, entalpía y título conocidos. ¿Cuánto vapor hace falta para un cierto aumento de temperatura? Es evidente que el sistema es un sistema de flujo o abierto. Además es evidente que está en régimen transitorio, porque la masa de agua del tacho aumenta a medida que se condensa el vapor que se hace burbujeante en el agua. La idea es convertirlo en un sistema cerrado equivalente.



Para ello, supongamos que se conoce la cantidad de vapor que hace falta. Esta cantidad de vapor está en la tubería de entrada, que suponemos provista de un émbolo o pistón imaginario, y se inyecta en el tacho. Además, imaginemos un pistón ideal sin peso ni rozamiento que cierra la superficie libre del agua en el tacho. Y ya está. El croquis ilustra el sistema modificado. Ayuda mucho hacer uno o varios dibujos para explorar distintas posibilidades. No obstante, es necesario tener en cuenta que en ciertos casos el régimen transitorio en el flujo de energía se puede encontrar asociado a un flujo de masa en régimen estable. En estos casos, no se puede aplicar el análisis simplificado que acabamos de explicar, ni tampoco tendría sentido hacerlo. No obstante, algunas veces es posible modificar las fronteras del sistema de modo tal que los flujos de energía se hagan independientes del tiempo. Esto no siempre es posible, y pocas veces se justifica el esfuerzo que demanda.

## APENDICE

## DIAGRAMA H-S DEL VAPOR DE AGUA O DE MOLLIER



## TABLAS DE VAPOR DE AGUA

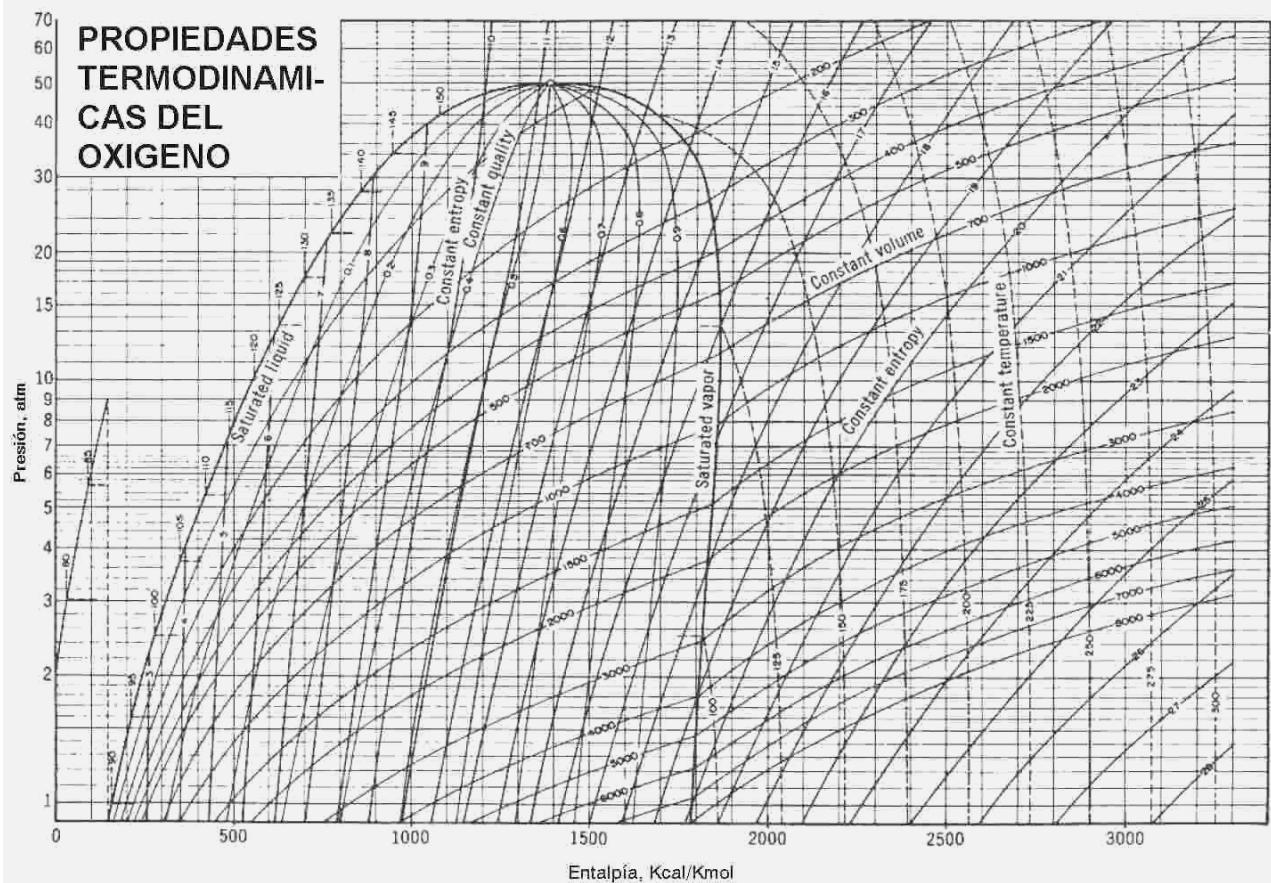
Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado (entrada por temperaturas)							
Tempe- ratura de satu- ración °C	Presión de saturación Kg/cm <sup>2</sup>	Volumen específico		Entropía		Entalpía	
		líquido litros/ Kg	vapor m <sup>3</sup> /Kg	líquido Kcal/(Kg °K)	vapor Kcal/Kg	líquido	vapor
<i>t</i>	<i>P</i>	<i>v<sub>l</sub></i>	<i>v<sub>v</sub></i>	<i>s<sub>l</sub></i>	<i>s<sub>v</sub></i>	<i>h<sub>l</sub></i>	<i>h<sub>v</sub></i>
0	0.006228	1.0002	206.3	0.0000	2.1863	0.00	597.2
5	0.008890	1.0000	147.2	0.0182	2.1551	5.03	599.4
10	0.012513	1.0004	106.4	0.0361	2.1253	10.04	601.6
15	0.017376	1.0010	77.99	0.0536	2.0970	15.04	603.8
20	0.02383	1.0018	57.84	0.0708	2.0697	20.03	606.0
25	0.03229	1.0030	43.41	0.0876	2.0436	25.02	608.2
30	0.04325	1.0044	32.93	0.1042	2.0187	30.00	610.4
35	0.05733	1.0061	25.25	0.1205	1.9947	34.99	612.5
40	0.07520	1.0079	19.55	0.1366	1.9718	39.98	614.7
45	0.09771	1.0099	15.28	0.1524	1.9498	44.96	616.8
50	0.12578	1.0121	12.05	0.1679	1.9287	49.95	619.0
55	0.16051	1.0145	9.584	0.1833	1.9085	54.94	621.0
60	0.2031	1.0171	7.682	0.1984	1.8891	59.94	623.2
65	0.2555	1.0199	6.206	0.2133	1.8702	64.93	625.2
70	0.3177	1.0228	5.049	0.2280	1.8522	69.93	627.3
75	0.3931	1.0258	4.136	0.2425	1.8349	74.94	629.3
80	0.4829	1.0290	3.410	0.2567	1.8178	79.95	631.3
85	0.5894	1.0323	2.830	0.2708	1.8015	84.96	633.2
90	0.7149	1.0359	2.361	0.2848	1.7858	89.98	635.1
95	0.8619	1.0396	1.981	0.2985	1.7708	95.01	637.0
100	1.03323	1.0435	1.673	0.3121	1.7561	100.04	638.9
105	1.2318	1.0474	1.419	0.3255	1.7419	105.08	640.7
110	1.4609	1.0515	1.210	0.3387	1.7282	110.12	642.5
115	1.7239	1.0558	1.036	0.3519	1.7150	115.18	644.3
120	2.0245	1.0603	0.8914	0.3647	1.7018	120.3	646.0
125	2.3666	1.0650	0.7701	0.3775	1.6895	125.3	647.7
130	2.7544	1.0697	0.6680	0.3901	1.6772	130.4	649.3
135	3.192	1.0746	0.5817	0.4026	1.6652	135.5	650.8
140	3.685	1.0798	0.5084	0.4150	1.6539	140.6	652.5
145	4.237	1.0850	0.4459	0.4272	1.6428	145.8	654.0
150	4.854	1.0906	0.3924	0.4395	1.6320	150.9	655.5
155	5.540	1.0963	0.3464	0.4516	1.6214	156.1	656.9
160	6.302	1.1021	0.3068	0.4637	1.6112	161.3	658.3
165	7.146	1.1082	0.2724	0.4756	1.6012	166.5	659.6
170	8.076	1.1144	0.2426	0.4874	1.5914	171.7	660.9
175	9.101	1.1210	0.2166	0.4991	1.5818	176.9	662.1
180	10.225	1.1275	0.1939	0.5107	1.5721	182.2	663.2
185	11.456	1.1345	0.1739	0.5222	1.5629	187.5	664.3
190	12.800	1.1415	0.1564	0.5336	1.5538	192.8	665.3
195	14.265	1.1490	0.1410	0.5449	1.5448	198.1	666.2
200	15.857	1.1565	0.1273	0.5562	1.5358	203.5	667.0
205	17.585	1.1645	0.1151	0.5675	1.5270	208.9	667.7
210	19.456	1.1726	0.1043	0.5788	1.5184	214.3	668.3
215	21.477	1.1812	0.09472	0.5899	1.5099	219.8	668.8
220	23.659	1.1900	0.08614	0.6010	1.5012	225.3	669.3
225	26.007	1.1991	0.07845	0.6120	1.4926	230.8	669.5
230	28.531	1.2088	0.07153	0.6229	1.4840	236.4	669.7
235	31.239	1.2186	0.06530	0.6339	1.4755	242.1	669.1
240	34.140	1.2291	0.05970	0.6448	1.4669	247.7	669.6
245	37.244	1.2400	0.05465	0.6558	1.4584	253.5	669.4
250	40.56	1.2512	0.05006	0.6667	1.4499	259.2	669.0
255	44.10	1.2629	0.04591	0.6776	1.4413	265.0	668.4
260	47.87	1.2755	0.04213	0.6886	1.4327	271.0	667.8
265	51.88	1.2888	0.03870	0.6994	1.4240	277.0	666.9
270	56.14	1.3023	0.03557	0.7103	1.4153	283.0	665.9
275	60.66	1.3169	0.03271	0.7212	1.4066	289.2	664.8
280	65.46	1.3321	0.03010	0.7321	1.3978	295.3	663.5
285	70.54	1.3484	0.02771	0.7431	1.3888	301.6	661.9

Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado							
(entrada por temperaturas)							
Tempe-	Volumen específico		Entropía		Entalpía		
ratura	Presión de			Kcal/(Kg °K)	Kcal/Kg		
De satu-	saturación	líquido	vapor				
ración °C	Kg/cm <sup>2</sup>	litros/ Kg	m <sup>3</sup> /Kg	líquido	vapor	líquido	vapor
<i>t</i>	<i>P</i>	<i>v<sub>l</sub></i>	<i>v<sub>v</sub></i>	<i>s<sub>l</sub></i>	<i>s<sub>v</sub></i>	<i>h<sub>l</sub></i>	<i>h<sub>v</sub></i>
290	75.92	1.3655	0.02552	0.7542	1.3797	308.0	660.2
295	81.60	1.3837	0.02350	0.7653	1.3706	314.4	658.3
300	87.61	1.4036	0.02163	0.7767	1.3613	321.0	656.1
305	93.95	1.425	0.01991	0.7880	1.3516	327.7	653.6
310	100.64	1.448	0.01830	0.7994	1.3415	334.6	650.8
315	107.69	1.472	0.01682	0.8110	1.3312	341.7	647.8
320	115.13	1.499	0.01544	0.8229	1.3206	349.0	644.2
325	122.95	1.529	0.01415	0.8351	1.3097	356.5	640.4
330	131.18	1.562	0.01295	0.8476	1.2982	364.2	636.0
335	139.85	1.598	0.01183	0.8604	1.2860	372.3	631.1
340	148.96	1.641	0.01076	0.8734	1.2728	380.7	625.6
345	158.54	1.692	0.009759	0.8871	1.3586	389.6	619.3
350	168.63	1.747	0.008803	0.9015	1.2433	398.9	611.9
355	179.24	1.814	0.007875	0.9173	1.2263	409.5	603.2
360	190.42	1.907	0.006963	0.9353	1.2072	420.9	592.8
365	202.21	2.03	0.00606	0.9553	1.1833	434.2	579.6
370	214.68	2.23	0.00500	0.9842	1.1506	452.3	559.3
371	217.3	2.30	0.00476	0.992	1.1420	457	554.0
372	219.9	2.38	0.00450	1.002	1.1320	463	547.0
373	222.5	2.50	0.00418	1.011	1.1160	471	539.0
374	225.2	2.79	0.00365	1.04	1.0800	488	523.0
374.1	225.4	3.07	0.00314		1.058		502

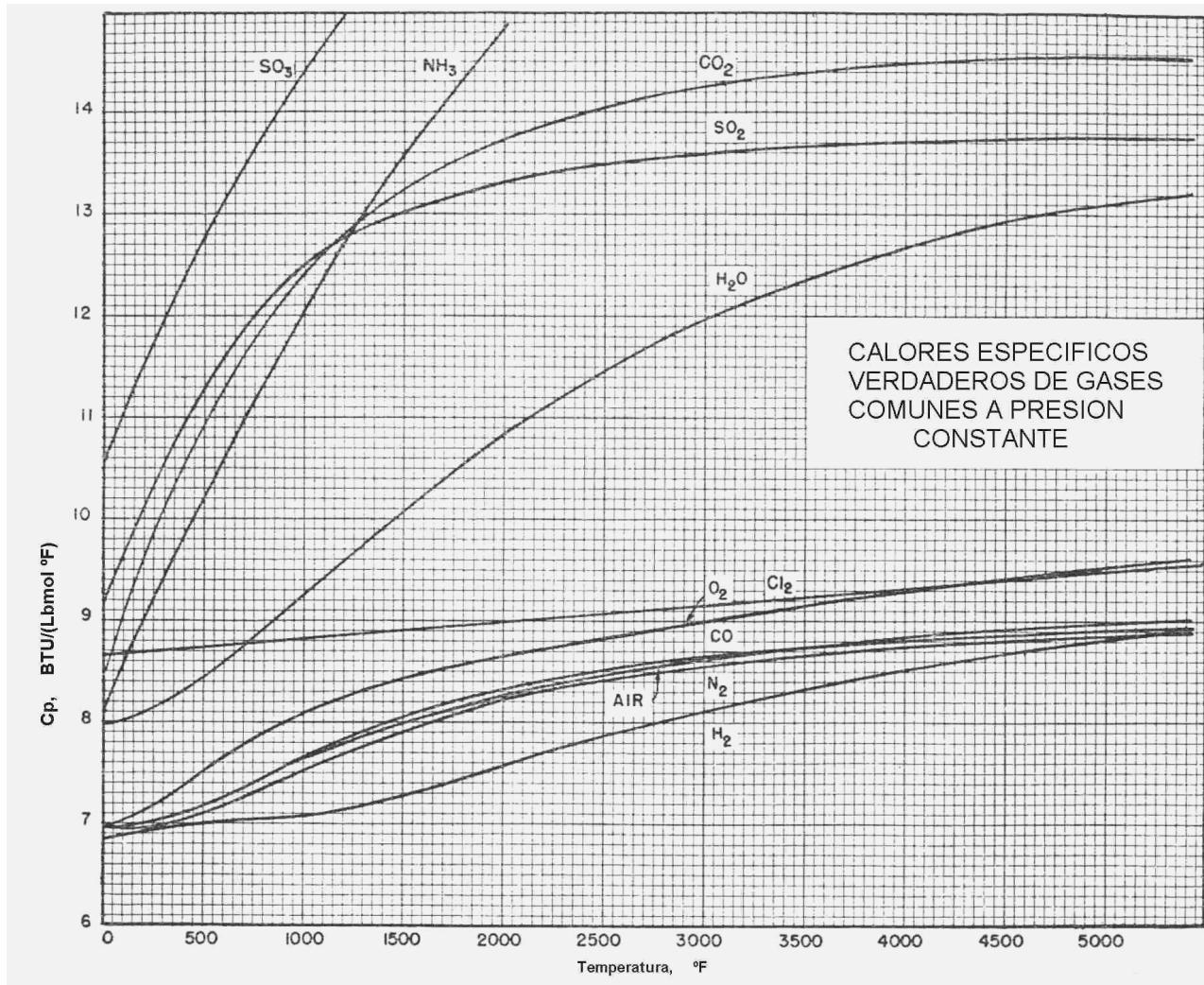
Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado							
(entrada por presiones)							
Presión de	Temperatura	Volumen	Entropía		Entalpía		
Saturación	de	específico del					
Kg/cm <sup>2</sup>	saturación	vapor saturado	líquido	vapor	líquido	vapor	
	°C	m <sup>3</sup> /Kg		Kcal/(Kg °K)		Kcal/(Kg °K)	
<i>P</i>	<i>t</i>	<i>v<sub>l</sub></i>	<i>s<sub>l</sub></i>	<i>s<sub>v</sub></i>	<i>h<sub>l</sub></i>	<i>h<sub>v</sub></i>	
0.01	6.70	131.7	0.0243	2.1447	6.73	600.1	
0.015	12.74	89.64	0.0457	2.1096	12.78	602.8	
0.02	17.20	68.27	0.0612	2.0847	17.24	604.8	
0.025	20.78	55.28	0.0735	2.0655	20.80	606.4	
0.03	23.77	46.53	0.0836	2.0499	23.79	607.7	
0.04	28.64	35.46	0.0998	2.0253	28.65	609.8	
0.05	32.55	28.73	0.1126	2.0064	32.55	611.5	
0.06	35.82	24.19	0.1232	1.9908	35.81	612.9	
0.08	41.16	18.45	0.1402	1.9664	41.14	615.2	
0.10	45.45	14.95	0.1538	1.9478	45.41	617.0	
0.12	49.06	12.60	0.1650	1.9326	49.01	618.5	
0.15	53.60	10.21	0.1790	1.9140	53.54	620.5	
0.20	59.67	7.795	0.1974	1.8903	59.61	623.1	
0.25	64.56	6.322	0.2120	1.8718	64.49	625.1	
0.30	68.68	5.328	0.2241	1.8567	68.61	626.8	
0.35	72.24	4.614	0.2345	1.8436	72.17	628.2	
0.40	75.42	4.069	0.2437	1.8334	75.36	629.5	
0.50	80.86	3.301	0.2592	1.8150	80.81	631.6	
0.60	85.45	2.783	0.2721	1.8001	85.41	633.4	
0.70	89.45	2.409	0.2832	1.7874	89.43	634.9	
0.80	92.99	2.125	0.2930	1.7767	92.99	636.2	
0.90	96.18	1.904	0.3018	1.7673	96.19	637.4	
1.0	99.09	1.725	0.3096	1.7587	99.12	638.5	
1.1	101.76	1.578	0.3168	1.7510	101.81	639.4	
1.2	104.25	1.455	0.3235	1.7440	104.32	630.3	
1.3	106.56	1.350	0.3297	1.7375	106.66	641.2	
1.4	108.74	1.259	0.3354	1.7315	108.85	642.0	
1.5	110.79	1.180	0.3408	1.7260	110.92	642.8	
1.6	112.73	1.111	0.3459	1.7209	112.89	643.5	
1.8	116.33	0.9952	0.3554	1.711.5	116.54	644.7	
2.0	119.62	0.9016	0.3638	1.7029	119.87	645.8	
2.2	122.65	0.8246	0.3715	1.6952	122.90	646.8	
2.4	125.46	0.7601	0.3786	1.6884	125.80	647.8	
2.6	128.08	0.7052	0.3853	1.6819	128.50	648.7	

Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado (entrada por presiones)							
Presión de Saturación Kg/cm <sup>2</sup>	Temperatura de saturación °C	Volumen específico del vapor saturado m <sup>3</sup> /Kg	Entropía		Entalpía		
P	t	v <sub>l</sub>	s <sub>l</sub>	s <sub>v</sub>	líquido	vapor	
2.8	130.55	0.6578	0.3914	1.6759	131.00	649.5	
3.0	132.88	0.6166	0.3973	1.6703	133.40	650.3	
3.2	135.08	0.5804	0.4028	1.6650	135.60	650.9	
3.4	137.18	0.5483	0.4081	1.6601	137.80	651.6	
3.6	139.18	0.5196	0.4130	1.6557	139.80	652.2	
3.8	141.09	0.4939	0.4176	1.6514	141.80	652.8	
4.0	142.92	0.4706	0.4221	1.6474	143.60	653.4	
4.5	147.20	0.4213	0.4326	1.6380	148.00	654.7	
5.0	151.11	0.3816	0.4422	1.6297	152.10	655.8	
5.5	154.71	0.3489	0.4510	1.6195	155.80	656.9	
6.0	158.08	0.3213	0.4591	1.6151	159.30	657.8	
6.5	161.15	0.2980	0.4666	1.6088	162.60	658.7	
7.0	164.17	0.2778	0.4737	1.6029	165.60	659.4	
7.5	166.96	0.2602	0.4803	1.5974	168.50	660.2	
8.0	169.61	0.2448	0.4865	1.5922	171.30	660.8	
8.5	172.11	0.2311	0.4923	1.5874	173.90	661.4	
9.0	174.53	0.2189	0.4980	1.5827	176.40	662.0	
9.5	176.82	0.2080	0.5033	1.5782	178.90	662.5	
10	179.04	0.1981	0.5085	1.5740	181.20	663.0	
11	183.20	0.1808	0.5180	1.5661	185.60	663.9	
12	187.08	0.1664	0.5279	1.5592	189.70	664.7	
13	190.71	0.1541	0.5352	1.5526	193.50	665.4	
14	194.13	0.1435	0.5430	1.5464	197.10	666.0	
15	197.36	0.1343	0.5503	1.5406	200.60	666.6	
16	200.43	0.1262	0.5572	1.5351	203.90	667.1	
17	203.35	0.1190	0.5638	1.5300	207.10	667.5	
18	206.14	0.1126	0.5701	1.5251	210.10	667.9	
19	208.81	0.1068	0.5761	1.5205	213.00	667.2	
20	211.38	0.1016	0.5820	1.5160	215.80	668.5	
22	216.23	0.09251	0.5928	1.5078	221.20	668.9	
24	220.75	0.08492	0.6026	1.5060	226.10	669.3	
26	224.99	0.07846	0.6120	1.4926	230.80	669.5	
28	228.98	0.07288	0.6206	1.4857	235.20	669.6	
30	232.76	0.06802	0.6290	1.4793	239.50	669.7	
32	236.35	0.06375	0.6368	1.4732	243.60	669.7	
34	239.77	0.05995	0.6443	1.4673	247.50	669.6	
36	243.04	0.05658	0.6515	1.4617	251.20	669.5	
38	246.17	0.05353	0.6584	1.4564	254.80	669.3	
40	249.18	0.05078	0.6649	1.4513	258.20	669.0	
42	252.07	0.04828	0.6712	1.4463	261.60	668.8	
44	254.87	0.04601	0.6773	1.441'5	264.90	668.4	
46	257.56	0.04393	0.6832	1.4369	268.00	668.0	
48	260.17	0.04201	0.6889	1.4324	271.20	667.7	
50	262.70	0.04024	0.6944	1.4280	274.20	667.3	
55	268.69	0.03636	0.7075	1.4176	281.40	666.2	
60	274.29	0.03310	0.7196	1.4078	288.40	665.0	
65	279.54	0.03033	0.7311	1.3986	294.80	663.6	
70	284.48	0.02795	0.7420	1.3897	300.90	662.1	
75	289.17	0.02587	0.7524	1.3813	307.00	660.5	
80	293.62	0.02404	0.7623	1.3731	312.60	658.9	
85	297.86	0.02241	0.7718	1.3654	318.20	657.0	
90	301.92	0.02096	0.7810	1.3576	323.60	655.1	
95	305.80	0.01964	0.7898	1.3500	328.80	653.2	
100	309.53	0.01845	0.7983	1.3424	334.00	651.1	
110	316.58	0.01637	0.8147	1.3279	344.00	646.7	
120	323.15	0.01462	0.8306	1.3138	353.90	641.9	
130	329.30	0.01312	0.8458	1.2998	363.00	636.6	
140	335.09	0.01181	0.8606	1.2858	372.40	631.0	
150	340.56	0.01065	0.8749	1.2713	381.70	624.9	
160	345.74	0.009616	0.8892	1.2564	390.30	618.3	
180	355.35	0.007809	0.9186	1.2251	410.20	602.5	
200	364.08	0.00620	0.9514	1.1883	431.50	582.3	
224	373.60	0.00394	1.0220	1.0100	478.00	532	
225.4	374.10	0.00314		1.0580		505.00	

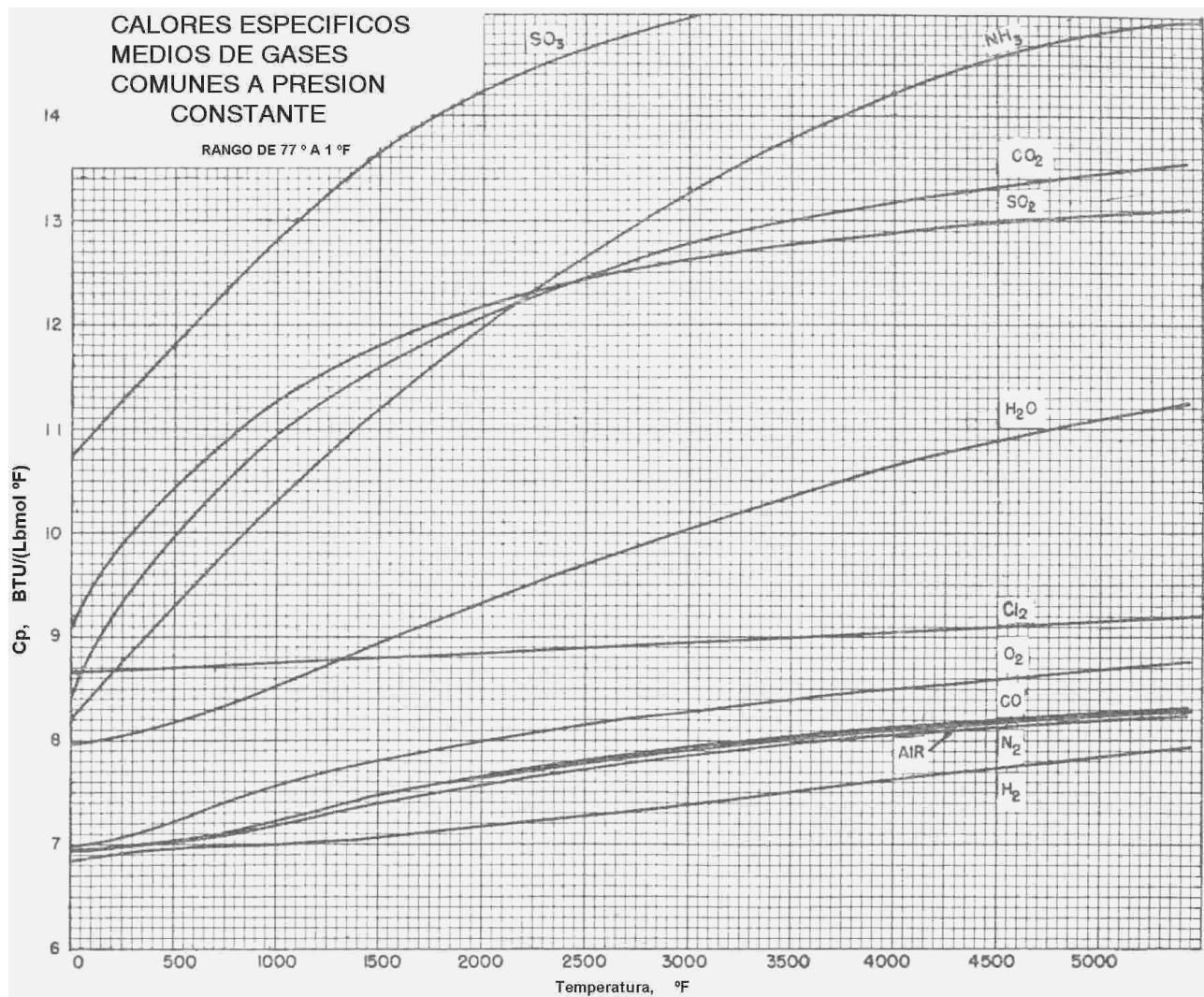
# DIAGRAMA PRESION - ENTALPIA DEL OXIGENO



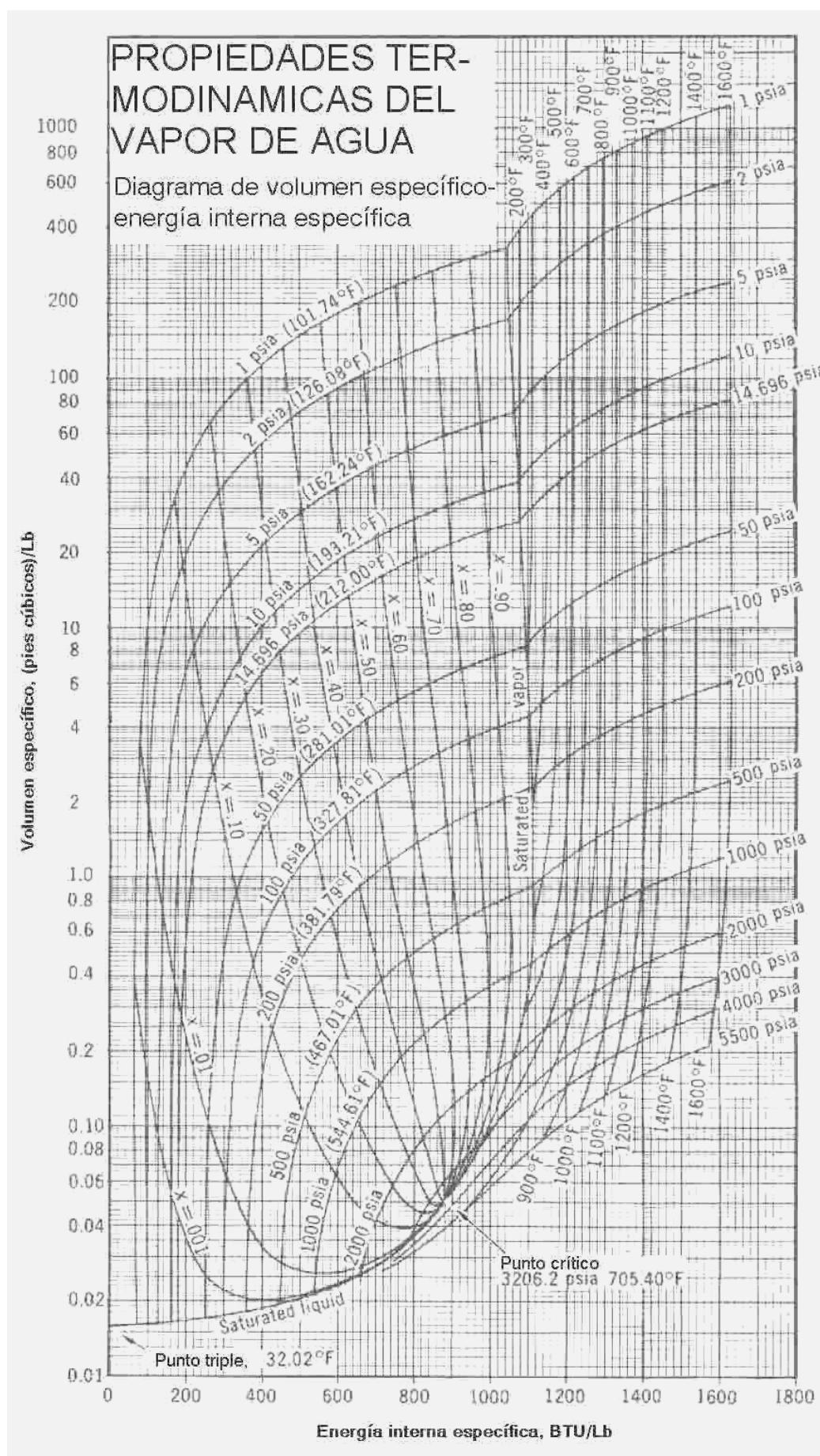
## CALORES ESPECÍFICOS DE ALGUNOS GASES COMUNES



## CALORES ESPECIFICOS MEDIOS DE GASES COMUNES



## DIAGRAMA VOLUMEN ESPECIFICO - ENERGIA INTERNA DEL AGUA



Sustancia	Peso Molecular	$C_p$	$C_p'$	$C_v$	$C_v'$	$R$	$\gamma = C_p/C_v$
<i>Unidades</i>	Lb/ Lbmol	Btu/ (Lb °R)	Btu/ (Lbmol °R)	Btu/ (Lb °R)	Btu/ (Lbmol °R)	Btu/ (Lb °R)	(sin unidades)
Argon, A	39.94	1.23	4.91	0.074	2.96	0.0496	1.67
Helio, He	4.003	1.25	5.00	0.75	3.00	0.4963	1.66
Hidrógeno, H <sub>2</sub>	2.016	3.42	6.89	2.43	4.90	0.9856	1.41
Nitrógeno, N <sub>2</sub>	28.02	0.248	6.95	0.177	4.96	0.0708	1.40
Oxígeno, O <sub>2</sub>	32.00	0.219	7.01	0.156	4.99	0.0620	1.40
Monóxido de Carbono, CO	28.01	0.249	6.97	0.178	4.98	0.0708	1.40
Aire	28.97	0.240	6.95	0.171	4.95	0.0686	1.40
Vapor de agua, H <sub>2</sub> O	18.016	0.446	8.07	0.336	6.03	0.1099	1.33
Metano, CH <sub>4</sub>	16.04	0.532	8.53	0.403	6.46	0.1236	1.32
Dióxido de Carbono, CO <sub>2</sub>	44.01	0.202	8.91	0.156	6.87	0.0451	1.30
Dióxido de Azufre, SO <sub>2</sub>	64.07	0.154	9.17	0.122	7.82	0.0310	1.26
Acetileno, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.04	0.409	10.65	0.333	8.67	0.0761	1.23
Etileno, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	0.374	10.49	0.304	8.53	0.0707	1.23
Etano, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	0.422	12.69	0.357	10.73	0.0658	1.18
Propano, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.09	0.404	17.81	0.360	15.87	0.0450	1.12
Isobutano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	0.420	24.41	0.387	22.49	0.0342	1.09

## ¿QUÉ SIGNIFICA ISENTRÓPICO?

Definir el término *isentrópico* en palabras simples resulta muy difícil sin haber hablado previamente de entropía, porque en términos llanos significa “a entropía constante”. Sin embargo, como ya hemos usado la palabra por segunda vez (la primera fue en el capítulo 1, apartado 1.7) ha llegado el momento de afrontar la cuestión. La entropía se puede considerar como una medida del desorden que tiene el sistema, pero también se usa para medir el grado de irreversibilidad de los procesos termodinámicos, la cantidad de energía que no se puede convertir en trabajo, y otras cosas importantes en la práctica. La entropía es un concepto difícil de entender para cualquiera. Para intentarlo ponga en marcha la imaginación.

Suponga que está en la barquilla de un globo de aire caliente de esos que tienen tubos de gas conectados a un quemador. El globo está digamos a unos 100 metros de altura. El piloto quiere subir más de modo que tira algo de lastre, que carga en forma de ladrillos. Tira unos 100 ladrillos por la borda, rogando que no le caigan encima a nadie. Nos pregunta: ¿qué probabilidad hay de que los ladrillos caigan uno encima de otro formando una pared?. No sé, pero seguramente es muy pequeña. Pienso que lo mas probable es que caigan en forma desordenada. Bueno, la entropía mide precisamente eso. Si uno mide la entropía de los ladrillos dispuestos al azar resulta que es mayor que la entropía de los ladrillos formando una pared. En resumen, cuanto mayor es la probabilidad de un estado o de un suceso, tanto mas alta es su entropía. Por ejemplo, una estructura altamente ordenada como un cubito de hielo tiene una entropía (grado de desorden) mucho menor que el charquito que forma al fundirse debido a que las moléculas en el charquito están mucho mas desordenadas que las del cubito.

Ahora volviendo a la cuestión que nos trajo hasta aquí, *isentrópico* sería un proceso en el que la probabilidad de todos los estados posibles en ese proceso es exactamente la misma. Convengamos en que un proceso de estas características no parece *natural*. Quiero decir, en la práctica las cosas no suceden así. Por ejemplo si yo tiro 100 ladrillos desde un globo, la probabilidad de que caigan formando una pared no es la misma que la probabilidad de que caigan formando una pila desordenada. Entonces, ¿qué ejemplos se pueden citar de procesos isentrópicos *reales*? Bueno, la verdad es que no se me ocurre ninguno. Es mas, los procesos isentrópicos son una *idealización*. En la vida real los procesos siempre tienden naturalmente a progresar en dirección de los estados mas probables. Entonces si no existen, ¿para qué complicarse la vida con ellos?. La razón es de orden práctico. Al asumir la suposición de que los procesos son isentrópicos se reduce notablemente la dificultad del cálculo de propiedades, lo que además en la mayoría de los casos no significa una pérdida muy grande de exactitud. Esto justifica el uso de esa hipótesis, excepto como veremos mas adelante en los casos en que el comportamiento real está muy alejado del ideal.

## BIBLIOGRAFIA

- “Termodinámica para Ingenieros” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “Termodinámica” – C. García.
- “Termodinámica” – V. M. Faires.
- “Principios de los Procesos Químicos”. Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “The Properties of Gases and Liquids”, (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- “Propiedades de los Gases y Líquidos” – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- “Manual del Ingeniero Químico” – R. H. Perry, editor.

## CAPITULO 4

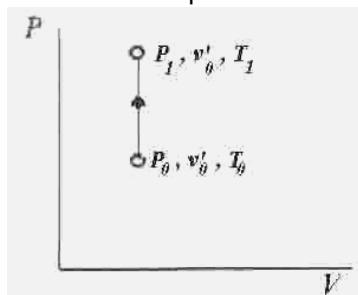
# CONSECUENCIAS Y APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

### 4.1 Transformaciones en sistemas gaseosos ideales cerrados

En este apartado nos ocuparemos de las transformaciones que se producen en sistemas cerrados y se analizan como si el gas fuese ideal. Si bien admitimos las limitaciones de este análisis, la experiencia demuestra que sirve para dos fines muy importantes. En primer lugar, permite deducir modelos simples y efectivos. En segundo término, muchos sistemas reales se pueden describir bastante exactamente por medio de este modelo simplificado.

#### 4.1.1 Transformaciones isócoras

El término significa "a volumen constante". Sólo  $P$  y  $T$  varían. El siguiente croquis muestra una evolución isócora de compresión.



$$\left. \begin{array}{l} P_1 v'_0 = R' T_1 \\ P_0 v'_0 = R' T_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_1}{P_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad (4-1)$$

$$q_{0 \rightarrow 1} = Cv(T_1 - T_0) = u_1 - u_0 \quad (4-2)$$

$$Q_{0 \rightarrow 1} = mCv(T_1 - T_0) = m(u_1 - u_0) = U_1 - U_0$$

No hay trabajo de expansión ya que  $dV = 0$ .

#### Ejemplo 4.1 Cálculo de una evolución isócora.

Un recipiente de acero de  $0.6 \text{ m}^3$  de capacidad contiene una masa de aire a presión atmosférica y a  $20^\circ\text{C}$ . Se desea saber qué temperatura y presión adquiere cuando se le suministran 10 Kcal.

Datos

$$PM_m = 29 \quad R' = 0.085 \frac{(\text{Kg}_f / \text{cm}^2) \text{m}^3}{^\circ\text{K} \times \text{Kmol}}$$

Solución

$$R = \frac{R'}{PM_m} = \frac{0.085}{29} = 0.00293 \frac{(\text{Kg}_f / \text{cm}^2) \text{m}^3}{^\circ\text{K} \times \text{Kg}}$$

$$v_0 = \frac{RT_0}{P} = \frac{0.00293 \times 273}{1.033} = 0.83 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{La masa del gas es } m = \frac{V_0}{v_0} = \frac{0.6}{0.83} = 0.723 \text{ Kg}$$

$$Q = mCv(T_1 - T_0) \Rightarrow T_1 = \frac{Q}{mCv} + T_0 = \frac{10 \text{ Kcal}}{0.723 \text{ Kg} \times 0.169 \text{ Kcal}/(\text{Kg} \times {}^\circ\text{C})} + 293 = \\ = 82 {}^\circ\text{K} + 293 {}^\circ\text{K} = 375 {}^\circ\text{K} \equiv 102 {}^\circ\text{C}$$

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1} \Rightarrow P_1 = \frac{P_0 T_1}{T_0} = 1.033 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \frac{375}{293} = 1.322 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}$$

#### Ejemplo 4.2 Cálculo de una evolución isócora.

Se tiene 5 Lb de vapor de agua a  $200^\circ\text{F}$  y 2 psia (condición 0 en el esquema anterior) que se llevan a  $1200^\circ\text{F}$  a volumen constante (condición 1). Describir la evolución y todas las propiedades y flujos de energía.

Solución

- 1) Recurrimos al diagrama de propiedades termodinámicas *V-U* del vapor de agua del Apéndice del capítulo anterior. Este describe las propiedades del vapor de agua en forma gráfica, con la energía interna específica en el eje horizontal y el volumen específico en el eje vertical. De él obtenemos:

$$\text{para } t_0 = 200 \text{ }^{\circ}\text{F} \text{ y } P_0 = 2 \text{ psia: } v_0 = 200 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad u_0 = 1080 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Trazando una recta horizontal (a volumen constante) que pase por el punto **0** alcanzamos la intersección con la isoterma que corresponde a  $t_1 = 1200 \text{ }^{\circ}\text{F}$  en el punto **1** al cual corresponden:

$$P_1 = 5 \text{ psia} \quad v_1 = 200 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad u_1 = 1440 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Por el Primer Principio de la Termodinámica:  $\delta Q = dU + PdV$ ; dado que  $V$  es constante,  $dV = 0$ , por

$$\text{lo que: } \Delta Q_{0 \rightarrow 1} = U_1 - U_0 = m(u_1 - u_0) = 5 \text{ Lb} (1440 - 1080) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 1800 \text{ BTU}$$

- 2) Si no conocemos los datos del punto **1** pero sabemos que la evolución es a volumen constante y conocemos el calor intercambiado, podemos obtener el punto **1** en la gráfica agregando la variación de energía interna específica  $\left( \frac{1800}{5} = 360 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} \right)$  sobre una línea de volumen constante que pase por **0**, hallando **1** sobre esa línea.
- 3) Si no disponemos de la gráfica de propiedades termodinámicas del vapor de agua se puede calcular analíticamente. En efecto, podemos obtener  $C_V$  de la tabla de calores específicos que encontramos en el Apéndice del capítulo 3:

$$\delta Q_V = mC_VdT \Rightarrow \Delta Q_{0 \rightarrow 1} = U_1 - U_0 = mC_V(T_1 - T_0) = 5 \text{ Lb} \times 0.336 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^{\circ}\text{F}} (1200 - 200) \text{ }^{\circ}\text{F} = 1680 \text{ BTU}$$

Este valor es inexacto porque se supuso  $C_V$  constante e igual a  $0.336 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^{\circ}\text{F}}$

- 4) Una solución mas exacta se puede obtener usando la gráfica de  $C_{p,m}$  en función de la temperatura que encontramos en el Apéndice del capítulo anterior. Esta gráfica fue construida usando como temperatura base  $77 \text{ }^{\circ}\text{F}$  y el calor específico está dado en base mol. Una vez conocido  $C_p'$  se puede obtener  $C_V'$  de la ecuación (3-16):

$$C_p' - C_V' = R' \Rightarrow C_V' = C_p' - R'$$

Se puede obtener  $C_V$  a partir de  $C_V'$  haciendo:  $C_V = \frac{C_V'}{PM}$

Las cantidades de calor a volumen constante son entonces:

$$\Delta Q_V = C_V \Delta t = \frac{m}{PM} (C_p' - R') \Delta t$$

$$(\Delta Q_V)_{77 \rightarrow 1200} = \frac{m}{PM} (C_p' - R') \Delta t = \frac{5}{18} 6.7 (1200 - 77)$$

$$(\Delta Q_V)_{77 \rightarrow 200} = \frac{m}{PM} (C_p' - R') \Delta t = \frac{5}{18} 5.02 (200 - 77)$$

$$(\Delta Q_V)_{200 \rightarrow 1200} = (\Delta Q_V)_{77 \rightarrow 1200} - (\Delta Q_V)_{77 \rightarrow 200} = 1320 \text{ BTU}$$

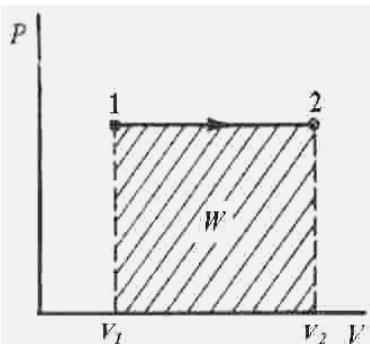
Este valor es mas satisfactorio que el obtenido en el punto 3, y coincide bastante bien con el obtenido en el punto 1.

Por último podemos comprobar la exactitud de la apreciación gráfica en la determinación de la presión del punto 1. Por ser una evolución a volumen constante:

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1} \Rightarrow P_1 = \frac{P_0 T_1}{T_0} = 2 \text{ psia} \frac{1200 + 460}{200 + 460} = 2 \frac{1660}{660} = 5.03 \text{ psia}$$

Este resultado es satisfactorio por tener error menor del 1%, lo que es razonable en una gráfica tan pequeña.

#### 4.1.2 Transformaciones isobáricas



El término “isobárico” significa “a presión constante”.

$$\left. \begin{array}{l} P_1 v'_1 = R' T_1 \\ P_o v'_2 = R' T_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{v'_1}{v'_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4-3)$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = Cp(T_2 - T_1) \quad W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(v_2 - v_1)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = Cp(T_2 - T_1) = m(h_2 - h_1) = H_2 - H_1 \quad (4-4)$$

#### Ejemplo 4.3 Cálculo de una evolución isobárica.

En un cilindro hay  $0.2 \text{ m}^3$  de aire a la presión de 10 ata y a  $20^\circ\text{C}$ . Deseamos determinar el trabajo producido y el volumen final adquirido por la transmisión de 100 Kcal al cilindro a presión constante.

Datos:

$$PM_m = 29 \quad R = 29.03 \times 10^{-4} \frac{(\text{Kg}_f/\text{cm}^2)\text{m}^3}{\text{°K Kg}} \quad Cp = 0.23 \frac{\text{cal}}{\text{mol °K}}$$

Solución

$$v_1 = \frac{RT_1}{P} = \frac{0.00293 \times 293}{10.33} = 0.083 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{La masa de aire es } m = \frac{V_1}{v_1} = \frac{0.2}{0.083} = 2.41 \text{ Kg}$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = \frac{100 \text{ Kcal}}{2.41 \text{ Kg}} = 41.49 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \quad q_{1 \rightarrow 2} = Cp(T_2 - T_1) \Rightarrow T_2 = \frac{q}{Cp} + T_1$$

$$T_2 = \frac{41.49}{0.23} + 293 = 473 \text{ °K} \equiv 200 \text{ °C} \Rightarrow v_2 = v_1 \frac{T_2}{T_1} = 0.083 \frac{473}{293} = 0.132 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$w_{1 \rightarrow 2} = 10.33 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \times 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} (0.132 - 0.083) \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} = 5062 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}}$$

$$\text{Trabajo total} = W = mw = 2.41 \text{ Kg} \times 5062 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} = 2666.4 \text{ Kg}_f \times \text{m}$$

#### Ejemplo 4.4 Cálculo de una evolución isobárica.

Se tienen 3 Lb de agua en el estado líquido a 100 psia y a la temperatura de ebullición contenidas en un cilindro que se puede expandir a presión constante. Se calienta lentamente el cilindro hasta que se evapora toda el agua. ¿Cuánto trabajo ha realizado el cilindro?

Solución

El estado inicial 1 del agua está sobre la curva de puntos de burbuja puesto que se sabe que está en ebullición, y el estado final 2 se encuentra sobre la curva de puntos de rocío. Por ser un sistema cerrado tenemos:

$$\delta Q = dU + PdV \Rightarrow \Delta Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 + \int PdV = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

El problema es determinar  $V_1$  y  $V_2$ . Para ello podemos recurrir a una tabla de vapor donde estén descritas las propiedades del vapor saturado, como la tabla del Apéndice del capítulo anterior.

En este caso por ser un proceso a temperatura y presión constante, la temperatura del agua en 1 y 2 es la misma. Recurriendo al diagrama de propiedades termodinámicas  $V-U$  del vapor de agua y al diagrama de Mollier que se encuentran en el Apéndice del capítulo 3 tenemos:

$$\text{Para el estado 1: } P_1 = 100 \text{ psia} \quad t_1 = 327.81 \text{ °F} \quad u_1 = 298.08 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} \quad v_1 = 0.01774 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad h_1 = 298.04 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Para el estado 2:  $P_2 = 100 \text{ psia}$   $t_2 = 327.81^\circ\text{F}$   $u_2 = 1105.2 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$

$$v_2 = 4.432 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad h_2 = 1187.2 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Notemos de paso que la energía interna y la entalpía del agua líquida en el estado 1 son iguales, porque se trata de un líquido saturado.

El trabajo realizado es:

$$\begin{aligned} W &= 3 \text{ Lb} \times 100 \frac{\text{Lb}_f}{\text{pulg}^2} \times 144 \frac{\text{pulg}^2}{\text{pie}^2} \times (4.432 - 0.017) \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \\ &= 191 (\text{Lb}_f \times \text{pie}) = \frac{191 (\text{Lb}_f \times \text{pie})}{778 \frac{(\text{Lb}_f \times \text{pie})}{\text{BTU}}} = 245 \text{ BTU} \end{aligned}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 3 \text{ Lb} (1105.2 - 298.08) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 2421.36 \text{ BTU}$$

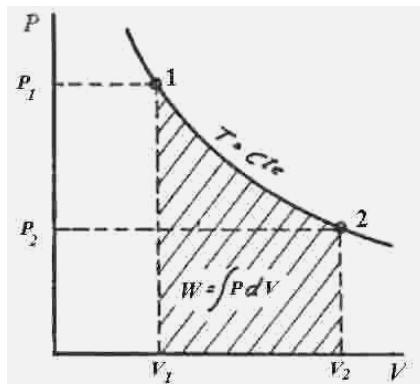
$$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1 = 3 \text{ Lb} (1187.2 - 298.08) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 2666.4 \text{ BTU}$$

También podemos calcular el calor a partir del trabajo:

$$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U + W = 2421.36 + 245 = 2666.36 \text{ BTU}$$

Este es sustancialmente el valor de antes.

#### 4.1.3 Transformaciones isotérmicas



El término significa "a temperatura constante". En un sistema de ejes  $P$ - $V$  la gráfica de  $Pv = nR'T = \text{constante}$  es una hipérbola equilátera. Aplicando la ley de gases ideales:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (4-5)$$

El trabajo producido por la evolución del sistema, que en este caso es una expansión porque el volumen aumenta, se obtiene integrando la curva. Es decir, equivale al área que encierra la curva hasta el eje de volumen y limitado por los segmentos que pasan por los puntos 1 y 2.

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1}{V} dV = P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = n R' T_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned} \quad (4-6)$$

Resulta obvio que si la evolución fuese inversa, es decir de compresión, la magnitud del trabajo sería la misma, pero su signo sería opuesto, o sea negativo.

Puesto que para gases ideales la energía interna es sólo función de la temperatura, a  $T$  constante  $U$  resulta constante y  $dU = 0$ .

Por lo tanto  $\delta Q = \delta W$  y en consecuencia:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2}$$

#### Ejemplo 4.5 Cálculo de una evolución isotérmica.

Una masa de aire que ocupa un volumen de  $2 \text{ m}^3$  tiene una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  y está a una presión de  $10 \text{ Kg/cm}^2$  se expande isotérmicamente desde esta condición hasta la presión atmosférica. Se desea calcular el calor absorbido en la expansión, el trabajo entregado y el volumen final.

Datos

$$PM_m = 29 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} \quad R = 29.3 \times 10^{-4} \frac{(\text{Kg}_f / \text{cm}^2) \text{m}^3}{\text{°K Kg}}$$

**Solución**

En base a los datos conocidos de la condición 1 es:

$$v_1 = \frac{RT_1}{P} = \frac{29.3 \times 10^{-4} \times 293}{10.33} = 0.0858 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{La masa de aire es } m = \frac{V_1}{v_1} = \frac{2 \text{ m}^3}{0.0858 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}} = 23.3 \text{ Kg}$$

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \Rightarrow v_2 = \frac{P_1 v_1}{P_2} = \frac{10 \times 0.0858}{1.033} = 0.83 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{El volumen total en la condición 2 es: } V_2 = m \times v_2 = 23.3 \text{ Kg} \times 0.83 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} = 19.34 \text{ m}^3$$

El trabajo de expansión es:

$$W_{1 \rightarrow 2} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = 23.3 \text{ Kg} \times 10 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \times 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \times 2 \text{ m}^3 \times \ln \frac{10}{1.033} = 10578749 \text{ Kg}_f \times \text{m}$$

$$\text{El calor es igual al trabajo: } W = Q = 10578749 \text{ Kg}_f \text{m} \times 0.00234 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}_f \times \text{m}} \approx 24754 \text{ Kcal}$$

**4.1.4 Transformaciones adiabáticas y politrópicas**

Una transformación adiabática es aquella en la que el sistema experimenta cambios en sus parámetros (o sea en su estado) sin intercambiar calor con el medio ambiente. Para sistemas cerrados ideales:

$$\delta Q = dU + \delta W = Cv' dT + P dv' = 0$$

Para un gas ideal:

$$P = \frac{R'T}{v'} \Rightarrow Cv' dT + \frac{R'T}{v'} dv' = 0$$

Dividiendo por  $T$ :

$$Cv' \frac{dT}{T} + R' \frac{dv'}{v'} = 0$$

Esta es una ecuación diferencial a variables separables. Si se integra sobre un intervalo muy pequeño de temperatura o presión, se puede considerar a  $R'$  y  $Cv'$  constantes. Las variables de integración son  $P$  y  $T$ , que están relacionadas en forma biunívoca por la ecuación de gases ideales, de modo que a un cierto valor de  $P$  le corresponde un único valor de  $T$  y viceversa.

$$Cv' \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R' \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv'}{v'} = 0 \Rightarrow Cv' \ln \frac{T_2}{T_1} + R' \ln \frac{v'_2}{v'_1} = 0 \Rightarrow \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{Cv'} + \ln \left( \frac{v'_2}{v'_1} \right)^{R'} = 0$$

$$\therefore \ln \left[ \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{Cv'} \left( \frac{v'_2}{v'_1} \right)^{R'} \right] = 0 \Rightarrow \left[ \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{Cv'} \left( \frac{v'_2}{v'_1} \right)^{R'} \right] = 1$$

$$\text{Extrayendo raíz } Cv' \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{R'}{Cv'}} = 1 \quad \text{Pero por ser} \quad Cp' - Cv' = R' \quad \text{es} \quad \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{Cp' - Cv'}{Cv'}} = 1$$

$$\frac{T_2}{T_1} \left( \frac{v'_2}{v'_1} \right)^{\frac{Cp' - Cv'}{Cv'}} = 1 \quad \text{Reemplazando} \quad \frac{Cp'}{Cv'} \quad \text{por} \quad \gamma, \quad \text{tenemos} \quad \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{v'_2}{v'_1} \right)^{\gamma-1} = 1$$

En consecuencia:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v'_2}{v'_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 \times V_2^{\gamma-1} = T_1 \times V_1^{\gamma-1} \quad (4-7)$$

Si reemplazamos  $v'$  (por la EGI) es:  $v' = \frac{R'T}{P} \Rightarrow T_2 \left( \frac{R'T_2}{P_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left( \frac{R'T_1}{P_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2^{\gamma} P_2^{1-\gamma} = T_1^{\gamma} P_1^{1-\gamma}$

Sacando raíz  $\gamma$  en la ecuación anterior obtenemos:

$$T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (4-8)$$

Luego, si reemplazamos  $T$  de la EGI:  $T = \frac{v'P}{R'} \Rightarrow \frac{v'_2 P_2}{R'} [P_2]^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{v'_1 P_1}{R'} [P_1]^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow P_2^{\frac{1}{\gamma}} v'_2 = P_1^{\frac{1}{\gamma}} v'_1$

Por último, elevando a la potencia  $\gamma$ :

$$P_2 v'_2^{\gamma} = P_1 v'_1^{\gamma} \quad (4-9)$$

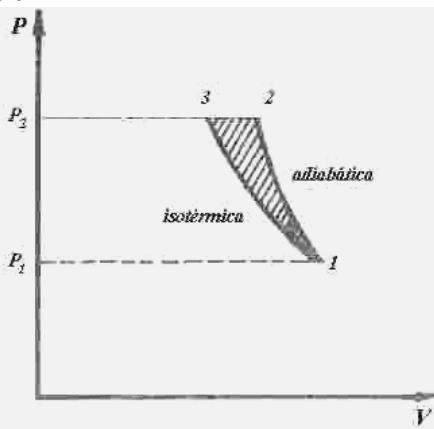
En general la ecuación de la evolución adiabática ideal se puede escribir de tres maneras:

$$P v^{\gamma} = \text{constante}, \text{ o } T v^{(\gamma-1)} = \text{constante}, \text{ o } T P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{constante}. \quad (4-9')$$

Dado que el diagrama  $P-V$  es uno de los mas usados para representar transformaciones en sistemas cerrados, interesa obtener la pendiente de la curva que representa la evolución adiabática en este par de ejes. De la ecuación (4-9):

$$\begin{aligned} P v'^{\gamma} = \text{constante} &\Rightarrow d(P v'^{\gamma}) = v'^{\gamma} dP + \gamma P v'^{\gamma-1} dv' = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{dP}{dv'} = -\frac{\gamma P v'^{\gamma-1}}{v'^{\gamma}} = -\gamma \frac{P}{v'} \end{aligned}$$

¿Qué significa esto?. El hecho de que la pendiente de la curva que representa la evolución adiabática en el plano  $P-V$  sea negativa significa que a medida que  $P$  aumenta  $V$  disminuye, es decir, la función es monótona decreciente. Para tener un término de comparación, veamos la evolución isotérmica. Para esta evolución:



$$\begin{aligned} P v' = \text{constante} &\Rightarrow d(P v') = P dv' + v' dP = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{dP}{dv'} = -\frac{P}{v'} \end{aligned}$$

Puesto que  $\gamma > 1$  para todos los gases, se deduce que la pendiente de la evolución adiabática es mayor que la de la evolución isotérmica. En otras palabras, la curva de la evolución adiabática es mas empinada que la curva de la evolución isotérmica.

Por ejemplo supongamos que estamos en un estado que se caracteriza por una presión  $P_1$  y se desea ir a otro estado con una presión  $P_2$ . Para ello podemos hacer la evolución a temperatura constante (curva de la izquierda 1→3) o en forma adiabática (curva de la derecha 1→2). La zona rayada entre ambas curvas representa todas las evoluciones intermedias posibles, denominadas *politrópicas*.

Mas adelante veremos que también pueden existir evoluciones politrópicas fuera de esta zona.

El trabajo de expansión o compresión ideal en sistemas cerrados se obtiene fácilmente de la integración de la ecuación:  $\delta W = P dV$ .

$$\begin{aligned} \delta W = P dV &\quad \text{Si } PV^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}} \Rightarrow \\ &W = \int_1^2 P dV = P_1 V_1^{\gamma} \int_1^2 \frac{dV}{V^{\gamma}} \Rightarrow W = \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] \quad (*) \end{aligned}$$

De la igualdad anterior se pueden derivar dos expresiones para el trabajo. La primera es la siguiente:

$$\begin{aligned} W &= \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{P_1 V_1^{\gamma} V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^{\gamma} V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} = \frac{P_1 V_2^{\gamma} V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^{\gamma} V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \\ &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} \end{aligned}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} \quad (4-10)$$

La segunda expresión es, retomando la (\*):

$$\begin{aligned} W &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left[ V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right] = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left\{ \left[ V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \right]^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right\} = \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left[ V_1^{1-\gamma} \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - V_1^{1-\gamma} \right] = \frac{P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \\ &= \frac{P_1 V_1}{1-\gamma} \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \end{aligned}$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (4-10')$$

#### Ejemplo 4.6 Cálculo de una evolución adiabática.

En un motor Diesel, el aire que inicialmente se encuentra a presión atmosférica y a 20°C se comprime adiabáticamente hasta 35 ata. Se desea saber el volumen y temperatura que adquiere 1 m<sup>3</sup> de aire que sufre tal evolución, así como el trabajo que se requiere en la compresión.

Solución

$$v_1 = \frac{RT_1}{P} = \frac{29.3 \times 293}{1.033} = 0.83 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{La masa es } m = \frac{V_1}{v_1} = \frac{2}{0.83} = 1.205 \text{ Kg}$$

$$\text{El volumen es } v_2 = v_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0.83 \left( \frac{1}{35} \right)^{\frac{1}{1.4}} = 0.83 \times 0.0789 = 0.0655 \text{ m}^3$$

$$\text{La temperatura es } T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 293 (35)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 809 \text{ °K} = 536 \text{ °C}$$

$$\text{El trabajo es } W = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] = \frac{10330}{1.4-1} \left[ 1 - (35)^{\frac{1.4-1}{1.4}} \right] = -45495 \text{ Kg}_f \times m$$

Los procesos reales no son perfectamente adiabáticos. Por ejemplo si se comprime un gas las temperaturas alcanzadas pueden ser tan altas que el recinto donde se comprime disipa importantes cantidades de calor. Además, por razones prácticas conviene refrigerar el recinto, para evitar que las altas temperaturas lleven a perjudicar las partes mecánicas más delicadas del compresor. Sin embargo, la refrigeración no es 100% eficaz porque no es capaz de eliminar todo el calor producido, de modo que la evolución tampoco es isotérmica. Es decir que en la práctica la evolución transcurre por un camino intermedio entre la adiabática y la isotérmica. Tanto la adiabática como la isotérmica se deben considerar evoluciones ideales muy difíciles de lograr en la realidad.

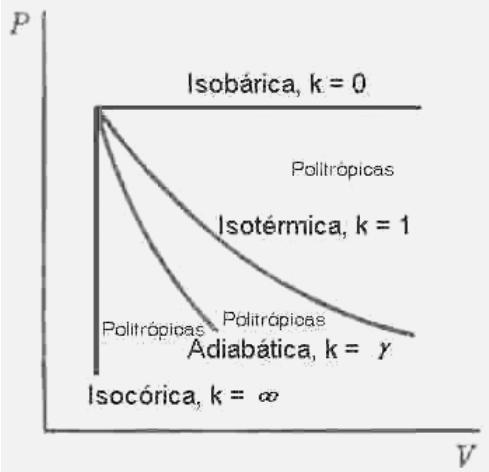
A cualquier evolución que se pueda representar por una ley potencial (incluyendo las adiabáticas e isotérmicas) se la denomina *politrópica*. El término “politrópico” no es muy feliz. Etimológicamente es una palabra que proviene de *poli* = muchos y *tropos* = forma, de modo que significa “de muchas formas” lo que no nos dice nada. Es evidente que no existe una sola evolución politrópica sino infinitas. La trayectoria de cada una depende de cómo sea el intercambio de calor y de su magnitud. Las evoluciones isotérmicas y las adiabáti-

cas son, en resumen, formas especiales e idealizadas de las politrópicas. Podemos describirlas mediante la siguiente ley potencial:

$$PV^k = \text{constante}$$

(4-11)

Cuando  $k = 1$  tenemos una evolución isotérmica. Cuando  $k = \gamma$  tenemos una evolución adiabática. Desde el punto de vista gráfico tenemos las distintas posibilidades representadas en el siguiente croquis.



Para las politrópicas se cumplen todas las ecuaciones definidas para las adiabáticas, con la única diferencia que debemos reemplazar el exponente  $\gamma$  por  $k$ . Así:

$$\begin{aligned} PV^k &= \text{constante} \quad TV^{k-1} = \text{constante} \\ T P^{\frac{k-1}{k}} &= \text{constante} \end{aligned}$$

y:

$$W = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

Cada evolución politrópica tiene un valor propio de  $k$ , que depende de sus características, y que es constante. Si se conocen dos puntos pertenecientes a la curva podemos calcular el valor de la constante  $k$  de la siguiente forma. Supongamos que

conocemos dos puntos en el diagrama  $P-V$ . Sean esos puntos:  $(P_1, V_1)$  y  $(P_2, V_2)$ . Puesto que se cumple la ecuación de la politrópica podemos escribir:

$$\begin{aligned} P_1 V_1^k &= P_2 V_2^k \Rightarrow \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^k = \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow k(\log V_1 - \log V_2) = \log P_2 - \log P_1 \Rightarrow \\ k &= \frac{\log P_2 - \log P_1}{\log V_1 - \log V_2} \end{aligned}$$

Las transformaciones politrópicas requieren que el sistema intercambie energía en forma de calor con el medio, excepto que sean adiabáticas. Por ejemplo en una evolución compresiva será necesario extraer una cierta cantidad de calor del gas hacia el medio mientras que en una expansión politrópica habrá un ingreso de otra cierta cantidad de calor desde el medio hacia el gas.

Por comodidad se acostumbra definir un calor específico para la evolución politrópica de tal modo que se cumpla la siguiente relación.

$$\delta Q_{pol} = n \times C_{pol} \times dT$$

Esta ecuación es análoga a la (1-5) del capítulo 1, que define el calor específico. En este caso usamos una base molar para expresar la masa y en consecuencia el calor específico politrópico que estamos definiendo será molar. Planteando el Primer Principio para sistemas cerrados:

$$\delta Q_{pol} = dU + \delta W$$

Suponiendo que no existe otro trabajo que el mecánico de expansión o compresión:

$$\delta Q_{pol} = dU + PdV \Rightarrow dU = \delta Q_{pol} - PdV \quad (*)$$

De la ecuación de la evolución politrópica tenemos:

$$TV^{k-1} = \text{constante}$$

Diferenciando:

$$V^{k-1} dT + T(k-1)V^{k-2} dV = 0$$

Reordenando:

$$T(k-1)V^{k-2} dV = -V^{k-1} dT \Rightarrow \frac{T(k-1)V^{k-2} dV}{V^{k-1}} = -dT \Rightarrow T(k-1)V^{k-2-(k-1)} dV = -dT$$

En consecuencia:

$$\frac{T(k-1)dV}{V} = -dT \Rightarrow dV = -\frac{VdT}{T(k-1)}$$

Multiplicando en ambos lados por la presión obtenemos:

$$PdV = -\frac{PV}{T} \frac{dT}{k-1}$$

Pero de la ecuación de los gases ideales:

$$\frac{PV}{T} = n R'$$

Luego, resulta:

$$PdV = -\frac{n R' dT}{k-1}$$

Reemplazando esta expresión en la igualdad (\*) obtenemos:

$$dU = \delta Q_{pol} - PdV = \delta Q_{pol} + \frac{n R' dT}{k-1}$$

Pero de la definición anterior de calor específico para la evolución politrópica se deduce:

$$dU = n \times C_{pol} \times dT + \frac{n R' dT}{k-1}$$

Por otra parte, sabemos de la ecuación (3-14) que:

$$dU = n \times Cv' \times dT$$

de modo que:

$$n \times Cv' \times dT = n \times C_{pol} \times dT + \frac{n R' dT}{k-1}$$

Simplificando  $n$  y  $dT$  en ambos lados del igual:

$$Cv' = C_{pol} + \frac{R'}{k-1}$$

Pero como  $R' = Cp' - Cv'$  se deduce:

$$Cv' = C_{pol} + \frac{Cp' - Cv'}{k-1}$$

De la ecuación (3-17) sabemos que:  $Cp' = \gamma Cv'$ , de donde:

$$Cv' = C_{pol} + \frac{\gamma Cv' - Cv'}{k-1} = C_{pol} + \frac{Cv'(\gamma - 1)}{k-1}$$

Reordenando:

$$\frac{Cv'(k-1)}{k-1} = C_{pol} + \frac{Cv'(\gamma-1)}{k-1}$$

Despejando  $C_{pol}$  obtenemos:

$$C_{pol} = \frac{Cv'(k-1)}{k-1} - \frac{Cv'(\gamma-1)}{k-1}$$

Sacando factor común  $Cv'$ :

$$C_{pol} = Cv' \frac{(k-1) - (\gamma-1)}{k-1} = Cv' \frac{k-\gamma}{k-1}$$

Y, finalmente:

$$C_{pol} = Cv' \frac{k-\gamma}{k-1} \quad (4-12)$$

Entonces, el calor intercambiado por el sistema con el medio se puede obtener de la ecuación siguiente.

$$\Delta Q_{pol} = n \times C_{pol} \times \Delta T \quad (4-12)$$

Vale la pena analizar la expresión que acabamos de deducir para el calor específico en las evoluciones politrópicas. Supongamos que el exponente politrópico  $k$  cumple la condición:

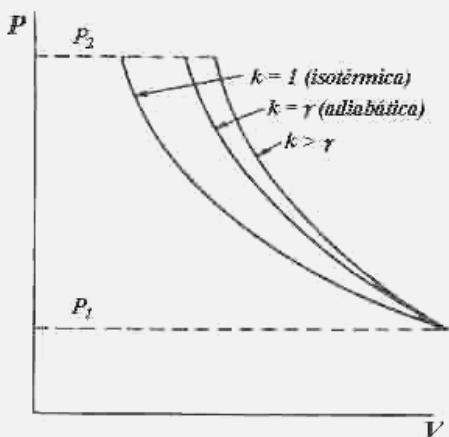
$$1 \leq k \leq \gamma$$

Es decir,  $k$  puede tomar los valores entre  $\gamma$  y 1, incluidos los extremos. Cuando  $k$  vale  $\gamma$  es obvio que  $C_{pol}$  vale 0. Cuando  $k$  vale 1 la expresión queda indeterminada, y el calor específico es infinito, pero entonces la evolución es isotérmica y el calor intercambiado se puede calcular por medio de la ecuación (4-6), véase apartado 4.1.3.

Si  $k > 1$  analicemos que pasa con  $C_{pol}$  admitiendo un  $\Delta T$  positivo. Si  $k \leq \gamma$  significa que  $C_{pol}$  es negativo. El calor intercambiado por el sistema es negativo, es decir, el flujo de calor es desde el sistema, el calor sale del sistema, y el sistema se enfriá para compensar el aumento de temperatura que está ocurriendo, hay que extraer calor del sistema, hay que enfriar el gas.

¿Puede ser  $k$  mayor que  $\gamma$  o menor que 1? En principio, no existe ninguna razón para que no sea así. La teoría nos dice que cualquier evolución en la que se cumpla la ecuación (4-11) es una politrópica, incluyen-

do los casos especiales en los que  $k = 1$  (isotérmica) y  $k = \gamma$  (adiabática). Analicemos ahora el caso de una evolución en la que  $k$  puede ser mayor que  $\gamma$ .



La situación en cuestión corresponde a la curva de la derecha en la ilustración. Supongamos que las evoluciones de la ilustración representan una compresión desde la presión inicial  $P_1$  hasta la presión final  $P_2$ . Si la evolución es isotérmica se sigue la curva de la izquierda, donde sería necesario extraer calor del sistema para evitar que aumente la temperatura por efecto del ingreso de energía que significa el trabajo de compresión realizado. Si la evolución fuese adiabática nos encontramos con la curva del medio, y si fuese politrópica con  $k > \gamma$  tenemos la curva de la derecha. Ahora analicemos qué pasa con el calor específico.

De acuerdo a la ecuación (4-12)  $C_{pol}$  es positivo. Si es positivo, el calor intercambiado también es positivo, de acuerdo a la ecuación (4-12') admitiendo un  $\Delta T$  positivo. De acuerdo a la convención de signos adoptada, esto significa que el calor entra al sistema.

En otras palabras, esta situación implica una contradicción aparente. Veamos qué condiciones pueden explicar este fenómeno. Imaginemos que se está comprimiendo un gas a muy bajas temperaturas. El aumento de temperatura producido por el agregado de energía en forma de trabajo mecánico no alcanza para calentar el gas hasta la temperatura ambiente, y a través de la aislación pasa energía hacia el gas en forma de calor. Dado que entra calor al sistema, el calor específico  $C_{pol}$  es positivo y  $k$  es mayor que  $\gamma$ . En conclusión, las politrópicas pueden tener cualquier valor del exponente  $k$ . Por ejemplo, una evolución politrópica en la que  $k$  fuese infinito corresponde a una isócora, que estudiamos en el apartado 4.1.1; ver también la ilustración que sigue a la ecuación (4-11). En este caso, de acuerdo a la ecuación (4-12) tenemos:

$$C_{pol} = \lim_{k \rightarrow \infty} Cv' \frac{k - \gamma}{k - 1} = Cv'$$

Esto era de esperar, puesto que el calor específico de una evolución a volumen constante es por supuesto el calor específico a volumen constante  $Cv'$ .

Del mismo modo, para una evolución isobárica tenemos  $k = 0$  y entonces el calor específico de acuerdo a la ecuación (4-12) es:

$$C_{pol} = \gamma Cv' = Cp'$$

Nuevamente, el resultado no nos toma por sorpresa ya que sabemos que el calor específico de una evolución a presión constante es  $Cp'$ .

## 4.2 Impulsión de fluidos: bombeo y compresión

Hay seis métodos usados para impulsar fluidos.

1. Por la acción de la fuerza centrífuga.
2. Por desplazamiento volumétrico, realizado mecánicamente o con ayuda de otro fluido.
3. Por impulso mecánico.
4. Por transferencia de cantidad de movimiento de otro fluido.
5. Por fuerza electromagnética.
6. Por gravedad.

El primer método se usa en las bombas y compresores centrífugos. El segundo se usa casi exclusivamente para impulsar líquidos corrosivos en los llamados montajos, donde se desplaza un líquido insuflando aire comprimido en un recipiente cerrado. El tercer método es la base de las bombas y compresores alternativos, así como de las bombas y compresores rotatorios. El cuarto método se usa en los eyectores, inductores y bombas de chorro. El quinto es usado solo para impulsar metales líquidos. Por último, la impulsión por gravedad sólo funciona eficientemente en líquidos, ya que los gases deberían tener diferencias de altura gigantescas para que la diferencia de energía potencial sea suficiente para producir el movimiento del fluido, debido a su baja densidad.

Por convención la impulsión de líquidos se llama bombeo, mientras que la impulsión de gases se suele llamar compresión aunque muchas aplicaciones no usan compresores propiamente dichos, sino otros impulsadores como ventiladores y soplantes. Por regla general se suele aceptar que un *ventilador* es un elemento de impulsión de gases que no produce una elevación de presión del gas mayor del 3%, lo que con respecto a la presión atmosférica significa un aumento de presión del orden de 30 cm. de agua. Los *soplantes* son elementos impulsores de gases que aumentan la presión alrededor de 40 psig, unas 2.7 atmósferas. Por encima de ese límite, se considera que hay compresión.

Los compresores son máquinas que se usan para aumentar la presión de un gas, un vapor o una mezcla de gases y vapores. La presión del fluido se eleva reduciendo el volumen específico del mismo durante su paso a través del compresor. En otras palabras, el fluido aumenta su densidad a medida que se comprime. Ya hemos aclarado que a la Termodinámica no le preocupan las características constructivas de los equipos que producen las transformaciones que estudia. Desde el punto de vista de las relaciones energéticas, el mecanismo que las produce es irrelevante, del mismo modo que cuando la Física estudia la trayectoria del tiro parabólico no le interesa que el mecanismo impulsor del proyectil sea un cañón o una honda porque la trayectoria es la misma. Sin embargo, es parte de la cultura general de un ingeniero conocer a grandes rasgos los distintos tipos de bombas y compresores, ya que son equipos muy comunes en la industria. Existen dos tipos básicos de impulsores: los de tipo alternativo y los de desplazamiento positivo o rotativos. Los del primer tipo no presentan muchas variaciones en características de diseño. Los del segundo tipo, en cambio, presentan enormes variaciones en características del impulsor, existiendo gran multiplicidad de diseños distintos. Ambos tipos son sistemas abiertos, es decir, con circulación de masa. Vamos a obtener una ecuación de la energía para sistemas abiertos, que servirá para los dos tipos de compresores independientemente de sus diferencias constructivas.

#### 4.2.1 Trabajo de impulsión en sistemas abiertos

De la ecuación (3-12) usando el sistema internacional:

$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_o = \dot{m} \left[ \Delta h + \frac{\Delta V^2}{2} + g \Delta z \right]$$

Si suponemos que la potencia  $\dot{W}_o$  es únicamente trabajo de impulsión, es decir el trabajo que se necesita para impulsar el fluido para atravesar el sistema, podemos distinguir dos casos.

##### a) Caso de flujo de líquidos

En los líquidos el flujo suele considerarse adiabático, pues si el líquido que se transporta está a temperatura distinta de la ambiente, se suele aislar la tubería. Si su temperatura es la ambiente no habrá intercambio de calor y el flujo también es adiabático. Desarrollando  $\Delta h$  tenemos:

$$\Delta h = \Delta(u + Pv) = \Delta u + \Delta(Pv) \Rightarrow \dot{m} \left[ \Delta u + \Delta(Pv) + \frac{\Delta V^2}{2} + g \Delta Z \right] = - \sum \dot{W}_o$$

Para los líquidos, que son fluidos incompresibles, la energía interna es sólo función de la temperatura. Por otro lado, la temperatura durante el transporte no varía, y se puede considerar constante. Por lo tanto:

$$\Delta u = 0$$

Además por ser los líquidos incompresibles:

$$\Delta v = 0, \Rightarrow \Delta(Pv) = P\Delta v + v\Delta P = v\Delta P$$

Por lo tanto:

$$\dot{m} \left[ v\Delta P + \frac{\Delta V^2}{2} + g \Delta Z \right] = - \sum \dot{W}_o$$

Pero:

$$v = \frac{1}{\rho}$$

Entonces:

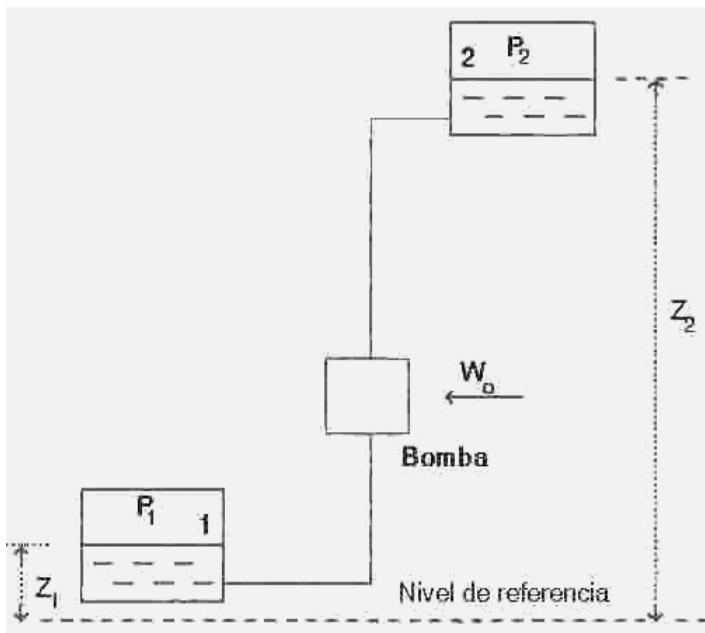
$$\dot{m} \left[ \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta V^2}{2} + g \Delta Z \right] = - \sum \dot{W}_o \quad (4-13)$$

Esta ecuación es conocida en Física y en Mecánica de Fluidos como ecuación de Bernoulli. También es posible deducirla a partir del balance de energía mecánica de una corriente de fluido que experimenta un desplazamiento diferencial contra una diferencia de presión y una diferencia de energía potencial. El resultado de este análisis se conoce con el nombre de ecuación de Euler, por haber sido el primero en plantearlo, y de esta ecuación es posible deducir por integración la ecuación de Bernoulli. Esta es la deducción más habitual en Mecánica de los Fluidos, pero tiene el inconveniente de que no parte de un balance de energía tan general como el que hemos planteado, sino meramente de un balance de energía mecánica. Como en nuestra deducción no hemos tenido en cuenta los términos que contribuyen con energía térmica al balance total de energía, el resultado es el mismo. La deducción de la ecuación de Euler se puede consultar en cualquier texto de Mecánica de los Fluidos, y es muy sencilla.

Nos detenemos en la ecuación de Bernoulli porque tiene una gran importancia en el análisis de sistemas de flujo de gases y líquidos. Se usa en todo tipo de cálculos de balance de energía mecánica en sistemas de flujo. La forma que vemos aquí no tiene en cuenta el rozamiento. Los efectos de la viscosidad y el rozamiento se estudiarán en el capítulo 13.

#### Ejemplo 4.7 Análisis de una instalación de impulsión de líquido

Un ejemplo genérico bastante representativo es el del croquis que vemos a continuación.



Para analizarlo hay que elegir las fronteras 1 y 2 en el lugar en que se muestran en el croquis porque allí la velocidad es casi cero, y aproximadamente igual en los dos tanques. Se supone que ambos están cerrados y sometidos a las presiones  $P_1$  y  $P_2$  respectivamente;  $z_1$  y  $z_2$  son las alturas con respecto a un nivel de referencia arbitrario.

De la ecuación (4-13) y suponiendo que las velocidades en los tanques son tan pequeñas que se pueden despreciar:

$$\dot{m} \left[ \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{g}{g_c} \Delta z \right] = - \sum \dot{W}_o$$

Veamos un ejemplo numérico.

Se deben elevar 500 Kg/hr de agua desde un tanque abierto situado a nivel del piso de la planta baja de una fábrica hasta una caldera situada a 20 m de altura en la que reina una presión de 10 Kg/cm<sup>2</sup>. ¿Cuál será la potencia teórica de la bomba requerida?

Solución

$$\begin{aligned} -W_o &= \frac{P_2 - P_1}{\rho} + \frac{g}{g_c} Z_2 = \frac{10^5 \text{ Kg}_f / \text{m}^2 - 10330 \text{ Kg}_f / \text{m}^2}{10^3 \text{ Kg} / \text{m}^3} + 1 \frac{\text{Kg}_f}{\text{Kg}} \times 20 \text{ m} = \\ &= 89.67 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} + 20 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} \cong 110 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} \\ 500 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} &= 0.1388 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} \Rightarrow \text{Potencia} = 110 \frac{\text{Kg}_f \text{ m}}{\text{Kg}} \times 0.139 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} = 15.29 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{seg}} = \\ &= \frac{15.29}{75} \cong 0.2 \text{ HP} \end{aligned}$$

#### b) Caso de flujo de gases

Retomando la ecuación (3-12). En los gases el efecto de la energía potencial es despreciable. Despreciando además la contribución de las diferencias de energía cinética, que salvo en casos excepcionales son muy pequeñas tenemos:

$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_o = \dot{m} \Delta h \quad (4-13')$$

Para flujo adiabático:

$$\sum \dot{W}_o = -\dot{m} \Delta h \quad (4-14)$$

Esta ecuación es importantísima porque nos da el trabajo intercambiado independientemente de su signo en términos de variación de entalpía, y sea cual fuere el mecanismo operante: turbina, compresor, etc. Puesto que la entalpía es una propiedad del *sistema* y no depende del mecanismo, esta ecuación es válida para cualquier mecanismo. Así en una válvula se verifica variación de presión, porque es un obstáculo que

se interpone en el camino y frena el flujo, pero como no se produce ni consume trabajo (aunque sí se disipa energía capaz de producir trabajo), si la evolución es adiabática resulta:

$$\Delta h = 0 \quad (\text{válvulas, restricciones, evolución isentálpica})$$

En el caso de un *compresor politrópico* en el que  $\sum Q \neq 0$ , tenemos retomando la (4-13'):

$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_o = \dot{m} dh \quad \text{Pero } dh = du + d(Pv) = du + P dv + v dP$$

Y además:

$$\begin{aligned} \dot{m}(du + Pdv) &= \sum \dot{Q} \Rightarrow \dot{m}(du + Pdv + vdP) = \sum \dot{Q} + \dot{m}(vdP) \Rightarrow \\ \Rightarrow \sum \dot{Q} + \dot{m}(vdP) &= \sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_o \Rightarrow -\dot{m}(vdP) = \sum \dot{W}_o \end{aligned}$$

Es decir:

$$-\dot{m}(vdP) = \sum \dot{W}_o \quad (4-15)$$

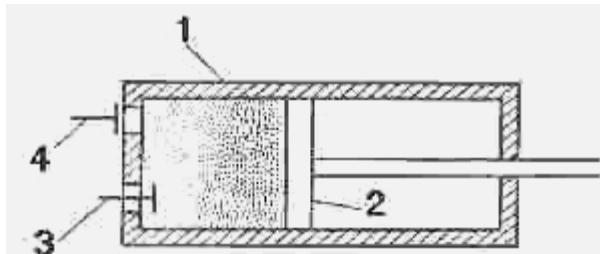
En cuanto al calor que se debe extraer en la camisa de un compresor, si se conoce el exponente politrópico  $k$  se debe calcular el calor específico  $C_{pol}$  mediante la ecuación (4-12) para usarlo en la expresión (4-12') obteniendo  $\Delta Q_{pol}$  en función de la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre el gas y el medio de enfriamiento, por ejemplo el agua de la camisa que rodea al cilindro.

En el caso límite de la evolución adiabática, de la (4-13'):

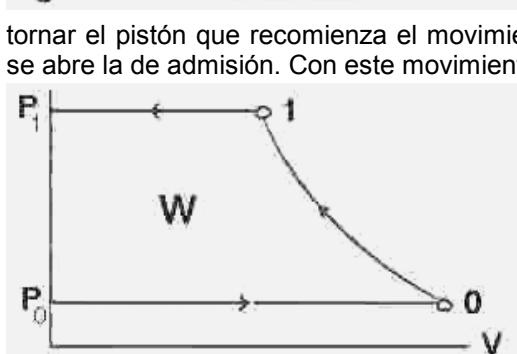
$$\sum \dot{Q} - \sum \dot{W}_o = \dot{m} \Delta h \quad \text{pero} \quad \sum \dot{Q} + \dot{m}(vdP) = \dot{m} \Delta h$$

$$\text{Si } \sum \dot{Q} = 0 \Rightarrow \dot{m}(vdP) = \dot{m} \Delta h \quad \text{y entonces} \quad \sum \dot{W}_o = -\dot{m}(vdP) \text{ que es la (4-15).}$$

#### 4.2.2 Compresores alternativos o recíprocos



En el movimiento de admisión el émbolo 2 se mueve hacia la derecha dentro del cilindro 1, admitiendo gas a la cámara por la válvula de admisión 3 a la presión  $P_0$ . Luego se cierran ambas válvulas, el émbolo comienza a moverse hacia la izquierda y comprime el gas, hasta alcanzar la presión  $P_1$  que basta para vencer la resistencia de la válvula de escape 4. Esta se abre permitiendo la salida de gas a la presión  $P_1$  hasta expulsar el gas de la cámara de modo que pueda retornar el pistón que recomienda el movimiento hacia la derecha; entonces se cierra la válvula de escape y se abre la de admisión. Con este movimiento se reinicia el ciclo.



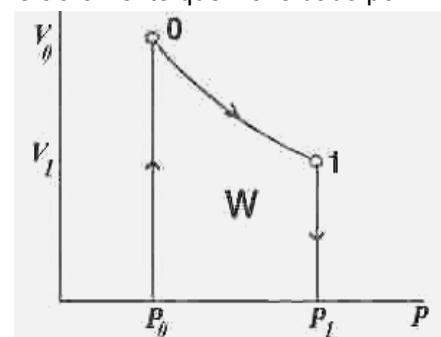
Este es un diagrama idealizado de la evolución, donde se ha omitido el espacio muerto necesario para que el émbolo no choque contra la culata y también las variaciones de presión causadas por la acción de las válvulas. El trabajo requerido para efectuar el ciclo viene dado por el área encerrado por el mismo. Su signo es negativo, pues el ciclo se recorre en el sentido antihorario.

Si se observa el ciclo en un diagrama donde se ha efectuado una rotación de ejes se ve claramente que viene dado por:

$$W = \int -v dP$$

$$-W = \int_0^1 v dP \quad \text{pero} \quad P_0 v_0^\gamma = P_1 v_1^\gamma \Rightarrow v = v_0 \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Entonces:



$$\begin{aligned}
 -W &= \int_0^1 v_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}} \frac{dP}{P^{\frac{1}{\gamma}}} = \frac{\gamma v_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}}}{1-\gamma} \left[ P_1^{\frac{1-1}{\gamma}} - P_0^{\frac{1-1}{\gamma}} \right] = \\
 &= \frac{\gamma v_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}}}{1-\gamma} \left[ P_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - P_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \\
 \text{Operando: } &-W = \frac{\gamma}{1-\gamma} v_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}} P_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left[ \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \gamma \frac{v_0 P_0}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]
 \end{aligned}$$

Comparando esta última ecuación con la (4-10') que proporciona el trabajo en una evolución adiabática en un sistema *cerrado*, observamos que el trabajo consumido es mayor cuando el sistema es abierto. ¿Por qué?. Porque en un sistema cerrado sólo se consume energía en comprimir el gas, esto es, en vencer la resistencia que opone la elasticidad del gas. En cambio en un sistema abierto, además de esa energía (que es la misma) se debe gastar más en mover el gas: obligarlo a entrar, y luego obligarlo a salir.

Llamando  $r$  a la relación de compresión  $r = \frac{P_1}{P_0}$  tenemos:

$$-W = \frac{\gamma}{\gamma-1} v_0 P_0 \left[ 1 - r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (4-16)$$

Los compresores alternativos pueden ser del tipo lubricado o sin lubricar. Si el fluido que se comprime y fundamentalmente el destino del gas lo admite, es preferible un compresor lubricado, porque el desgaste es menor. Es inevitable que una parte del lubricante sea arrastrado por el gas por más que se pongan separadores y filtros, de modo que cuando no se puede tolerar su presencia se deberá usar un compresor no lubricado. Los compresores alternativos tienen piezas en contacto como los anillos o aros de pistón y entre la empaquetadura y la biela, que sufren un desgaste considerable como consecuencia de la fricción. Las válvulas también sufren este desgaste. En los compresores no lubricados, los anillos del pistón y de desgaste se suelen hacer con materiales compuestos, llenos con teflón, bronce, vidrio o carbón, según sea el gas que se comprime. La empaquetadura también sufre desgaste lo que puede causar fugas por el eje. Las fugas por la empaquetadura se deben enviar a un sistema de quemador o devolverlas a la succión. Parte del desgaste puede deberse a la acción erosiva de la suciedad que entra con el gas. Si este arrastra sólidos se debe limpiar con filtros descartables ubicados en la admisión, por ejemplo cartuchos de papel.

Desde el punto de vista de la *acción* del pistón se distinguen dos clases de compresores alternativos. Los denominados monofásicos o de simple acción impulsan o comprimen el gas con una sola cara del pistón. Los bifásicos o de doble acción son los que comprimen el gas con ambas caras del pistón.

Desde el punto de vista de la cantidad de *etapas* se clasifican en compresores de una etapa y compresores multietapa.

Desde el punto de vista de la *disposición* de los cilindros se clasifican en verticales u horizontales.

Los compresores alternativos abarcan desde una capacidad muy pequeña hasta unos 3.000 pies cúbicos por minuto medidos en condiciones normales. Por lo general los caudales grandes se manejan con compresores centrífugos, que son más compactos. Las aplicaciones más frecuentes de los compresores alternativos son aquellas en las que se manejan presiones altas o muy altas y caudales pequeños o medianos. Los tamaños más bien pequeños, de hasta 100 HP pueden tener cilindros de simple acción enfriados con aire. Los tamaños pequeños de un cilindro y 25 a 200 HP suelen estar enfriados por camisa de agua con pistón de doble acción. Los tamaños mayores de 300 HP deben tener motores de baja velocidad, de acoplamiento directo, de velocidad constante.

En casi todas las instalaciones se disponen los cilindros en forma horizontal y en serie, de modo que presenten dos o más etapas de compresión. La cantidad de etapas de compresión depende del aumento de temperatura por cada etapa, que se aconseja que no supere los 250°F o 120 °C. Conviene que el aumento de presión por etapa no supere 1000 psi.

La relación de compresión total (es decir, el cociente de la presión final sobre la inicial) no conviene que sea mayor de 3 o 3.5. Si es mayor conviene usar dos etapas, y se selecciona la cantidad de etapas de modo que la relación de compresión por etapa sea menor o igual a 3. También se debe tener en cuenta la temperatura a la salida de cada etapa, que no debe exceder los 250°F.

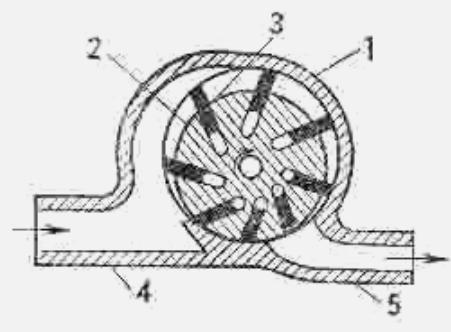
Los usos mas frecuentes de los compresores alternativos son entre otros: para el accionamiento de herramientas neumáticas con presiones del orden de 6 a 7 Kg/cm<sup>2</sup>, en instalaciones frigoríficas de amoníaco con presiones de hasta 12 Kg/cm<sup>2</sup>, para abastecimiento de gas con presiones menores de 40 Kg/cm<sup>2</sup>, para licuación del aire con presiones de hasta 200 Kg/cm<sup>2</sup> y para hidrogenación y síntesis a presión con presiones de más de 1000 Kg/cm<sup>2</sup>.

#### 4.2.3 Compresores rotativos

Los compresores rotativos se diferencian de los alternativos en que el movimiento del elemento impulsor es giratorio en vez de ser lineal. En los rotativos el papel del pistón o émbolo lo desempeña el rotor. Existen muchos diseños mecánicos de este tipo de compresor, que no podemos describir en detalle por razones de espacio. Nos limitaremos a mencionar las tres grandes clases de compresores rotativos.

1. Compresores de desplazamiento positivo. Incluyen los de paletas, engranajes, lóbulos, tornillos, y otros parecidos. En esta clase la diversidad de diseños mecánicos es mucho mayor que en las otras dos clases.
2. Compresores centrífugos.
3. Compresores de flujo axial o turbocompresores.

Aunque no podemos describir en detalle el funcionamiento de todos los tipos, al menos vamos a dar a grandes rasgos la operación de algunos. Comenzaremos con los de desplazamiento positivo. Como ejemplo tomamos un compresor de paletas rectas.

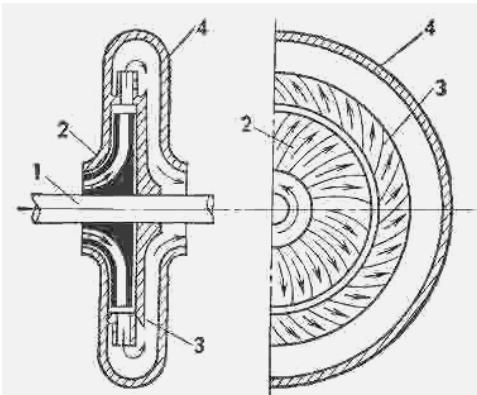


En el compresor de paletas rectas que se observa en el croquis el gas ingresa por la tubería de admisión 4 al recinto de succión situado a la izquierda, donde es tomado por las paletas 3 que giran en el sentido horario. Las paletas están insertas en el cuerpo del rotor excéntrico 2 y se deslizan en sus alojamientos, lo que permite un buen contacto con la envoltura 1 por la acción de resortes en los alojamientos. La porción de gas que se encuentra entre dos paletas vecinas se comprime a medida que avanza hacia la salida 5 debido a que el espacio entre las paletas y el cuerpo disminuye hacia la derecha. El diagrama P-V de la evolución del gas es idéntico al de un compresor alternativo.

Otro caso de compresor de desplazamiento positivo que encuentra gran aplicación es el de lóbulos rotativos, también llamado compresor Roots. Es un compresor de la clase de los compresores de doble rotor o de doble impulsor, que son aquellos que trabajan con dos motores acoplados, montados sobre ejes paralelos, para una misma etapa de compresión. El compresor Roots encuentra gran aplicación como sobrealimentador de los motores diesel o sopladores de gases a presión moderada. Los motores, que por lo general son de dos o tres lóbulos, están conectados mediante engranajes exteriores. El gas que entra al compresor queda atrapado entre los lóbulos y la envoltura. Con el movimiento de los motores resulta comprimido debido al estrecho juego existente entre los lóbulos que se desplazan en el interior de la envoltura.

Otro compresor de desplazamiento positivo muy usado hoy en diversas aplicaciones es el compresor a tornillo. En este tipo la compresión se produce en el sentido axial por el uso de motores en espiral a la manera de un tornillo sin fin. Acoplando dos motores de este tipo, uno convexo y otro cóncavo, y haciéndolos girar en sentidos opuestos se logra desplazar el gas, paralelamente a los dos ejes, entre los motores y la envoltura.

Los compresores centrífugos operan según un principio diferente. En este caso lo que produce la compresión es la fuerza centrífuga que imprimen las paletas al gas. Este tipo de compresor funciona mejor con gases de mayor peso molecular, debido a que la fuerza centrífuga es proporcional a la masa de las moléculas. El movimiento del gas es puramente radial, entrando al compresor por su parte central y saliendo por la periferia. El motor provisto de paletas móviles 2 está sujeto al eje 1, que al girar produce la fuerza centrífuga impulsando al gas hacia la periferia, donde se encuentra con las paletas fijas 3 que están sujetas al cuerpo del compresor 4, que disminuyen la velocidad del gas y, a expensas de la disminución de energía cinética, aumentan la presión.

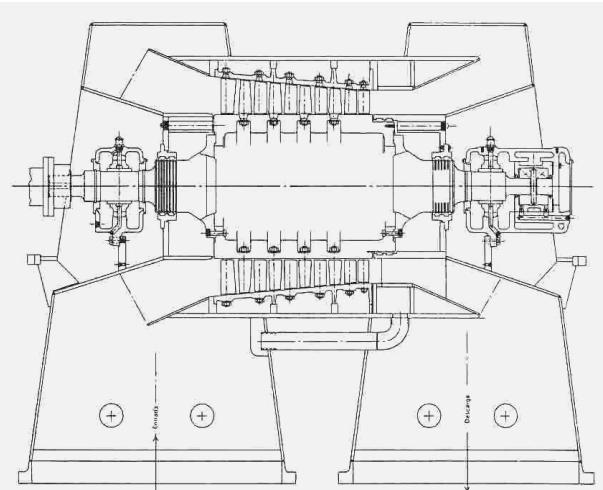
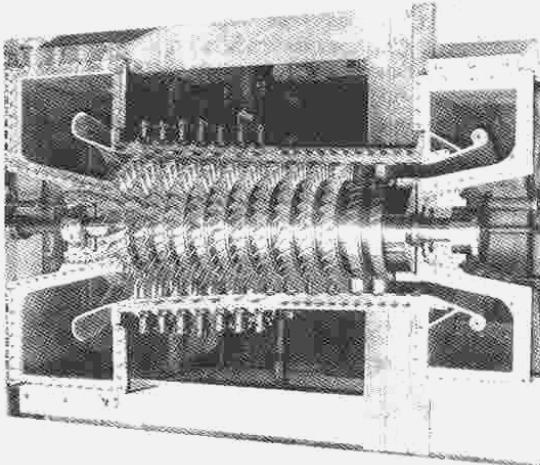


En los turbocompresores el gas se mueve en dirección axial (es decir paralelo al eje del compresor) en vez de tener una dirección radial como sucede en los compresores centrífugos. A medida que avanza a lo largo del compresor encuentra a su paso una gran cantidad de ruedas que giran a muy alta velocidad, cada una

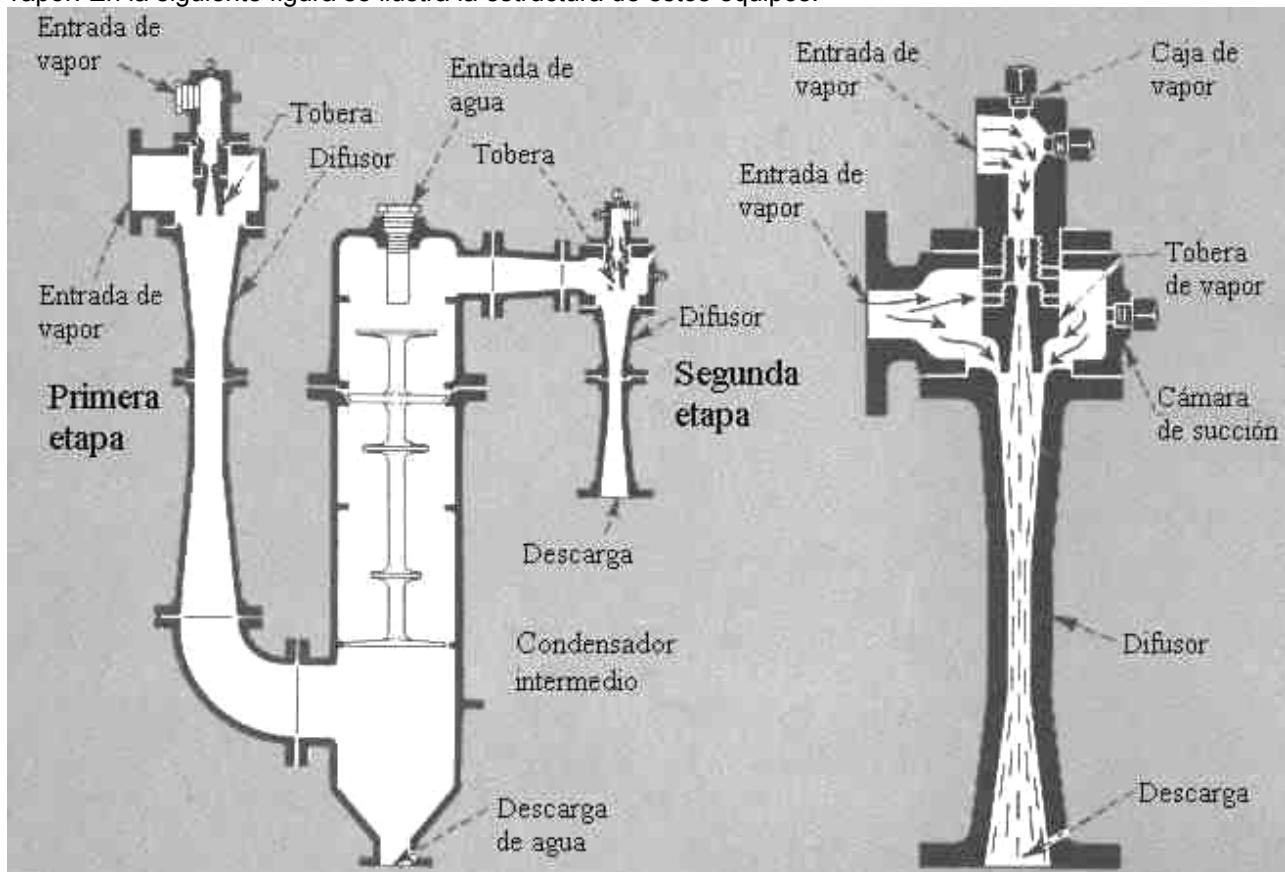
de las cuales tiene una gran cantidad de paletas o alabes. Entre cada par de ruedas hay un conjunto de paletas fijas, que imprimen un cambio de dirección y retardan al gas, produciendo una disminución de energía cinética, con aumento de presión.

Constructivamente los turbocompresores son muy similares a las turbinas, de ahí su nombre. De hecho, algunos llaman *turboexpansores* a las turbinas.

La foto ilustra el rotor de un turbocompresor. A la derecha vemos el corte de un turbocompresor como el de la foto. El ingreso de gas se hace por el extremo izquierdo, y sale comprimido por el extremo derecho.



Además de los compresores rotativos y alternativos, se suele a veces incluir entre los compresores a los eyectores e inductores, que se usan para comprimir gases y para producir vacío. Se basan en la transferencia de cantidad de movimiento al fluido comprimido desde otro fluido llamado fluido motor, generalmente vapor. En la siguiente figura se ilustra la estructura de estos equipos.



A la izquierda vemos un eyector de dos etapas con condensador intermedio. También se construyen eyectores de mayor cantidad de etapas, con y sin condensadores intermedios. En el croquis de la derecha se puede apreciar la trayectoria de las dos corrientes de vapor. El vapor que ingresa por la parte superior es

de alta presión y tiene la misión de arrastrar y comprimir el vapor que ingresa por el costado de la cámara de succión. Los eyectores se usan principalmente para producir vacío. Se suelen encontrar en plantas de energía eléctrica en los condensadores de turbinas de vapor, y también se usan para ayudar la evaporación de soluciones acuosas, en aplicaciones de desaireación, empaquetado al vacío, desodorización, secado, refrigeración, y destilación.

#### 4.2.4 Aplicaciones de los compresores

Los compresores tienen distintos usos según su diseño mecánico y las condiciones de operación. Se los encuentra en una gran cantidad de aplicaciones cuya lista sería demasiado larga para exponerla aquí. Bastante decir que los compresores son una de las clases de equipo más frecuentes en la industria y los servicios. Por ejemplo, prácticamente no hay hogar ni comercio que no tenga instalado un refrigerador eléctrico o un acondicionador de aire, y en cada uno de ellos hay un compresor.

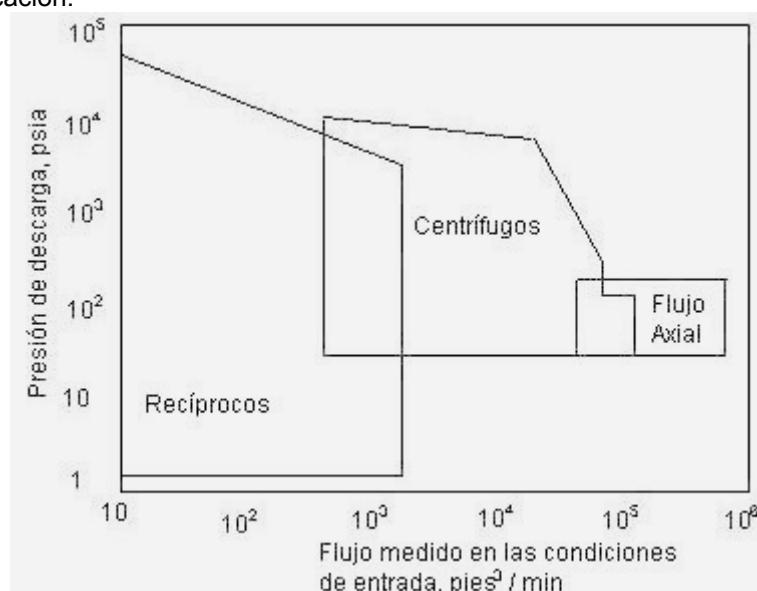
Como ya hemos explicado antes, un compresor puede operar comprimiendo un gas o vapor o produciendo vacío. La siguiente tabla muestra los límites aproximados usuales para distintos tipos de compresores.

Tipo de compresor	Máxima presión de descarga aproximada, Psia	Máxima relación de compresión por etapa	Máxima relación de compresión para el compresor
Alternativos	35000	10	---
Centrífugos	4200	4	10
Rotativos	125	4	4
De flujo axial	90	1.2	6

Prácticamente todos los diseños de compresor pueden funcionar como equipos de vacío y en ese caso reciben la denominación de *bombas de vacío*. Los límites usuales de aplicación de las bombas de vacío se pueden observar en la siguiente tabla.

Tipo de bomba de vacío	Presión de succión aproximada, Torr
Centrífugos	6
Alternativos	0.3
Eyectores	0.005
Rotativos	$1 \times 10^{-5}$
De difusión de aceite	$1 \times 10^{-7}$

El ingeniero que debe elegir un compresor suele consultar un "mapa" de prestaciones, en el que se representan las distintas zonas de aplicación de las distintas clases de compresores. Este mapa suele ser un diagrama en el que se pone el flujo en el eje horizontal y la presión de descarga en el vertical. El siguiente es un ejemplo representativo del aspecto que tiene un mapa de este tipo. La guía que se obtiene mediante un mapa como éste es sólo indicativa, ya que los distintos tipos de compresor pueden variar ampliamente en los límites de aplicación.



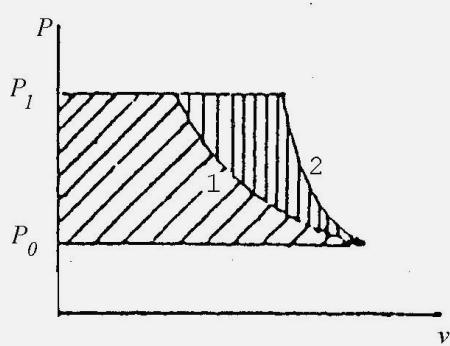
Los turbocompresores pueden tener aumentos de entalpía en el orden de 100 KJ/Kg. Por lo general se venden en versiones multietapa, con hasta 20 etapas. Son capaces de manejar grandes caudales, hasta unos  $50 \text{ m}^3/\text{seg}$  medidos en condiciones atmosféricas. Las presiones de salida generalmente no superan

los 10 bar. Los compresores radiales se pueden obtener en una gran variedad de diseños y capacidades, con elevaciones de entalpía del orden de 200 KJ/Kg por etapa. Muchos están diseñados para presiones de salida mayores de 2 bar, con límites superiores muy altos en las versiones multietapa, y caudales de hasta 70 m<sup>3</sup>/seg medidos en condiciones normales. Los compresores de tornillo se diseñan para presiones mayores de 2 bar en la salida, pudiendo entregar hasta 45 bar. Por lo general están limitados en caudal a unos 12 m<sup>3</sup>/seg, dependiendo del tamaño. Suelen tener relaciones de compresión  $r$  del orden de 7 a 1.

Los datos mencionados son valores medios indicativos. Existe una gran dispersión de datos, y se pueden encontrar unidades que operan fuera de estos límites. Además, el comportamiento en algunos tipos difiere según que el compresor haya sido diseñado para comprimir gases livianos (aire, vapor de agua) o mas pesados como los hidrocarburos.

#### 4.2.5 Compresión en múltiples etapas

Comparando la evolución adiabática y la isotérmica, esta última resulta mas ventajosa para la operación de compresión, porque en la compresión adiabática una parte de la energía que suministra el compresor se gasta en calentar el gas. Además, cuando  $r$  es muy grande la temperatura final en la compresión adiabática es muy alta, pudiendo perjudicar las válvulas o el lubricante. Por otra parte, el trabajo requerido para la compresión adiabática es mayor que para la compresión isotérmica.



En efecto, se puede ver fácilmente en un diagrama  $P$ - $v$  que el área encerrada por el ciclo (y en consecuencia el trabajo) es mayor para la evolución adiabática que para la isotérmica. En el esquema 1 identifica a la isotérmica, 2 a la adiabática. El área rayada en vertical representa el trabajo el trabajo en exceso que se debe realizar en la evolución adiabática respecto a la isotérmica.

La solución lógica a este problema es llevar la evolución a condiciones isotérmicas. Esto no se puede lograr totalmente en la práctica, de modo que lo que se consigue es solo una aproximación. Se puede hacer de varios modos: con aletas disipadoras de calor, encamisando el cilindro y haciendo pasar agua por

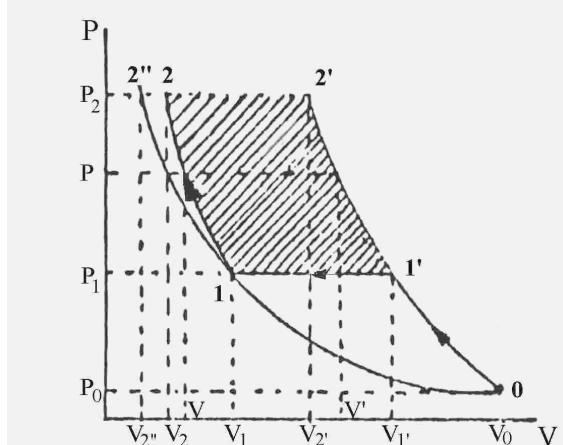
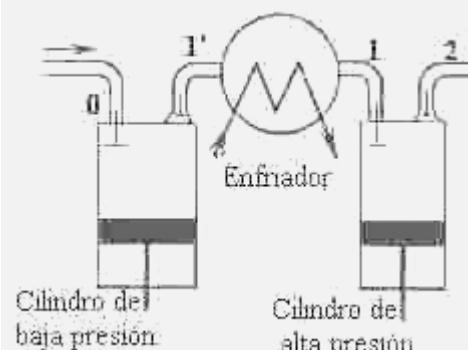
la camisa y de otras formas. Todas estas formas en definitiva no logran llevar a una evolución isotérmica, pero tampoco es adiabática y en consecuencia resulta politrópica.

Los mecanismos disipativos fallan cuando se trata de enfriar un gas sometido a elevadas relaciones de compresión, porque la robustez de la construcción dificulta el pasaje de calor a través de paredes muy gruesas, entonces lo que se hace es comprimir en etapas con enfriamiento intermedio.

Vamos a analizar un compresor alternativo de dos etapas con enfriamiento entre etapas que lleve la temperatura intermedia al valor original de entrada al compresor. Las conclusiones que obtenemos son, no obstante, también válidas para compresores rotativos.

El croquis muestra la disposición física de un compresor alternativo de dos etapas con enfriamiento intermedio entre etapas.

Sea  $P_0$  la presión de entrada al cilindro de baja y  $P_1$  la presión de salida, que también es la de entrada al cilindro de alta. El gas sale con la presión final  $P_2$ . El cilindro de baja presión comprime desde  $P_0$  hasta  $P_1$ .



Luego el gas sale del cilindro de baja y se enfriá desde 1' hasta 1 (cuya temperatura es  $T_0$ , o sea que 1 está sobre la isoterma que pasa por el punto 0), y aquí entra al cilindro de alta presión a  $P_1$  y  $T_0$ . Luego se continúa comprimiendo hasta alcanzar  $P_2$ .

El trabajo ahorrado viene representado por el área rayada, o sea lo que se ahorra en dos etapas respecto a una sola etapa que sería la evolución 0-1'-2' y siendo la evolución en dos etapas la 0-1'-1-2'. Si tomamos una presión cualquiera  $P$  situada entre  $P_1$  y  $P_2$ , a ella corresponden dos volúmenes, uno en cada adiabática. Llamamos  $V'$  al que corresponde a  $P$  sobre la adiabática 0-1'-2' y  $V$  al que corresponde a  $P$  sobre la adiabática 1-2'. El trabajo ahorrado representado por el área rayada es:

$$W_{ganado} = \int_1^2 (V' - V) dP$$

Por estar sobre la adiabática **0→1'→2'** es:  $P_0 V_0^\gamma = P V^\gamma \Rightarrow V = \frac{V_0 P_0^\frac{1}{\gamma}}{P^\frac{1}{\gamma}}$

Por estar sobre la adiabática **1→2** es:  $P_1 V_1^\gamma = P V^\gamma \Rightarrow V = \frac{V_1 P_1^\frac{1}{\gamma}}{P^\frac{1}{\gamma}}$

Entonces:

$$\begin{aligned} W_{ganado} &= \int_1^2 (V' - V) dP = \int_1^2 \left( V_0 P_0^\frac{1}{\gamma} - V_1 P_1^\frac{1}{\gamma} \right) \frac{dP}{P^\frac{1}{\gamma}} = \\ &= \frac{\gamma}{\gamma-1} \left( V_0 P_0^\frac{1}{\gamma} - V_1 P_1^\frac{1}{\gamma} \right) \left( P_2^\frac{1-1}{\gamma} - P_1^\frac{1-1}{\gamma} \right) = \\ &= \frac{\gamma}{\gamma-1} V_0 P_0^\frac{1}{\gamma} \left[ 1 - \frac{V_1}{V_0} \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^\frac{1}{\gamma} \right] \left( P_2^\frac{1-1}{\gamma} - P_1^\frac{1-1}{\gamma} \right) = \\ W_{ganado} &= \frac{\gamma}{\gamma-1} V_0 P_0^\frac{1}{\gamma} P_0^{\frac{1-1}{\gamma}} \left[ 1 - \frac{V_1}{V_0} \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^\frac{1}{\gamma} \right] \left[ \left( \frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}} - \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}} \right] \end{aligned}$$

Como los puntos **1** y **0** están sobre la misma isoterma es:

$$\begin{aligned} P_0 V_0 = P_1 V_1 \Rightarrow \frac{V_1}{V_0} = \frac{P_0}{P_1} \Rightarrow \frac{V_1}{V_0} \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^\frac{1}{\gamma} &= \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}} = \frac{1}{\left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}}} \Rightarrow \\ \Rightarrow W_{ganado} &= \frac{\gamma V_0 P_0}{\gamma-1} \left[ 1 - \frac{1}{\left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}}} \right] \left[ \left( \frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}} - \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}} \right] \end{aligned}$$

En esta última ecuación  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $\gamma$  y  $P_2$  son constantes. Hay que encontrar el valor de  $P_1$  que hace que  $W_{ganado}$  sea máximo. Es decir, hay que maximizar una función de  $P_1$ . Para ello derivamos en función de  $P_1$  e igualamos a cero, de donde hallaremos el valor de  $P_1$  que maximiza la función, ya que el valor que minimiza es obviamente  $P_1 = P_2$ .

Haciendo:  $\chi = \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}}$        $C = \frac{\gamma V_0 P_0}{\gamma-1}$        $A = \left( \frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{1-1}{\gamma}}$  queda:

$$W_{ganado} = C \left( 1 - \frac{1}{\chi} \right) (A - \chi) = CA + C - C\chi - \frac{CA}{\chi} \Rightarrow \frac{d}{d\chi} W_{ganado} = \frac{CA}{\chi^2} - C = 0$$

Es decir, como  $C \neq 0 \Rightarrow C \left( \frac{A}{\chi^2} - 1 \right) = 0 \Rightarrow \frac{A}{\chi^2} - 1 = 0 \Rightarrow \frac{A}{\chi^2} = 1 \Rightarrow \chi = \sqrt{A}$

Es decir:  $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \sqrt{\left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \Rightarrow \left(\frac{P_1}{P_0}\right) = \sqrt{\left(\frac{P_2}{P_0}\right)} \Rightarrow \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^2 = \frac{P_2}{P_0} \Rightarrow P_1 = \sqrt{P_0 \times P_2}$  y también

$$\boxed{\frac{P_1}{P_0} = \frac{P_2}{P_1}} \quad (4-17)$$

Nótese que  $P_1/P_0$  es la relación de compresión de la primera etapa, y  $P_2/P_1$  es la relación de compresión de la segunda etapa, por lo tanto para que el trabajo ahorrado sea máximo las relaciones de compresión por etapa deben ser iguales. Ahora examinemos los trabajos requeridos en cada etapa. En la etapa de baja presión:

$$W_B = \frac{\gamma}{\gamma-1} V_0 P_0 \left( r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad \text{y en la de alta presión:}$$

$$W_A = \frac{\gamma}{\gamma-1} V_I P_I \left( r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad \text{donde } r \text{ es el mismo en ambos.}$$

Pero por estar 1 y 0 sobre una isotérmica es  $P_0 V_0 = P_I V_I$  y por lo tanto los trabajos en ambas etapas también son iguales. Este razonamiento se puede generalizar para  $N$  etapas sin mayores dificultades, con el resultado de que la relación de compresión por etapa es la raíz  $N$  de la relación de compresión total. El trabajo por etapa es el mismo.

Conclusión: se obtiene mayor economía y menores temperaturas por etapa cuando las relaciones de compresión por etapa son iguales. Entonces los trabajos y potencias consumidos por etapa también son iguales, para cualquier número de etapas.

#### Ejemplo 4.8 Cálculo de un compresor adiabático.

Un compresor comprime aire desde 80 °F y a 1 atm hasta 300 psig. Admitiendo comportamiento ideal y evolución adiabática calcular la temperatura final y el trabajo consumido.

Datos  $\gamma = 1.4$   $R' = 1.987 \text{ BTU}/(\text{Lbmol } ^\circ\text{R})$

Solución

$$\text{Temperatura: } T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1.4-1}{\gamma}} = 540 \left( \frac{315}{15} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 1285 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$\text{Trabajo: } W = \frac{\gamma}{\gamma-1} R' T_1 \left( r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = \frac{1.4}{0.4} 1.987 \frac{\text{Btu}}{\text{Lbmol } ^\circ\text{R}} \frac{540 \text{ } ^\circ\text{R}}{29 \frac{\text{Lb}}{\text{Lbmol}}} \left[ \left( \frac{315}{15} \right)^{0.286} - 1 \right] = 180.56 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$$

#### 4.3 Cálculo de la potencia de compresores alternativos

Usaremos aquí términos definidos por el *Compressed Air Institute (USA)*.

- Desplazamiento o cilindrada: volumen real desplazado por el émbolo [volumen/ tiempo]. En compresores de varias etapas a veces el fabricante informa sólo la cilindrada de la primera etapa como si fuera de todo el equipo.
- Caudal o capacidad: cantidad de gas movida por el compresor medida en las condiciones de entrada a la primera etapa [volumen/tiempo]. También suele venir expresado en términos de volumen de aire a PTN o sea aire atmosférico.
- Rendimiento volumétrico  $\eta_v$ : cociente en % de caudal sobre cilindrada. Nunca es del 100% porque el émbolo nunca puede tocar la tapa del cilindro (culata) porque las válvulas ocupan un volumen llamado "espacio nocivo". Además si no fuese así el émbolo chocaría con las válvulas o la culata produciendo vibración y roturas, y si la biela tuviese una dilatación importante por calentamiento se llegaría a desabrozar el cilindro.
- Rendimiento de la compresión o eficiencia isentrópica: cociente en % de trabajo isentrópico (adiabático) dividido el trabajo real que se debe hacer. Es una característica del equipo, suministrada por el fabricante en base a ensayo. Varía del 85 al 93% en los diseños comunes. Se abrevia  $\eta_c$ .

- e) Rendimiento mecánico: cociente en % del trabajo real requerido, calculado, sobre potencia al freno. Toma en cuenta los rozamientos e ineficiencias de la transmisión mecánica. Varía de 88 a 95%.
- f) Coeficiente de espacio nocivo  $C$ : cociente en % de (volumen máximo del pistón menos la cilindrada) sobre la cilindrada, o en otras palabras el porcentaje del espacio de cilindrada que no es útil. Varía desde 0.1 a 0.5% en buenos diseños hasta 30 a 60% para diseños muy robustos.

El rendimiento mecánico se puede estimar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_M = 1 - \frac{\sqrt{PF}}{PF} \quad (PF = \text{potencia al freno por cilindro}) \quad (4-18)$$

Así por ejemplo un compresor de 1000 HP por cilindro debiera tener un rendimiento del orden del 97%, y uno de 100 HP por cilindro debiera tener un rendimiento del orden del 90%. Esto implica una diferencia importante en costo, por lo que se debe tener muy en cuenta, ya que para compresores grandes (digamos 4000 HP) una diferencia de 2% significa una sutil diferencia en precio de unos 10000 a 20000 dólares.

El rendimiento volumétrico se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_v = 0.97 - \left[ \frac{Z_e}{Z_d} r^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right] C - L \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ en la entrada (la variación de } \gamma \text{ es pequeña)} \quad (4-19)$$

$C$  es el coeficiente de espacio nocivo dado por el fabricante y propio del equipo;  $r$  es la relación de compresión;  $Z_e$  es el factor de compresibilidad en las condiciones de entrada;  $Z_d$  es el factor de compresibilidad en las condiciones de salida, y  $L$  un factor de fuga que toma en cuenta las pérdidas de gas en válvulas y aros del pistón.  $L$  puede variar desde 2% hasta un máximo de quizás 5% para pistones y válvulas lubricadas con aceite, y desde quizás 4% hasta quizás 10% para cilindros autolubricantes de grafito, usados para gases corrosivos o donde no se pueda tolerar ensuciamiento del gas con aceite. Es aconsejable usar  $L = 0.01$  para compresores lubricados con aceite y  $L = 0.03$  para compresores no lubricados.

La potencia teórica para bajas relaciones de compresión y presión final baja es:

$$\text{Potencia ideal} = \frac{\gamma V_I P_I}{\gamma - 1} \left( 1 - r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \quad (4-20)$$

$V_I$  es el caudal o capacidad expresado en unidades de volumen/tiempo como se describe en el apartado b). La potencia no ideal, corregida para no idealidad causada por presión final alta o naturaleza del gas se puede calcular:

$$\text{Potencia no ideal} = \frac{\gamma V_I P_I}{(\gamma - 1)(1 - r)} \left( r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \left( r - \frac{Z_e}{Z_d} \right) + \frac{\gamma - 1}{2\gamma - 1} \left( \frac{Z_d}{Z_e} - 1 \right) \left( r^{\frac{2\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (4-21)$$

#### Ejemplo 4.9 Cálculo de un compresor alternativo.

En el ejemplo anterior se intentaba comprimir en condiciones muy desfavorables (relación de compresión  $r = 21$ ). En una sola etapa se recomienda no superar  $r = 5$  porque la temperatura sube demasiado. Conviene entonces usar dos etapas. Calcular ahora la potencia de un compresor que tome aire a 75 °F y 14.7 psia y lo eleve en primera etapa a 38.34 psia, con interenfriamiento a 75 °F, elevando en segunda etapa a 100 psia. El rendimiento de compresión es  $\eta_c = 0.83$ . El rendimiento mecánico es  $\eta_M = 0.98$ .

#### Solución

$$\text{Primera etapa: relación de compresión } r = \frac{38.34}{14.696} = 2.6088$$

$$\text{Temperatura: } T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 535 \left( 2.6088 \right)^{0.286} = 703 \text{ °R}$$

$$\text{Presión: la relación de compresión por etapa debe ser igual en ambas etapas. Por lo tanto: } \frac{P_3}{P_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{La relación de compresión de la primera etapa es 2.6088 y la de la segunda es } \frac{100}{38} = 2.6082.$$

El trabajo para la primera etapa es:

$$W = \frac{\gamma}{\gamma-1} R' T_I \left( r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = \frac{1.4}{0.4} 1.987 \frac{\text{Btu}}{\text{Lbmol} \cdot \text{R}} \frac{535^\circ \text{R}}{29 \frac{\text{Lb}}{\text{Lbmol}}} \left[ \left( \frac{38}{15} \right)^{0.286} - 1 \right] = 40.44 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}} \text{ (teórico)}$$

Pero este es el trabajo teórico, y como el compresor no es ideal habrá que calcular el efecto de las diversas pérdidas de energía que se computan por medio del rendimiento.

$$W_I = \frac{W}{\eta_c} = \frac{40.44}{0.83} = 48.7 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$$

Puesto que el trabajo por etapa es el mismo, el trabajo teórico de compresión será:  $2W_I = 97.4 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$  y el trabajo real consumido será:  $\frac{2W_I}{\eta_M} = 99.4 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$

La potencia del motor por unidad de caudal comprimido no será menor de:

$$\frac{\text{Potencia}}{\text{Caudal}} = 99.4 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}} \frac{3600 \text{ seg}}{\text{hora}} \frac{1}{2545 \frac{\text{Btu}}{\text{HP hr}}} = 140 \frac{\text{HP}}{\text{Lb} \cancel{\text{seg}}}$$

#### 4.4 Cálculo de la potencia de turbocompresores

Un turbocompresor se puede describir a grandes rasgos como una turbina que opera en reversa. Sus características constructivas no difieren gran cosa de las turbinas. En general se usan para manejar caudales mayores que los compresores de otros diseños, aunque últimamente se construyen compresores de diversos tipos con grandes capacidades. Normalmente los rendimientos globales de este tipo (se entiende por tal el producto del rendimiento isentrópico por el rendimiento mecánico,  $\eta = \eta_c \eta_M$ ) no superan el 70% y en su mayor parte están entre el 60% y el 65%.

Cuando se comprime una mezcla de gases se puede calcular la potencia mediante un diagrama entálpico de gas o cálculo analítico de entalpía de mezclas. Para gas natural existen diagramas de calor específico y de exponente adiabático  $\gamma$ . Una estimación aproximada se obtiene de:

$$\text{Potencia teórica} = WCp\Delta T \left[ r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (4-22)$$

Donde:  $W$  es el caudal másico (cociente de caudal volumétrico y volumen específico);  $Cp$  y  $\gamma$  son promedios de los valores de entrada y salida;  $\Delta T$  es la diferencia de temperaturas de entrada y salida. Para  $N$  etapas la potencia se puede obtener de la siguiente ecuación:

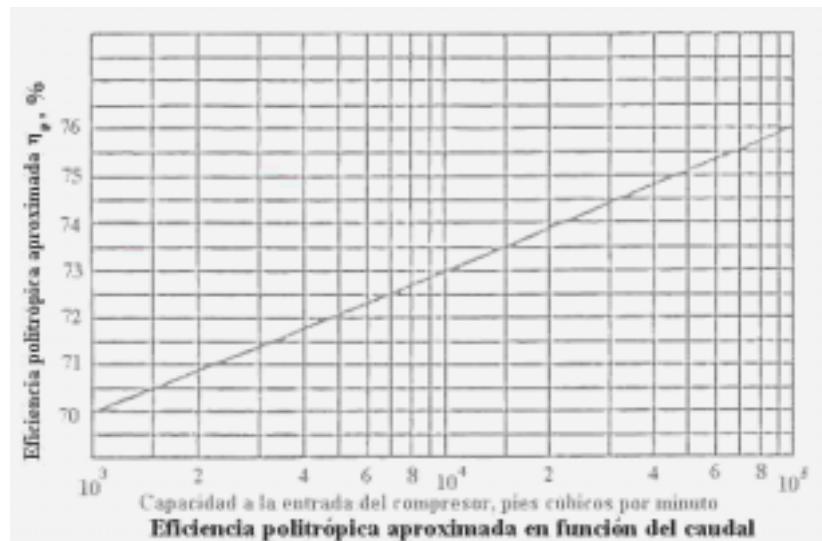
$$\text{Potencia teórica} = NWCp\Delta T \left[ r^{\frac{\gamma-1}{N\gamma}} - 1 \right] \quad (4-23)$$

Los otros símbolos son los mismos de la ecuación (4-22).

Estas relaciones teóricas suponen adiabaticidad pero en realidad el compresor opera según una politrópica. El exponente politrópico  $k$  se puede obtener de:

$$\frac{k-1}{k} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{1}{\eta_p} \quad (4-24)$$

Donde  $k$  es el exponente politrópico,  $\gamma$  es el exponente adiabático y  $\eta_p$  es el rendimiento politrópico (%) que se puede estimar groseramente mediante la siguiente gráfica.



Esta gráfica fue publicada por el *Compressed Air Institute* en base a ensayos realizados sobre varios diseños en función de la capacidad o caudal, en pies cúbicos por minuto medidos en las condiciones de ingreso. También se puede hacer una estimación mediante el siguiente tratamiento generalizado (J. M. Schultz, *The polytropic analysis of centrifugal compressors*, *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, January 1962, pág. 69 y April 1962, pág. 222). Es el método recomendado por el Manual de

$$k = \frac{1}{Y - m(1 + X)} \quad (4-25)$$

$$m = \frac{ZR'}{Cp'}(\eta_p + X) \quad (4-26)$$

$Z$ ,  $Cp'$ ,  $X$  e  $Y$  son valores medios entre las condiciones de entrada y salida. Los valores de  $X$  e  $Y$  se pueden obtener de las siguientes expresiones, válidas para  $P_r < 0.9$ ,  $T_r < 1.5$  y  $Z > 0.6$ :

$$X = 0.1846(8.36)^{\frac{1}{Z}} - 1.539 \quad (4-27)$$

$$Y = 0.074(6.65)^{\frac{1}{Z}} + 0.509 \quad (4-28)$$

Como antes  $Z$  es el valor promedio de los valores de ingreso y salida.

La potencia se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Potencia} = \frac{Q_l P_l Z \left( r^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{\eta_p \frac{k-1}{k}} \quad (4-29)$$

$Q_l$  y  $P_l$  son capacidad y presión respectivamente en las condiciones de salida. A este valor se le suele sumar de 30 a 50 HP en concepto de pérdidas por rozamiento.

¿Qué conclusiones podemos deducir de la relación (4-24) y de la gráfica respecto a los valores relativos de  $k$  y de  $\gamma$ ? En primer lugar de la gráfica resulta evidente que el rendimiento politrópico  $\eta_p$  es siempre menor que 1 en tantos por uno. De ahí deducimos:

$$\begin{aligned} \frac{k-1}{k} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{1}{\eta_p} &\Rightarrow \frac{k-1}{k} > \frac{\gamma-1}{\gamma} \Rightarrow 1 - \frac{1}{k} > 1 - \frac{1}{\gamma} \Rightarrow -\frac{1}{k} > -\frac{1}{\gamma} \Rightarrow \\ &\frac{1}{k} < \frac{1}{\gamma} \Rightarrow k > \gamma \end{aligned}$$

Esto significa que en los turbocompresores el exponente politrópico es *siempre* mayor que el exponente adiabático.

**Ejemplo 4.10 Cálculo de un turbocompresor.**

Hay que comprimir un gas natural que contiene metano, etano, propano, butano y nitrógeno desde 250 psia (17 ata) y 100 °F (38 °C) hasta 593 psia (40 ata) a razón de 102000 pies<sup>3</sup>/min (2889 m<sup>3</sup>/min o 48.14 m<sup>3</sup>/seg) medidos a PTN.

Datos

Los datos se resumen en la tabla siguiente.

Componente	% Vol	PM	% VolxPM	%Peso	Cp	%PesoxCp
Metano	0.832	16	15.35	0.675	0.526	0.355
Etano	0.085	30	2.56	0.130	0.409	0.053
Propano	0.044	44	1.94	0.098	0.386	0.038
Butano	0.027	58	1.57	0.080	0.397	0.032
Nitrógeno	0.012	28	0.33	0.017	0.248	0.004
$\Sigma$	1.000		19.75	1.000		0.482

**Solución**

Puesto que nos interesa un cálculo rápido, usaremos reglas de Kay. Como se recordará, estas reglas fueron estudiadas en el apartado **2.3.2.2** del capítulo **2**. En la segunda columna de la tabla tenemos las fracciones molares. La cuarta columna resume el producto ( $x_i \times PM_i$ ) de modo que la suma nos da  $PM_m = 19.75$ .

Por lo tanto, siendo:  $R' = 1544 \frac{(\text{Lb}_f \times \text{pie})}{^{\circ}\text{R Lbmol}} \Rightarrow R = \frac{1544}{PM_m} = 78.3 \frac{(\text{Lb}_f \times \text{pie})}{^{\circ}\text{R} \times \text{Lb}}$

El % en peso se obtiene:  $\% \text{ PESO}_i = x_i \frac{PM_i}{PM_m}$

El  $Cp_m$  se obtiene:  $Cp_m = \sum (\% \text{ Peso}) \times Cp_i$  (última columna) = 0.482.

Las reglas de Kay son:  $Pc_m = \sum x_i \times Pc_i \quad Tc_m = \sum x_i Tc_i$

$$Cp - Cv = R \Rightarrow Cv = Cp - R = 0.482 - \frac{78.3(\text{Lb}_f \times \text{pie})}{778 \frac{(\text{Lb}_f \times \text{pie})}{^{\circ}\text{R} \times \text{Lb}}} = 0.38 \frac{\text{Btu}}{^{\circ}\text{R} \times \text{Lb}} \Rightarrow \gamma = \frac{0.482}{0.38} = 1.268$$

La relación de compresión (una etapa) es:  $r = \frac{P_2}{P_1} = \frac{593}{250} = 2.37$

De gráfica:  $\eta_P = 75\% \Rightarrow \frac{k-1}{k} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{1}{\eta_P} = \frac{0.27}{1.27 \times 0.75} = 0.283$

$T_2 = T_1 r^{\frac{k-1}{k}} = 560 \times 2.37^{0.283} = 715 \text{ } ^{\circ}\text{R}$

El cálculo de propiedades seudo críticas se resume en la siguiente tabla.

COMPONENTE	$x_i$	$Pc_i$	$x_i \cdot Pc_i$	$Tc_i$	$x_i \cdot Tc_i$
Metano	0.832	673.1	560	343.5	276
Etano	0.085	708.3	60	550.5	47
Propano	0.044	617.4	27	666.2	29
Butano	0.027	550.7	15	765.6	21
Nitrógeno	0.012	492.0	6	227.2	3
$\Sigma$	1.000		$Pc_m = 668$		$Tc_m = 376$

$Tr_1 = \frac{560}{376} = 1.49 \quad Pr_1 = \frac{250}{668} = 0.374 \text{ de donde } Z_1 = 0.97 \text{ (gráfica)}$

$Tr_2 = \frac{715}{376} = 1.9 \quad Pr_2 = \frac{593}{668} = 0.89 \text{ de donde } Z_2 = 0.97 \text{ (gráfica)}$

$m$  se debe calcular a PTN (60°F y 14.7 psia) porque  $Q$  (caudal volumétrico) está dado a PTN.

$$\dot{m} = \frac{Q}{v} \quad v = \frac{RT}{P} = \frac{78.3 \times 520}{14.7 \times 144} = 19.23 \frac{\text{pie}^3}{\text{min}} \quad \dot{m} = \frac{102000}{19.23} = 5303 \frac{\text{Lb}}{\text{min}}$$

$$Q_I \text{ (en las condiciones de entrada, a } 100^\circ\text{F y 250 psia) es: } Q_I = \dot{m} \times v_I = \dot{m} \frac{Z_I RT_I}{144 P_I} = 6265 \frac{\text{pie}^3}{\text{min}}$$

$$\text{Con } Q_I \text{ en la gráfica hallamos } \eta_P = 72.4 \Rightarrow \frac{k-1}{k} = 0.294$$

Por lo tanto la potencia es, de acuerdo a la ecuación (4-29):

$$HP = \frac{\bar{Z} Q_I P_I \left[ r^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]}{\eta_P \frac{k-1}{k}} \quad \bar{Z} = \frac{Z_I + Z_I}{2}$$

$$\therefore HP = \frac{0.97 \times 6265 \times 250 \left[ 2.37^{0.294} - 1 \right]}{229 \times 0.724 \times 0.294} = 9000 \text{ HP}$$

## 4.5 Procesos de mezclado

Este tipo de proceso es habitual en la industria. Se puede realizar un mezclado por diversos motivos; algunos ejemplos son: recirculación (en hornos, en reactores, etc.), desobrecalentamiento de vapor, mezcla de líquidos de distinta composición y temperatura, etc. Se puede clasificar en tres clases.

1. Mezclado en sistemas cerrados.
2. Mezclado continuo, es decir, como proceso de flujo.
3. Mezclado al llenarse un volumen.

En el presente análisis nos ocuparemos de los procesos de mezcla ideal. Esto significa que las sustancias se mezclan sin reacción química ni interacciones de ninguna índole, en los términos que hemos definido en el capítulo 2, apartado 2.3.1.

### 4.5.1 Procesos de mezclado en sistemas cerrados

El mezclado en sistemas cerrados es un proceso que no se da mucho en la práctica pero tiene interés teórico. Algunos procesos en sistemas de flujo en régimen transitorio se pueden analizar como procesos de mezclado en sistemas cerrados.



Supongamos tener dos gases en sendos compartimientos separados por un tabique que divide en dos a un recinto cerrado de volumen  $V$ . En un momento dado se retira el tabique permitiendo la mezcla. Asumimos que el proceso es adiabático, lo que es bastante razonable si ocurre rápidamente. Fijamos la frontera de modo que abarque la totalidad del recinto, así que el sistema es cerrado. Puesto que el recipiente no cambia de volumen, el trabajo mecánico de expansión es cero. Por la ecuación (3-7) del Primer Principio para sistemas cerrados y en ausencia de otro tipo de trabajo tenemos:

$$\delta Q = dU + \delta W = 0 \Rightarrow dU = 0$$

La masa del sistema después de la mezcla es  $m$ . Es evidente que:

$$m = m_1 + m_2$$

Un balance de energía interna demuestra que, puesto que la energía interna se conserva, resulta:

$$mu = m_1 u_1 + m_2 u_2 \Rightarrow u = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \quad (4-30)$$

En cambio la entalpía no es aditiva. En efecto, por el Primer Principio para sistemas cerrados, de la ecuación (3-7") sabemos que:

$$\delta Q = dH - VdP = 0 \Rightarrow dH = VdP$$

Pero puesto que la presión varía como consecuencia de la mezcla a volumen constante,  $dP \neq 0$  de donde resulta que la entalpía también varía. Si el proceso no es isentálpico no se puede postular aditividad de la entalpía, porque no se conserva.

Por analogía con la ecuación (4-30) podemos plantear:

$$v = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \quad (4-31)$$

La temperatura después del proceso de mezcla se puede obtener a partir de la ecuación (4-30). Asumiendo comportamiento ideal es:

$$u_1 = Cv_1 T_1 \quad u_2 = Cv_2 T_2 \quad u = CvT$$

Dado que el calor específico a volumen constante de una mezcla ideal cumple las reglas aditivas del apartado 2.3.1 del capítulo 2, sobre la base de la ecuación (2-65<sup>vj</sup>) podemos plantear:

$$mCv = m_1 Cv_1 + m_2 Cv_2$$

Reemplazando en la ecuación (4-30) tenemos:

$$CvT = \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cv_2 T_2}{m} \Rightarrow T = \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cv_2 T_2}{m Cv}$$

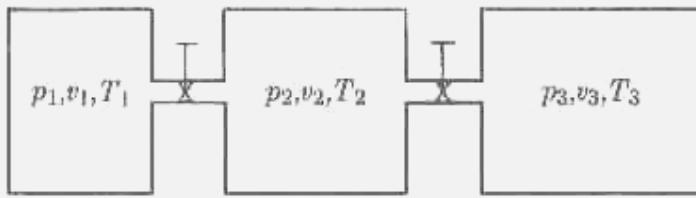
En consecuencia resulta:

$$T = \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cv_2 T_2}{m_1 Cv_1 + m_2 Cv_2} \quad (4-32)$$

Puesto que la mezcla es ideal, se debe cumplir la ecuación (2-7) del capítulo 2 de modo que:

$$PV = mRT \Rightarrow P = \frac{mRT}{V} = \frac{(m_1 + m_2)RT}{V}$$

Si los gases son distintos,  $R$  se obtiene aplicando la ecuación (2-58<sup>v</sup>) del apartado 2.3.1. 1 del capítulo 2, o alternativamente la ecuación (2-63) o la (2-64<sup>v</sup>) del apartado 2.3.1.2 del capítulo 2.



Este razonamiento se puede aplicar a cualquier cantidad de gases sin dificultad. Por ejemplo, imaginemos tres recipientes conectados por conductos de gran diámetro con válvulas originalmente cerradas, que en un instante se abren y permiten la mezcla de gases distintos con distintos estados iniciales, como se aprecia en el croquis. Asumiendo comportamiento ideal la energía interna es solo función de la temperatura, y como durante el mezclado ideal la energía interna permanece constante, se puede plantear igual que antes:

$$\begin{aligned} mu &= m_1 u_1 + m_2 u_2 + m_3 u_3 \Rightarrow \\ mCvT &= m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cv_2 T_2 + m_3 Cv_3 T_3 \Rightarrow \\ T &= \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cv_2 T_2 + m_3 Cv_3 T_3}{mCv} \end{aligned}$$

Puesto que el calor específico a volumen constante de una mezcla ideal es aditivo, podemos escribir:

$$mCv = m_1 Cv_1 + m_2 Cv_2 + m_3 Cv_3$$

En consecuencia resulta:

$$T = \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cv_2 T_2 + m_3 Cv_3 T_3}{m_1 Cv_1 + m_2 Cv_2 + m_3 Cv_3}$$

Si aplicamos la ecuación de estado para la mezcla ideal que la presión luego de la mezcla es:

$$P = \frac{(m_1 + m_2 + m_3)RT}{V}$$

Alternativamente, si no contamos con las masas se puede aplicar la ley de gases ideales a cada componente obteniendo:

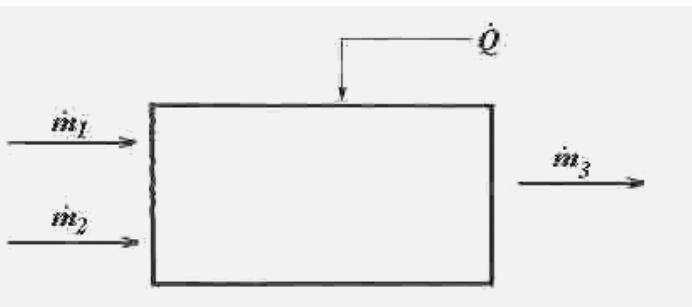
$$P = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2 + P_3 V_3}{V} = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2 + P_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3}$$

Estas ecuaciones se pueden extender sin dificultad a mayor cantidad de gases.

#### 4.5.2 Procesos de mezclado en sistemas abiertos en régimen permanente

Vamos a analizar un proceso de mezclado en régimen permanente. Normalmente el mezclado en régimen permanente es a presión constante. Admitiendo que se cumplen todos los requisitos listados en el apartado 3.5.3, analicemos una situación como la del esquema siguiente.

Evidentemente nos podemos plantear dos ecuaciones de balance, una de balance de masa y otra de balance de energía, asumiendo estado estable.



El balance de masa se obtiene aplicando la ecuación (3-10) y el balance de energía se obtiene aplicando la ecuación (3-12), despreciando las contribuciones de energía cinética y potencial.

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \quad (4-33)$$

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{Q} = \dot{m}_3 h_3 \quad (4-34)$$

Estas dos ecuaciones nos permiten hallar una solución analítica cuando la cantidad de

incógnitas es menor o igual a dos. Procedimientos no analíticos nos permiten resolver situaciones con mayor cantidad de incógnitas, minimizando o maximizando en función de un criterio clave. Véase el capítulo sobre Optimización en el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry.

Cuando el mezclado es adiabático la ecuación (4-34) se modifica de la siguiente forma.

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_3 h_3 \Rightarrow h_3 = \frac{\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (4-35)$$

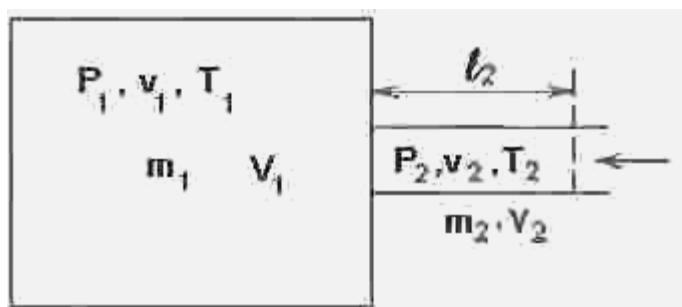
Asumiendo comportamiento ideal por un razonamiento análogo al del apartado anterior podemos obtener la temperatura de la corriente 3.

$$T = \frac{\dot{m}_1 C_{p_1} T_1 + \dot{m}_2 C_{p_2} T_2}{\dot{m}_3 C_{p_3}} \quad (4-36)$$

En esta última ecuación  $C_{p_3}$  se obtiene aplicando la ecuación (2-58) del capítulo 2.

#### 4.5.3 Procesos de mezclado al llenarse un volumen

En este tipo de procesos tenemos una masa  $m_1$  de un fluido ocupando un recinto y se le agrega una masa  $m_2$  de otro fluido. El proceso puede ser continuo o discontinuo. En el proceso continuo dos o mas corrientes de fluido ingresan a una cámara o recipiente y se mezclan saliendo otra corriente de fluido mezclado, en cuyo caso nos encontramos en la situación que se trata en el apartado anterior. Por lo tanto no lo consideramos aquí, puesto que ya fue analizado.



En el proceso discontinuo (también llamado proceso por lotes o proceso *batch*) una o mas corrientes llegan al recipiente pero no sale nada del mismo, como vemos en el croquis.

Si el proceso es discontinuo y a volumen constante, los fluidos tienen que ser gases, de otro modo reventaría el recipiente. Por lo tanto el proceso de mezclado de líquidos se tiene que hacer a presión constante, pero esa cuestión no es el tema de este apartado.

En el caso de mezclado discontinuo de gases a

volumen constante existirá un trabajo de entrada de la masa  $m_2$  de gas. El proceso en cualquier caso es en régimen transitorio, porque no se cumple la ecuación (3-10) de continuidad.

Analicemos el proceso de mezclado de gases a volumen constante. Supongamos que el proceso es adiabático, y que tomamos un sistema cerrado equivalente que contiene un volumen  $V_1$  del gas 1. En la tubería por la que ingresa gas 2 al recipiente se instala un pistón ideal de modo que el sistema quede cerrado. De esta manera evitamos el inconveniente del régimen transitorio. El pistón está localizado a una distancia  $l_2$  del recipiente, siendo el valor de  $l_2$  tal que contenga el volumen  $V_2$  del gas 2 que entra.

Nos ubicamos en el instante anterior a que se inicie el proceso de mezcla. El sistema incluye dentro de sus fronteras todo el recipiente y la tubería en una longitud  $l_2$  hasta el pistón. La energía interna del sistema es la suma de las energías internas de los gases por separado.

$$U_i = m_1 u_1 + m_2 u_2$$

El gas **2** entra al recinto de volumen  $V_1$  con un volumen específico  $v_2$  de modo que el trabajo requerido para inyectarlo es:

$$W = -m_2 P_2 v_2 \quad (4-37)$$

El signo es negativo porque es trabajo realizado *sobre* el sistema. La masa que contiene el sistema luego de inyectar el gas **2** es:

$$m = m_1 + m_2$$

La energía interna del sistema es ahora:

$$U_f = m u_f$$

Como el proceso es adiabático y el sistema es cerrado, corresponde aplicar la ecuación (3-7) de modo que:

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

Pero como el proceso es adiabático, resulta:  $dU = -\delta W$

Puesto que el trabajo es negativo, la energía interna aumenta.

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_f - U_i = m(u_f - u_i) = -W \Rightarrow \\ \Rightarrow m u_f &= U_i - W = m_1 u_1 + m_2 u_2 + m_2 P_2 v_2 \Rightarrow \\ \Rightarrow u_f &= \frac{m_1 u_1 + m_2 (u_2 + P_2 v_2)}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

Es decir, puesto que  $H = U + PV$ :

$$u_f = \frac{m_1 u_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2} \quad (4-38)$$

El volumen es constante e igual a  $V_1$  de modo que es fácil calcular el volumen específico del gas mezclado.

$$v = \frac{V_1}{m} = \frac{V_1}{m_1 + m_2}$$

Dado que la mezcla es ideal se debe cumplir la ecuación (2-7) del capítulo **2** de donde resulta:

$$PV = mRT \Rightarrow P = \frac{mRT}{V_1} = \frac{(m_1 + m_2)RT}{V_1}$$

Si los gases son distintos,  $R$  se obtiene aplicando las leyes de las mezclas ideales del capítulo **2**.

La temperatura se obtiene a partir de la ecuación (4-38). Asumiendo comportamiento ideal, esta se puede expresar en la forma siguiente.

$$\begin{aligned} u_f &= \frac{m_1 u_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow Cv_f T_f = \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cp_2 T_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \\ T_f &= \frac{m_1 Cv_1 T_1 + m_2 Cp_2 T_2}{Cv_f (m_1 + m_2)} \quad (4-39) \end{aligned}$$

En cuanto al calor específico del gas que resulta de la mezcla, se puede calcular mediante la ecuación (2-58') del capítulo **2**.

Si se trata de dos masas distintas de un mismo gas entonces  $Cv_1 = Cv_2 = Cv_f = Cv$ . Simplificando  $Cv$  a la derecha resulta:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 \gamma T_2}{m_1 + m_2} \quad (4-40)$$

## 4.6 Calor de reacción

La Termodinámica puede ayudar a comprender mejor lo que sucede en sistemas en los que se produce una reacción química. Esto tiene una enorme importancia práctica, porque la combustión es una reacción química de oxidación. Dado que no existen muchos procesos industriales en los que no haya alguna combustión, este tema tiene gran interés para los ingenieros. Dicho sea de paso las conclusiones que se obtienen con las leyes de la Termodinámica también se pueden aplicar a las reacciones nucleares.

La Termodinámica estudia las reacciones químicas o nucleares basándose en los principios de conservación de la masa y de conservación de la energía. El hecho de que la composición del sistema cambie como consecuencia de la reacción química no afecta a estos principios, que siguen siendo válidos. En efecto, ¿por qué no habrían de serlo?. Puesto que son principios fundamentales de la Naturaleza se deben cumplir siempre, incluso en los sistemas en los que hay reacciones químicas o nucleares.

Las reacciones químicas habitualmente se producen a volumen constante o a presión constante. La reacción típica de volumen constante es la que se realiza en autoclave, en tanto que las reacciones a presión constante son características de los reactores continuos. Estos normalmente operan a presión atmosférica. Analizaremos un sistema con reacción química que evoluciona a temperatura constante. Realmente no es preciso que la temperatura permanezca constante a lo largo de toda la evolución sino que los valores al inicio de la reacción y al final de la misma sean iguales. Por ejemplo, podemos imaginar una reacción en la que los reactantes están a 25 °C al iniciarse la misma, pero a lo largo del proceso la temperatura varía en una magnitud apreciable, terminando con un valor completamente distinto al del comienzo. Por algún medio modificamos la temperatura hasta llevarla al valor original, llevando cuenta de la cantidad de energía invertida en todo el proceso. El resultado final es el mismo que si la temperatura permanece constante. Este tipo de sistema involucra la mayoría de los casos de interés práctico como la combustión. En ese caso el calor de reacción se reemplaza por una magnitud experimental similar llamada *poder calorífico*.

#### **4.6.1 El calor de reacción y la energía interna**

Muchos ingenieros tienen una imagen vaga o equivocada de lo que es el calor de reacción y qué papel juega en la vida real. Este problema es particularmente frecuente entre los Ingenieros Mecánicos, que están acostumbrados a pensar en términos de energía mecánica más que en términos de energía química. Muchos estudiantes y no pocos ingenieros no entienden realmente de donde sale la energía térmica que se produce cuando se quema un combustible. Cuando se les pregunta sobre el origen o la naturaleza de esa energía responden en términos vagos, o no responden, o dicen que nunca se lo plantearon.

Sin embargo, la idea no es complicada y se puede entender fácilmente a poco que se reflexione sobre ella. Imaginemos una sustancia común y corriente como el azúcar. En esta época tan preocupada por la salud y el aspecto personal todos estamos familiarizados con el concepto de contenido calórico de los alimentos, especialmente de los azúcares. Sabemos que estos engordan; lo primero que le dicen a uno cuando va al médico con un problema de exceso de peso es que tiene que cuidar la dieta, tratando de integrarla con alimentos de bajo contenido calórico. Está claro que nuestro cuerpo transforma los alimentos en energía *mecánica*, que se manifiesta en los motores que son los músculos, y *térmica*, que necesitamos en invierno y que tanto nos molesta en verano. Para ello nuestro organismo cuenta con una batería de reacciones químicas que convierten el alimento en calor y energía muscular, y el excedente no utilizado se transforma en grasa, que es una forma de almacenar alimento para las épocas de vacas flacas.

Ahora, la pregunta que hay que plantearse es la siguiente. ¿De dónde viene toda esa energía?. La respuesta no resulta obvia, porque normalmente no nos detenemos a indagar el origen de los alimentos, simplemente vamos al comedor y nos servimos. Pero sea cual fuere el origen del alimento este no apareció de la nada. Es la consecuencia de un largo proceso de acumulación de energía, que lleva mucho tiempo y cuesta dinero. Pregúntele a cualquier agricultor o ganadero cuánto gasta en insumos para obtener el producto, y eso que en realidad pone una fracción muy pequeña de la cantidad total de energía que contiene el alimento, porque la mayor parte proviene del sol. En efecto, una semilla crece a costa de sus propias reservas de energía (por eso las semillas son tan alimenticias) pero una vez que germina, la planta se convierte en una eficaz colectora de energía solar. Pone en juego una serie de reacciones químicas que se producen consumiendo energía solar, nitrógeno y dióxido de carbono para acumularlos en forma de hidratos de carbono, celulosa, proteínas, etc. Cuando ingerimos alimentos aparece otra batería de reacciones químicas que se encargan de convertir esos compuestos en calor, energía muscular, grasa, glóbulos rojos, y todo lo demás que necesitamos para funcionar. De modo que la conclusión es que la energía proviene de un proceso de acumulación de energía que se realiza por medio de diversas reacciones químicas, y al comer ponemos en juego otra serie de reacciones que liberan y transforman esa energía almacenada.

La Termodinámica tiene una forma muy eficiente de clasificar la energía. Para la Termodinámica, todas las formas de manifestarse la energía se clasifican en tres clases: energía potencial macroscópica, energía cinética macroscópica y energía interna. ¿Qué es la energía interna?. Es cualquier forma de almacenar energía que no es ni energía potencial macroscópica ni energía cinética macroscópica. Entonces resulta claro que el calor de reacción es una forma de manifestarse la liberación de un cierto contenido de energía interna. Por ejemplo la combustión. Se quema un papel y se libera la energía interna contenida en los enlaces químicos de la celulosa para formar dióxido de carbono y agua, y se libera calor. Una parte de la energía interna se consume en producir moléculas de dióxido de carbono, otra parte se consume en producir moléculas de agua, y el excedente está disponible como energía térmica.

Veamos otro ejemplo de cómo una reacción química se lleva a cabo consumiendo una gran cantidad de energía. Imaginemos un resorte de grandes dimensiones (por ejemplo un amortiguador de vehículos pesados) que se comprime. La energía mecánica elástica almacenada en el resorte es muy grande debido a su gran tamaño. Se suelda una barra entre los extremos de modo que queda comprimido y se sumerge en un recipiente con ácido. El ácido ataca el metal y este se disuelve, formando una sal y liberando hidrógeno.

Ahora nos encontramos con lo que algunos consideran una paradoja. Si pensamos en la energía potencial elástica almacenada en el resorte, esta es tan grande que se tendría que evaporar la masa de ácido y de agua en la que se disuelve. ¿Porqué no hierve el ácido?

Esta aparente paradoja resulta muy desconcertante para mucha gente, porque parece contradecir el Primer Principio de la Termodinámica. En efecto, cuando se disuelve el resorte se tendría que liberar una gran cantidad de energía y esta debería manifestarse como calor, de modo que parece como si hubiera desaparecido. Lo que por supuesto es imposible, ya que sabemos que la energía no se destruye, solo se manifiesta de otra forma. De manera que la respuesta debe ser que esa energía se debe haber usado para algo. Y así es. Cuando se produce la reacción entre el ácido y el metal, esta consume energía. Existe un trabajo químico necesario para sustentar la reacción. Por supuesto, este trabajo químico exige o demanda una cantidad de energía, que está almacenada como energía de enlace en el metal, y que se libera al progresar la reacción. Que existe un trabajo químico es indudable. Por ejemplo pensemos en un átomo de metal que reacciona con una molécula de ácido y se convierte en un catión. Lógicamente, en las cercanías de la superficie del metal hay una gran concentración de cationes, muy superior a la que hay en zonas alejadas de la superficie en tanto que en las zonas alejadas la concentración de ácido es mucho mayor que en las cercanías de la superficie, de donde se deduce que existen grandes gradientes de concentración. Para mover las moléculas hacia las zonas de menor concentración hay que hacer un trabajo, proporcional a la masa de las moléculas y a la distancia. De modo que existe una energía consumida en ese trabajo químico, y es grande. Como ya hemos explicado, esta energía no sale de la nada, sino que proviene de la energía potencial de los enlaces metálicos que se destruyen como consecuencia de la reacción, produciendo una sal con menor energía de enlace. La energía de enlace de la sal no podría ser mayor porque de lo contrario la reacción no se produce a menos que se entregue energía externa a la reacción para compensar la diferencia.

En síntesis tenemos lo siguiente. En la reacción se destruyen enlaces metálicos que liberan energía. Esta se consume en generar los nuevos enlaces, y en trasladar las moléculas desde y hacia las cercanías de la superficie del metal. La magnitud de la energía almacenada en los enlaces metálicos es enormemente superior a la energía potencial elástica que almacena el resorte. Entonces, cuando esta se libera no se nota.

Para ilustrar esta idea, imaginemos que tomamos un trozo de metal de igual masa que el resorte y lo disolvemos en ácido. Vamos a suponer que esta reacción es un proceso casi estático y reversible. Luego, a partir de la sal metálica obtenida, reconstruimos el metal por electrólisis. Esta consume una *gran* cantidad de electricidad y es un proceso costoso. Toda esa energía consumida en reconstruir el metal debe ser igual a la que se usa para producir la sal a partir del ácido y del metal, suponiendo que la reacción es reversible. De modo que está claro que la reacción entre el ácido y el metal libera mucha energía, puesto que para revertirla hace falta *entregar* mucha energía.

Pregunta: ¿quién proporciona esa energía?. Respuesta: los enlaces químicos. Para disolver el metal hay que romper enlaces químicos entre los átomos metálicos y entre los átomos del ácido, para generar la sal. Este proceso implica una cantidad de energía llamada "calor de reacción". Si nos tomamos el trabajo de averiguar la magnitud del calor de reacción, vemos que es muy superior a la energía potencial elástica almacenada por el resorte. Claro está, cuando se disuelve el resorte esta energía se libera, pero esto pasa desapercibido porque debido a su alto consumo de energía la reacción gasta toda la energía interna del sistema, que es muy superior en magnitud a la energía potencial elástica.

#### **4.6.2 Reacciones a volumen constante**

Supongamos tener un sistema en el que se produce una reacción a volumen constante. Antes de iniciarse la reacción se tiene una cierta masa de reactivos, mas una cierta cantidad de sustancia inerte que no participa de la reacción de ninguna manera. Conocemos las propiedades de estado del sistema en este instante. Se produce la reacción isocórica-isotérmica y volvemos a medir las propiedades del sistema.

Un balance de energía aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados se puede escribir en los términos siguientes.

$$\delta Q_V = dU + \delta W$$

El término de trabajo representa cualquier trabajo mecánico, eléctrico, magnético o lumínico. Supongamos que en el sistema no hay trabajo eléctrico, magnético o lumínico. Si además la reacción transcurre a volumen constante el trabajo de expansión es cero. Entonces no se hace ningún trabajo sobre el sistema, de modo que resulta:

$$Q_V = \Delta U \quad (4-41)$$

$\Delta U$  se denomina *calor de reacción a volumen constante* o *calor de reacción isocórico-isotérmico*.

Como se deduce fácilmente, el calor de reacción  $Q_V$  depende de la manera como varía la energía interna. Si el valor de  $U$  una vez finalizada la reacción es *menor* que el valor original del sistema, significa que la energía interna *disminuye* a medida que transcurre la reacción, de modo que sale calor del sistema. Entonces se dice que la reacción es *exotérmica*. Por el contrario, si el valor de  $U$  al finalizar la reacción es *mayor*

que el valor original, significa que la energía interna *aumenta* con el tiempo, y entra calor al sistema. Entonces se dice que la reacción es *endotérmica*.

#### 4.6.3 Reacciones a presión constante

Una reacción a presión constante se puede hacer con o sin volumen constante. El caso mas general es el que se presenta con volumen variable. En ese caso el balance de energía es el siguiente.

$$\delta Q_P = dH_P - V dP = dH_P$$

Igual que antes, si no se hace ningún trabajo distinto del de expansión sobre el sistema resulta:

$$Q_P = \Delta H \quad (4-42)$$

$\Delta H$  se denomina *calor de reacción a presión constante* o *calor de reacción isobárico-isotérmico*.

Si  $H$  disminuye a medida que progresá la reacción, se dice que esta es *exotérmica*. En cambio, si aumenta se dice que es *endotérmica*.

Es obvio que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

En el caso de líquidos y sólidos (y también para gases en los que la densidad permanece constante) tenemos a presión constante:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P = \Delta U + P\Delta V = \Delta U$$

Para el caso de gases ideales, tenemos:

$$PV = nR'T \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nR'T)$$

Pero como la temperatura permanece constante, resulta:

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + R'T\Delta n \quad (4-43)$$

En los casos especiales en los que la molaridad permanece constante, es decir cuando el número de moles antes y después de la reacción es el mismo,  $\Delta n = 0$ . Por lo tanto:  $\Delta H = \Delta U$ . Esto es muy importante porque en una reacción química en la que participan sólidos, líquidos y gases (que es el caso mas general) la diferencia entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  solo existe cuando hay trabajo mecánico de expansión o compresión, de lo contrario son iguales. Como el trabajo mecánico se produce por una diferencia de volumen y debido a que los sólidos y los líquidos mantienen su volumen constante, el trabajo mecánico se debe exclusivamente al cambio de volumen de los gases. Pero si no hay variación de número de moles de los gases, ambos calores de reacción son iguales.

Debido a que la mayoría de las reacciones industriales ocurren a presión constante, se acostumbra designar al calor de reacción a presión constante simplemente como "calor de reacción".

Esta es la base de la ley descubierta en 1840 por el químico ruso H. I. Hess (llamada comúnmente Ley de Hess) antes de que enunciara la ley de conservación de la energía o Primer Principio de la Termodinámica. Se enuncia de la siguiente manera.

"El calor de reacción de una reacción que tiene varias etapas intermedias no depende de esas etapas o del orden de las mismas, sino que sólo depende de los estados inicial y final del sistema."

Naturalmente, la ley de Hess no está limitada a reacciones a presión constante. Puesto que tanto la entalpía como la energía interna son funciones de estado cuyas diferencias sólo dependen de los estados inicial y final, la ley de Hess también es aplicable a las reacciones a volumen constante.

De la ley de Hess se deducen algunas conclusiones bastante evidentes en sí mismas, que saltan a la vista a poco que se reflexiona sobre ellas.

- El calor de reacción es independiente del método usado para obtenerlo. Esto es evidente puesto que el calor de reacción es una función de estado.
- Si una reacción química es reversible entonces el calor de reacción de la reacción en un sentido es igual y de signo contrario al calor de reacción de la reacción inversa; a este postulado se lo llama a veces ley de Lavoisier y Laplace.
- El calor de reacción es igual a la suma algebraica de los calores de reacción de formación de los productos menos los calores de reacción de formación de los reactantes.

Estos postulados se usan en la construcción de ecuaciones químicas que permiten calcular el calor de reacción de cualquier reacción química a partir de los calores de reacción de formación de las especies químicas que integran el sistema, como veremos mas adelante.

#### 4.6.4 Calor standard de reacción

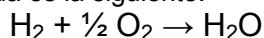
Como cualquier reacción química se puede hacer de mas de una forma, es imposible construir una tabla de valores de calor de reacción porque tendría una cantidad de entradas totalmente desmesurada. Por ejemplo imaginemos una reacción exotérmica reversible que progresá desde A hacia B. El calor de reacción es  $Q_r$ . Imaginemos ahora que invertimos la reacción de modo que transcurra desde B hacia A. El calor de re-

acción será el mismo pero tendrá signo opuesto, porque ahora la reacción es endotérmica. Así que la cantidad de entradas de la tabla es como mínimo el doble que la cantidad de reacciones posibles, y hay muchas reacciones que se pueden desarrollar de dos, tres o más formas distintas. Caótico.

Por eso es necesario contar con algún método standard para *calcular* el calor de reacción. El que se ha ideado se basa en una serie de valores standard de energías internas y entalpías de los elementos, medidos en condiciones de referencia. Habitualmente estas corresponden a 25 °C y una atmósfera de presión. No obstante, muchos valores han sido obtenidos a 15, 17, 20 y 0 °C. En consecuencia, es necesario asegurarse bien que *todos* los datos usados en los cálculos tengan la misma base o estado de referencia, de lo contrario dan un resultado inexacto. Para líquidos y sólidos el estado de referencia se acostumbra definirlo como el que tiene al estado puro y a la presión atmosférica. Para los gases se define como el que tiene el gas puro en el *estado ideal* a la presión de una atmósfera. En cuanto a la temperatura esta varía según el autor. Al parecer no se ha hecho ningún esfuerzo serio para unificar criterios, de modo que "standard" o de referencia es lo que se le ocurre al autor del ensayo.

#### **4.6.5 Calor de formación standard**

El método usado actualmente para calcular el calor de reacción parte de datos conocidos de calor de formación standard de las especies químicas que integran la reacción. El calor de formación de un compuesto no es otra cosa que el calor de reacción de la ecuación química que conduce a ese compuesto a partir de sus elementos constitutivos. Por ejemplo, supongamos que tenemos una sustancia como el agua al estado de vapor. La reacción de formación del agua es la siguiente.



El calor standard de formación del agua vapor a 298 °K (25 °C) vale -241.83 KJ/Kmol. Esto por supuesto no significa que la reacción tenga lugar a 25 °C. De hecho, como la reacción tiene un calor de formación negativo significa que es exotérmica, en consecuencia la temperatura aumenta si se hace en forma adiabática. Como sabemos, en la práctica la reacción es muy rápida y explosiva, por lo que no da lugar a que se produzca intercambio de calor. Por lo tanto, si partimos de hidrógeno y oxígeno a 25 °C y se produce la reacción en forma adiabática, luego de finalizada la reacción habría que extraer 241.83 KJ por cada Kmol de agua para que la temperatura baje hasta 25 °C.

Cabe aclarar que por convención el calor de formación standard de los elementos es cero.

Se acostumbra simbolizar el calor de formación standard a 25 °C de la siguiente manera:  $\Delta H^\circ_{298}$ . En el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry se listan los calores de formación standard a 25 °C de una gran cantidad de sustancias comunes. Si no se dispone de ese valor se puede recurrir a los métodos de estimación que se citan en el libro de Reid y Sherwood "Propiedades de los Gases y Líquidos". Resulta interesante observar que en el caso de los gases a temperatura tan baja y presión normal el comportamiento es esencialmente el de un gas ideal. Por ese motivo se pueden usar métodos de contribuciones de grupo como los recomendados en esa obra, ya que la diferencia de entalpías de formación standard resulta entonces una propiedad de gas ideal que solo depende de la temperatura.

#### **4.6.6 Cálculo del calor de reacción**

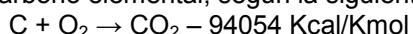
El cálculo del calor de reacción a partir de los datos de calor de formación standard se hace asumiendo que tanto los reactivos como los productos de la reacción se encuentran a la temperatura de referencia. El siguiente ejemplo ilustra el proceso de cálculo de una reacción de combustión.

##### **Ejemplo 4.11 Cálculo del calor de combustión.**

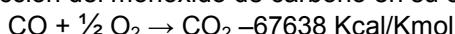
Calcular el calor de combustión a 25 °C y una atmósfera del monóxido de carbono.

##### Datos

Se conoce el calor de formación standard del anhídrido carbónico. Este se produce como consecuencia de la reacción total de combustión del carbono elemental, según la siguiente ecuación.

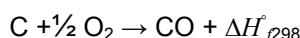


También se conoce el calor de reacción del monóxido de carbono en su oxidación a dióxido de carbono.

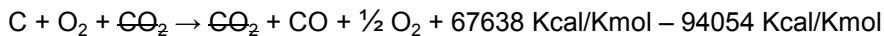
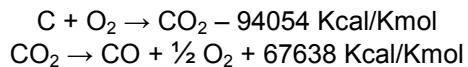


##### Solución

El calor de combustión del monóxido de carbono responde a la siguiente ecuación química.



Se puede pensar en esta reacción como una cadena de reacciones, suponiendo que se realiza en dos pasos. En el primero se forma anhídrido carbónico por oxidación total del carbono elemento y en el segundo el dióxido de carbono se disocia en monóxido de carbono y oxígeno. Esto equivale a la siguiente sucesión de ecuaciones químicas.



Lo que tenemos debajo de la línea es la suma de ambas ecuaciones químicas; para los fines prácticos la flecha de reacción se comporta como un signo igual, de modo que podemos simplificar el  $\text{CO}_2$  que se encuentra de ambos lados. También tenemos una molécula de oxígeno a la izquierda y media a la derecha, lo que equivale a media molécula de oxígeno a la izquierda. Por último, calculamos la suma algebraica de los calores de formación.

Operando:



En consecuencia, el calor de combustión standard del monóxido de carbono es  $-26416 \text{ Kcal/Kmol}$ .

Cabe observar que en este ejemplo hablamos de *ecuaciones químicas* y que operamos con ellas de la misma manera que lo haríamos con ecuaciones algebraicas. Note además que el símbolo “ $\rightarrow$ ” se usa en la misma forma que el símbolo “ $=$ ” en una ecuación algebraica. No se deje desorientar por la flechita. Si le molesta la puede reemplazar por el símbolo “ $=$ ”.

Cuando una reacción tiene lugar en la práctica, rara vez se hace a la temperatura de referencia por diversos motivos. Por ejemplo las reacciones de combustión jamás ocurren a temperatura ambiente, debido a que se producen con gran rapidez, de modo que se pueden considerar adiabáticas. En consecuencia, como son fuertemente exotérmicas la temperatura sube mucho y la reacción se produce a temperaturas elevadas. ¿De qué manera debemos hacer el cálculo del calor de reacción a presión constante partiendo de los calores standard de formación de los reactivos?

La respuesta es sencilla. Para poder hacer el cálculo, desde luego se necesita conocer la temperatura a la que tiene lugar la reacción. Se acostumbra llamar “temperatura teórica adiabática” a ese valor. Es la temperatura desarrollada como consecuencia de la reacción si se supone que esta es reversible y que transcurre en forma adiabática. Asumimos entonces que tanto los reactivos como los productos de la reacción se encuentran a esa temperatura, que llamamos  $T$ . En primer lugar, se deben enfriar (o calentar, si  $T$  es pequeña) los reactivos desde la temperatura  $T$  hasta la temperatura  $T_0$  de referencia, por ejemplo  $25^\circ\text{C}$ .

Luego se efectúa la reacción a la temperatura de referencia. Se calcula el calor de reacción a esa temperatura. Lo que obtenemos es entonces el calor standard de reacción  $\Delta H_{298}^\circ$ . Por último, hay que calentar los productos de la reacción desde la temperatura  $T_0$  de referencia hasta la temperatura  $T$ . Como vemos se trata de un cálculo en cuatro pasos, que podemos resumir del siguiente modo.

1. Los reactivos pasan de la temperatura de la reacción  $T$  a la temperatura de referencia  $T_0$  lo que requiere una energía  $\Delta H_R^\circ$  que se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^R n \int_T^{T_0} Cp^\circ dT$$

En esta ecuación el índice  $i$  de la sumatoria varía desde 1 hasta la cantidad total de reactantes R.

2. Se calcula el calor de reacción standard a la temperatura de referencia  $T_0$  como en el ejemplo anterior.
3. Se llevan los productos de la reacción desde la temperatura de referencia  $T_0$  lo que demanda una energía  $\Delta H_P^\circ$  que se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta H_P^\circ = \sum_{i=1}^P n \int_{T_0}^T Cp^\circ dT$$

En este caso el índice  $i$  de la sumatoria varía desde 1 hasta P, que es la cantidad de productos.

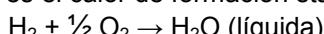
4. Por último calculamos el calor de reacción a la temperatura  $T$  de la siguiente manera.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_R^\circ + \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_P^\circ$$

#### Ejemplo 4.12 Cálculo del calor disipado en una explosión.

En un recipiente herméticamente cerrado hay 8 gramos de  $\text{H}_2$ , 28 gramos de  $\text{N}_2$  y 64 gramos de  $\text{O}_2$  a temperatura ambiente, que podemos estimar aproximadamente igual a  $25^\circ\text{C}$ . Se produce la ignición por una chispa de la mezcla, produciéndose una explosión. ¿Cuánto calor debe disipar a la atmósfera para que la temperatura final sea igual a la atmosférica?

Datos:  $\Delta H_{298}^\circ = -68315 \text{ Kcal/Kmol}$ . Este es el calor de formación standard para la siguiente reacción.



Solución

Como a 25 °C la condensación ha producido agua líquida, todo el hidrógeno y el oxígeno han desaparecido del medio gaseoso que solo contiene nitrógeno, que no interviene en la reacción.

La cantidad de moles de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno antes y después de la reacción se resumen en la siguiente tabla.

Sustancia	Cantidad de moles	
	antes	después
Hidrógeno	4	0
Oxígeno	2	0
Nitrógeno	1	1
Agua	0	4

En este punto se nos plantea un problema. Por ser una reacción a volumen constante, necesitamos calcular el calor de reacción a volumen constante que, como hemos explicado en el apartado 4.6.2, es la variación de la energía interna del sistema. Pero no contamos con datos sobre energía interna, de modo que habrá que calcular a partir de la variación de entalpía. De la ecuación (4-43) resulta:

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + R'T\Delta n = Q_V + R'T\Delta n \Rightarrow Q_V = \Delta U = \Delta H - R'T\Delta n$$

$\Delta n$  es la variación del número de moles de gas = 1 – 7 = –6. Los moles de agua no cuentan, porque solamente calculamos la variación del número de moles de gas, y el agua está al estado líquido a 25 °C.

$$\Delta U = 4 \text{ moles} \left( -68315 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) - \left( 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) 298 \text{ °K} (-6 \text{ moles}) = -269707.2 \text{ cal} = -269.7072 \text{ Kcal}$$

Como la reacción libera esa cantidad de energía se disipará por transmisión de calor a través de las paredes del recipiente. Cuando toda esa energía se ha disipado, la temperatura del interior se iguala con la del ambiente.

Nótese que el nitrógeno aunque es un gas inerte que no interviene en la reacción, igual pesa en el cálculo de  $\Delta n$  ya que por ocupar un volumen influye en el trabajo mecánico de expansión que produce la explosión.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “*Termodinámica*” – C. García.
- “*Termodinámica*” – V. M. Faires.
- “*Principios de los Procesos Químicos*”. Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “*The Properties of Gases and Liquids*”, (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- “*Propiedades de los Gases y Líquidos*” – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- “*Manual del Ingeniero Químico*” – R. H. Perry, editor.

# CAPITULO 5

## SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

### 5.1 Introducción

En los capítulos 3 y 4 nos hemos ocupado de la energía y del balance de energía, de todo lo que hace a la contabilidad básica de los procesos energéticos y de las funciones necesarias para ello. Examinando cuidadosamente el Primer Principio observamos que no hace diferencias entre las distintas formas de transferir energía. Sin embargo, en la práctica las diferencias existen y son de enorme importancia. No es lo mismo por ejemplo transferir energía de un cuerpo cálido a uno frío que transferir energía de un cuerpo frío a un cuerpo cálido. En el primer caso nos movemos, por decirlo así, "cuesta abajo" y en el segundo caso debemos vencer la tendencia natural del calor a pasar de puntos de mayor temperatura hacia puntos de menor temperatura. Esto el Primer Principio no lo toma en cuenta para nada. Por eso se requiere un estudio por separado de estos asuntos que se hace en el Segundo Principio.

En el siglo XVIII se observó que existe un cierto orden en la Naturaleza que requiere que ciertos procesos tengan *dirección*. Por ejemplo, los líquidos siempre fluyen desde puntos de mayor energía potencial (mayor altura) hacia puntos de menor energía potencial (menor altura), y nunca se observa que suceda a la inversa. Algo parecido sucede con los gases: siempre circulan desde puntos de mayor presión hacia puntos de menor presión, pero jamás en el sentido inverso. En otros términos, existen algunos fenómenos que son *irreversibles*, es decir, que no se puede invertir su dirección retornando al estado inicial pasando por los *mismos estados intermedios*, e *invirtiendo todas las interacciones* con el medio de forma que en el medio no quede ningún efecto del proceso completo de ida y vuelta. Por contraste, ciertos procesos se pueden realizar en determinadas condiciones en forma reversible, es decir que se puede invertir su dirección sin por ello afectar el estado del medio ambiente, que permanece inalterado.

Ejemplos de procesos *reversibles* son:

- Expansión o compresión controlada (muy lenta) de un gas.
- Movimiento sin fricción.
- Flujo no viscoso de un fluido.
- Deformación elástica de un sólido.
- Circuitos eléctricos de resistencia cero (superconductores).
- Efectos de polarización y magnetización que ocurren muy lentamente.
- Descarga controlada (muy lenta) de una pila.

Ejemplos de procesos *irreversibles* son:

- Todos los procesos disipativos, es decir aquellos en los que parte de la energía se disipa al medio.
- Todos los procesos espontáneos.
- Procesos con intercambio de calor.
- Resistencia eléctrica.
- Deformación inelástica de un sólido.
- Ondas de choque en un fluido.
- Efectos de histéresis.
- Flujo viscoso de un fluido.
- Amortiguamiento interno de un sistema en vibración.
- Movimiento con fricción.
- Expansión sin restricciones de un fluido.
- Flujo de fluidos a través de válvulas (con estrangulación) y filtros porosos.
- Reacciones químicas espontáneas.
- Mezcla de fluidos diferentes.
- Disolución de un sólido o un gas en un líquido.

El Segundo Principio de la Termodinámica se ocupa de estas cuestiones, que son totalmente ignoradas por el Primer Principio. En efecto, el Primer Principio estudia las *cantidades* de energía que involucran los procesos pero sin decir nada sobre su *sentido* y mucho menos sobre si son posibles o imposibles.

Analicemos un sistema mecánico ideal, para tomarlo como comparación. Tomemos el caso de un resorte con una masa en su extremo, sujeto en el otro extremo, y ubicado en un vacío sin rozamiento, libre de cualquier campo potencial gravitatorio, eléctrico, etc. Comprimo el resorte y lo suelto. El resorte se estira por efecto de la recuperación elástica, empuja el objeto en su extremo, y se dirige hacia su posición de

equilibrio. Pero una vez alcanzada esta, la inercia de la masa en su extremo hace que el resorte siga en movimiento estirándose hasta quedar deformado más allá de su longitud normal de reposo. Este movimiento se amortigua por la tensión del resorte, hasta que se detiene y comienza a volver, arrastrando al objeto sujeto a su extremo, que por efecto de la inercia de su masa lo vuelve a comprimir, hasta retornar a la posición de partida, y así sucesivamente. Este tipo de movimiento periódico idealizado es un proceso reversible porque el sistema (conjunto de masa y resorte) ha returnedo a su condición inicial, es decir que ha sufrido una evolución que puede revertirse, sin tomar ni entregar energía, sin interactuar con el medio ambiente. Se debe aclarar que para que el proceso sea reversible el resorte no se tiene que calentar, es decir que su deformación será ideal y los efectos disipativos estarán ausentes.

Si en cambio el objeto adosado al resorte está apoyado sobre un bloque con rozamiento, la conversión de energía mecánica en calor por rozamiento (que es un proceso disipativo, porque la energía se disipa, se pierde sin poderla utilizar) hace que el sistema se vaya frenando y no retorne a su punto de partida, porque parte de su energía de recuperación elástica se disipa en forma de calor. Este es un sistema *amortiguado*.

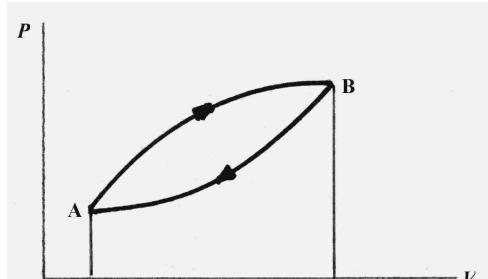
Conclusión: el trabajo mecánico en un sistema mecánico ideal es reversible solo en ausencia de efectos disipativos, es decir, los sistemas que actúan en forma puramente mecánica e ideal sin generar o transferir calor son reversibles. El Primer Principio es absolutamente neutro con respecto a esta cuestión que tiene tanta importancia, pero el Segundo Principio se ocupa extensamente de ella.

Veamos otra situación de enorme significación teórica y práctica. Si queremos convertir trabajo en calor, siempre es posible convertir *todo* el trabajo en calor, por ejemplo por rozamiento. En cambio no es posible convertir *todo* el calor en trabajo operando en ciclos. Esto no está en conflicto con el Primer Principio, simplemente porque dice algo que el Primer Principio ignora totalmente. Es por eso que se necesita el Segundo Principio, que se ocupa de esta y otras cuestiones relacionadas con el *sentido* de las evoluciones.

## 5.2 Ciclos de máquinas térmicas. Ciclo de Carnot

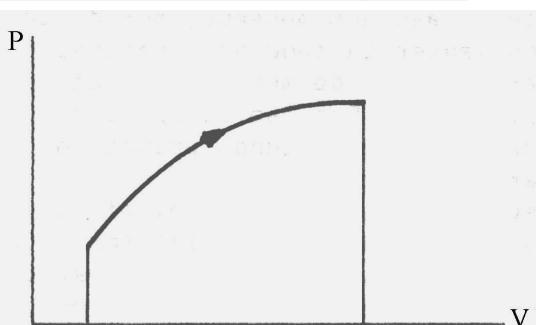
Veamos algunas definiciones de conceptos que necesitaremos en esta discusión.

Fuente es toda parte de un sistema capaz de entregar o recibir calor sin alterar su temperatura. En términos de las cantidades normales de energía que pueden manejar los procesos industriales, la atmósfera se comporta como una fuente. Un lago, un río, el mar (capaces de recibir grandes cantidades de agua caliente sin que ello afecte su temperatura) son fuentes.



Ciclo: ya dijimos que cuando un sistema experimenta una serie de evoluciones que lo devuelven al estado de partida se dice que ha recorrido un ciclo.

Podemos pensar que la evolución se realiza en dos pasos, primero desde A hacia B y luego desde B hacia A.



En la primera evolución el trabajo realizado es  $W_{A \rightarrow B}$  que es la integral  $\int P dV$  en la curva A→B, y es positivo porque la curva progresó en el sentido positivo de  $V$ .

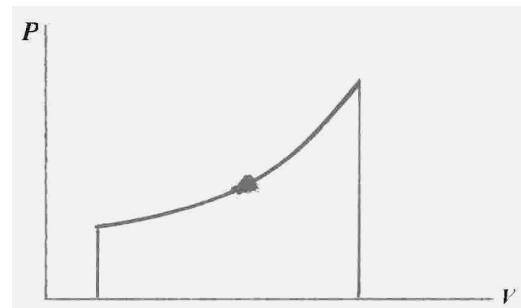
$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B P dV > 0$$

En la segunda parte del ciclo el trabajo realizado por el sistema es negativo porque los  $\Delta V$  tienen signos negativos en toda la evolución.

$$W_{B \rightarrow A} = \int_B^A P dV < 0$$

El trabajo neto realizado por el ciclo será la suma de ambos trabajos:

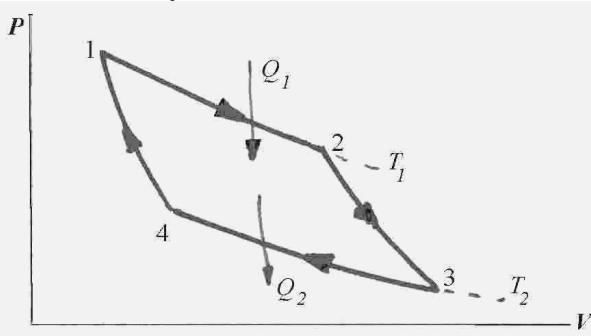
$$W_c = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$$



Viene representado por el área encerrada por el ciclo, en las escalas apropiadas. En el caso del croquis anterior  $W_c > 0$  porque  $W_{A \rightarrow B} > W_{B \rightarrow A}$ .

Cuando el ciclo (cualquiera sea su forma) se recorre en el sentido de las agujas del reloj el trabajo neto realizado por el ciclo es positivo; cuando se recorre en sentido antihorario el trabajo neto es negativo.

Dicho en otros términos, si el ciclo se recorre en sentido horario opera como motor, y si se recorre en sentido antihorario opera como compresor, como máquina frigorífica o, en general, como cualquier sistema que consume trabajo externo.



El ciclo de Carnot reversible es un ciclo ideal que teóricamente se puede realizar con cualquier sustancia de trabajo. Para nuestros fines supondremos que la sustancia que utilizamos es un gas ideal.

Consta de cuatro evoluciones: dos evoluciones isotérmicas y dos adiabáticas. Si el ciclo comienza en 1 y se recorre en el sentido horario, primero hay una expansión isotérmica hasta 2. Durante el curso de la misma, hay ingreso de calor  $Q_1$  equivalente al trabajo de expansión y a la variación de energía interna. Pero si se opera con un gas ideal esta última es cero, porque a temperatura constante para gases ideales  $dU = 0$ . De 2 a 3 hay una expansión adiabática, o sea que el trabajo producido por la expansión del gas proviene de la disminución de energía interna ya que no hay intercambio de calor. De 3 a 4 hay una compresión isotérmica durante la cual sale del sistema calor  $Q_2$ , equivalente al trabajo consumido en esta etapa, ya que con un gas ideal en evolución isotérmica  $dU = 0$ . Finalmente, de 4 a 1 hay una compresión adiabática que consume trabajo, el cual se emplea en aumentar la energía interna del sistema hasta devolverla al valor de partida. O sea que de 4 a 1 el sistema recupera la energía interna que había perdido en la etapa 2 a 3, porque en las etapas 1 a 2 y 3 a 4 no experimenta variación de  $U$ . Tal como está operando el ciclo en el croquis lo hace como motor, o sea produciendo trabajo. El trabajo neto es positivo y equivale al área encerrada por el ciclo.

Como el único calor que intercambia con el medio es  $Q_1$  y  $Q_2$ , el trabajo neto es evidentemente:

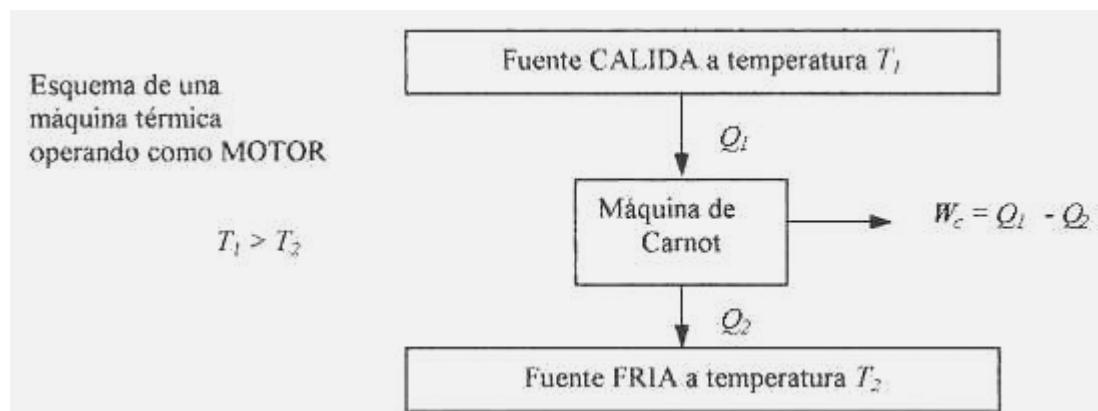
$$W = Q_1 - Q_2 \quad (5-1)$$

Esto se deduce del Primer Principio, asumiendo régimen estable.

Aquí  $Q_1$  y  $Q_2$  representan la magnitud, en valor absoluto, sin tener en cuenta el signo. En rigor de verdad, de acuerdo a la convención de signos establecida  $Q_2$  es negativo, porque sale del sistema. En lo sucesivo nos referiremos a  $Q_2$  por su valor absoluto.

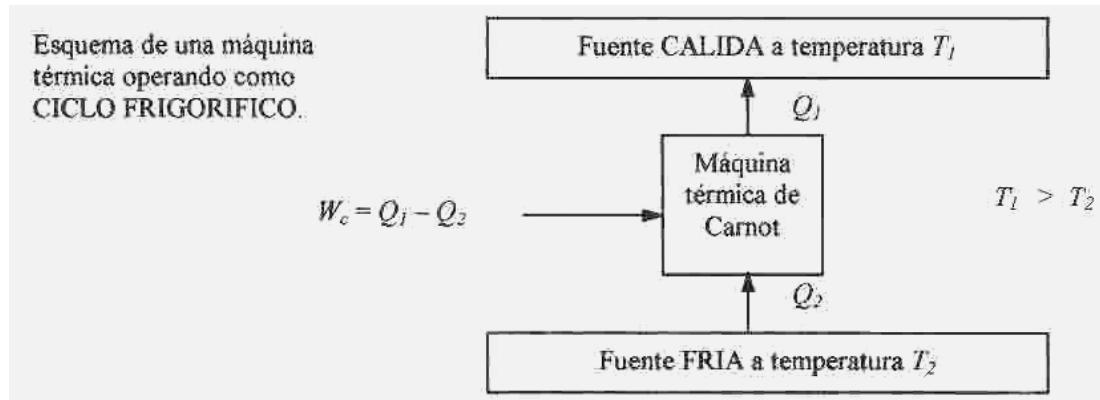
Como el ciclo de Carnot es reversible, si invertimos el sentido con que se producen las evoluciones también se invierte el signo de los flujos de energía. De tal modo obtenemos un ciclo frigorífico.

A menudo usaremos esquemas como el siguiente que muestran el sistema y las fuentes con las que se encuentra en contacto.



El esquema que tenemos aquí es válido no solo para una máquina de Carnot sino para cualquier máquina térmica que opera como motor ya que los motores siempre funcionan entre dos fuentes. La fuente cálida es la cámara de combustión, en la que se obtiene calor  $Q_1$  en forma directa cuando la energía se obtiene de un combustible fósil o nuclear, o mediante un intercambiador de calor cuando tiene otro origen (energía solar, geotérmica). La fuente fría generalmente es la atmósfera, o un medio refrigerante como un intercambiador de calor con agua. Al invertir el ciclo de Carnot tenemos una máquina frigorífica, que operando en sentido antihorario toma calor de la fuente fría, entrega calor a la fuente cálida y consume trabajo en el proceso.

El esquema es similar al anterior.



### Eficiencia o rendimiento de una máquina térmica

Definimos en forma general la *eficiencia* o *rendimiento* de un proceso como una medida de lo que obtenemos por unidad de lo que gastamos para obtenerlo, o sea el cociente de lo obtenido sobre lo gastado. Esta definición es aplicable a cualquier proceso independientemente de su objetivo o de la índole del mismo, y sirve para evaluar motores, ciclos frigoríficos y procesos en general. Como la aplicación principal de la Termodinámica es el estudio de los procesos para maximizar la eficiencia en la utilización de la energía, y como todo lo que ayude a aumentar la eficacia de un proceso aumentará su rendimiento, el rendimiento es una medida directa del progreso alcanzado en la mejora de un proceso.

En el caso de un motor lo obtenido es trabajo y lo gastado es calor cedido por el combustible. El calor  $Q_2$  se desperdicia porque se entrega a la fuente fría. Por lo tanto el rendimiento se expresa:

$$\eta = \frac{W_c}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5-2)$$

Los valores de rendimiento en motores térmicos, como veremos, siempre están en el intervalo  $[0,1]$  o en forma porcentual de más de 0 a menos de 100%.

En una máquina que opera como ciclo frigorífico se extrae calor  $Q_2$  de la fuente fría y se libera calor  $Q_1$  a la fuente caliente consumiendo trabajo  $W$ . Lo obtenido es la extracción de calor  $Q_2$  y lo consumido es trabajo  $W$ . El rendimiento de una máquina frigorífica (llamado normalmente *coeficiente de efecto frigorífico*) es:

$$\text{cef} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2}} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} \quad (5-3)$$

Como  $Q_1 > Q_2$  es obvio que  $Q_1/Q_2 > 1$  por lo que el numerador de la expresión anterior es menor que 1, de donde los valores de cef están teóricamente en el intervalo  $[1, \infty]$ . En la práctica no llegan a 10.

### 5.3 Distintos enunciados del Segundo Principio

Aclaremos al inicio que la forma en que se explica el Segundo Principio varía según el autor. Hay dos enfoques: el histórico y el axiomático. Aquí adherimos al primero, ya que la forma axiomática resulta algo arbitraria.

Vamos a estudiar los enunciados, formas de expresar el Segundo Principio. Cada uno de ellos muestra un aspecto distinto del mismo. La situación es análoga a la de un observador que ve una faceta distinta de un poliedro, y es nuestra tarea entender el poliedro observándolo desde distintos ángulos. Esto requiere una cierta dosis de imaginación, y pensar bastante para lograr la integración de las diferentes imágenes en una sola. La comprensión última de este tema es certamente fruto de un trabajo laborioso. Puede parecer poco remunerativo pero pocos temas de Termodinámica tienen una importancia práctica comparable. Constituye uno de los pilares del edificio en el que se basa la Ingeniería.

Los enunciados del Segundo Principio son el resultado de la observación generalizada de la naturaleza. Es por eso que se habla de principios. Un principio es algo observable y definible axiomáticamente pero cuya índole es tan básica que no puede deducirse de elementos teóricos más simples.

Un hombre de ciencia llamado Henri Poincaré, que a los treinta años era reconocido en toda Europa como uno de los más grandes en su campo, nos dice en su libro "Ciencia e Hipótesis": *Los principios son convenciones y definiciones disfrazadas. Están sacados, sin embargo, de leyes experimentales. Estas leyes han sido, por decirlo así, erigidas en principios a los cuales atribuye nuestro espíritu un valor absoluto.*

Está claro que nadie sabe porqué las cosas ocurren de una manera pero  *nunca* de otra. El principio de mínima acción de Hamilton, por ejemplo, nos muestra que un sistema librado a sus propias fuerzas, es decir

no influido por efectos externos, puede hacer dos cosas: a) permanecer como está, o b) pasar a otro estado. Si ocurre b) ello sucede de modo que la transición es aquella (de todas las posibles e igualmente probables) que ocurre con el menor gasto posible de energía. Y nunca jamás ocurre de otro modo. Por ejemplo si suelto una piedra desde una cierta altura la trayectoria es *siempre* en línea recta hacia el centro de la Tierra. No hay *jamás* una trayectoria distinta, excepto en presencia de otra fuerza además del peso propio.

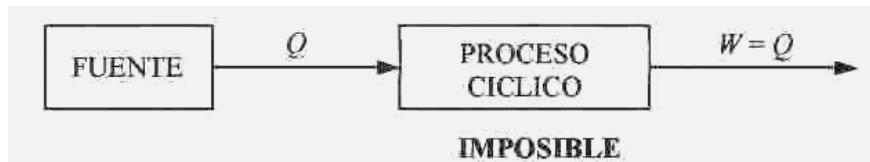
Nadie sabe porqué es así. En realidad nadie sabe que no sea así. Quizás estos comportamientos sean propios de esta zona del Universo en la que nos encontramos actualmente, puesto que no sabemos de seguro que este sea isótropo y carecemos de información sobre zonas alejadas. Si tiro la piedra medio millón de veces y observo que todas las veces la piedra cae en dirección vertical, nadie me garantiza que la próxima vez caiga verticalmente en vez de caer de costado o salga hacia arriba. Hasta ahora nadie lo vio, y eso es cuanto podemos asegurar.

### 5.3.1 Enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio

El texto del enunciado de Kelvin, tal como fuera reformulado por Planck es:

*No es posible la operación de un proceso que, funcionando cíclicamente, no haga otra cosa que tomar calor de una sola fuente y convertirlo íntegramente en trabajo mecánico.*

Esquemáticamente, lo que Planck-Kelvin prohíbe es lo siguiente.



Hay que tener cuidado de no sacar conclusiones equivocadas. Por ejemplo, supongamos tener un pistón lleno de gas en ciertas condiciones  $P-V-T$  al que se lo calienta entregándole calor  $Q$ . El gas se expande isotérmicamente y el calor entregado se convierte totalmente en trabajo mecánico  $W$ . Esto es perfectamente posible y no contradice el enunciado de Planck-Kelvin porque no constituye un proceso cíclico.

Uno se pone a pensar y dice enseguida: pero claro, es cierto, una máquina que toma calor de una sola fuente y lo convierte *totalmente* en trabajo es imposible que funcione en ciclos. ¿Cómo funciona?. ¿De dónde saca la energía que necesita para funcionar?. De hecho, funcionaría gratis, lo que nos seduce pero sabemos que es imposible. Sería el caso de un barco que extrae la energía necesaria para impulsarse del mar, porque el agua contiene enormes cantidades de energía. Está recibiendo continuamente energía del sol, del viento, de las mareas, de los volcanes y de otras fuentes, de modo que ¿porqué no extraer esa energía y convertirla totalmente en trabajo que impulse el barco?. Porque eso contradice el enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica.

Busquemos otros ejemplos para examinarlos a la luz del enunciado de Planck-Kelvin. Una célula fotoeléctrica está tomando calor de una sola fuente: el sol. En cierto modo funciona cíclicamente puesto que su estado permanece invariable. Esto sugiere que funciona en violación del enunciado de P-K, pero no es así porque no transforma *totalmente* el calor en trabajo, ya que su eficiencia de transformación no llega al 10%. Un resorte que se deforma idealmente (sin disipación) en el vacío sin rozamientos tal como el que analizamos en el punto 5.1 opera en ciclos ya que tiene un movimiento periódico: al cumplir un período su estado vuelve a ser el mismo que el de partida. Sin embargo no produce trabajo y por ello no viola el enunciado de P-K.

Conclusiones. El enunciado de Planck-Kelvin nos enseña qué es imposible, y por oposición, qué es posible. Toda máquina térmica que opera cíclicamente como motor debe tomar calor de una fuente cálida, descargar una parte de esa energía en otra fuente fría, y convertir en trabajo la diferencia. Toda disposición diferente violará el enunciado de Planck-Kelvin y por lo tanto no será viable.

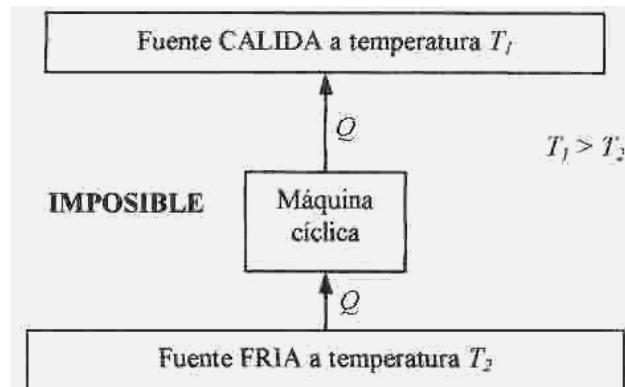
### 5.3.2 Enunciado de Clausius del Segundo Principio

El enunciado de Clausius se ocupa de ciclos frigoríficos. Sean dos fuentes, una cálida a temperatura  $T_1$  y otra fría a temperatura  $T_2$ , siendo  $T_1 > T_2$ .

Clausius se planteó la siguiente pregunta: ¿Es posible el paso espontáneo de calor de una fuente a otra y viceversa?. La experiencia diaria nos dice que es posible el paso espontáneo de calor desde la fuente cálida a la fría pero no a la inversa. El enunciado de Clausius trata de esta cuestión. Se suele expresar así:

*No es posible la operación de un proceso que, funcionando cíclicamente, no haga otra cosa que tomar calor de una fuente fría y transferirlo íntegramente a una fuente caliente.*

Esquemáticamente, lo que el enunciado de Clausius prohíbe es lo siguiente:



Por supuesto, puede existir algún proceso no cíclico que produzca como resultado la transferencia total de una cantidad de energía desde una fuente fría hacia una fuente caliente. Esto no contradice el enunciado de Clausius. Por otra parte, una máquina que viola el enunciado de Clausius funciona gratis, ya que maneja energía que entrega tal como la recibe, sin consumir nada ni recibir otra energía. Tanto esta máquina hipotética que funcionaría en violación del enunciado de Clausius como una que funcionara en violación del enunciado de Planck-Kelvin operarían gratis, es decir sin consumir energía. Por lo tanto serían máquinas de movimiento perpetuo. Es sabido que el movimiento perpetuo es imposible. Las máquinas de movimiento perpetuo se dividen en dos clases. Las MMP de primera especie violan las leyes de la Mecánica, y las de segunda especie violan las leyes de la Termodinámica. Por eso el Segundo Principio a veces se enuncia así: "La operación de una máquina de movimiento perpetuo de segunda especie es imposible".

Conclusiones. El enunciado de Clausius nos permite establecer qué requisitos debe cumplir una máquina frigorífica viable. Sólo puede operar en ciclos si lo hace tomando calor de la fuente fría, recibiendo trabajo de un agente externo, y entregando la suma de ambas energías a la fuente caliente.

### 5.3.3 Enunciado de Carnot del Segundo Principio

El enunciado de Carnot aparece al neófito como más específico, menos vago que los otros. Sin embargo, mas adelante veremos que es equivalente a los otros. El enunciado de Carnot se puede expresar de la siguiente manera.

*El rendimiento de una máquina de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo, depende sólo de las temperaturas extremas  $T_1$  y  $T_2$  de las fuentes entre las cuales opera y no puede ser superado por el de otras máquinas que funcionen según ciclos diferentes entre las mismas temperaturas.*

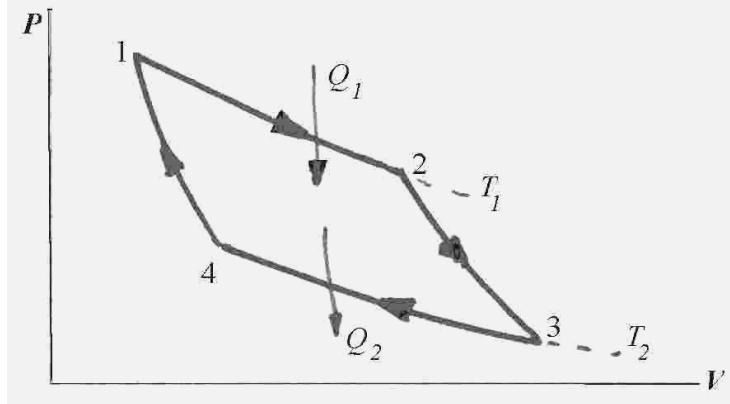
El enunciado de Carnot tiene la función de fijar un término de comparación para las máquinas térmicas, tanto aquellas que funcionan como motor como las que funcionan como ciclo frigorífico. Por ser un ciclo ideal e irreversible en la práctica, toda comparación de otra máquina térmica con el ciclo de Carnot se debe hacer necesariamente comparando sus rendimientos.

Como en virtud del enunciado de Carnot sabemos que el ciclo de Carnot tiene el rendimiento máximo de todos aquellos ciclos que operan entre las mismas temperaturas extremas, permite fijar un límite superior a las expectativas de eficiencia obtenibles en las máquinas térmicas reales.

Por diversos motivos de índole práctica, tales como disipación de energía, evoluciones no ideales, etc. se puede asegurar que un ciclo real tendrá un rendimiento mucho menor que el de Carnot.

## 5.4 Demostración del enunciado de Carnot del Segundo Principio

Veamos qué podemos hacer para mostrar que el enunciado es correcto. El enunciado se compone de dos partes. En la primera se afirma que el rendimiento de una máquina de Carnot sólo depende de las temperaturas extremas.



Sabemos que el calor intercambiado en una evolución isotérmica es:

$$Q_1 = nR'T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = nR'T \ln \frac{V_3}{V_4}$$

El rendimiento de la máquina de Carnot es:

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

De la ecuación de la adiabática aplicada a las evoluciones 2→3 y 4→1:

$$T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_1}{V_4} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{nR'T \ln \frac{V_3}{V_4}}{nR'T \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1}$$

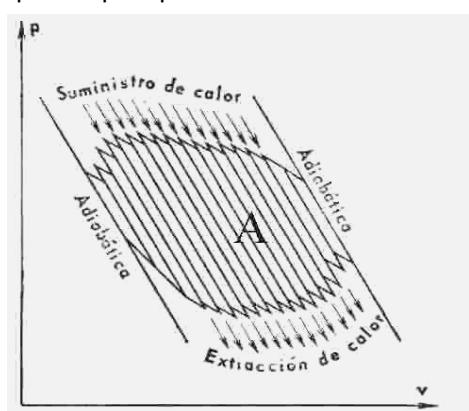
$$\text{En consecuencia: } \eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Por lo tanto:

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5-4)$$

Con esto queda claro que el rendimiento de una máquina de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo y sólo depende de las temperaturas extremas de operación.

Vamos a demostrar ahora que el rendimiento de una máquina de Carnot es mayor que el de todas las máquinas que operan entre las mismas temperaturas extremas  $T_1$  y  $T_2$ . Esta demostración se debe a Clausius.



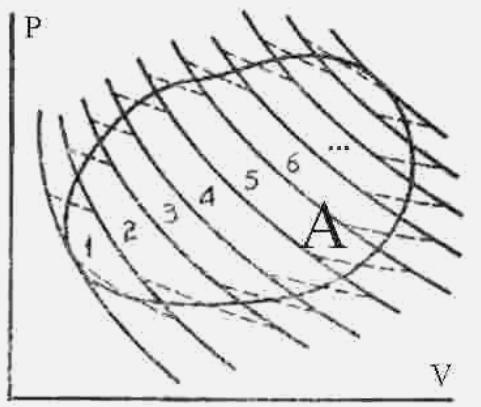
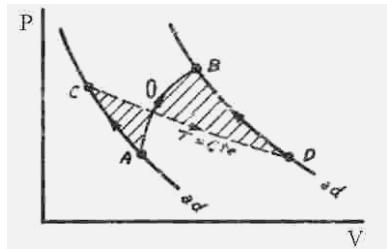
Tomemos un ciclo cualquiera al que vamos a llamar ciclo A.

Vamos a encerrarlo entre dos adiabáticas que pasan por los puntos extremos izquierdo y derecho del ciclo, y trazamos las isotérmicas que pasan por los puntos de máxima y mínima temperatura que alcanza el ciclo.

Tenemos de este modo un ciclo de Carnot que llamamos equivalente, por ser el que opera entre las mismas temperaturas extremas que el ciclo A.

Trazamos una gran cantidad de adiabáticas entre las extremas, y luego trazamos entre cada par de ellas dos isotermas cuidando que lo que sobre por encima equivalga en superficie a lo que falta por abajo.

En el croquis se reemplaza el arco de curva AB por la isoterma CD, de tal modo que la superficie CAO sea igual a la superficie OBD.



De esta manera el ciclo **A** queda descompuesto en una gran cantidad de pequeños ciclos de Carnot. La situación es tal como se representa en el croquis de la izquierda.

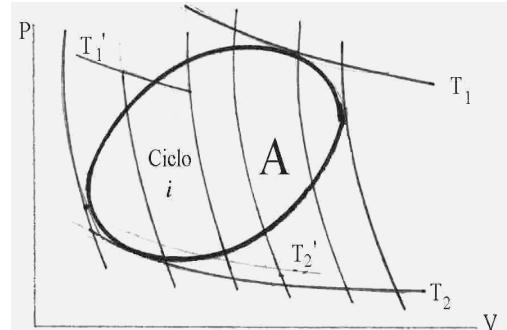
En el límite, cuando la cantidad de pequeños ciclos de Carnot es infinita, por supuesto que su conjunto es equivalente al ciclo **A**. De hecho, son el ciclo **A**.

Tomemos uno cualquiera de ellos, al que vamos a identificar con la letra *i*.

Como es uno cualquiera, elegido al azar y que en nada se distingue de los demás, todo lo que deducimos para el ciclo *i* es igualmente válido para los demás.

El ciclo *i* está comprendido entre las temperaturas  $T_1'$  y  $T_2'$ . Observamos que:

$$\begin{aligned} T_1 > T_1' \quad \text{y} \quad T_2 < T_2' \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} < \frac{T_2'}{T_1'} \Rightarrow -\frac{T_2}{T_1} > -\frac{T_2'}{T_1'} \Rightarrow \\ \Rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{T_2'}{T_1'} \Rightarrow \frac{T_1 - T_2}{T_1} > \frac{T_1' - T_2'}{T_1'} \Rightarrow \\ \eta_{ci} < \eta_c \end{aligned} \tag{5-5}$$



En consecuencia, todos y cada uno de los ciclos que componen al ciclo **A** tienen rendimientos menores que el ciclo de Carnot equivalente. Por otra parte expresando el rendimiento del ciclo **A** en términos del calor absorbido por el ciclo,  $Q_A$  y del trabajo entregado  $W$ .

$$\eta_A = \frac{W}{Q_A}$$

El ciclo **A** está descompuesto en ciclos de tal modo que:  $W = \sum W_j$  y  $Q_A = \sum Q_{Aj}$

Por lo tanto el rendimiento del ciclo **A** puede expresarse:  $\eta_A = \frac{\sum W_j}{\sum Q_{Aj}}$

El rendimiento de un ciclo *i* cualquiera es:  $\eta_{ci} = \frac{W_i}{Q_{Ai}} \Rightarrow W_i = Q_{Ai} \eta_{ci} \Rightarrow \eta_A = \frac{\sum Q_{Aj} \eta_{cj}}{\sum Q_{Aj}}$

Si en esta última expresión reemplazamos  $\eta_{cj}$  por  $\eta_c$ , que es mayor en virtud de la desigualdad (5-5), la última expresión se convierte también en una desigualdad:

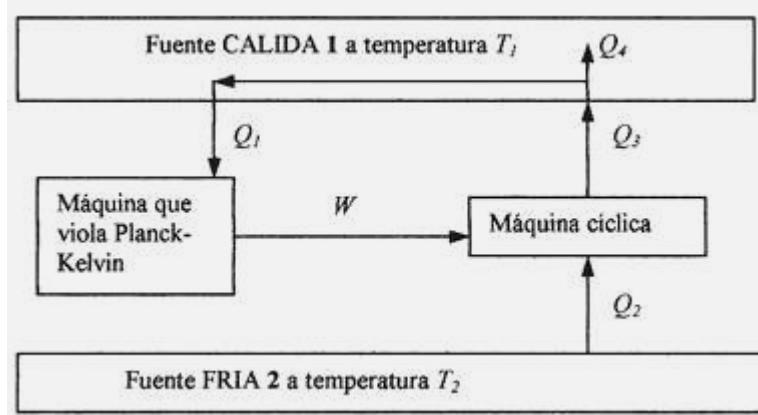
$$\eta_A < \frac{\sum Q_{Aj} \eta_c}{\sum Q_{Aj}} \Rightarrow \eta_A < \eta_c \frac{\sum Q_{Aj}}{\sum Q_{Aj}} \Rightarrow \boxed{\eta_A < \eta_c} \tag{5-6}$$

De este modo queda demostrado en su totalidad el enunciado de Carnot.

## 5.5 Equivalencia de los distintos enunciados del Segundo Principio

En este apartado demostraremos que la violación de una cualquiera de las formas de enunciar el Segundo Principio implica necesariamente la violación de las demás. Primeramente demostraremos que la violación del enunciado de Planck-Kelvin implica violar el enunciado de Clausius. Haremos una demostración por el absurdo.

Supongamos tener un proceso como el que vemos en el croquis de la página siguiente, que funciona violando el enunciado de Planck-Kelvin tomando calor  $Q_1$  de la fuente cálida 1 y lo convierte totalmente en trabajo  $W$ , operando en ciclos. Este trabajo se usa para hacer funcionar una máquina frigorífica que opera también en ciclos tomando calor  $Q_2$  de la fuente fría 2 y entregando calor  $Q_3$  a la fuente 1. Parte de  $Q_3$  queda en la fuente cálida; llamamos  $Q_4$  a esta cantidad. Otra parte, igual a  $Q_1$ , se traslada por la fuente que actúa como conductor y alimenta al ciclo que viola P-K.



Podemos plantear los siguientes balances de energía.

En la máquina frigorífica ingresa trabajo  $W$  y calor  $Q_2$ , y sale calor  $Q_3$ . Por lo tanto:

$$Q_2 + W = Q_3$$

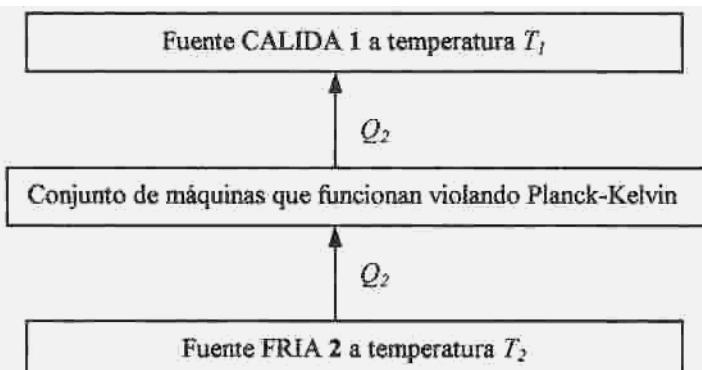
Pero la corriente  $Q_3$  se divide en dos:  $Q_1$  y  $Q_4$ , por lo tanto:

$$Q_3 = Q_4 + Q_1$$

Además:  $Q_1 = W$

Entonces:

$$Q_2 + W = Q_2 + Q_1 = Q_4 + Q_1 \Rightarrow Q_2 = Q_4$$



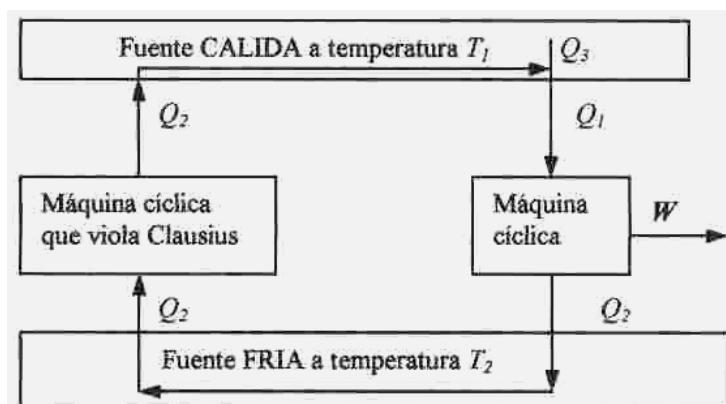
Desde el punto de vista de la transferencia de energía podemos considerar a las dos máquinas como una sola ya que están acopladas, porque toda la energía que entrega como trabajo una de ellas la absorbe la otra. Dado que la fuente cálida recibe calor  $Q_2 + Q_1$  y entrega calor  $Q_1$ , el calor neto recibido es  $Q_2$ .

El sistema equivalente que representamos en el esquema solo tiene en cuenta los flujos netos de calor.

Este sistema equivalente toma calor  $Q_2$  de la fuente fría y, funcionando cínicamente, esto constituye una violación del enunciado de Clausius, que proviene de haber supuesto posible la existencia de una máquina que funciona en violación del enunciado de P-K.

no hace otra cosa que transferirlo íntegramente a la fuente cálida, que proviene de haber supuesto posible la existencia de una máquina que funciona en violación del enunciado de P-K.

Demostraremos ahora la inversa de la anterior. Esto es, que una violación del enunciado de Clausius conduce a una violación del enunciado de Planck-Kelvin.



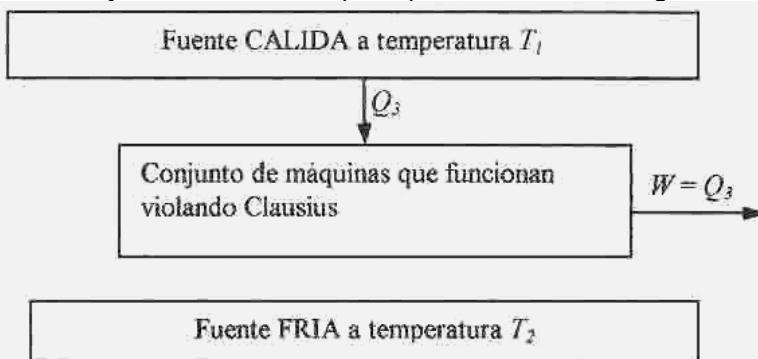
Supongamos para ello tener una máquina que funciona cínicamente en violación del enunciado de Clausius.

La máquina que viola el enunciado de Clausius toma calor de la fuente fría y lo transfiere íntegramente a la fuente cálida funcionando en ciclos. La fuente cálida transporta el calor que recibe y aporta una cantidad extra de calor  $Q_3$  que sumada a  $Q_2$  da  $Q_1$ , la que se emplea en alimentar una máquina cíclica que produce trabajo  $W$  y libera calor  $Q_2$  a la fuente fría, que solamente lo transporta sin modificaciones hasta la máquina que viola el enunciado de Clausius.

Podemos plantear un balance de energía sobre el sistema. Considerando la máquina que produce trabajo  $W$ :

$$Q_1 = W + Q_2 = Q_2 + Q_3 \Rightarrow Q_3 = W$$

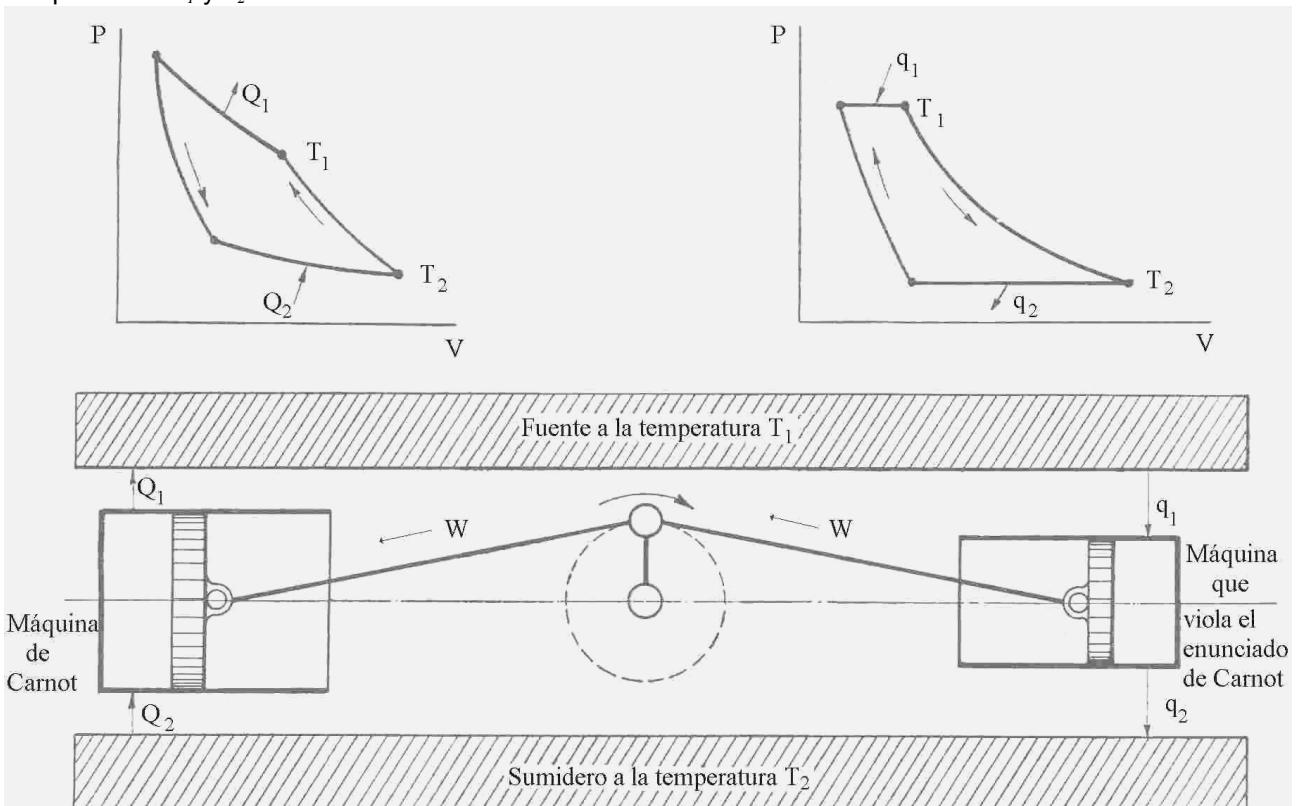
Desde el punto de vista del flujo neto de energía la fuente fría no intercambia calor. La fuente cálida recibe calor  $Q_2$  y entrega  $Q_3$ , de modo que en realidad sólo entrega la fracción  $Q_3$ . Podemos plantear un sistema equivalente que intercambia flujos netos de calor, que representamos en el siguiente esquema.



El sistema equivalente recibe calor  $Q_3$  de una sola fuente y lo convierte totalmente en trabajo mecánico. Esto viola el enunciado de Planck-Kelvin. Esta violación proviene de haber supuesto posible la existencia de una máquina que pudiese funcionar violando el enunciado de Clausius.

Vamos a demostrar ahora que la violación del enunciado de Carnot implica la violación del enunciado de Clausius y por lo tanto también del enunciado de Planck-Kelvin. Lo haremos por el absurdo, como en los casos anteriores. Supongamos que existe una máquina que funciona en violación del enunciado de Carnot, es decir, que funciona en ciclos con un rendimiento superior al de la máquina de Carnot equivalente.

Aplicaremos esta máquina, funcionando como motor, de modo que todo el trabajo que produce se emplea en hacer funcionar una máquina de Carnot que opera como máquina frigorífica entre las mismas fuentes a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .



Todo el trabajo que recibe la máquina de Carnot lo entrega la máquina que viola el enunciado de Carnot; por lo tanto, por el Primer Principio:

$$W = Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2$$

Por tener la máquina que viola el enunciado de Carnot un rendimiento mayor al de la máquina de Carnot:

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1 - Q_2}{q_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{1}{q_1} > \frac{1}{Q_1} \Rightarrow q_1 < Q_1$$

Por otra parte:

$$Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2 \Rightarrow q_1 - Q_2 < q_1 - q_2 \Rightarrow -Q_2 < -q_2 \Rightarrow Q_2 > q_2$$

Además:

$$Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2 \Rightarrow Q_1 - q_1 = Q_2 - q_2 = Q \text{ (calor neto intercambiado).}$$

Analicemos el intercambio de energía entre el conjunto de ambas máquinas y las fuentes.

El calor  $Q$  de la última igualdad es el flujo neto de calor entre las dos máquinas y la fuente cálida.

Como  $Q_1 > q_1$  el flujo neto es positivo, es decir que entra calor a la fuente cálida desde el conjunto de ambas máquinas.

El flujo neto de calor entre las dos máquinas y la fuente fría es  $Q_2 - q_2$  pero como  $Q_2 > q_2$  el flujo es positivo en el sentido de  $Q_2$  es decir desde la fuente fría hacia ambas máquinas. El calor neto intercambiado  $Q$  entre las dos máquinas y la fuente cálida es el mismo que el intercambiado con la fuente fría.

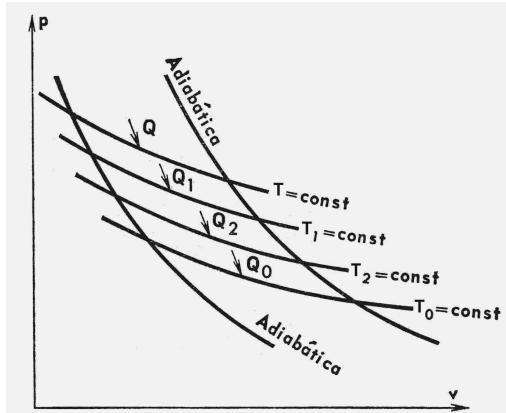
Podemos pensar en un sistema equivalente donde el conjunto de ambas máquinas se considera como una unidad, ya que sólo intercambia energía con ambas fuentes, puesto que el trabajo producido por una máquina es absorbido por la otra.

Es evidente que el sistema equivalente funciona en violación del enunciado de Clausius. Esta violación proviene de haber supuesto en principio que existe una máquina que funciona en violación del enunciado de Carnot.

Hemos demostrado que los enunciados de Carnot y Clausius son equivalentes, y como ya demostramos que los enunciados de Clausius y de Planck-Kelvin son equivalentes, se deduce que los enunciados de Carnot y Planck-Kelvin también lo son.

## 5.6 Escala termodinámica de temperaturas absolutas

Justificaremos el uso de una escala termodinámica de temperaturas (es decir, basada exclusivamente en flujos de energía en forma de calor) e independiente del gas usado.



Sea un ciclo de Carnot que toma calor  $Q$  a la temperatura  $T$  y entrega calor  $Q_0$  a la temperatura  $T_0$ , asumiendo que  $T_0$  es la temperatura más baja que se puede alcanzar.

Lo dividimos en tres de modo que quedan formados cuatro ciclos: uno grande dividido en tres más pequeños. El primer ciclo pequeño toma calor  $Q$  y entrega calor  $Q_1$ , el segundo pequeño toma calor  $Q_1$  y entrega calor  $Q_2$ , el tercero pequeño toma calor  $Q_2$  y entrega calor  $Q_0$ , todos operando como motores, es decir que se recorren en el sentido horario.

En cuanto al ciclo grande, toma calor  $Q$  y entrega calor  $Q_0$ , también operando como motor.

Tomemos los dos ciclos pequeños de abajo. Para el primer ciclo pequeño tenemos:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (a)$$

Para el segundo ciclo pequeño:

$$\frac{Q_2 - Q_0}{Q_2} = \frac{T_2 - T_0}{T_2} \Rightarrow 1 - \frac{Q_0}{Q_2} = 1 - \frac{T_0}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_0}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (b)$$

De (a) y (b) tenemos:  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_0}{T_0} = \text{constante}$  (5-7)

De esta última tenemos, reordenando:

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{Q_1}{Q_0} \Rightarrow \frac{T_1}{T_0} - 1 = \frac{Q_1}{Q_0} - 1 \Rightarrow \frac{T_1 - T_0}{T_0} = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_0} \quad (c)$$

y también:

$$\frac{T_2}{T_0} = \frac{Q_2}{Q_0} \Rightarrow \frac{T_2}{T_0} - 1 = \frac{Q_2}{Q_0} - 1 \Rightarrow \frac{T_2 - T_0}{T_0} = \frac{Q_2 - Q_0}{Q_0} \quad (d)$$

Dividiendo (d) por (c):

$$\frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{Q_2 - Q_0}{Q_1 - Q_0} \Rightarrow T_2 = T_0 + \frac{T_1 - T_0}{Q_1 - Q_0} \times (Q_2 - Q_0)$$

Esta última es la ecuación de una recta en el plano ( $T, Q$ ) que pasa por dos puntos de referencia identificados como 1 y 0, de modo que cualquier otro punto identificado como 2 que pertenece a la recta cumple esa ecuación. Es decir, dados dos puntos de referencia cualesquiera es posible construir una escala de temperaturas. Como en la ecuación de la recta sólo intervienen la temperatura y la cantidad de calor, se dice que es una escala termodinámica ya que no depende de una sustancia en particular.

Veamos ahora porqué decimos que es absoluta. En el ciclo grande comprendido entre las temperaturas de referencia  $T_1$  y  $T_0$  tenemos su rendimiento:

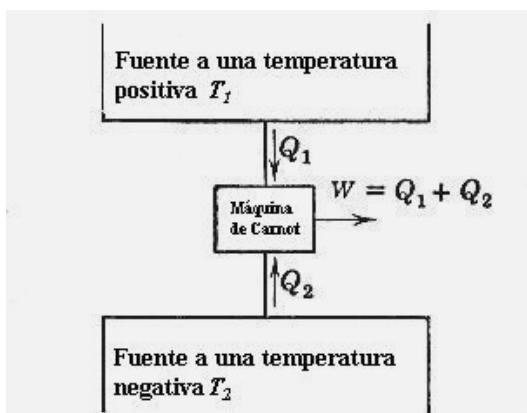
$$\frac{T_1 - T_0}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} \Rightarrow 1 - \frac{T_0}{T_1} = 1 - \frac{Q_0}{Q_1}$$

Si la temperatura mas baja  $T_0$  es cero entonces el rendimiento vale 1, cosa que sólo puede suceder si  $Q_0$  es nulo, pero entonces el ciclo intercambia calor con una sola fuente y lo convierte totalmente en trabajo, violando el enunciado de P-K. En consecuencia  $T_0$  no puede ser cero, y por lo tanto es positiva. Como es la menor, todas las demás también son positivas. La escala es a términos positivos, o sea absoluta.

En el razonamiento anterior hemos demostrado que la temperatura mas baja  $T_0$  no puede ser cero. Nos preguntamos: ¿puede cualquier temperatura ser negativa?. Demostraremos que ninguna temperatura puede ser negativa, porque ello significaría una violación del Segundo Principio.

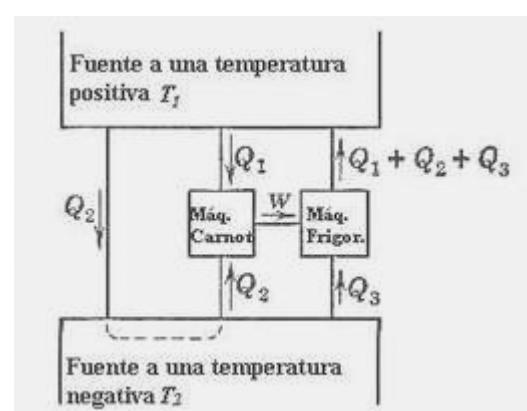
Supongamos que una máquina de Carnot opera tomando calor  $Q_1$  de una fuente a una temperatura positiva  $T_1$ , liberando calor  $Q_2$  a una fuente que está a una temperatura negativa  $T_2$  y convirtiendo en trabajo mecánico  $W$  la diferencia. Puesto que se trata de una máquina de Carnot, es válida la ecuación (5-7) de modo que podemos plantear:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \text{constante}$$



Pero dado que  $T_2$  es una temperatura negativa y tanto  $Q_1$  como  $T_1$  son positivos, para que se cumpla la relación anterior deberá también ser  $Q_2$  negativa. Por lo tanto, dado que una inversión del signo de  $Q_2$  significa que se invierte el sentido de la corriente, cabe deducir que  $Q_2$  se dirige desde la fuente que está a temperatura  $T_2$  hacia la máquina de Carnot, que en consecuencia recibe calor de ambas fuentes. Esta situación se representa en el croquis de la izquierda. El trabajo  $W$  producido por la máquina de Carnot equivale a la suma de las dos cantidades de calor, de lo contrario se violaría el Primer Principio de la Termodinámica. Puesto que la fuente de baja temperatura  $T_2$  puede recibir calor de la fuente cálida a temperatura  $T_1$  podemos imaginar que la corriente de energía  $Q_2$  que se entrega a la máquina de Carnot proviene del pasaje espontáneo de calor desde la fuente a mayor temperatura.

Ahora imaginemos que el trabajo producido por la máquina de Carnot se usa para impulsar una máquina frigorífica, como vemos en el croquis de la derecha. Esta máquina recibe calor  $Q_3$  de la fuente fría que está a temperatura  $T_2$  y trabajo  $W$  por parte de la máquina de Carnot. En consecuencia entrega a la fuente cálida una cantidad de calor equivalente a la suma:  $Q_1 + Q_2 + Q_3$ . Pero entonces el resultado neto de la acción combinada de ambas máquinas sería que absorben calor  $Q_3$  de la fuente fría y entregan  $Q_3$  a la fuente cálida funcionando en ciclos. Esto contradice el enunciado de Clausius. Esta contradicción del Segundo Principio proviene de haber supuesto que pueda existir una temperatura negativa. En conclusión, es una imposibilidad física que una fuente tenga temperaturas negativas.



## 5.7 Conclusiones de los distintos enunciados del Segundo Principio

En definitiva, tenemos distintos enunciados que podemos visualizar como distintos enfoques del mismo principio. El de Planck-Kelvin se ocupa de los motores y nos muestra que para que una máquina opere en ciclos como motor se necesitan dos fuentes a distinta temperatura. El de Clausius se ocupa de los ciclos frigoríficos y nos enseña que no podemos hacer circular calor desde una fuente fría a una fuente cálida operando en ciclos sin consumo de energía. Por último el de Carnot nos permite comparar eficiencias con la de un ciclo ideal, cuyo rendimiento es máximo. Todos ellos apuntan a un concepto común que podemos expresar así. No es posible aprovechar en su totalidad la energía disponible.

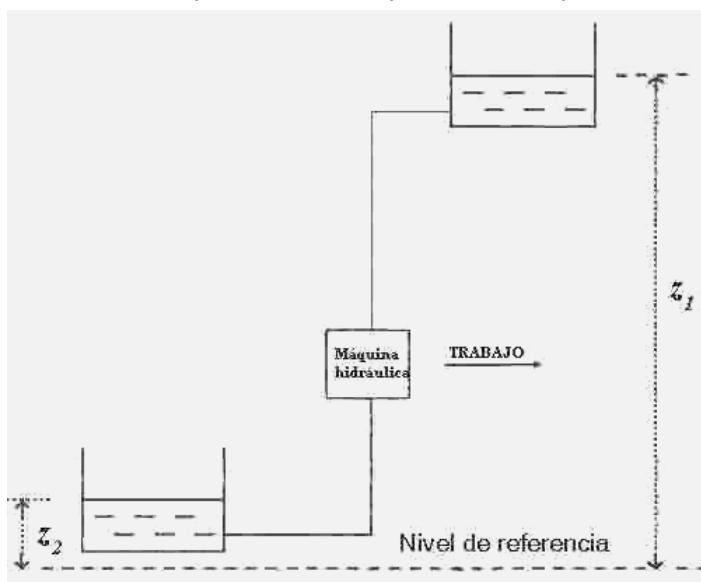
En efecto, Planck-Kelvin nos demuestra que la eficiencia de un ciclo que funciona como motor es siempre menor que 1, es decir que nunca podemos aprovechar el 100% de la energía disponible. Veamos porqué. Si expresamos el rendimiento de un ciclo en función de los calores intercambiados tenemos:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Para que el ciclo tenga un rendimiento unitario sería preciso que ocurra una de dos posibilidades alternativas: o bien  $Q_1$  es infinito (lo que es absurdo) o bien  $Q_2$  es cero. Pero si  $Q_2$  es cero el ciclo convierte totalmente en trabajo el calor que recibe de una sola fuente, en violación del enunciado de Planck-Kelvin. Por lo tanto el rendimiento de un motor térmico nunca puede ser del 100%.

Dicho en otros términos: una máquina térmica que funciona como motor siempre debe aprovechar el *flujo* de energía en forma de calor entre dos fuentes a distintas temperaturas. Una de esas fuentes es la atmósfera, y como siempre es más fácil y económico obtener temperaturas mayores, la otra fuente (fuente cálida) deberá tener una temperatura mayor para que el flujo de calor pueda tener lugar. Puesto que según la expresión del rendimiento este será tanto mayor cuanto más pequeña sea la relación  $Q_2/Q_1$  se deduce que un motor será más eficiente cuando deseche muy poco calor al ambiente, para una magnitud determinada del calor que toma de la fuente fría. Esto sin embargo no siempre es posible en la práctica, debido a los límites impuestos al calentamiento por los materiales que constituyen los motores. En consecuencia, es inevitable el desperdicio de una cierta cantidad de energía dada por  $Q_2$ .

A veces se usan analogías hidráulicas para ilustrar el Segundo Principio. Ya que está en la base de todas las leyes de la naturaleza, el Segundo Principio se puede usar para cualquier proceso en el que se convierte energía de una forma en otra, independientemente de que sea térmica, potencial, o de cualquier otra clase, de manera que también se aplica a las máquinas hidráulicas.



Analicemos primero una máquina hidráulica operando como motor. Sea una máquina hidráulica que funciona impulsada por una masa de agua  $\mathbf{m}$ , que circula entre dos depósitos a distintas alturas  $z_1$  y  $z_2$  medidas con respecto a un nivel de referencia arbitrario. Para que la máquina funcione hay que elevar la masa  $\mathbf{m}$  hasta la altura  $z_1$  adquiriendo una energía potencial  $EP_1$ . Para ello se consume una energía:

$$EP_1 = \mathbf{m} g z_1$$

Donde:  $\mathbf{m} \times g$  = peso de la masa  $\mathbf{m}$ .

La energía potencial del depósito inferior con respecto al nivel de referencia es:

$$EP_2 = \mathbf{m} g z_2$$

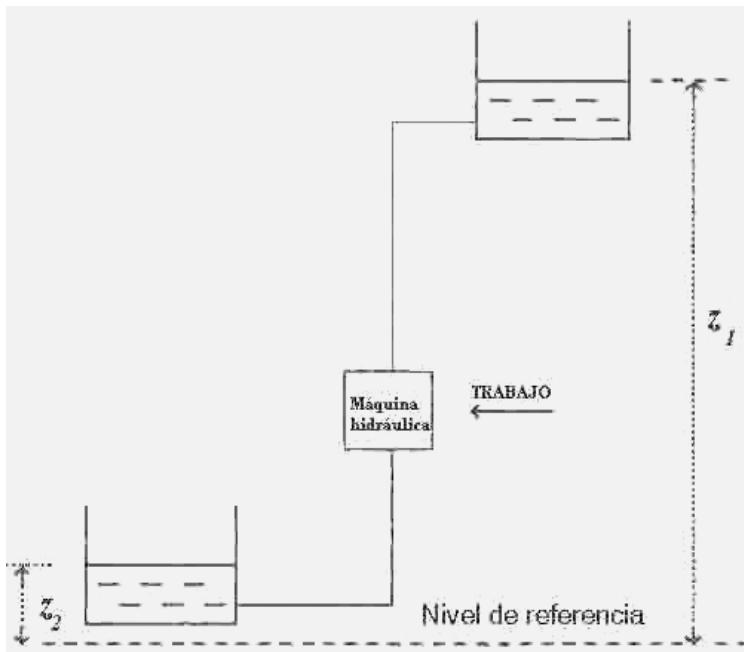
Por lo tanto el trabajo *neto* producido por el sistema es la diferencia de las dos energías potenciales:

$$W = EP_1 - EP_2 = \mathbf{m} g(z_1 - z_2)$$

El rendimiento es el cociente del trabajo producido sobre la energía consumida, de modo que:

$$\eta = \frac{W}{EP_1} = \frac{\mathbf{m} g(z_1 - z_2)}{\mathbf{m} g z_1} = \frac{z_1 - z_2}{z_1} = 1 - \frac{z_2}{z_1}$$

La altura representa el potencial de transferir energía, que en este caso se usa para producir trabajo. En la expresión del rendimiento de Carnot este potencial es la temperatura, que mide la capacidad de transferir energía térmica.



eleva, con lo que adquiere una energía potencial:

$$EP_1 = \mathbf{m} g z_1$$

El rendimiento de la bomba (expresado en términos de energía) es el cociente de lo obtenido sobre lo gastado, es decir:

$$\eta = \frac{EP_1}{W} = \frac{\mathbf{m} g z_1}{\mathbf{m} g(z_1 - z_2)} = \frac{z_1}{z_1 - z_2} = \frac{1}{1 - \frac{z_2}{z_1}}$$

Comparando esta última expresión con la que proporciona el coeficiente de efecto frigorífico para el ciclo de Carnot encontramos una nueva analogía, donde la altura representa la magnitud que mide la capacidad de *consumir* trabajo y producir elevación.

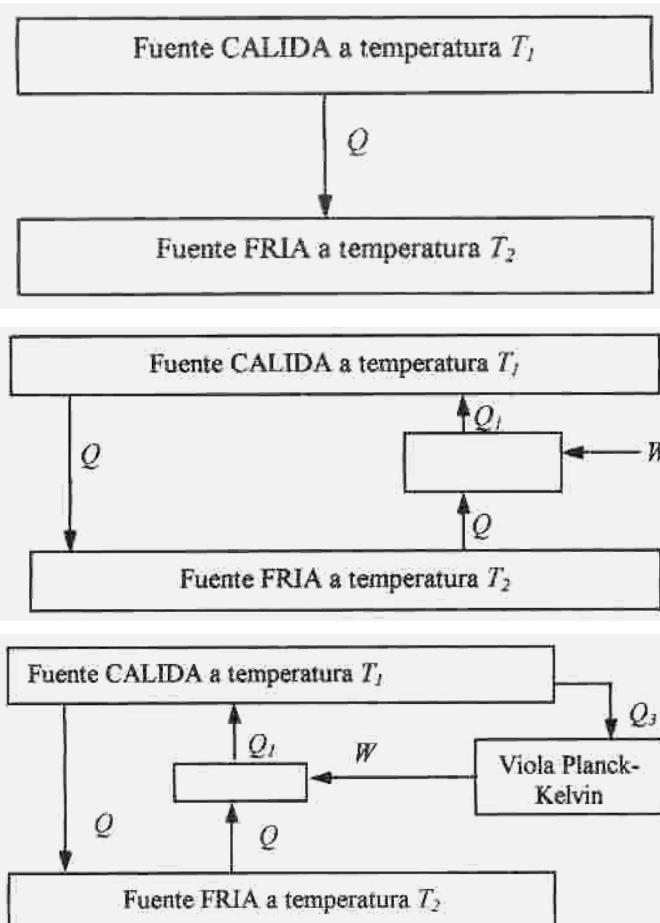
Resumiendo lo expuesto, una máquina hidráulica resulta una buena analogía con una máquina térmica. En el caso de la máquina hidráulica que funciona como motor su equivalente térmico es el motor térmico, y en la que funciona como bomba, su equivalente térmico es el ciclo frigorífico.

La temperatura equivale a la altura de elevación, ya que ambas miden el potencial: la temperatura mide el potencial térmico, y la altura el potencial respecto de la atracción gravitatoria terrestre.

## 5.8 Procesos reversibles e irreversibles

Al comenzar este capítulo comentamos brevemente la condición de reversible o irreversible de un sistema mecánico, concluyendo que todos los sistemas mecánicos ideales (es decir aquellos en los que las transformaciones ocurren sin rozamiento ni otros efectos disipativos) son reversibles. Diremos que un proceso es reversible si luego de producido se puede devolver a sus estados originales a todos los sistemas que intervienen en el proceso sin alterar el estado del medio ambiente. Veamos como se aplica esto al caso de un sistema mecánico ideal: tenemos un resorte comprimido en el vacío sin rozamiento, y suponemos que se cumple idealmente la ley de Hooke. Soltando el resorte se inicia una secuencia periódica de movimientos de expansión y compresión. Luego de cada período, su posición es exactamente la misma del comienzo, así como su energía potencial elástica y su energía cinética. Como no ha desarrollado trabajo externo ni ha intercambiado calor, no se han modificado en absoluto los estados de cualquier sistema que pueda estar en contacto con él. Es decir, es un sistema reversible de acuerdo a la definición termodinámica. Para ello en la realidad sería necesario que el proceso se realizase muy lentamente. Si no, hay efectos disipativos y el proceso se hace irreversible. Los procesos que se realizan muy lentamente (casi estáticos) pasan por una serie infinita de estados intermedios de equilibrio. La característica distintiva de los procesos de equilibrio es que la velocidad con que suceden tiende a cero. Esto se consigue haciendo disminuir la diferencia en la variable que impulsa el proceso hasta cero. Por ejemplo, si la variable que produce la evolución del resorte es la fuerza elástica, el proceso se hace reversible cuando esta fuerza es diferencial, tendiendo a cero; entonces los efectos disipativos desaparecen. De esto deducimos que lo que hace irreversible al proceso real es el desequilibrio. Desaparecido el desequilibrio (caracterizado por la existencia de grandes diferencias de la magnitud que produce la evolución) el proceso se vuelve reversible.

Este razonamiento que hemos aplicado al caso de un sistema mecánico es válido para un sistema térmico. Por ejemplo la transmisión de calor es un proceso típicamente irreversible en la realidad. El enunciado de Clausius, tal como lo expresara el propio Clausius en 1850 decía: *el calor no puede pasar por sí mismo de un cuerpo frío a un cuerpo caliente*. En este caso la fuerza que impulsa el proceso es la temperatura. En la realidad no puede haber transmisión de calor sin diferencias de temperatura. Un razonamiento muy simple nos permite demostrar que la transferencia de calor es un proceso irreversible.



Si en una evolución espontánea se transfiere una cantidad  $Q$  de calor desde la fuente cálida a la fría, para que la evolución sea reversible habría que demostrar que se puede devolver al sistema a su condición original sin afectar el estado del medio ambiente.

Para ello hay que extraer calor  $Q$  de la fuente fría y entregarlo de algún modo a la fuente cálida.

Esto se puede lograr por medio de una máquina frigorífica, pero para ello se necesita trabajo externo  $W$  que la haga funcionar, de modo que a la fuente cálida llegará calor  $Q_1 = Q + W$ . Entonces no logramos devolver el sistema a su estado original por dos motivos. En primer lugar, porque devolvemos a la fuente cálida más calor del que había entregado. En segundo término, el medio cambia su estado porque tiene que entregar trabajo  $W$ .

La única salida que nos queda es la siguiente: extraer de la fuente cálida una cantidad de calor  $Q_3$  exactamente igual a la diferencia ( $Q_1 - Q$ ). De este modo no hay cambios en la fuente cálida. Este calor se usa para alimentar un motor que produce trabajo  $W$ ; de este modo no hay que sacar el trabajo del medio para alimentar la máquina frigorífica.

Pero vemos que  $Q_3 = W$  y que el motor opera tomando calor de una sola fuente y convirtiéndolo totalmente en trabajo, es decir que viola el enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio.

En la naturaleza todos los procesos de transferencia de calor son absolutamente irreversibles, como acabamos de demostrar. La irreversibilidad proviene de los gradientes finitos de temperatura necesarios para que haya transferencia de calor. Pero si las temperaturas difieren en una cantidad infinitamente pequeña, el grado de irreversibilidad también es infinitamente pequeño. Es decir, el proceso irreversible de transferencia de calor resulta ser igual al reversible en el límite. Si la diferencia de temperatura tiende a cero el proceso se hace idealmente reversible. Esto es muy difícil de realizar en la práctica, ya que diferencias muy pequeñas de temperatura sólo se pueden lograr mediante enormes superficies de intercambio de calor. Otra forma de obtener un proceso reversible es que la transferencia de calor dure un tiempo enormemente largo, para que el proceso sea casi de equilibrio, o sea casi estático, sin requerir grandes superficies. Ambas soluciones son impracticables en la realidad.

El ciclo de Carnot es un ciclo reversible, y también lo será cualquier otro ciclo si suponemos que la transferencia de calor ocurre con gradientes de temperatura infinitesimales o con lentitud infinita.

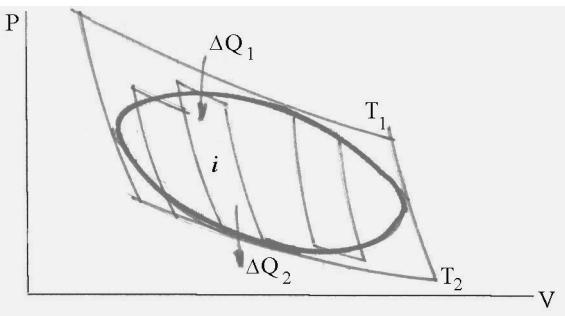
## 5.9 Entropía

La necesidad de contar con una propiedad de estado del sistema que permita medir el grado de irreversibilidad que tiene un proceso y otras características relacionadas con el Segundo Principio de la Termodinámica obligó a definir una serie de funciones diseñadas para tal fin. La primera de ellas fue la entropía.

La importancia de la entropía reside en su propio papel en la descripción de los procesos termodinámicos reales y en el papel que juega formando parte de otras propiedades derivadas de la entropía como la energía libre, que permiten caracterizar a los sistemas reales en forma más completa y descriptiva.

### 5.9.1 Entropía en procesos reversibles

Sea un ciclo reversible cualquiera. Lo podemos imaginar como compuesto de una enorme cantidad de pequeños ciclos de Carnot, construidos de tal forma que la suma de sus áreas iguale al área encerrada por el



ciclo, y la suma de las cantidades de calor intercambiada por cada uno de ellos sea igual al calor intercambiado por el ciclo.

Consideraremos el ciclo  $i$ , uno cualquiera de los que integran el ciclo reversible, comprendido entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . Este absorbe calor  $\Delta Q_1$  y libera calor  $\Delta Q_2$ . Se cumple que:

$$\frac{\Delta Q_2 - \Delta Q_1}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5-8)$$

$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} = 0$$

En esta última igualdad el valor de  $\Delta Q_2$  es negativo, es decir, se toma con su signo ya que  $\Delta Q_2$  abandona el sistema, por lo tanto de acuerdo a la convención de signos adoptada es negativo.

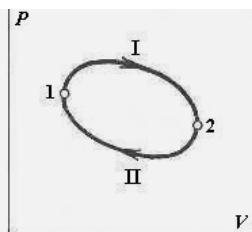
Esto que se ha deducido para el ciclo  $i$ -ésimo es cierto para todos los ciclos de Carnot ya que no hemos impuesto ninguna condición restrictiva para la elección del ciclo  $i$ . Por otra parte, lo que es cierto para un ciclo será también cierto para la suma de todos los ciclos:

$$\left( \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right)_1 + \left( \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right)_2 + \dots + \left( \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right)_n = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right) = 0 \quad (5-9)$$

Tomando límite de esta sumatoria para  $i$  tendiendo a infinito tenemos:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_i = \oint \frac{\Delta Q}{T} = 0 \quad (5-10)$$

Si en el ciclo que hemos estudiado efectuamos una división del mismo en dos trayectorias que denominaremos I y II, entre los puntos extremos 1 y 2, tenemos la situación que se observa en el croquis.



Por una propiedad bien conocida de las integrales la integral de una trayectoria cerrada puede escribirse como la suma de las integrales de las trayectorias parciales

$$\text{que la integran: } \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Como el ciclo es reversible, podemos pensar que al invertir el sentido de la trayectoria II el flujo de calor se invierte, por lo que al cambiar el sentido de  $\delta Q$  también cambia su signo. En consecuencia:

$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = - \int_I \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q}{T} - \int_{II} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \quad (5-11)$$

Las dos expresiones recuadradas nos están diciendo que la función subintegrando es una diferencial total exacta, es decir que su integral es independiente del camino. O también, usando una terminología termodinámica, que la función subintegrando es una propiedad de estado del sistema. Es decir:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (5-12)$$

Denominamos entropía a  $S$ . Por ser una función de estado, y gozar de todas las propiedades de las funciones de estado, podemos afirmar que:

$$\int_I dS = S_2 - S_1 \quad (\text{por ser la integral independiente del camino}).$$

$$\text{Además: } dS = \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{donde } x \text{ e } y \text{ son dos variables de estado})$$

### Medición de la entropía Unidades

La entropía se mide en unidades de energía divididas por unidades de temperatura (por supuesto absoluta)  $S$  [J/K]. A menudo se encuentran tabulados valores expresados en unidades de energía divididas por unidades de masa y divididas por unidades de temperatura, para las sustancias más comunes. Expresada por unidad de masa de sustancia se tiene la *entropía específica s* [J/(Kg °K)] o la *entropía molar s'* [J/(mol °K)].

No existen valores absolutos de entropía, sino que se definen valores arbitrarios de referencia. Definido un estado de referencia arbitrario cualquiera  $x$  (que suele ser el mismo que para  $u$  y  $h$ ), la entropía de cualquier estado  $y$  se determina integrando  $\delta Q/T$  a través de cualquier proceso internamente reversible. En general se suele usar una atmósfera de presión y 25 °C como estado de referencia, pero esto no es siempre. Por ejemplo, para el vapor de agua se usa una atmósfera de presión y 0 °C como estado de referencia, al cual se le asigna arbitrariamente el valor de 0 a la entropía específica. En el siguiente capítulo trataremos el cálculo de la entropía para gases reales.

Para procesos *físicos*, el estado de referencia es irrelevante: al calcular variaciones de entropía, realmente no importa cual sea el estado de referencia porque se anula. Sin embargo, si hay *reacciones químicas* hay que emplear valores absolutos. El *Tercer Principio de la Termodinámica*, que dedujo Nernst en base a la mecánica estadística, postula que la entropía absoluta de todas las sustancias a 0 °K es 0. Si tomamos esa base es posible calcular la entropía absoluta de cualquier sustancia.

### Ejemplo 5.1 Cálculo de la variación de entropía de una máquina reversible.

Una máquina térmica reversible recibe 1000 BTU de energía en forma de calor a la temperatura de la fuente cálida, 500 °F. Produce trabajo y disipa calor a la fuente fría que está a 100 °F. ¿Cuál es el cambio de entropía de la fuente cálida, de la fuente fría y total del proceso?

#### Solución

El trabajo de una máquina de Carnot reversible es:

$$W = Q_1 \times \eta_C = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \\ = 1000 \frac{960 - 560}{960} = 417 \text{ BTU}$$

La variación de entropía de la fuente cálida es:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{-1000}{960} = -1.04 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

Por la ecuación (5-7), al ser un ciclo reversible:  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$  por lo tanto:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_2}{T_2} = -1.04 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}} \Rightarrow Q_2 = -1.04 \times 560 = -583$$

BTU. El signo negativo denota que  $Q_2$  sale del sistema. Sin embargo, desde el punto de vista de la fuente fría  $Q_2$  es positivo puesto que llega a la misma. En otras palabras, es:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{583}{560} = 1.04 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

Se puede obtener el mismo resultado aplicando la ecuación (5-8).

La variación de entropía total del proceso es cero, lo que no ha de sorprender puesto que el proceso se supone reversible.

### Ejemplo 5.2 Cálculo de la variación de entropía de una evolución reversible.

Tenemos 1 Kg de aire en el estado  $i$  a  $P_i = 1$  ata y  $t_i = 0$  °C, ocupando un volumen  $v_i = 0.773 \text{ m}^3/\text{Kg}$ , que pasa al estado  $f$  a  $P_f = 1.34$  ata,  $t_f = 200$  °C y  $v_f = 1 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Evaluar la variación de entropía asumiendo un comportamiento ideal y reversible.

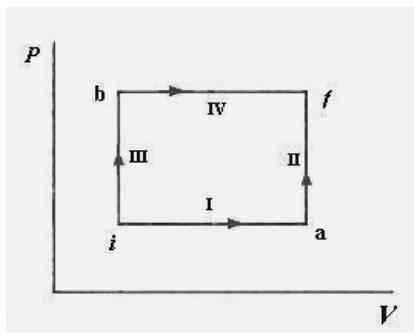
#### Datos

$$C_p = 0.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg °C}}$$

$$C_v = 0.171 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg °C}}$$

Solución

a) Hemos demostrado que para una evolución reversible es:



$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

Esto es independiente del camino. No sabemos ni nos interesa cual es la evolución, ya que lo único que necesitamos conocer son los estados inicial y final. Podemos por lo tanto elegir el camino que mas nos convenga. Nos resulta cómodo elegir el camino **I-II**.

$$S_f - S_i = S_a - S_i + S_f - S_a$$

$$S_a - S_i = m C_p \ln \frac{T_a}{T_i} \quad y \quad S_f - S_a = m C_v \ln \frac{T_f}{T_a} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_f - S_i = m C_p \ln \frac{T_a}{T_i} + m C_v \ln \frac{T_f}{T_a} \quad (*)$$

Por otra parte, de la EGI:

$$P_a v_a = R T_a \Rightarrow T_a = \frac{P_a v_a}{R} \quad y \quad v_a = v_f = \frac{R T_f}{P_f} \Rightarrow T_a = \frac{P_a R T_f}{R P_f} = T_f \frac{P_a}{P_f}$$

$$T_a = T_f \frac{P_a}{P_f} \Rightarrow \frac{T_f}{T_a} = \frac{P_f}{P_a} \quad y \quad \frac{T_a}{T_i} = \frac{T_f}{T_i} \frac{P_a}{P_f}$$

Por ello, reemplazando en (\*):

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= m C_p \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \frac{P_a}{P_f} \right) + m C_v \ln \frac{P_f}{P_a} = 1 \text{Kg} \times 0.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \ln \left( \frac{473}{273} \frac{1}{1.34} \right) + 1 \text{Kg} \times 0.171 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \ln 1.34 = \\ &= 0.24 \times 0.2569 + 0.171 \times 0.2927 = 0.1117 \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

b) Si en vez de hacer el proceso mediante una evolución isobárica seguida de una isócora (camino **I-II**) elegimos seguir una evolución isócora seguida de una isobárica, el resultado no debe variar. Llamemos **III-IV** a este camino. La variación de entropía durante la evolución será igual a la variación de entropía de la evolución isobárica mas la variación de entropía de la evolución isócora:

$$S_f - S_i = \Delta S_{III} + \Delta S_{IV}$$

Llamando **b** al punto final de la evolución isócora tenemos:

$$\Delta S_{III} = m C_v \ln \frac{T_b}{T_i}$$

En cuanto a la evolución isobárica, por la EGI:

$$P = \frac{R T}{v} \Rightarrow \delta Q = m \frac{R T}{v} dv \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{m R T}{T} \frac{dv}{v} = m R \frac{dv}{v}$$

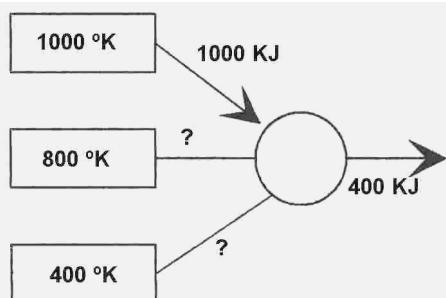
Por ello, la variación de entropía de la evolución isobárica es:

$$\Delta S_{IV} = m R \int_b^f \frac{dv}{v} = m R \ln \frac{v_f}{v_b}$$

Al ser la **III** una evolución a volumen constante,  $v_b = v_i$ .

Entonces:

$$S_f - S_i = m C_v \ln \frac{T_b}{T_i} + m R \ln \frac{v_f}{v_b} = 1 \text{Kg} \times 0.171 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \ln \frac{473}{273} + 1 \text{Kg} \times \frac{1.987}{29 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}} \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{C}} \ln \frac{1}{0.773} = 0.1116 \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{C}}$$

**Ejemplo 5.3 Cálculo de las condiciones operativas de una máquina reversible.**

Una máquina térmica reversible opera cíclicamente tomando 1000 KJ de una fuente a 1000 °K, y realizando un trabajo de 400 KJ. También está en contacto con otras dos fuentes, cuyas temperaturas se conocen pero no la cantidad de calor intercambiado ni el sentido del flujo de calor, según se describe en el croquis.

Determinar:

- magnitud y sentido de las interacciones con las otras dos fuentes.
- variaciones de entropía originadas.

**Solución**

- a) Considerando como sistema la máquina, por el Primer Principio se sabe que  $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 400$ , es decir,  $Q = W$  (pues se trata de una máquina cíclica). Como  $Q_1 = 1000$  KJ tenemos:

$$1000 \text{ KJ} + Q_2 + Q_3 = 400 \text{ KJ} \quad (1)$$

La máquina es reversible, luego por la ecuación (5-7) tenemos:

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{1000}{1000} + \frac{Q_2}{800} + \frac{Q_3}{400} = 0 \quad (2)$$

De las ecuaciones (1) y (2) tenemos, resolviendo el sistema:  $Q_2 = -400$  KJ y  $Q_3 = -200$  KJ. El signo negativo nos indica que el sentido de flujo es hacia las fuentes, es decir, el calor sale del sistema.

- b) Puesto que la máquina térmica funciona cíclicamente y en forma reversible, no genera entropía. Todo el aumento de entropía se debe al intercambio de calor. La variación de entropía del sistema debido a las fuentes será:

$$\Delta S_j = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_j$$

Para la primera fuente:

$$\Delta S_1 = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_1 = -\frac{1000}{1000} = -1 \frac{\text{KJ}}{\text{°K}}$$

Para la segunda fuente:

$$\Delta S_2 = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_2 = \frac{400}{800} = 0.5 \frac{\text{KJ}}{\text{°K}}$$

Por último para la tercera fuente:

$$\Delta S_3 = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_3 = \frac{200}{400} = 0.5 \frac{\text{KJ}}{\text{°K}}$$

Para la totalidad del sistema, la variación de entropía es la suma de las variaciones de entropía de cada componente, de modo que:  $\Delta S_s = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1 + 0.5 + 0.5 = 0$

Este resultado no nos debe extrañar, puesto que se trata de una máquina cíclica reversible.

**5.9.2 Entropía en procesos irreversibles**

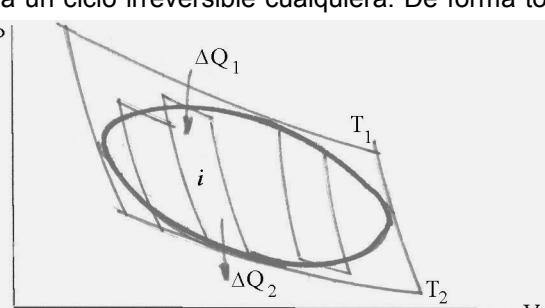
Sea un ciclo irreversible cualquiera. De forma totalmente análoga al caso de ciclos reversibles, lo descomponemos en una enorme cantidad de pequeños ciclos de Carnot, construidos con las mismas características que antes.

Considerando un ciclo  $i$  cualquiera, tenemos que, por ser un ciclo irreversible en el que existe transmisión de calor que se realiza irreversiblemente, su rendimiento será menor que el rendimiento del ciclo de Carnot reversible. Identificando con el subíndice "C" al ciclo de Carnot y con el subíndice "CI" al ciclo irreversible, tenemos:

$$\eta_C > \eta_{CI}$$

$$\eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{y} \quad \eta_{CI} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} \Rightarrow \frac{T_1 - T_2}{T_1} > \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

$$\text{Operando: } 1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \Rightarrow -\frac{T_2}{T_1} > -\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} < \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} \Delta Q_1 < \Delta Q_2 \Rightarrow$$



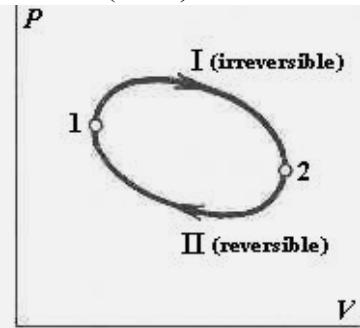
$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_1} < \frac{\Delta Q_2}{T_2} \Rightarrow \left[ \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} < 0 \right] \quad (5-13)$$

(Aquí debemos hacer nuevamente la observación de que  $\Delta Q_2$  es negativo e integra la suma con su signo propio). Extendiendo esto a la suma para todos los ciclos que integran el ciclo irreversible obtenemos:

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_i < 0$$

Tomando límite de esta sumatoria para  $i$  tendiendo a infinito tenemos:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_i = \oint \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (5-14)$$



Si en el ciclo anterior efectuamos una división del mismo en dos trayectorias que denominaremos **I** y **II**, entre los puntos extremos **1** y **2**, siendo la **I** irreversible y la **II** reversible, según el croquis, tenemos:

Por la ecuación anterior:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \int_2^I \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_H < 0$$

Como el camino **II** es reversible, por las razones ya explicadas anteriormente es:  $\int_2^I \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_H = S_2 - S_I \Rightarrow \int_I^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_I + S_I - S_2 < 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \left[ \frac{\delta Q}{T} < dS \right] \text{ (para una evolución reversible)} \quad (5-15)$$

En forma totalmente general plantearemos la siguiente relación:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5-16)$$

Donde rige el signo igual si la transformación es reversible, y el signo mayor si no lo es. Esta relación se conoce tradicionalmente como la *desigualdad de Clausius*. En particular para sistemas adiabáticamente aislados, por ser  $\delta Q = 0$  la relación anterior se escribe:

$$dS \geq 0 \quad (5-17)$$

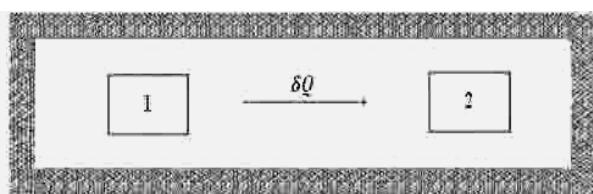
### 5.9.3 Entropía e irreversibilidad. Entropía de sistemas aislados

Veamos la relación que existe entre la entropía y el grado de irreversibilidad del sistema. Para ello resulta más sencillo estudiar sistemas aislados. Como ya hemos afirmado anteriormente, la condición necesaria y suficiente para que un sistema experimente una evolución espontánea es que se encuentre en desequilibrio. Un sistema en equilibrio jamás evoluciona espontáneamente en ningún sentido. El grado de irreversibilidad que tenga la evolución depende de la magnitud del desequilibrio, es decir, de que la diferencia en la magnitud de la variable que impulsa la evolución sea mayor o menor. Si esta diferencia se hace tender a cero el grado de irreversibilidad tiende también a cero. En otras palabras, cuando la diferencia en la magnitud de la variable que impulsa la evolución es cero, el proceso es reversible. Veamos algunos ejemplos.

#### a) Transferencia de calor

Analicemos primero el proceso como flujo de calor espontáneo e irreversible. Sea una envoltura adiabática que encierra a dos cuerpos en el vacío a dos temperaturas distintas  $T_1$  y  $T_2$ , siendo  $T_1 > T_2$ .

Existe en un instante un flujo de calor  $\delta Q$  desde el cuerpo 1 hacia el cuerpo 2.



La variación de entropía del cuerpo 1 es:

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$$

La variación de entropía del cuerpo 2 es:  $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$

La variación de entropía del sistema es la suma de las variaciones de entropía de cada uno de los cuerpos, puesto que el sistema sólo contiene a ambos cuerpos, es decir:

$$dS_{sist} = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \delta Q \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$dS_{sist} > 0$  porque  $T_1 > T_2$  y  $\delta Q > 0$

Además por ser las temperaturas absolutas son ambas positivas.

Ahora analicemos lo que sucede cuando el proceso se hace reversible. Para ello es necesario que el intercambio de calor sea impulsado por un gradiente infinitesimal de temperatura. Por lo tanto, obtendremos la variación de entropía calculando la misma expresión anterior cuando ambas temperaturas difieren en una cantidad diferencial. Es decir, si:

$$T_1 - T_2 = dT \Rightarrow T_2 = T_1 - dT$$

La variación de entropía del cuerpo 1 es:  $dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}$

La variación de entropía del cuerpo 2 es:  $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_1 - dT}$

Por lo tanto:  $dS_{sist} = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left( \frac{1}{T_1 - dT} - \frac{1}{T_1} \right) = \delta Q \left( \frac{T_1 - T_1 + dT}{T_1(T_1 - dT)} \right) = \delta Q \left( \frac{dT}{T_1^2 - T_1 dT} \right)$

En consecuencia la variación de entropía del proceso reversible será:

$$dS_{sist} = \lim_{dT \rightarrow 0} \delta Q \left( \frac{dT}{T_1^2 - T_1 dT} \right) = 0$$

Esto es muy importante. Nos enseña que la variación de entropía se puede usar para medir el grado de irreversibilidad, ya que cuanto mayor sea este mayor será el aumento de entropía que tiene el proceso.

### b) Mezcla de gases

Supongamos tener un recipiente dividido por un tabique en dos recintos. El recipiente está aislado, y en una de las dos divisiones tengo nitrógeno a una cierta presión y temperatura, mientras la otra contiene oxígeno en las mismas condiciones. En un momento se elimina la separación y las moléculas de nitrógeno y oxígeno empiezan a mezclarse por difusión. Es un proceso espontáneo inducido por el movimiento browniano (esto es, al azar) de las moléculas, y por lo tanto irreversible. Por lo tanto es  $dS_{sist} > 0$ .

¿Es remotamente concebible que las moléculas se reagrupen en forma espontánea en dos clases, es decir, inviertan su tendencia a mezclarse?. Si, es imaginable que en un momento dado coincidan todas las moléculas de oxígeno en dirigirse hacia la izquierda y todas las de nitrógeno tomen en ese mismo instante hacia la derecha. La probabilidad de que esto ocurra es, no obstante, no nula pero muy pequeña. Para dar una idea de magnitud, si tenemos un mol de gas, la probabilidad de que en un instante todas las moléculas se agrupen espontáneamente en la mitad derecha del recinto es:

$$P = \frac{1}{2^N} \quad (N \text{ es el número de Avogadro} = 6.023 \times 10^{23})$$

Esto por supuesto no implica certidumbre. Cuando hablamos de probabilidades es imposible hablar de certidumbre, ya que ambos conceptos son antagónicos. Pero podemos afirmar que cuando se manejan grandes números la probabilidad tiende a convertirse en certidumbre a medida que la cantidad crece. Por ejemplo, si se lanza una moneda la probabilidad de sacar cara o cruz es de 50% en cada lanzamiento. Si hago pocos lanzamientos, se puede dar una serie de caras o cruces seguidas. Un observador casual, ignorante de las leyes matemáticas que gobiernan estos fenómenos, podría deducir que la moneda cae siempre cara, pero en el largo plazo las series de caras y cruces se equilibran mutuamente.

Esta afirmación tiene una sólida base en la observación experimental. Si tenemos dudas, son incontables las personas que pueden atestiguar que la probabilidad pequeñísima de que las moléculas de aire se agrupen espontáneamente en una mitad de una habitación es casi una certeza. Nadie ha muerto asfixiado porque el aire de un cuarto se haya acumulado en una parte del mismo.

### c) Entropía y desorden

Examinando los procesos espontáneos (y en consecuencia, irreversibles) observamos que en todos ellos hay presente un estado ordenado previo al proceso, que se ve acompañado por un aumento del desorden. Entendemos por "orden" la condición en la que resulta más fácil distinguir una estructura diferenciada; por ejemplo cuando tenemos un mazo de cartas en el que las cartas superiores tienen menor valor que las infe-

riores decimos que está "ordenado", y si no es posible distinguir ninguna pauta (sea por simple observación o aplicando pruebas estadísticas) decimos que hay "desorden".

En el caso de la transferencia de calor tenemos una distribución de temperaturas previas al flujo de calor que se caracteriza por su desigualdad, es decir, hay puntos o zonas en las que la temperatura es mayor, y hay otros puntos o zonas en las que es menor. La temperatura disminuye en las zonas más calientes a medida que progresó la transferencia, y aumenta en las zonas más frías hasta culminar en un estado de igualdad absoluta de temperaturas. En el momento en que cesa el flujo de energía ha finalizado la transferencia de calor. Aumenta la igualdad y disminuye el orden, o aumenta el desorden. En estas circunstancias se tienen las mismas temperaturas en todo el sistema. Es decir, el proceso se inicia como consecuencia de una diferencia de potencial (distinto nivel energético en distintas zonas) y termina con un sistema equipotencial en todas sus zonas, donde la energía se reparte uniformemente. En otras palabras, se progresó desde el orden hacia el desorden. Este proceso transcurre en el tiempo, de modo que la entropía (que de alguna manera mide el desorden) aumenta con el tiempo.

El proceso de difusión también ocurre con transición desde un estado de orden (moléculas de una clase en un lado, moléculas de otra clase en el otro) hacia uno de desorden (moléculas de ambas clases en ambos lados).

En una reacción química (por ejemplo la combustión) ocurre lo mismo. Moléculas de distintas clases se combinan en forma irreversible desde niveles de alto contenido de energía dando productos de menor contenido de energía, a menudo con liberación de energía de enlace que se disipa irreversiblemente. En este caso la energía tiende a repartirse uniformemente. Las reacciones nucleares siguen un esquema análogo. En todos los casos en que un sistema experimenta una evolución irreversible, se verifica que pasa de un estado ordenado a otro más desordenado, que se caracteriza por una mayor uniformidad.

Todos estos procesos ocurren con aumento de entropía, que podemos conectar con el aumento del grado de desorden, y con la disminución de la *disponibilidad* de la energía. Ya hemos comentado este concepto. Ver el Apéndice al final del capítulo 3 donde se relaciona el aumento de entropía con el de desorden.

Con esto queremos decir lo siguiente. Cuando hay un proceso irreversible como por ejemplo el flujo de calor, una vez que este ha finalizado y se igualan las temperaturas ha desaparecido la capacidad de realizar trabajo mecánico a partir de la energía porque, como ya explicamos anteriormente, este solo es posible cuando hay flujo de energía entre dos fuentes a distinto potencial. Aunque la energía sigue siendo la misma porque no se ha destruido, lo que sí se ha destruido es su capacidad de realizar trabajo, ahora es inutilizable.

#### d) Entropía del universo

Supongamos tener un sistema en el que ocurre un proceso reversible. Para el sistema, por lo tanto:

$$\Delta S_{sist} > 0.$$

Dijimos antes que en el medio ambiente siempre ocurren procesos irreversibles, esto es inevitable. Por lo tanto:  $\Delta S_{medio\ ambiente} > 0$ .

Sumando ambas inecuaciones:  $\Delta S_{sist} + \Delta S_{medio\ ambiente} > 0$ .

El conjunto formado por el sistema y el medio ambiente constituye el universo, porque el medio ambiente es todo lo externo al sistema. El universo es por definición todo lo que existe, por lo tanto es un sistema aislado porque no puede existir nada fuera del mismo, en consecuencia:

$$\boxed{\Delta S_{universo} > 0} \quad (5-18)$$

El aumento de entropía del universo a menudo se llama *generación de entropía*. Volveremos sobre esto mas adelante en el apartado 5.13.

Por regla general, los procesos irreversibles se suelen clasificar en tres categorías.

1. Procesos que presentan irreversibilidad mecánica.
2. Procesos que presentan irreversibilidad térmica.
3. Procesos que presentan irreversibilidad química.

#### Procesos que presentan irreversibilidad mecánica

Los procesos de la primera clase se caracterizan porque experimentan transformaciones de naturaleza mecánica pura. Se pueden dividir en dos tipos según que la causa de la irreversibilidad sea externa o interna. Los que tienen irreversibilidad mecánica externa convierten trabajo mecánico en calor, sonido o vibración. Esta energía puede quedar en el sistema o disiparse hacia el medio, generalmente esto último. Resulta imposible retraer al sistema a su condición original en forma reversible. Ejemplos de este tipo de procesos son: la agitación de un fluido, la detención de un líquido en rotación, la deformación inelástica de un sólido, el paso de electricidad a través de cualquier medio y el fenómeno de histéresis magnética.

Los procesos que tienen irreversibilidad mecánica interna convierten energía interna en trabajo mecánico en forma irreversible o la disipan en forma irreversible. Ejemplos de este tipo de procesos son: un gas ideal que se expande en el vacío, un gas que experimenta una expansión estrangulada, el chasquido de un látigo o una cuerda tensa o de un alambre estirado que se corta, y la rotura de una película de líquido.

#### Procesos que presentan irreversibilidad térmica

Los procesos que presentan irreversibilidad térmica son aquellos que involucran intercambio de calor con gradientes finitos de temperatura. Ya sea que el sistema experimente cambios en su temperatura como consecuencia del proceso o que ésta permanezca invariable, todos los procesos que involucran intercambio de calor son irreversibles.

#### Procesos que presentan irreversibilidad química

Son aquellos en los que el sistema experimenta un cambio de composición aunque no haya reacción química. Por supuesto, también involucran los sistemas que experimentan una reacción química. Son ejemplos de procesos con irreversibilidad química la difusión mutua de dos fluidos distintos (ver b, mezcla de gases mas arriba), la mezcla de dos líquidos distintos, la solidificación de un líquido sobre enfriado, la condensación de un vapor sobresaturado, la cristalización de un sólido en una solución sobresaturada, la disolución de un sólido en un solvente, la ósmosis y todas las reacciones químicas.

El hecho de que el Segundo Principio de la Termodinámica se ocupe de los procesos irreversibles, que siempre progresan en el sentido del aumento de entropía del universo y casi siempre en el sentido del aumento de su propio nivel de entropía, nos proporciona la principal justificación de la necesidad del Segundo Principio. El Primer Principio no dice nada sobre el sentido de una evolución. Se necesita pues el Segundo Principio que establece un sentido de avance de las evoluciones reales, que siempre ocurren en forma irreversible, y con aumento de la entropía del universo.

## **5.10 Pérdida de capacidad de realizar trabajo**

La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema es una consecuencia directa del Segundo Principio de la Termodinámica. Se manifiesta cuando el sistema sufre una evolución irreversible, y se mide por el aumento de entropía del sistema. De esto se deducen las siguientes conclusiones.

1. La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema es cero si la evolución que experimenta el sistema es reversible.
2. La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un sistema que experimenta una evolución irreversible se debe al aumento de entropía del sistema.

La pérdida de capacidad de realizar trabajo de un proceso se denomina degradación de la energía y ocurre cuando el proceso sufre una evolución irreversible. De esto se deduce que cuando la evolución es reversible el trabajo realizado por el sistema es el *máximo* posible.

Este valor depende en cada caso del sistema y del tipo de evolución que experimenta. Por ejemplo, si el sistema no realiza trabajo sino que lo consume, como en el caso de un compresor, lo que nos interesa es el trabajo mínimo consumido. En el caso del intercambio de calor, donde no se produce ni se consume trabajo, interesa la capacidad potencial de producir trabajo del calor intercambiado.

Para poder tener las condiciones de referencia normalizadas en todas las distintas evoluciones posibles que puede experimentar un sistema, siempre tomaremos el trabajo máximo con respecto a las condiciones ambientales. Esto parece bastante razonable, puesto que sea cual fuere el sistema y sin importar en qué condiciones se encuentra o con qué condiciones se producen sus interacciones, en definitiva el sistema siempre estará en un medio ambiente cuyas condiciones son conocidas, de modo que resulta más fácil tomar como referencia el medio ambiente. Supongamos tener una turbina. La turbina descarga vapor en el condensador de vapor, pero este a su vez toma agua del medio ambiente, de modo que en definitiva el intercambio de calor se hace con el medio ambiente *por intermedio* del condensador.

La pérdida de capacidad de realizar trabajo se puede evaluar con la siguiente ecuación.

$$\Delta W_{nu} = T_0 \Delta S \quad (5-19)$$

Esta se conoce como ecuación de Gouy-Stodola, en honor del físico suizo M. Gouy que la propuso en 1889 y del ingeniero checo Stodola que la usó posteriormente en la práctica. El significado de los símbolos usados es:  $\Delta W_{nu}$  = trabajo no utilizable o pérdida de capacidad de realizar trabajo;  $T_0$  = temperatura del medio;  $\Delta S$  = aumento de entropía del sistema.

Como la capacidad de realizar trabajo es máxima cuando la evolución es reversible (no hay aumento de entropía del sistema) es fácil medir el trabajo *máximo* que puede hacer un sistema contra el medio ambiente cuando es capaz de realizar trabajo, o *mínimo* cuando lo consume. Analicemos unos cuantos casos sencillos.

#### **Ejemplo 5.4 Cálculo de la pérdida de capacidad de realizar trabajo de un cuerpo muy caliente.**

Un molde de acero cuyo calor específico es  $C_p = 0.12 \text{ BTU/(Lb } ^\circ\text{F)}$  y pesa 75 Lb se templa en aceite, enfriándose bruscamente desde su temperatura original de  $800 \text{ } ^\circ\text{F}$ . La masa de aceite que se encuentra a

temperatura atmosférica ( $70^{\circ}\text{F}$ ) es de 300 Lb y su calor específico es  $C_p = 0.6 \text{ BTU}/(\text{Lb }^{\circ}\text{F})$ . ¿Cuál es el cambio de entropía del molde, del aceite y del conjunto?. ¿Cuál es la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía térmica que intercambia con el medio?.

### Solución

Puesto que no sabemos cuánto vale la temperatura final del sistema, hay que calcularla mediante un balance de energía. Sea  $t$  dicha temperatura; el calor entregado por el molde al aceite es:  $Q = 75 \times 0.12(800 - t)$ . Como este calor es absorbido por el aceite, es:  $75 \times 0.12(800 - t) = 300 \times 0.6(t - 70)$ .

$$\therefore t = \frac{75 \times 0.12 \times 800 + 300 \times 0.6 \times 70}{300 \times 0.6 + 75 \times 0.12} = 104.8 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

- a) El cambio de entropía del molde se calcula de la ecuación (5-12), asumiendo que es un proceso reversible:

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = m \int \frac{C_p dT}{T} = m C_p \int \frac{dT}{T} = m C_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 75 \times 0.12 \times \ln \frac{104.8 + 460}{800 + 460} = -7.22 \frac{\text{BTU}}{\text{ }^{\circ}\text{F}}$$

- b) El cambio de entropía del aceite se calcula del mismo modo:

$$\Delta S_2 = 300 \times 0.6 \ln \frac{104.8 + 460}{70 + 460} = 11.45 \frac{\text{BTU}}{\text{ }^{\circ}\text{F}}$$

- c) El cambio de entropía del sistema es por supuesto la suma de ambos:

$$\Delta S_S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 11.45 - 7.22 = 4.23 \frac{\text{BTU}}{\text{ }^{\circ}\text{F}}$$

- d) La pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía del sistema se puede calcular de la siguiente ecuación referida a la temperatura del medio ambiente:

$$W_{\text{perd}} = T(\Delta S_S) = (70 + 460)4.23 = 2240 \text{ BTU}$$

Esta energía ya no se puede usar para generar trabajo contra el medio porque se ha empleado en calentar el aceite, modificar la estructura cristalina del molde (ese es justamente el objetivo del proceso de templado) y otros cambios irreversibles que ocurrieron durante el proceso.

En el caso de sistemas abiertos, el aumento de entropía del sistema  $\Delta S$  se calcula como sigue.

$$\boxed{\Delta S = \sum_{\text{corrientes que salen}} S_s - \sum_{\text{corrientes que entran}} S_e}$$

### 5.10.1 Compresión de gases

Supongamos tener un compresor. Sean  $P_i$  y  $P_f$  las presiones inicial y final. Sea  $T_0$  la temperatura del medio. El trabajo mínimo consumido será el que requiere una evolución isotérmica, como ya se dedujo en el apartado 4.1.3 del capítulo 4.

$$W_{\min} = nR'T_i \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Este valor corresponde a una evolución isotérmica realizada a la temperatura de entrada al compresor. Es el trabajo mínimo que se debe gastar para comprimir  $n$  moles del gas desde la presión inicial  $P_i$  hasta la final  $P_f$  mediante una evolución reversible isotérmica en forma isentrópica. En una evolución real el compresor no es isentrópico sino politrópico. De hecho, no existe ninguna evolución isotérmica isentrópica, eso es imposible. Siempre hay un aumento de entropía  $\Delta S$  del gas o vapor que se comprime, y la pérdida de capacidad de realizar trabajo es de acuerdo a la ecuación de Gouy-Stodola:

$$\Delta W_{\text{nu}} = T_0 \Delta S$$

En consecuencia, el trabajo requerido por el compresor en condiciones reales (irreversibles) es la suma de ambos términos.

$$W_{\text{real}} = nR'T_i \ln \frac{P_f}{P_i} + T_0 \Delta S$$

¿Qué conclusiones prácticas podemos extraer de esto?. De la última ecuación deducimos que el trabajo consumido por el compresor aumenta proporcionalmente a la relación de compresión  $P_f/P_i$ . También aumenta con el aumento de entropía, y es mínimo cuando la evolución es isotérmica. Por lo tanto nos conviene tratar de acercarnos lo más posible a la evolución isotérmica. Ya habíamos llegado a esta misma conclusión en el apartado 4.2.4 del capítulo 4, donde se estudió la compresión en varias etapas. Ahora la con-

firmamos desde otro punto de vista. En cuanto a la variación de entropía, como se trata de un proceso de flujo se debe calcular como la diferencia entre la entropía del gas en las condiciones de salida menos la entropía en las condiciones de entrada, como ya explicamos.

### 5.10.2 Intercambio de calor

El trabajo máximo que puede realizar un sistema que experimenta intercambio de calor reversiblemente se puede deducir a partir del ciclo de Carnot, que es un ciclo reversible por definición. Supongamos una máquina de Carnot que opera entre las temperaturas extremas  $T$  y  $T_0$ , siendo  $T_0$  la temperatura del medio ambiente. Produce un trabajo  $W_{máx}$  intercambiando calor  $Q$  con la fuente cálida. El rendimiento del ciclo es:

$$\eta = \frac{W_{máx}}{Q} = \frac{T - T_0}{T} \Rightarrow W_{máx} = Q \frac{T - T_0}{T} \quad (5-20)$$

En cuanto a la pérdida de capacidad de realizar trabajo se puede obtener de la ecuación de Gouy-Stodola. Ya hemos obtenido en el apartado 5.9.3 la variación de entropía de un sistema que experimenta intercambio de calor entre dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  donde  $T_1$  simbolizaba a la mayor temperatura y  $T_2$  simbolizaba a la menor. En este caso  $T_1$  es  $T$  y  $T_2$  es  $T_0$ , de modo que obtenemos:

$$\Delta S = Q \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Por lo tanto, aplicando la ecuación de Gouy-Stodola obtenemos la pérdida de capacidad de realizar trabajo:

$$\Delta W_{nu} = T_0 \Delta S = T_0 Q \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Si el intercambio de calor se produce entre dos fuentes a temperaturas  $T_f$  y  $T_c$  donde  $T_f$  es la temperatura de la fuente fría y  $T_c$  es la temperatura de la fuente cálida la pérdida de capacidad de realizar trabajo es:

$$\Delta W_{nu} = T_0 \Delta S = T_0 Q \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)$$

$$\Delta W_{nu} = T_0 Q \frac{T_c - T_f}{T_c T_f} = T_0 Q \frac{\Delta T}{T_c T_f} \quad (5-21)$$

Esta ecuación tiene una gran utilidad práctica porque nos indica que cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas  $\Delta T$  tanto mayor será la pérdida de capacidad de realizar trabajo de esa energía. Es decir, la "degradación" de la energía aumenta con la diferencia de temperaturas. En la práctica, la mayor diferencia de temperaturas siempre se da en el intercambio de calor entre llamas y fluidos. Esto significa que la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la energía que se transfiere en calderas y hornos de alta temperatura es muchísimo mayor que si se hiciera la misma transferencia con menor diferencia de temperatura.

### Ejemplo 5.5 Cálculo de la pérdida de capacidad de realizar trabajo de un horno.

Para tener una idea de la magnitud de la pérdida de capacidad de realizar trabajo que genera la irreversibilidad del intercambio de calor en un horno, supongamos que tenemos un fluido que entra a la temperatura atmosférica de 27 °C a un horno cuya temperatura de llama es 2500 °C.

#### Solución

De la ecuación anterior tenemos

$$\Delta W_{nu} = T_0 Q \frac{T_c - T_0}{T_c T_0} \Rightarrow \frac{\Delta W_{nu}}{Q} = T_0 \frac{T_c - T_0}{T_c T_0} = 300 \frac{2773 - 300}{2773 \times 300} = 0.89$$

Esto significa en términos relativos que prácticamente el 90% de la energía que se intercambia como calor pierde capacidad de producir trabajo debido a la irreversibilidad del proceso. Es una proporción enorme.

### 5.10.3 Mezcla irreversible de fluidos

Los fluidos que se mezclan irreversiblemente pierden capacidad de realizar trabajo porque todos los fenómenos irreversibles ocurren con aumento de entropía. Se puede demostrar que la pérdida de capacidad de realizar trabajo en la mezcla irreversible de fluidos viene dada por la siguiente expresión.

$$\Delta W_{nu} = -nR'T_0 [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \quad (5-22)$$

$x_1$  es la fracción molar del fluido 1 en la mezcla y  $x_2$  es la fracción molar del fluido 2 en la mezcla que resulta.

**Ejemplo 5.6 Cálculo de la pérdida de capacidad de realizar trabajo de una mezcla.**

En una unidad de reforma de nafta se deben mezclar 2800 moles de alimentación con 6000 moles de vapor de agua. Ambas corrientes se encuentran a 1200 °R. Encontrar el trabajo no utilizable o pérdida de capacidad de realizar trabajo producida por la mezcla.

**Solución**

De la ecuación (5-22) tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta W_{nu} &= -nR'T_0[x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] = -2 \times 1200 \left[ 2800 \times \ln\left(\frac{2800}{8800}\right) + 6000 \times \ln\left(\frac{6000}{8800}\right) \right] = \\ &= 13000 \frac{\text{BTU}}{\text{hora}} \approx 3900 \text{ KW}\end{aligned}$$

**5.10.4 Ciclos frigoríficos**

Los ciclos frigoríficos se pueden analizar por comparación con el ciclo reversible de Carnot operando como máquina frigorífica. En este caso, la temperatura  $T$  de la fuente fría es menor que la temperatura  $T_0$  del medio ambiente. El rendimiento del ciclo de Carnot es:

$$\eta = \frac{W_{min}}{Q} = \frac{T_0 - T}{T} \Rightarrow W_{min} = Q \frac{T_0 - T}{T} \quad (5-23)$$

El trabajo mínimo requerido es entonces una fracción del calor extraído. No es difícil ver que  $W_{min}$  es menor que  $Q$ . Como conclusión deducimos que cuanto mayor sea la diferencia  $(T_0 - T)$  tanto mayor será el trabajo requerido para producir el efecto frigorífico. Esto tiene sentido, porque cuanto mas baja sea la temperatura de la cámara fría tanto mas costosa debe ser la operación de la máquina frigorífica. Pero además hay un intercambio de calor, necesario para sacar el calor de la cámara fría. La ecuación (5-21) que rige la pérdida de capacidad de realizar trabajo debido a la irreversibilidad del intercambio de calor nos enseña que esta crece con la diferencia  $(T_0 - T)$  lo que eleva mucho mas aun el costo de esta operación. La refrigeración es una de las operaciones mas costosas en la práctica.

**5.10.5 Destilación**

La operación de destilación es en esencia una operación de separación combinada con una de intercambio de calor. En tal sentido la separación se puede considerar la operación inversa de la mezcla. Tal como vimos en el apartado 5.10.3 la ecuación (5-22) permite calcular la pérdida de capacidad de realizar trabajo de la mezcla. El trabajo mínimo requerido por el intercambio de calor es simplemente la diferencia de capacidad de realizar trabajo del calor suministrado al hervidor menos la capacidad de realizar trabajo del calor extraído en el condensador. Si  $Q'$  representa el calor intercambiado por mol de mezcla separada y  $T_0$  es la temperatura del medio ambiente tenemos:

$$W_{min} = Q'T_0 \left[ \frac{1}{T_{condensador}} - \frac{1}{T_{hervidor}} \right] \quad (5-24)$$

El rendimiento del sistema de destilación se obtiene dividiendo la pérdida de capacidad de realizar trabajo que se produce en la separación por el trabajo mínimo requerido en el intercambio de calor.

$$\eta = -\frac{nR'T_0[x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)]}{Q'T_0 \left[ \frac{1}{T_{condensador}} - \frac{1}{T_{hervidor}} \right]} \quad (5-25)$$

**Ejemplo 5.7 Cálculo del rendimiento de una destilación.**

Calcular el rendimiento de la separación por destilación en un sistema donde las fracciones molares del componente 1 son: a) 0.5, b) 0.1 y c) 0.01. Se sabe que el rendimiento para el caso a) es 0.67.

**Solución**

Puesto que:  $x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$

Tomando la ecuación (5-25) tenemos:

$$\eta = -\frac{nR'T_0[x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)]}{Q'T_0 \left[ \frac{1}{T_{condensador}} - \frac{1}{T_{hervidor}} \right]} = -\frac{nR'T_0[x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)]}{Q'T_0 \left[ \frac{1}{T_{condensador}} - \frac{1}{T_{hervidor}} \right]} = 0.67 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{Q'T_0 \left[ \frac{1}{T_{\text{condensador}}} - \frac{1}{T_{\text{hervidor}}} \right]}{nR'T_0} = - \frac{x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)}{0.67} = - \frac{0.5 \ln(0.5) + 0.5 \ln(0.5)}{0.67} = 1.0345$$

Por lo tanto para el caso b):  $\eta = - \frac{x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)}{1.0345} = - \frac{0.1 \ln(0.1) + 0.9 \ln(0.9)}{1.0345} = 0.31$

Y para el caso c):  $\eta = - \frac{x_1 \ln(x_1) + (1-x_1) \ln(1-x_1)}{1.0345} = - \frac{0.01 \ln(0.01) + 0.99 \ln(0.99)}{1.0345} = 0.05$

¿Qué conclusiones prácticas podemos extraer del ejemplo que acabamos de ver? La conclusión más importante es el hecho de que el rendimiento de la destilación depende de las concentraciones de los componentes y de la diferencia de temperaturas extremas, es decir, temperaturas del condensador y del hervidor. Analizando los resultados del ejemplo notamos que el rendimiento para una mezcla equimolecular es bastante bueno pero decae rápidamente, siendo cada vez menor a medida que la proporción de uno de los componentes se hace mayor que la otra. Esto nos indica que separar por destilación una mezcla en la que un componente se encuentra presente en muy poca cantidad es muy caro porque el rendimiento es bajo. O dicho en otras palabras la purificación de una sustancia para eliminar vestigios de otra es muy cara.

Es interesante notar que la pérdida de capacidad de realizar trabajo de *todas* las operaciones de separación viene dada por la ecuación (5-22). Por ejemplo es la misma para una destilación que para una cristalización fraccionada. Entonces surge naturalmente la pregunta siguiente. ¿Por qué es tan común encontrar operaciones de destilación y tan raro encontrar operaciones de cristalización fraccionada?. Otra pregunta corta con respuesta larga y complicada. En primer lugar debemos distinguir entre la cristalización desde una solución y la cristalización por enfriamiento de un sólido fundido. La primera aprovecha las distintas solubilidades de dos sustancias distintas en el mismo solvente y la segunda utiliza los diferentes puntos de fusión de sustancias distintas. La causa por la que no se ven muy a menudo operaciones de cristalización desde una solución es que no es fácil encontrar un solvente que se pueda obtener con la suficiente pureza como para no introducir sustancias extrañas y al mismo tiempo sea barato. El único que cumple las dos condiciones es el agua, pero entonces hay infinidad de sustancias que no son solubles en agua. En cuanto a la cristalización por fusión el problema es la diferencia entre las temperaturas de solidificación y de fusión, que crea zonas de superposición en las que no hay una buena separación. Además, muchas sustancias forman mezclas eutécticas. Las mezclas eutécticas son muy difíciles de separar.

### 5.10.6 Fluidos contenidos en reservorios a presión

En este caso nos interesa estimar la energía *disponible* acumulada en un reservorio que contiene un fluido a presión. Si el fluido es sólo un líquido, sin absolutamente nada de gas, por lo general no resulta técnicamente razonable someterlo a presión elevada porque sería económicamente irracional debido al elevado costo del recipiente. Para soportar la energía elástica almacenada en el líquido, que es prácticamente incompresible, este debería ser muy robusto. En consecuencia, salvo en casos muy excepcionales este valor será muy pequeño para los líquidos. Cuando se debe almacenar energía en un sistema accionado por líquidos, como sucede en los circuitos hidráulicos, se usa un recipiente que contiene gas, a menudo separado del líquido por una membrana elástica para que no se disuelva en el líquido, de modo que el fluido que acumula energía elástica no es el líquido sino el gas. Por lo tanto analizaremos solamente el caso de un gas. Suponiendo comportamiento ideal, el trabajo máximo que puede producir un gas contenido en un recipiente a una presión  $P_2$  contra la presión atmosférica  $P_1$  se puede calcular asumiendo que éste sufre una expansión adiabática reversible, es decir isentrópica. Como la energía liberada será igual a la consumida en la compresión, podemos usar la ecuación (4-10') deducida en el apartado 4.1.4 del capítulo 4.

$$W_{\max} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (4-10')$$

Esta ecuación proporciona el trabajo teórico máximo obtenible por expansión adiabática reversible del gas desde la presión inicial  $P_2$  hasta la final  $P_1$  que puede ser la presión atmosférica o cualquier valor hasta el cual se expande el gas.

Un reservorio a presión constituye un riesgo potencial por la posibilidad de liberación súbita de la energía contenida, por ejemplo si se produce la rotura del recipiente. Si el valor calculado mediante la ecuación (4-10') excede a 2 KJ (o su equivalente en capacidad explosiva, que es 4.6 gramos de TNT) se deben tomar precauciones de seguridad. Estas incluyen pero no agotan las siguientes medidas: instalación de válvulas de alivio de presión y discos de ruptura, de señales de peligro y restricciones al paso y al tránsito de vehícu-

los que puedan impactar y dañar al recipiente. Las normas ASME requieren que todo recipiente sometido a una presión manométrica superior a 15 psig debe tener instalada al menos una válvula de alivio y seguridad. Las calderas están sujetas a un conjunto de reglas especiales, mucho más rigurosas.

### 5.10.7 Motores térmicos

Se denomina *motores* a las máquinas que pueden producir trabajo mecánico. Esta denominación incluye entonces a cualquier máquina capaz de producir trabajo mecánico independientemente de su principio de funcionamiento, es decir que no hace distinción entre sistemas que operan con combustibles químicos, nucleares, o cualquier otra fuente de energía: eléctrica, magnética, o incluso muscular. No obstante, en un sentido más restringido se suele aplicar el término *motor térmico* a los motores que operan tomando energía térmica de una fuente a temperatura mayor que la ambiente. En este sentido, podemos distinguir dos tipos de motor térmico: los que operan por combustión *externa* y los que funcionan por combustión *interna*. Los motores de combustión externa tienen contacto con la fuente que está ubicada en un espacio separado del motor por medio de un elemento conductor del calor. Por ejemplo una caldera que produce vapor de agua para mover un motor de émbolo, como sucede en las locomotoras a vapor, toma energía térmica del horno de la caldera a través de la pared de los tubos. Ese vapor se conduce al motor y allí produce trabajo mecánico de modo que es un motor de combustión externa. El motor de gasolina en cambio es un motor de combustión interna porque la combustión se produce en el interior del pistón que produce trabajo mecánico. El trabajo máximo que puede realizar un motor térmico se deduce a partir del ciclo de Carnot, que es un ciclo reversible que puede operar como motor o como máquina frigorífica. Si una máquina de Carnot opera como motor entre las temperaturas extremas  $T$  y  $T_0$ , siendo  $T_0$  la temperatura del medio ambiente, produce un trabajo  $W_{\max}$ . Sabemos que cualquier motor real tendrá un rendimiento menor, de modo que produce un trabajo también menor para la misma cantidad de calor consumido  $Q$ . De la ecuación (5-20) se deduce:

$$W_{\max} = Q \frac{T - T_0}{T}$$

En esta ecuación la temperatura  $T$  representa la temperatura de la fuente cálida. De la misma relación se deduce que puesto que  $T_0$  permanece constante, para la misma cantidad de calor consumido  $Q$  el trabajo máximo depende del valor de  $T$ .

Supongamos que comparamos dos motores, digamos uno de nafta y uno de otra clase que alcanza una temperatura mayor en la combustión. Ambos consumen la misma cantidad de combustible, y por lo tanto la misma cantidad de calor  $Q$ . De la relación anterior se deduce que el motor que alcanza mayor temperatura en la combustión produce mayor cantidad de trabajo mecánico para igual consumo de combustible, o lo que es lo mismo, tiene mayor rendimiento. Aunque no usan el mismo combustible, es el caso del motor de gasoil (ciclo Diesel) y del motor a nafta (ciclo Otto) donde el Diesel alcanza temperaturas mayores. Por esta razón se lo usa en los servicios más exigentes, que requieren una mayor eficiencia: camiones, locomotoras, barcos y otros servicios pesados. La obtención de mayores temperaturas máximas está directamente relacionada con la relación de compresión, es decir el cociente de presión máxima sobre presión mínima. En el ciclo Diesel la relación de compresión es mucho mayor que en el Otto.

### 5.11 Ecuación unificada del Primer y Segundo Principios

Ya hemos visto que para cualquier sistema se verifica:

$$\left. \begin{aligned} dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow TdS \geq \delta Q & \quad (\text{Segundo principio}) \\ \text{Pero } \delta Q = dU + \delta W & \quad (\text{Primer principio}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow TdS \geq dU + \delta W$$

Desglosando  $\delta W$  en trabajo de expansión y trabajo distinto del de expansión tenemos:

$$TdS \geq dU + \delta W_e + \delta W_o \Rightarrow TdS \geq dU + PdV + \delta W_0 \quad \text{o también}$$

$$TdS \geq dH - VdP + \delta W_0$$

$$\left. \begin{aligned} TdS \geq dU + PdV + \delta W_0 \\ TdS \geq dH - VdP + \delta W_0 \end{aligned} \right\} \quad \text{Ecuación unificada de Primer y Segundo Principios} \quad (5-26)$$

En particular, si no hay trabajo distinto del de expansión:

$$\boxed{\begin{aligned} TdS \geq dU + PdV \\ TdS \geq dH - VdP \end{aligned}}$$

Asumiendo condición de gas ideal y evolución reversible:

$$V = \frac{nR'T}{P} \quad P = \frac{nR'T}{V} \quad \text{y además} \quad dU = nC_VdT \quad \text{y} \quad dH = nC_PdT$$

$$TdS = nCv'dT + nR'T \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow dS = nCv' \frac{dT}{T} + nR' \frac{dV}{V}$$

$$TdS = nCp'dT - nR'T \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow dS = nCp' \frac{dT}{T} - nR' \frac{dP}{P}$$

Dividiendo por el número de moles:

$$ds' = Cv' \frac{dT}{T} + R' \frac{dV}{V} \quad (5-27)$$

$$ds' = Cp' \frac{dT}{T} - R' \frac{dP}{P} \quad (5-28)$$

Integrando:

$$\int ds' = s_2' - s_1' = \int Cv' \frac{dT}{T} + R' \int \frac{dV}{V} \quad (5-29)$$

$$\int ds' = s_2' - s_1' = \int Cp' \frac{dT}{T} - R' \int \frac{dP}{P} \quad (5-30)$$

Para integrar las anteriores, recordemos que:

$$Cp' - Cv' = R' \Rightarrow Cv' = Cp' - R' \quad y \quad Cp' = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Si  $Cp'$  y  $Cv'$  son constantes en un intervalo  $(T_1, T_2)(P_1, P_2)$  pequeño las dos anteriores se integran:

$$s_2' - s_1' = Cv' \ln \frac{T_2}{T_1} + R' \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5-31)$$

$$s_2' - s_1' = Cp' \ln \frac{T_2}{T_1} - R' \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5-32)$$

El aumento de entropía producido por un proceso de mezclado ideal se puede calcular a partir de las ecuaciones (5-31) y (5-32). Para ello es necesario deducir expresiones apropiadas que permitan calcular la entropía del sistema antes y después de producirse la mezcla. Resulta evidente que la entropía de un sistema en el que tiene lugar una mezcla ideal debe aumentar puesto que la mezcla es un proceso irreversible.



Experimenta una transformación en la que se igualan las condiciones  $P-V-T$ . Podemos representar el proceso por un croquis como el que vemos. La entropía del sistema después de la mezcla se puede calcular como el producto de la masa por la entropía específica (es decir, por unidad de masa) del sistema. En cambio la entropía del sistema antes de la mezcla será la suma de las entropías de los dos compartimientos. Podemos expresar estas relaciones de la siguiente manera.

La entropía del sistema antes de la mezcla es:

$$m \times s = m_1 \times s_1 + m_2 \times s_2 + m_3 \times s_3 + \dots + m_C \times s_C = \sum_{i=1}^C m_i \times s_i$$

Si diferenciamos esta expresión se obtiene:

$$m \times ds = m_1 \times ds_1 + m_2 \times ds_2 + m_3 \times ds_3 + \dots + m_C \times ds_C = \sum_{i=1}^C m_i \times ds_i$$

O, si se quiere expresar en una base molar:

$$n \times ds' = n_1 \times ds'_1 + n_2 \times ds'_2 + n_3 \times ds'_3 + \dots + n_C \times ds'_C = \sum_{i=1}^C n_i \times ds'_i$$

La variación de entropía de un componente  $i$  será, de acuerdo a la ecuación (5-28) la siguiente.

$$ds_i = Cp_i \frac{dT}{T} - R_i \frac{dP}{P} \quad (5-33)$$

También se puede evaluar a partir de la ecuación (5-27) de la siguiente forma.

$$ds_i = Cv_i \frac{dT}{T} + R_i \frac{dV}{V} \quad (5-34)$$

Integrando estas ecuaciones obtenemos la variación de entropía del sistema producida como consecuencia de la mezcla. La elección depende por supuesto de los datos disponibles. Si tenemos o podemos calcular con razonable exactitud el efecto de la mezcla sobre la temperatura y la presión usamos la primera, y si se dispone de datos sobre el efecto de la mezcla sobre la temperatura y el volumen se usa la segunda.

#### **Ejemplo 5.8 Cálculo de los parámetros de una mezcla de gases.**

Analicemos un proceso de mezclado ideal, espontáneo y por lo tanto irreversible. Un mol de O<sub>2</sub> a 30 psia (2 ata) y 60°F (16°C) está en un recipiente que se conecta con otro que contiene 2 moles de N<sub>2</sub> a 10 psia (0.68 ata) y 100 °F (38 °C). Se comunican ambos recintos mediante una válvula y se mezclan los gases. Determinar: a) temperatura y presión de equilibrio después de la mezcla; b) variación de entropía de cada gas y ΔS de la mezcla. Asumir que las condiciones son las mismas que en la experiencia de Joule-Kelvin.

#### Datos

$$Cp'_{O_2} = 7.115 \quad Cp'_{N_2} = 6.994 \quad Cv'_{O_2} = 5.02 \quad Cv'_{N_2} = 4.97$$

#### Solución

Debido a que el sistema está aislado ΔU = 0. Llamando T a la temperatura final de la mezcla tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_{O_2} + \Delta U_{N_2} = n_{O_2} Cv_{O_2}(T - T_{O_2}) + n_{N_2} Cv_{N_2}(T - T_{N_2}) = 0 \\ &= 1 \times 5.02(T - 60) + 2 \times 4.97(T - 100) = 0 \Rightarrow T = 86.5 \text{ °F} \end{aligned}$$

No conocemos el volumen del recinto, que es la suma de los volúmenes de cada gas. Lo calculamos.

$$\text{Para el O}_2 \quad V_{O_2} = \frac{n_{O_2} R' T}{P} = \frac{1 \times 1545 \times 520}{30 \times 144} = 186.2 \text{ pies}^3$$

$$\text{Para el N}_2 \quad V_{N_2} = \frac{n_{N_2} R' T}{P} = \frac{2 \times 1545 \times 560}{10 \times 144} = 1203 \text{ pies}^3$$

$$\text{Por lo tanto volumen del recinto} = V_{O_2} + V_{N_2} = 186.2 + 1203 = 1389.2 \text{ pies}^3$$

$$\text{En consecuencia: } P = \frac{N R' T}{V} = \frac{3 \times 1545 \times (460 + 86.6)}{1389.2 \times 144} = 12.7 \text{ psia}$$

La variación de entropía para cada componente se obtiene de la ecuación (5-34).

$$\text{Para el O}_2 \quad \Delta S_{O_2} = n_{O_2} \left[ Cv'_{O_2} \ln \frac{T_2}{T_1} \right] + R' \ln \frac{V_2}{V_1} = 5.02 \ln \frac{546.6}{520} + 1.987 \ln \frac{1389.2}{186.2} = 4.231 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

$$\text{Para el N}_2 \quad \Delta S_{N_2} = 2 \times 4.97 \ln \frac{546.6}{560} + 1.987 \ln \frac{1389.2}{1203} = 0.32 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

El aumento de entropía del sistema se obtiene de la suma de ambos ΔS:

$$\Delta S_{sist} = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2} = 4.231 + 0.32 = 4.551 \frac{\text{BTU}}{\text{°R}}$$

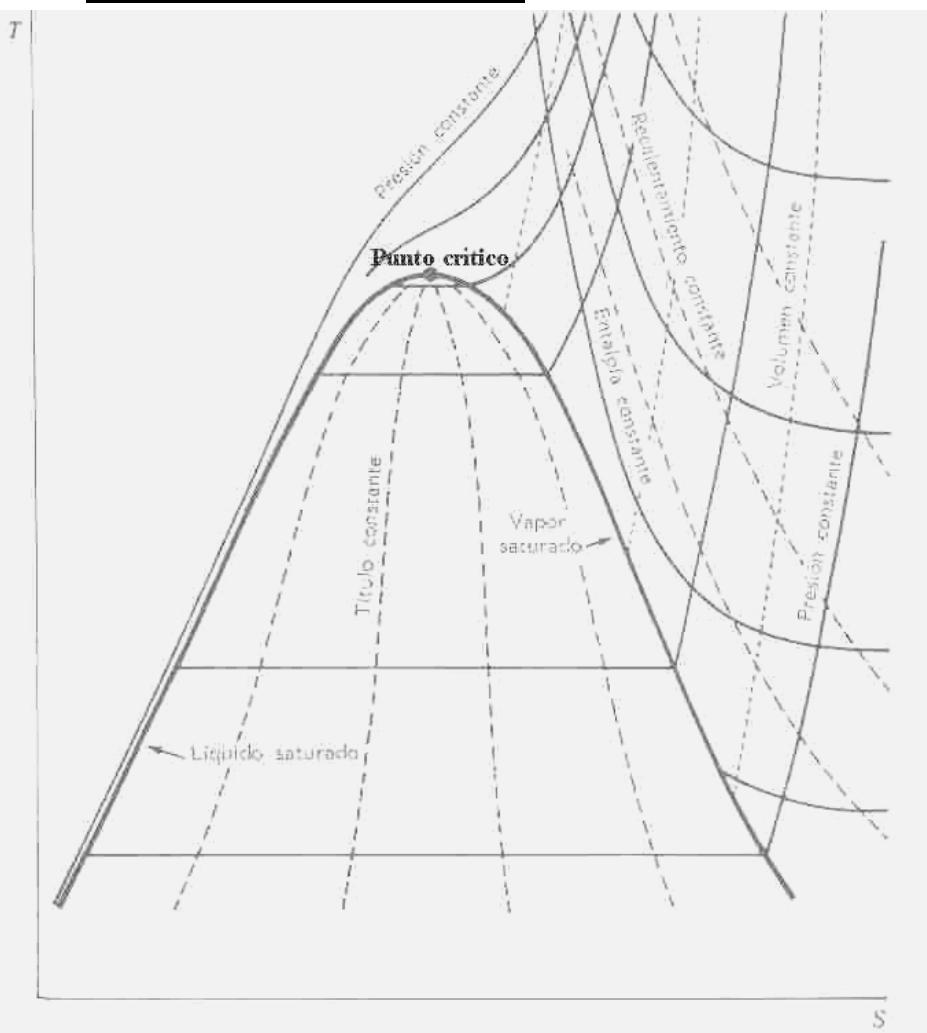
Nótese que el efecto del intercambio de calor es el que menos contribuye en este caso al aumento de entropía debido a que las temperaturas no son tan diferentes. Hay una fuerte expansión irreversible del O<sub>2</sub> que estaba comprimido y esta es la mayor contribución al aumento de entropía del sistema.

¿Qué conclusión podemos obtener de las ecuaciones (5-33) y (5-34)? La primera es de la forma  $s = f(T, V)$  y la segunda de la forma  $s = f(T, P)$ . Recordemos de paso que ambas fueron deducidas asumiendo comportamiento ideal. En una palabra, la entropía de un gas ideal es función de la temperatura y la presión o de la temperatura y el volumen. Esta es una diferencia gigantesca con las propiedades entalpía y energía interna, que para un gas ideal sólo dependen de la temperatura. Esto es muy importante, porque implica que la entropía puede variar mucho con diferencias pequeñas de temperatura o aún en evoluciones isotérmicas si hay una gran variación de presión.

## 5.12 Diagramas entrópicos

Es posible medir la entropía de un sistema, puesto que la entropía es una propiedad de estado, pero los razonamientos y cálculos involucrados son bastante complejos y no los expondremos aquí. En la mayoría de los casos sólo interesan las variaciones de entropía que experimenta un sistema, que son independientes de los valores absolutos. Por eso las escalas de entropía de diagramas suelen establecerse asignando arbitrariamente el valor  $S = 0$  a un estado de referencia, midiendo la variación de entropía que experimenta el sistema con respecto a dicho estado de referencia. De este modo se puede graficar la entropía en función de otros parámetros de estado. Existen dos diagramas entrópicos muy usados que son el  $T-S$  y el  $H-S$  o de Mollier. Si bien no es un diagrama entrópico, nos ocuparemos también del diagrama  $P-H$ , muy usado para cálculos de ingeniería. Siempre que sea posible, se debe recurrir a diagramas porque al estar basados en mediciones experimentales son más exactos que las estimaciones que, por más elaboradas que sean, siempre son solo estimaciones. Los diagramas no son tan exactos como las tablas de propiedades de las cuales provienen pero tienen una virtud que las tablas no poseen: es más fácil ubicar los puntos que representan los estados sucesivos por los que atraviesa el sistema durante las evoluciones que experimenta. Ya hemos tratado algunos diagramas entrópicos en forma introductoria en el apartado 1.8.3 del capítulo 1. Aquí nos ocupamos de esta cuestión con más detalle.

### 5.12.1 Diagrama temperatura-entropía



#### a) Evolución a volumen constante.

$$\delta Q = Cv dT \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = Cv \frac{dT}{T} \Rightarrow dS = Cv \frac{dT}{T} \Rightarrow \int dS = \int_{T_0}^T Cv \frac{dT}{T}$$

Suponiendo  $Cv$  constante, es:

$$S - S_0 = Cv \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{Cv} \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{S - S_0}{Cv}} \quad (5-35)$$

Vamos a examinar el diagrama  $T-S$ . Todas las transformaciones se suponen ideales y reversibles; esta simplificación nos permite dar una imagen cualitativa que coincide a grandes rasgos bastante bien con el aspecto real de la gráfica.

Recordemos que este diagrama ya ha sido tratado en el apartado 1.8.3.1 del capítulo 1.

En esta gráfica se aprecia la zona de coexistencia de fases con un aspecto de campana similar al que ofrece la curva de Andrews en el diagrama  $P-V$ .

La curva de puntos de burbuja delimita la zona de líquido y la zona de coexistencia de fases. La curva de puntos de rocío separa la zona de coexistencia de fases de la zona de vapor.

Pasamos ahora a deducir la forma de las distintas curvas que se suelen encontrar en este diagrama.

Como la función exponencial tiene concavidad hacia arriba esta es la forma que tienen las curvas isócoras fuera de la zona de coexistencia de fases. Dentro de ella, como coexisten vapor y líquido simultáneamente, la diferencia de los valores de  $C_V$  para ambos hace que las isócoras tengan una ligera concavidad hacia abajo.

b) Evolución a presión constante.

$$\delta Q = Cp dT \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = Cp \frac{dT}{T} \Rightarrow dS = Cp \frac{dT}{T} \Rightarrow \int dS = \int_{T_0}^T Cp \frac{dT}{T}$$

Suponiendo  $C_p$  constante, es:

$$S - S_0 = Cp \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{C_p} \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{S - S_0}{C_p}} \quad (5-36)$$

En el interior de la zona de coexistencia de fases hay cambio de fase (paso de estado líquido a vapor y viceversa) por lo que, según se deduce de la regla de las fases, la presión debe permanecer constante. Fueras de ella, en cambio, la curva es exponencial.

c) Evolución isotérmica.

Viene representada por supuesto por una recta paralela al eje  $S$ . Las curvas de las evoluciones isotérmicas e isobáricas coinciden dentro de la zona de coexistencia de fases, puesto que en el cambio de fase se recordará que la temperatura y la presión dependen una de otra. La variación de entropía del cambio de fase se puede calcular conociendo el calor latente de vaporización a esa temperatura y presión:

$$S_v - S_l = \frac{\lambda}{T} \quad (5-37)$$

En cambio fuera de la zona de coexistencia de fases no se suelen representar las isotermas sino las llamadas curvas de "recaleamiento constante" que son muy empinadas y con pendiente negativa. Dicho en otras palabras, una evolución a "recaleamiento constante" en el diagrama  $T-S$  se presenta siempre con aumento de entropía. El término "recaleamiento constante" significa la diferencia entre la temperatura del vapor y la temperatura de saturación que le corresponde a la misma presión.

d) Evolución isentrópica.

Viene representada por una recta paralela al eje  $T$ .

e) Curvas de título constante.

Además en el interior de la zona de coexistencia de fases del diagrama se suelen incluir las curvas de título constante. El título de vapor se define como la masa de vapor dividida por la masa total, o sea la masa de vapor dividida por la masa de líquido más vapor:

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_l} \quad (5-38)$$

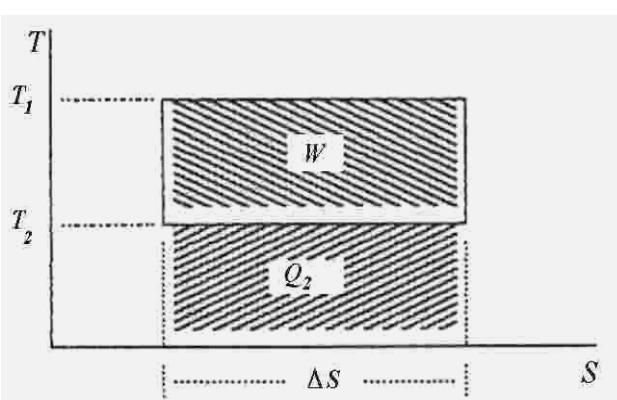
Las curvas de título constante parten del punto crítico, en la cúspide de la curva que separa la zona de coexistencia de fases de las demás, y transcurren hacia el eje  $S$  como un haz.

f) Representación del ciclo de Carnot.

El ciclo de Carnot viene representado por dos isotermas (paralelas al eje  $S$ ) y dos adiabáticas. Suponiendo que todas las evoluciones son reversibles, entonces las adiabáticas son también isentrópicas, puesto que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{entonces si} \quad \delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0 .$$

El diagrama es el siguiente:



$$Q_1 = T_1 \Delta S \quad Q_2 = T_2 \Delta S$$

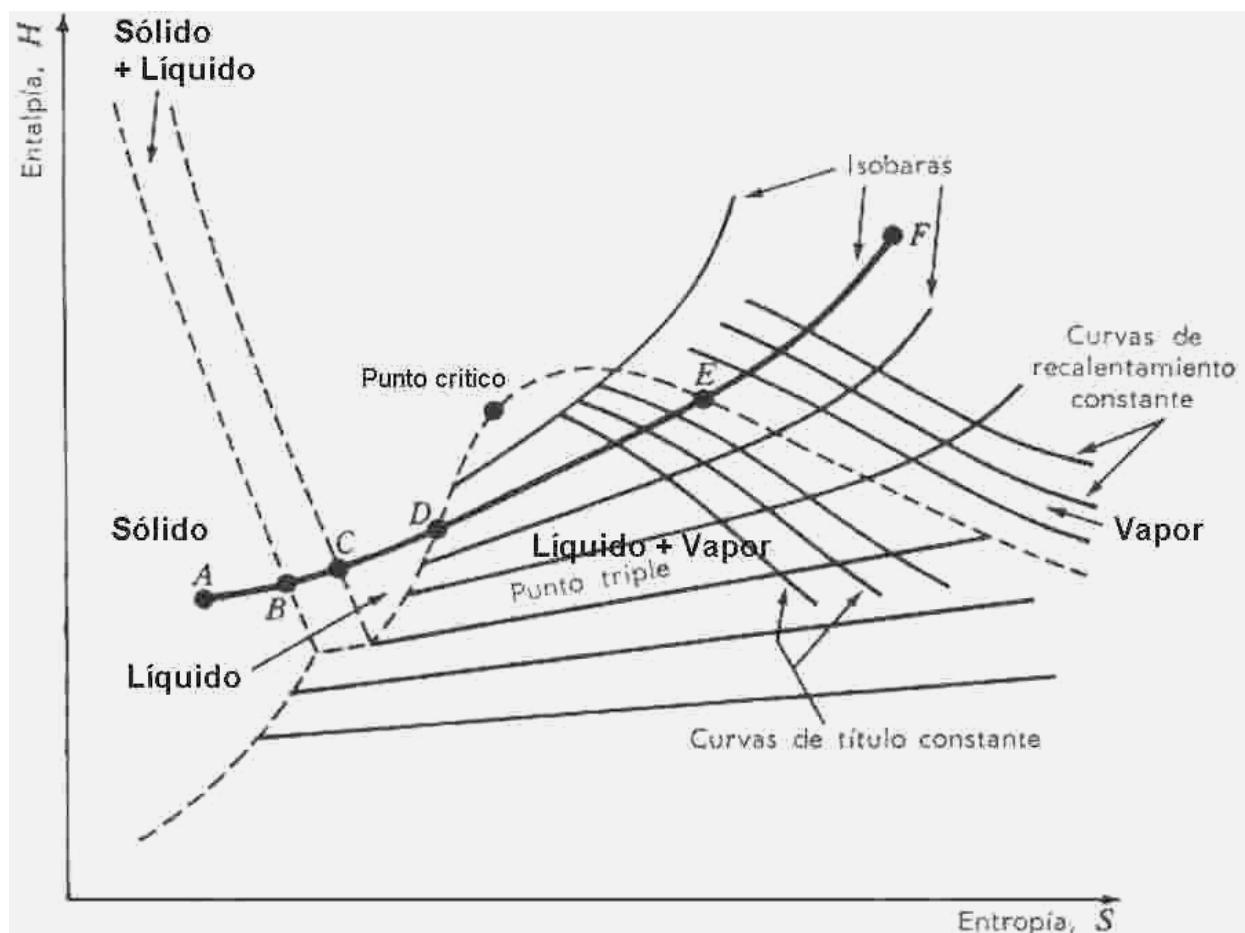
$$W = Q_1 - Q_2 = \Delta S (T_1 - T_2) = Q_1 \eta = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$W$  representa la fracción utilizable del calor  $Q_1$  mientras  $Q_2$  representa la fracción no utilizable.

### 5.12.2 Diagrama entalpía-entropía o de Mollier

Este diagrama es uno de los mas usados en diversas aplicaciones de la Termodinámica. El diagrama  $H-S$  o de Mollier que vemos a continuación abarca una zona mucho mas amplia de lo que generalmente se acostumbra.



Supongamos que se tiene hielo cuyo estado se representa por el punto  $A$  en la zona del sólido.

Si se calienta a presión constante se alcanza la curva de fusión en el punto  $B$  y si se sigue calentando se alcanza la curva de puntos de burbuja en el punto  $D$ . Si continuamos calentando se alcanza la curva de puntos de rocío en el punto  $E$ . A partir de ese punto y hasta el  $F$  el proceso produce vapor recalentado.

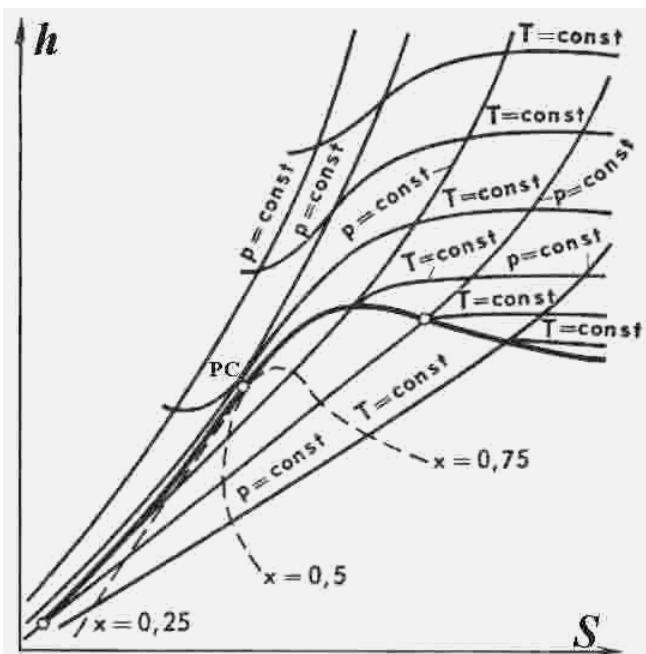
Normalmente no interesa la zona de sólido, de manera que el diagrama usado para cálculos técnicos tiene el origen de coordenadas aproximadamente en donde está el punto  $D$ .

Los diagramas usados en la práctica tienen un aspecto parecido al que se observa a la derecha.

En él podemos ver las curvas de título constante en el interior de la zona de coexistencia de fases, y las curvas isobáras y de recalentamiento constante en la de vapor recalentado.

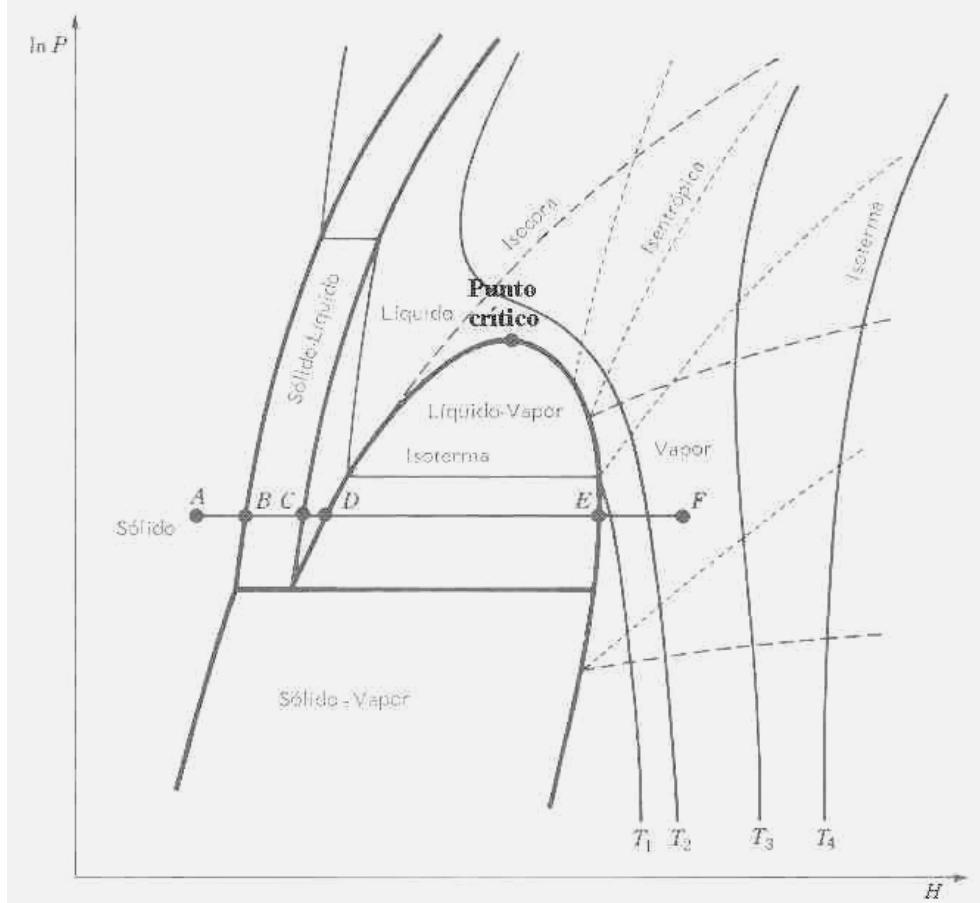
En estos diagramas interesa fundamentalmente estimar valores de entalpía lo mas exactamente que sea posible en la zona de vapor recalentado, situada por encima y a la derecha de la curva de puntos de rocío. Por eso es la zona mas ampliada del diagrama de Mollier en su versión usada para cálculos de ingeniería.

En el capítulo 8 (véase el apartado 8.7) volveremos sobre esta cuestión.



### 5.12.3 Diagrama logaritmo de la presión-entalpía

El diagrama  $P-H$  se presenta normalmente con la presión en escala logarítmica y la entropía en escala lineal, razón por la que se lo denomina diagrama  $\ln P-H$ . El siguiente diagrama muestra su aspecto.



Cabe acotar que esta es una versión aumentada para incluir la zona de coexistencia de fases sólido-vapor, situada en la parte inferior. Normalmente esta zona se omite en los diagramas ordinarios, ya que tiene menor interés y es comparativamente menos usada que la zona de coexistencia de fases líquido-vapor.

Puesto que el calor latente de ebullición es la diferencia de la entalpía del vapor saturado y del líquido saturado, está representado en el diagrama por la longitud del segmento **DE** a la presión que le corresponde. Esta longitud va disminuyendo a medida que aumenta la presión hasta el punto crítico, donde es cero. De esto se deduce que el calor

latente de ebullición disminuye con el aumento de temperatura, puesto que las isobaras coinciden con las isotermas dentro de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor. Por el mismo razonamiento, el calor de sublimación está representado por la longitud del segmento que atraviesa la zona de coexistencia de fases sólido-vapor, situada en la parte inferior. Este es prácticamente constante.

Tiene especial interés observar las isotermas. En el interior de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor estas coinciden con las isobaras, es decir, son horizontales. En la zona de vapor recalentado, en cambio, las isotermas (curvas en línea llena) tienen una pendiente muy acusada. Si el vapor se comportase como un gas ideal, serían rectas verticales. Lo más interesante es que un aumento de presión a temperatura constante produce un aumento de entalpía en ciertas regiones del diagrama, y una disminución de entalpía en otras. Esta diferencia de comportamiento está ligada con el coeficiente de Joule-Thomson que estudiamos en el capítulo 3, apartado 3.6.2.

### 5.13 Generación de entropía. El balance de entropía

Definimos la velocidad de generación de entropía en un sistema que experimenta una evolución adiabática como la velocidad de variación del contenido de entropía del sistema con el tiempo. En alguna bibliografía se denomina *irreversibilidad* a la generación de entropía. Representando el tiempo con la letra  $\tau$  tenemos:

$$\frac{dS}{d\tau} = \dot{\sigma} \quad (5-39)$$

Es evidente que en un proceso real (que siempre tiene alguna irreversibilidad) por ser  $dS > 0$  será  $\dot{\sigma} > 0$ .

La generación de entropía surge como consecuencia del intenso desagrado que tienen los científicos por las ambigüedades. Esto viene de la época de la desigualdad de Clausius. Recordemos que la misma se expresa en la ecuación (5-16), que establece:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Como el signo igual es válido solamente en las evoluciones reversibles, que son una idealización que no se presenta nunca en la realidad, sólo el signo  $>$  se debe tener en cuenta.

Para convertir el signo  $>$  en un signo  $=$  hace falta agregar un término. Se introduce un término  $\sigma$  que representa la entropía generada por el sistema, de modo que la desigualdad de Clausius se escribe de la siguiente manera.

$$dS - \frac{\delta Q}{T} - \sigma = 0$$

El término  $\sigma$  es la *generación de entropía* del sistema. Esta es la *ecuación fundamental del balance de entropía*. Por supuesto, al despejar la generación de entropía se obtiene:

$$\sigma = dS - \frac{\delta Q}{T}$$

Este concepto es de gran importancia práctica, ya que cuando un proceso tiene un alto grado de irreversibilidad su generación de entropía es grande, lo que implica un alto grado de inutilización de la energía disponible, o sea menor eficacia. Disminución de eficacia en el uso de la energía significa, claro está, mayores costos. En un mundo finito, cuyos limitados recursos son cada vez más escasos, la competitividad de un proceso industrial depende rígidamente de la eficacia con que se usa la energía. Dicho en otra forma, un proceso energéticamente eficiente produce riqueza y uno ineficiente produce gastos.

El balance de entropía se puede plantear en términos similares a los usados cuando tratamos el balance de energía en el apartado 3.3 del capítulo 3. Para un sistema abierto, el balance de entropía se puede plantear en la siguiente forma.

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Entropía que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Entropía que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Generación} \\ \text{de} \\ \text{entropía} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Entropía que} \\ \text{se acumula} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right]$$

El balance de entropía es análogo al de energía. En un sistema abierto, la corriente que atraviesa el sistema de flujo tiene una entropía de entrada y otra distinta de salida. También puede existir un flujo de energía en forma de calor, que agrega entropía y en el proceso mismo se genera entropía a causa de las irreversibilidades que inevitablemente acompañan a todo proceso real. Pero antes de tratar la cuestión en los sistemas abiertos, comencemos por analizar un sistema cerrado.

### 5.13.1 El balance de entropía en un sistema cerrado

El balance de entropía en un sistema cerrado que sólo intercambia energía en forma de trabajo y de calor con el medio es muy fácil de establecer, ya que el sistema es cerrado. No entra ni sale entropía del sistema, aunque sí entra o sale entropía del calor intercambiado, de modo que la acumulación de entropía (o variación del contenido de entropía del sistema) debe ser igual a la suma de la generación de entropía más (o menos, según sea el signo del flujo calórico) la entropía del calor. En algunas fuentes bibliográficas se llama *generación externa de entropía* a la entropía del calor para distinguirla de la generación de entropía debida a los mecanismos internos del propio sistema, que se suele denominar *generación interna de entropía*.

La variación del contenido de entropía del sistema es igual entonces a la suma de las contribuciones de dos factores: la variación de entropía generada por el intercambio de calor y la variación de entropía generada internamente como consecuencia de la irreversibilidad del proceso, en el curso de la operación que se está analizando. En otras palabras, la ecuación resulta como sigue.

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Variación del contenido} \\ \text{de entropía del sistema} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Variación de entropía} \\ \text{producida por el calor} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Generación interna} \\ \text{de entropía} \end{array} \right]$$

Planteando las variaciones con respecto al tiempo se obtiene:

$$\Delta \dot{S} = \dot{S}_f - \dot{S}_i = \underbrace{\int_i^f \frac{\delta \dot{Q}}{T}}_{\text{entropía del calor}} + \underbrace{\dot{\sigma}}_{\substack{\text{generación} \\ \text{interna de} \\ \text{entropía}}} \quad (5-40)$$

Si el calor total intercambiado por unidad de tiempo entre el estado inicial  $i$  y el estado final  $f$  es conocido e igual a  $\dot{Q}$ , es posible simplificar esta relación de la siguiente manera.

$$\Delta \dot{S} = \dot{S}_f - \dot{S}_i = \underbrace{\frac{\dot{Q}}{T}}_{\substack{\text{entropía} \\ \text{del calor}}} + \underbrace{\dot{\sigma}}_{\substack{\text{generación} \\ \text{interna de} \\ \text{entropía}}} \quad (5-41)$$

Una de las preguntas mas frecuentes (y de las dudas mas persistentes) relacionadas con esta cuestión es la siguiente. ¿Porqué no interviene el trabajo en el balance de entropía?. Puesto que admitimos que el sistema puede producir o consumir energía en forma de trabajo, no parece sensato excluirlo del balance ya que se trata de un componente importante. De hecho es el mas importante si la evolución del sistema es adiabática. La respuesta es la siguiente: el trabajo no se excluye del balance, sino que forma parte del término que hemos llamado generación de entropía. El motivo por el cual se contabiliza el calor por separado es de ordenamiento. Puesto que la generación de entropía surge de la desigualdad de Clausius, es decir de la ecuación (5-16), hay que recordar que la misma se obtiene (ver el apartado 5.9.2) analizando un ciclo irreversible cualquiera, que puede producir o consumir trabajo. El trabajo está, pues, incluido en la generación interna de entropía. Parte de la misma se produce como consecuencia de las irreversibilidades que tiene el sistema para producir trabajo, de modo que no hay necesidad de contabilizarlo por separado.

### 5.13.2 El balance de entropía en un sistema abierto

El balance de entropía de un sistema abierto depende del régimen con que se produce el flujo. Se puede establecer una estructura análoga a la que planteamos en el estudio que hicimos del Primer Principio para sistemas abiertos en el apartado 3.10 del capítulo 3, en el que se tratan entropías en lugar de energías. En otros términos, podemos establecer un balance de entropía para el sistema en régimen transitorio, del cual se deduce fácilmente una expresión mas sencilla para el caso de régimen estacionario. Planteando el balance de entropía tenemos que la variación del contenido de entropía (que para régimen transitorio será una función del tiempo) es la suma de dos contribuciones: la variación de entropía del calor y la generación de entropía. Esencialmente es la misma igualdad del apartado anterior, en la que el primer término es ahora una función del flujo.

$$[\text{Variación del contenido de entropía del sistema}] = [\text{Variación de entropía producida por el calor}] + [\text{Generación interna de entropía}]$$

Usando la simbología habitual, podemos escribir esta igualdad de la siguiente forma.

$$\frac{dS}{dt} = \underbrace{\sum_{\text{entropía que sale}} (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que salen}} - \sum_{\text{entropía que entra}} (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que entran}}}_{\text{Variación del contenido de entropía del sistema por unidad de tiempo}} = \int_i^f \frac{\delta \dot{Q}}{T} + \underbrace{\dot{\sigma}}_{\text{generación interna de entropía}} \quad (5-42)$$

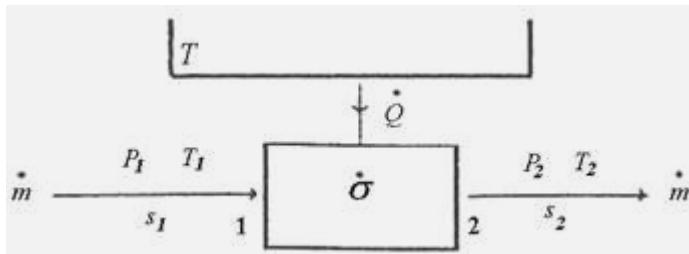
En régimen estable la dependencia del tiempo no desaparece porque la entropía varía con el tiempo ya que aumenta, pero el aumento es a velocidad constante y esta relación se simplifica de la siguiente forma.

$$\Delta \dot{S} = \underbrace{\sum_{\text{entropía que sale}} (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que salen}} - \sum_{\text{entropía que entra}} (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que entran}}}_{\text{Variación del contenido de entropía del sistema por unidad de tiempo}} = \int_i^f \frac{\delta \dot{Q}}{T} + \underbrace{\dot{\sigma}}_{\text{generación interna de entropía}} \quad (5-43)$$

En esta relación podemos simplificar aun mas, teniendo en cuenta que para un régimen de flujo de calor en estado estacionario la integral será directamente el cociente del flujo de calor constante (por unidad de tiempo, claro está) dividido por la temperatura.

$$\Delta \dot{S} = \underbrace{\sum_{\text{entropía que sale}} (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que salen}} - \sum_{\text{entropía que entra}} (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que entran}}}_{\text{Variación del contenido de entropía del sistema por unidad de tiempo}} = \underbrace{\frac{\dot{Q}}{T}}_{\text{entropía del calor}} + \underbrace{\dot{\sigma}}_{\text{generación interna de entropía}} \quad (5-44)$$

Planteamos el balance de entropía en un sistema de flujo tal como el del siguiente croquis. Puede ser un intercambiador de calor, un motor, una planta de energía termoeléctrica, o cualquier proceso que involucre intercambio de energía. No nos preocupa la naturaleza del proceso, al que consideramos como una caja negra, concentrando el análisis en su interacción con el medio ambiente, de la que extraemos toda la información necesaria para nuestras conclusiones. Suponemos que el régimen es estable o permanente, es decir, se cumplen las condiciones impuestas en el apartado 3.5.3 del capítulo 3.



$\dot{m}$  es el caudal m谩sico

El balance de entrop铆a en estado estacionario es:

$$\begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{de la} \\ \text{corriente 1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{del} \\ \text{calor} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{generada} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{de la} \\ \text{corriente 2} \end{pmatrix}$$

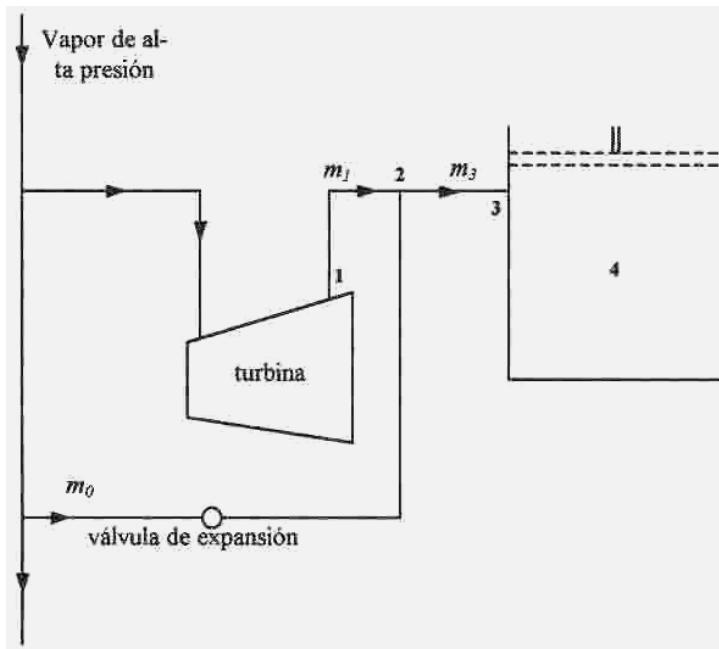
$$\dot{m}S_1 + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S} = \dot{m}S_2$$

$$\dot{S} = \dot{m}(S_2 - S_1) - \frac{\dot{Q}}{T}$$

(5-45)

En un proceso adiab谩tico el t茅rmino del calor desaparece, y la velocidad de generaci髇 de entrop铆a es igual a la variaci髇 de entrop铆a del sistema en el tiempo.

### Ejemplo 5.9 C醠culo de la operaci髇 de un acumulador de vapor.



Una l铆nea de vapor vivo con una presi髇 de 42.2 ata y a una temperatura de 371 °C suministra vapor de agua a una turbina de generaci髇 de energ铆a el閑ctrica que suponemos que opera reversiblemente. La disposici髇 se ilustra en el croquis adjunto. El vapor luego descarga en un acumulador que tiene una presi髇 de 1.56 ata y una temperatura de 132 °C. Para ayudar a mantener la presi髇 y temperatura del mismo hay una v谩lvula de expansi髇 que conecta la l铆nea de vapor de alta presi髇 con el acumulador. Este se conectaría luego a la l铆nea de vapor de baja presi髇 que se envía a planta para calefacci髇 (vapor saturado de proceso). El acumulador tiene una sección transversal de 3.45 m<sup>2</sup> y esta cerrado por un pistón sin rozamiento en su parte superior. Suponiendo que no hay perdidas por rozamiento ¿cuántos kilogramos de vapor fluyen a través de la turbina por cada metro de elevación del pistón?

#### Solución

Nuestro enfoque se basa en suponer que el depósito es muy grande con respecto al caudal que ingresa al mismo, lo que nos permite suponer que las condiciones en el interior del depósito permanecen constantes. Llamaremos  $m_0$ ,  $m_1$  y  $m_3$  a los flujos de masa que circulan por los tres ramales que confluyen en la v谩lvula de expansión 2 por metro de elevación del pistón. Conocemos las condiciones en la l铆nea de vapor de alta y en el depósito pero no en los puntos 1, 2 y 3. Por lo tanto, para resolver este problema hay que calcular desde los extremos hacia el medio. Hay que obtener un balance en la unión 2 que permita deducir las condiciones de salida de la turbina 1. Para ello hace falta conocer las condiciones en 3 y en 1. Veamos primero las condiciones en 3. Las condiciones en el depósito son conocidas:  $P_4 = 1.56$  ata,  $t_4 = 132$  °C. De estos datos obtenemos:  $h_4 = 652.7$  Kcal/Kg y  $v_4 = 1.61$  m<sup>3</sup>/Kg. No conocemos la condición en 3. Podemos suponer que su presión es la misma que la del depósito, pero no conocemos la temperatura. Planteando un balance de entrop铆a en el acumulador tenemos:

$$\begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{que entra} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{del calor} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{generada} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Entrop铆a} \\ \text{que sale} \end{pmatrix}$$

Pero, puesto que no hay salida del depósito y este es adiabático:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{del calor} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{que sale} \end{array} \right) = 0$$

Además, admitiendo que las condiciones en el interior del depósito no varían, su entropía debe permanecer constante, puesto que es una función de estado, por lo que:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Entropía} \\ \text{generada} \end{array} \right) = 0$$

Ahora este resultado nos conduce a una deducción desconcertante. Si el segundo, tercer y cuarto términos son nulos, entonces el primero también lo es. Pero nosotros sabemos que la entropía del vapor que entra al tanque *no* es nula. ¿Por qué se produce esta contradicción? La respuesta es que hemos usado una ecuación de balance de entropía que solo es válida para condiciones de régimen estacionario, pero el sistema no opera en régimen estacionario, porque no se cumple la ecuación de continuidad ya que sólo entra vapor al sistema pero no sale nada del mismo. No obstante, igual podemos usar el balance de entropía para sistemas en régimen estacionario si se razona del siguiente modo. Aunque sabemos que la entropía del vapor que entra al depósito no es nula, el hecho de que la entropía generada sea cero significa que el proceso no ocurre con aumento de entropía. Entonces la entropía del interior del depósito tiene que ser igual a la del vapor que entra al mismo, es decir:  $S_4 = S_3$ . Si la entropía del vapor en el depósito es igual a la del vapor que entra, significa que las condiciones en el interior del depósito son iguales a las del vapor que entra, de lo que se deduce que la entalpía y el volumen específico en 3 son los mismos que en 4, es decir que  $h_3 = 652.7 \text{ Kcal/Kg}$  y  $v_3 = 1.16 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Puesto que conocemos el volumen específico en 3 es fácil calcular la cantidad de vapor que ingresa al depósito. Por cada metro de elevación ingresa:

$$m_3 = \frac{3.54 \text{ m}^2}{\frac{1.16 \text{ m}^3}{\text{Kg}}} = 2.98 \text{ Kg}$$

Dado que la evolución en la válvula de expansión es isentálpica la entalpía  $h_0$  es igual a la del vapor vivo. La entalpía del vapor vivo a 42.2 ata y 371 °C es 750 Kcal/Kg.

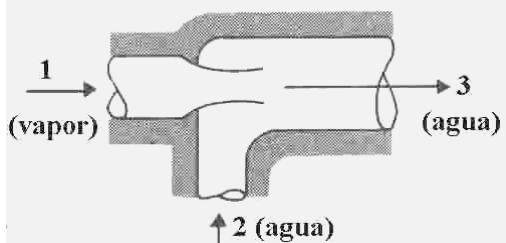
La entalpía a la salida de la turbina se puede obtener de un balance de entropía y de un balance de entalpía en la turbina. Puesto que suponemos que la turbina opera reversiblemente, la entropía a la salida será igual a la de entrada. Por lo tanto conocemos la entropía y la presión y del diagrama de Mollier encontramos la entalpía  $h_1 = 591.6 \text{ Kcal/Kg}$ . Planteando un balance energético y de masa en la conexión 2 tenemos:

$$\begin{aligned} m_0 h_0 + m_1 h_1 &= m_3 h_3 \\ m_0 + m_1 &= m_3 \Rightarrow m_0 = m_3 - m_1 \end{aligned}$$

$$\text{Reemplazando en la anterior: } (m_3 - m_1)h_0 + m_1 h_1 = m_3 h_3 \Rightarrow m_1 = \frac{m_3(h_3 - h_0)}{h_1 - h_0}$$

$$\text{Reemplazando valores obtenemos: } m_1 = 2.98 \frac{652.7 - 750}{591.6 - 750} = 1.83 \text{ Kg} \Rightarrow m_0 = m_3 - m_1 = 1.15 \text{ Kg}$$

#### Ejemplo 5.10 Cálculo de las condiciones operativas de un inyector.



Un inventor solicita una patente de una bomba dinámica denominada "inyector" cuya geometría se describe en el croquis adjunto. La idea del inventor es que entre vapor vivo al recinto de mezcla por el conducto 1 mientras entra agua por el conducto 2. El vapor, acelerado por la disminución de sección, choca con el agua, se mezcla y condensa, y la impulsa hacia la salida 3 en donde (según afirma) se verifica un aumento de presión con respecto a la que tiene en el conducto 2.

Según su solicitud, el vapor tiene una presión de 3 bar y está a 250 °C, necesaria para impulsar agua desde la presión inicial

de 1 bar y 20 °C hasta la presión de salida de 5 bar.

Aunque no indica cual es la temperatura de salida en 3 proporciona un dato útil: al realizar las pruebas preliminares el aparato funcionó según lo afirma con una relación de caudales de masa de 10 Kg de agua por cada Kg de vapor consumido. El equipo es adiabático, y funciona en régimen permanente.

Se nos pide una opinión técnica sobre la viabilidad del aparato. ¿Qué puede decir la Termodinámica sobre esto?.

Datos

En base a las especificaciones sometidas por el inventor, se pueden deducir los siguientes valores.

Estado	P (KPa)	T (°C)	h (KJ/Kg)	s (KJ/Kg °K)
1	300	250	2967.87	7.5183
2	100	20	83.94	0.2931
3	500	82.56	346.12	1.1030

### Solución

Lo que determina si el proceso es posible o no es el Segundo Principio de la Termodinámica. Como la mezcla del agua y el vapor con la condensación que esta trae aparejada es un proceso irreversible, la generación de entropía debe ser distinta de cero. Es imposible que sea negativa o nula, porque ello contradice el Segundo Principio ya que es un proceso irreversible, en consecuencia debe ser positiva.

De acuerdo al balance de entropía, ecuación (5-44), la generación de entropía es:

$$\dot{\sigma} = \sum (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que salen}} - \sum (\dot{m} \times s)_{\text{corrientes que entran}} - \frac{\dot{Q}}{T}$$

Puesto que se supone que el aparato es adiabático, el tercer término de la derecha es nulo.

Por lo tanto la generación de entropía se debe exclusivamente a la diferencia de entropías entre la única corriente que sale y las dos corrientes que entran. Es decir:

$$\dot{\sigma} = \dot{m}_3 \times s_3 - (\dot{m}_1 \times s_1 + \dot{m}_2 \times s_2)$$

El problema ahora reside en que no conocemos el caudal de masa de ninguna de las corrientes, aunque si conocemos sus entropías específicas. La única posibilidad que queda es expresar los caudales de masa en función de uno de ellos, por ejemplo el caudal de masa de vapor. Se deduce del balance de masa (ecuación de continuidad) que:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \quad \text{y puesto que} \quad \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1} = 10 \Rightarrow \dot{m}_3 = \dot{m}_1 + 10\dot{m}_1 = 11\dot{m}_1$$

En consecuencia obtenemos:

$$\dot{\sigma} = 11\dot{m}_1 \times 1.103 - (\dot{m}_1 \times 0.2931 + 11\dot{m}_1 \times 7.5183) = \dot{m}_1 (11 \times 1.103 - 11 \times 0.2931) = 1.6837\dot{m}_1$$

Luego la generación de entropía es 1.6837 KJ por Kg de vapor. Como es positiva, el aparato no viola el Segundo Principio de la Termodinámica, es decir, no es imposible que funcione según afirma el inventor.

## EXERGIA. EL ANÁLISIS EXERGETICO

### 5.14 Exergía

Este parámetro sirve, al igual que la entropía, para medir el grado de irreversibilidad de un proceso y la pérdida que esta produce de utilizabilidad de la energía disponible. Se usa mucho para comparar tecnologías alternativas, para el diseño óptimo de equipos, para proyectar mejoras en la operación de equipos ya existentes y para evaluar el efecto de medidas de conservación de la energía.

Definimos la exergía como el potencial máximo de producir trabajo de un sistema con relación a su entorno. Desde el punto de vista matemático se define de la siguiente manera.

$$B = H - T_0 S \quad (5-46)$$

En esta relación  $T_0$  representa la temperatura *del medio ambiente*. Es necesario aclarar que desde el punto de vista formal *la exergía no es una propiedad de estado del sistema*. Una propiedad de estado del sistema sólo se define en función de propiedades del sistema. Puesto que la exergía se define en función de la temperatura del medio ambiente, se deduce que no puede ser una propiedad de estado del sistema. No obstante, tiene algunos de los atributos de las propiedades de estado del sistema. Por ejemplo, es una función potencial. Esto significa que para un valor determinado de temperatura del medio ambiente se puede calcular la variación de exergía en función de las propiedades iniciales y finales del sistema.

Esto en muchos casos causa no poca confusión, ya que muchos se apoyan en este hecho para clasificar a la exergía entre las propiedades de estado. Esta es una denominación engañosa. Si se habla de *propiedad de estado* a secas, sin especificar a qué nos referimos, se debe interpretar que se está hablando de una propiedad del sistema. Como acabamos de ver, la exergía no es una propiedad de estado, y sólo se puede tratar a la exergía como si lo fuese mientras que la temperatura del medio ambiente no cambie.

Esta objeción ha sido advertida por varios teóricos y se han hecho propuestas para salvarla. Así Szargut y otros (Standard Chemical Exergy of Some Elements and Compounds on the Planet Earth, *Energy* 11, no. 8, pp. 733-755, 1986) proponen establecer como condiciones standard o de referencia para el medio ambiente:  $T_0 = 298.15 \text{ }^{\circ}\text{K}$  ( $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , con la aclaración siguiente “a menos que se diga lo contrario”.

Kotas y otros (Different Definitions of Exergetic Efficiencies, JETC IV Nancy, 1995) proponen condiciones de referencia similares. Desde el punto de vista práctico, una vez establecido un estado de referencia para el medio ambiente cualquier otro estado del medio que no se aparte demasiado del primero produce resultados iguales en los cálculos, o con diferencias despreciables. Sin embargo, es preciso asegurar que los parámetros standard o de referencia del medio sean constantes. Se sobreentiende que el medio ambiente es tan grande en comparación con el sistema que sus parámetros de estado (es decir, la temperatura y la presión) no son afectados por la interacción con el sistema.

A temperatura constante e igual a la de los alrededores del sistema,  $T_0$ , aplicando diferencias finitas a la ecuación que define la exergía tenemos:

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5-47)$$

Es fácil reconocer en el segundo sumando de la derecha la pérdida de capacidad de realizar trabajo que se estudió en el apartado 5.10 y que se define en la ecuación (5-19) de Gouy-Stodola.

La exergía se refiere a un estado standard o de referencia que generalmente es el del medio ambiente, o sea el del aire que lo rodea, y que se define como 20 a 25 °C y 1 atmósfera, y por convención saturado de humedad. Esto último no plantea diferencias prácticas importantes con el aire a cualquier otra humedad.

Como ya hemos explicado, una vez que se han fijados los parámetros del medio ambiente, cualquier variación de valor de la exergía del sistema se debe exclusivamente a variaciones de los parámetros de estado del sistema. En este sentido y suponiendo que se cumple la condición de estado de referencia invariable del sistema, la exergía es una propiedad *casi de estado* porque aunque no sea una propiedad de estado en el sentido estricto, se comporta como si lo fuera. Así y todo, es muy importante tener cuidado de no mezclar en los cálculos valores de exergía basados en diferentes condiciones standard del medio porque esto puede dar lugar a errores. La magnitud e importancia de estos errores es directamente proporcional a la diferencia que existe entre las diferentes condiciones standard del medio.

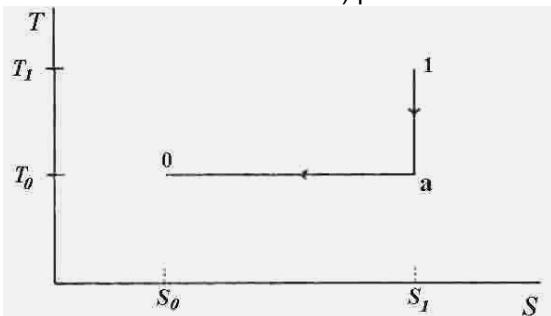
Dado que la exergía se mide en las mismas unidades que la entalpía y que el producto ( $T \times S$ ), es decir en unidades de energía, se la debe considerar como el potencial de manifestación de la energía. Esto significa que es imposible *crear* exergía, por las mismas razones que es imposible crear energía. Sin embargo la exergía no se conserva, no hay ningún "principio de conservación de la exergía". Esto significa que, aunque no se puede crear exergía, sí es posible destruirla. A menudo hablaremos de *destruir* exergía. Esto se debe entender en el contexto de la definición de la exergía, que es el potencial máximo de producir trabajo de un sistema con relación a su entorno. Cuando se habla de *destruir* exergía queremos decir que, por el aumento de entropía, disminuye el potencial de producción de trabajo de la energía total del sistema con respecto al medio ambiente.

### 5.14.1 Exergía en sistemas abiertos

El trabajo útil máximo que puede producir un sistema abierto es el teórico generado en condiciones totalmente reversibles. Analicemos un proceso que se realice desde un estado **1**, de desequilibrio con el medio, hacia otro estado **0** de equilibrio, y que es además el estado del medio ambiente.

Hacemos la evolución en dos etapas: una isentrópica de  $T_1$  a  $T_0$  y otra isotérmica de  $S_1$  a  $S_0$ . La etapa isentrópica es reversible y admitimos que la isotérmica (en la que el sistema se enfria hasta alcanzar la entropía de equilibrio con el medio  $S_0$ ) ocurre con intercambio de calor casi estático reversible (por ejemplo con gradientes infinitesimales de temperatura).

Cualquier otro camino distinto del elegido es irreversible porque involucra la equiparación de entropías (es decir sacar calor del sistema) por un mecanismo *no isotérmico* y por lo tanto *irreversible*.



El trabajo realizado en la transformación **1** → **a** es:

$W_{1 \rightarrow a} = H_1 - H_a$  (evolución adiabática en un sistema abierto). El trabajo en la etapa **a** → **0** es:

$$\begin{aligned} W_{a \rightarrow 0} &= H_a - H_0 + Q_{a \rightarrow 0} \text{ y } Q_{a \rightarrow 0} = T_0(S_0 - S_a) \\ \therefore W_{a \rightarrow 0} &= H_a - H_0 + T_0(S_0 - S_a) = \\ &= H_a - H_0 + T_0(S_a - S_0) = H_a - H_0 - T_0(S_1 - S_0) \end{aligned}$$

Por lo tanto el trabajo máximo es:

$$W_{\max} = W_{1 \rightarrow a} + W_{a \rightarrow 0} = H_1 - H_a + H_a - H_0 - T_0(S_1 - S_0) = H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0)$$

Calculemos  $B$  del sistema en la evolución que planteamos mas arriba.

$$B_1 = H_1 - T_0 S_1 - (H_0 - T_0 S_0) = H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0) = W_{\max} \quad (5-48)$$

Este es el máximo trabajo que se puede obtener del sistema, incluyendo trabajo mecánico, electromagnético, cinético, potencial, químico, etc. si el proceso continúa hasta alcanzar el equilibrio con el ambiente. Es la

exergía del sistema en el estado 1. Nótese que esta función nos permite analizar la capacidad de realizar trabajo de un sistema midiendo una propiedad del conjunto (sistema + medio ambiente) haciendo abstracción de sus características constructivas y sólo observando cómo interacciona con el medio, es decir tratándolo como caja negra, sin importar su naturaleza.

En efecto, sea por ejemplo una turbina, de la que no se conocen sus características constructivas ni operativas. Puede ser de acción o de salto de velocidad, puede operar con vapor de agua o de alcohol. Sólo nos interesa conocer que entra vapor con las condiciones  $P_1$  y  $T_1$  y sale con las condiciones  $P_2$  y  $T_2$ . La exergía es una combinación lineal de propiedades de estado. Por lo tanto depende únicamente de los valores de las propiedades de estado  $P$  y  $T$  iniciales y finales, que determinan a  $H$  y a  $S$ , de las que depende  $B$ , y de la temperatura del medio  $T_0$ . Entonces:

$$\begin{aligned} B_1 &= H_1 - H_0 - T_0(S_1 - S_0) \\ B_2 &= H_2 - H_0 - T_0(S_2 - S_0) \\ \Delta B = B_1 - B_2 &= H_1 - H_2 - T_0(S_1 - S_2) = W_{\text{máximo teórico}} \end{aligned} \quad (5-49)$$

En la realidad existe un cierto grado de irreversibilidad, y por tanto que el trabajo producido será menor,  $W_r$ . La pérdida de utilidad de la energía debida a las irreversibilidades del proceso es:

$$\Delta W = B_1 - B_2 - W_r \quad (5-50)$$

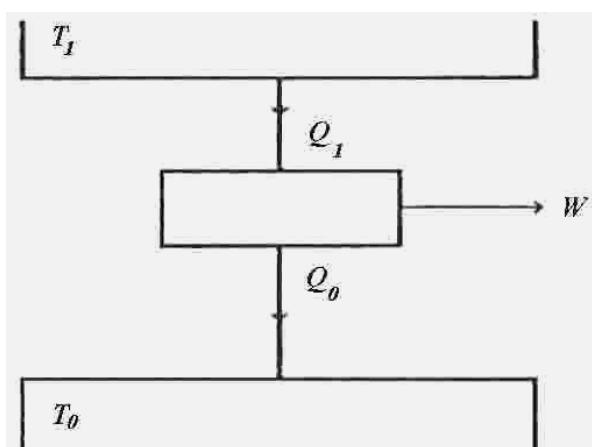
### 5.14.2 Significado físico de la exergía

Como ya hemos explicado más arriba, aunque la exergía es una propiedad casi de estado, no es una propiedad de estado *del sistema* ya que depende de la temperatura  $T_0$  del medio que lo rodea y con el cual interactúa. Casi siempre se puede usar la temperatura de la atmósfera en lugar de la del medio para calcular la exergía sin cometer un error importante.

Este error sólo se resuelve en forma satisfactoria si se define la temperatura de referencia  $T_0$  como la temperatura final de equilibrio para una evolución del sistema que agote totalmente su capacidad de transferir energía en forma de trabajo mediante cualquier mecanismo posible. Por regla general, esta temperatura es igual a la atmosférica.

Sea una fuente a temperatura  $T_I$  mayor que la temperatura  $T_0$  de referencia, que entrega calor  $Q_I$  a un sistema que realiza trabajo útil  $W$ , liberando calor  $Q_0$  a la atmósfera y operando con un rendimiento  $\eta$ .

$$W = Q_I - Q_0 \quad \eta = \frac{Q_I - Q_0}{Q_I} \Rightarrow W = \eta Q_I$$



Siendo  $\eta_C$  el rendimiento de una máquina de Carnot el trabajo máximo  $W_{\text{máx}}$  es:

$$W_{\text{máx}} = \eta_C Q_I = \left(1 - \frac{T_0}{T_I}\right) Q_I = Q_I - \frac{T_0}{T_I} Q_I$$

A este trabajo máximo que es la fracción utilizable  $Q_u$  del calor total lo llamamos exergía del calor. De modo análogo llamamos a  $Q_0$  la fracción no utilizable o anergía  $Q_{nu}$ . Durante cualquier proceso de conversión de energía siempre se puede convertir exergía en anergía pero es *imposible* convertir anergía en exergía.

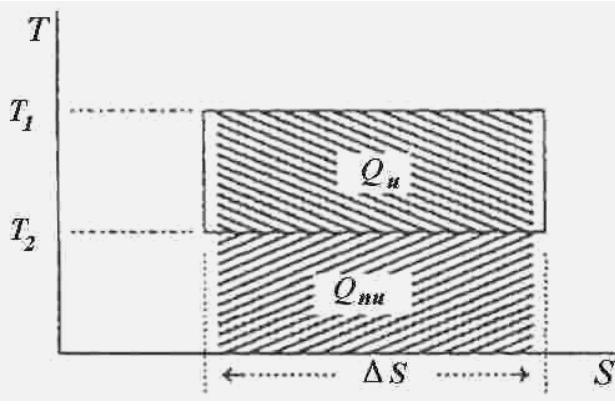
La fracción no utilizable la podemos calcular por medio del rendimiento.

$$\eta = \frac{Q_I - Q_0}{Q_I} = 1 - \frac{Q_0}{Q_I} \Rightarrow Q_0 = Q_I(1 - \eta)$$

$$B_q = Q_u = Q_I - \frac{T_0}{T_I} Q_I \quad (5-51)$$

Es obvio que para procesos reversibles  $B_q$  depende de la diferencia entre  $T_1$  y  $T_0$ . Cuanto mayor sea la diferencia ( $T_1 - T_0$ ) tanto mayor será la magnitud de  $B_q$ , que tiende a cero cuando  $T_1$  tiende a  $T_0$ .

El cálculo de  $Q_u$  y de  $Q_{nu}$  también se puede hacer mediante la entropía como vemos en el diagrama.



$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}; Q_{nu} = T_0 \frac{Q_0}{T_1} = T_0 \Delta S$$

$$Q_u = Q_1 - T_0 \frac{Q_1}{T_1} = Q_1 - T_0 \Delta S = T_1 \Delta S - T_0 \Delta S$$

$$Q_u = \Delta S(T_1 - T_0)$$

Respecto de la fuente a  $T_1$  es:

$$Q_1 = -Q_F$$

y:

$$\Delta S = -\Delta S_F \Rightarrow Q_u = T_0 \Delta S_F - Q_F \quad (5-52)$$

### Exergía de un cuerpo de masa finita

En el caso de un cuerpo que intercambia calor con el sistema la diferencia con respecto del caso anterior de una fuente consiste en que no puede entregar o recibir calor indefinidamente sin variar su temperatura. Veamos esta situación. Sea un cuerpo a temperatura  $T_1$  mayor que  $T_0$  ambiente. Se intercala una máquina y se intercambia calor produciendo trabajo. El cuerpo se va enfriando, porque su capacidad calorífica, a diferencia de la de una fuente como la atmósfera, no es infinita. Si la máquina es reversible el trabajo útil es máximo. El trabajo útil es:

$$Q_u = |Q| - T_0 \Delta S_c$$

$Q_c$  es el calor cedido por el cuerpo, y debe calcularse teniendo en cuenta que su temperatura  $T$  está variando a medida que entrega calor.

$$Q_c = \int_l^0 T dS$$

Como el cuerpo cede calor,  $Q_c < 0$  y también  $\Delta S_c < 0 \Rightarrow$

$$Q_u = T_0 \Delta S_c - Q_c \quad (5-53)$$

### Ejemplo 5.11 Cálculo de la exergía de la combustión.

Determinar la exergía del calor producido por combustión en el aire de 1 Kg de combustible cuyo poder calorífico inferior es PCI = 20000 KJ/Kg. La temperatura de combustión es de 1300 °C. Los parámetros del medio son:  $P_0 = 1$  bar,  $t_0 = 20$  °C. Considerar que el calor específico de los gases producto de la combustión es constante.

#### Solución

La principal dificultad que enfrentamos al tratar de evaluar la exergía del calor es que la temperatura es variable, porque cuando se transmite el calor al sistema que produce trabajo los gases (que son el medio de transmisión de calor) se enfrian. Esta dificultad se puede superar si calculamos la exergía del calor como igual (pero de signo contrario) a la exergía de la fuente, considerada como un cuerpo finito.

De acuerdo a la ecuación (5-53) la exergía de la fuente es:

$$B_1 = T_0 \Delta S_c - Q_c = -B_c = Q_c - T_0 \Delta S_c$$

En esta ecuación  $B_c$  es la exergía del calor (lo que deseamos calcular),  $Q_c$  representa el calor producido en la combustión,  $T_0$  es por supuesto la temperatura absoluta del medio ambiente, y  $\Delta S_c$  es la variación de entropía del gas al enfriarse desde la temperatura de la combustión hasta la temperatura ambiente, a presión constante. Esta se puede calcular mediante la ecuación (5-28), en la que se toma la entropía en función de la temperatura y la presión. De acuerdo a la ecuación (5-28) tenemos:

$$ds' = Cp' \frac{dT}{T} - R' \frac{dP}{P}$$

Pero como la evolución ocurre a presión constante, resulta:

$$ds' = Cp' \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = Cp \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Como no conocemos el calor específico a presión constante del gas, debemos calcularlo. Para ello nos apoyamos en la definición del calor específico dada en el apartado 1.1.5 del capítulo 1. De acuerdo a la ecuación (1-5) tenemos:

$$C_p = \frac{Q}{m\Delta t} = \frac{Q_c}{T_l - T_0}$$

Por lo tanto, reemplazando mas arriba tenemos:

$$\begin{aligned} B_c &= Q_c - T_0 \Delta S_c = Q_c - T_0 C \ln \frac{T_l}{T_0} = Q_c - T_0 \frac{Q_c}{T_l - T_0} \ln \frac{T_l}{T_0} = Q_c \left( 1 - \frac{T_0}{T_l - T_0} \ln \frac{T_l}{T_0} \right) \\ &= 20000 \left( 1 - \frac{293.15}{1300 - 20} \ln \frac{1573.15}{293.15} \right) = 12300 \text{ KJ} \end{aligned}$$

Notemos que el valor obtenido corresponde a solo el  $12300/20000 \times 100 = 61.5\%$  del PCI del combustible.

### 5.14.3 Exergía en sistemas abiertos irreversibles

Si pensamos en el sistema como productor de entropía, ya no como sistema reversible, entonces debemos hacer dos balances: uno de entropía y otro de energía.

Del balance de energía para sistemas abiertos tenemos:

$$\dot{m}(h_2 - h_1) = \dot{Q}_0 + \dot{W}_u$$

$\dot{Q}_0$  es el calor que se intercambia con la fuente a temperatura  $T_0$ . Este calor entra al sistema, por lo tanto es positivo. Del balance de entropía para sistemas abiertos tenemos:

$$\dot{m}(s_2 - s_1) = \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \dot{\sigma} \Rightarrow \dot{m}(s_2 - s_1)T_0 = \dot{Q}_0 + T_0 \dot{\sigma}$$

Restando la segunda de la primera resulta:

$$\dot{m}[h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)] = \dot{Q}_0 + \dot{W}_u - \dot{Q}_0 - T_0 \dot{\sigma}$$

$$\dot{m}[h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)] = \dot{W}_u - T_0 \dot{\sigma}$$

$$\dot{m}(b_2 - b_1) = \dot{W}_u - T_0 \dot{\sigma}$$

En consecuencia:

$$\dot{W}_u = \dot{m}(b_2 - b_1) + T_0 \dot{\sigma} \quad (5-54)$$

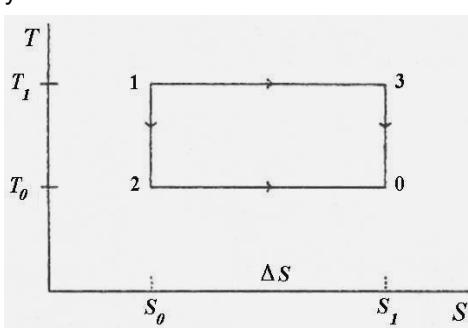
En esta igualdad el trabajo representa el máximo posible. La parte no utilizable es el producto de la temperatura de referencia por la generación de entropía. La diferencia de exergías representa el trabajo utilizable.

Uno de los casos en los que se puede aplicar el análisis exergético a un sistema abierto irreversible es el del mezclado continuo. Se aplica la siguiente ecuación para calcular la exergía del proceso de mezclado.

$$\Delta B = \Delta H_{mezcla} - T_0 \Delta S_{mezcla}$$

### 5.14.4 Exergía en sistemas cerrados

Sea un sistema en el estado 1 ( $P_1, T_1$ ) distinto del atmosférico 0 ( $P_0, T_0$ ). De todas las transformaciones posibles entre el estado 0 y el 1 hay dos que, en cualquier orden, son reversibles: una adiabática (isentrópica) y otra isotérmica ideal. Todas las otras son irreversibles. Uno de los caminos posibles es:



1→2→3 (isentrópica 1→2 e isotérmica 2→3).

El otro camino posible es: 1→3→0 (isotérmica 1→3 e isentrópica 3→0).

$$W_{1 \rightarrow 2} = U_1 - U_2 \text{ porque } \delta Q = \Delta U + \delta W = 0$$

$$\therefore W_{1 \rightarrow 2} = -\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_1 - U_2$$

por otra parte

$$W_{2 \rightarrow 0} = Q_{2 \rightarrow 0} - (U_0 - U_2)$$

$$\therefore W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 0} = U_1 - U_2 + Q_{2 \rightarrow 0} - (U_0 - U_2)$$

$$W = Q_{2 \rightarrow 0} + U_1 - U_0$$

Pero:

$$Q_{2 \rightarrow 0} = T_0(S_0 - S_2) \Rightarrow W = U_1 - U_0 - T_0(S_1 - S_0)$$

Nótese que en este pequeño estudio hemos pasado algo por alto. Este trabajo no es todo trabajo útil pues el sistema se expande al pasar de  $P_1$  a  $P_0$ , o sea que ha realizado trabajo de expansión. Como este trabajo de expansión se hace contra la atmósfera, debe restarse del trabajo anterior para obtener el trabajo útil.

$$W_u = W - P_0(V_0 - V_1) = U_1 - U_0 - T_0(S_1 - S_0) - P_0(V_0 - V_1)$$

$$W_u = U_1 + P_0V_1 - (U_0 + P_0V_0) - T_0(S_1 - S_0)$$

Vamos a introducir las funciones de Gouy-Darrieus, llamadas así en honor de M. Gouy quien en 1889 desarrollara por primera vez el concepto.

La primera función de Gouy-Darrieus es:

$$b^0 = U - T_0S + P_0V$$

La segunda función de Gouy-Darrieus es:

$$b^1 = H - T_0S$$

Es fácil ver que ambas son funciones de estado, aunque no del sistema puesto que  $P_0$ ,  $T_0$  son propiedades del medio ambiente. Entonces:

$$W_u = b^1 - b^0 = \Delta B \quad (5-55)$$

Además es fácil ver que el trabajo útil máximo es el mismo por cualquiera de los dos caminos. En efecto, supongamos por ejemplo que el trabajo útil por el camino  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 0$  fuese mayor que el del camino  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 0$ . Entonces quedaría:

$$W_{u1 \rightarrow 3 \rightarrow 0} > W_{u1 \rightarrow 2 \rightarrow 0} \Rightarrow \exists \ W' = W_{u1 \rightarrow 3 \rightarrow 0} - W_{u1 \rightarrow 2 \rightarrow 0} \text{ siendo } W' > 0.$$

$W'$  sería el trabajo que resulta de invertir el camino de la evolución  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 0$ , quedando así determinado un ciclo virtual. Pero como hemos incluido el calor  $Q_{2 \rightarrow 0}$  en el cálculo de  $W$ , el ciclo así obtenido produciría trabajo intercambiando calor con una sola fuente, la atmósfera, lo que contradice el enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica.

#### Variación de exergía de un sistema cerrado

$$dB = dU - T_0dS + P_0dV \quad dU = \delta Q - \delta W$$

$$\therefore dB = \delta Q - T_0dS - (\delta W - P_0dV)$$

Pero  $\delta Q - T_0dS = \delta Q_u$  (calor útil)

Además por ser  $(P_0 dV)$  el trabajo de dilatación es:  $\delta W - P_0dV = \delta W_u$

$$\therefore dB = \delta Q_u - \delta W_u \quad (5-56)$$

#### **5.14.5 Rendimiento exergético, rendimiento térmico y rendimiento isentrópico**

No ha sido posible aún definir un rendimiento totalmente general, que se pueda aplicar con igual resultado a motores y a otros procesos en los que el objetivo no es producir trabajo. Hoy se deben distinguir dos tipos de eficiencia exergética: aquella referida a motores y aquella referida a otros procesos.

#### Efectividad de motores

Veamos la eficiencia de una máquina térmica. El rendimiento térmico de una máquina térmica que funciona como motor se define:

$$\eta = \frac{W}{Q_e} \quad (5-57)$$

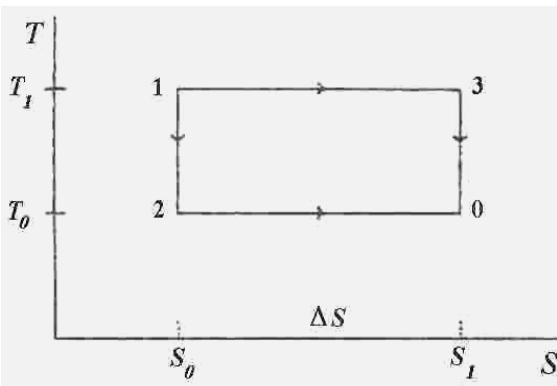
Donde  $Q_e$  es el calor entregado a la máquina para la producción del trabajo  $W$ . Es un cociente de energías de distinta calidad. El trabajo  $W$  es exergía pura porque por definición exergía es energía capaz de producir trabajo ideal reversible. En cambio  $Q_e$  es anergía + exergía, porque una parte de  $Q_e$  se malgasta por las irreversibilidades inherentes al sistema. El rendimiento expresado de esta manera se suele denominar *rendimiento térmico*.

El *rendimiento isentrópico* de una máquina térmica que funciona como motor se define como el cociente del trabajo *real* producido dividido por el trabajo que produciría si la evolución fuese isentrópica. Es decir:

$$\eta_s = \frac{W}{W_s} \quad (5-57')$$

El *rendimiento exergético* de una máquina térmica que funciona como motor se define como el cociente de las exergías producidas sobre las exergías consumidas. Es decir:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Ex. cons.} \quad (5-58)$$



"Ex. cons" son las exergías consumidas, o sea:  $(Q_{u1} - Q_{u2})$ .

Supongamos por ejemplo un motor reversible de Carnot.

$$W = (T_1 - T_2) \Delta S \quad Q_{u1} = (T_1 - T_0) \Delta S$$

$$Q_{u2} = (T_2 - T_0) \Delta S$$

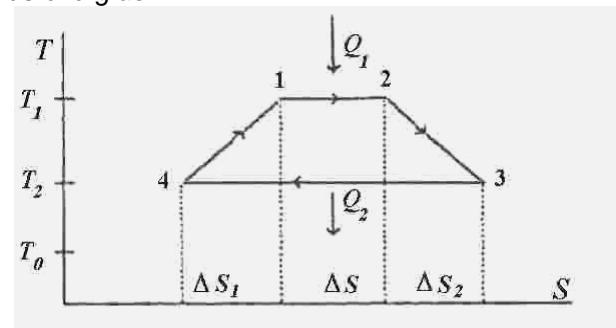
$$\eta_{ex} = \frac{(T_1 - T_2) \Delta S}{[(T_1 - T_0) - (T_2 - T_0)] \Delta S} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0} = 1$$

Existe una gran diferencia entre el rendimiento exergético y el rendimiento térmico. El rendimiento térmico de una máquina de Carnot reversible es *siempre* menor que 1. No puede ser igual a 1 porque eso significaría una violación del enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio como demostramos en el apartado 5.7. En cambio el rendimiento exergético de una máquina de Carnot reversible es 1. Esto se debe a que es un cociente de energías de igual calidad, es un cociente de **exergías**.

Veamos ahora el caso de una máquina de Carnot con un cierto grado de irreversibilidad en la compresión (etapa 4→1) que opera con aumento de entropía y en la expansión (etapa 2→3) que tampoco es isentrópica.

$$Q_1 = T_1 \Delta S \quad Q_2 = T_2 (\Delta S + \Delta S_1 + \Delta S_2)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \Delta S - T_2 (\Delta S_1 + \Delta S_2)$$



El calor útil es:

$$Q_{u1} - Q_{u2} = (T_1 - T_0) \Delta S - (T_2 - T_0) (\Delta S + \Delta S_1 + \Delta S_2) \\ = (T_1 - T_2) \Delta S - T_2 (\Delta S_1 + \Delta S_2) + T_0 (\Delta S_1 + \Delta S_2)$$

El rendimiento exergético es:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Ex. cons.} = \frac{(T_1 - T_2) \Delta S - T_2 (\Delta S_1 + \Delta S_2)}{(T_1 - T_2) \Delta S - T_2 (\Delta S_1 + \Delta S_2) + T_0 (\Delta S_1 + \Delta S_2)} \quad (5-59)$$

Llamando  $J$  a  $(T_1 - T_2) \Delta S - T_2 (\Delta S_1 + \Delta S_2)$  y  $K$  a  $T_0 (\Delta S_1 + \Delta S_2)$  tenemos:

$$\boxed{\eta_{ex} = \frac{J}{J + K} < 1}$$

Queda claro que a mayor grado de irreversibilidad corresponde mayor anergía, menor exergía y menor rendimiento exergético. También a mayor irreversibilidad corresponde mayor generación de entropía. Así se puede considerar a la entropía como una medida de la magnitud de la conversión de exergía en anergía.

### Ejemplo 5.12 Cálculo del rendimiento exergético de una turbina de vapor.

La temperatura media de suministro de calor para el vapor de agua en una instalación de turbina de vapor es igual a 330 °C. Calcular el rendimiento térmico de la instalación de turbina de vapor y el rendimiento exergético del ciclo teórico de la misma. Al hacer el cálculo del rendimiento exergético, considerar que en el hogar de la caldera se quema el combustible a la presión atmosférica; la temperatura máxima de la llama es  $t_{llama} = 1350$  °C; el calor específico de los productos de la combustión es constante. La temperatura del medio se toma igual a 29°C. Se supone que no hay pérdida de calor en la caldera.

Solución

El rendimiento térmico del ciclo se determina así: de la ecuación (5-4) tenemos tomando como temperatura de la fuente cálida la temperatura media de 330 °C:  $T_1 = 330 + 273 = 603$  °K.

$$\eta_t = \frac{T_l - T_2}{T_l} = \frac{603 - 302}{603} = 0.499$$

El rendimiento exergético se calcula por medio de la ecuación (5-58) obteniendo:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Ex. cons.}$$

Las exergías consumidas se pueden calcular como se explica en el ejemplo 5.11. De acuerdo a lo que se dedujo en dicho ejemplo tenemos:

$$\eta_{ex} = \frac{W}{Q_c \left( 1 - \frac{T_0}{T_l - T_0} \ln \frac{T_l}{T_0} \right)} = \frac{\eta_t \times Q_c}{Q_c \left( 1 - \frac{T_0}{T_l - T_0} \ln \frac{T_l}{T_0} \right)} = \frac{\eta_t}{1 - \frac{T_0}{T_l - T_0} \ln \frac{T_l}{T_0}} = \frac{0.499}{1 - \frac{302}{1623 - 302} \ln \frac{1623}{302}} = 0.811$$

En este punto se plantea la siguiente pregunta. ¿Porqué es el rendimiento exergético mayor que el rendimiento térmico o de Carnot?. La respuesta se encuentra en la propia definición del rendimiento exergético. De acuerdo a la ecuación (5-58) el rendimiento exergético resulta de dividir el trabajo producido por la exergía consumida, mientras que en el caso del rendimiento térmico se divide el trabajo producido por el calor consumido. Pero como la exergía es menor que el calor, el rendimiento exergético resulta mayor que el térmico, ya que se está dividiendo el mismo trabajo por un número mas pequeño. Esto nos enseña que no tiene sentido comparar ambos rendimientos, ya que en realidad miden cosas diferentes.

#### Efectividad de procesos

Nos apoyamos en la definición dada por Gaggioli y Petit (*Chem. Tech.*, vol. 7, pág. 496, 1977) que dividen las sustancias en dos clases: sustancias de proceso que son el sujeto del proceso, o sea las sustancias sobre las que se opera para efectuar los cambios que son la esencia del proceso, y sustancias de trabajo que son las que se emplean como medios del proceso. Por ejemplo, si se trata de calentar una corriente de etanol con el fin de purificarlo en una columna de rectificación y obtener alcohol puro de 96°, el etanol es la sustancia de proceso y el vapor empleado como medio calefactor es la sustancia de trabajo. La eficiencia Gaggioli es muy usada para evaluar el comportamiento de distintos diseños de intercambiadores de calor que son típicos procesos en los que no se produce trabajo mecánico. La eficiencia Gaggioli se define como:

$$\eta_G = \frac{\Delta B_p}{-\Delta B_l} \quad (5-60)$$

$\Delta B_p$  = variación de exergía del producto.  $\Delta B_l$  = variación de exergía de la sustancia de trabajo.

Esto es, si no hubiese generación de entropía en un intercambiador isotérmico ideal de superficie infinita, la variación de exergía del producto sería igual a la variación de exergía de la sustancia de trabajo porque la generación de entropía es cero, y la eficiencia o rendimiento Gaggioli es uno. Evidentemente en un intercambiador real la exergía entregada por la sustancia de trabajo (vapor) al enfriarse es igual a la absorbida por el producto (etanol) al calentarse mas una cierta porción de energía disipada en vencer las resistencias ofrecidas por ambos fluidos al paso de calor mas las pérdidas al medio ambiente, de modo que el rendimiento es siempre menor que uno.

#### Efectividad del intercambio de calor

La eficiencia exergética de un intercambiador de calor se define de manera similar al caso de un proceso. Supongamos que el intercambiador de calor es un calentador, sin pérdidas de energía al medio ambiente y sin consumo de energía como trabajo mecánico. En ese caso la sustancia de proceso es el fluido frío porque es el fluido sobre el cual se hace la operación de calentamiento, es el sujeto del proceso. En cuanto al fluido cálido (el que entrega calor) es la sustancia de trabajo. Entonces usando la ecuación (5-60) obtenemos la siguiente expresión.

$$\eta_{ex} = \frac{\Delta B_f}{-\Delta B_c} \quad (5-61)$$

$\Delta B_f$  = variación de exergía del fluido frío.  $\Delta B_c$  = variación de exergía del fluido cálido.

#### 5.14.6 Balance exergético

El balance de exergía sirve para analizar sistemas reales, para extraer conclusiones útiles con el fin de mejorar su funcionamiento. Es la parte mas importante del análisis exergético. El análisis exergético difiere del energético en dos aspectos muy importantes. Cuando se realiza un análisis energético basado en el Primer Principio de la Termodinámica no se hacen distinciones entre las distintas clases o corrientes de energía.

Todas las formas de transferir energía se consideran equivalentes, y no se toma en cuenta la pérdida de *calidad* de la energía. Por ejemplo, para el análisis energético tiene la misma calidad una corriente de energía que se mueve desde una fuente cálida hacia una fuente fría que la corriente inversa. Sin embargo, el Segundo Principio de la Termodinámica nos enseña que la *calidad* de estas dos corrientes es distinta, ya que para el Segundo Principio importa el *sentido* de las mismas. En el análisis exergético se toma en cuenta la pérdida de calidad del flujo “contra la corriente” que requiere hacer una inversión extra no exigida por el flujo “a favor de la corriente” lo que indica una diferencia de calidad de ambas corrientes. Es capaz de detectar y cuantificar las ineficiencias que existen en el proceso, cosa que el análisis basado en el Primer Principio no es capaz de hacer.

Examinemos primero el caso de un sistema cerrado. Supongamos tener un sistema cerrado que en el curso de una evolución desde el estado inicial **1** al estado final **2** recibe una cierta cantidad de energía en forma de calor  $Q$ , entrega otra cierta cantidad de energía en forma de trabajo  $W$  variando su volumen en la cantidad  $\Delta V$  y modificando su entropía en una magnitud  $\Delta S$ . De acuerdo a la ecuación (5-56) deducida en el apartado 5.14.4 tenemos:

$$\Delta B = Q - T_o \Delta S - (W - P_o \Delta V) \quad (5-62)$$

¿Qué significa esta igualdad?. Podemos ver es que la exergía disminuye puesto que para cualquier evolución real irreversible  $\Delta S$  es siempre positivo. Además, el trabajo que produce el sistema se considera positivo por convención, de modo que toda evolución irreversible capaz de producir trabajo ocurre *siempre* con disminución de exergía. ¿Qué podemos deducir de este hecho?. Al disminuir la capacidad de producir trabajo en cada evolución, cualquier sistema cerrado deberá reponerse a los valores originales de antes de la evolución si se lo quiere seguir usando para producir trabajo. En otros términos, debe poder operar en ciclos, de otro modo su capacidad de realizar trabajo se agota de inmediato.

El caso en el que tiene mayor interés y utilidad el balance de exergía es el de los sistemas abiertos, por lo que nos concentraremos en esta cuestión. Para plantear el balance de exergía en un sistema abierto partiremos de la hipótesis de que la exergía es conservativa y que el régimen es estable, es decir que en definitiva la exergía que entra al sistema de flujo debe ser igual a la exergía que sale, por todos los conceptos.

Puede entrar o salir exergía en forma de cualquier flujo de energía, ya sea macroscópica, como calor o como trabajo mecánico, eléctrico o químico.

Para plantear el balance de exergías suponemos en principio que el sistema se encuentra en régimen permanente o estable, tanto desde el punto de vista de las corrientes como desde el punto de vista del flujo de energía. Por lo tanto, la exergía que ingresa al sistema tiene que ser igual a la que sale mas la que se destruye en el interior del sistema. Esta última (la exergía destruida) debe ser igual a la entropía generada. Por lo tanto, podemos plantear el balance exergético de la siguiente forma.

$$B_1 + B_q = B_2 + W_o + \sigma \quad (5-63)$$

En esta ecuación  $B_1$  representa la exergía *neta* de todas las corrientes que entran al sistema,  $B_2$  representa la exergía *neta* de todas las corrientes que salen del sistema,  $W_o$  es el trabajo distinto del de circulación, o sea trabajo de eje, eléctrico, químico, etc. Como en la ecuación (5-39)  $\sigma$  representa la generación de entropía. También se puede interpretar a  $\sigma$  como la tasa de destrucción o pérdida de exergía, dado que si se despeja de la ecuación (5-63) se obtiene la siguiente expresión.

$$\sigma = B_1 + B_q - (B_2 + W_o)$$

Del examen de esta ecuación surge que  $\sigma$  es la diferencia entre las exergías que entran y las que salen. Puesto que es imposible *crear* exergía, se deduce que cuando  $\sigma$  es distinto de cero debe ser negativo, o sea que representa la pérdida de exergía como consecuencia de las irreversibilidades propias del sistema.

Algunos autores distinguen entre *destrucción* y *pérdida* de exergía, porque entienden por pérdidas a las fugas de exergía al medio ambiente, como consecuencia de las fugas de energía, en tanto que la exergía que se destruye lo hace como consecuencia de las irreversibilidades internas del proceso. En el fondo, desde el punto de vista práctico es una distinción innecesaria, puesto que ambos procesos son irreversibles, tanto la fuga de energía como la destrucción de exergía. No obstante, se contabilizan de forma distinta. Por ejemplo se tiene un proceso en el que se extrae calor en un intercambiador. Este calor se disipa en la atmósfera por medio de una torre de enfriamiento. El valor de la exergía *perdida* se contabiliza como una corriente de exergía que sale del sistema, en tanto que la exergía *destruida* se contabiliza como una diferencia de exergía debida al aumento de entropía del sistema como consecuencia de la transferencia irreversible de calor.

Para cualquier sistema la producción (incremento) de entropía es proporcional a la intensidad de la fuerza que impulsa el proceso. Por ejemplo en un proceso de intercambio de calor la fuerza que impulsa el intercambio de calor es el gradiente térmico, y cuanto mayor sea el gradiente térmico tanto mayor es el grado de irreversibilidad del sistema y el aumento de entropía que sufre. En consecuencia, tanto mayor será la degradación de la energía utilizable, o sea la destrucción de exergía. Expresando esto en términos de relaciones cualitativas tenemos para sistemas cerrados lo siguiente.

$$\sigma \equiv (\text{masa del sistema}) \times (\text{intensidad de la fuerza impulsora})$$

Para sistemas abiertos tenemos:

$$\dot{\sigma} \equiv (\text{velocidad de flujo de masa}) \times (\text{intensidad de la fuerza impulsora})$$

La intensidad de la fuerza impulsora se refiere a diferencias de temperatura, presión, concentración de masa, etc. En una palabra, todos los procesos de transferencia, tanto de masa como de calor o de cantidad de movimiento. Por regla general, estos procesos producen una considerable destrucción de exergía.

### 5.14.7 Balance exergético en una turbina

El balance de energía para una turbina en régimen estacionario con variación de energía potencial despreciable es:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}(h_2 - h_1) + \Delta \dot{E}_c$$

En esta relación el estado 1 corresponde a la entrada y el estado 2 a la salida. Podemos asumir las hipótesis habituales: que la operación de la turbina es adiabática reversible y que la variación de energía cinética es despreciable. Entonces resulta:

$$-\dot{W} = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Pero si suponemos que la operación de la turbina es adiabática reversible la variación de entalpías será la que resulte de una evolución isentrópica, es decir:

$$-\dot{W}_s = \dot{m}(h_2 - h_1)_s$$

Esta no es la potencia real entregada, puesto que la evolución real no es isentrópica. Introduciendo el rendimiento isentrópico de la turbina tenemos:

$$\dot{W}_{real} = \dot{m}(h_1 - h_2)_{real} = \eta_s \times \dot{W}_s = \eta_s \dot{m}(h_1 - h_2)_s$$

El rendimiento exergético se puede calcular mediante la ecuación (5-58) de la siguiente forma.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{real}}{\text{Ex. cons.}} = \frac{\dot{W}_{real}}{\dot{B}_1 - \dot{B}_2} = \frac{\dot{W}_{real}}{\dot{m}[(h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2)]}$$

Nótese que en esta ecuación la exergía consumida incluye la destrucción de exergía debida a la irreversibilidad propia del proceso. Cuanto mayor sea ésta, tanto menor será el rendimiento exergético.

¿Qué relación se puede encontrar entre el rendimiento exergético y el rendimiento isentrópico en una turbina?. El rendimiento exergético se puede escribir de la siguiente forma.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{real}}{-\Delta \dot{B}_{12}} = \frac{-\Delta \dot{H}_{12}}{-\Delta \dot{H}_{12} + T_0 \Delta \dot{S}_{12}} = \frac{\eta_s \times \dot{W}_s}{\eta_s \times \dot{W}_s + \dot{\sigma}} = \frac{\eta_s}{\eta_s + \dot{\sigma} / \dot{W}_s} \quad (5-64)$$

El trabajo producido por la evolución si la turbina operase en forma isentrópica se puede calcular en función de la variación de entropía y del rendimiento isentrópico. En efecto:

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{\dot{W}_{real}}{\dot{W}_s} = \frac{\dot{m}(h_1 - h_2)_{real}}{\dot{m}(h_1 - h_2)_s} = \frac{(h_1 - h_2)_{real}}{(h_1 - h_2)_s} = \frac{h_1 - h_{2s} + h_{2s} - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \\ \eta_s &= 1 - \frac{h_2 - h_{2s}}{h_1 - h_{2s}} = 1 - \frac{\bar{T}_2(s_2 - s_{2s})}{h_1 - h_{2s}} = 1 - \frac{\bar{T}_2(s_2 - s_1)}{w_s} \end{aligned}$$

La temperatura media que usamos en esta última expresión para calcular la diferencia de entalpías es la de salida de la turbina, y se calcula de la siguiente manera.

$$\bar{T}_2 = \frac{T_2 + T_{2s}}{2} = \frac{h_2 - h_{2s}}{s_2 - s_1}$$

Despejando el trabajo para la evolución isentrópica:

$$w_s = \frac{\bar{T}_2}{1 - \eta_s} (s_2 - s_1)$$

Retomando la expresión que obtuvimos para el rendimiento exergético.

$$\eta_{ex} = \frac{\eta_s}{\eta_s + \frac{\dot{\sigma}}{\dot{W}_s}} = \frac{\eta_s}{\eta_s + \frac{\dot{m}T_0(s_2 - s_1)}{\bar{T}_2 \dot{m}(s_2 - s_1)}} = \frac{\eta_s}{\eta_s + (1 - \eta_s) \frac{T_0}{\bar{T}_2}}$$

De donde:

$$\eta_{ex} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{\eta_s} - 1 \right) \frac{T_0}{\bar{T}_2}} \quad (5-65)$$

Esta expresión nos indica que el rendimiento exergético depende de la relación de temperaturas del medio a salida de la turbina. Cuando esta relación tiende a 1 el rendimiento exergético tiende al rendimiento isentrópico. Para valores menores que 1 el rendimiento exergético es menor que el isentrópico, y para valores mayores que 1 el rendimiento exergético es mayor que el isentrópico. Por lo tanto, para pequeños valores del rendimiento isentrópico conviene que la temperatura de salida de la turbina sea lo mas alta posible con respecto a la del medio porque eso permite obtener valores del rendimiento exergético mayores, y en consecuencia, menores pérdidas de exergía.

Sin embargo, este razonamiento se da de narices con el hecho indiscutible de que cuanto mas alta es la temperatura de salida de la turbina tanto menor será la utilización de la energía del fluido en la misma, dado que la temperatura está midiendo el contenido de energía térmica del mismo. En otras palabras, si el fluido sale de la turbina con una temperatura muy alta, todavía contiene energía que no se ha podido extraer en la turbina. Esta paradoja nos indica las debilidades del método exergético de análisis de procesos.

### 5.14.8 Balance exergético en compresores y bombas

Como sabemos, el balance de energía en un compresor se puede plantear de la siguiente manera.

$$w_b = h_2 - h_1 = \frac{h_{2s} - h_1}{\eta_s}$$

En esta expresión 1 identifica las condiciones de entrada y 2 las de salida. En una bomba, el trabajo se obtiene asumiendo comportamiento incompresible, de donde resulta la siguiente expresión.

$$w_b = h_2 - h_1 = \int_1^2 v dP = \frac{v(P_{2s} - P_1)}{\eta_s} = \frac{P_{2s} - P_1}{\rho \eta_s}$$

La generación de entropía es:

$$\dot{\sigma} = -\dot{W}_b + \int_1^2 \frac{\delta \dot{Q}}{T} - \Delta \dot{S}$$

Si asumimos evolución adiabática el segundo término de la derecha se anula, resultando:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= \dot{m}(h_2 - h_1) - \dot{m}(b_2 - b_1) = \dot{m}(h_2 - h_1) - \dot{m}[(h_2 - h_1) - T_0(s_2 - s_1)] = \\ &= \dot{m}T_0(s_2 - s_1) = T_0 \Delta \dot{S} \end{aligned}$$

El rendimiento exergético asumiendo que el proceso es adiabático (pero no isentrópico) resulta ser:

$$\eta_{ex} = \frac{b_2 - b_1}{-w_b} = \frac{h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1}$$

Como se hizo antes, es posible relacionar el rendimiento exergético con el rendimiento isentrópico. De la definición de rendimiento isentrópico tenemos:

$$\eta_s = \frac{(h_2 - h_1)_s}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{h_2 - h_{2s}}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{\bar{T}_2(s_2 - s_1)}{-w_b} \Rightarrow -w_b = \frac{\bar{T}_2(s_2 - s_1)}{1 - \eta_s}$$

Por otra parte:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{\sigma}{w_b} = 1 - \frac{T_0}{\bar{T}_2} (1 - \eta_s) \quad (5-66)$$

Por lo tanto, cuanto mas baja sea la temperatura media operativa del equipo tanto menor será el rendimiento exergético. Esto significa que si el equipo se debe operar a baja temperatura por exigencias impuestas por el proceso, el rendimiento isentrópico deberá ser elevado (tendiendo a 1) para que el rendimiento exergético se mantenga dentro de valores razonables, con menor destrucción de exergía.

### 5.14.9 Balance exergético en intercambiadores de calor sin cambio de fase ni mezcla

Imaginemos un intercambiador de calor construido como una caja prismática dividida en su longitud mayor por una chapa, en dos mitades. Cada mitad tiene una tubería de entrada y otra de salida. Por la mitad superior circula un fluido frío de izquierda a derecha con temperaturas de entrada y salida  $t_1$  y  $t_2$ . Por la mitad inferior circula un fluido cálido de derecha a izquierda con temperaturas de entrada y salida  $t_3$  y  $t_4$ .

Se pueden distinguir tres tipos de irreversibilidad que generan destrucción de exergía.

- Irreversibilidad debida a la transmisión de calor entre los fluidos con diferencia finita de temperatura.
- Irreversibilidad debida a la pérdida de presión en los fluidos causada por la fricción.
- Irreversibilidad debida al intercambio de calor con el medio ambiente.

Normalmente la última causa de irreversibilidad se puede despreciar porque el intercambio de calor con el medio se ve obstaculizado por la aislación térmica que protege estos equipos. Igualmente se suelen despreciar las variaciones de energía cinética y potencial.

Podemos plantear balances de energía y de exergías en el equipo. El de energía queda de la siguiente manera.

$$\dot{m}_f(h_2 - h_1) - \dot{m}_c(h_4 - h_3) = 0$$

En tanto, el balance de exergía se plantea como sigue.

$$\dot{m}_f(b_2 - b_1) - \dot{m}_c(b_4 - b_3) + \dot{\sigma} = 0$$

El rendimiento exergético se plantea en la forma (5-61) es decir:

$$\eta_{ex} = \frac{\Delta B_f}{-\Delta B_c} = \frac{\dot{m}_f(b_2 - b_1)}{-\dot{m}_c(b_4 - b_3)} \quad (5-67)$$

Puesto que ambos fluidos varían su temperatura a la vez, se deduce que la diferencia de temperaturas que tiene cada uno de ellos con la temperatura ambiente aumenta en uno y disminuye en el otro. En consecuencia, uno de ellos aumenta su exergía a expensas de una disminución de exergía del otro. En estos términos el intercambio de calor también se puede interpretar como un intercambio de exergías.

### 5.14.10 Balance exergético en intercambiadores de calor sin cambio de fase con mezcla

En ciertos casos conviene mezclar dos corrientes para conseguir un intercambio de calor más eficaz. Este es el caso del calentamiento de agua líquida con vapor de agua, que se hace burbujeante directamente en el seno del líquido. Analizaremos el caso de un sistema en flujo estable. Sea una corriente 1 que se mezcla con otra corriente 2 para dar como resultado una corriente 3. Un balance de masa establece que:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3$$

Un balance de energía permite plantear:  $\dot{m}_1 \times h_1 + \dot{m}_2 \times h_2 = \dot{m}_3 \times h_3$

Por último, también podemos plantear un balance de exergías con un modelo conservativo agregándole la degeneración o destrucción de exergía.

$$\dot{m}_3 \times b_3 - \dot{m}_2 \times b_2 - \dot{m}_1 \times b_1 + \dot{\sigma} = 0$$

Este sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas se puede resolver, ya que es un sistema lineal. Del balance de exergía surge que el rendimiento exergético viene dado por la siguiente expresión.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m}_3 \times b_3}{\dot{m}_1 \times b_1 + \dot{m}_2 \times b_2} \quad (5-68)$$

## APENDICE

### **Otros enunciados del Segundo Principio**

En aras de la claridad nos hemos limitado a exponer el Segundo Principio en forma clásica, o sea, siguiendo mas o menos un orden histórico. Estrictamente, esto no es del todo cierto. En realidad, la historia de la Termodinámica nos muestra que las ideas que fundamentaron los distintos enunciados del Segundo Principio son en algunos casos anteriores a la formulación del Primer Principio. Ya en su obra publicada en 1824 Sadi Carnot analiza los ciclos térmicos en forma teórica, sentando las bases del Segundo Principio. Pero en épocas de Sadi Carnot todavía se pensaba en términos de calórico, que era considerado el fluido que impregna a toda la materia y se libera como consecuencia del trabajo mecánico. La idea de la energía que se manifiesta en diversas formas, y de la conservación de la energía no iba a surgir hasta 1842 con los trabajos de Mayer y Joule quienes demostraron que el calor es convertible en trabajo y viceversa. Sólo en 1865 se inventa por Clausius el concepto de entropía. Según parece ya el padre de Sadi Carnot, el Ministro de Guerra de Napoleón Lázaro Carnot, había publicado un trabajo en 1783 titulado "Ensayo sobre las máquinas en general" donde trata la analogía entre el flujo de la energía térmica en una máquina de calor y el flujo de agua en una rueda hidráulica. No cabe duda que estas ideas influyeron en la génesis de los conceptos básicos que llevaron a los distintos enunciados "clásicos" del Segundo Principio. Estos se debieron principalmente a Clausius (1851), Kelvin (1882) y Planck (1897).

Las ideas en las que se basan las primeras formas de enunciar el Segundo Principio hoy se conocen como "enfoque clásico" o "de ingeniería". Para los científicos puros este enfoque estaba un poco limitado porque se consideraba falso de generalidad y de rigor matemático. Así es como se continúa trabajando en la búsqueda de enfoques mas satisfactorios en esos aspectos. Estos esfuerzos produjeron una pequeña familia de enunciados del Segundo Principio que, en el fondo, tienen los mismos defectos que los enunciados de Carnot, Planck-Kelvin y Clausius: sólo contemplan aspectos parciales del mismo. No se ha podido obtener ningún enunciado capaz de contener a todos los integrantes de la familia, lo que no deja de ser llamativo, porque en Ciencias cualquier hipótesis superadora fatalmente incorpora las viejas teorías. Esto probablemente signifique que todavía no está todo dicho en el campo de la Termodinámica. No obstante, con algún esfuerzo se puede demostrar que todos estos enunciados son equivalentes, lo que permite sospechar que quizás exista un principio de orden superior del cual se derivan estos diferentes aspectos del Segundo Principio.

### **El enunciado de Carathéodory**

Max Born solicitó en 1905 al matemático griego Carathéodory (quien se había destacado en el campo de la topología) que formulara el Segundo Principio de una manera mas general y rigurosa. Este en 1909 produjo un trabajo en el que se formula un enunciado de carácter mas general pero también mas abstracto que las formas clásicas del Segundo Principio.

Su enfoque se basa en las ecuaciones diferenciales de Pfaff. Recordemos del apartado 1.1.8.3 que las ecuaciones diferenciales de Pfaff tienen la siguiente forma.

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

Carathéodory formuló dos teoremas relacionados con estas ecuaciones. El Primer Teorema de Carathéodory establece lo siguiente.

**Si para una expresión diferencial de Pfaff en cualquier número de variables existe un factor integrante, entonces en el dominio de estas variables y en una región arbitrariamente cercana a un punto P, existen otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una curva que sea solución de la ecuación diferencial Pfaffiana.**

El Segundo Teorema de Carathéodory plantea lo siguiente.

**Si una ecuación diferencial de Pfaff tiene la propiedad de que en el dominio de sus variables, cada región en la vecindad de un punto P contiene otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una solución de la ecuación diferencial  $dF = 0$ , entonces existe un factor integrante para la expresión.**

Tomemos la expresión del Primer Principio de la Termodinámica que en ausencia de otro trabajo que no sea mecánico tiene la forma:

$$dQ = dU + PdV$$

Esta es claramente una ecuación diferencial de forma Pfaffiana. En situaciones mas complejas en las que existan otras formas de trabajo tenemos una expresión de la siguiente forma.

$$dQ = dU + PdV + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

De acuerdo con el Segundo Teorema de Carathéodory, si para esta forma diferencial existen puntos inaccesibles (las condiciones de accesibilidad están determinadas por la forma de las funciones que acompañan a los diferenciales), entonces el diferencial  $dQ$  tiene un factor integrante:

$$d\Phi = \frac{dQ}{\lambda}$$

De tal manera existe una primera integral para  $d\Phi$ , lo que implica que es una función de punto (función de estado). De aquí surge la variable de estado entropía en la formulación de Carathéodory, así,  $\Phi = S$ , y surge además la temperatura absoluta como el factor integrante,  $\lambda = T$ . De la imposibilidad de alcanzar ciertos puntos (estados) se deriva la existencia de procesos imposibles. Así, todos los resultados obtenidos de la forma clásica pueden ser derivados a partir del Segundo Teorema de Carathéodory.

La derivación de Carathéodory se puede considerar más abstracta que la clásica, pero tiene a su favor la ventaja de que es más general, precisa y rigurosa. Va de lo general a lo particular, se concentra en la forma general de las ecuaciones de los sistemas termodinámicos y no en características particulares de algunos sistemas como máquinas térmicas, refrigeradores, bombas de calor, etc. Con el método clásico se tiene la situación opuesta, a partir de sistemas particulares se hacen extrapolaciones. Al utilizar el enfoque clásico puede resultar extraño aplicar un postulado basado en la operación de una máquina térmica cíclica a un sistema que consiste en un sólido deformable o a un material viscoelástico.

### **El enunciado de Boltzmann**

El enfoque microscópico es muy usado en la literatura moderna para definir la entropía, y a partir de ella el Segundo Principio de la Termodinámica. El primero en usar este enfoque fue Boltzmann que en 1877 propuso el siguiente enunciado del Segundo Principio.

**El estado macroscópico de un sistema aislado es tanto mas probable cuanto mayor número de microestados  $\Omega$  comprende, y llamando entropía de un estado a la variable  $S = k \ln(\Omega)$  el sistema tiende a evolucionar hacia el macroestado con  $\Omega$  máxima.**

La ventaja que presenta este enunciado es que permite relacionar el concepto de entropía con la tendencia de todos los sistemas a alcanzar un estado de equilibrio. También permite establecer relaciones entre la entropía y la información, definida como el conocimiento que se tiene del suceso o estados del sistema, medible a través de las probabilidades estimadas para sus diversos estados posibles. Este enfoque tiene la ventaja de que permite aplicar la Termodinámica a campos bastante ajenos desde el punto de vista del enfoque clásico, como la teoría de las comunicaciones y la informática.

Dicho sea de paso, el concepto de información que introduce el enunciado de Boltzmann nos permite resolver la Paradoja de Gibbs, que se puede enunciar así:

**Si se mezclan dos gases ideales *distintos* a presión y temperatura constantes se genera una cantidad de entropía que se puede calcular en función de las proporciones y de las propiedades de cada gas. ¿Qué pasa entonces si mezclamos dos gases distintos a presión y temperatura constantes?**

Esta paradoja es realmente desconcertante si se analiza desde el enfoque de la Termodinámica Clásica. Vayamos al apartado 5.11. De acuerdo con la ecuación (5-33) resulta que un sistema que se mezcla a presión y temperatura constantes no presenta variación de entropía. Por mas que resulte difícil imaginar una mezcla en estas condiciones, el proceso no es imposible. Por supuesto, sería isentrópico. Esto es totalmente desconcertante, porque la mezcla de gases distintos (por ejemplo, dos isótopos de un mismo gas, como en el proceso de difusión gaseosa para separar el U<sup>235</sup> del U<sup>238</sup>) es un proceso irreversible, y por lo tanto ocurre con aumento de entropía. La Termodinámica Clásica se encuentra impotente para resolver esta paradoja.

Sólo podemos resolverla si reconocemos que la entropía depende de la información disponible. En este caso, el hecho de que las sustancias sean distintas es parte de la información disponible.

### **El enunciado de Cullen**

En 1960 se conoce el enunciado que es la base de todas las presentaciones axiomáticas del Segundo Principio y dice así:

**Existe una función homogénea de primer grado de las variables conservativas y aditivas de un sistema,  $S = S(U, V, n)$  que es máxima en el estado de equilibrio al que tienden naturalmente los sistemas al liberarlos de sus restricciones.**

Este enunciado constituye la base del método axiomático de enseñanza del Segundo Principio. Permite deducir las mismas conclusiones que obtiene la Termodinámica Clásica sin recurrir al estudio pormenorizado de los enunciados de Clausius, Carnot y Planck-Kelvin. El costo que se paga por este ahorro es que hay que aceptar el enunciado de Cullen del Segundo Principio casi como una cuestión de fe.

### **El enunciado de Hatsopoulos y Keenan**

Este enunciado propuesto en 1965 tiene relación con los anteriores por la medida de la capacidad de realizar trabajo del sistema. En forma muy breve establece lo siguiente.

### **La capacidad de realizar trabajo de un sistema aislado decrece o permanece constante con el tiempo.**

El enunciado de Hatsopoulos y Keenan tiene importancia porque relaciona las ideas de la Termodinámica con el tiempo. Si se estudia la Termodinámica con un enfoque clásico no se encuentra ninguna referencia a la variable tiempo, a pesar de que obviamente tiene una importancia fundamental. Las ideas de Prigogine con relación a esta variable conducen a desarrollos muy importantes en la Termodinámica de los sistemas que no se encuentran en equilibrio, cuya principal aplicación es el estudio de las reacciones químicas.

### **El enunciado de Woods**

En 1980 se conoció esta forma de enunciado que establece lo siguiente.

### **En una evolución adiabática entre dos estados con el mismo volumen y la misma energía mecánica el sistema sólo puede recibir trabajo, pero no puede entregar trabajo.**

Este enunciado está relacionado con la pérdida de capacidad de realizar trabajo del sistema, que es un aspecto no tratado en forma directa por otros enunciados.

## BIBLIOGRAFIA

- “Termodinámica Técnica” – C. García, Editorial Alsina, 1978.
- “Termodinámica Técnica” – V. A. Kirillin, V. V. Sichev y A. E. Sendlin, Editorial MIR, 1974.
- “Termodinámica Básica y Aplicada” – Isidoro Martínez, Editorial Dossat, 1992.
- “Thermodynamics” – Lee y Sears.
- “Calor y Termodinámica” – Zemansky.
- “Termodinámica” – Faires.
- “Termodinámica de los Procesos Industriales” – Rotstein y Fornari.

# CAPITULO 6

## ENERGIA LIBRE

### 6.1 Introducción

En este capítulo estudiaremos una función de estado de la mayor importancia para definir el equilibrio en los sistemas de varios componentes, denominada *energía libre*. También deduciremos las ecuaciones que permiten evaluar las funciones de estado más importantes para gases reales en condiciones no ideales.

### 6.2 Energía libre. Energía libre de Helmholtz

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica para un sistema cerrado que produce trabajo:

$$\delta W = \delta Q - dU \quad (6-1)$$

Es evidente que el trabajo proviene en parte del calor aportado y de la energía interna que disminuye.

Hemos establecido (ver la ecuación (5-18) del apartado 5.9.3 en el capítulo anterior) que la suma de la variación de entropía del sistema  $dS$  y del medio ambiente  $dS_e$  es positiva, o a lo sumo nula cuando el proceso es reversible y el sistema está aislado. Sea  $\delta Q$  el calor que fluye hacia el sistema y  $T_0$  la temperatura de la fuente que suministra ese calor. Supongamos además que  $T_0$  es también la temperatura del sistema, para que la evolución sea reversible, con un gradiente de temperatura nulo. De acuerdo a la ecuación (5-12) del capítulo 5 para evoluciones reversibles tenemos:

$$dS_e = \frac{-\delta Q}{T_0} \Rightarrow dS - \frac{\delta Q}{T_0} \geq 0 \Rightarrow T_0 dS \geq \delta Q$$

Reemplazando  $\delta Q$  en (6-1) por algo que es mayor, convertimos la igualdad (6-1) en la siguiente desigualdad:

$$\delta W \leq T_0 dS - dU \Rightarrow \delta W \leq -(dU - T_0 dS)$$

Integrando:

$$\int_1^2 \delta W = W \Rightarrow W \leq U_1 - U_2 - T_0(S_1 - S_2)$$

Definimos una propiedad que llamamos *energía libre de Helmholtz* y notamos con la letra  $F$ . En algunos textos se la denomina función trabajo y se nota con la letra  $A$ . Se define como:

$$F = U - TS \quad (6-2)$$

Recordemos nuevamente que  $T$  es la temperatura del sistema. Puesto que  $F$  se define en función de propiedades de estado del sistema, es también una propiedad de estado del sistema.

A temperatura constante la diferencia de energía libre de Helmholtz es:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2) \Rightarrow \\ \Rightarrow W_T \leq (F_1 - F_2)_T \quad y \quad W_T \leq -\Delta F_T \quad (6-3)$$

Esto significa que el valor de la disminución de energía libre de Helmholtz fija el límite superior al trabajo isotérmico realizable cuando el sistema intercambia calor con una fuente. O, dicho en otras palabras, el trabajo isotérmico en ese proceso nunca puede superar a la variación de energía libre de Helmholtz que experimenta el sistema. Si el proceso es reversible rige el signo igual, si es irreversible rige el signo <.

### 6.3 Energía libre de Gibbs

Supongamos ahora que el sistema es capaz de realizar trabajo de expansión  $P dV$  y también trabajo de otra clase distinto del mecánico de expansión, como por ejemplo trabajo eléctrico, como en una batería o acumulador eléctrico, o trabajo químico, como el que ocurre durante una reacción. Luego, si  $W_e = P dV$  es el trabajo de expansión y  $W_o$  es el otro, es:  $W = W_e + W_o$

Supongamos que en forma análoga a como ocurre con el trabajo de expansión se puede representar exactamente el trabajo distinto del de expansión, integrarlo según un camino y que en una palabra sea posible tratarlo matemáticamente y medirlo físicamente. Si el proceso ocurre a presión constante  $P_0$ :

$$W = P_0 \int_1^2 dV + W_o = P_0(V_2 - V_1) + W_o$$

Si además de ocurrir a presión constante se intercambia calor con una sola fuente que está a temperatura  $T_0$ , por la ecuación (6-3) será:

$$\begin{aligned} P_0(V_2 - V_1) + W_o &\leq U_1 - U_2 - T_0(S_1 - S_2) \Rightarrow \\ &\Rightarrow W_o \leq (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) + P_0(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

En general a cualquier temperatura y presión  $T$  y  $P$ :

$$(W_o)_{T,P} \leq (U_1 - U_2)_{T,P} - T(S_1 - S_2)_{T,P} + P(V_2 - V_1)_{T,P}$$

Definimos una propiedad del sistema llamada energía libre de Gibbs (también llamada entalpía libre en algunos textos) que notamos  $G$ :

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (6-4)$$

$$(G_1 - G_2)_{T,P} = (U_1 - U_2)_{T,P} - T(S_1 - S_2)_{T,P} + P(V_2 - V_1)_{T,P}$$

Por lo tanto:  $(W_o)_{T,P} \leq (G_1 - G_2)_{T,P}$ , es decir:

$$W_o \leq -\Delta G \quad (6-5)$$

Es decir que de modo análogo a la función  $F$ , la energía libre de Gibbs  $G$  impone un límite al trabajo distinto del de expansión obtenible en un proceso. El signo igual rige para procesos reversibles y el  $<$  para procesos irreversibles. Se debe notar que tanto  $G$  como  $F$  solo dependen de los estados inicial y final del sistema, es decir son propiedades de estado del sistema independientes de la evolución o camino recorrido, sobre los que no se ha dicho nada; por lo tanto tienen diferencial total exacta y son integrables por cualquier camino. Con respecto al significado de la palabra *libre*, considere que un proceso no puede convertir toda su energía interna en trabajo (ecuación (6-3)) sino tan solo la fracción  $\Delta F$  que como es lógico será  $\Delta F < \Delta U$  porque  $F = U - TS$  de modo que, siendo  $T > 0$  y  $\Delta S > 0$  en un proceso espontáneo (o a lo sumo  $\Delta S = 0$  en uno reversible) vemos que  $\Delta F$  es la fracción “libre” (esto es, convertible en trabajo) de la energía interna.

El mismo razonamiento vale para la energía libre de Gibbs. Esta última tiene mayor interés para los químicos porque las reacciones químicas se suelen desarrollar a temperatura y presión constantes. Entonces en ausencia de trabajo mecánico de expansión, la energía consumida en la reacción química viene dada por la ecuación (6-5). En algunos textos se denomina *entalpía libre* a la energía libre de Gibbs. Si suponemos que una reacción ocurre en forma reversible e isentrópica, entonces  $\Delta G = \Delta H$ , es decir que es igual al calor de reacción.

Es interesante notar que si comparamos la ecuación (6-5) con la (5-49) que se dedujo en el apartado 5.14.1 del capítulo anterior encontramos una gran similitud. De hecho ambas ecuaciones son iguales si asumimos que la evolución que experimenta el sistema ocurre a una temperatura del sistema constante e igual a la temperatura  $T_0$  del medio ambiente. Por otra parte, puesto que la entalpía es  $H = U + PV$  se deduce que la ecuación (6-5) es igual a la (5-55) que encontramos en el apartado 5.14.4 del capítulo anterior. Vale decir, la variación de energía libre de Gibbs de un sistema que evoluciona desde un estado cualquiera hasta alcanzan un completo equilibrio con el medio ambiente y como consecuencia de la cual su temperatura y presión se igualan a la temperatura  $T_0$  y a la presión  $P_0$  del medio ambiente es igual a la exergía del sistema. O lo que es lo mismo, para una evolución idealmente reversible, es el trabajo máximo que puede desarrollar el sistema por cualquier camino.

Entonces una pregunta que surge naturalmente es la siguiente. ¿Para qué se necesita la energía libre de Gibbs cuando tenemos la exergía que cumple la misma función?. La causa es que en realidad no son iguales. La energía libre de Gibbs es una función de estado *del sistema* mientras que la exergía depende de la temperatura y la presión del medio ambiente. Podemos igualarlas si suponemos que la evolución del sistema es reversible y se completa hasta alcanzar un equilibrio perfecto con el medio ambiente. Por otra parte, la energía libre de Gibbs se desarrolló desde la Termodinámica Química, mientras que la exergía surge de la necesidad de contar con una herramienta para la Termodinámica de la energía. Tienen historias diferentes, y se usan de distinta forma y para aplicaciones diferentes. Los Ingenieros Mecánicos interesados en las aplicaciones de la Termodinámica a la gestión y optimización de sistemas energéticos necesitan la exergía pero no encuentran utilidad para la energía libre de Gibbs, por lo tanto no necesitan estudiarla. En cambio los Ingenieros Químicos encuentran una gran cantidad de aplicaciones de la energía libre de Gibbs. Además pueden desarrollar su actividad en el campo de la Termodinámica de la energía en un pie de igualdad con otras especialidades de la Ingeniería.

$F$ ,  $G$ ,  $U$  y  $H$  se denominan *funciones características* porque conocida una cualquiera en función de variables de estado es posible obtener las demás.

## 6.4 Ecuaciones de Maxwell

Recordemos del Análisis Matemático que se dice que una función  $z = z(x, y)$  tiene diferencial total exacto cuando es posible expresarlo así:

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (6-6)$$

y además se cumple que:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)_y \quad (6-7)$$

porque si:

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

es obvio que:

$$M(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad y \quad N(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Aplicando esto al caso que nos ocupa, si:

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \Rightarrow T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \Rightarrow T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (6-8)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (6-9)$$

y:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (6-10)$$

$$\text{Si } \delta Q = TdS = dH - VdP \Rightarrow T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad (6-11)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (6-12)$$

y:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (6-13)$$

Si  $F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT$  pero  $\delta Q = TdS = dU + PdV \Rightarrow$

$$\Rightarrow dF = dU - dU - PdV - SdT \Rightarrow P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (6-14)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (6-15)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (6-16)$$

Si  $G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$  pero  $\delta Q = TdS = dH - VdP \Rightarrow$

$$\Rightarrow dG = dH - dH + VdP - SdT \Rightarrow V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (6-17)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (6-18)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (6-19)$$

Las ecuaciones (6-10), (6-13), (6-16) y (6-19) son las ecuaciones de Maxwell.

## 6.5 Condiciones de equilibrio físico-químico

Supongamos tener un crisol que contiene estaño líquido. Este se encuentra en reposo en el fondo del crisol, inmóvil y en consecuencia en equilibrio mecánico, es decir que no se produce alteración en su posición sin acción mecánica externa. Esto no quiere decir que haya equilibrio químico. Al estar en contacto con la atmósfera debido a su alta temperatura una parte se oxida en forma irreversible mientras otra se evapora. Estos procesos espontáneos ocurren con aumento de entropía hasta llegar a un equilibrio físico-químico completo, ya sea que se enfrie y se detenga la evaporación y oxidación o, si el proceso es isotérmico, hasta la evaporación y oxidación total, dado que la atmósfera absorbe inagotablemente vapor y tiene oxígeno en abundancia. Vamos a suponer en nuestro análisis que todos los procesos de cambio diferencial ocurren de modo reversible. Hay muchos sistemas reales que se aproximan a este comportamiento ideal, por ejemplo, aquellos en los que la evolución es muy lenta y sin procesos disipativos. En tales casos el cambio de entropía es nulo:  $dS = 0$ .

Un sistema está en equilibrio *estable* cuando, luego de un desplazamiento finito de la variable elegida para describir la marcha del proceso, y si cesa la acción que lo causa, el sistema retorna espontáneamente a su estado original. Por ejemplo un gas disuelto en un líquido: si se aumenta la presión del gas sobre el líquido se disuelve más gas, pero si esta vuelve a su valor primitivo el gas lentamente difunde desde el líquido y se desprende, como podemos observar en una gaseosa que se deja destapada un cierto tiempo.

El equilibrio se dice *inestable* si un desplazamiento finito produce un cambio irreversible (es decir, acompañado de un aumento de la entropía) del conjunto formado por el sistema y el medio ambiente. Ejemplos no faltan: una mezcla explosiva que se comprime en un motor Diesel explota con modificación irreversible de la composición, puesto que del humo es imposible regenerar el combustible sin consumir energía, y por lo tanto con fuerte aumento de entropía. El equilibrio inestable, cuando se rompe, produce otra condición distinta que se caracteriza por tener equilibrio estable. Por último, existe un tipo de equilibrio denominado *relativamente estable* (o de estado metaestable) en el cual el sistema se puede encontrar durante un período de tiempo prolongado, que se caracteriza porque las acciones externas de poca magnitud (perturbaciones) provocan desviaciones pequeñas del sistema con respecto al estado metaestable pero no producen el tránsito hacia otro estado más estable al desaparecer la acción. En cambio una acción suficientemente fuerte aparta al sistema de su estado metaestable en forma definitiva, pasando a un nuevo estado estable.

Una vez definido el estado de equilibrio físico-químico en estos términos, podemos emplear las funciones características para definir cuando un sistema se halla en equilibrio físico-químico.

Si  $\delta Q = TdS = dU + \delta W$  y  $\delta W = PdV + \delta W_o$  entonces  $dU = TdS - PdV - \delta W$

Pero:

$$\begin{aligned} U &= H - PV \Rightarrow H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = \\ &= TdS - PdV - \delta W_o + PdV + VdP = TdS + VdP - \delta W_o \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= F + TS \Rightarrow F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = \\ &= TdS - PdV - \delta W_o - TdS - SdT = -SdT - PdV - \delta W_o \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= G - PV + TS \Rightarrow G = U + PV - TS \Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV - \delta W_o + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP - \delta W_o \end{aligned}$$

En el equilibrio:

$$dU = TdS - PdV - \delta W_o, \text{ entonces a } S \text{ y } V \text{ constantes: } dU = -\delta W_o$$

$$dH = TdS + VdP - \delta W_o, \text{ entonces a } S \text{ y } P \text{ constantes: } dH = -\delta W_o$$

$$dF = -SdT - PdV - \delta W_o, \text{ entonces a } T \text{ y } V \text{ constantes: } dF = -\delta W_o$$

$$dG = -SdT + VdP - \delta W_o, \text{ entonces a } T \text{ y } P \text{ constantes: } dG = -\delta W_o$$

Es evidente que si no hay otro trabajo que el mecánico de expansión las condiciones de equilibrio son:

- a  $S$  y  $V$  constantes:  $dU = 0$
- a  $S$  y  $P$  constantes:  $dH = 0$
- a  $T$  y  $V$  constantes:  $dF = 0$
- a  $T$  y  $P$  constantes:  $dG = 0$

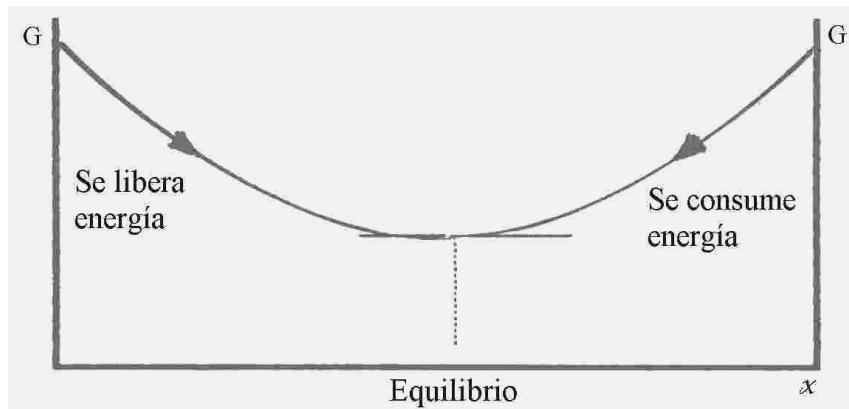
Como las variables mas fáciles de controlar son temperatura y presión, la variable característica mas usada es la energía libre de Gibbs.

Así se dice que un proceso químico (reacción, cambio de estado, etc.) está en equilibrio físico-químico cuando su energía libre  $G$  permanece constante.

Pensemos ahora en un proceso que avanza en la dirección de  $x$  creciente, siendo  $x$  un parámetro de estado que sirve para medir el progreso alcanzado, es decir, por ejemplo  $x$  puede ser la composición en una reacción química. En la parte espontánea del proceso este progresó con liberación de energía y evidentemente por la ecuación (6-5) debe disminuir  $G$ , ya que si se produce trabajo este es positivo. Llega un momento, sin embargo, en que el proceso se detiene, es decir, se alcanza el equilibrio para esas condiciones.

Quedan dos caminos para hacer proseguir el proceso: o cambiamos las variables, o entregamos energía al proceso.

Si mantenemos constantes las variables, la única forma de hacer continuar el proceso mas allá del equilibrio es suministrando trabajo, es decir, energía, lo que producirá un aumento de la energía libre  $G$ , como se deduce de la ecuación (6-5). Un esquema simplificado a  $P$  y  $T$  constante es el siguiente.



## 6.6 Estimación de entalpía, entropía y otras propiedades en gases reales

Vamos a estudiar las técnicas para estimar valores razonablemente exactos de propiedades importantes, necesarias para el cálculo de procesos en ingeniería química. El problema se puede atacar desde dos ángulos: desde el punto de vista de las ecuaciones de estado y desde el punto de vista de las correlaciones generalizadas. Ambos enfoques se han usado con variado éxito. Para hidrocarburos y gas natural se ha empleado con éxito la ecuación de Redlich-Kwong o algunas de sus variantes (Peng-Robinson, modificación de Soave) y la de Benedict y también diversas técnicas generalizadas.

### 6.6.1 Fundamentos

➤ Considerando  $S$  en función de  $P$  y  $T$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{De la ecuación (6-19): } \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\delta Q = TdS = dH - vdP \Rightarrow \text{a } P \text{ constante: } TdS_P = dH_P = CpdT_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dS_P}{dT_P} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (6-20)$$

$$\text{Por lo tanto: } dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (6-21)$$

- Considerando  $S$  en función de  $V$  y  $T$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \Rightarrow \text{a } V \text{ constante: } TdS_V = dU_V = CvdT_V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dS_V}{dT_V} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{Cv}{T} \quad (6-22)$$

De la ecuación (6-16):  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Rightarrow$  de la (6-16) y (6-22):

$$dS = \frac{Cv}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6-23)$$

- Si no hay trabajo distinto del de expansión:

$$dH = T dS + V dP$$

Considerando  $S$  en función de  $P$  y  $T$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow dH = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + VdP$$

Pero de la (6-19):  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$

$$\text{y de la (6-20): } \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{Cp}{T} \Rightarrow T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = Cp$$

$$\text{Por lo tanto: } dH = Cp dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6-24)$$

$$\text{de donde se deduce de inmediato: } \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6-24')$$

- Retomando la ecuación (6-21):  $dS = \frac{Cp}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$

Recordemos que:  $\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}$

$$\text{De la ecuación (6-20)} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{Cp}{T} \text{ y de la ecuación (6-19): } \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

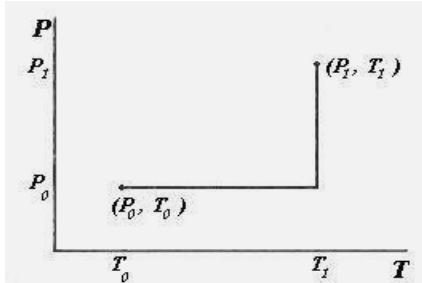
Por lo tanto:

$$\left( \frac{\partial \left[ \frac{Cp}{T} \right]}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)_P \Rightarrow \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Cp}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \Rightarrow \left( \frac{\partial Cp}{\partial P} \right)_T = - T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d(Cp) = - T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (6-25)$$

La estimación de entalpías y entropías se puede hacer recordando que tanto  $H$  como  $S$  son funciones de estado, es decir que la integral de  $dS$  o de  $dH$  es independiente del camino. Supongamos tener un cálculo en el que se necesita  $S$  o  $H$  a una presión y temperatura  $P_f$  y  $T_f$ . Si disponemos de un valor de  $S$  o  $H$  a una presión y temperatura de referencia  $P_0$ ,  $T_0$  es posible elegir el camino del modo que mejor convenga, por ejemplo, primero a presión constante  $P_0$  (con lo que se anula el término en  $P$  ya que  $dP = 0$ ); entonces tenemos una variación de  $S$  o  $H$  a presión constante =  $P_0$  donde sólo varía la temperatura desde  $T_0$  hasta  $T_f$ . Luego seguimos otro camino a temperatura constante =  $T_f$  in-

tegrando sólo en función de la presión (el término en  $T$  queda anulado ya que  $dT = 0$ ) desde  $P_0$  hasta  $P_I$ , y así obtengo otra variación de  $S$  o  $H$  a temperatura constante. La variación total de la propiedad será entonces la suma de las dos ya calculadas. De acuerdo a como sea la ecuación a integrar la variación de la propiedad será ideal (si empleo la ecuación de gas ideal) o real si empleo una ecuación de gas real.



Supongamos conocido un valor de una propiedad genérica  $L$  en las condiciones  $P_0$  y  $T_0$ ,  $L_{P0,T0}$ .

La variación total de la propiedad  $L$  es:

$$L_{I,0} = \Delta L_p + \Delta L_T.$$

Desarrollando:

$$L_{PI,TI} - L_{P0,T0} = L_{P0,TI} - L_{P0,T0} + L_{PI,TI} - L_{P0,TI}.$$

Por lo tanto:

$$L_{PI,TI} = \Delta L_{I,0} + L_{P0,T0}$$

Con respecto al calor específico la situación es mas simple.

Dado que las expresiones en serie de potencias de  $T$  cuyos coeficientes se encuentran tabulados en la bibliografía permiten calcular  $Cp^\circ$  es decir a presión nula (pero este valor es bueno para presiones desde la atmosférica hasta 3.5 ata) es posible estimar  $Cp^\circ$  a cualquier temperatura. La influencia de la presión se puede tomar en cuenta mediante la integración de la ecuación (6-25) y aquí nuevamente se puede usar una buena ecuación de gas real o una técnica generalizada.

### 6.6.2 Estimación de entalpía en gases reales

#### A) A partir de métodos generalizados

Vamos a examinar el método generalizado basado en el factor de compresibilidad crítico. Retomando la ecuación (6-24):

$$dH = CpdT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\text{Siendo } Pv' = ZR'T \Rightarrow v' = \frac{ZR'T}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{ZR'}{P} + \frac{R'T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (6-26)$$

$$dh'_T = \left[ v' - T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \right] dP_T \Rightarrow \left( \frac{\partial h'}{\partial P} \right)_T = v' - T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Reemplazando: } \left( \frac{\partial h'}{\partial P} \right)_T = v' - \frac{ZR'T}{P} - \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

Pero:

$$\begin{aligned} T_r &= \frac{T}{T_c} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{P}{P_c} \Rightarrow \left( \frac{\partial h'}{\partial P} \right)_T = - \frac{R'T_r^2}{P_r} \frac{T_c^2}{P_c} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left( \frac{\partial h'}{\partial P} \right)_T = - \frac{R'T_r^2}{P_r} T_c \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \Rightarrow \frac{dh'_T}{T_c} = - \frac{R'T_r^2}{P_r} T_c \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} dP_r \end{aligned}$$

$$\text{Integrando: } \frac{1}{T_c} \int_0^P dh' = R'T_r^2 \int_0^{P_r} \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d(\ln[P_r])$$

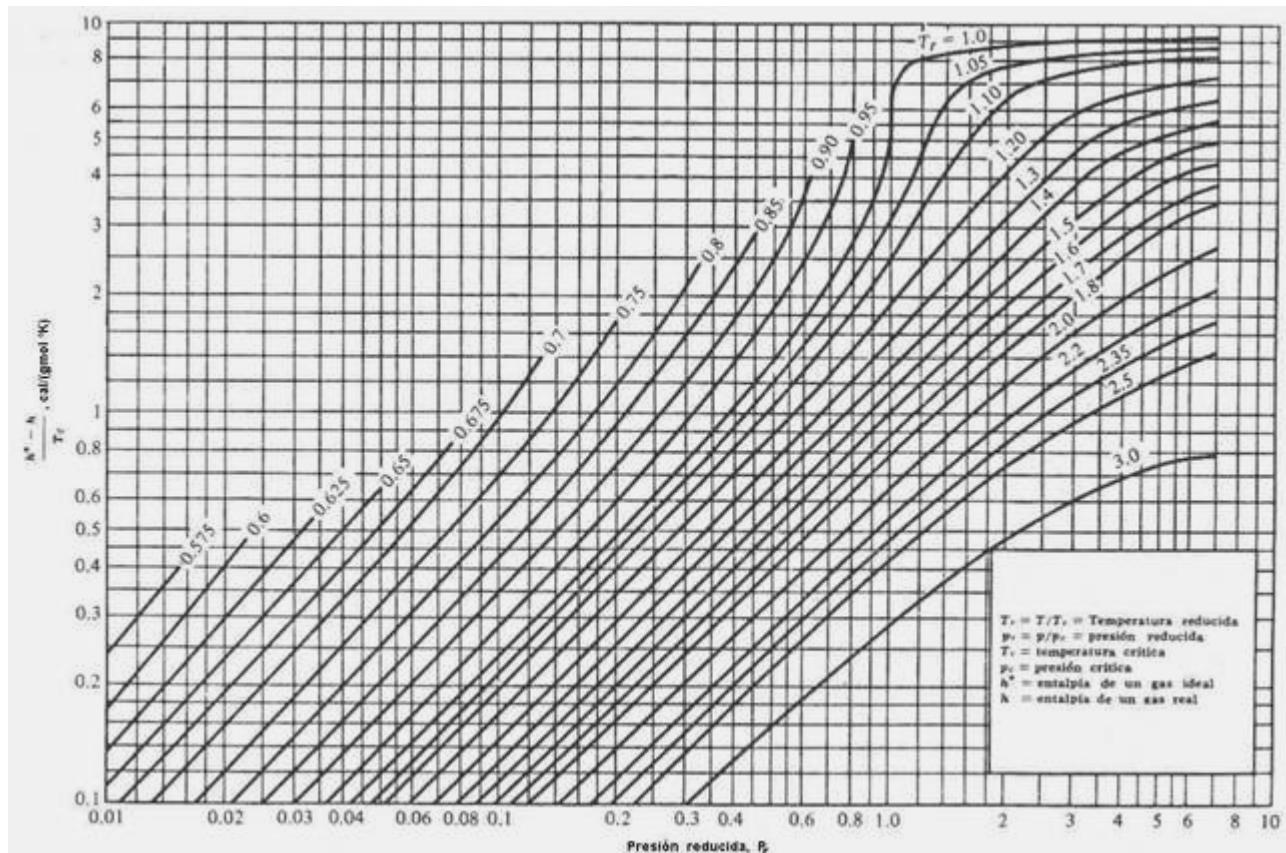
Y, finalmente:

$$\left[ \frac{h'^* - h'}{T_c} \right]_T = R'T_r^2 \int_0^{P_r} \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d(\ln[P_r]) \quad (6-27)$$

Resulta interesante examinar esta expresión. Cada término tiene las mismas unidades que el calor específico, pero como ya observamos en el apartado 1.1.6 del capítulo 1, el valor expresado en Kcal/(Kmol °C) es numéricamente el mismo que el expresado en BTU/(Lbmol °F).

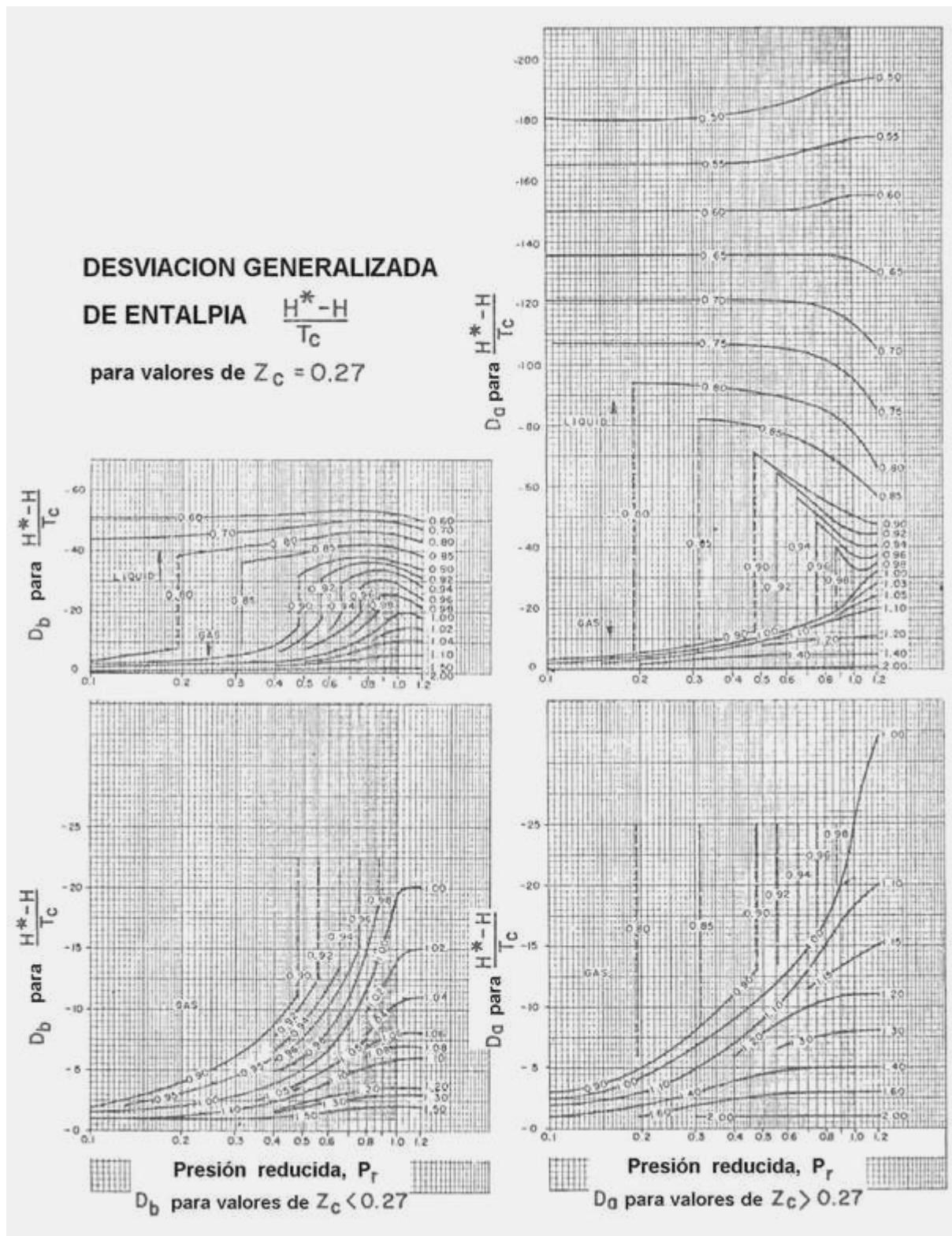
Esta integral está resuelta en forma gráfica y tabular (Houghen, Watson y Ragatz); permite evaluar la variación de entalpía por efecto de la variación de la presión a temperatura constante, es decir la segunda parte de la ecuación (6-24).

A seguir vemos la gráfica generalizada de diferencia de entalpías molares elaborada por Houghen y colaboradores.



Como ya se explicó en el capítulo 2, el tratamiento generalizado de Houghen y otros se basa en una gráfica que proporciona valores sólo válidos para  $Z_c = 0.27$  y cuando el  $Z_c$  es distinto se debe corregir mediante la ecuación (2-19).

La gráfica que vemos en la página siguiente proporciona los correctores  $D_a$  y  $D_b$  para la diferencia de entalpías.



Es costumbre llamar discrepancia a la diferencia entre la propiedad a presión nula y la propiedad a presión  $P$ . Se suele usar la notación “ $\Delta L^\circ$ ” para identificar la discrepancia de la propiedad “ $L$ ” respecto a la presión nula. Usando esta notación, la última ecuación se escribe:

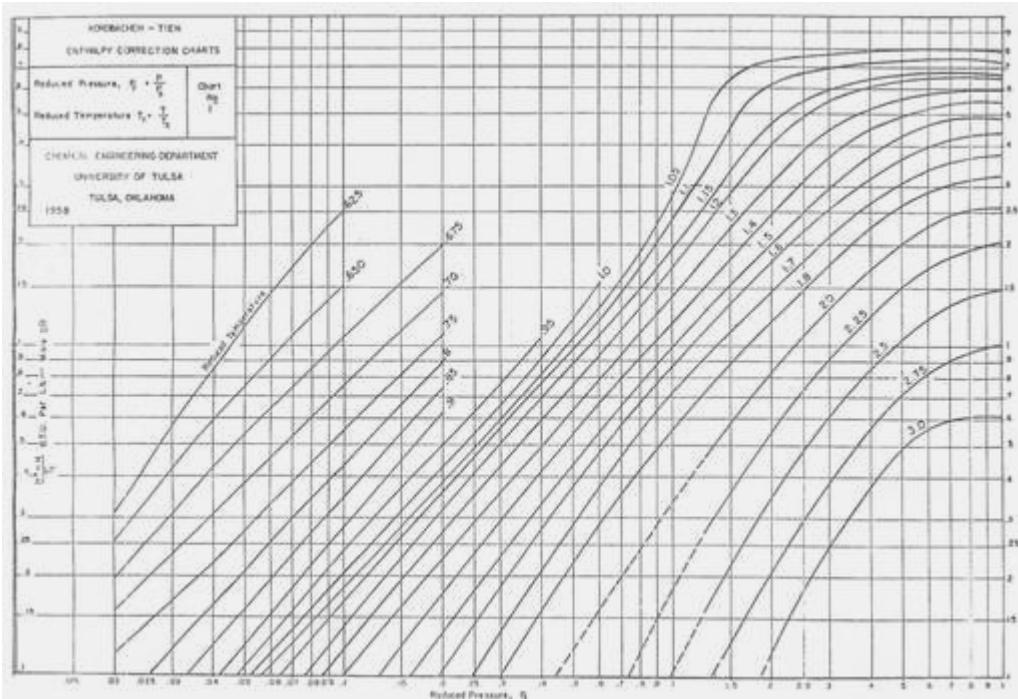
$$\frac{\Delta h'}{T_c} = R' T_r^2 \int_0^{P_r} \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d(\ln[P_r]) \quad (6-28)$$

Expresando la (6-28) en forma no reducida obtenemos:

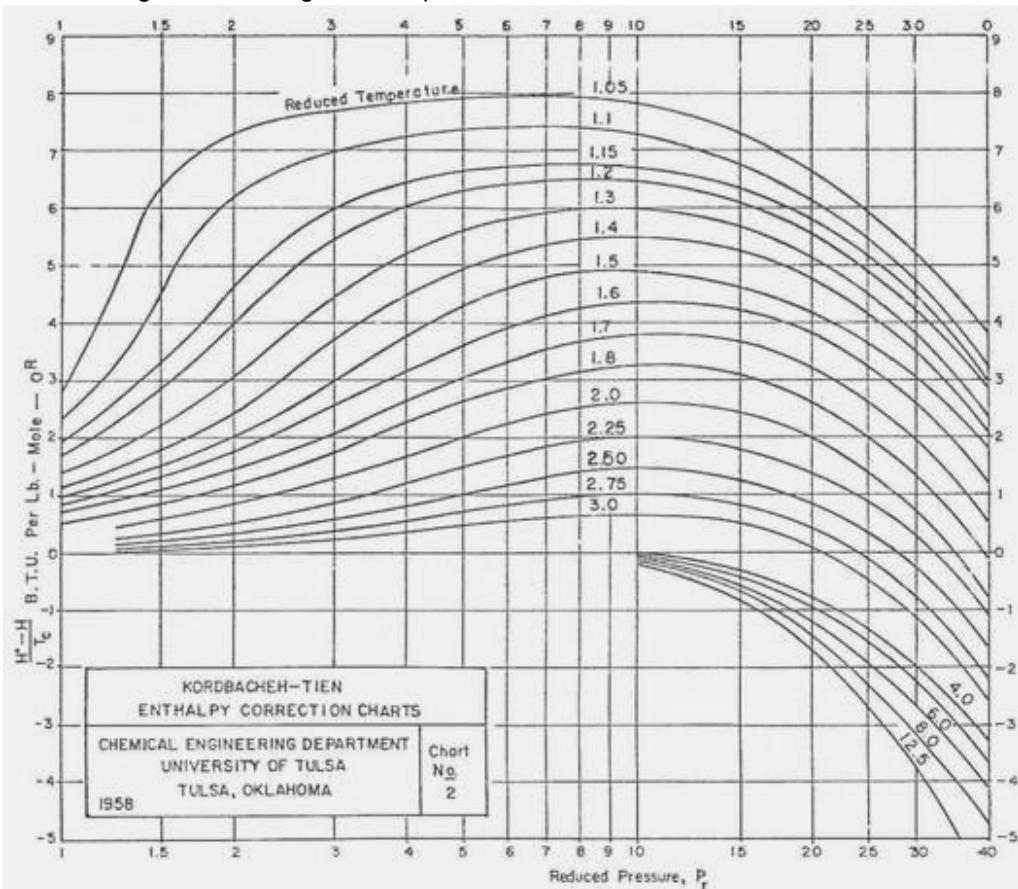
$$\Delta h' = R'T^2 \int_0^P \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (6-28')$$

Se adjunta a continuación una gráfica similar (Kordbacheh y Tien, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, August 1959, pág. 162-166) basada en las gráficas de factor de compresibilidad generalizado publicadas por Nelson y Obert. Esta gráfica tiene las limitaciones inherentes a las correlaciones de dos parámetros, que ya hemos discutido en el capítulo 2.

En primer término observamos la gráfica de rango bajo de presiones reducidas.



A continuación la gráfica de rango alto de presión reducida.



**Ejemplo 6.1 Cálculo de la entalpía de gas real.**

Estimar el valor de la discrepancia de entalpía del alcohol n-propílico a 537 °K y 27.2 ata a) por el gráfico generalizado que usa el  $Z_c = 0.27$  como tercer parámetro y b) por el gráfico de Kordbacheh y Tien.

**Datos**

$T_c = 537 \text{ °K}$ ,  $P_c = 51 \text{ ata}$ ,  $Z_c = 0.25$ . El valor experimental de la discrepancia de entalpía es:

$$\frac{\Delta h'}{T_c} = -1.09 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}$$

**Solución**

$$T_r = 1 \quad P_r = \frac{27.2}{51} = 0.533$$

a) De la figura que usa el  $Z_c = 0.27$  como tercer parámetro luego de aplicar la corrección para  $Z_c = 0.25$  se obtiene:

$$\frac{\Delta h'}{T_c} = -1.54 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}} \quad \text{Error} = 41\%$$

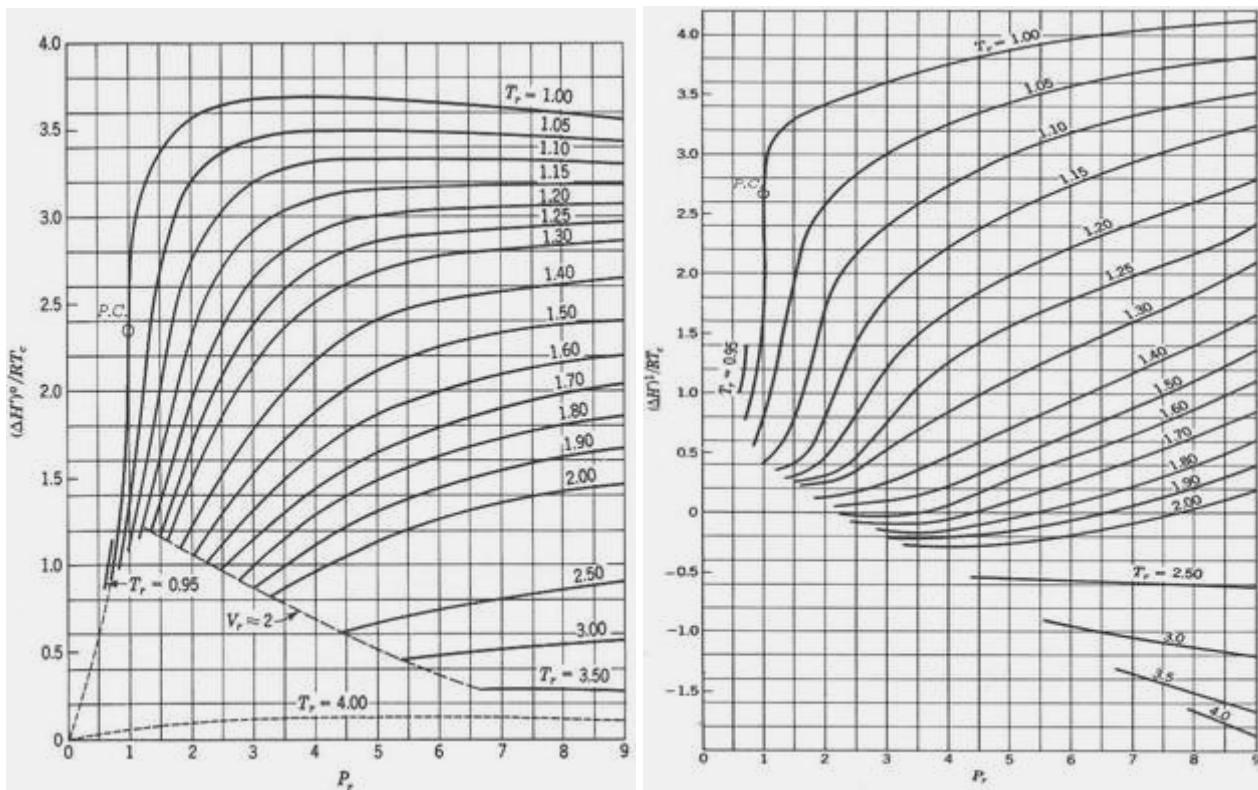
b) De la figura anterior se obtiene:  $\frac{\Delta h'}{T_c} = \frac{h'^* - h'}{T_c} = -1.34 \frac{\text{Btu}}{\text{Lbmol } ^\circ\text{R}} = -1.34 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}} \quad \text{Error} = 23\%$

El resultado del método basado en un método generalizado de dos parámetros resulta sorprendentemente mejor que el que se basa en un método generalizado de tres parámetros. El alcohol n-propílico es, como todos los alcoholes, una sustancia fuertemente polar. Ya hemos tenido oportunidad de observar que los métodos basados en las gráficas de Nelson y Obert a menudo son mas exactos que métodos más sofisticados cuando se trata de sustancias polares.

También se puede usar una variante de esta técnica basada en el factor acéntrico. Esta correlación generalizada propuesta por Pitzer y colaboradores tiene la siguiente forma:

$$\frac{\Delta h'}{R'T_c} = \frac{(\Delta h')^0}{R'T_c} + \omega \frac{(\Delta h')^1}{R'T_c}$$

Gráficas de  $(\Delta h')^0/R'T_c$  y  $(\Delta h')^1/R'T_c$  en función de  $P_r$  y  $T_r$ , tomadas del libro "Introducción a la Termodinámica para Ingenieros Químicos", de Smith y Van Ness, pág. 211-212 se observan a seguir.



B) A partir de ecuaciones de estado

Integrando la ecuación (6-24) tenemos:

$$H_{P,T} - H_{P_0,T_0} = \int_{T_0}^T Cp dT + \int_{P_0}^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6-29)$$

El primer término  $\int Cp dt$  no ofrece dificultad. El segundo término ya es mas laborioso de obtener, especialmente con ecuaciones complejas. En el caso de la ecuación de Benedict, Webb y Rubin tenemos este resultado:

$$H_{P,T} = H_{P_0,T_0} + \frac{B0R'T - 2A0 - \frac{4C0}{T^2}}{v'} + \frac{2bR'T - 3a}{2v'^2} + \frac{6aa}{5v'^5} + \frac{c}{v'^2 T^2} \left[ 3 \frac{1 - e^{-\tau/v'^2}}{\tau/v'^2} - \frac{e^{-\tau/v'^2}}{2} + \frac{\gamma e^{-\tau/v'^2}}{v'^2} \right] \quad (6-30)$$

Un desarrollo dirigido a resolver la segunda integral es el siguiente. Tomando la ecuación (6-24) a temperatura constante:

$$dH_T = VdP_T - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP_T$$

Sabemos del Análisis Matemático que:  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

Aplicando esto al problema que nos ocupa obtenemos, reemplazando  $x$  por  $V$ ,  $y$  por  $T$  y  $z$  por  $P$ :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \Rightarrow \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] = - \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]$$

Reemplazando en la anterior tenemos:

$$dH_T = d(PV)_T - PdV_T + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_T = d(PV)_T + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV_T \quad (6-31)$$

$$\text{Dividiendo por el número de moles: } dh' = d(Pv') + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right]_{T,v'} dv'$$

Para un gas ideal:

$$dh'^* = d(Pv') + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right]_{T,v'} dv' \quad \text{El asterisco * identifica la condición ideal.}$$

$$\text{Pero: } P = \frac{R'T}{v'} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R'}{v'} \Rightarrow T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} = \frac{R'T}{v'} = P$$

$$\text{En consecuencia: } dh'^* = d(Pv') = d(R'T)$$

$$\text{Al integrar a temperatura constante: } \int_0^P dh'^* = [h'^*_{P,v'} - h'^*_{0,v'}]_T = R'T \quad (6-32)$$

$$\text{Para un gas real: } dh' = d(Pv') + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right]_{T,v'} dv' \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_0^P dh' = [h'_{P,v'} - h'_{0,v'}]_T = Pv' + \int_{\infty}^{v'} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right] dv' \quad (6-33)$$

La razón del cambio de extremos de integración es la siguiente: integrar entre  $P = P$  y  $P = 0$  es lo mismo que integrar entre  $v' = v'$  y  $v' = \infty$ .

Como  $h'_0 = h'^*_0$ , restando las ecuaciones (6-32) y (6-33) obtenemos:

$$[h'^*_{P,v'} - h'^*_{0,v'}]_T - [h'_{P,v'} - h'_{0,v'}]_T = [h'^*_{P,v'} - h'_{P,v'}]_T = R'T - Pv' - \int_{\infty}^{v'} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right] dv' \quad (6-34)$$

Un camino alternativo consiste en poner la ecuación (6-34) en función del factor de compresibilidad. Puesto que  $Pv' = ZR'T$  tenemos:  $R'T - Pv' = R'T(1-Z)$ .

Además por ser:

$$\begin{aligned} P &= \frac{ZR'T}{v'} \text{ es: } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v'} = \frac{ZR'}{v'} + \frac{R'T}{v'} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{v'} \Rightarrow \\ &\Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v'} - P = \frac{ZR'T}{v'} - P + \frac{R'T^2}{v'} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{v'} = \frac{R'T^2}{v'} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{v'} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$[h'^*_P - h'_P]_T = R'T(1-Z) - \int_{\infty}^{v'} \frac{R'T^2}{v'} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{v'} dv' \quad (6-34')$$

De la (6-34) o la (6-34') se puede obtener  $h'^*_{P,T}$  si se dispone de un valor de  $h'^*_{P,T}$ . El valor  $h'^*_{P,T}$  se puede obtener fácilmente de la tabla 70 del libro "Principios de los Procesos Químicos" de Houghen, Watson y Raatz donde están tabuladas las diferencias ( $h'^*_T - h'^*_{0^\circ K}$ ) en función de  $T$ . Entonces se puede obtener la diferencia  $[h'_P - h'^*_{0^\circ K}]_{P0}$  de la siguiente forma (donde  $P_0 = 0$  atm):

$$h'_P - h'^*_{0^\circ K} = [h'^*_T - h'^*_{0^\circ K}]_{P_0} - [h'^*_P - h'_P]_T \quad (6-35)$$

La discrepancia de entalpía se puede obtener en forma casi inmediata si la ecuación de estado es sencilla. Tomemos por ejemplo la ecuación virial truncada en el primer término:

$$Z = 1 + \frac{B}{v'} = 1 + \frac{B}{R'T} \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{R'T} \left[ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P - \frac{B}{T} \right] \quad (6-36)$$

Puesto que:

$$B = \frac{R'T_c}{P_c} (B0 + \omega BI)$$

tenemos:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P = \frac{R'T_c}{P_c} \left( \frac{\partial B0}{\partial T} + \omega \frac{\partial BI}{\partial T} \right)$$

de donde la (6-28') queda:

$$\begin{aligned} \Delta h' &= R'T^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} = R'T^2 \int_0^P \left[ \frac{P}{R'T} \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P - \frac{B}{T} \right] \frac{dP}{P} = \\ &= R'T^2 \int_0^P \left[ \frac{P}{R'T} \left\{ \frac{R'T_c}{P_c} \left( \frac{\partial B0}{\partial T} + \omega \frac{\partial BI}{\partial T} \right) \right\} - \frac{B}{T} \right] \frac{dP}{P} = \\ &= R'T^2 \int_0^P \left[ \frac{P}{R'T} \left\{ \frac{R'T_c}{P_c} \left( \frac{\partial B0}{\partial T} + \omega \frac{\partial BI}{\partial T} \right) \right\} - \frac{R'T_c}{P_c} \frac{B0 + \omega BI}{T} \right] \frac{dP}{P} = \\ &= R'T \frac{PT_c}{P_c} \left( \frac{\partial B0}{\partial T} + \omega \frac{\partial BI}{\partial T} - \frac{B0}{T} - \omega \frac{BI}{T} \right) \end{aligned}$$

Dado que  $P = P_c \times P_r$ ,  $T = T_c \times T_r$  y  $dT = T_c \times dT_r$ , reemplazando variables obtenemos la siguiente ecuación reducida:

$$\Delta h' = R'TP_r \left( \frac{\partial B0}{\partial T_r} + \omega \frac{\partial BI}{\partial T_r} - \frac{B0}{T_r} - \omega \frac{BI}{T_r} \right)$$

Por último obtenemos las expresiones para las derivadas respecto de  $T$  de  $B0$  y  $BI$ . Puesto que:

$$B0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad \text{y} \quad BI = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad \text{tenemos:}$$

$$\frac{\partial B0}{\partial T_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \quad \frac{\partial BI}{\partial T_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \quad \text{por lo que:}$$

$$\Delta h' = R' T P_r \left[ \frac{0.675}{T_r^{2.6}} + \omega \frac{0.722}{T_r^{5.2}} - \frac{1}{T_r} \left( 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \right) - \frac{\omega}{T_r} \left( 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \right) \right]$$

La validez de esta ecuación es para la zona donde se cumple la inecuación:

$$T_r \geq 0.5 + \frac{45}{99} P_r$$

### 6.6.3 Estimación de entropía en gases reales

- A) A partir de métodos generalizados

Tomemos la ecuación (6-21) a temperatura constante, es decir, ocupándonos del segundo término, que presenta mayor dificultad.

$$(dS)_T = - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP$$

Para un gas ideal:

$$v' = \frac{R'T}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{R'}{P}$$

Por lo tanto, integrando:

$$[s'^*_P - s'^*_0] = - \int_0^P R' \frac{dP}{P} \quad (6-37)$$

Para un gas real:

$$[s'_P - s'_0] = - \int_0^P \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP \quad (6-38)$$

Restando (6-37) menos (6-38):

$$[s'^*_P - s'^*_0] - [s'_P - s'_0] = [s'^*_P - s'_P] = - \int_0^P \left[ \frac{R'}{P} - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6-39)$$

Como ya se dedujo oportunamente (ecuación (6-26)) es:

$$\left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{ZR'}{P} + \frac{R'T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

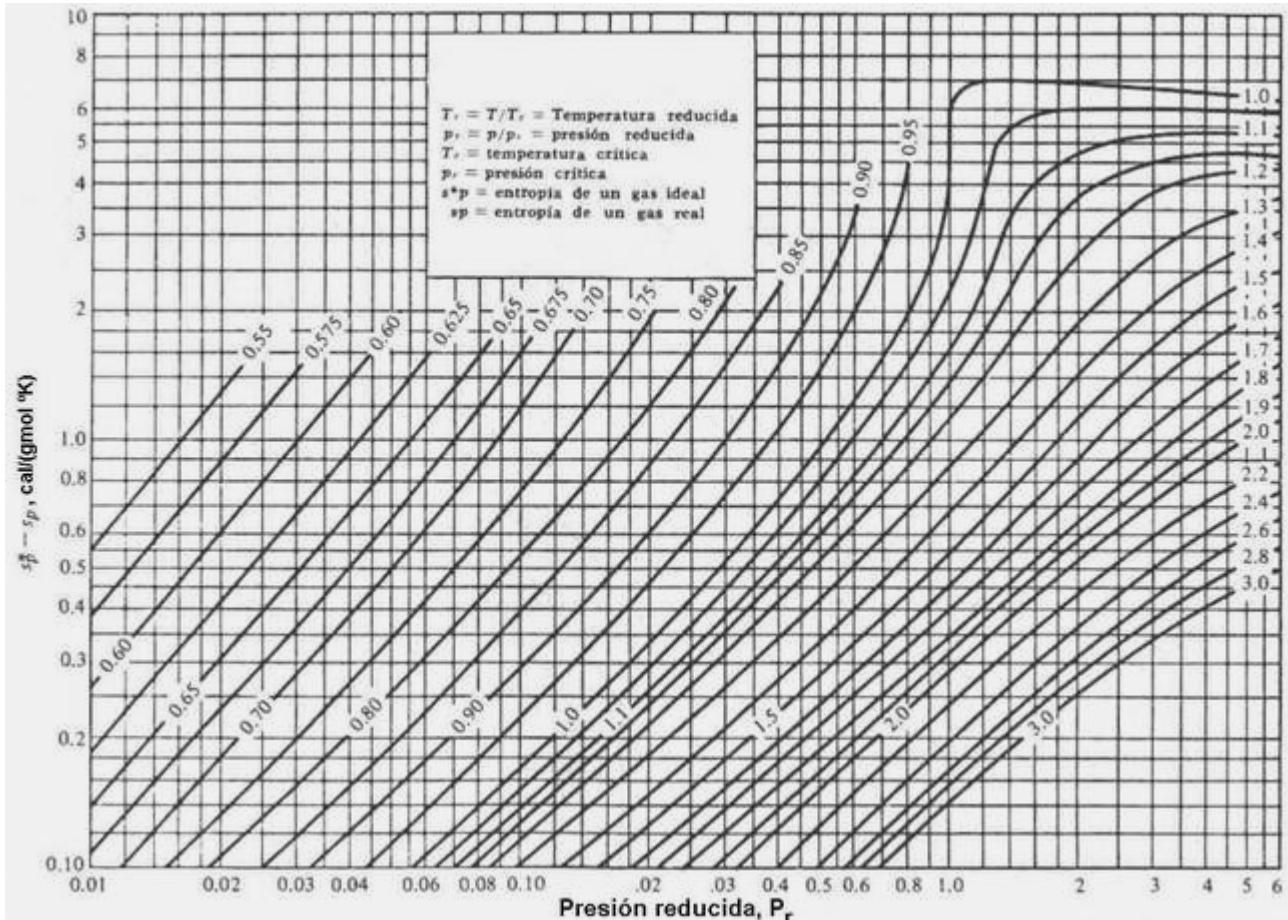
reemplazando en la (6-39) queda:

$$\begin{aligned} [s'^*_P - s'_P] &= -R' \int_0^P \left[ \frac{1}{P} - \frac{Z}{P} - \frac{T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP \\ &= -R' \int_0^P \left[ \frac{1-Z}{P} - \frac{T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP \\ &= -R' \int_0^{P_r} (1-Z) d(\ln P_r) + R'T_r \int_0^{P_r} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P d(\ln P_r) \end{aligned}$$

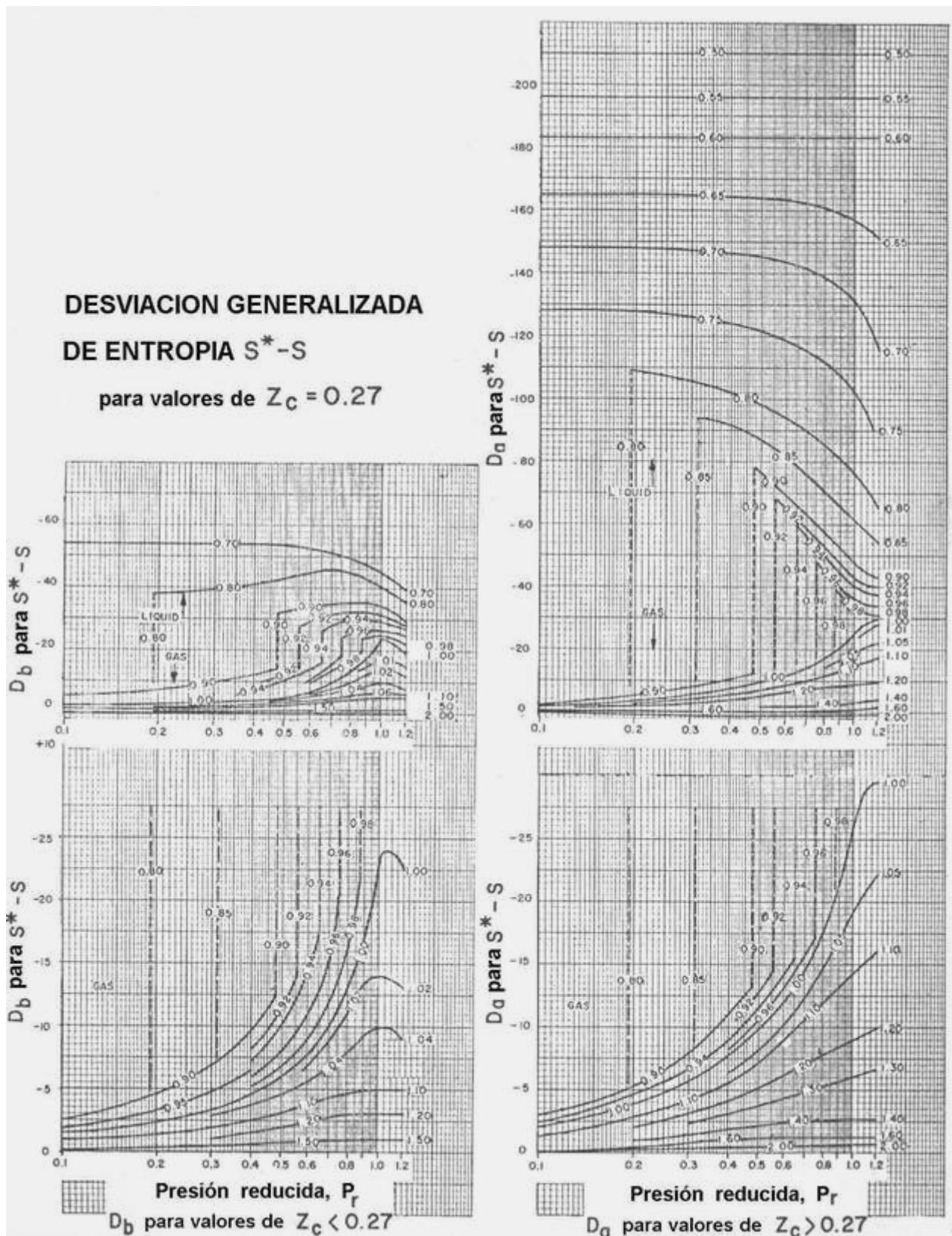
Comparando la última integral con la ecuación (6-27) queda:

$$[s'^*_P - s'_P] = -R' \int_0^{P_r} (1-Z) d(\ln P_r) + \frac{h'^* - h'}{T_r T_c} \quad (6-40)$$

La ecuación (6-40) está resuelta en forma gráfica y tabular (ver Houghen, Watson y Ragatz). A seguir vemos la gráfica de H-W-R.



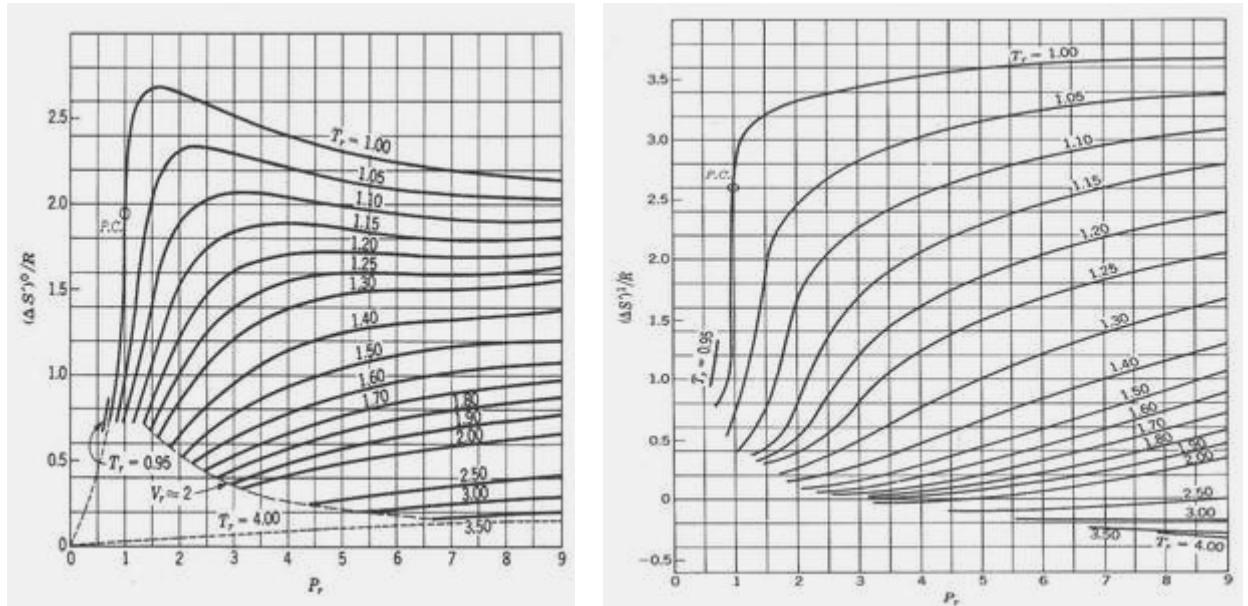
Como en el caso de la discrepancia de entalpía, esta gráfica solo es válida para  $Z_c = 0.27$ , de modo que para sustancias con un  $Z_c$  distinto de 0.27 hay que aplicar la corrección que se obtiene de la gráfica de la página siguiente.



También se puede usar una variante de esta técnica, basada en el factor acéntrico. Esta correlación generalizada expuesta por Pitzer y colaboradores tiene la siguiente forma:

$$\frac{\Delta s'}{R'} = \frac{(\Delta s')^0}{R'} + \omega \frac{(\Delta s')^1}{R'}$$

Gráficas de  $(\Delta s')^0/R'$  y  $(\Delta s')^1/R'$  en función de  $P_r$  tomadas del libro "Termodinámica para Ingenieros Químicos", de Smith y Van Ness, pág. 213-214 se observan a seguir.



B) A partir de ecuaciones de estado

$$\text{De la ecuación (6-21): } ds' = \frac{Cp'}{T} dT - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\text{Integrando: } [s'^*_{P,T} - s'_{P_0,T_0}] = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP \quad (6-41)$$

Como antes, la primera integral no ofrece dificultades. En ecuaciones complejas (especialmente las implícitas en  $V$ ) la segunda integral es difícil de resolver analíticamente. En el caso de la ecuación de Benedict, Webb y Rubin queda:

$$s'_P = s'_{P_0} - R' \ln \frac{R'T}{v'} - \frac{B0R'T + \frac{2C0}{T^3}}{v'} - \frac{bR'}{2v'^2} + \frac{2c}{v'^2 T^3} \left[ \frac{1 - e^{-\tau/v'^2}}{\tau/v'^2} - \frac{e^{-\tau/v'^2}}{2} \right] \quad (6-42)$$

Otra posible alternativa es la siguiente. De la ecuación (6-23) e integrando:

$$dS = \frac{Cv}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \Rightarrow S_{V,T} - S_{V_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{Cv}{T} dT + \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6-43)$$

La primera parte de la ecuación (6-43) nos da la variación de la entropía con la temperatura a volumen constante:

$$s'_{V,T_0} - s'_{V_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{Cv'}{T} dT$$

Ahora, hay que encontrar una expresión de  $Cv'$  en función de  $T$  para integrarla analíticamente. Para ello se pueden emplear polinomios que dan  $Cp^\circ$ . En efecto, recordemos que:  $Cp' - Cv' = R' \Rightarrow Cv' = R' - Cp'$ .

Utilizando otro enfoque. Para un gas ideal:

$$P = \frac{R'T}{v'} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} = \frac{R'}{v'} \Rightarrow (ds')_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv'$$

$$\text{Integrando: } \int (ds')_T = \int_0^P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' = \int_{\infty}^{v'} \frac{R'}{v'} dv' = R' \int_{\infty}^{v'} d(\ln v')$$

Nótese que nuevamente hemos cambiado variable de integración porque integrar entre  $P = P$  y  $P = 0$  equivale a integrar entre  $v' = v$  y  $v' = \infty$ , dado que a  $P = P$  corresponde  $v' = v'$  y a  $P = 0$  corresponde  $v' = \infty$ . Por lo tanto, integrando:

$$\left[ s'_P - s'_0 \right] = R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v'^*) \quad (6-44)$$

Por otra parte, para un gas real:

$$\left[ s'_P - s'_0 \right] = \int_0^P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' = \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' \quad (6-45)$$

Restando la (6-45) de la (6-44) tenemos:

$$\left[ s'_P - s'_0 \right] - \left[ s'_P - s'_0 \right] = R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v'^*) - \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' \quad (6-46)$$

Otra forma de resolver este problema se verá a continuación.

## EJEMPLOS DE CALCULO DE ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE GASES REALES

### Ejemplo 6.2 Cálculo de la entropía de gas real.

Se desea encontrar la entropía del CO<sub>2</sub> a 100 °C y 100 atmósferas sabiendo que la entropía a 25 °C y a 1 atmósfera es 51.061 cal/(mol °K). Usar la ecuación de Van der Waals.

Datos:  $a = 3.606 \times 10^{-6}$  atm.(cm<sup>3</sup>/mol)  $b = 42.8$  cm<sup>3</sup>/mol

$P_c = 72.8$  ata  $T_c = 304.2$  °K  $Z_c = 0.274$   $\omega = 0.225$

#### Solución:

Una forma de resolver este problema es mediante la ecuación:

$$s'_{P,T}^* = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{P_0}^P R' d(\ln P) + s'_{P_0,T_0} \quad (6-47)$$

Esta ecuación se deduce de la siguiente forma.

$$\text{De la (6-21): } ds' = \frac{Cp'}{T} dT - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\text{Para un gas ideal: } v' = \frac{R'T}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{R'}{P} \quad \text{Integrando:}$$

$$s'_{P,T}^* - s'_{P_0,T_0}^* = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{T_0}^T R' d(\ln P) \quad \text{que es la (6-47)}$$

$$\text{Por otra parte: } \left[ s'_{P,T}^* - s'_{P_0,T_0}^* \right] = R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v'^*) - \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' \quad (*)$$

Esta ecuación se deduce de la siguiente forma.

$$\text{De la (6-23): } dS = \frac{Cv}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Integrándola a temperatura constante asumiendo comportamiento ideal, puesto que:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R'}{v'} \Rightarrow (ds')_T = \frac{R'}{v'} dv' \Rightarrow s'_{P,T}^* - s'_{P_0,T_0}^* = R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v'^*)$$

Por otra parte, de la misma (6-23) para un gas real:

$$(ds')_T = \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' \Rightarrow s'_{P,T}^* - s'_{P_0,T_0}^* = \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv'$$

Restando las dos últimas resulta la (\*).

RESTANDO la (\*) y la (6-47):

$$s'_{P,T} = s'_{P_0,T_0}^* - \left( s'_{P,T}^* - s'_{P_0,T_0}^* \right) = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{P_0}^P R' d(\ln P) + s'_{P_0,T_0}^* - R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v') - \int_{\infty}^{v'^*} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv'$$

Debemos hallar primero el volumen de gas real  $v'$  que corresponde a 100 atm y 100 °C.

La solución se debe hallar aplicando un método de aproximaciones sucesivas, dado que la ecuación de Van der Waals es cúbica en  $v'$ . Como valor inicial usamos el volumen ideal:

$$v' = \frac{R'T}{P} = \frac{0.08205 \times 373}{100} = 0.306 \text{ litros.}$$

Este valor es el volumen ideal  $v'^*$ .

Resolviendo en forma iterativa obtenemos  $v' = 214 \text{ cc/mol}$ .

Ahora debemos resolver la  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'}$ :

$$\left( P + \frac{a}{v'^2} \right) (v' - b) = R'T \Rightarrow P(v' - b) = R'T + \frac{ab}{v'^2} - \frac{a}{v'} \Rightarrow \\ \Rightarrow P = \frac{R'T}{v' - b} + \frac{ab}{v'^2(v' - b)} - \frac{a}{v'(v' - b)} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} = \frac{R'}{v' - b} + 0 - 0$$

Por lo tanto la diferencia de entropía ideal  $s'^*$  y la entropía real  $s'$  es:

$$s'^* - s' = R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v'^*) - \int_{\infty}^{v'^*} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' = R' \int_{\infty}^{v'^*} d(\ln v'^*) - \int_{\infty}^{v'^*} \frac{R'}{v' - b} dv' = \\ = R' \ln v'^* - R' \ln \infty - R' \ln(v' - b) + R' \ln \infty = \\ = R' \ln v'^* - R' \ln(v' - b) = R' \ln \frac{v'^*}{v' - b}$$

Todos estos son elementos conocidos:  $v'^* = 306$ ,  $v' = 214$  y  $b$  es dato.

Ahora nos falta la entropía  $s'^*$  o sea la del estado ideal a 100 °C y 100 atm.

Para calcularla usamos la ecuación (6-41):

$$s'^*_{P,T} - s'^*_{P_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\text{Para un gas ideal } Pv' = R'T \Rightarrow v' = \frac{R'T}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{R'}{P}$$

$$\text{por lo tanto: } s'^*_{P,T} - s'^*_{P_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{R'}{P} dP$$

para el CO<sub>2</sub>:

$$Cp' = 5.316 + 1.4285 \times 10^{-2} \times T - 0.8362 \times 10^{-5} \times T^2 + 1.784 \times 10^{-9} \times T^3 \quad [\text{cal}/(\text{mol } ^\circ\text{K})] \\ s'^*_{P,T} = \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT = \int_{T_0}^T \frac{5.316}{T} dT + \int_{T_0}^T 1.4285 \times 10^{-2} dT - \int_{T_0}^T (0.8362 \times 10^{-5} \times T) dT + \\ + \int_{T_0}^T (1.784 \times 10^{-9} \times T^2) dT - R' \int_0^{100} d(\ln P) + s'^*_{P_0,T_0} = \\ = 5.316 \int_{298}^{373} d(\ln T) + 1.4285 \times 10^{-2} \int_{298}^{373} dT - 0.8362 \times 10^{-5} \int_{298}^{373} T dT + \\ + 1.784 \times 10^{-9} \int_{298}^{373} T^2 dT - 1.987 \ln(100 - 0) + 51.06 = 51.06 - 7.081 = 43.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

$$s'^*_{P,T} - s'_{P,T} = \int_{\infty}^{v'^*} R' d(\ln v') - \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv' = R' \ln \frac{v'^*}{v' - b} = \\ = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \ln \frac{306}{214 - 42.8} = 1.154 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

$$\text{Por lo tanto: } s'_{P,T} = s'^*_{P,T} - (s'^*_{P,T} - s'_{P,T}) =$$

$$\text{Operando: } s'_{P,T} = 43.98 - 1.154 = 42.826 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ °K}}$$

Para comprobar el cálculo, lo rehacemos ahora por medio de un método generalizado basado en el  $Z_c$ . (Ver ejemplo 11 del libro "Principios de los Procesos Químicos" de Houghen, Watson y Ragatz). Lo primero es encontrar los datos reducidos:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{100}{73} = 1.372 \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{373}{304} = 1.227$$

De tablas o gráficas:  $[s'^* - s'] = 1.51 \text{ cal}/(\text{mol} \text{ °K})$  (a 100°C y 100 ata)

De la ecuación (6-47):

$$\begin{aligned} s'^*_{P,T} &= \int_{T_0}^T \frac{Cp'}{T} dT - \int_{P_0}^P R'd(\ln P) + s'_{P_0, T_0} = \\ &= 5.316 \int_{298}^{373} d(\ln T) + 1.4285 \times 10^{-2} \int_{298}^{373} dT - 0.8362 \times 10^{-5} \int_{298}^{373} TdT + 1.784 \times 10^{-9} \int_{298}^{373} T^2 dT - 1.987 \ln(100 - 0) \\ &= 7.081 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ °K}} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} s'_{P,T} &= (s'^*_{P,T} - s'_{P_0, T_0}) - (s'^*_{P,T} - s'_{P,T}) + s'_{P_0, T_0} \\ (s')^{100 \text{ ata}}_{100 \text{ °C}} &= ((s'^*)^{100 \text{ ata}}_{100 \text{ °C}} - (s'^*)^{1 \text{ ata}}_{25 \text{ °C}}) - ((s'^*)^{100 \text{ ata}}_{100 \text{ °C}} - (s')^{100 \text{ ata}}_{100 \text{ °C}}) + (s')^{1 \text{ ata}}_{25 \text{ °C}} \\ &= -7.081 - 1.51 + 51.061 = 42.47 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ °K}} \end{aligned}$$

Este valor es casi el mismo que obtuvimos con la ecuación de Van der Waals.

A efectos comparativos, usemos ahora el método generalizado basado en el factor acéntrico  $\omega$ . Ya calculamos los valores reducidos  $P_r = 1.372$ ,  $T_r = 1.227$ .

$$\text{De las gráficas del libro de Smith y Van Ness: } \frac{(\Delta s')^0}{R'} = 0.6 \quad \text{y} \quad \frac{(\Delta s')^1}{R'} = 0.38$$

$$\text{En consecuencia: } \frac{\Delta s'}{R'} = \frac{(\Delta s')^0}{R'} + \omega \frac{(\Delta s')^1}{R'} \Rightarrow \Delta s' = 1.987(0.6 + 0.225 \times 0.38) = 1.362 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ °K}}$$

Por lo tanto:

$$(s')^{100 \text{ ata}}_{100 \text{ °C}} = 51.061 - 7.081 - 1.362 = 42.618 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \text{ °K}}$$

### Ejemplo 6.3 Cálculo de la entalpía de gas real.

Calcular la entalpía del CO<sub>2</sub> a 100 °C y 100 atmósferas relativa al estado gaseoso ideal a 0 °K. Suponemos calculados todos los resultados parciales que se obtuvieron en el problema anterior. Usar la ecuación de Van der Waals.

Solución:

$$\text{Vimos que para un gas de Van der Waals: } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R'}{v' - b}$$

En la ecuación (6-31) o la (6-33) tenemos:

$$\begin{aligned} P - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v &= P - T \frac{R'}{v' - b} = \frac{R'T}{v' - b} + \frac{ab}{v'^2(v' - b)} - \frac{a}{v'(v' - b)} - \frac{R'T}{v' - b} = \\ &= \frac{ab}{v'^2(v' - b)} - \frac{a}{v'(v' - b)} = \frac{ab - av'}{v'^2(v' - b)} = \frac{-a(v' - b)}{v'^2(v' - b)} = \frac{-a}{v'^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow [h'_P - h'_0]_T &= R'T - Pv' - \int_{\infty}^{v'} \frac{a}{v'^2} dv' = R'T - Pv' + \frac{a}{v'} \end{aligned}$$

Puesto que: 
$$\begin{cases} R' = 0.08205 \frac{\text{lt} \times \text{atm}}{\text{°K mol}} \\ a = 3.606 \frac{\text{lt} \times \text{atm}}{\text{mol}} \end{cases}$$

$$\left[ h'_P^* - h'_0^* \right]_r = 0.08205 \times 373 - 100 \times 0.214 + \frac{3.606}{0.214} = 30.6 - 21.4 + 16.85 = \\ = 26.055 \frac{\text{atm} \times \text{lt}}{\text{mol}} = 26.055 \frac{\text{atm} \times \text{lt}}{\text{mol}} \times 24 \frac{\text{cal}}{\text{atm} \times \text{lt}} = 625 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

En el libro "Principios de los Procesos Químicos" Tomo II tabla 70 tenemos una serie de valores de:  $[h'_T - h'_0]^*$  para distintos valores de  $T$ . Para el  $\text{CO}_2$ :

$T$ [°K]	298	400	500	600	...
$h'_T - h'_0$ [Kcal/mol]	2.2381	3.1948	4.2230	5.3226	.....

Como los valores de la tabla están muy separados entre sí vamos a usar una parábola interpolante porque la interpolación lineal daría mucho error. Usando la forma de Lagrange:

$$y = y_1 \frac{(x-x_2)(x-x_3)}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)} + y_2 \frac{(x-x_1)(x-x_3)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)} + y_3 \frac{(x-x_1)(x-x_2)}{(x_3-x_1)(x_3-x_2)} = \\ = 2.2381 \frac{(373-400)(373-500)}{(298-400)(298-500)} + 3.1948 \frac{(373-298)(373-500)}{(400-298)(400-500)} + 4.223 \frac{(373-298)(373-400)}{(500-298)(500-400)} = \text{de donde:} \\ = 2.9325 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = 2933 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$(h')_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}} - (h')_{0^\circ\text{K}} = 2933 - 625 = 2308 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

También podemos comprobar el resultado anterior mediante la ecuación virial.  
Este enfoque es válido si:

$$T_r \geq 0.5 + \frac{45}{99} P_r$$

Puesto que  $T_r = 1.227$  y  $0.5 + 49 \times 1.372 / 99 = 1.123$  se puede usar la ecuación virial.

Empleamos la ecuación:

$$\Delta h' = R' T P_r \left[ \frac{0.675}{T_r^{2.6}} + \omega \frac{0.722}{T_r^{5.2}} - \frac{1}{T_r} \left( 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \right) - \frac{\omega}{T_r} \left( 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \right) \right] \\ = 1.987 \times 373 \times 1.372 \left[ \frac{0.675}{1.227^{2.6}} + 0.225 \frac{0.722}{1.227^{5.2}} - \frac{1}{1.227} \left( 0.083 - \frac{0.422}{1.227^{1.6}} \right) - \frac{0.225}{1.227} \left( 0.139 - \frac{0.172}{1.227^{4.2}} \right) \right] = 631.2$$

$$\text{de donde: } (h')_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}} - (h')_{0^\circ\text{K}} = 2933 - 631 = 2302 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

A efectos comparativos, rehacemos ahora el cálculo usando el método generalizado basado en el factor de compresibilidad crítico. (Ver ejemplo 7 de "Principios de los Procesos Químicos" de Houghen, Watson y Raatz). De la tabla 70 (interpolando) obtuvimos:

$$h'^*_{373^\circ\text{K}} - h'^*_{0^\circ\text{K}} = 2933 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

De gráfico o tabla (tabla 50, pág. 98-99 del libro ya mencionado) obtenemos:

$$\left[ \frac{h'^* - h'}{T_c} \right]_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}} = 2.41 \Rightarrow [h'^* - h']_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}} = 2.41 \times 304.2 = 733 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\text{En consecuencia: } h'_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}} - h'_{0^\circ\text{K}} = [h'_{273^\circ\text{K}} - h'_{0^\circ\text{K}}] - [h'^*_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}} - h'_{100^\circ\text{C}}^{100\text{ata}}] = 2933 - 733 = 2200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Este valor tiene una diferencia del orden del 5% con el de ecuaciones de estado.

Continuando con la comparación, usemos ahora el método generalizado basado en el factor acéntrico  $\omega$ . De las gráficas del libro de Smith y Van Ness:

$$\frac{(\Delta h')^0}{R'T_c} = 1.18 \quad \text{y} \quad \frac{(\Delta h')^1}{R'T_c} = 0.22 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta h' = R'T_c \left[ \frac{(\Delta h')^0}{R'T_c} + \omega \frac{(\Delta h')^1}{R'T_c} \right] = 1.987 \times 304 (1.18 + 0.225 \times 0.22) = 742 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

de donde:  $h'^{100 \text{ ata}}_{100^\circ\text{C}} - h'^*_0 \text{ K} = 2933 - 742 = 2190 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

Este valor está en buen acuerdo con el resultado anterior.

Como conclusión, obtenemos un razonable acuerdo entre los métodos generalizados entre sí, y de los métodos basados en ecuaciones de estado entre sí, pero una pequeña diferencia entre el resultado que proporcionan los métodos generalizados y el obtenido a partir de ecuaciones de estado. No obstante, la diferencia no es grande.

#### 6.6.4 Estimación de entalpía y entropía a partir de ecuaciones de estado cúbicas

Dado el interés que despiertan en la Ingeniería los sistemas integrados de simulación y control, tiene una gran importancia práctica el estudio de los modelos matemáticos que permiten calcular propiedades de gases y líquidos. Los modelos basados en correlaciones generalizadas se han usado para este fin con cierto éxito, pero a menudo se prefieren ecuaciones de estado, debido su menor complejidad y a la relativa facilidad con que pueden manejar sistemas complejos, particularmente mezclas.

Una de las ecuaciones que mas se ha usado es la de Redlich-Kwong. Si bien esta ecuación no representa tan bien el estado líquido como la de Soave-Redlich-Kwong ha sido usada con buenos resultados para representar el comportamiento de hidrocarburos. En los desarrollos que siguen hemos usado la ecuación de Redlich-Kwong pero es fácil adaptarlos al empleo de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong con algunas modificaciones menores.

##### 6.6.4.1 Estimación de entalpía

Sabiendo que  $H = U + PV$  y recordando que por la ecuación (6-31) es:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial(PV)}{\partial V} \right)_T + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]_T \quad (6-48)$$

Integrando:

$$H_2 - H_1 = \int_{v_1}^{v_2} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + \Delta(PV) \quad (6-49)$$

La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T}(v'+b)v'} \right] (v'-b) = R'T \Rightarrow P = \frac{R'T}{v'-b} - \frac{a}{\sqrt{T}(v'+b)v'}$$

Por lo tanto:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R'}{v'-b} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3}(v'+b)v'} \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = -\frac{3}{4} \frac{a}{\sqrt{T^5}} \frac{1}{(v'+b)v'} \quad (6-50)$$

Combinando  $P$  de la ecuación de Redlich-Kwong con la ecuación (6-50) obtenemos:

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{R'T}{v'-b} + \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{T}} \frac{1}{(v'+b)v'} - \frac{R'T}{v'-b} + \frac{a}{\sqrt{T}(v'+b)v'} = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \frac{1}{(v'+b)v'}$$

Reemplazando en la ecuación (6-49) e integrando para  $T$  constante:

$$H_2 - H_1 = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv'}{v'(v'+b)} + \Delta(PV) = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \left[ \ln \frac{v'_2}{v'_1 + b} + \ln \frac{v'_1 + b}{v'_1} \right] + \Delta(PV) \quad (6-51)$$

El estado "2" es el que nos interesa a presión elevada, mientras el estado "1" se considera como el de gas ideal, es decir, extrapolando a presión nula. Para el estado ideal es:

$$\lim_{v'_1 \rightarrow 0} \left[ \ln \frac{v'_1 + b}{v'_1} \right] = 0$$

Reordenando la ecuación (6-51) y dividiendo por  $R'T$  obtenemos, en función de  $Z$ :

$$\frac{H - H^\circ}{R'T} = \frac{1.5a}{\sqrt{T}} \ln \frac{v' + b}{v'} + Z - 1 \quad (6-52)$$

En esta última ecuación se ha abandonado el subíndice "2". Esto supone que  $H$  es la entalpía en el estado en el que se desea evaluar, y  $V$  y  $T$  son los parámetros de dicho estado.  $H^\circ$  es la entalpía en el estado de gas ideal.

De modo análogo, es posible deducir una expresión similar a partir de la ecuación de Peng-Robinson. Si retomamos la ecuación (6-34) tenemos lo siguiente.

$$\Delta h' = R'T - Pv' - \int_{\infty}^{v'} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right] dv' \quad (6-34)$$

Pero por otra parte de la ecuación del factor de compresibilidad:  $Pv' = ZR'T$  de modo que resulta:

$$\Delta h' = R'T - ZR'T - \int_{\infty}^{v'} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} - P \right] dv' = R'T(I - Z) + \int_{\infty}^{v'} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} \right] dv' \quad (6-53)$$

Si aplicamos la ecuación de Peng-Robinson a esta relación obtenemos rápidamente la derivada de  $P$  con respecto a  $T$  de donde operando obtenemos la siguiente ecuación reducida:

$$\frac{H - H^\circ}{R'T_c} = 2.078(1 + \varphi) \left[ 1 + \varphi \times \left( 1 - \sqrt{T_r} \right)^2 \right] \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} - T_r(Z - 1) \quad (6-54)$$

En esta ecuación  $Z$ ,  $A$  y  $B$  deben cumplir con las condiciones ya expuestas en el capítulo 2, y que recordamos a continuación.

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

Donde:  $A = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} \left[ 1 + \varphi \times \left( 1 - \sqrt{T_r} \right)^2 \right]^2$        $B = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$

#### Ejemplo 6.4 Cálculo de la entalpía de gas real.

Estimar la discrepancia de entalpía para el gas de cloro a 155 bar y 521 °K. Usar la ecuación de Peng-Robinson y comparar el resultado con el de las gráficas generalizadas.

##### Datos

$$PM = 70.91; T_c = 417 \text{ °K}; P_c = 76.1 \text{ ata} = 77.1 \text{ bar}; \omega = 0.090$$

##### Solución

1. Calculamos las condiciones reducidas.

$$T_r = \frac{521}{417} = 1.25 \quad P_r = \frac{155}{77.1} = 2.01$$

2. Obtenemos la discrepancia de entalpía.

De la gráfica correspondiente se lee:

$$\frac{\Delta h'}{T_c} = 3.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol °K}}$$

3. Calculamos los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson.

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2 = 0.37464 + 1.54226 \times 0.090 - 0.26992 \times 0.090^2 = 0.511$$

$$A = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} \left[ 1 + \varphi \times \left( 1 - \sqrt{T_r} \right)^2 \right]^2 = 0.45724 \frac{2.01}{1.25^2} \left[ 1 + 0.511 \left( 1 - \sqrt{1.25} \right)^2 \right]^2 = 0.51937$$

$$B = 0.07780 \frac{2.01}{1.25} = 0.1251$$

4. Calculamos el factor de compresibilidad.

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

$$Z^3 - 0.8749Z^2 + 0.2222Z = 0 \Rightarrow Z = 0.644$$

5. Calculamos la discrepancia de entalpía.

De la ecuación (6-53) tenemos:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta h'}{R'T_c} &= 2.078(1+\varphi)[1+\varphi \times (1-\sqrt{T_r})]^2 \ln \frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} - T_r(Z-1) = \\ &= 2.078 \times 1.511[1.511 \times (1-\sqrt{1.25})]^2 \ln \frac{0.644 + 1.414 \times 0.1251}{0.644 - 0.414 \times 0.1251} - 1.25(0.644 - 1) = \\ &= 3.63 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}\end{aligned}$$

Como podemos apreciar, estos resultados están bastante de acuerdo ya que la diferencia no supera el 4%.

#### 6.6.4.2 Estimación de entropía

De la ecuación (6-43):  $S_{V,T} - S_{V_0,T_0} = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$

Tomando la variación isotérmica es decir el segundo sumando de esta relación que es el que presenta mayor dificultad, nuestro problema se reduce a evaluar la integral:

$$S_V - S_{V_0} = \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (6-55)$$

En esta última ecuación (y en todas las siguientes de este apartado) suponemos que la temperatura permanece constante e igual a  $T$ , el valor para el cual se desea evaluar las propiedades del gas.

Combinando las ecuaciones (6-50) y (6-55) obtenemos:

$$S_{V_2} - S_{V_1} = R' \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv'}{v' - b} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv'}{v'(v'+b)}$$

Integrando:

$$S_2 - S_1 = R' \ln \frac{v'_2 - b}{v'_1 - b} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3}} \ln \frac{v'_2(v'_1 + b)}{v'_1(v'_2 - b)} \quad (6-56)$$

$$\text{Reordenando: } S_2 - R' \ln(v'_2 - b) + \frac{0.5a}{b\sqrt{T^3}} \ln \frac{v'_2 + b}{v'_2} = S_1 - R' \ln(v'_1 - b) + \frac{0.5a}{b\sqrt{T^3}} \ln \frac{v'_1 + b}{v'_1}$$

El estado "2" es el que nos interesa a presión elevada, mientras el estado "1" se considera como el de gas ideal, es decir, extrapolando a presión nula. Para el estado ideal es:

$$\begin{aligned}\lim_{V_1 \rightarrow \infty} \left[ S_1 - R' \ln(v'_1 - b) + \frac{0.5a}{b\sqrt{T^3}} \ln \frac{v'_1 + b}{v'_1} \right] &= S_1 - R' \ln(v'_1) = S_1 - R' \ln \left( \frac{R'T}{P_1} \right) = \\ &= S_1 + R' \ln(P_1) - R' \ln(R'T) = \\ &= S^* - R' \ln(R'T)\end{aligned} \quad (6-57)$$

donde:  $S^* = \lim_{V_1 \rightarrow \infty} [S_1 + R' \ln(P_1)]$  es la entropía del gas a la temperatura  $T_1$  y al estado de gas ideal.

De tal modo, la ecuación (6-56) se puede escribir:

$$S - R' \ln(v' - b) + \frac{0.5a}{b\sqrt{T^3}} \ln \frac{v' + b}{v'} = S^* - R' \ln(R'T)$$

En esta última ecuación se ha abandonado el subíndice "2". Esto supone que  $S$  es la entropía en el estado en el que se desea evaluar, y  $V$  y  $T$  son los parámetros de dicho estado. Reordenando:

$$\frac{S - S^*}{R'} = \frac{V - b}{R'T} - \frac{0.5a}{bR'\sqrt{T^3}} \ln \frac{V + b}{V} \quad (6-58)$$

Sumando  $\ln(P)$  en ambos lados del igual, reordenando y recordando que  $Z = R'T/PV$  y denominando, como es costumbre en la ecuación de Redlich-Kwong:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{b} \frac{1}{R'\sqrt{T^3}} \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z} = h$$

puesto que:  $\frac{Pb}{R'T} = BP$ , obtenemos:

$$\frac{\Delta S}{R'} = \frac{S - S^*}{R'} + \ln(P) = \ln(Z - BP) - \frac{1}{2} \frac{A^2}{B} \ln(1+h) \quad (6-59)$$

También podemos deducir una expresión similar mediante la ecuación de Peng-Robinson. Nos ahorramos los detalles, pasando directamente a la expresión final que se obtiene. Esta es la siguiente.

$$\frac{\Delta S'}{R'} = 2.078 \times \varphi \left( \frac{1+\varphi}{\sqrt{T_r}} - \varphi \right) \ln \frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} - \ln(Z - B) \quad (6-60)$$

### Ejemplo 6.5 Cálculo de la entropía de gas real.

Estimar la discrepancia de entropía del gas de cloro a 155 bar y 521 °K. Usar la ecuación de Peng-Robinson y comparar el resultado con el de las gráficas generalizadas.

#### Datos

$PM = 70.91$ ;  $T_c = 417$  °K;  $P_c = 76.1$  ata = 77.1 bar;  $\omega = 0.090$

#### Solución

Las condiciones reducidas son las mismas que en el ejemplo 6.4. En consecuencia las constantes de la ecuación de Peng-Robinson tienen los mismos valores. Por lo tanto solo resta obtener los valores de la discrepancia de entropía de gráficas generalizadas y calcularla de la ecuación (6-60).

Obtenemos la discrepancia de entropía de gráficas generalizadas.

$$\frac{\Delta S'}{R'} = 2.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}}$$

Ahora reemplazamos las constantes de la ecuación de Peng-Robinson en la ecuación (6-60) obteniendo:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S'}{R'} &= 2.078 \times \varphi \left( \frac{1+\varphi}{\sqrt{T_r}} - \varphi \right) \ln \frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} - \ln(Z - B) = \\ &= 2.078 \times 0.511 \left( \frac{1.511}{\sqrt{1.25}} - 0.511 \right) \ln \frac{0.644 + 1.414 \times 0.1251}{0.644 - 0.414 \times 0.1251} - \ln(0.644 - 0.1251) = 2.13 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol } ^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

Como se puede observar, ambos resultados concuerdan muy bien.

### 6.6.5 Estimación de calor específico a presión constante en gases reales

La presión influye fuertemente en los valores de  $C_p'$  de los gases. Así para la mayoría de los gases ambos calores específicos (pero especialmente  $C_p'$ ) tienen valores muy distintos de los valores a presión atmosférica. Llamando  $C_p^\circ$  al valor de  $C_p'$  a la presión atmosférica se denomina  $\Delta C_p$  a la diferencia  $C_p' - C_p^\circ$ .

Una buena manera de expresar el peso relativo que tiene la discrepancia de calor específico a presión constante en el cálculo de  $C_p'$  es mediante el cociente de la discrepancia de calor específico sobre el calor específico a presión nula, es decir ( $\Delta C_p / C_p^\circ$ ) que mide la variación de  $C_p$  con la presión.

A la presión crítica  $P_c$  el cociente vale:

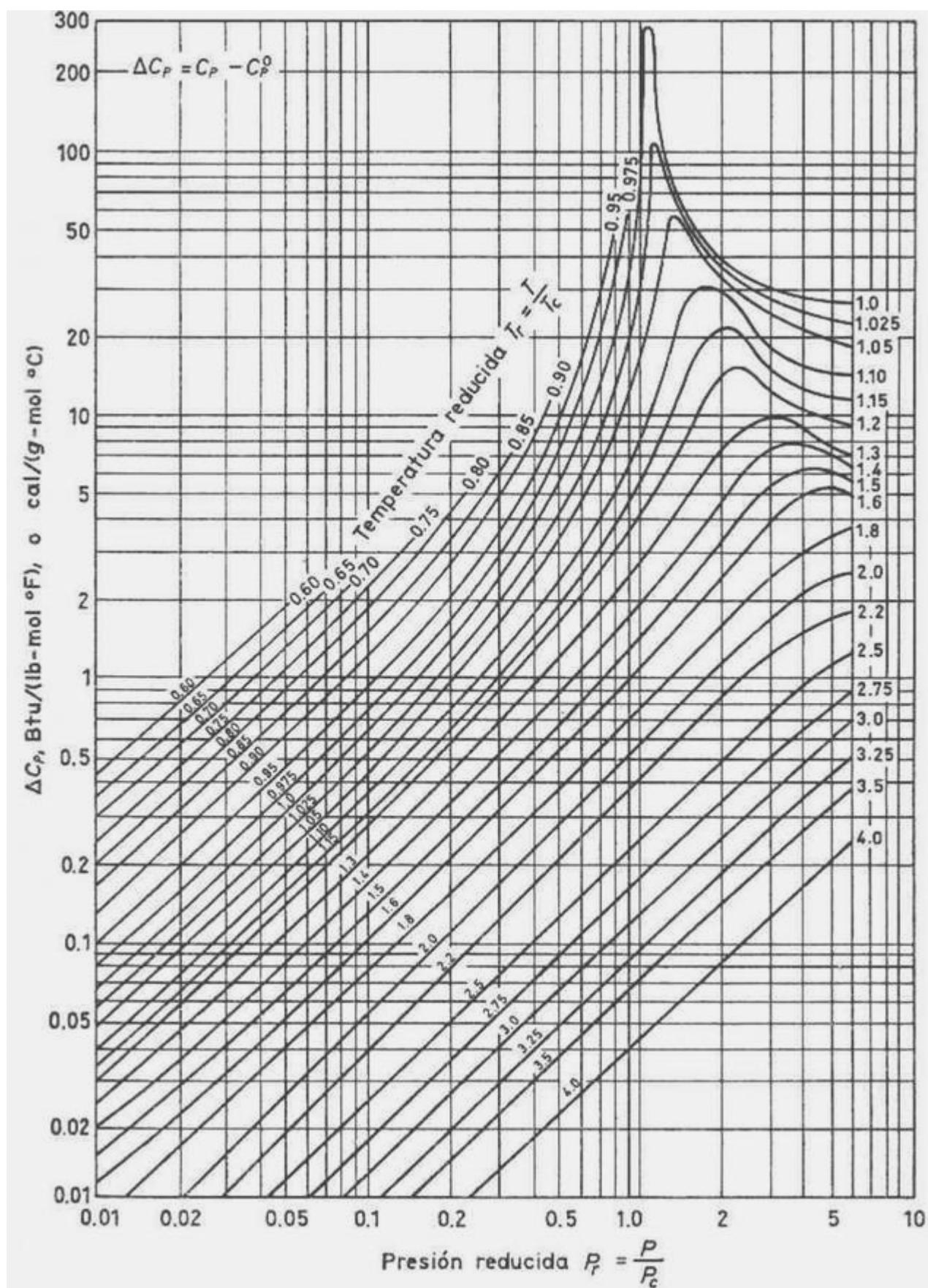
$$\frac{\Delta C_p}{C_p^\circ} = 1.5$$

Este valor es casi constante para la mayoría de los gases; esto da una idea de magnitud de la diferencia que acabamos de señalar. Los métodos de estimación de la influencia de la presión en el calor específico de los gases son: por medio de correlaciones generalizadas y a partir de ecuaciones de estado.

#### A) Correlaciones generalizadas

Existen serias discrepancias entre las distintas gráficas disponibles. Sin embargo, se pueden usar todas porque el error en la gráfica influye relativamente poco en el cálculo de  $C_p'$ . Además se debe tener en cuenta que los métodos generalizados tienen errores que en muchos casos oscilan en el 5% para ciertas propiedades. Posiblemente la gráfica más exacta sea la de Edmister, que da la diferencia  $\Delta C_p = (C_p')_P - C_p^\circ$  en función de  $P_r$  y  $T_r$ . Una vez obtenido  $\Delta C_p$  es fácil evaluar  $C_p'$  a la presión deseada:  $(C_p')_{P,T} = (C_p^\circ)_{P_0,T_0} + \Delta C_p$ .

A continuación se observa la gráfica de Edmister.



B) A partir de ecuaciones de estado

De la ecuación (6-25):  $d(Cp) = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP$

Integrando:

$$\Delta Cp' = [(Cp')_P - Cp'^\circ]_T = \int_0^P T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (6-61)$$

Esta ecuación es difícil de integrar para las ecuaciones implícitas en  $V$ .

Ecuaciones de gran utilidad son:

- Ecuación de Berthelot:

$$\Delta Cp' = [(Cp')_P - Cp'^\circ]_T = 5.03 \frac{P_r}{T_r^3} \quad \text{Validez } \begin{cases} T_r > 1.2 \\ \Delta Cp' < 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \end{cases} \quad (6-62)$$

- Ecuación de Van der Waals:

$$\Delta Cp' = [(Cp')_P - Cp'^\circ]_T = \frac{aP}{R'T^2} \left[ 2 - \frac{3Pb}{R'T} \right] \quad \text{Validez } 1 \leq T_r \leq 1.25 \quad (6-63)$$

- Una ecuación de base empírica es:

$$\Delta Cp' = [(Cp')_P - Cp'^\circ]_T = 9 \frac{P_r}{T_r^3} \quad \text{Validez } \begin{cases} T_r < 1.2 \\ \Delta Cp' < 2.5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \end{cases} \quad (6-64)$$

- El calor específico a volumen constante  $Cv'$  se puede estimar por medio de la ecuación de Beattie-Bridgeman:

$$\Delta Cv' = [(Cv')_P - Cv'^\circ]_T = \frac{6cR'}{T^3} \left[ \frac{1}{v'} + \frac{B0}{2v'^3} - \frac{B0b}{3v'^3} \right] \quad (6-65)$$

### 6.6.6 Diferencia de calores específicos ( $Cp - Cv$ ) en gases reales

Veamos cómo evaluar la diferencia  $(Cp' - Cv')$ . De la ecuación (6-21) tenemos:

$$ds' = \frac{Cp'}{T} dT - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP$$

y de la ecuación (6-23) tenemos:

$$ds' = \frac{Cv'}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv'$$

Igualando:

$$\frac{Cp'}{T} dT - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP = \frac{Cv'}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv' \Rightarrow \frac{dT}{T} (Cp' - Cv') = \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv'$$

Despejando  $dT$ :

$$dT = \frac{T}{Cp' - Cv'} \left[ \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv' \right] = \frac{T}{Cp' - Cv'} \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P dP + \frac{T}{Cp' - Cv'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv'$$

Poniendo  $T$  en función de  $P$  y  $v'$  tenemos una expresión alternativa para  $dT$ :

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \left( \frac{\partial T}{\partial v'} \right)_P dv'$$

De modo que igualando coeficiente homólogos resulta:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = \frac{T}{Cp' - Cv'} \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \quad \left( \frac{\partial T}{\partial v'} \right)_P = \frac{T}{Cp' - Cv'} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

Tanto de la primera como de la segunda se obtiene:

$$Cp' - Cv' = T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} \quad (6-66)$$

Esta ecuación se puede evaluar por medio de ecuaciones de estado. Existen varias maneras, una de las cuales es la siguiente.

De la ecuación (6-26):

$$\left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{ZR'}{P} + \frac{R'T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \Rightarrow T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right) = \frac{ZR'T}{P} + \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

En consecuencia:

$$Cp' - Cv' = R'T \left[ \frac{Z}{P} + \frac{T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} = v' + \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

Algunas fórmulas que permiten calcular ( $Cp' - Cv'$ ) son:

- Ecuación de Van der Waals:  $Cp' - Cv' = \frac{R'}{1 - \frac{2a}{R'Tv'} \left[ 1 - \frac{b}{v'} \right]} \quad (6-67)$

- Ecuación de Berthelot:  $Cp' - Cv' = R' \left[ 1 - \frac{27}{16} \frac{P_r}{T_r^3} \right] \quad (6-68)$

- Ecuación de Beattie-Bridgeman:  $Cp' - Cv' = \frac{TX^2}{Y} \quad (6-69)$

donde:

$$X = \left( v' + B0 - \frac{bB0}{v'} \right) \left( R' + \frac{2R'C}{v'T_r^3} \right)$$

$$Y = 2Pv'^3 - \frac{R'C}{T^2} \left( v' + B0 - \frac{bB0}{v'} \right) - R'T \left( 1 - \frac{c}{v'T^3} \right) (v'^2 + bB0) + aA0$$

Recordemos que la ecuación de Beattie-Bridgeman se escribe de la siguiente manera.

$$P = \frac{R'T}{v'^2} \left[ v' - B0 \left( 1 - \frac{b}{v'} \right) \right] \left[ 1 - \frac{C}{v'T^3} \right] - \frac{A0}{v'^2} \left[ 1 - \frac{a}{v'} \right]$$

O, alternativamente:

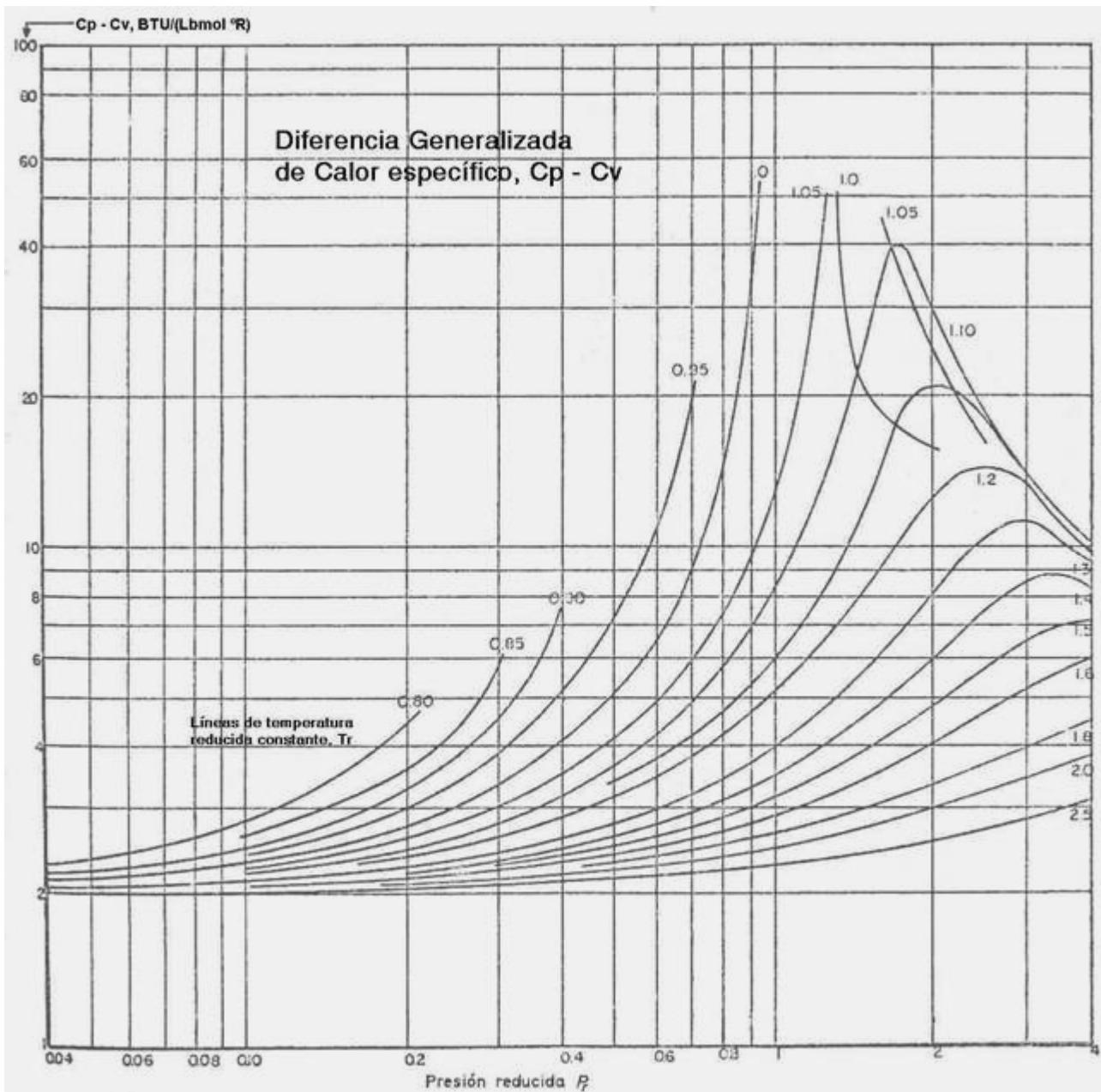
$$P = \frac{R'Y(1-e)}{v'^2} [v' + B] - \frac{A}{v'^2}$$

donde:  $A = A0 \left[ 1 - \frac{a}{v'} \right]$   $B = B0 \left( 1 - \frac{b}{v'} \right)$   $e = \frac{C}{v'T^3}$

- Una ecuación empírica que generalmente da buenos resultados (Gilmont, R. "Thermodynamic Principles for Chemical Engineers", Prentice-Hall, 1959) es:

$$Cp' - Cv' = R' \left[ 1 + \frac{P_r}{T_r^2} \left( 0.132 + \frac{0.712}{T_r} \right)^2 \right] \quad (6-70)$$

También se pueden usar diagramas generalizados. Edmister ha preparado una gráfica que da la diferencia ( $Cp' - Cv'$ ) en función de  $P_r$  y  $T_r$ , que se observa en la siguiente página.



### 6.6.7 Estimación del exponente adiabático en gases reales

El exponente adiabático se puede evaluar a partir de ecuaciones de estado o de métodos generalizados.

Recordando que  $\gamma = \frac{C_p'}{C_v'}$  y que  $C_v' = C_p' - (C_p' - C_v')$

Por lo tanto hay que evaluar  $C_p'$  y la diferencia  $(C_p' - C_v')$  para estimar  $\gamma$ . La diferencia de calores específicos a presión y a volumen constante se puede estimar por los métodos del apartado anterior.

Un enfoque alternativo es el siguiente, que utiliza las ecuaciones (6-20) y (6-22):

$$\text{Puesto que } \gamma = \frac{C_p'}{C_v'} = \frac{C_p'/T}{C_v'/T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (6-71)$$

$$\text{De la (5 - 13)} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$\text{De la (5 - 19)} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\text{De la (5 - 10)} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$\text{De la (5 - 16)} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Por lo tanto, reemplazando en la (6-70):

$$\gamma = \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Esta relación se puede evaluar por medio de ecuaciones de estado.

Existe una cantidad de expresiones empíricas que permiten estimar el exponente adiabático a temperatura ambiente. Una es la fórmula de Neumann (1867):

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{5+N}{3+N} \quad (6-72)$$

También la fórmula de Kolosowsky (1925):

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{2N+3}{2N+1} \quad (6-73)$$

donde  $N = \frac{n^o \text{ de átomos}}{\text{molécula}}$ . Los resultados a presión y temperatura ambiente son muy razonables. Por

ejemplo, tomemos el metilciclohexano.  $N = 21$ , luego la ecuación (6-72) da:  $\gamma = \frac{5+21}{3+21} = 1.083$  y la ecuación (6-73) da:  $\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{2 \times 21 + 3}{2 \times 21 + 1} = 1.047$

Estos valores concuerdan bien con el valor experimental, que es 1.083.

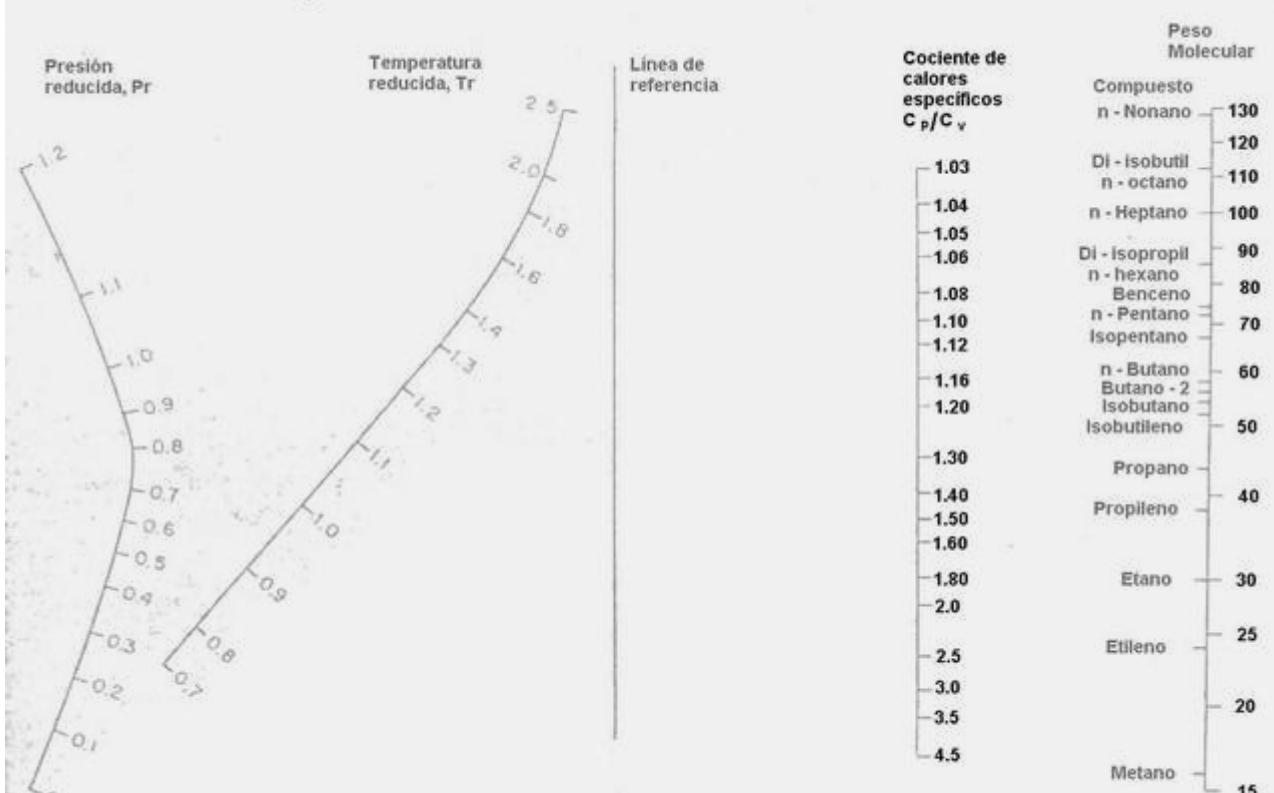
Otra expresión empírica útil es la de Johnson y Corrigan:

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cp' - ZR'} \quad (6-74)$$

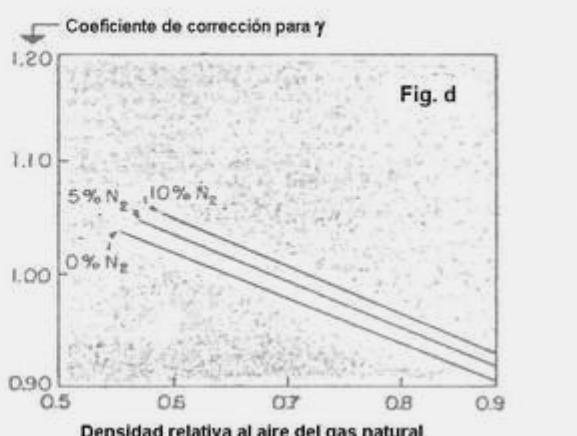
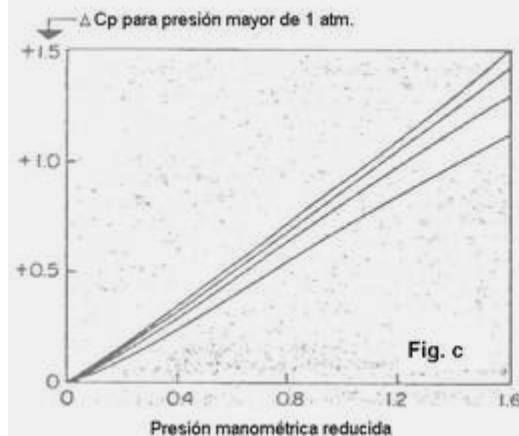
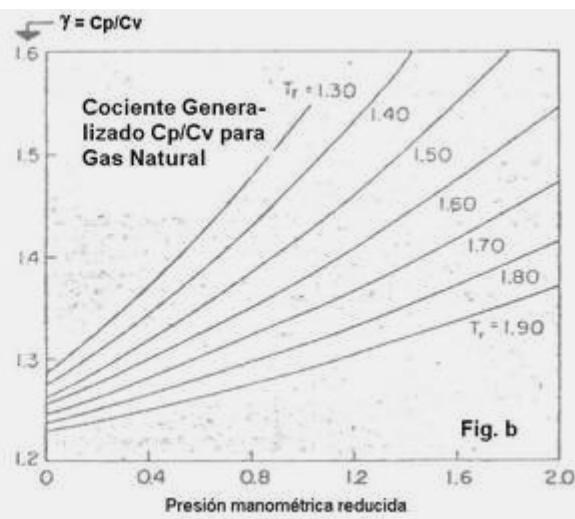
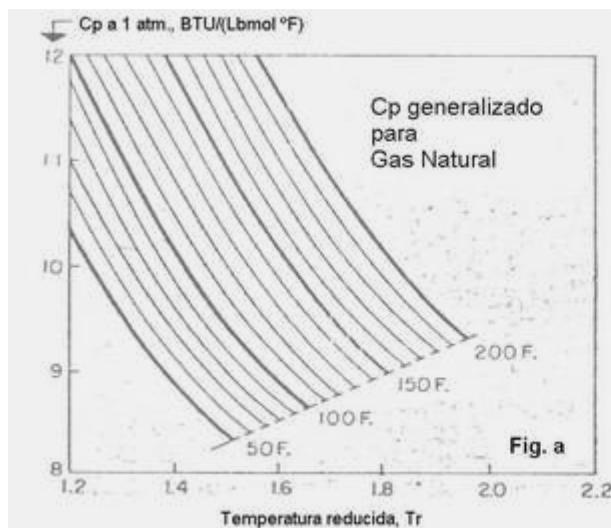
$Z$  es el factor de compresibilidad. Tanto  $Cp'$  como  $Z$  se deben evaluar a la temperatura y presión a los que se desea evaluar  $\gamma$ .

Se ha preparado una gráfica que permite obtener  $\gamma$  para hidrocarburos. Esta gráfica se puede apreciar en la página siguiente.

### Cociente de calores específicos de Hidrocarburos Comunes



También presentamos una serie de gráficos que permiten estimar el valor de  $C_p$  y el cociente de calores específicos para gas natural.



La gráfica **a** permite estimar el calor específico a presión constante en función de la temperatura reducida y a presión normal. Si la presión es mayor, se usa la gráfica **c** para obtener el corrector  $\Delta C_p$  en función de la presión *manométrica* reducida. La gráfica **b** estima el exponente  $\gamma$  en función de la temperatura reducida y para gas natural puro. La gráfica **d** sirve para corregir  $\gamma$  en función de la densidad del gas natural y del contenido de nitrógeno.

### 6.6.8 Estimación del coeficiente de Joule-Thomson en gases reales

Este coeficiente tiene gran importancia en procesos de separación de gases y en la industria frigorífica. Se define el coeficiente de Joule-Thomson en la ecuación (3-13) del capítulo 3:

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (6-75)$$

De la ecuación (6-24) es:

$$dh' = C_p' dT + \left[ v' - T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \right] dP = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_p'} \left[ v' - T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \right]$$

Usando el factor de compresibilidad, como dedujimos en el apartado 6.6.2, subtítulo A), ecuación (6-26):

$$v' = \frac{Z R' T}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \frac{Z R'}{P} + \frac{R' T}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{Cp'} \left[ v' - \frac{ZR'T}{P} - \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] =$$

Entonces:

$$= -\frac{1}{Cp'} \left[ v' - v' - \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{1}{Cp'} \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

$$\boxed{\mu = \frac{1}{Cp'} \frac{R'T^2}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P} \quad (6-76)$$

### 6.6.9 Discrepancias y diferencias de capacidad calorífica en gases reales a partir de ecuaciones de estado cúbicas

Dada la simplicidad de las ecuaciones cúbicas y su excelente comportamiento en la predicción de propiedades, son muy usadas en diversos programas de cálculo y simuladores de procesos. Por ese motivo vale la pena detenerse en cierto detalle en el estudio de sus aplicaciones a la predicción de propiedades.

#### 6.6.9.1 Discrepancia de capacidad calorífica a volumen constante

De la ecuación (6-23):  $ds' = \frac{Cv'}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} dv'$

Por ser  $S$  una función de estado, tiene diferencial total exacto y se cumple:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{Cv'}{T} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Cv'}{\partial T} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_T \Rightarrow \left( \frac{\partial Cv'}{\partial T} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_T \quad (6-77)$$

A partir de la ecuación de Redlich-Kwong se pueden obtener las derivadas primera y segunda de  $P$  con respecto a  $T$ . La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T}(v'+b)v'} \right] (v'-b) = R'T$$

por lo tanto, recordando que como se dedujo en la ecuación (6-50):

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} = \frac{R'}{v'-b} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3}(v'+b)v'} \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{v'} = -\frac{3}{4} \frac{a}{\sqrt{T^5}} \frac{1}{(v'+b)v'}$$

Reemplazando la ecuación (6-50) en la ecuación (6-77) obtenemos:

$$\left( \frac{\partial Cv'}{\partial T} \right)_T = -\frac{3}{4} \frac{a}{\sqrt{T^3}} \frac{1}{(v'+b)v'}$$

Integrando para un camino isotérmico entre  $V_1$  y  $V_2$  resulta:

$$Cv'_2 - Cv'_1 = -\frac{3}{4} \frac{a}{\sqrt{T^3}} \int_{v'_1}^{v'_2} \frac{dv'}{v'(v'+b)} = \frac{3a}{4b} \frac{1}{\sqrt{T^3}} \ln \left( \frac{v'_2}{v'_1 + b} \frac{v'_1 + b}{v'_1} \right)$$

El estado "2" es el que nos interesa a presión elevada, mientras el estado "1" se considera como el de gas ideal, es decir, extrapolando a presión nula. Para el estado ideal es:

$$\lim_{v'_1 \rightarrow 0} \left[ \ln \frac{v'_1 + b}{v'_1} \right] = 0$$

Utilizando el supraíndice 0 en vez del subíndice 1, y no usando subíndice para 2 con lo que el estado 2 puede ser cualquiera, tenemos:

$$Cv' - Cv'^\circ = \frac{3a}{4b} \frac{1}{\sqrt{T^3}} \ln \left( \frac{v' + b}{v'} \right)$$

Dividiendo por  $R'$  obtenemos:

$$\frac{Cv' - Cv'^\circ}{R'} = \frac{3a}{4b} \frac{1}{R' \sqrt{T^3}} \ln \left( \frac{v' + b}{v'} \right)$$

Definiendo la discrepancia de calor específico a volumen constante como antes, obtenemos, por ser  $\Delta Cv^\circ = Cv' - Cv'^\circ$ :

$$\frac{\Delta Cv'^\circ}{R'} = \frac{3a}{4b} \frac{1}{R' \sqrt{T^3}} \ln \left( \frac{v' + b}{v'} \right) \quad (6-78)$$

Denominando, como es costumbre en la ecuación de Redlich-Kwong:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{b} \frac{1}{R' \sqrt{T^3}} \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z} = h$$

resulta la siguiente forma de la ecuación (6-78):

$$\frac{\Delta Cv'^\circ}{R'} = \frac{3}{4} \frac{A^2}{B} \ln(1 + h) \quad (6-79)$$

### 6.6.9.2 Diferencia de capacidades caloríficas a presión y a volumen constante

De la ecuación (6-66):

$$Cp' - Cv' = T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'}$$

Sabemos del Análisis Matemático que:  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

Es decir, para las variables  $P, T, V$ :  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$

Despejando:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} = \frac{\left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} \right]^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (6-80)$$

Reemplazando en la ecuación (6-66):

$$Cp' - Cv' = -T \frac{\left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} \right]^2}{\left( \frac{\partial P}{\partial V'} \right)_T} \quad (6-81)$$

Tomando la primera parte de la ecuación (6-50) y elevando al cuadrado:

$$\left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} \right]^2 = \frac{R'^2}{(v'-b)^2} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3}(v'^2 - b^2)v'^2} + \frac{0.25a^2}{T^3(v'+b)^2v'^2} \quad (6-82)$$

Por otra parte, derivando en la ecuación de Redlich-Kwong  $P$  con respecto a  $V$  a  $T$  constante se obtiene:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V'} \right)_T = - \frac{R'T}{(v'-b)^2} + \frac{a(2v'+b)}{\sqrt{T}v'^2(v'+b)^2} \quad (6-83)$$

Reemplazando las ecuaciones (6-82) y (6-83) en la ecuación (6-81) obtenemos:

$$Cp' - Cv' = T \frac{\frac{R'^2}{(v'-b)^2} + \frac{0.5a}{\sqrt{T^3}(v'^2 - b^2)v'^2} + \frac{0.25a^2}{T^3(v'+b)^2v'^2}}{\frac{R'T}{(v'-b)^2} + \frac{a(2v'+b)}{\sqrt{T}v'^2(v'+b)^2}} \quad (6-84)$$

Multiplicando numerador y denominador por  $(v'-b)(v'+b)$  obtenemos:

$$Cp' - Cv' = \frac{R'^2 T \frac{v'+b}{v'-b} + \frac{0.5 R' a}{\sqrt{T} v'} + 0.25 \left( \frac{a}{T v'} \right)^2 \frac{v'-b}{v'+b}}{R' T \frac{v'+b}{v'-b} - \frac{a}{\sqrt{T} v'} (2+h) \frac{v'-b}{v'+b}} \quad (6-85)$$

Dividiendo en ambos lados por  $R'$  y operando:

$$\frac{Cp' - Cv'}{R'} = \frac{\frac{v' + b}{v' - b} + \frac{0.5a}{R'\sqrt{T^3}} + 0.25 \frac{a^2}{R'^2 T^3 v'^2} \frac{v' - b}{v' + b}}{\frac{v' + b}{v' - b} - \frac{a}{R'\sqrt{T^3} v'} (2 + h) \frac{v' - b}{v' + b}} \quad (6-86)$$

La ecuación (6-86) se puede transformar en una forma algo más conveniente por medio de las sustituciones siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{v' + b}{v' - b} &= \frac{1+h}{1-h} \quad y \quad \frac{v' - b}{v' + b} = \frac{1-h}{1+h} \\ \frac{a^2}{R'^2 T^3 v'^2} &= \left( \frac{a}{b R' \sqrt{T^3}} \right)^2 \left( \frac{b}{v'} \right)^2 = \left( \frac{A^2}{B} \right)^2 h^2 \\ \frac{a}{R' \sqrt{T^3} v'} &= \frac{a}{b R' \sqrt{T^3}} \frac{b}{v'} = \frac{A^2}{B} h \end{aligned}$$

Entonces resulta:

$$\frac{Cp' - Cv'}{R'} = \frac{\frac{1+h}{1-h} + 0.5 \frac{A^2}{B} h + 0.25 \left( \frac{A^2}{B} \right) h^2 \frac{1-h}{1+h}}{\frac{1+h}{1-h} - \frac{A^2}{B} h (2+h) \frac{1-h}{1+h}} \quad (6-87)$$

Se observará que para un gas ideal a presión nula, por ser  $h = 0$  el cociente de la derecha del igual en la ecuación (6-86) vale 1, lo que es congruente con lo que establece la teoría ya que para un gas ideal  $Cp' - Cv' = R'$ .

#### 6.6.9.3 Discrepancia de capacidad calorífica a presión constante

Conocida la ecuación de gas ideal que expresa la diferencia de calores específicos a presión y a volumen constante y dadas las ecuaciones siguientes es posible deducir una relación sencilla para  $\Delta Cp$ .

En efecto:

$$\frac{\Delta Cp'^\circ}{R'} = \frac{Cp' - Cp'^\circ}{R'} \quad \frac{\Delta Cv'^\circ}{R'} = \frac{Cv' - Cv'^\circ}{R'} \quad Cp'^\circ - Cv'^\circ = R'$$

Entonces:

$$\frac{\Delta Cp'^\circ}{R'} = \frac{\Delta Cv'^\circ}{R'} + \frac{Cp'^\circ - Cv'^\circ}{R'} - 1 \quad (6-88)$$

Combinando las ecuaciones (6-79) y (6-87) con la (6-88) obtenemos:

$$\Delta Cp'^\circ = \frac{3}{4} \frac{A^2}{B} \ln(1+h) + \frac{0.5 \frac{A^2}{B} h + \frac{A^2}{B} h \frac{1+h}{1-h} \left( 0.25 \left( \frac{A^2}{B} \right)^2 h - (2+h) \right)}{\frac{1+h}{1-h} - \frac{A^2}{B} h (2+h) \frac{1-h}{1+h}} \quad (6-89)$$

Según la preferencia de cada uno, se pueden calcular las discrepancias por separado y luego calcular  $\Delta Cp$  mediante la ecuación (6-88) o en un solo paso mediante la ecuación (6-89).

#### 6.6.10 Estimación del exponente adiabático en gases reales a partir de ecuaciones de estado cúbicas

Vamos a distinguir dos clases de exponente adiabático. Uno para la evolución en la que el volumen cambia con la presión, definido por la siguiente ecuación.

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad (6-90)$$

El otro, válido para la evolución en la que la temperatura cambia con la presión se define por la siguiente ecuación.

$$TP^{\frac{(k-1)}{k}} = \text{constante} \quad (6-90')$$

Esta distinción se basa en que muchas mezclas reales (notablemente las de hidrocarburos) tienen un exponente adiabático ligeramente distinto en uno y otro caso.

#### 6.6.10.1 Estimación del exponente adiabático para cambio de volumen

Definiendo el exponente en forma diferencial a partir de la ecuación (6-90):

$$\gamma = \left( \frac{\partial(\ln P)}{\partial(\ln V)} \right)_S = -\frac{V}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{C_p}{C_v} \frac{V}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (6-91)$$

Reordenando esta ecuación:

$$\frac{\gamma}{C_p} = \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{P/V} \quad (6-92)$$

Evaluando el numerador y el denominador a la derecha del igual en esta ecuación mediante RK obtenemos:

$$\frac{P}{V} = \frac{RT}{V(V+b)} - \frac{a}{\sqrt{TV^2(V+b)}}$$

La derivada de  $P$  respecto de  $V$  a temperatura constante ya se calculó por RK en la ecuación (6-83).

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{R'T}{(V-b)^2} + \frac{a(2V'+b)}{\sqrt{T}V'^2(V'+b)^2}$$

Combinando estas dos ecuaciones con la (6-92), multiplicando numerador y denominador por  $(V-b)(V+b)$  y sustituyendo por  $A^2/B$  y por  $h$  como hicimos antes se obtiene la siguiente ecuación.

$$\frac{\gamma}{C_p/C_v} = \frac{\frac{1+h}{1-h} - \frac{A^2}{B} h(2+h) \frac{1-h}{1+h}}{\frac{1+h}{1-h} - \frac{A^2}{B} h(2+h)} \quad (6-93)$$

Para evaluar  $\gamma$  en la ecuación (6-93) se debe proceder del siguiente modo: primero hay que calcular  $C_p$  y  $C_v$ , por medio de las capacidades caloríficas de gas ideal  $C_p^\circ$  y  $C_v^\circ$ . Luego se deben calcular las discrepancias  $\Delta C_p$  y  $\Delta C_v$  por medio de las ecuaciones (6-88) o (6-89) y (6-79) o (6-87). Entonces se calculan  $C_p$  y  $C_v$  de las conocidas relaciones:

$$C_p = C_p^\circ + \Delta C_p \quad C_v = C_v^\circ + \Delta C_v$$

Por último se despeja  $\gamma$  de la ecuación (6-93).

#### 6.6.10.2 Estimación del exponente adiabático para cambio de temperatura

Definimos el exponente en forma diferencial a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{k-1}{k} = \left( \frac{\partial(\ln T)}{\partial(\ln P)} \right)_S = \frac{P}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{P}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad (6-94)$$

Reordenando esta relación de un modo mas conveniente tenemos:

$$\frac{k-1}{\frac{k}{R} \frac{C_p}{P}} = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad (6-95)$$

Usando una transformación elemental:

$$\frac{k-1}{\frac{k}{R} \frac{C_p}{P}} = -P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6-96)$$

Recordemos que ya hemos encontrado expresiones que permiten calcular los términos a la derecha del igual, en las ecuaciones (6-50) y (6-83) de modo que para abreviar los tediosos pasos algebraicos damos la expresión final en función de la ecuación de Redlich-Kwong:

$$\frac{k-1}{k} = \frac{\frac{1+h}{1-h} - 0.5 \frac{A^2}{B} h - 0.5 \left( \frac{A^2}{B} \right)^2 h^2 \frac{1-h}{1+h}}{\frac{R}{C_p} \frac{1+h}{1-h} - \frac{A^2}{B} h (2+h) \frac{1-h}{1+h}} \quad (6-97)$$

Como en el punto anterior, para evaluar  $k$  es necesario conocer  $C_p$  que como antes se debe calcular en función de  $C_p^\circ$  y  $\Delta C_p$ . Luego, calculando el término de la derecha de la ecuación (6-97) simplemente se despeja  $k$ .

## 6.7 Propiedades de gases reales a partir de datos experimentales

Como ya dijimos en varias oportunidades, es preferible obtener valores de propiedades termodinámicas a partir de valores experimentales a estimar en base a métodos generalizados o ecuaciones de estado.

Ciertas propiedades no se pueden medir en forma directa. Un ejemplo de ello lo tenemos en el caso del calor específico a volumen constante. La medición directa de esta propiedad en líquidos y sólidos es virtualmente imposible, debido a la dilatación cúbica. La medición directa del calor específico a volumen constante requiere medir el calor que necesita la sustancia para producir un aumento de temperatura dado a volumen constante. Para ello se necesitaría un aparato capaz de soportar los enormes esfuerzos producidos por la dilatación de la sustancia, lo que plantea dificultades técnicas insuperables. Por suerte, la medición del calor específico a presión constante no plantea dificultades de ese tipo. Esto se puede aprovechar para medir en forma indirecta el calor específico a volumen constante.

### 6.7.1 Diferencia de calores específicos

A partir de la ecuación (6-66) se pueden deducir otras relaciones más útiles. En efecto, recordemos la ecuación (6-66):

$$C_p' - C_v' = T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'}$$

Por otra parte, en el apartado 1.1.8 del capítulo 1 se presentó la ecuación (1-13) que se ha aplicado en diversas oportunidades.

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Haciendo  $x = P$ ;  $y = T$ ;  $z = v'$  tenemos:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} \left( \frac{\partial T}{\partial v'} \right)_P \left( \frac{\partial v'}{\partial P} \right)_T = -1 \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v'} = - \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial v'} \right)_T$$

Reemplazando en la ecuación (6-66) obtenemos:

$$C_p' - C_v' = -T \left[ \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \right]^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v'} \right)_T \quad (6-98)$$

Esta ecuación es una de las más importantes de la Termodinámica porque tiene diversas aplicaciones. En el caso que nos interesa ahora la vamos a usar para calcular el calor específico a volumen constante.

La podemos reordenar de la siguiente manera.

$$C_p' - C_v' = \frac{T v' \left[ \frac{1}{v'} \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \right]^2}{-\frac{1}{v'} \left( \frac{\partial v'}{\partial P} \right)_T}$$

En el apartado 1.1.9 del capítulo 1 definimos el coeficiente de dilatación volumétrica en la ecuación (1-15) y el coeficiente de compresibilidad isotérmica en la ecuación (1-16):

$$\beta = \frac{1}{v'} \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P \quad \kappa = -\frac{1}{v'} \left( \frac{\partial v'}{\partial P} \right)_T$$

De estas dos ecuaciones se deduce:

$$\left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_P = \beta v' \quad \left( \frac{\partial P}{\partial v'} \right)_T = -\frac{1}{v' \kappa}$$

En consecuencia:

$$Cp' - Cv' = \frac{Tv'\beta^2}{\kappa} \quad (6-99)$$

### Ejemplo 6.6 Cálculo del calor específico a volumen constante de gas real.

Calcular el calor específico a volumen constante del mercurio a 0 °C y 1 ata.

Datos

$Cp' = 6.69 \text{ cal}/(\text{mol} \text{ °K})$ ;  $T = 273 \text{ °K}$ ;  $v' = 14.72 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ;  $\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ °K}^{-1}$ ;  
 $\kappa = 1.88 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dina}$ .

Solución

Aplicando la ecuación (6-99) tenemos:

$$\begin{aligned} Cp' - Cv' &= \frac{273 [\text{°K}] \times 14.72 [\text{cm}^3/\text{mol}] \times 181^2 \times 10^{-12} [\text{°K}^{-2}]}{3.88 \times 10^{-12} [\text{cm}^2/\text{dina}]} = 3.39 \times 10^7 \left[ \frac{\text{ergios}}{\text{mol} \times \text{°K}} \right] = \\ &= \frac{3.39 \times 10^7}{4.19 \times 10^7} = 0.809 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \times \text{°K}} \right] \end{aligned}$$

En consecuencia:

$$Cv' = Cp' - (Cp' - Cv') = 6.69 - 0.809 = 5.88 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \times \text{°K}} \right]$$

### 6.7.2 Exponente adiabático

El exponente adiabático se puede calcular de dos formas. Probablemente la mas sencilla sea a partir del calor específico a presión constante, estimando el calor específico a volumen constante como se explica en el apartado anterior.

### Ejemplo 6.7 Cálculo del exponente adiabático de gas real.

Calcular el exponente adiabático del mercurio en las condiciones del ejemplo anterior.

Datos

Ver ejemplo 6.6.

Solución

El valor del calor específico a presión constante se conoce por ser dato, y el valor del calor específico a volumen constante se calculó en el ejemplo 6.6. Entonces:

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{6.69}{5.88} = 1.14$$

Alternativamente se puede seguir otro camino para el cálculo del exponente adiabático. Se basa en las ecuaciones (6-21) y (6-23) del apartado 6.6.1.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{Cp}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \Rightarrow T dS = Cp dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\ dS &= \frac{Cv}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \Rightarrow T dS = Cv dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned}$$

Suponiendo que el sistema sufre una evolución adiabática reversible esta es también isentrópica. Por lo tanto  $dS = 0$ , de donde obtenemos:

$$\begin{aligned} Cp dT &= T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\ Cv dT &= -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned}$$

Dividiendo ambas:

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = - \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \right]$$

Aplicando la relación (1-13) deducida en el apartado **1.1.8** del capítulo **1** al término entre corchetes vemos que:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

En consecuencia, reemplazando en la penúltima ecuación obtenemos:

$$\gamma = \frac{Cp'}{Cv'} = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S}$$

Ahora vamos a definir un coeficiente de compresibilidad isentrópico por analogía con el coeficiente definido en la ecuación (1-16) del apartado **1.1.9** capítulo **1**.

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

Reemplazando en la anterior ecuación resulta:

$$\gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S} \quad (6-100)$$

## BIBLIOGRAFIA

- “*Principios de los Procesos Químicos*” Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” – Smith y Van Ness.
- “*The Properties of Gases and Liquids*” – Reid, Prausnitz y Poling.
- “*Propiedades de los Gases y Líquidos*” – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.

# CAPITULO 7

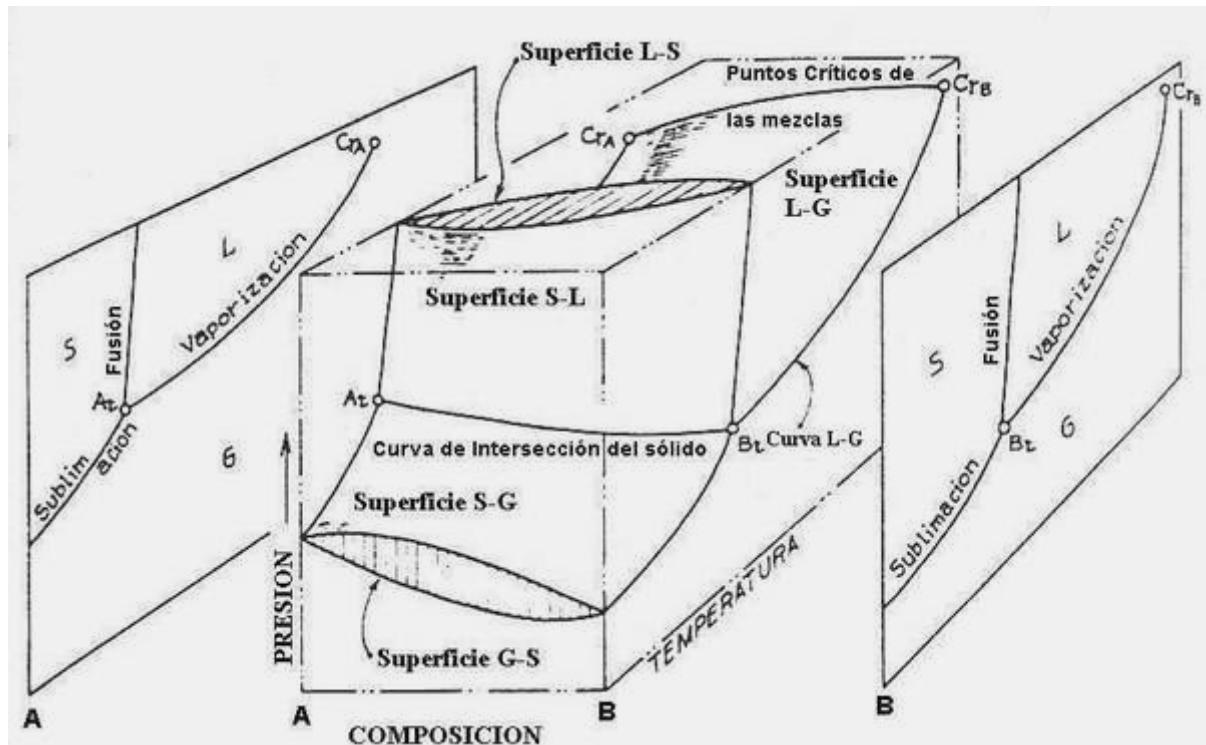
## SISTEMAS HETEROGENEOS

### 7.1 Introducción

Un sistema heterogéneo (o sistema multicomponentes) tiene mas de una fase, sin importar la cantidad de componentes que lo integran. Por lo general el campo de mayor interés para el Ingeniero se encuentra en las aplicaciones al equilibrio de fases en sistemas de varios componentes.

Los sistemas de varios componentes son mas complicados que los que tienen un solo componente, debido a que existe una variable extra que se debe tener en cuenta: la composición de la mezcla o solución. Como se sabe, los términos mezcla y solución son mas o menos equivalentes y en este capítulo se usarán indistintamente para designar un sistema integrado por dos o mas componentes.

Un sistema de este tipo se puede representar en tres dimensiones resultando un gráfico más complejo que en el caso de un solo componente. El siguiente es un ejemplo de esta clase de gráficos.



En el centro se observa un diagrama  $P-T_x$ , es decir, presión-temperatura-composición. Se pueden distinguir cuatro superficies: una superficie sólido-gas, una superficie gas-sólido que no se representa en el gráfico situada con su cara hacia abajo, y una superficie líquido-gas, que está limitada por la curva de los puntos críticos de las mezclas. Además, existe otra superficie gas-líquido que no se ha representado en el gráfico, que está por debajo de la superficie líquido-gas y situada con su cara hacia abajo. En el plano horizontal superior se representa un espacio hueco limitado por las superficies gas-sólido y sólido-gas que se dibuja rayado. Si tomamos un plano temperatura-composición, esta superficie rayada limitada por las dos curvas es idéntica al segundo gráfico que se representa en el apartado 1.8.4 del capítulo 1. Por supuesto, como el plano  $T_x$  corresponde a un valor constante de  $P$ , es un gráfico isobárico. En el primer plano de la figura tenemos otra zona rayada vertical, que corresponde a un gráfico en el plano  $P_x$  que por estar tomado a temperatura constante es un gráfico isotérmico.

Cualquier punto que represente un estado del sistema debe estar situado sobre alguna superficie, o en el interior de una zona hueca limitada por dos superficies, o fuera de las superficies. Cualquier punto situado sobre una superficie representa un estado de equilibrio de dos fases. Cualquier punto situado fuera de las superficies representa un estado en el que el sistema existe en una sola fase; por ejemplo un punto situado por debajo de la superficie gas-líquido debe representar gas puro. Por último, cualquier punto situado en el

interior de una zona hueca representa un estado en el que coexisten dos fases en equilibrio, cada una de las cuales existe separadamente en una superficie distinta y que tiene distinta composición. Esto significa que en estas zonas huecas no se puede encontrar una sola fase, sino dos.

Este gráfico es comparativamente simple porque se representa una mezcla perfectamente soluble en todas sus composiciones, pero se pueden encontrar casos más complejos en los que existen puntos azeotrópicos, inmiscibilidad parcial, etc.

## 7.2 Condiciones de equilibrio físico-químico

Un sistema heterogéneo es un sistema en el que hay más de una fase, sin importar la cantidad de compuestos químicos que lo integran. Supongamos un caso sencillo: un componente, dos fases (por ejemplo agua líquida y agua vapor) con masas  $m_l$  y  $m_v$ , respectivamente, con energías libres de Gibbs  $g_l$  y  $g_v$  de cada fase. Entonces la energía libre de Gibbs del sistema es:

$$G = m_l g_l + m_v g_v \quad (7-1)$$

Si efectuamos una transformación isotérmica-isobárica infinitesimal y reversible de modo que una masa  $dm$  pase del estado líquido a vapor, el cambio de energía libre de Gibbs del sistema es:

$$dG = dm_l g_l + dm_v g_v$$

Como  $dm_l = -dm_v$  es:

$$dG = dm_v g_v - dm_v g_l = dm_v(g_v - g_l)$$

Como aquí no hay otro trabajo que no sea de expansión es:  $\delta W_o = 0$ .

En el capítulo 6 sobre Energía Libre demostramos (ecuación (6-5)) que  $\delta W_o = -dG$ , por lo tanto:

$$dm_v(g_v - g_l) = 0$$

Como es obvio que  $dm_v \neq 0$ , debe por fuerza ser:

$$g_v - g_l = 0$$

Por lo tanto:

$$g_v = g_l \quad (7-2)$$

Esta es la condición de equilibrio de fases.

Cuando un sistema se encuentra en estado de equilibrio, todas sus propiedades permanecen constantes. Toda ruptura del equilibrio (cuando este es inestable) se produce pasando a estados más estables. Como se observa en la naturaleza, los estados más estables son los de menor contenido energético, o sea los de máxima entropía. Por otra parte, recordemos que al estudiar las evoluciones irreversibles vimos que ocurren con aumento de entropía. Estos dos axiomas se pueden englobar en uno solo: en el equilibrio, a energía constante, la entropía del sistema es la máxima que puede tener (caso de equilibrio estable) y, a entropía constante, la energía es mínima (equilibrio estable) o tiende a un estado de energía mínima (equilibrio inestable). Un ejemplo de equilibrio físico-químico inestable es un explosivo. Se podría argumentar que el equilibrio físico-químico no es inestable puesto que un explosivo no libera su energía si no se lo detona, ya sea por percusión o por ignición. Esta objeción no es válida porque no hemos dicho nada sobre el tiempo necesario para que el sistema decaiga hacia estados de máxima entropía, y todos sabemos que los explosivos se deterioran o descomponen con el tiempo: el algodón pólvora por ejemplo (nitrato de celulosa) se descompone por degradación oxidativa de la celulosa por la acción del grupo  $-NO_2$ .

Este "principio" tiene interés teórico y práctico. Si bien en la mayoría de los casos ni la entropía ni la energía libre se pueden medir fácilmente en forma absoluta, a veces se puede establecer una función que "copie" la variación de energía libre. Si se puede encontrar el mínimo de dicha función, le corresponden los valores de variables de estado de equilibrio. Son frecuentes los casos de transformaciones a  $P$  y/o  $T$  constante, y sin desarrollo de trabajo útil de ningún tipo. Casi todas las reacciones químicas entran en esta categoría.

O sea, si:

$$\delta W_o = 0 \quad \text{y} \quad \delta W_o \leq -dG, \quad \text{es obvio que:}$$

$$-\Delta G \geq 0$$

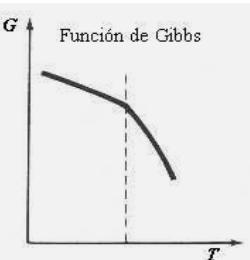
(7-3)

Si el sistema se encuentra en equilibrio rige el signo  $=$ , si el sistema está desequilibrado rige el signo  $>$ .

Durante cualquier proceso de cambio de fases rigen las ecuaciones (7-2) y (7-3). Si estudiamos la influencia de la temperatura en el valor de la energía libre de Gibbs se obtiene una gráfica similar a la que vemos a la izquierda.

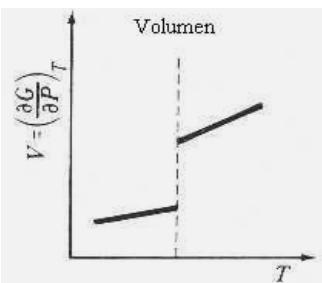
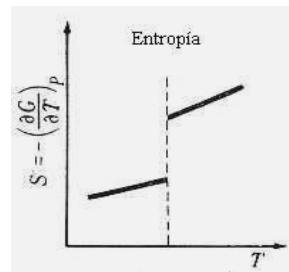
La recta cortada vertical representa la temperatura a la que ocurre el cambio de fase. El hecho de que la energía libre de Gibbs tenga distintos valores medios en fases diferentes produce una discontinuidad en su pendiente que trae diversas consecuencias de gran importancia. Veamos algunas.

Como se recordará, en el capítulo 6 se dedujeron algunas ecuaciones importantes (véase el apartado 6.4) conocidas como ecuaciones de Maxwell. En particular la ecuación (6-18) nos dice que:



$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Que la función de Gibbs antes y después del cambio de fase tiene distinta pendiente se puede observar en la gráfica de la derecha. El salto o discontinuidad en el valor de entropía se debe al calor latente de cambio de fase.



Algo parecido sucede con otros parámetros, como la energía interna, la entalpía y el volumen. De acuerdo a lo deducido en la ecuación (6-17) del capítulo 6, el volumen se puede expresar:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

La gráfica de la izquierda nos muestra como varía el volumen en función de la temperatura.

### 7.3 Fases y componentes. Potenciales químicos

Supongamos un sistema compuesto por varias fases, y varios componentes distintos. Cada fase se puede considerar homogénea, o sea que satisface todos los requisitos de una sustancia pura en cuanto a consistencia de propiedades de estado en toda su masa. Por ejemplo: agua sólida, agua líquida con sal disuelta y agua vapor. Supongamos un proceso reversible en el que sólo se realice trabajo de expansión.

$$dU = TdS - PdV \quad (7-4)$$

$U$  es una función de  $S$  y  $V$ . Para una fase cualquiera:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (7-5)$$

Por lo tanto:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (7-6)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (7-7)$$

Esto es cierto sólo si la composición de la fase no cambia. Si la composición de la fase cambia, la energía interna también cambia. Por lo tanto, debemos considerar cada fase como un sistema abierto, con posibilidad de transferencia de masa entre fases y de cambios de composición. Cuando una fase está en equilibrio, su composición no cambia, está fijada. Esto es cierto también para otras propiedades de esa fase.

Para una fase compuesta de  $C$  constituyentes la energía interna es también función de las masas  $m_i$  de cada uno de los constituyentes. Así:

$$U = f(S, V, m_1, m_2, \dots, m_C)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v,m} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{s,m} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial m_1} \right)_{v,s,m} dm_1 + \dots + \left( \frac{\partial U}{\partial m_k} \right)_{v,s,m} dm_k \quad (7-8)$$

El suscripto  $m$  de cada derivada parcial significa que se mantienen todas las masas constantes excepto aquella que se usa como variable en la derivada.

Usando la notación:  $\left( \frac{\partial U}{\partial m_1} \right)_{v,s,m} = \mu_1, \left( \frac{\partial U}{\partial m_2} \right)_{v,s,m} = \mu_2, \dots, \left( \frac{\partial U}{\partial m_k} \right)_{v,s,m} = \mu_C$

Y teniendo en cuenta que:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v,m} \quad y \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{s,m}$$

es:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_C dm_C \quad (7-9)$$

Es costumbre denominar potenciales químicos a los  $\mu$ .

Por otra parte, a composición constante para la misma fase, o sea en un instante dado, si:

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - d(TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

A  $P$  y  $T$  constantes:

$$dG = dU + PdV - TdS \Rightarrow dU = TdS - PdV + dG \quad (7-10)$$

Pero:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_C dm_C$$

Por lo tanto:

$$dG = \sum_{i=1}^C \mu_i dm_i \quad (7-11)$$

$G$  es una función de la composición, es decir  $G = f(m_1, m_2, \dots, m_C)$  ya que si la composición es constante respecto a todos los componentes excepto  $m_1$  es:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial m_1} \right)_{P,T,m}$$

porque:  $dm_2 = dm_3 = \dots = dm_C = 0$ . Por lo tanto  $dG = \mu_1 dm_1$

de donde se deduce:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial m_1} \right)_{P,T,m} \quad (7-12)$$

De modo análogo, haciendo  $dm_1 = dm_2 = \dots = dm_C = 0$  se deduce que:

$$\mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial m_2} \right)_{P,T,m} \quad \text{y luego por extensión, } \mu_3 = \left( \frac{\partial G}{\partial m_3} \right)_{P,T,m} \dots \mu_C = \left( \frac{\partial G}{\partial m_C} \right)_{P,T,m}$$

Se puede demostrar aplicando un razonamiento totalmente análogo que de modo algo sorprendente los potenciales químicos son también los componentes de masa de los vectores diferencial total para otras funciones características:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial m_i} \right)_{P,T,m} \quad (7-12')$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial m_i} \right)_{P,T,m} \quad (7-12'')$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{P,T,m} \quad (7-12''')$$

De manera similar podemos definir los potenciales químicos molares:

$$\mu'_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (7-12''')$$

### 7.3.1 Significado físico del potencial químico

Es interesante razonar un poco por analogía, siempre que no se intente forzar este tipo de análisis al extremo. Recordemos que la definición de trabajo (mecánico, químico, eléctrico, etc.) se expresa como el producto de una "fuerza" por una "coordenada". Así por ejemplo el trabajo mecánico es fuerza por distancia. El trabajo de expansión es  $P \times dV$ ; presión equivale a "fuerza" y  $dV$  es una "coordenada"; el trabajo eléctrico es  $E \times dq$  donde  $E$  es la fuerza electromotriz y  $dq$  es la carga en movimiento o "coordenada". Por lo que hemos visto en un proceso espontáneo ocurre una disminución de energía libre y un aumento de entropía. En un proceso a  $P$  y  $T$  constantes para un sistema de  $C$  componentes es:

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^C \mu'_i dn_i$$

También sabemos que para procesos reversibles es:

$$\delta W_o = -dG_{P,T} \Rightarrow -\delta W_o = \sum_{i=1}^C \mu'_i dn_i$$

Es decir que cuando el sistema se encuentra desequilibrado hay un trabajo que por similitud de estructura describimos como el producto de una “fuerza” (el potencial químico) por una “coordenada” (la variación del número de moles).

### 7.3.2 Usos y aplicaciones del potencial químico

El potencial químico es una función de estado de gran importancia en el estudio de la Termodinámica de los sistemas heterogéneos multicomponentes. El hecho de que se pueda seguir la evolución de este tipo de sistema por la variación del potencial químico le otorga una calidad especial. Permite definir las condiciones de equilibrio de un sistema de dos o mas fases y varios componentes de una manera fácil y sencilla. Por ejemplo, la discrepancia de energía libre de Gibbs (también llamada energía libre de Gibbs en exceso), que es una función de la mayor importancia en el estudio del equilibrio de fases líquido-vapor se define en función de los potenciales químicos.

Si bien no es habitual medir los potenciales químicos de un sistema en forma directa, no cabe duda que el concepto de potencial químico (o de energía libre de Gibbs molar parcial, que es lo mismo) es una parte esencial del estudio termodinámico de los fenómenos de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes.

### 7.4 Regla de las fases de Gibbs

En un sistema de varios componentes es de esperar que haya mas de dos fases. Por ejemplo un sistema compuesto de hierro en polvo y azufre en polvo se debe considerar como dos fases sólidas, por sus diferentes propiedades, ya que una pequeña variación de composición altera las propiedades de la mezcla. En cambio, muchas aleaciones metálicas se pueden considerar como una sola fase. La observación que hicimos antes de que la energía libre de Gibbs es igual en el equilibrio para sistemas de dos fases y un componente no ha sido extendida a sistemas mas complejos, lo que haremos de inmediato.

Sea un sistema cerrado integrado por  $F$  fases y  $C$  componentes. Los supraíndices indicarán fase y los subíndices indicarán componente. Por ejemplo:  $\mu_2^5$  es el potencial químico del componente 2 en la fase 5.

Sabemos que:  $G = H - TS = U + PV - TS \Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

Si no hay trabajo distinto del de expansión el Primer Principio para sistemas cerrados se puede escribir:

$$\delta Q = TdS = dU + PdV \quad (\text{evolución reversible})$$

Por lo tanto:

$$dG = dU + PdV + VdP - (dU + PdV) - SdT = VdP - SdT$$

Para un sistema cerrado integrado por  $F$  fases y  $C$  componentes:

$$\begin{aligned} dG &= V^1 dP - S^1 dT + \mu_1^1 dn_1^1 + \mu_2^1 dn_2^1 + \mu_3^1 dn_3^1 + \dots + \mu_C^1 dn_C^1 + \quad (\text{fase 1}) \\ &+ V^2 dP - S^2 dT + \mu_1^2 dn_1^2 + \mu_2^2 dn_2^2 + \mu_3^2 dn_3^2 + \dots + \mu_C^2 dn_C^2 + \quad (\text{fase 2}) \\ &+ V^3 dP - S^3 dT + \mu_1^3 dn_1^3 + \mu_2^3 dn_2^3 + \mu_3^3 dn_3^3 + \dots + \mu_C^3 dn_C^3 + \quad (\text{fase 3}) \\ &\dots \\ &\dots + V^F dP - S^F dT + \mu_1^F dn_1^F + \mu_2^F dn_2^F + \mu_3^F dn_3^F + \dots + \mu_C^F dn_C^F \quad (\text{fase F}) \end{aligned} \quad (7-13)$$

En el equilibrio y a  $P$  y  $T$  constantes es  $dG = 0$  de modo que:

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1^1 dn_1^1 + \mu_2^1 dn_2^1 + \mu_3^1 dn_3^1 + \dots + \mu_C^1 dn_C^1 + \quad (\text{fase 1}) \\ &+ \mu_1^2 dn_1^2 + \mu_2^2 dn_2^2 + \mu_3^2 dn_3^2 + \dots + \mu_C^2 dn_C^2 + \quad (\text{fase 2}) \\ &+ \mu_1^3 dn_1^3 + \mu_2^3 dn_2^3 + \mu_3^3 dn_3^3 + \dots + \mu_C^3 dn_C^3 + \quad (\text{fase 3}) \\ &\dots \\ &\dots + \mu_1^F dn_1^F + \mu_2^F dn_2^F + \mu_3^F dn_3^F + \dots + \mu_C^F dn_C^F = 0 \quad (\text{fase F}) \end{aligned} \quad (7-13')$$

Como el sistema es cerrado, la masa total de cada componente en todo el sistema es constante, o lo que es igual la variación de masa en todo el sistema (suma de la masa de cada componente en todas las fases)

es cero. Es decir, será:  $dn_1 = dn_2 = \dots = dn_C = 0$ . En definitiva se obtiene un conjunto de igualdades para cada componente, como vemos a continuación.

$$\begin{aligned} dn_1^1 + dn_1^2 + dn_1^3 + \dots + dn_1^F &= 0 \\ dn_2^1 + dn_2^2 + dn_2^3 + \dots + dn_2^F &= 0 \\ dn_3^1 + dn_3^2 + dn_3^3 + \dots + dn_3^F &= 0 \\ \dots & \\ \dots & \\ dn_C^1 + dn_C^2 + dn_C^3 + \dots + dn_C^F &= 0 \end{aligned} \quad (7-14)$$

Por lo que, despejando  $dn_1^1$  de la primera ecuación,  $dn_2^1$  de la segunda ecuación,  $dn_3^1$  de la tercera ecuación y así sucesivamente, tenemos el sistema equivalente que vemos a continuación:

$$\begin{aligned} dn_1^1 &= -dn_1^2 - dn_1^3 - \dots - dn_1^F \\ dn_2^1 &= -dn_2^2 - dn_2^3 - \dots - dn_2^F \\ dn_3^1 &= -dn_3^2 - dn_3^3 - \dots - dn_3^F \\ \dots & \\ dn_C^1 &= -dn_C^2 - dn_C^3 - \dots - dn_C^F \end{aligned} \quad (7-15)$$

Ahora, sustituyendo  $dn_1^1, dn_2^1$  y los otros valores de los diferenciales de cantidad de moles en la ecuación (7-13') para  $dG$  resulta:

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1^1(-dn_1^2 - dn_1^3 - \dots - dn_1^F) + \mu_2^1(-dn_2^2 - dn_2^3 - \dots - dn_2^F) + \dots + \mu_C^1(-dn_C^2 - dn_C^3 - \dots - dn_C^F) + \\ &+ \mu_1^2 dn_1^2 + \mu_2^2 dn_2^2 + \mu_3^2 dn_3^2 + \dots + \mu_C^2 dn_C^2 + \\ &\dots \\ &\dots + \mu_1^F dn_1^F + \mu_2^F dn_2^F + \mu_3^F dn_3^F + \dots + \mu_C^F dn_C^F = 0 \end{aligned} \quad (7-16)$$

Reordenando:

$$\begin{aligned} dG &= (\mu_1^2 - \mu_1^1)dn_1^2 + (\mu_1^3 - \mu_1^1)dn_1^3 + \dots + (\mu_1^F - \mu_1^1)dn_1^F + \\ &+ (\mu_2^2 - \mu_2^1)dn_2^2 + (\mu_2^3 - \mu_2^1)dn_2^3 + \dots + (\mu_2^F - \mu_2^1)dn_2^F + \\ &+ \dots + \\ &+ (\mu_C^2 - \mu_C^1)dn_C^2 + (\mu_C^3 - \mu_C^1)dn_C^3 + \dots + (\mu_C^F - \mu_C^1)dn_C^F = 0 \end{aligned} \quad (7-17)$$

En esta ecuación todos los términos  $dn$  son independientes, porque los dependientes se han eliminado expresándolos en función de los otros. Haciendo nulos todos los  $dn$  excepto  $dn_1^2$  queda:

$$(\mu_1^2 - \mu_1^1)dn_1^2 = 0$$

$$\text{Como } dn_1^2 \neq 0 \Rightarrow \mu_1^2 = \mu_1^1$$

Haciendo nulos todos los  $dn$  excepto  $dn_1^3$  queda:

$$(\mu_1^3 - \mu_1^1)dn_1^3 = 0 \Rightarrow \mu_1^3 = \mu_1^1$$

Operando del mismo modo en todos demuestro que en el equilibrio:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^F \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots = \mu_2^F \\ \mu_3^1 &= \mu_3^2 = \mu_3^3 = \dots = \mu_3^F \\ \dots & \\ \dots & \\ \mu_C^1 &= \mu_C^2 = \mu_C^3 = \dots = \mu_C^F \end{aligned} \quad (7-18)$$

Es decir, en el equilibrio los potenciales químicos de cada componente son iguales en todas las fases.

En nuestro sistema integrado por  $C$  componentes y  $F$  fases, el grupo de igualdades (7-18) constituye las ecuaciones de equilibrio de fases. Existen  $C(F-1)$  ecuaciones independientes. Por ejemplo: sea  $C = 2$  y  $F = 3$ . El grupo de igualdades (7-18) queda constituido así:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 \Rightarrow a) \mu_1^1 = \mu_1^2 \quad b) \mu_1^1 = \mu_1^3$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 \Rightarrow c) \mu_2^1 = \mu_2^2 \quad d) \mu_2^1 = \mu_2^3$$

También se podría plantear una quinta igualdad: e)  $\mu_1^2 = \mu_1^3$  pero esta resulta de restar a) – b). Igualmente, podríamos plantear f)  $\mu_2^2 = \mu_2^3$  pero esta resulta de restar c) – d), es decir que hay cuatro ecuaciones independientes.

La composición de una fase que contiene  $C$  componentes queda fijada de manera unívoca si conocemos las fracciones molares de una fase dada. La fracción molar restante queda determinada automáticamente ya que la suma de todas las fracciones molares debe dar 1. Así que para  $F$  fases el número de variables que determinan o fijan el sistema es:  $F(C-1)$ . Pero recordemos que además de la composición se deben tomar en cuenta las variables de estado  $P$  y  $T$ , de modo que el número total de variables que determinan el estado del sistema es:  $F(C-1) + 2$ .

Definimos la variancia o número de grados de libertad de un sistema como el número de variables que se pueden cambiar o modificar sin afectar el estado del sistema. El número de variables que no se pueden modificar sin que esto afecte el estado del sistema viene dado por el número de ecuaciones de equilibrio de fases independientes que, como vimos, vale  $C(F-1)$ .

Así las cosas, el número de grados de libertad es la diferencia del número total de variables menos el número de variables que no se pueden modificar sin afectar el estado del sistema:

$$V = F(C-1) + 2 - C(F-1) = FC - F + 2 - CF + C = C - F + 2$$

$$V = C - F + 2$$

(7-19)

Nótese que la regla de las fases de Gibbs no prohíbe variar mayor cantidad de propiedades que las determinadas por el número de grados de libertad en un sistema en equilibrio. Sin embargo, si se cambian más variables que la cantidad de grados de libertad se modificará la cantidad de fases que coexisten en el equilibrio. Supongamos por ejemplo tener una sustancia pura ( $C = 1$ ) en forma de vapor y líquido en equilibrio ( $F = 2$ ). Si se calcula la cantidad de grados de libertad resulta ser 1. Esto significa que podemos cambiar la presión o la temperatura. Si cambiamos la temperatura y la presión se altera el equilibrio, desaparece una de las fases, y se establece una nueva condición de equilibrio en la cual hay una sola fase.

La regla de las fases de Gibbs se ilustra mejor con un caso sencillo, como agua pura. Para una sola fase (líquido, sólido o vapor) existen dos grados de libertad; entonces se pueden cambiar la presión y la temperatura sin crear una nueva fase. Esto en un diagrama de propiedades correspondería a un punto que pertenece a la zona de líquido puro, vapor puro o sólido puro. Para dos fases en equilibrio solo se puede cambiar una de dos variables (presión o temperatura) quedando la otra fija como variable dependiente. Esto en el diagrama corresponde a un punto situado sobre la curva envolvente de fases, o en el interior de una zona de coexistencia de dos fases. Finalmente, si tenemos fases sólido, líquido y vapor en equilibrio, es decir en el punto triple, no hay ningún grado de libertad, o sea, el punto triple de una sustancia pura existe a una temperatura y presión fijas e inamovibles. Esto coincide exactamente con la evidencia experimental.

La regla de las fases de Gibbs nos dice cuantas propiedades se pueden variar en los procesos de separación. Además también nos muestra que tipo de representación gráfica se requiere. La siguiente tabla resulta de la aplicación de la regla de las fases a distintos procesos de separación. Las fases se abrevian con los símbolos V (gas o vapor), L (líquido) y S (sólido). En la columna de variables de operación  $x$  representa la concentración de uno de los componentes en una de las fases, y  $P$  y  $T$  son la presión y la temperatura.

Proceso	$F$	Tipo de fases	$C$	$V$	Variables de operación
Destilación, sistemas miscibles binarios	2	L, V	2	2	$P, x$
Destilación, sistemas inmiscibles binarios	3	L, L, V	2	1	$P$
Absorción de Gases	2	L, V	3	3	$P, T, x$
Extracción Líquido-Líquido	2	L, L	3	3	$P, T, x$
Cristalización desde una solución	2	S, L	2	2	$P, T$
Cristalización desde el líquido puro	2	S, L	1	1	$P$

## 7.5 Introducción al estudio de sistemas de varios componentes

Esta cuestión tiene gran importancia por ser más común en la práctica industrial tratar mezclas de varias sustancias que tratar sustancias puras. En la realidad encontrar una sustancia pura es más bien raro, ya que generalmente los procesos de purificación tratan lógicamente con sustancias más o menos impuras, y cuando se obtiene una sustancia pura el proceso ya culmina su función. Los sistemas de composición química variable son muy frecuentes en la práctica y están presentes en los problemas más importantes de la Ingeniería Química. En los problemas de separación hay por supuesto composición heterogénea, y en los sistemas en reacción química también hay composición química variable. Por este motivo el estudio de las propiedades de los sistemas con más de un componente tiene un gran interés práctico para los Ingenieros Químicos. Por ejemplo, resolver problemas tales como el equilibrio líquido-vapor entre fracciones de petróleo que pueden contener doce o más componentes por cada plato de una columna de destilación debe estar al alcance de cualquier Ingeniero Químico. La complejidad y extensión de los cálculos requeridos hace casi imposible hacerlos "a mano" por lo que se usan programas de cálculo y simulación, pero no se puede aplicar ninguna herramienta computacional si no se entienden las relaciones fundamentales que rigen las propiedades de estos sistemas. Puesto que estas son las mismas para sistemas sencillos con relativamente pocos componentes que para sistemas muy complejos con muchos componentes, nos remitiremos al análisis de sistemas simples, de dos o a lo sumo tres componentes.

Por su gran extensión y complejidad, sólo tratamos ahora en forma superficial este tema, que se debe estudiar más extensamente para alcanzar una comprensión profunda.

### 7.5.1 Propiedades molares parciales

Una función  $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$  se dice homogénea de grado  $m$  si:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (7-20)$$

donde  $\lambda$  es una constante arbitraria. Por ejemplo, si:

$$f(x, y) = \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

entonces:

$$f(\lambda x, \lambda y) = \frac{\lambda^2 x^2}{\sqrt{\lambda^2 x^2 + \lambda^2 y^2}} = \lambda \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \lambda f(x, y)$$

de donde se deduce que  $f(x, y)$  es homogénea de grado uno.

Si una función  $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_C)$  es homogénea de grado  $m$  en las variables  $x$  y tiene diferencial total exacta (esto es, si existen y son continuas todas sus derivadas parciales primeras) se deduce por el teorema de Euler que:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_C} x_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1, \dots, x_C} x_2 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial x_C} \right)_{x_1, \dots, x_{C-1}} x_C = m \times f(x_1, x_2, \dots, x_C)$$

Sea una propiedad extensiva cualquiera del sistema multicomponente integrado por  $n_1$  moles del componente 1,  $n_2$  moles del componente 2, ...,  $n_c$  moles del componente  $C$ , entonces esa propiedad es homogénea de grado uno, porque:

$$\psi(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \dots, \lambda x_C) = \lambda \psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_C)$$

En efecto, tomemos por ejemplo la propiedad entalpía: es homogénea de grado uno porque la entalpía de dos moles de mezcla es el doble que la entalpía de un mol de idéntica mezcla a la misma presión y temperatura. Por lo tanto, se sigue del teorema de Euler que para esa propiedad extensiva es:

$$\left( \frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_{T,n} P + \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{P,n} T + \left( \frac{\partial \psi}{\partial n_1} \right)_{T,n} n_1 + \dots + \left( \frac{\partial \psi}{\partial n_C} \right)_{T,n} n_C = \psi(P, T, n_1, n_2, \dots, n_C)$$

Por ejemplo, en el caso de la entalpía  $H$ :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T,n} dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial H}{\partial n_C} \right)_{T,n} dn_C$$

$$H = \sum_{i=1}^C \bar{H}_i n_i \quad (7-21)$$

Gibbs dio el nombre de "propiedades molares parciales" a cada uno de los términos de la sumatoria:

$$\bar{\Psi}_i = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial n_i} \right)_{P,T,n}$$

Entonces el valor de la propiedad es:

$$\psi = \sum_{i=1}^c \bar{\Psi}_i n_i$$

Note que los  $\bar{\Psi}_i$  son funciones homogéneas de grado cero y por lo tanto son propiedades intensivas.

Así,  $\bar{H}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n}$  es la entalpía molar parcial del componente  $i$  en la solución o sea la contribución realizada por el componente  $i$ -ésimo a la entalpía total de la solución. Dividiendo por  $N$  (número total de moles de la solución) resulta:

$$h' = \sum_{i=1}^c \frac{n_i}{n} \bar{H}_i = \sum_{i=1}^c x_i \bar{H}_i \quad (7-22)$$

Este razonamiento se puede seguir en idénticas líneas para cualquiera de las propiedades extensivas de la solución:  $G, S, F, H, U$ , etc.

Es evidente que las propiedades molares parciales no son otra cosa que los potenciales químicos, aunque en buena parte de la bibliografía se los siga denominando de ese modo. Estas propiedades son de gran importancia en los procesos de separación y en el estudio de las soluciones.

Entre las propiedades molares parciales más importantes están los potenciales químicos que provienen de la expresión de la energía libre de Gibbs en función de la presión, temperatura y composición.

$$G = f(T, P, n) \Rightarrow dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_{i=1}^c \bar{G}_i dn_i \quad (7-23)$$

Como ya explicamos antes, las energías libres de Gibbs molares parciales se llaman potenciales químicos. Se suele simbolizar a los potenciales químicos mediante la letra  $\mu$ . Una notación alternativa para esta ecuación es:

$$G = f(T, P, n) \Rightarrow dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

Es obvio que a presión y temperatura constantes tenemos:

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^c \bar{G}_i dn_i = \sum_{i=1}^c \mu'_i dn_i$$

Por lo tanto, la energía libre de Gibbs a presión y temperatura constantes será:

$$G_{P,T} = \sum_{i=1}^c \bar{G}_i n_i$$

Cualquier cambio pequeño de composición a presión y temperatura constantes origina una variación de energía libre total de Gibbs que se puede evaluar diferenciando la ecuación anterior.

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^c n_i d\bar{G}_i + \sum_{i=1}^c \bar{G}_i dn_i \quad (7-24)$$

Comparando las dos ecuaciones (7-23) y (7-24) para  $dG$  resulta claro que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT = \sum_{i=1}^c n_i d\bar{G}_i$$

Pero a presión y temperatura constantes obtenemos:

$$\sum_{i=1}^c n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (7-25)$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Gibbs y Duhem*, y tiene mucha importancia en el estudio de la actividad de la fase líquida.

Retomando la ecuación (7-23), recordando que (de las relaciones de Maxwell) es:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

Resulta:  $dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^C \bar{G}_i dn_i$  (7-26)

Pero por ser  $dG$  un diferencial total exacto las derivadas parciales cruzadas deberán ser iguales, de modo que tomando derivadas parciales en el primero y tercer términos de la ecuación (7-26) tenemos:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n} \right)_T \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,nj} = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_{T,n} \quad (7-26')$$

O, expresado de otro modo:

$$\left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i \quad (7-27)$$

De modo similar se deduce:

$$\left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{P,n} = -\bar{S}_i \quad (7-28)$$

Se puede deducir una relación muy importante de la ecuación (7-28). Por ser:

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &= \bar{H}_i - T\bar{S}_i \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_i}{T} \right) = -\frac{\bar{G}_i}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{P,n} = -\frac{1}{T^2} (\bar{H}_i - T\bar{S}_i) + \frac{1}{T} (-\bar{S}_i) = \\ &= -\frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{\bar{S}_i}{T} - \frac{\bar{S}_i}{T} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial \left( \frac{\bar{G}_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,n} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}} \end{aligned} \quad (7-29)$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación de Gibbs-Helmholtz*.

### 7.5.2 Termodinámica de las soluciones

Una solución en la que se respete el esquema precedente, donde la propiedad de la solución resulta igual a la sumatoria de todas las contribuciones de cada uno de los componentes, es decir, hay aditividad estricta, es una solución ideal. Es cierto que muchas soluciones reales se comportan como ideales, debido a que los componentes no interactúan entre sí, no hay efectos asociativos por polaridad, puente de hidrógeno o polaridad parcial entre las moléculas de las distintas especies presentes. Pero en muchos casos esas interacciones existen, hay un calor de disolución no nulo que se debe tomar en cuenta, y se dice que la solución es no ideal, o sea real.

Sea una propiedad molar intensiva  $\psi'$  en la que se verifica un cambio o variación exclusivamente debido al mezclado. Llámemos  $\Delta\psi'$  a ese cambio, medido con respecto a la propiedad  $\psi'$  de la mezcla ideal.

Entonces, si  $\Delta\psi' = 0$  se dice que la solución es ideal, y si  $\Delta\psi' \neq 0$  se dice que la solución es real. El valor  $\Delta\psi'$  se define:

$$\Delta\psi' = \psi' - \sum_{i=1}^C x_i \psi'_i \quad (7-30)$$

donde  $\psi'$  representa el valor de una propiedad termodinámica molar intensiva de la mezcla o solución homogénea y  $\psi'_i$  es el valor de esa propiedad para el componente  $i$  puro a la temperatura de la solución y en un estado standard de presión baja, usualmente la atmosférica. Debido a que los datos standard provienen de distintos investigadores, a veces procedentes de distintas áreas de sistemas de unidades, los estados standard de distintos compuestos pueden no ser iguales, o pueden corresponder a un estado distinto del que reina en la mezcla o solución. Por ejemplo, si la solución es gaseosa puede que el estado standard se haya determinado en estado líquido o a la inversa. A veces se usan temperaturas distintas (por ejemplo 25 °C y 20 °C) como base para definir el estado standard, o se tienen diferencias debido al uso de distintos

sistemas de unidades. El tema se puede estudiar con mayor detalle en textos de Termodinámica y de Físicoquímica.

Puesto que de la ecuación (7-22) es:

$$\Psi' = \sum_{i=1}^C x_i \bar{\Psi}_i$$

y de la ecuación (7-30) tenemos:

$$\Psi' = \Delta\Psi' + \sum_{i=1}^C x_i \Psi_i'^\circ \Rightarrow \Delta\Psi' = \sum_{i=1}^C x_i (\bar{\Psi}_i - \Psi_i'^\circ) \quad (7-31)$$

Por ejemplo, los valore de la discrepancia de entropía y de la discrepancia de entalpía por mezcla o solución son:

$$\Delta s' = \sum_{i=1}^C x_i (\bar{S}_i - S_i'^\circ) \quad (7-32)$$

$$\Delta h' = \sum_{i=1}^C x_i (\bar{h}_i - h_i'^\circ) \quad (7-33)$$

Durante los procesos de mezcla real hay variaciones de las propiedades extensivas como consecuencia de la no idealidad del proceso. En particular cuando existe algún grado de interacción mutua entre los procesos que intervienen en la mezcla esta variación o discrepancia es muy grande. Supongamos una mezcla de  $C$  componentes, cuyo volumen total antes de la mezcla es:

$$V_c = \sum_{i=1}^C n_i v'_i$$

Esta es la ley de Amagat, donde  $v'_i$  identifica al volumen molar del componente  $i$  en las condiciones de la mezcla.

Como consecuencia de la mezcla, el volumen total real es la suma de los volúmenes molares parciales de cada componente en la mezcla, es decir la ley de Amagat:

$$V_m = \sum_{i=1}^C n_i \bar{V}_i$$

La discrepancia de volumen (real menos ideal) resulta entonces:

$$\Delta V = V_m - V_c = \sum_{i=1}^C n_i \bar{V}_i - \sum_{i=1}^C n_i v'_i = \sum_{i=1}^C n_i (\bar{V}_i - v'_i)$$

Este razonamiento se puede extender a otras propiedades extensivas.

### Ejemplo 7.1 Cálculo del volumen resultante de una mezcla real.

En un laboratorio se tienen que preparar dos litros de solución anticongelante que contiene un 0.3 moles de metanol por mol de solución acuosa a 25 °C. ¿Cuántos litros de metanol y de agua se necesitan para formar los dos litros si la mezcla se hace a temperatura constante?.

#### Datos

Los volúmenes molares del metanol y del agua puros a 25 °C son los siguientes.

$$v'^\circ_{met} = 40.727 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} \quad v'^\circ_{agua} = 18.068 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}}$$

En una mezcla al 30% sobre base mol se midieron los siguientes valores

$$\bar{v}_{met} = 38.632 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} \quad \bar{v}_{agua} = 17.765 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}}$$

#### Solución

El volumen de la mezcla se puede plantear de acuerdo a la ecuación (7-22) de la siguiente forma.

$$v'_c = \sum_{i=1}^C x_i v'_i = 0.3 \times 38.632 + 0.7 \times 17.765 = 24.025 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}}$$

El volumen total requerido es  $V = 2000 \text{ cm}^3$ . Este se puede pensar como el producto del número de moles por el volumen molar, de modo que tenemos:

$$V = v' \times N \Rightarrow N = \frac{V}{v'} = \frac{2000}{24.025} = 83.246 \text{ molg}$$

Puesto que el 30% es metanol y el 70% agua tenemos:

$$n_{\text{met}} = 0.3 \times 83.246 = 24.974 \text{ molg} \quad n_{\text{agua}} = 0.7 \times 83.246 = 58.272 \text{ molg}$$

La ecuación (7-31) para una mezcla de dos componentes se puede escribir de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} \Delta V &= \sum_{i=1}^C n_i (\bar{v}'_i - v'^{\circ}_i) = n_{\text{met}} \times (\bar{v}_{\text{met}} - v'^{\circ}_{\text{met}}) + n_{\text{agua}} \times \bar{v}_{\text{agua}} = \\ &= 24.974 \text{ molg} (40.727 - 38.632) \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} + 58.272 \text{ molg} (18.068 - 17.765) \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} = 69.977 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Otra forma mas simple de plantearlo es la siguiente. El volumen del metanol en la mezcla es el producto de la cantidad de moles por el volumen molar real, que es conocido. Lo mismo se plantea respecto del agua, y el volumen real de la mezcla es la suma de ambos.

$$V_{\text{met}} = n_{\text{met}} \times \bar{v}'_{\text{met}} = 24.974 \text{ molg} \times 38.632 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} = 1017 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{agua}} = n_{\text{agua}} \times \bar{v}'_{\text{agua}} = 58.272 \text{ molg} \times 18.068 \frac{\text{cm}^3}{\text{molg}} = 1053 \text{ cm}^3$$

La suma es 2070 cm<sup>3</sup> lo que significa un exceso de 70 cm<sup>3</sup>.

## 7.6 Fugacidad

Una propiedad importante relacionada con la termodinámica de los sistemas heterogéneos es la fugacidad. Al estudiar las Relaciones de Maxwell en el capítulo 6 ecuación (6-17) se dedujo que:

$$v' = \left( \frac{\partial g'}{\partial P} \right)_T \Rightarrow (dg')_T = v' dP \quad (\text{a } T = \text{constante})$$

Para un gas ideal:

$$v' = \frac{R'T}{P} \Rightarrow (dg')_T = R'T \frac{dP}{P} = R'T d[\ln(P)]$$

Esta ecuación sólo es exacta para gases ideales. Sin embargo, resulta cómodo definir una propiedad (llamada fugacidad) que responda a la ecuación anterior y sea válida para gases y líquidos reales. En consecuencia, por definición:

$$(dg')_T = R'T d[\ln(f)] \quad (7-34)$$

Esta ecuación define a la fugacidad como una función o propiedad de estado. En la práctica, fijamos  $f$  de modo que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (7-35)$$

Puesto que  $f \rightarrow P$  para  $P \rightarrow 0$ , podemos decir que la fugacidad es una propiedad análoga a la presión para los gases reales. El *coeficiente de fugacidad*  $\Phi$ , que mide el grado de desviación de una sustancia pura real con respecto a la idealidad, se define como:

$$\Phi = \frac{f}{P} \quad (7-36)$$

En consecuencia, combinando las definiciones (7-35) y (7-36) podemos escribir:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \Phi = 1$$

(7-37)

Dado que:

$$(dg)_T = v' dP = R'T d(\ln f) \Rightarrow R'T \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial P} \right)_T = v' \Rightarrow \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial P} \right)_T = \frac{v'}{R'T} \quad (7-38)$$

Por otra parte, es:

$$R'T \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial P} \right)_T = \frac{R'T}{P}.$$

Restando esta de la anterior, tenemos:

$$R'T \left( \frac{\partial(\ln f/P)}{\partial P} \right)_T = v' - \frac{R'T}{P} = R'T \left( \frac{\partial(\ln \Phi)}{\partial P} \right)_T$$

Integrando a temperatura constante entre  $P = 0$  y  $P = P$  obtenemos:

$$R'T \int_0^P d(\ln \Phi) = \int_0^P \left( v' - \frac{R'T}{P} \right) dP$$

Es decir:

$$R'T [(\ln \Phi)_P - (\ln \Phi)_0] = \int_0^P \left( v' - \frac{R'T}{P} \right) dP$$

Puesto que por la (7-35) resulta  $\Phi = 1$  para  $P = 0$ , resulta:

$$R'T \ln \Phi = \int_0^P \left( v' - \frac{R'T}{P} \right) dP$$

Y en definitiva:

$$\ln \Phi = \int_0^P \left( \frac{v'}{R'T} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (7-39)$$

Esta ecuación se puede evaluar para gases de los que se sabe que responden a una determinada ecuación de estado.

$$\text{Reordenando la ecuación (7-38): } \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial P} \right)_T = \frac{v'}{R'T} \Rightarrow \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial v'} \right)_T = \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial v'} \right)_T = \frac{v'}{R'T} \left( \frac{\partial P}{\partial v'} \right)_T$$

Esta última relación resulta más cómoda para emplear con una ecuación de estado. Dado que cuando  $P \rightarrow 0$  se verifica que  $v' \rightarrow \infty$  debemos reemplazar los límites de integración 0 y  $P$  por  $\infty$  y  $v'$  respectivamente. Esto puede traer inconvenientes con muchas ecuaciones de estado, de modo que se intentará transformar la ecuación anterior a una más adecuada. Para ello usamos el coeficiente de fugacidad  $\Phi$ . Reordenando la ecuación anterior tenemos:

$$\left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial v'} \right)_T = \frac{v'}{R'T} \left( \frac{\partial P}{\partial v'} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial v'} \frac{Pv'}{R'T} \right)_T - \frac{P}{R'T}$$

Luego, puesto que:

$$\left( \frac{\partial}{\partial v'} \ln \frac{Pv'}{R'T} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln P}{\partial v'} \right)_T + \frac{1}{v'} \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln P}{\partial v'} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial v'} \ln \frac{Pv'}{R'T} \right)_T - \frac{1}{v'}$$

Restando esta última ecuación de la anterior tenemos:

$$\left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial v'} \right)_T - \left( \frac{\partial \ln P}{\partial v'} \right)_T = \frac{1}{v'} - \frac{P}{R'T} + \frac{\partial}{\partial v'} \left( \frac{Pv'}{R'T} - \ln \frac{Pv'}{R'T} \right)_T$$

Ahora, integrando entre los extremos  $v' = \infty$  y  $v' = v'$ , notando que cuando  $v' = \infty$  es  $P = 0$  y  $\Phi = 1$ , tenemos:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{R'T} \int_{\infty}^{v'} \left( \frac{R'T}{v'} - P \right) dv' + \frac{Pv'}{R'T} - 1 - \ln \frac{Pv'}{R'T} \quad (7-40)$$

Esta ecuación se puede usar para calcular  $\Phi$  mediante cualquier ecuación de estado de gases reales en la que sea explícito  $P$  en función de  $V$  y  $T$ . En particular con ecuaciones como la de Redlich-Kwong, Peng-Robinson o Lee-Kesler, que son capaces de predecir con razonable exactitud el comportamiento del estado líquido, se puede usar para calcular fugacidades de líquido y vapor.

El coeficiente de fugacidad  $\Phi$  se puede obtener de la ecuación (7-39):

$$\begin{aligned} \ln \Phi &= \int_0^P \left( \frac{v'}{R'T} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^P \left( \frac{Pv'}{R'T} - 1 \right) d(\ln P) \quad \text{pero} \quad \frac{Pv'}{R'T} = Z \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \Phi &= \int_0^P (Z - 1) d(\ln P) \quad \text{o también} \quad \ln \Phi = \int_0^{P_r} (Z - 1) d(\ln P_r) \end{aligned} \quad (7-40')$$

Cabe acotar que en el extremo inferior es:  $\lim_{P_r \rightarrow 0} (Z - 1) = 0$  y  $\lim_{P_r \rightarrow 0} P_r = 0$  por lo que el cociente  $\frac{Z - 1}{P_r}$

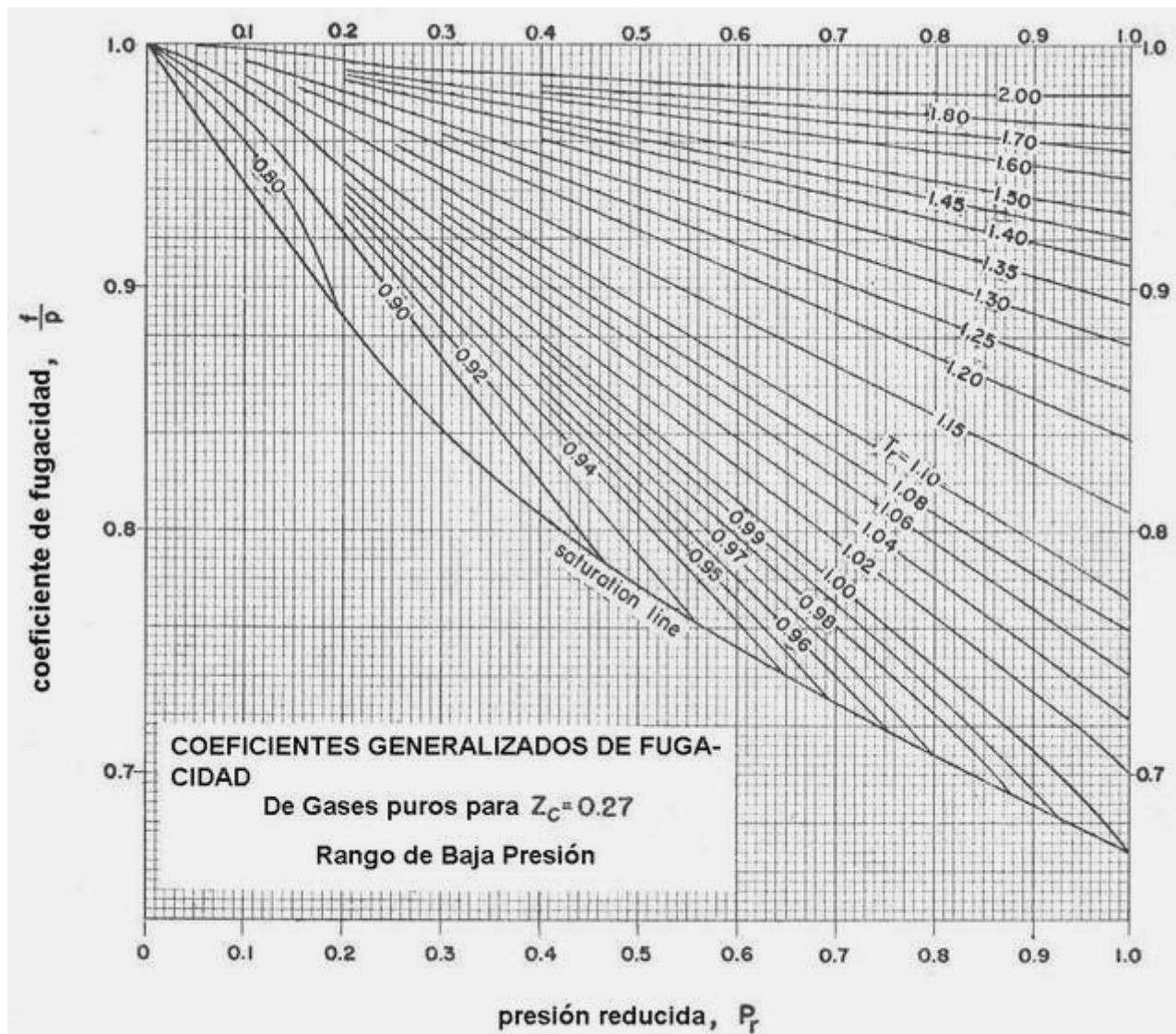
se hace indeterminado. Esta dificultad se puede superar si se observa que, aplicando la regla de L'Hospital resulta:

$$\lim_{P_r \rightarrow 0} \frac{Z - 1}{P_r} = \left( \frac{\partial Z}{\partial P_r} \right)_{P_r=0}$$

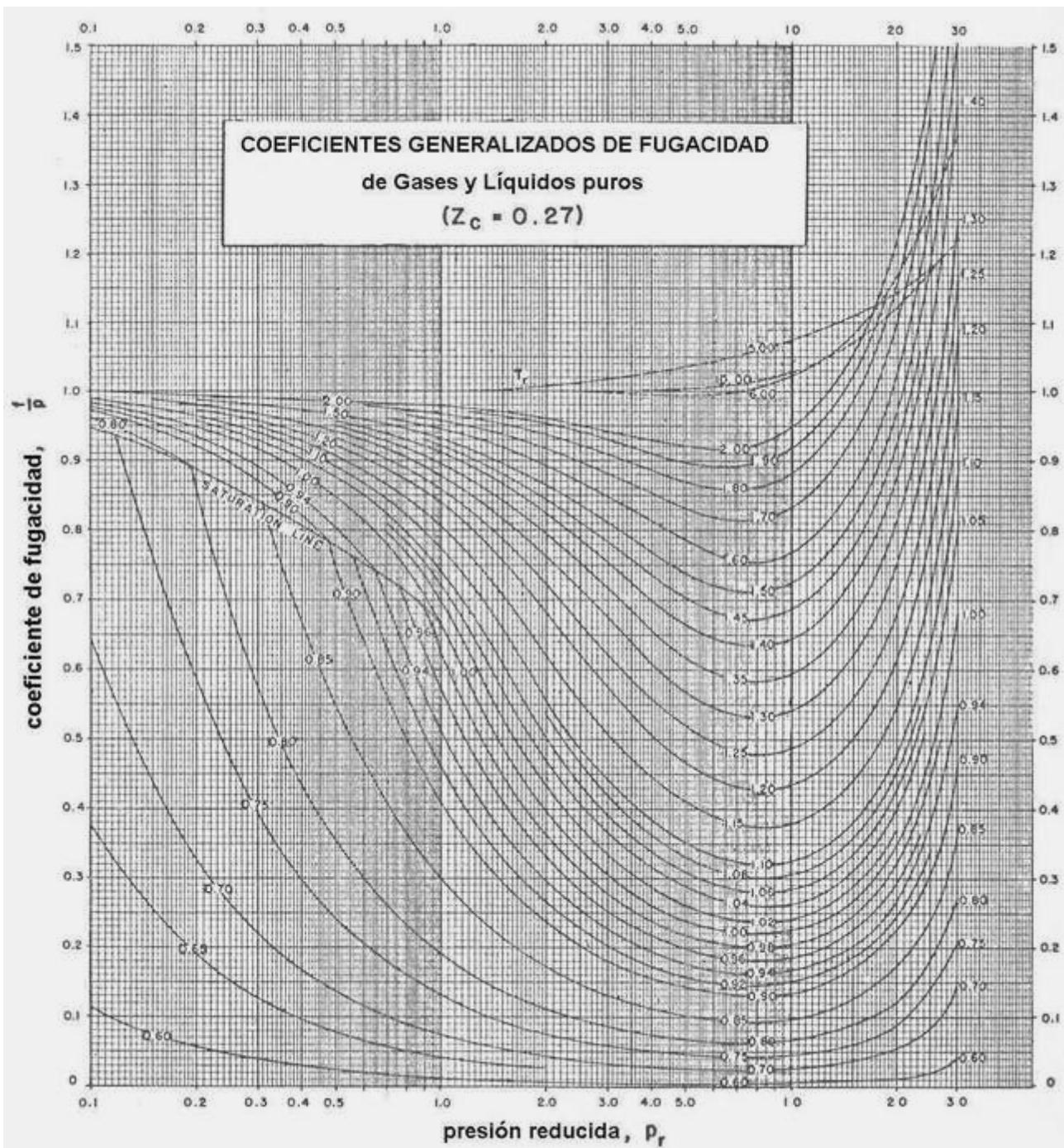
Puesto que un examen superficial de cualquier diagrama de compresibilidad demuestra que esta derivada es finita para  $P_r \rightarrow 0$ , es posible determinar  $\Phi = f/P$ .

La integral (7-40') se puede evaluar a partir de ecuaciones de estado o de métodos generalizados, es decir, de estados correspondientes.

Se adjunta en la siguiente página un diagrama generalizado elaborado por Houghen y colaboradores que resuelve directamente esta integral para valores de  $Z_c = 0.27$ . En primer lugar tenemos el diagrama para el rango de bajas presiones.

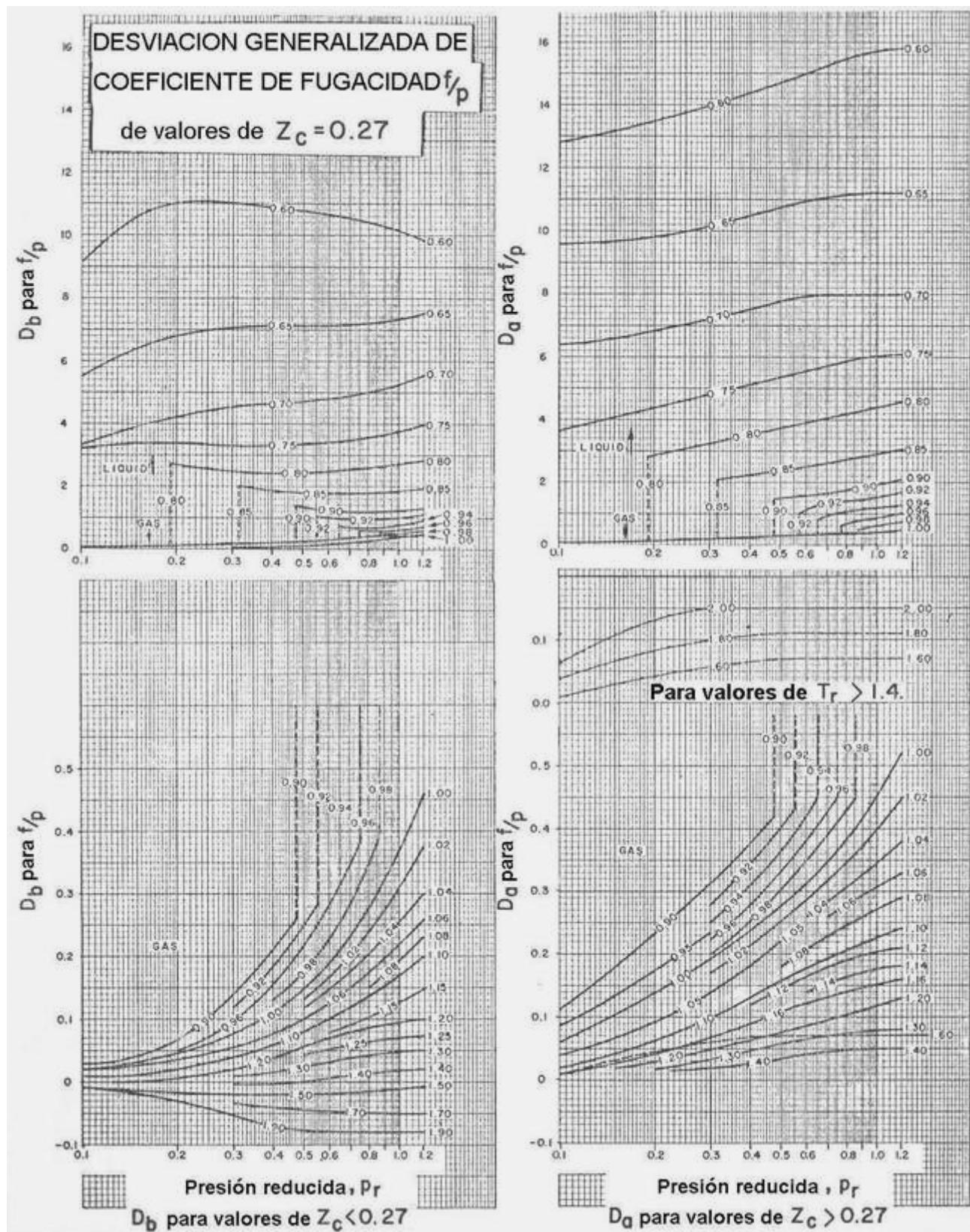


A continuación vemos el diagrama para el rango de altas presiones.



Como ya se explicó en el capítulo 2, el tratamiento generalizado de Houghen y otros se basa en gráficas que sólo proporcionan valores válidos para  $Z_c = 0.27$  y cuando el  $Z_c$  es distinto se debe corregir mediante la ecuación (2-19).

La gráfica que vemos en la página siguiente proporciona los correctores  $D_a$  y  $D_b$  para el coeficiente de fugacidad.



### Ejemplo 7.2 Cálculo del coeficiente de fugacidad de un gas real.

Calcular el coeficiente de fugacidad  $\phi = f/P$  para el n-butano a 555 °K y 150 ata, compararlo con el valor calculado en base a la ecuación (7-40') usando el coeficiente de compresibilidad experimental.

#### Datos

Para el n-butano  $T_c = 425$  °K,  $P_c = 37.5$  ata y  $Z_c = 0.274$ .

#### Solución

$$T_r = \frac{555}{425} = 1.31 \quad P_r = \frac{150}{37.5} = 4$$

De la figura anterior obtenemos  $f/P = 0.61$ . La corrección debida a la diferencia del  $Z_c$  se obtiene de la gráfica correspondiente:  $D_b = 0.08$  (extrapolado) de donde resulta:

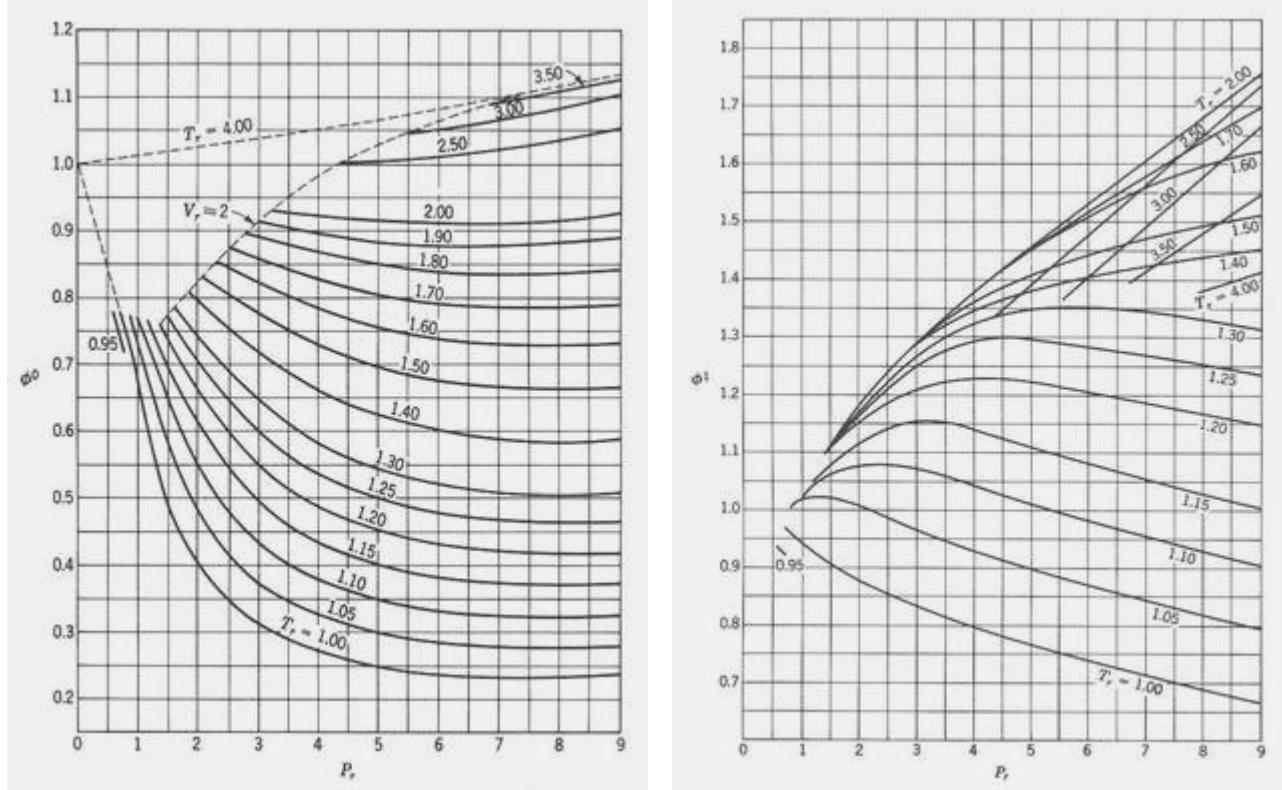
$$f/P = 0.61 + 0.08(0.274 - 0.27) = 0.6103$$

El valor calculado en base a la ecuación (7-40') usando el coeficiente de compresibilidad experimental es 0.602. En consecuencia, el error es del orden de 1.4%.

En otro enfoque, debido a Pitzer et. al. se plantea la relación generalizada en función del factor acéntrico:

$$\ln \Phi = \ln \Phi^0 + \omega \ln \Phi^1 \quad \text{o también} \quad \Phi = \Phi^0 [\Phi^1]^\omega$$

$\Phi^0$  y  $\Phi^1$  se pueden obtener en función de  $P_r$  y  $T_r$  en los siguientes diagramas generalizados.



Otra alternativa es, como ya hemos comentado, el cálculo a partir de ecuaciones de estado, integrando la ecuación (7-40) o la (7-40'). Vamos a ilustrarlo usando la ecuación de Peng-Robinson. Obtenemos:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{\sqrt{8B}} \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 2.414B}$$

$Z$  se debe obtener de la resolución por algún medio de la siguiente ecuación:

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

$$\text{Donde: } A = \frac{\alpha(T)P}{R'^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{R'T} \quad \alpha(T) = a_1 \times \varphi_r \quad a_1 = 0.45724 \frac{R'^2 T_c}{P_c}$$

$$\varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2$$

Otra interesante y simple alternativa es la ecuación de Benedict-Webb-Rubin:

$$R'T \ln f = R'T \ln \frac{R'T}{v'} + \left[ B0R'T - A0 - \frac{C0}{T^2} \right] \frac{2}{v'} + \frac{3}{2} \frac{bR'T - a}{v'^2} + \frac{6}{5} \frac{aa}{v'^5} + \\ + \frac{c}{T^2 v'^2} \left\{ \frac{1 - e^{-\tau/v'^2}}{\tau/v'^2} + e^{-\tau/v'^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{\tau}{v'^2} \right) \right\}$$

**Ejemplo 7.3 Cálculo del coeficiente de fugacidad de un gas real.**

Calcular el coeficiente de fugacidad del metano a 37.73 °C usando las ecuaciones de Peng-Robinson y de Benedict, Webb y Rubin.

**Solución**

El cálculo nos proporciona los siguientes resultados, resumidos en forma de tabla:

P (ata)	f/P					
	Experimental	P-R	B-W-R	P-R	B-W-R	Error(%)
1	0.9985	0.9981	0.9985	0.04	0.00	
3.402	0.9951	0.9934	0.9948	0.17	0.03	
6.804	0.9905	0.9869	0.9896	0.36	0.09	
13.609	0.9807	0.9742	0.9794	0.66	0.13	
27.218	0.9619	0.9497	0.9596	1.27	0.24	
40.83	0.9438	0.9265	0.9405	1.83	0.35	
54.437	0.9264	0.9047	0.9222	2.34	0.45	
68.046	0.9097	0.8843	0.9047	2.79	0.55	
102.07	0.8714	0.8388	0.8650	3.74	0.73	
107.11	0.8114	0.7712	0.8038	4.95	0.93	

Otra opción atractiva es la ofrecida por la ecuación virial truncada de dos términos, en la que el coeficiente de compresibilidad viene dado por:

$$Z = 1 + \frac{B P}{R' T}$$

Aplicando la ecuación (7-40') tenemos:

$$\ln \Phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} = \int_0^P \frac{B P}{R' T} \frac{dP}{P} = \frac{B}{R' T} \int_0^P dP = \frac{B P}{R' T}$$

**7.7 Fugacidades molares parciales**

Es de particular interés práctico el equilibrio líquido-vapor en una mezcla de varios componentes. En tal caso la ecuación (7-34) que relaciona la fugacidad con un pequeño cambio isotérmico de la energía libre de Gibbs ya no es aplicable si no tomamos en cuenta la influencia de la composición, ya que la (7-34) ha sido definida para un componente puro. Para ello definiremos la fugacidad parcial de un componente  $i$ , que simbolizaremos  $\bar{f}(P, T)$  a partir del siguiente par de ecuaciones:

$$R' T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i \quad (7-41)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\bar{f}(P, T)}{y_i P} = 1 \quad (7-42)$$

Donde  $y_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla.

Notemos que la fugacidad parcial definida de esta manera es una propiedad intensiva y no una propiedad molar parcial en el sentido que le hemos venido dando al término hasta ahora, que es el sentido que le diera originalmente Gibbs. En efecto, Gibbs las definió como una derivada respecto del número de moles (o la fracción molar) de un componente  $i$  de una propiedad extensiva, como el volumen. Se entiende del concepto original que enunció Gibbs que la propiedad molar parcial es la contribución aportada por el componente en cuestión a la propiedad extensiva de toda la mezcla, y la definición que acabamos de dar de fuga-

cidad parcial se aparta de este concepto. En cierto sentido, la idea dominante en esta definición de fugacidad parcial se aproxima mas a una presión parcial, como veremos ahora.

$$\text{De la ecuación (7-38) resulta: } R'T \left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial P} \right)_T = v' = \left( \frac{\partial g'}{\partial P} \right)_T \quad (7-43)$$

$$\text{De la ecuación (7-26') resulta: } R'T \left( \frac{\partial(\ln \bar{f}_i)}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_{T,n} \quad (7-44)$$

Estas dos ecuaciones se pueden integrar a temperatura constante, en un intervalo de presiones  $P^*$  a  $P$ , donde  $P^*$  identifica a una presión de referencia lo suficientemente baja como para que  $f^* = P^*$  y:

$$\bar{f}^* = y_i P_i^*$$

Esta normalmente es del orden de la presión atmosférica para muchos sistemas, pero puede también ser mucho menor. En caso de que sea expresada en atmósferas y que  $P^*$  sea del orden de la presión atmosférica es obvio que  $P^* = 1$ . Si fuese mucho menor, se pueden usar mm de Hg como unidad y asumir  $P^* = 1$  mm Hg. En todo caso habitualmente  $P^*$  vale 1 o se toma como 1. Entonces, integrando entre estos límites es:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{g' - g'^*}{R'T} \quad (7-45)$$

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^*}{R'T} \quad (7-46)$$

El significado de estas últimas ecuaciones es el siguiente: la primera permite encontrar una relación entre la fugacidad de la mezcla y la temperatura; la segunda provee una relación entre la fugacidad parcial de un componente  $i$  en la mezcla y la temperatura. Estas dos ecuaciones se pueden derivar respecto de la temperatura a presión y composición constantes para obtener la dependencia de las fugacidades respecto de la temperatura. Considerando a  $P^*$  independiente de la temperatura (ya que habitualmente se toma como constante) resulta:

$$\left( \frac{\partial(\ln f)}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g' - g'^*}{R'T} \right)_P = \frac{h' - h'^*}{R'T^2} \quad (7-47)$$

$$\left( \frac{\partial(\ln \bar{f}_i)}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^*}{R'T} \right)_P = \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^*}{R'T^2} \quad (7-48)$$

Estas ecuaciones nos muestran la utilidad de la fugacidad. Las ecuaciones (7-45) y (7-46) se usan para calcular cambios en los valores de la energía libre de Gibbs de la mezcla o en la energía libre molar parcial del componente  $i$  en función de cambios en la fugacidad o fugacidad molar parcial. Las dos últimas ecuaciones nos permiten hallar cambios en energía libre de la mezcla o de la energía libre molar parcial, por integración de las mismas, en función de entalpías totales o molares parciales, y en función de la temperatura. Las fugacidades parciales se pueden determinar a partir de las (7-43) y (7-44), ya que:

$$\ln \frac{f}{P^*} = \int_{P^*}^P \frac{v'}{R'T} dP \quad (7-49)$$

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \int_{P^*}^P \frac{\bar{V}_i}{R'T} dP \quad (7-50)$$

Por otra parte, sabemos que:

$$\ln \frac{f}{P^*} = \int_{P^*}^P \frac{1}{P} dP$$

De este modo, restando esta última de las dos anteriores tenemos:

$$\ln \frac{f}{P^*} = \int_{P^*}^P \left( \frac{v'}{R'T} - \frac{1}{P} \right) dP$$

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \int_{P^*}^P \left( \frac{\bar{V}_i}{R'T} - \frac{1}{P} \right) dP$$

Estas ecuaciones tienen la ventaja de que los términos de la derecha permanecen acotados a medida que  $P \rightarrow 0$ . Se pueden usar para evaluar  $f$  y  $\bar{f}_i$  por medio de una ecuación de estado de gas real. Dado que muchas ecuaciones de estado son implícitas en  $V$ , es conveniente hacer una transformación para poderlas usar. Retomando la ecuación (7-50) tenemos:

$$\ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \int_{P^*}^P \frac{\bar{V}_i}{R'T} dP$$

Una transformación cuyos detalles no estudiaremos nos permite escribirla:

$$R'T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i = - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \quad \text{Además:}$$

$$R'T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial V} \right)_{T,n} = R'T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial P} \right)_{T,n} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n} \quad \text{de donde: } R'T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial V} \right)_{T,n} = - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

Un último problema que podemos encontrar en este caso proviene del hecho de que al integrar cualquier ecuación de estado explícita en  $P$  probablemente surgirá un término del desarrollo de la integral del segundo término de la forma:

$$R'T \int \frac{dV}{V} \quad \text{que plantea problemas con el límite } \infty.$$

Poniéndola en la forma:  $\int_{\infty}^V R'T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial P} \right)_{T,n} dV = \int_{\infty}^V \left[ \frac{R'T}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - R'T \left( \frac{\partial (\ln (PV))}{\partial P} \right)_{T,n} \right] dV$  o en la:

$$R'T \ln \frac{\bar{f}_i}{y_i P^*} = \int_V^{\infty} \left[ \frac{\partial P}{\partial n_i} - \frac{R'T}{V} \right] dV - R'T \ln \frac{PV}{nR'T} \quad (7-51)$$

De este modo resulta mas fácil evaluar la fugacidad molar parcial por medio de ecuaciones explícitas en  $P$ .

## 7.8 Soluciones ideales. Regla de Lewis y Randall

Se llama solución ideal a una solución que obedece la regla de Lewis y Randall. Esta definición es análoga a la de mezcla ideal que axiomáticamente es la que obedece las leyes de gas ideal y de aditividad tales como las de Amagat y Dalton. La regla de Lewis y Randall se puede enunciar:

$$\bar{f}_i = y_i f_i \quad (7-52)$$

Es decir que la fugacidad molar parcial del componente  $i$  es el producto de su fracción molar en la mezcla por la fugacidad del componente  $i$  puro en la misma fase y a la misma presión y temperatura de la mezcla. Como se ve, la analogía con la ley de Dalton no puede ser mas evidente. Las mezclas de gases a presiones bajas obedecen la regla de Lewis y Randall. En cambio muchas mezclas líquidas y sólidas (en particular las que manifiestan conductas asociativas) no lo hacen. De la regla de Lewis y Randall se deducen las siguientes relaciones, válidas para soluciones ideales:

$$\bar{V}_i - v'_i = 0$$

$$\bar{H}_i - h'_i = \bar{H}_i^* - h_i^{*}$$

$$\bar{G}_i - g'_i = \bar{G}_i^* - g_i^{*}$$

$$\bar{S}_i - s'_i = \bar{S}_i^* - s_i^{*}$$

En conclusión, una mezcla ideal presenta aditividad de volúmenes. Esto es verdad para muchas mezclas líquidas reales, en particular de especies no asociativas, aunque no sea estrictamente una solución ideal. Se cumple la ley de Amagat:

$$V = \sum_{i=1}^c n_i \times v'_i$$

Además, en las mezclas ideales la diferencia de entalpías, energías libres de Gibbs y entropías entre los valores molares parciales y los valores molares de cuerpo puro es la misma en las condiciones a las que se realiza la mezcla (lado izquierdo del igual) y en el estado de referencia (lado derecho). En particular para las mezclas gaseosas, en el estado de referencia el comportamiento de los componentes y de la mezcla se

puede describir como prácticamente ideal, es decir, que cumplen la ley de gases ideales. Entonces los volúmenes molares parciales son:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{R'T}{P} = v'_i \Rightarrow \bar{V}_i - v'_i = 0$$

Es decir que una mezcla gaseosa ideal cumple la regla de Lewis y Randall. Por lo tanto en una mezcla gaseosa ideal se cumple que:  $f = P \quad \bar{f}_i = y_i P = P_i$ . Puesto que en una mezcla gaseosa ideal no deberá haber interacción, la entalpía y la energía interna molar parcial será igual a los valores parciales calculados mediante las reglas de aditividad ya conocidas para mezclas ideales. Dicho en otras palabras, durante la mezcla no cambian las energías interna ni la entalpía de cada componente. Esto no es cierto sin embargo para la entropía puesto que el proceso de mezcla es irreversible y por lo tanto la entropía debe aumentar, y en consecuencia disminuirá la energía libre. En el caso de la entropía tenemos:  $\bar{S}_i - s'_i = R' \ln y_i$

y para la energía libre de Gibbs:

$$\bar{G}_i - g'_i = \bar{H}_i - h'_i - T(\bar{S}_i - s'_i) = R' T \ln y_i \quad (7-53)$$

Dado que en el estado de referencia (a presión muy baja) el comportamiento gaseoso es idéntico al de gas ideal, todas las propiedades del estado de referencia son ideales. De la (7-43) y (7-44) tenemos:

$$R' T \left( \frac{\partial (\ln f)}{\partial P} \right)_T = v' = \left( \frac{\partial g'}{\partial P} \right)_T \quad R' T \left( \frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_{T,n}$$

Por lo tanto:  $R' T d(\ln f) = dg' = R' T d[\ln(f_i y_i)]$

Integrando entre  $P$  y  $P^*$ :  $R' T \ln(f_i y_i) = g'_i - g'^*_i$

$$R' T d(\ln \bar{f}_i) = d\bar{G}_i$$

$$R' T \ln(\bar{f}_i) = \bar{G}_i - \bar{G}^*_i$$

Restando la primera de la segunda:  $R' T \ln \left( \frac{\bar{f}_i}{f_i y_i} \right) = (\bar{G}_i - g'_i) - (\bar{G}^*_i - g'^*_i)$

Puesto que en el estado de referencia la mezcla se comporta como ideal se cumple la (7-53) por lo tanto:

$$\bar{G}^*_i - g'^*_i = R' T \ln y_i$$

de donde:

$$R' T \ln \left( \frac{\bar{f}_i}{f_i} \right) = \bar{G}_i - g'_i$$

De un modo análogo se puede ver que:  $\left( \frac{\partial \ln \left( \frac{\bar{f}}{f} \right)}{\partial P} \right)_{T,y} = \frac{\bar{V}_i - v'_i}{R' T}$

Y también:  $\left( \frac{\partial \ln \left( \frac{\bar{f}}{f} \right)}{\partial T} \right)_{P,y} = -\frac{\bar{H}_i - h'_i}{R' T^2}$

## 7.9 Actividad y coeficientes de actividad

Muchas soluciones líquidas y mezclas gaseosas reales de interés práctico no cumplen la regla de Lewis y Randall. Para corregir su comportamiento de acuerdo a lo que predice esta regla se emplea un factor de corrección llamado coeficiente de actividad. La actividad de un componente  $i$  en una mezcla real se define como:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} \quad (7-54)$$

Donde  $f_i^\circ$  es la fugacidad del componente  $i$  en su estado normal o de referencia. Cualquier propiedad en el estado normal siempre se identifica por el supraíndice  $\circ$ . El coeficiente de actividad del componente  $i$  en la mezcla se define como:

$$\gamma_i^\circ = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^\circ}$$

En esta relación  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la fase *líquida*. Es habitual el empleo de  $y_i$  para denotar fracción molar en fase gaseosa y de  $x_i$  para identificar la fracción molar en la fase líquida.

Dadas las definiciones anteriores, cabe observar que tanto la actividad como el coeficiente de actividad asumen valores positivos que dependen del estado normal que se emplee como standard o de referencia. El estado normal más habitual es el componente puro a la misma temperatura y presión que en la mezcla. De este modo, la actividad resulta:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\bar{f}_i}{f_i} \quad \text{El coeficiente de actividad es: } \gamma_i^\circ = \frac{\bar{f}_i}{x_i f_i^\circ}$$

Para gases frecuentemente se usa el componente puro a la presión de 1 atm. y a la temperatura de la mezcla. Con esta definición de estado normal la actividad es:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\bar{f}_i}{\cancel{f}/P}$$

Puesto que los valores del coeficiente de actividad son iguales o muy cercanos a 1 a 1 atm., la actividad resulta:  $a_i = \bar{f}_i$ . Si la conducta se supone ideal,  $a_i = P_i$ . En ciertos casos no conviene usar el componente puro como estado de referencia, por ejemplo en una solución en la que algunos de los componentes son sólidos o gases a la temperatura y presión de la mezcla; en estos casos se suele usar como estado de referencia una solución infinitamente diluida de esos mismos componentes a la temperatura y presión de la mezcla. Esta elección del estado normal es particularmente ventajosa cuando estudiamos soluciones diluidas como es el caso de las soluciones electrolíticas. El tema de los estados normales, standard o de referencia tiene su importancia porque si el uso requiere varios valores y los estados de referencia de los datos son diferentes, el resultado de los cálculos es erróneo. Para que sea exacto es preciso que el estado standard de todos los datos sea el mismo.

### 7.9.1 Variación del coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad varía con la temperatura, la presión y la composición. Las relaciones que permiten calcular la variación con la temperatura y la presión se resumen a continuación.

$$R'T \ln \left( \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} \right) = R'T \ln (\gamma_i^\circ x_i) = \bar{G}_i - g'_i \quad (7-55)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \left( \frac{\bar{f}}{f} \right)_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i - v'_i}{R'T} \quad (7-56)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \left( \frac{\bar{f}}{f} \right)_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i - h'_i}{R'T^2} \quad (7-57)$$

La variación del coeficiente de actividad con la composición se puede obtener a partir de la ecuación de Gibbs y Duhem.

$$\sum_{i=1}^c x_i (d\bar{G}_i)_{P,T} = 0$$

Diferenciando la (7-55) obtenemos:

$$(d\bar{G}_i)_{P,T} = R'T (d \ln \bar{f}_i)_{P,T} \quad \text{y, sustituyendo arriba resulta:}$$

$$R'T \sum_{i=1}^C x_i d(\ln \bar{f}_i) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^C x_i d(\ln \bar{f}_i) = 0 \quad (7-58)$$

Esta ecuación relaciona las fugacidades parciales de los componentes en una solución a una temperatura y presión determinadas constantes con la composición. Observemos que la integración de esta ecuación se hace mas compleja a medida que crece la cantidad de componentes de la mezcla. Para una mezcla binaria con dos componentes A y B para una variación de composición desde 1 a 2 tenemos:

$$\ln \bar{f}_{A2} - \ln \bar{f}_{A1} = - \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \bar{f}_B$$

Esta integral se puede evaluar numérica o gráficamente.

Una transformación de la ecuación (7-58) permite evaluar los coeficientes de actividad. En efecto, por ser:

$$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^\circ} \Rightarrow \bar{f}_i = a_i f_i^\circ \Rightarrow \sum_{i=1}^C x_i d(\ln a_i) = 0$$

Esta es una forma alternativa de la ecuación (7-58). Tanto esta última forma de la ecuación (7-58) como la propia (7-58) originan dificultades considerables en su aplicación. Otra forma alternativa mas útil se puede deducir de la siguiente manera. Por ser:

$$\gamma_i^\circ = \frac{\bar{f}_i}{x_i f_i^\circ} \Rightarrow \bar{f}_i = \gamma_i^\circ x_i f_i^\circ \text{ que, reemplazado en la (7-58) da:}$$

$$\sum_{i=1}^C x_i d(\ln \gamma_i^\circ)_{P,T} + x_i d(\ln x_i) = 0$$

Nótese que  $d(\ln f_i^\circ) = 0$  porque  $f_i^\circ$  es una constante. Como además tenemos que  $d(\ln x_i) = dx_i/x_i$  podemos desglosar el segundo sumando quedando:

$$\sum_{i=1}^C x_i d(\ln x_i) = \sum_{i=1}^C x_i \frac{dx_i}{x_i} = \sum_{i=1}^C dx_i = 0 \quad \text{por lo tanto es:}$$

$$\sum_{i=1}^C x_i d \ln \gamma_i^\circ = 0 \quad (7-59)$$

Esta forma de la ecuación de Gibbs-Duhem es la mas habitual.

Al integrar esta ecuación para el caso mas simple (mezcla binaria) entre las composiciones 1 y 2 resulta:

$$\ln \gamma_{A2}^\circ - \ln \gamma_{A1}^\circ = - \int_1^2 \frac{x_B}{x_A} d \ln \gamma_B^\circ$$

Una forma alternativa de escribir la (7-59) es como derivadas parciales. Se puede escribir:

$$\sum_{i=1}^C x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^\circ}{\partial x_i} \right)_{P,T} = 0 \quad (7-59')$$

Por ejemplo, para una mezcla binaria tenemos:

$$x_A \left( \frac{\partial \ln \gamma_A^\circ}{\partial x_A} \right)_{P,T} + x_B \left( \frac{\partial \ln \gamma_B^\circ}{\partial x_B} \right)_{P,T} = 0 \quad (7-59'')$$

La ecuación de Gibbs-Duhem es importante porque nos permite hacer cosas importantes. Por ejemplo nos facilita controlar la exactitud de datos de equilibrio líquido-vapor. Si los datos experimentales no son exactos (nunca son absolutamente exactos) la ecuación de Gibbs-Duhem no da exactamente cero, de modo que el valor obtenido nos da una idea de magnitud del error. Se puede usar la ecuación (7-59'') si contamos con datos experimentales de un componente en una mezcla binaria para obtener los coeficientes de actividad del otro componente. Por último la aplicación mas importante para los ingenieros químicos es la siguiente: debido a la crónica escasez de datos experimentales normalmente no se dispone de suficientes cantidad de datos. Se pueden derivar formas integradas imperfectas de la ecuación de Gibbs-Duhem que relacionen  $\gamma_A^\circ$  y  $\gamma_B^\circ$  con  $x$ . En estas ecuaciones siempre hay dos o mas parámetros de ajuste que se pueden correlacionar con los datos disponibles, resultando una ecuación que describe con suficiente exactitud las propiedades de actividad de la mezcla en cuestión. Por supuesto, esta ecuación sólo será válida para esa mezcla, o me-

jor dicho, sólo lo serán los valores de los parámetros de ajuste deducidos a partir de esos datos. No existe una forma integrada única de la ecuación de Gibbs-Duhem sino varias posibles. Todas ellas deben ser sin embargo consistentes con la ecuación de Gibbs-Duhem.

### 7.9.2 Discrepancia de energía libre y coeficientes de actividad en mezclas reales

Ya definimos la discrepancia (también llamada exceso) de una propiedad extensiva. En el caso de la energía libre de Gibbs es para la mezcla:

$$G = \sum_{i=1}^C \bar{G}_i n_i$$

La suma de energías libres de los componentes es:

$$G_{comp} = \sum_{i=1}^C g'_i n_i$$

De esto la diferencia de energía libre en un proceso de mezcla ideal es:

$$\Delta G_m^i = \sum_{i=1}^C (\bar{G}_i - g'_i) n_i = \sum_{i=1}^C n_i (R'T \ln x_i)$$

El supraíndice “i” denota comportamiento de mezcla ideal.

En consecuencia la *discrepancia* de energía libre o energía libre en exceso es la diferencia de energía libre real de la mezcla menos la diferencia de energía libre en un proceso de mezcla ideal:

$$\Delta G^E = \Delta G_m - \Delta G_m^i = G_m - (G_{comp} + \Delta G_m^i) = \sum_{i=1}^C n_i (\bar{G}_i - g'_i - R'T \ln x_i) \quad (7-60)$$

En general, libros y revistas identifican la energía libre en exceso como  $g^E$ . Nosotros hemos preferido mantener la notación que empleamos para otras discrepancias, por razones de uniformidad notacional, aunque mas adelante usaremos la forma  $G^E$ .

De modo análogo se pueden definir otras discrepancias de propiedades. Están ligadas entre sí por las mismas relaciones que las propiedades definidas para un cuerpo puro. Por ejemplo:  $\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$ .

Puesto que por la ecuación (7-55) tenemos que:

$$\bar{G}_i - g'_i = R'T \ln(\gamma_i x_i)$$

Reemplazando en la (7-60) resulta:

$$\boxed{\Delta G^E = \sum_{i=1}^C n_i R'T \ln \gamma_i} \quad (7-61)$$

y, para un mol de solución:

$$\boxed{\Delta g'^E = \sum_{i=1}^C x_i R'T \ln \gamma_i} \quad (7-61')$$

Estas dos ecuaciones representan formas muy usadas de calcular la *discrepancia de energía libre o exceso de energía libre*.

Se puede obtener la propiedad molar parcial correspondiente, es decir la discrepancia de energía libre molar parcial, derivando la (7-61) respecto de  $n_i$ :

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right) = \sum_{j=1}^C R'T \ln \gamma_j \left( \frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_k} + \sum_{i=1}^C n_i R'T \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_k}$$

Pero debemos observar que, por ser

$$\left( \frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_k} = 0$$

Y por imperio de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^c n_i R'T \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_k} = R'TN \sum_{i=1}^c x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_k} = 0$$

Queda la simple expresión:

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right) = \Delta \bar{G}_i^E = R'T \ln \gamma_i \quad (7-62)$$

Esta ecuación tiene una gran significación en la práctica porque nos dice que sólo necesitamos predecir la discrepancia de energía libre de Gibbs de la mezcla en función de su composición para poder determinar los coeficientes de actividad de todos sus componentes. La (7-61') se puede escribir:

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i$$

A partir de esta ecuación se pueden desarrollar varias ecuaciones de la termodinámica clásica que sirven para predecir y correlacionar coeficientes de actividad en función de la composición.

Cualquier relación funcional que se desarrolle ligando  $\Delta g'^E$  con la composición deberá respetar ciertos requisitos. Por ejemplo, dado que si  $x_1 \rightarrow 1$  todas las otras composiciones tienden a 0, se ve que  $\Delta g'^E = 0$  para los componentes puros. Esto es lógico pues a medida que una solución tiende a 100% de pureza del componente 1, las discrepancias tienden a cero pues todas las propiedades de la solución tienden a los valores del componente 1 puro. En otras palabras, si se construye una relación funcional del tipo:

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_c)$$

deberá ser:

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = 0 \text{ para cualquier } x^i = 1 \text{ ¿Porqué?} \text{ Porque esta ecuación representa una condición de equilibrio.}$$

La relación funcional más sencilla para un sistema binario que cumple las condiciones exigidas es la ecuación de sufijo doble de Margules:

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = A x_1 x_2 \quad (7-63)$$

En esta relación A es un parámetro binario de ajuste, que se puede calcular por regresión de datos experimentales para que los describa con la mejor aproximación posible.

Las expresiones "sufijo doble", "sufijo triple" o "sufijo cuádruple" se refieren a que la ecuación que da la energía libre en exceso es cuadrática, cúbica o cuártica en la variable fracción molar en cada caso.

La ecuación de sufijo doble de Margules se puede deducir fácilmente asumiendo que sólo se conocen datos experimentales en un solo punto, en el que  $x_1 = x_2 = 0.5$ . Esto es, constituye una ecuación basada en un punto de una curva, y no podemos lógicamente esperar de ella demasiada exactitud.

Puesto que por la ecuación (7-62) debe ser:

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right) = R'T \ln \gamma_i$$

Si se introduce la expresión (7-63) en la (7-62) obtenemos:

$$R'T \ln \gamma_1 = A x_2^2$$

$$R'T \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

Este par de ecuaciones nos permite calcular coeficientes de actividad a cualquier valor de  $x_1$  o  $x_2$  aunque los datos se hayan obtenido en un solo punto. Estas ecuaciones se pueden generalizar para un sistema con mas de dos componentes, resultando las siguientes ecuaciones generales:

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c A_{ij} x_i x_j \quad R'T \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \left( A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij} \right) x_i x_j$$

En forma similar (aunque con procedimientos algo más largos) se pueden deducir otras ecuaciones. Para muchas mezclas binarias moderadamente no ideales, todas las ecuaciones que describen la discrepancia de energía libre de Gibbs de la mezcla en función de la composición conteniendo dos o más parámetros binarios dan buenos resultados, de modo que no hay razones que justifiquen elegir alguna en especial; en tal caso convendrá elegir la más simple.

Para soluciones binarias fuertemente no ideales, tales por ejemplo como soluciones de alcoholes en hidrocarburos, la ecuación de Wilson es probablemente la más útil porque es más sencilla que otras como las más modernas NRTL (Non Random Two Liquid) o la UNIQUAC (Universal Quasi Chemical). Para tales soluciones, la ecuación de sufijo triple de Margules y la ecuación de Van Laar seguramente serán mucho menos exactas para representar los datos particularmente en la región de alcohol diluido, donde la de Wilson da mejores resultados. Sin embargo, la ecuación de Wilson no es capaz de representar apropiadamente datos de las mezclas que presentan solubilidad parcial (parcialmente inmiscibles). En el caso de mezclas de líquido y gas en las que la fase líquida presenta a su vez dos fases se recomienda usar NRTL o UNIQUAC. La ecuación de sufijo cuádruple de Margules (tres constantes) no tiene ventajas apreciables sobre el modelo NRTL, excepto que es algo más simple.

A continuación damos un sumario de algunas de las ecuaciones usadas más frecuentemente para sistemas binarios.

Ecuación de sufijo doble de Margules

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = A x_1 x_2$$

$$R'T \ln \gamma_1 = A x_2^2$$

$$R'T \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

Ecuación de sufijo triple de Margules

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)]$$

$$R'T \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$$

$$R'T \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

Ecuación de Van Laar

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = \frac{A x_1 x_2}{x_1 A/B + x_2}$$

$$R'T \ln \gamma_1 = A \left( 1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2}$$

$$R'T \ln \gamma_2 = B \left( 1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2}$$

Ecuación de Wilson

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21} x_1)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21} x_1) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right)$$

Ecuación de sufijo cuádruple de Margules

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2)) + C(x_1 - x_2)^2$$

$$R'T \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^2 + 12Cx_2^4$$

$$R'T \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 - 4(B + 4C)x_1^2 + 12Cx_1^4$$

En el caso de sistemas multicomponentes con mas de dos componentes, la forma de las ecuaciones es algo mas compleja. Damos aquí la ecuación de Wilson, una de las mas recomendadas.

Ecuación de Wilson

$$\frac{\Delta g'^E}{R'T} = - \sum_{i=1}^C x_i \ln \left( \sum_{j=1}^C x_j A_{ij} \right)$$

$$\ln \gamma_i = -\ln \left( \sum_{j=1}^C x_j A_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^C \frac{x_i A_{ki}}{\sum_{j=1}^C x_j A_{kj}}$$

### 7.10 Coeficientes de fugacidad en mezclas

El enfoque que parte de la ecuación virial truncada se puede extender con facilidad a mezclas. La ecuación que resulta es la siguiente:

$$\bar{\delta}_{ji} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\ln \Phi_i = \frac{P}{R'T} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C y_j y_k (2\bar{\delta}_{ji} - \bar{\delta}_{jk}) \right]$$

$$\bar{\delta}_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

Los subíndices  $j$  y  $k$  asumen todos los valores, sin excluir  $i$ . Además  $\bar{\delta}_{ii} = \bar{\delta}_{jj} = \bar{\delta}_{kk} = 0$ , y  $\bar{\delta}_{jk} = \bar{\delta}_{kj}$ .

Se deben emplear los parámetros seudo críticos binarios para el cálculo de los coeficientes viriales tal como se explicó en el apartado 2.3.2.1 del capítulo 2.

Otra posibilidad es el empleo de ecuaciones de estado, por ejemplo cúbicas. En el caso de la ecuación de Redlich-Kwong tenemos:

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - Zh) + \frac{a}{b R'T^{1.5}} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_{k=1}^C y_k a_{ik}}{a} \right] \ln(1 + h)$$

$$b = \sum_{k=1}^C y_k b_i \quad a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = 0.42748 \frac{(R')^2 T c_{ij}^{2.5}}{P c_{ij}} \quad b_i = 0.08664 \frac{R' T c_i}{P c_i}$$

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{b R'T^{1.5}} \frac{1}{1+h} \quad h = \frac{b P}{Z R'T}$$

$Tc_{ij}$  y  $Pc_{ij}$  se calculan mediante las ecuaciones (2-67) del apartado 2.3.2.1 del capítulo 2 haciendo  $k_{ij} = 0$ . Usando la ecuación de Peng-Robinson tenemos:

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - b) + \frac{a}{b R'T^{1.5}} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_{k=1}^C y_k a_{ik}}{a} \right] \ln \left( \frac{Z + 2.414b}{Z - 2.414b} \right)$$

$$a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j a_{ij} \quad b = \sum_{k=1}^C y_k b_i \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R'^2 T c_i^{2.5}}{P c_i} \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2) \left( 1 - \sqrt{T r_i} \right)^2 \right]$$

$k_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria. Para mezclas de hidrocarburos, se suele tomar  $k_{ij} = 0$ .

#### Ejemplo 7.4 Cálculo del coeficiente de fugacidad de una mezcla de gases reales.

Calcular el coeficiente de fugacidad de una mezcla de metano y etano a 37.73°C y a presiones de 13.609, 27.218, 40.827, 54.436 y 68.045 atm. Tomando los coeficientes de interacción binaria todos nulos, los resultados se resumen en la siguiente tabla.

$P$ (ata)	$\Phi_1$			$\Phi_2$		
	Exper.	P-R	Error(%)	Exper.	P-R	Error(%)
13.609	0.9714	0.9803	0.916	0.9297	0.9070	2.44
27.218	0.9484	0.9631	1.55	0.8574	0.8203	4.33
40.827	0.9301	0.9488	2.07	0.7844	0.7396	5.71
54.436	0.9165	0.9376	2.30	0.7129	0.6648	6.75
68.045	0.9072	0.9294	2.45	0.6446	0.5961	7.52

## 7.11 Equilibrio de fases

En este apartado nos ocuparemos del equilibrio de fases. Esta cuestión tiene una gran importancia práctica por sus aplicaciones en las diferentes operaciones de separación y purificación de un componente de una mezcla o solución. En el análisis que sigue no hacemos distinción entre sistemas de un solo componente y sistemas multicomponentes, pero resulta obvio que el objetivo principal de nuestros esfuerzos es clarificar la dinámica del equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, donde encontramos el área de mayor interés práctico para nuestro estudio.

### 7.11.1 Ecuación de Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es importante porque constituye la base teórica de muchos métodos de estimación de curvas de propiedades de equilibrio y de calores latentes de cambio de fase.

Sea un sistema compuesto por dos fases, que identificamos como 1 y 2. Puede ser un sistema en el que coexisten la fase líquida y vapor, o sólida y líquida, o sólida y vapor. Ya se dedujo en el apartado 7.2 que en el equilibrio de fases la energía libre de Gibbs en cada fase es la misma.

$$g_1 = g_2 \Rightarrow dg_1 = dg_2$$

Supongamos que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio de fases de tal modo que el punto que lo describe en el plano  $P-T$  está sobre la curva de equilibrio de fases. Se modifica la temperatura de cada una de las fases en una magnitud  $dT$ , y la presión en una magnitud  $dP$ . Ambos cambios se producen de modo tal que el nuevo punto se encuentra también sobre la curva de equilibrio de fases.

Para una fase pura es:

$$\begin{aligned} dg &= v dP - s dT \Rightarrow v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT \\ \therefore dP &= (s_2 - s_1) dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \end{aligned}$$

Pero:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{\lambda}{T} \Rightarrow s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{T} \quad (7-64)$$

Por lo tanto:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad (7-65)$$

Esta ecuación se conoce comúnmente como ecuación de Clapeyron. Se sobrentiende que  $s_2$  es la entropía de la fase 2 en la condición de saturación, y  $s_1$  es la entropía de la fase 1 también en la condición de saturación. Entonces  $\lambda$  es el calor latente del cambio de fase. La derivada de la ecuación de Clapeyron es la pendiente de la curva de equilibrio de fases en el plano  $P-T$ .

La ecuación de Clapeyron se puede usar de varias maneras. Una es para estimar los pares de valores  $P-T$  que corresponden a la curva de equilibrio de fases. Para ello es necesario contar con valores del calor latente  $\lambda$  en función de la temperatura, y con valores de los volúmenes de cada fase. Por ejemplo, se podría construir la curva de equilibrio de fases a partir de valores experimentales de  $\lambda$  y de los volúmenes de cada fase. Otra forma en que se puede usar la ecuación de Clapeyron es para calcular el calor latente de cambio de fase conociendo datos de los volúmenes y del calor latente.

### 7.11.2 Cambio de fase líquido-vapor

En el caso del equilibrio de fases líquido-vapor la ecuación de Clapeyron se puede expresar así.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_v}{T(v_v - v_L)}$$

Puesto que el volumen del vapor es siempre mucho mayor que el del líquido, la pendiente de la curva de equilibrio líquido-vapor tiene el mismo signo que el calor latente de evaporación. Este es siempre positivo para todas las sustancias conocidas. Este es un hecho experimental, que también se puede deducir del Segundo Principio de la Termodinámica. En efecto, el calor latente de vaporización (o condensación)  $\lambda_v$  se puede expresar mediante la ecuación (7-64):

$$s_v - s_L = \frac{\lambda_v}{T}$$

Puesto que la evaporación es un fenómeno irreversible, la entropía del vapor es siempre mayor que la del líquido. Pero como la temperatura es absoluta, es positiva y de ello se desprende que el calor latente de evaporación es positivo, de lo que se deduce que la pendiente de la curva de equilibrio líquido-vapor es siempre positiva. En otras palabras, la presión de vapor de cualquier sustancia aumenta con la temperatura. Cabe observar que la ecuación anterior es válida en todas las condiciones de equilibrio líquido-vapor. El punto crítico es una de esas condiciones, donde el estado líquido y vapor coexisten en un punto único. En consecuencia, para ese punto es:  $s_v = s_L$ . De esto se deduce que en el punto crítico  $\lambda_v = 0$ . Esto explica la extraordinaria inestabilidad del mismo, ya que la transición de fase se realiza sin consumo de energía.

### 7.11.3 Cambio de fase sólido-líquido

La ecuación de Clapeyron se puede escribir para el cambio de fase sólido-líquido en la forma siguiente.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_f}{T(v_L - v_s)}$$

El calor latente de fusión  $\lambda_f$  es siempre positivo, por las mismas razones expuestas en el apartado anterior con respecto al calor latente de vaporización. En cuanto a los volúmenes específicos del líquido y del sólido no pasa lo mismo que en la transición de fase líquido-vapor. El volumen específico del sólido suele ser del mismo orden de magnitud que el volumen específico del líquido, con lo que resulta que la curva de equilibrio sólido-líquido es más empinada que la curva de equilibrio líquido-vapor.

En cuanto al signo de la derivada tenemos dos casos posibles. Si la densidad del sólido es mayor que la del líquido, como ocurre con la mayoría de las sustancias comunes, entonces  $v_L > v_s$  y la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido es positiva. En ese caso, al aumentar la presión también aumenta la temperatura de fusión. En cambio si densidad del sólido es menor que la del líquido, como ocurre con el agua, la pendiente de la curva de equilibrio sólido-líquido es negativa. En este caso al aumentar la presión disminuye la temperatura de fusión. Este hecho es el causante del fenómeno de "rehielo", que consiste en aplicar una presión elevada a un bloque de hielo, mediante un alambre muy fino. Se observa que el alambre penetra en el bloque, y que el hielo se vuelve a formar en el espacio que deja atrás al penetrar en el mismo, de modo que si bien el alambre "corta" el hielo no lo divide. Véase la gráfica  $P-T$  en el apartado 1.8.2.1 del capítulo 1.

### 7.11.4 Cambio de fase sólido-vapor

La ecuación de Clapeyron se puede escribir para el cambio de fase sólido-vapor (sublimación) de la siguiente forma.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{T(v_v - v_s)}$$

La sublimación se puede producir a presiones muy bajas. En general (pero en particular cuando la presión es pequeña) el volumen específico del vapor es mucho mayor que el del sólido. Por las mismas razones apuntadas en los apartados anteriores, el calor latente de sublimación es siempre positivo, de donde se deduce que la pendiente de la curva de equilibrio sólido-vapor es positiva.

Puesto que el volumen específico del vapor es mucho mayor que el del sólido se lo puede despreciar, de modo que la ecuación de Clapeyron se simplifica de la siguiente forma.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{T v_v}$$

Además, a presiones bajas y moderadas podemos asumir comportamiento ideal del vapor, con lo que se obtiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s P}{T RT} \Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{RT^2}$$

O, puesto de otra manera:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda_s}{RT^2}$$

Esto significa que si se puede describir el calor latente de sublimación en función de la temperatura, es posible integrar la ecuación para obtener una tabla de valores que permiten construir la curva de equilibrio. O, en posesión de dicha tabla es posible usarla para calcular el calor latente de sublimación.

### **7.11.5 Estados metaestables**

De lo que hemos tratado en los apartados anteriores se desprende que las condiciones de equilibrio tienen valores claramente determinados por las distintas formas de la ecuación de Clapeyron, que nos dice que a cada presión le corresponde una sola temperatura en la que pueden coexistir dos fases en equilibrio, dado que ambas variables tienen una relación de dependencia biunívoca.

Sin embargo, se descubrió en forma experimental en los últimos años del siglo XIX que existen ciertas condiciones en las que para un valor determinado de presión era posible encontrar dos fases en equilibrio aunque no debiera haber dos, sino una sola. A esta condición se la denomina *estado metaestable*.

Por ejemplo supongamos que tenemos un líquido contenido en un recipiente de paredes muy lisas, a un estado de pureza muy elevada, de tal manera que ni siquiera contiene trazas de impurezas, incluyendo su propio vapor. Se calienta el recipiente muy lentamente y cuidando que no sufra sacudidas o perturbaciones de ninguna naturaleza. El resultado es a menudo (porque no es un fenómeno fácilmente reproducible) que se obtiene líquido puro a una temperatura considerablemente mayor a la de ebullición que corresponde a esa presión, de modo que el sistema tendría que estar formado totalmente por vapor, o por una mezcla líquido-vapor. Si este sistema se somete a cualquier perturbación por más leve que sea, el líquido inmediatamente se transforma en vapor recalentado. Esto se aprovecha para las llamadas "cámaras de burbuja" en las que se tiene un líquido a temperatura mayor que la de ebullición, donde cualquier perturbación (por ejemplo una partícula subatómica de alta energía) deja una estela de minúsculas burbujas, mostrando su trayectoria.

Podemos encontrar otros tipos de estados metaestables, como el caso del vapor sobre enfriado, en el que se tiene vapor a una temperatura mucho menor a la de condensación que corresponde a la presión del sistema. Este fenómeno se aprovecha en las llamadas "cámaras de niebla" usadas para seguir la trayectoria de partículas subatómicas producidas por desintegración nuclear de isótopos inestables. Cuando una partícula de alta energía choca contra las moléculas del vapor en estado metaestable, se produce la condensación con el resultado de que la partícula deja un rastro de gotitas de líquido a su paso, que se puede fotografiar con una cámara de alta velocidad. Por otra parte, los líquidos sobre enfriados también constituyen un caso de estado metaestable, en el que se tiene estado líquido a una temperatura muy inferior al punto de congelación. La condición metaestable desaparece al agregar un cristalito de sólido o perturbar de alguna otra forma el líquido, produciéndose la congelación de inmediato. Los vidrios son líquidos sobre enfriados que no pasan al estado cristalino; como prueba de ello tenemos el hecho de que el vidrio fluye por gravedad aunque muy lentamente, cosa que no haría si fuera sólido.

Desde el punto de vista técnico los estados metaestables no tienen otro interés ni aplicación que los apuntados precedentemente.

### **7.11.6 Otras transiciones de fase**

Además de las tres más conocidas (líquido-vapor, sólido- líquido y sólido- vapor) existen varias clases de transiciones de fase poco usuales, que se dan en condiciones de menor importancia desde el punto de vista técnico. La que tiene más interés es la transición de tipo vítreo. Si bien todas las sustancias conocidas pueden dar transiciones de tipo vítreo en condiciones especiales, algunas como el rayón, el polipropileno y el PVC. Todas las sustancias que presentan transiciones de tipo vítreo en condiciones normales son macromoléculas, es decir, sustancias con pesos moleculares mayores de  $10^3$  g/molg. Las transiciones de tipo vítreo se caracterizan porque las propiedades extensivas no tienen discontinuidad en el punto de cambio de fase. Por ejemplo, no existe un calor latente de fusión porque la entalpía del estado sólido varía en forma continua hasta llegar al valor que corresponde al estado líquido (o pastoso, o fluido, o como se lo quiera definir) sin un salto apreciable. El vidrio presenta la transición más característica de este tipo.

## 7.12 Equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponentes

En este estudio (que sólo tiene el carácter de introductorio) nos limitaremos a la descripción del equilibrio líquido-vapor, que sólo será cualitativa, por razones de espacio. Existen varias razones que nos obligan a ello. En primer lugar, la extensión del campo de estudio es enorme, ya que abarca los equilibrios entre fases sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor. En segundo lugar, aunque nos restringiésemos al equilibrio líquido-vapor este presenta tantas situaciones que requieren tratamiento diferenciado que su solo estudio en detalle requiere un libro; por ejemplo las soluciones de electrolitos débiles en agua no tienen igual comportamiento que las soluciones de polímeros en alcohol. En tercer lugar, la descripción detallada de los distintos comportamientos azeotrópicos demanda una extensión que no podemos satisfacer. Por lo tanto no podemos hacer más que describir someramente las soluciones ideales a baja presión, los líquidos no ideales a baja presión y las mezclas de hidrocarburos.

El comportamiento a baja presión (menor a 10 atm.) se puede describir por lo común mediante un modelo ideal aunque los componentes no tengan comportamiento de gas ideal. La condición de equilibrio entre fases requiere que la energía libre de Gibbs de un componente en ambas fases sea igual por lo que:

$$\bar{G}_i^L = \bar{G}_i^V$$

Puesto que:  $R'T d[\ln \bar{f}_i] = d\bar{G}_i$  vemos que  $\bar{G}_i$  es función de  $\bar{f}_i$  a temperatura constante, de modo que podemos plantear la condición de equilibrio entre fases de este modo:

$$\bar{f}_i^L = \bar{f}_i^V \Rightarrow \gamma_i^L x_i f_i^L = y_i f_i^V = y_i \Phi_i P \quad (7-66)$$

Aquí vamos a asumir comportamiento ideal en fase vapor. Suponiendo que la presión es tan baja como para reemplazar fugacidad por presión ( $\Phi_i = 1$ ) entonces:

$$\gamma_i^L x_i f_i^L = y_i P$$

Si además de las simplificaciones que hemos aceptado suponemos que la fase líquida se comporta como ideal, tenemos la Ley de Raoult:

$$x_i P'_i = y_i P = P_i$$

Son pocas las mezclas reales que la cumplen, pero nos permite establecer una especie de standard de referencia o patrón de comparación. Si el comportamiento de una mezcla presenta desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult esto indica que los coeficientes de actividad son mayores que 1.

Otra ley que se usa con frecuencia es la Ley de Henry:

$$x_i H = P_i = y_i P \quad (H \text{ es la constante de Henry})$$

El gran atractivo de la ley de Henry es su extrema sencillez. Se han hecho esfuerzos por correlacionar datos experimentales mediante varios métodos, entre ellos el de contribución de grupos, de modo de ajustarlos a la ley de Henry.

Si bien no se cumplen exactamente en todo el intervalo de composiciones, tanto la ley de Raoult como la ley de Henry describen bastante bien el comportamiento de las soluciones diluidas no ideales a bajas presiones.

Ambas son absolutamente válidas para soluciones infinitamente diluidas, es decir, son leyes límite, como la de gases ideales.

Introduciendo la expresión que calcula el coeficiente de actividad y asumiendo que el gas es ideal (se cumple la ley de Raoult) tenemos:

$$\gamma_i^L x_i f_i^L = y_i P = P_i$$

Seleccionando para el líquido como estado de referencia el líquido puro tenemos:

$$x_i \gamma_i^L f_i^L = x_i \gamma_i^L P'_i = P_i = x_i H_i$$

Seleccionando como estado de referencia para el líquido el soluto puro es:

$$H_i = \gamma_i^L P'_i$$

Para el estado normal de dilución infinita tenemos:  $\gamma_i^L f_i^L = H_i$

Puesto que se exige que el coeficiente de actividad tienda a 1 en el estado normal o de referencia, y considerando que los coeficientes  $H_i$  de la ley de Henry se determinan experimentalmente en soluciones extrapolando curvas a dilución infinita, concluimos que  $\gamma_i^L = 1$  y  $\Rightarrow f_i^L = H_i$  para dilución infinita.

En otras palabras, la pendiente de la curva para  $x_i \rightarrow 0$  de la curva presión parcial en función de la concentración nos da  $f_i^L$ .

### 7.12.1 Mezclas de hidrocarburos

Un sistema de interés práctico son las mezclas de hidrocarburos, en las que se ha encontrado conveniente describir la conducta de solución no ideal en forma de cociente de vaporización en el equilibrio o factor K. Este se define:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (7-67)$$

En el equilibrio líquido-líquido se define un cociente de distribución o de reparto de manera similar.

$$K_D = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad (7-67')$$

#### Volatilidad relativa y selectividad relativa

De la definición de cociente de vaporización en el equilibrio o factor K se derivan dos conceptos similares que son la volatilidad relativa y la selectividad relativa.

La volatilidad relativa es un índice que mide la dificultad relativa que presenta la separación de dos especies químicas. Se define como el cociente de los dos valores de factor K para ambas sustancias a la temperatura a la que se desea hacer la separación.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (7-68)$$

Este índice es importante en las operaciones de separación líquido-vapor porque la cantidad de etapas teóricas de separación necesarias para separar las dos especies químicas depende fuertemente de su valor. En teoría, un valor de  $\alpha = 1$  significa que las dos especies no se pueden separar, o que la separación requiere una cantidad infinita de etapas. Cuanto mayor es la diferencia de  $\alpha$  con la unidad tanto menor es la cantidad de etapas necesarias para efectuar la separación.

En las operaciones de separación líquido-líquido se usa un índice parecido, llamado selectividad relativa  $\beta$  que se define de la siguiente manera.

$$\beta_{ij} = \frac{K_{Di}}{K_{Dj}} \quad (7-68')$$

El cociente de equilibrio K se usa mucho en la industria de hidrocarburos, y nos da una idea cuantitativa de lo "ligero" o "pesado" que es un hidrocarburo. Si el compuesto tiene  $K > 1$  tendrá una elevada volatilidad y tiende a concentrarse en la fase vapor. Si el compuesto tiene  $K < 1$  significa que es "pesado" y tiende a concentrarse en la fase líquida. En una mezcla en equilibrio, el cociente  $y_i/x_i$  es:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^L}{\gamma_i^V f_i^V} \quad (7-69)$$

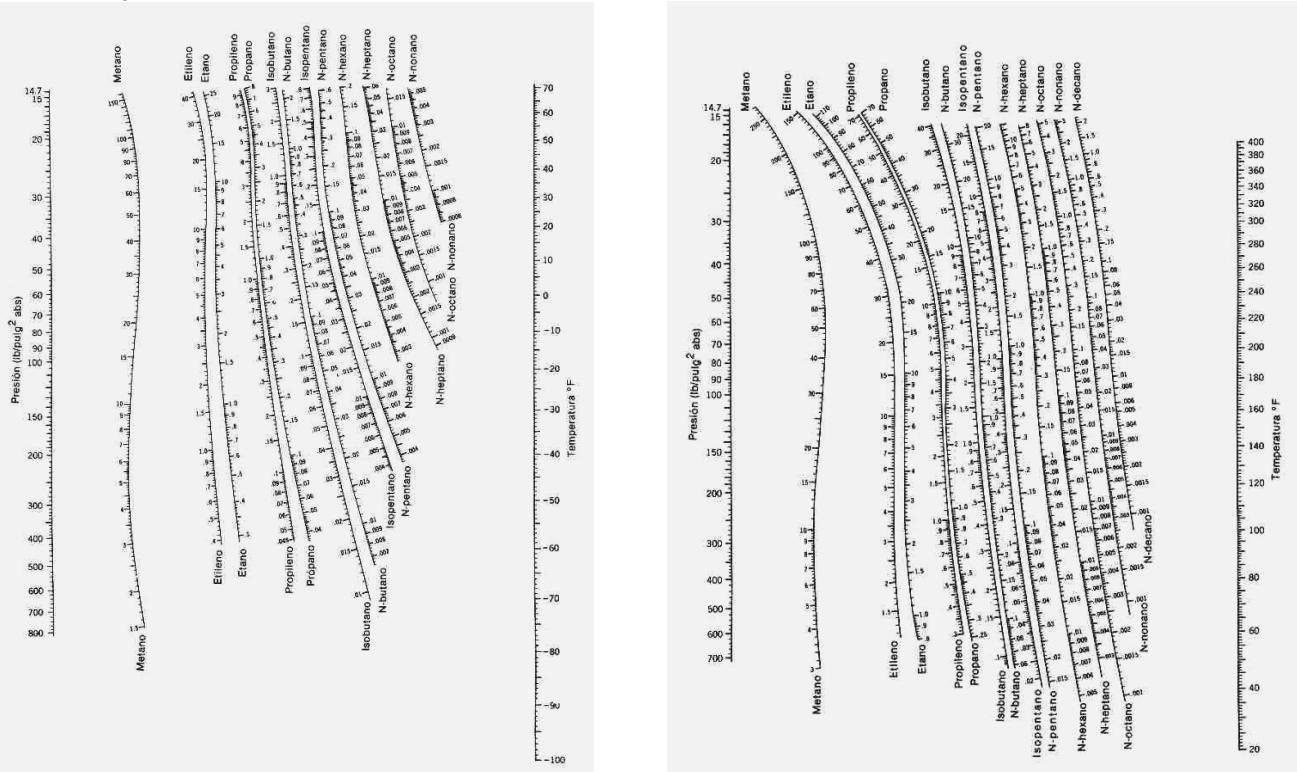
Si se usan los estados normales de gas y líquido puro a la presión y temperatura del sistema, tenemos:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \left( \frac{f}{P} \right)_{P,T} P'_i}{\gamma_i^V \left( \frac{f}{P} \right)_{P,T} P}$$

Pero en una solución ideal con comportamiento de gas ideal,  $\gamma_i = 1, f/P = 1$ .

$$\text{Entonces: } K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P'_i}{P}$$

Dado que  $P'$  y  $P$  son constantes a la temperatura de equilibrio,  $K$  es una constante independiente de la composición y de los componentes de la mezcla. Esto en la realidad por supuesto no es así, y depende tanto de la presión como de la temperatura, de la composición y de la calidad de los componentes. En la mayoría de los textos se aconseja estimar el valor de  $K$  mediante las gráficas de DePriester que vemos a continuación. A la izquierda la gráfica para el rango bajo de temperaturas y a la derecha la gráfica para el rango alto de temperaturas.



Estos diagramas se basan en datos experimentales, que también han permitido construir la siguiente función de ajuste.

$$\ln K = \frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2}{T} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 + b_1 \ln P + \frac{b_2}{P^2} + \frac{b_3}{P} + b_4 (\ln P)^2 + b_5 [(\ln P)^2 + P]$$

( $P$  en psia,  $T$  en °R)

Esta correlación es válida en el rango:  $460 < T < 760$  °R;  $14.7 < P < 120$  psia. Los compuestos que exhiben un suscrito  $a$  corresponden a coeficientes que dan como resultado valores de  $K$  mayores que 1, y los que tienen un suscrito  $b$  corresponden a coeficientes que dan como resultado valores de  $K$  menores que 1. Esto resulta en menor error. Por ejemplo, si se utilizan los coeficientes que figuran listados para el isobutano resulta un error medio del orden de 2.52, mientras que los coeficientes de  $K$  mayor y menor que 1 dan un error medio de 2.42 y 1.73. Se debe tener en cuenta que este error es relativo a los valores obtenidos gráficamente, y no está dado con referencia a valores experimentales. Los coeficientes de la correlación se listan en la tabla siguiente.

Compuesto	<b>a<sub>1</sub></b>	<b>a<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>3</sub></b>	<b>a<sub>4</sub></b>	<b>a<sub>5</sub></b>	<b>a<sub>6</sub></b>
Metano	-292860.000	0	0	0	0	8.24450
Etileno	-600076.875	0	0	0	0	7.90595
Etano	-687248.25	0	0	0	0	7.90699
Propileno	-923484.6875	0	0	0	0	7.71725
Propileno <sub>a</sub>	0	-4630.24609	0	-0.00409	0	15.32456
n-Butano	-1227406.000	0	0	0	0	7.44621
Propano	-970688.5625	0	0	0	0	7.15059
Propano <sub>a</sub>	-1095349.000	402.79321	0	0	0	6.83885
Isobutano	-1166846.000	0	0	0	0	7.72668
Isobutano <sub>a</sub>	-1162432.000	0	0	-0.02024	0	7.66712
Isobutano <sub>b</sub>	-1126074.000	0	0	0	0	7.32168
n-Butano	-1280557.000	0	0	0	0	7.94986
n-Butano <sub>a</sub>	0	0	19.65479	0	0	109.11067
n-Butano <sub>b</sub>	-1227406.000	0	0	0	0	7.44621
Isopentano	-481583.000	0	0	0	0	7.58071
Isopentano <sub>a</sub>	0	-8974.08954	-6.13344	0	0	58.70558
Isopentano <sub>b</sub>	-1435771.000	0	0	0	0	7.18972
n-Pentano	-1524891.000	0	0	0	0	7.33129
n-Pentano <sub>a</sub>	-1644864.000	0	0	0	0	8.32880
n-Pentano <sub>b</sub>	-1478683.000	0	0	0	0	6.95724
n-Hexano	-1778901.000	0	0	0	0	6.96783
n-Hexano <sub>a</sub>	-1740492.000	0	0	0	0	6.67291
n-Hexano <sub>b</sub>	-1740492.000	0	0	0	0	6.67291
n-Heptano	-2013803.000	0	0	0	0	6.52914
n-Heptano <sub>b</sub>	-1984315.000	0	0	0	0	6.29305
n-Octano	0	-7646.81641	0	0	0	12.48457
n-Octano <sub>b</sub>	-838108.375	-4686.72266	0	0	0	9.92379
n-Nonano	-255104.000	0	0	0	0	5.69313
n-Decano	0	-9760.45703	0	0	0	13.80354

Compuesto	<b>b<sub>1</sub></b>	<b>b<sub>2</sub></b>	<b>b<sub>3</sub></b>	<b>b<sub>4</sub></b>	<b>b<sub>5</sub></b>	Error medio
Metano	-0.89510	58.8465	0	0	0	1.66
Etileno	-0.84677	42.94594	0	0	0	2.65
Etano	-0.88600	49.02654	0	0	0	1.95
Propileno	-0.87871	47.67624	0	0	0	1.90
Propileno <sub>a</sub>	-0.88084	48.14787	0	0	0	1.34
Propano	-0.76984	0	6.90224	0	0	2.35
Propano <sub>a</sub>	-0.77212	0	6.90804	0	0	2.08
Isobutano	-0.92213	0	0	0	0	2.52
Isobutano <sub>a</sub>	-0.93307	0	0	0	0	2.42
Isobutano <sub>b</sub>	-0.86415	0	0	0	0	1.73
n-Butano	-0.96455	0	0	0	0	3.61
n-Butano <sub>a</sub>	-0.99838	0	0	0	0	2.82
n-Hexano	-0.84634	0	0	0	0	4.90

Se han correlacionado también las gráficas de Houghen y Watson para K, válidas para  $Z_c = 0.27$ . La ecuación es la misma que antes, y los coeficientes son:

Rango	<b>a<sub>1</sub></b>	<b>a<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>3</sub></b>	<b>a<sub>4</sub></b>	<b>a<sub>5</sub></b>	<b>a<sub>6</sub></b>	<b>b<sub>1</sub></b>	<b>b<sub>5</sub></b>	Error medio
I	-1.36607	-2.22168	0	0	3.45273	3.45273	-0.90780	0	9.53
Ia	-1.86662	0	1.23998	0	1.57230	1.57230	-0.95053	0	5.96
Ib	-2.29350	0	0	-0.97288	2.63478	2.63478	-0.87608	0.59618	2.84
II	-1.84423	0	0	0	2.06556	2.06556	0	0	3.09

Los rangos Ia, Ib, IIa y IIb tienen el mismo significado que antes. Los rangos I y II corresponden a la siguiente tabla:

	$0.90 \leq T_r \leq 2.00$	$P_r \leq 2.00$	$0.60 \leq T_r \leq 0.90$
Rango Ia	$K > 1$		Rango IIa
	$0.60 \leq T_r \leq 0.90$	$0.01 \leq P_r \leq 0.5$	$K > 1$
	$0.90 \leq T_r \leq 2.00$	$P_r \leq 2.00$	$0.50 \leq P_r \leq 2.00$
Rango Ib	$K < 1$		Rango IIb
	$0.60 \leq T_r \leq 0.90$	$0.01 \leq P_r \leq 0.5$	$K < 1$
			$0.50 \leq P_r \leq 2.00$

Como los valores que se obtienen de la correlación anterior son válidos sólo para  $Z_c = 0.27$ , se deben corregir para  $Z_c \neq 0.27$  mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{K_{Z_c}}{K_{0.27}} = 10^{D(Z_c - 0.27)}$$

Donde:

$$D = 427.1181 - 1723.142 T_r + 2922.283 T_r^2 - 2659.991 T_r^3 + 1363.795 T_r^4 - 372.0939 T_r^5 + 42.09153 T_r^6$$

### 7.12.2 Cálculos de equilibrio líquido-vapor en sistemas miscibles

En este resumen nos ocuparemos de los sistemas más simples, en los que la fase líquida es homogénea. El criterio teórico básico que rige el ELV es que la fugacidad (o potencial químico o actividad) de cualquier componente en ambas fases sea la misma. Es decir, de acuerdo a la ecuación (7-66):

$$y_i P_i \Phi = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (7-66')$$

Esta ecuación tiene una estructura muy conveniente, porque relaciona funciones termodinámicas que tienen una dependencia limitada respecto de la composición. En efecto,  $\Phi$  depende de la composición de la fase *vapor* pero no de la del *líquido*; en cambio  $\gamma$  es función de la composición de la fase *líquida*. La fugacidad normal  $f^\circ$  es propiedad de fluido puro y no depende de la composición. Dados  $C$  componentes en la mezcla, la ecuación anterior proporciona un conjunto de relaciones funcionales que se pueden emplear en los cálculos. En efecto, se pueden plantear las siguientes relaciones funcionales:

$$\begin{aligned} \Phi_i &= \Phi(P, T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}) & \gamma_i &= \Gamma(P, T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}) \\ f_i^\circ &= f(P, T) \end{aligned}$$

Esto nos conduce a un sistema de ecuaciones que se puede resolver. Los problemas prácticos se suelen clasificar en cuatro grandes clases. Como la mayoría de las aplicaciones de ingeniería ocurren a presión o a temperatura o a composición constante, las clases de problemas de ELV que nos interesan son:

- 1) Cálculo de temperatura y composición en el punto de burbuja.
- 2) Cálculo de presión y composición en el punto de burbuja
- 3) Cálculo de temperatura y composición en el punto de rocío.
- 4) Cálculo de presión y composición en el punto de rocío.

Una clase particular de problema involucra los fenómenos de flash o vaporización instantánea que se tratan por separado.

En el primer caso se debe averiguar  $T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$  conocidos  $P, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$ . Se ha elaborado un algoritmo para resolver este problema que se denomina BUBL T. En el segundo caso se debe averiguar  $P, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$  conocidos  $T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$ . Se ha elaborado un algoritmo para resolver este problema llamado BUBL P. El tercer tipo de problema consiste en calcular  $T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$  conocidos  $P, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$ . El algoritmo se llama DEW T. Por último, el problema del cuarto tipo consiste en calcular  $P, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$  conocidos  $T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$ . El algoritmo se llama DEW P. Estos algoritmos se pueden consultar en el libro de Smith y Van Ness.

La mecánica de solución depende fundamentalmente de la presión de operación. Si esta no supera las 10 ata, normalmente se puede asumir conducta ideal sin mayores inconvenientes siempre y cuando no se presente separación de fases líquidas o azeótropos. Cuando las presiones son moderadas ( $> 10$  ata pero inferior a un 90% de la presión crítica) se pueden aplicar los modelos simples tales como la ecuación virial truncada, ecuaciones cúbicas o métodos generalizados, siempre que no existan conductas patológicas (tendencias asociativas o fuertes momentos dipolares). Si ocurre alguno de estos fenómenos hay que obtener información experimental lo más detallada posible que permita calcular parámetros de asociación y corregir el modelo para incorporarle su no idealidad.

En la zona cercana a la crítica los cálculos son considerablemente más complicados y requieren utilizar técnicas más sofisticadas.

### Bajas presiones

Trataremos primeramente el problema a bajas presiones. Puesto que [ecuación (7-56)]:

$$\left( \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i - v'_i}{R'T}$$

$$\text{y [ecuación (7-38)] } \left( \frac{\partial(\ln f^\circ)}{\partial P} \right)_T = \frac{v'^\circ}{R'T}$$

Dado que los valores numéricos de  $\bar{V}_i - v'_i = 0$  y que  $v'^\circ$  es pequeño comparado con  $R'T$  a presión baja, acordamos de aquí en adelante considerar a las respectivas derivadas como nulas, es decir que  $\gamma$  y  $f$  son independientes de la presión. Y también podemos plantear [ecuación (7-66')]:

$$y_i P \Phi_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \Phi_i^{\text{sat}}$$

En esta ecuación,  $\Phi_i^{\text{sat}}$  corresponde al coeficiente de fugacidad ( $\text{f}/P$ ) del componente  $i$  puro a la presión de saturación y a la temperatura  $T$  de la mezcla. Se puede calcular por medio de alguna de las correlaciones conocidas, ver el apartado 7.7. Lo mismo puede decirse de  $\Phi_i$ . El cálculo de coeficientes de fugacidad del componente  $i$  puro  $\Phi_i$  se realiza de acuerdo a lo expuesto en el apartado 7.10.

$$\delta_{ji} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\ln \Phi_i = \frac{P}{R'T} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right]$$

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

Los subíndices  $j$  y  $k$  asumen todos los valores, sin excluir  $i$ . Además  $\delta_{ii} = \delta_{jj} = \delta_{kk} = 0$ , y  $\delta_{jk} = \delta_{kj}$ .

Se deben emplear los parámetros seudo críticos binarios para el cálculo de los coeficientes viriales tal como se explicó en el apartado 2.3.2.1 del capítulo 2.

Dado que suponemos que existe equilibrio líquido-vapor,  $P_i^{\text{sat}}$  es la presión de vapor del componente  $i$  puro a la temperatura de la mezcla que se puede calcular mediante una ecuación adecuada. Por ejemplo, se puede usar la ecuación virial haciendo nulos todos los parámetros  $\delta$  en la ecuación anterior con lo que resulta:

$$\ln \Phi_i^{\text{sat}} = \frac{B_{ii} P^{\text{sat}}}{R'T}$$

Por lo tanto,  $\gamma_i$  es la única función termodinámica para la cual se necesitan datos de la fase líquida. Se pueden usar para ello las correlaciones apropiadas: Van Laar, Wilson, etc. Una interesante alternativa requiere menor cantidad de información, basándose en la ecuación virial. Esta es:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{\text{sat}}} + \frac{B_{11}(P - P_1^{\text{sat}}) + P \delta_{12} y_2^2}{R'T}$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^{\text{sat}}} + \frac{B_{22}(P - P_2^{\text{sat}}) + P \delta_{12} y_1^2}{R'T}$$

La ventaja que presenta este enfoque es que no se necesitan datos experimentales. Mas adelante comentaremos sobre lo que podemos esperar de este tipo de simplificaciones.

Los cálculos son esencialmente iterativos. Por ejemplo, supongamos tener la composición de líquido y la presión de un sistema binario, deseando obtener la composición del vapor y la temperatura en condiciones de equilibrio en el punto de burbuja. El procedimiento a seguir será el siguiente: asumir una temperatura; calcular los coeficientes viriales de acuerdo a lo expuesto en el apartado 2.3.2.1 del capítulo 2; calcular las presiones de saturación para cada componente por medio de alguna ecuación de presión de vapor; y los coeficientes de fugacidad para cada componente  $\Phi_i^{\text{sat}}$  mediante la ecuación que damos en la página anterior; por último calcular los coeficientes de actividad mediante la ecuación anterior. Una vez obtenida toda esta información calcular las fracciones molares de la fase gaseosa de este modo:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \Phi_i^{\text{sat}}}{\Phi_i}$$

En la primera etapa del cálculo, no se cumplirá la condición de convergencia:  $\sum y_i = 1$ ; de hecho,  $\sum y_i$  será muy diferente a 1. Entonces modificaremos la temperatura de modo de minimizar  $\sum y_i$ . Por ejemplo, aumentaremos  $T$ ; si el efecto que produce el aumento es disminuir  $\sum y_i$ , estamos en el camino correcto, y si en vez de disminuir  $\sum y_i$  aumenta, habrá que disminuir  $T$ .

Los cálculos necesarios para resolver el problema inverso: conocidos  $T$  y la composición de vapor determinar  $P$  y la composición del líquido son similares.

#### Altas presiones

En el caso que nos ocupa, la ecuación virial no puede representar adecuadamente el equilibrio líquido-vapor, por lo que se debe usar la técnica de Chao y Seader u otra similar. También se han empleado con éxito ecuaciones de estado como la S-R-K, Lee-Kesler y otras. Explicaremos aquí la técnica de Chao-Seader; ver también el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry.

La ecuación (7-68) se puede escribir:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^L}{\Phi_i P}$$

Pero:  $\frac{f_i^L}{P} = \Phi_i^L$  de donde:  $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \Phi_i^L}{\Phi_i P}$

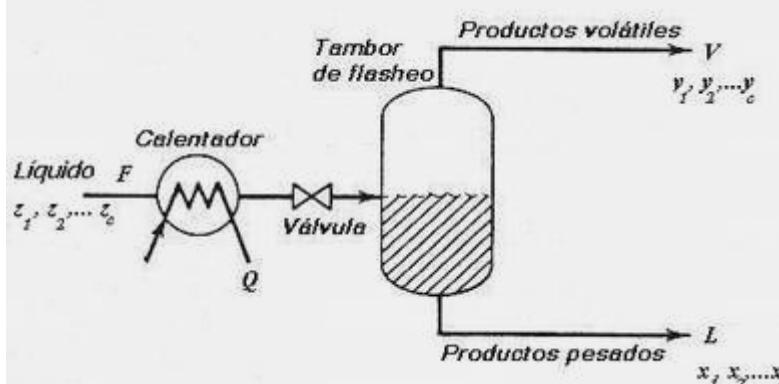
Resulta claro que  $K_i$  depende de la temperatura, la presión y la composición. Lo que hicieron Chao y Seader fue generar correlaciones generalizadas para el cálculo de  $\Phi_i^L$  y  $\gamma_i^L$ . La correlación de  $\Phi_i^L$  está basada en el factor acéntrico.

$$\log \Phi_i = \log \Phi_i^0 + \omega \log \Phi_i^1$$

Los coeficientes de fugacidad se calculan a partir de la ecuación de Redlich-Kwong, de modo que sólo se requieren las constantes críticas de cada componente. Los coeficientes de actividad se calculan de las relaciones derivadas de la teoría de las soluciones regulares.

#### Cálculos para Flash

El flasheo o evaporación instantánea es una operación muy común en la práctica y consiste en la descompresión de un líquido a través de una restricción (orificio o válvula) para pasar de una tubería a una cámara de flash, donde se separa la fase líquida y gaseosa. Si el líquido tiene dos o más componentes, la composición tanto del líquido como del vapor que coexisten en la cámara es diferente de la del líquido comprimido, porque en el flasheo se produce una variación de presión considerable y por consecuencia también de temperatura. Sea la situación que esquematizamos en el siguiente croquis.



El problema es en esencia resolver el sistema de ecuaciones que es no lineal, por lo que habrá que resolverlo por un procedimiento de tipo iterativo.

#### Ejemplo 7.5 Cálculo de una evaporación flash de un sistema multicomponentes.

Un depósito de evaporación instantánea (flash) se alimenta con una mezcla líquida comprimida compuesta por 42 moles% de propano y 58 moles% de etano. El tanque opera a menor presión y se produce la separación de una corriente de líquido ( $L$ ) y otra vapor ( $V$ ) en equilibrio de modo que se evapora el 40% de la alimentación ( $F$ ). La temperatura del tanque de flash es de 90 °F. ¿A qué presión debe operar?. ¿Cuáles serán las composiciones de  $V$  y  $L$ ? Asumiendo que  $F$  es 1 mol ¿cuánto valen  $V$  y  $L$ ?.

Datos:  $P_{C2H6} = 670$  psia,  $P_{C3H8} = 180$  psia.

Si asumimos  $F = 1$  mol el balance de materia para el componente  $i$  es:

$$z_i = x_i L + y_i V = x_i L + y_i (1-L)$$

Además tenemos de la relación de equilibrio:  $y_i = K_i x_i$

Reemplazando en la anterior resulta:

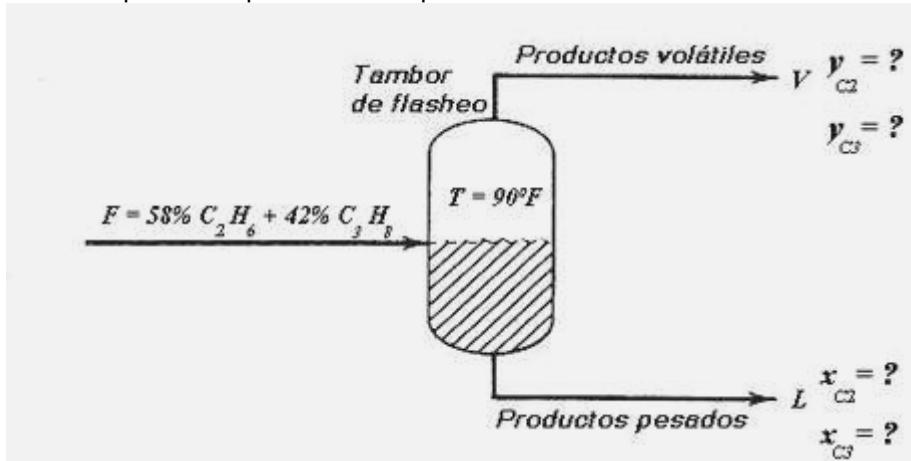
$$x_i = \frac{z_i}{L + K_i(1-L)} \quad y$$

$$\sum x_i = 1 \quad \sum y_i = 1$$

Existen por lo tanto  $2C+1$  ecuaciones con  $2C+1$  incógnitas, de modo que el

Solución

Se trata de una mezcla ideal a baja presión. Por lo tanto se puede asumir un comportamiento ideal, y usar un modelo simplificado. No hace falta calcular los coeficientes de actividad en la fase líquida, ya que los suponemos unitarios. El esquema del proceso es el que vemos a continuación.



Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1) Plantear el balance de masa.
- 2) Estimar la presión de trabajo del tanque.
- 3) Chequear el balance de masa, y si no cierra volver a 2.

Ahora vamos a ejecutar los pasos. El balance de masa de los componentes es sencillo. Para cada uno de los componentes la cantidad que hay en la alimentación  $F$  tiene que ser igual a la cantidad que hay en el producto de tope  $V$  mas la cantidad que hay en el producto de fondo  $L$ . Es decir:

$$\begin{aligned} x_{C2F} \times F &= x_{C2} \times L + y_{C2} \times V && \text{Datos: } x_{C2F} = 0.58; \quad x_{C3F} = 0.42 \\ x_{C3F} \times F &= x_{C3} \times L + y_{C3} \times V && \text{Incógnitas: } x_{C2}, x_{C3}, y_{C2}, y_{C3}, L, V, P. \end{aligned}$$

Además se debe cumplir que la suma de fracciones molares sea 1 en cada fase:

$$\begin{aligned} x_{C2F} + x_{C3F} &= 1 \\ x_{C2} + x_{C3} &= 1 \\ y_{C2} + y_{C3} &= 1 \end{aligned}$$

Por último, las corrientes deben también balancearse.

$$F = V + L$$

Podemos agregar dos ecuaciones adicionales por medio del factor  $K$ :

$$K_i = \frac{y_{Ci}}{x_{Ci}}$$

Para cualquiera de las dos primeras ecuaciones resulta incluyendo el factor  $K$ :

$$x_{CiF} \times F = x_{Ci} \times L + y_{Ci} \times V = x_{Ci} \times L + x_{Ci} \times K_i \times V \Rightarrow x_{Ci}(L + K_i \times V) = x_{CiF} \times F \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_{Ci}(L/F + K_i \times V/F) = x_{CiF} \Rightarrow x_{Ci} = \frac{x_{CiF}}{L/F + K_i \times V/F} \quad (*)$$

En definitiva tenemos siete incógnitas y sólo cuatro ecuaciones independientes de modo que no hay otra solución que fijar arbitrariamente 3 variables. Por lo tanto asumimos  $L/F = L = 0.6$  y  $V/F = V = 0.4$ . También adoptamos un valor inicial de  $P$ . Suponiendo que  $P = 200$  psia. tenemos:  $K_2 = 2.65$ ,  $K_3 = 0.90$ .

Reemplazando  $L/F$ ,  $V/F$  y  $K_i$  en la (\*) obtenemos:

$$x_{C2} = \frac{0.58}{0.6 + 2.56 \times 0.4} = 0.349 \quad x_{C3} = \frac{0.42}{0.6 + 0.90 \times 0.4} = 0.437$$

Puesto que  $x_{C2} + x_{C3} = 0.786 \neq 1$  tenemos que modificar  $P$ . Dado que  $K$  disminuye a temperatura constante con el aumento de  $P$ , asumimos una presión mayor, del orden del doble. Con  $P = 400$  psia, tenemos:  $K_2 = 1.50$ ,  $K_3 = 0.53$ . Entonces:

$$x_{C2} = \frac{0.58}{0.6 + 1.50 \times 0.4} = 0.483 \quad x_{C3} = \frac{0.42}{0.6 + 0.53 \times 0.4} = 0.517$$

Puesto que la suma da 1, concluimos que hemos acertado con la presión correcta y calculamos las fracciones molares en la fase vapor:

$$y_{C2} = x_{C2} \times K_2 = 0.483 \times 1.50 = 0.726 \quad y_{C3} = x_{C3} \times K_3 = 0.517 \times 0.53 = 0.274$$

**Ejemplo 7.6 Cálculo de las condiciones de equilibrio de un sistema multicomponentes.**

Se debe condensar el 50 % de un vapor que contiene 25% en moles de etanol y 75% en moles de agua, a 78.15 °C. ¿A qué presión debe operar el condensador? El diagrama del equipo es idéntico al anterior. En este caso la alimentación ingresa al estado de vapor y salen dos corrientes: líquido y vapor.

**Datos**

A 78.15 °C las presiones de vapor del agua y del etanol puros son 329 y 755 mm Hg respectivamente. La solución etanol-agua (líquidos) es no ideal. Los coeficientes de actividad usando la ecuación de Van Laar son:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2} \quad A = 1.000, B = 0.845$$

Los estados normales son los líquidos puros a la temperatura de 78.15 °C y los subíndices 1 y 2 se refieren al agua y al etanol.

**Solución**

Asumiendo una alimentación de 2 moles de vapor ingresante al condensador, puesto que se debe condensar la mitad del vapor ingresante tenemos:  $V = L = F/2$ .

Planteando el balance de masa en cada uno de los componentes:

$$\begin{aligned} x_1 + y_1 &= 2x_{IF} \\ x_2 + y_2 &= 2x_{2F} \end{aligned}$$

De la definición de constante de equilibrio tenemos:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P'_i}{P} \Rightarrow \gamma_i = K_i \times x_i \quad o \quad \gamma_i P'_i = K_i \times P$$

Reemplazando en cualquiera de las dos ecuaciones de balance de masa tenemos:

$$x_i + x_i K_i = 2x_{IF} \Rightarrow x_i(1 + K_i) = 2x_{IF} \Rightarrow x_i \left(1 + \frac{\gamma_i P'_i}{P}\right) = 2x_{IF} \Rightarrow x_i = \frac{2x_{IF}}{1 + \frac{\gamma_i P'_i}{P}}$$

$$x_i \frac{P + \gamma_i P'_i}{P} = 2x_{IF} \Rightarrow x_i (P + \gamma_i P'_i) = 2P x_{IF} \Rightarrow x_i P + x_i \gamma_i P'_i = 2P x_{IF} \Rightarrow P(2x_{IF} - x_i) = x_i \gamma_i P'_i$$

$$\text{Entonces: } P = \frac{x_i \gamma_i P'_i}{2x_{IF} - x_i}$$

Aquí nos encontramos con un problema. Podríamos encontrar  $P$  si tuviésemos los coeficientes de actividad  $\gamma$ , pero estos son función de la composición que es desconocida. Por lo tanto no nos queda otro remedio que asumir una composición y proceder por aproximaciones sucesivas. Asumiendo  $x_1 = 0.8$ ,  $x_2 = 0.2$  tenemos:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{1}{\left(1 + \frac{1 \times 0.8}{0.845 \times 0.2}\right)^2} \Rightarrow \gamma_1 = 1.031 \\ \ln \gamma_2 &= \frac{0.845}{\left(1 + \frac{0.845 \times 0.2}{1 \times 0.8}\right)^2} \Rightarrow \gamma_2 = 1.777 \end{aligned}$$

$$\text{De ello se deduce: } P = \frac{0.2 \times 1.777 \times 755}{2 \times 0.25 - 0.2} = 894 \text{ mmHg}$$

$$\text{Pero } x_i = \frac{2x_{IF}}{1 + \frac{\gamma_i P'_i}{P}} \Rightarrow x_1 = \frac{2 \times 0.75}{1 + \frac{1.03 \times 328}{894}} = 1.087 \neq 0.8$$

Por lo tanto, debemos corregir el valor de  $x_1$  y  $x_2$ . Adoptamos  $x_1 = 0.88$  y  $x_2 = 0.12$ . Repitiendo los cálculos anteriores obtenemos:  $x_1 = 0.88$ ,  $y_1 = 0.62$ ,  $P = 470$  mm Hg.

## 7.13 Equilibrio líquido-vapor en sistemas no ideales

La causa mas frecuente de no idealidad de una mezcla es la no idealidad de la fase líquida. Si la presión del sistema es alta, además existirá no idealidad de la fase vapor. Si hay presentes especies polares, ambas fases se alejan fuertemente de la idealidad. Por tal motivo se usan modelos especiales para representar sistemas no ideales cuando la fase líquida no es ideal, que es la causa mas frecuente. La no idealidad de la fase líquida suele tener su origen en la presencia de sustancias que contienen grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno. Las sustancias que pueden causar este comportamiento en la fase vapor son ciertos alcoholes, aldehídos, ácidos y esteres que tienden a formar dímeros, trímeros y codímeros en fase vapor. En cuanto a las sustancias polares que causan no idealidad de la fase líquida, se pueden encontrar en la industria muchas sustancias capaces de producir este problema. Todas las moléculas que contienen átomos de hidrógeno unidos a átomos donantes de electrones (O, N, F, Cl y en ciertos casos C) presentan un momento dipolar de mayor o menor intensidad. La presencia de momento dipolar en la molécula es una de las causas mas frecuentes de no idealidad de la fase líquida.

En este apartado nos ocuparemos de las ecuaciones de dos constantes usadas para describir la fase líquida: ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson.

### 7.13.1 Uso de datos experimentales para calcular constantes

Nos ocuparemos ahora del cálculo de las constantes de la ecuación de Margules, Van Laar y Wilson. Como todas ellas tienen dos constantes, las podemos tratar de un modo similar.

En el equilibrio se cumple la ecuación (7-66') de donde se puede deducir:

$$y_i P = \gamma_i^L x_i P_i^{\text{sat}} \quad (7-70)$$

De esta ecuación es posible obtener el coeficiente de actividad si conocemos los datos de composición-presión de vapor de una mezcla. En los ejemplos que vamos a desarrollar se emplea una mezcla de acetona + cloroformo a presión normal. Las presiones de vapor  $P_i^{\text{sat}}$  de cada componente se calcularon mediante la ecuación de Antoine usando las constantes del libro de Reid, Prausnitz y Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4ta. edición. Los valores son los siguientes.

Acetona		Cloroformo		T	Coef. de actividad	
x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	y <sub>2</sub>	°K	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
0.1108	0.0650	0.8892	0.9350	335.93	0.4726	1.017
0.1375	0.1000	0.8625	0.9000	336.24	0.5798	0.9994
0.2108	0.1760	0.7892	0.8240	337.00	0.6494	0.9760
0.2660	0.2370	0.7340	0.7630	337.52	0.6814	0.9557
0.3350	0.3350	0.6650	0.6650	337.76	0.7589	0.9124
0.4771	0.5170	0.5229	0.4830	337.07	0.8409	0.8615
0.5750	0.6480	0.4250	0.3520	336.00	0.9055	0.7994
0.6633	0.7505	0.3367	0.2495	334.76	0.9469	0.7444
0.7388	0.8235	0.2612	0.1765	333.58	0.9819	0.6915
0.7955	0.8688	0.2045	0.1312	332.60	0.9819	0.6915
0.8590	0.9165	0.1410	0.0835	331.50	0.9953	0.6619
0.9145	0.9522	0.0855	0.0478	330.61	1.001	0.6436

Recordemos que la ecuación de sufijo triple de Margules es:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= Ax_2^2 + Bx_2^3 \\ \ln \gamma_2 &= Ax_1^2 + 1.5Bx_1^2 - Bx_1^3 \end{aligned}$$

Por comodidad, mediante una simple transformación algebraica escribiremos la ecuación de Van Laar de la siguiente forma.

$$\ln \gamma_1 = \frac{B/T}{\left(1 + A \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad (7-71)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{AB/T}{\left(A + \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad (7-72)$$

Por último recordemos que la ecuación de Wilson tiene la forma siguiente.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right) \quad (7-73)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right) \quad (7-74)$$

Ilustraremos el cálculo de los coeficientes de actividad a partir de los datos del azeótropo, a partir de los datos de la curva de equilibrio líquido-vapor que figuran en la tabla anterior y a partir de datos de la discrepancia de energía libre.

Para comparar la exactitud de los resultados compararemos la media geométrica del error en cada caso. Recordemos que la media geométrica es la raíz cuadrada de la suma de los errores en cada punto al cuadrado.

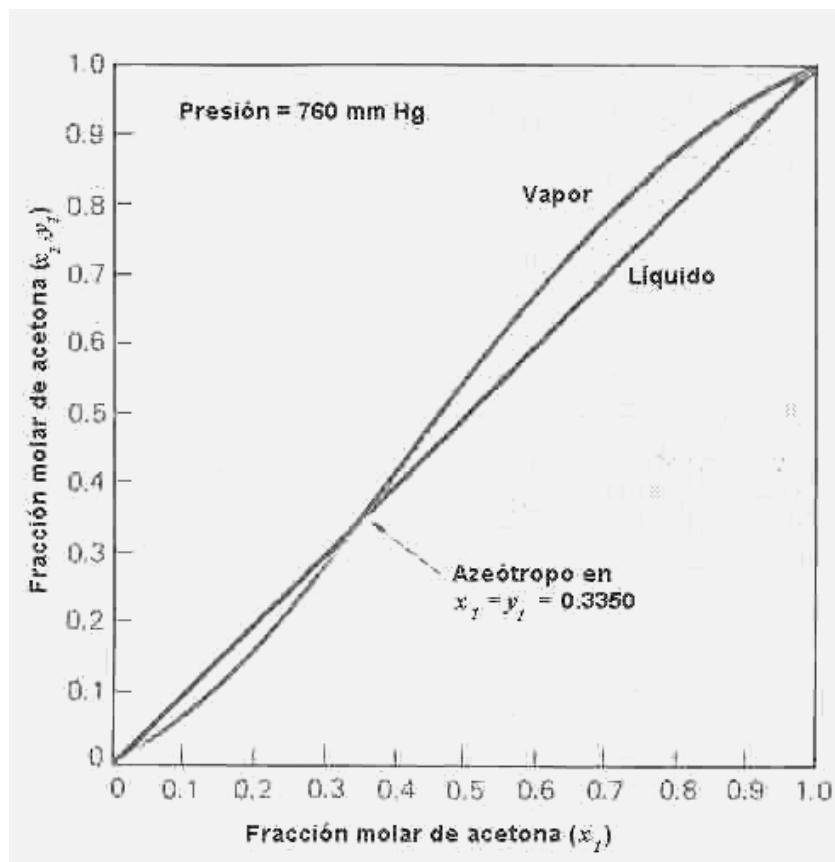
$$MGE = \sqrt{\sum E_i^2}$$

Los errores se calcularán sobre la fracción molar de la acetona en el vapor.

### 7.13.2 Coeficientes de actividad a partir del azeótropo

Si el sistema forma un azeótropo es conveniente usarlo para calcular los coeficientes de actividad, porque los datos referentes a los azeótropos son más abundantes (y a menudo más exactos) que los de otros puntos de la mezcla. Esto es lógico puesto que el azeótropo es un punto especial, donde es más fácil hacer medidas exactas. Cuando se trabaja con datos experimentales es preferible asumir una actitud más bien escéptica con respecto a la exactitud de los mismos, suponiendo "a priori" que pueden ser inexactos. Es preferible contar con pocos datos confiables que disponer de gran cantidad de datos de dudosa procedencia. Por eso recomendamos siempre que sea posible basarse en datos de un azeótropo obtenidos de una fuente respetable como el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry.

En el caso que nos ocupa, la mezcla acetona-cloroformo presenta un punto azeotrópico, como vemos en la siguiente ilustración.



A 760 mm de Hg la acetona y el cloroformo forman un azeótropo cuando la fracción molar de la acetona es 0.335, mientras que la fracción molar del cloroformo es 0.665. La temperatura correspondiente es 337.76°K para la cual la presión de vapor de la acetona es 1001 mm de Hg y la del cloroformo es 833 mm de Hg. De la ecuación (7-70), reordenando:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

Para la acetona, en el azeótropo:

$$\gamma_1 = \frac{0.335 \times 760}{0.335 \times 1001} = 0.7589$$

Para el cloroformo:

$$\gamma_2 = \frac{0.665 \times 760}{0.665 \times 833} = 0.9124$$

En las ecuaciones de Margules y Van Laar el cálculo es lineal, algebraico. En la ecuación de Wilson en cambio el cálculo es recursivo.

#### a) Ecuación de Margules

Reemplazando  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  en la ecuación de Margules tenemos:

$$\ln(0.7589) = A \times 0.665^2 + B \times 0.665$$

$$\ln(0.9124) = A \times 0.335^2 + 1.5B \times 0.335^2 - B \times 0.335^3$$

Resolviendo este sistema tenemos las soluciones:  $A = -0.367$ ,  $B = -0.386$ .

Para construir una curva de equilibrio líquido-vapor usando la ecuación de Margules se ejecuta el siguiente procedimiento. Las constantes de la ecuación de Margules se pueden usar para calcular los valores de  $y_1$  e  $y_2$  que corresponden a cualquier par de valores especificados de  $x_1$  y  $x_2$ , pero esto requiere un procedimiento recursivo porque  $T$  es una variable. Se procede de la siguiente manera. Se parte de una composición determinada de la fase líquida, es decir de un par de valores de las variables  $x_1$  y  $x_2$ .

- 1) Asumimos un cierto valor de  $T$ .
- 2) Se calculan los valores correspondientes de las presiones de vapor por medio de la ecuación de Antoine.
- 3) Se calculan los coeficientes de actividad por medio de las ecuaciones de Margules.
- 4) Reemplazamos estos en la ecuación (7-70) para obtener un nuevo par de valores  $y_1$  e  $y_2$ . Si la suma de  $y_1$  e  $y_2$  es 1.000 el proceso de cálculo ha terminado y se puede pasar a otra composición, de lo contrario reajustamos la temperatura y retornamos a 2).

Hemos resumido los resultados de los cálculos (que son demasiado extensos para reproducirlos aquí) en la siguiente tabla, donde comparamos además los valores calculados con datos experimentales.

Datos experimentales		Calculados por ecuación de Margules					
Fracción molar de acetona	$T$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	Error	$T$	
$x_1$	$y_1$	°K			%	°K	
0.1108	0.0650	335.93	0.567	0.989	0.079	21.7	336.4
0.1375	0.1000	336.24	0.591	0.983	0.103	3.30	336.7
0.2108	0.1760	337.00	0.656	0.962	0.180	2.00	337.3
0.2660	0.2370	337.52	0.702	0.942	0.245	3.47	337.6
0.3350	0.3350	337.76	0.757	0.912	0.335	-0.10	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.855	0.839	0.528	2.04	337.2
0.5750	0.6480	336.00	0.908	0.785	0.652	0.70	336.1
0.6633	0.7505	334.76	0.945	0.736	0.752	0.22	334.9
0.7388	0.8235	333.58	0.968	0.695	0.825	0.23	333.7
0.7955	0.8688	332.60	0.981	0.665	0.873	0.50	332.8
0.8590	0.9165	331.50	0.992	0.633	0.920	0.33	331.7
0.9145	0.9522	330.61	0.997	0.606	0.955	0.26	330.8

$$\text{MGE} = 6.5\%$$

#### b) Ecuación de Van Laar

Las constantes de la ecuación de Van Laar se pueden calcular a partir de los valores de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  para el azeótropo. Reemplazando en las ecuaciones correspondientes:

$$\ln 0.7589 = \frac{B/337.76}{\left(1 + A \frac{0.335}{0.665}\right)^2}$$

$$\ln 0.9124 = \frac{A \times B / 337.76}{\left(1 + A \frac{0.335}{0.665}\right)^2}$$

Resolviendo el sistema no lineal mediante una técnica apropiada obtenemos:  $A = 1.31$ ,  $B = -257$ .

Seguimos el mismo procedimiento recursivo que explicamos en el caso de la ecuación de Margules para calcular los valores de la curva de equilibrio. Resumimos los resultados en la siguiente tabla.

Datos experimentales			Calculados por ecuación de Van Laar				
Fracción molar de acetona $T$			$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	Error	$T$
$x_1$	$y_1$	°K				%	°K
0.1108	0.0650	335.93	0.564	0.988	0.0787	21.1	336.4
0.1375	0.1000	336.24	0.589	0.983	0.103	2.94	336.7
0.2108	0.1760	337.00	0.654	0.961	0.179	1.85	337.4
0.2660	0.2370	337.52	0.701	0.941	0.245	3.34	337.7
0.3350	0.3350	337.76	0.755	0.911	0.334	-0.26	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.851	0.840	0.526	1.81	337.3
0.5750	0.6480	336.00	0.903	0.785	0.652	0.54	336.2
0.6633	0.7505	334.76	0.941	0.734	0.752	0.17	335.0
0.7388	0.8235	333.58	0.965	0.691	0.826	0.28	333.8
0.7955	0.8688	332.60	0.979	0.658	0.874	0.60	332.8
0.8590	0.9165	331.50	0.990	0.622	0.921	0.46	331.8
0.9145	0.9522	330.61	0.996	0.591	0.956	0.37	330.8

MGE = 6.3%

### c) Ecuación de Wilson

Como antes podemos obtener las constantes de la ecuación de Wilson a partir de los valores de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  para el azeótropo. Reemplazando en las ecuaciones correspondientes obtenemos:

$$\ln 0.7859 = -\ln(0.335 + A_{12} \times 0.665) + 0.665 \left( \frac{A_{12}}{0.335 + A_{12} \times 0.665} - \frac{A_{21}}{0.665 + A_{21} \times 0.335} \right)$$

$$\ln 0.9124 = -\ln(0.665 + A_{21} \times 0.335) - 0.335 \left( \frac{A_{12}}{0.335 + A_{12} \times 0.665} - \frac{A_{21}}{0.665 + A_{21} \times 0.335} \right)$$

Resolviendo el sistema no lineal mediante una técnica apropiada obtenemos:  $A_{12} = 0.0203$ ,  $A_{21} = 4.41$ .

El procedimiento recursivo a seguir para el cálculo de los valores de la curva de equilibrio es el mismo que antes. Resumimos los resultados en esta tabla.

Datos experimentales			Calculados por ecuación de Wilson				
Fracción molar de acetona $T$			$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	Error	$T$
$x_1$	$y_1$	°K				%	°K
0.1108	0.0650	335.93	0.518	1.017	0.0708	9.07	335.8
0.1375	0.1000	336.24	0.542	0.983	0.0931	-6.82	336.2
0.2108	0.1760	337.00	0.625	0.961	0.170	-3.53	337.1
0.2660	0.2370	337.52	0.688	0.941	0.239	1.02	337.6
0.3350	0.3350	337.76	0.759	0.911	0.335	0.00	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.871	0.840	0.535	3.41	337.0
0.5750	0.6480	336.00	0.923	0.785	0.658	1.55	335.9
0.6633	0.7505	334.76	0.956	0.734	0.754	0.49	334.6
0.7388	0.8235	333.58	0.976	0.691	0.825	0.16	333.5
0.7955	0.8688	332.60	0.986	0.658	0.871	0.28	332.6
0.8590	0.9165	331.50	0.994	0.622	0.917	0.08	331.6
0.9145	0.9522	330.61	0.998	0.591	0.953	0.06	330.7

MGE = 3.6%

Resumiendo. Las ecuaciones de Van Laar, Margules y Wilson dan errores medios del mismo orden de magnitud aproximadamente (6.5%, 6.3% y 3.6%) pero los errores máximos son muy diferentes; el de la ecuación de Margules es el mas alto (21.7%) seguido por el de la ecuación de Van Laar (21.1%) que es muy parecido, mientras el de la ecuación de Wilson es sensiblemente mas chico. En una palabra las ecua-

ciones de Margules y Van Laar dan resultados comparables en magnitud del error mientras que la de Wilson se demuestra marcadamente superior.

### 7.13.3 Coeficientes de actividad a partir de los datos de la curva de equilibrio

Desde el punto de vista matemático, la técnica anterior es una extrapolación a partir de un solo punto mientras que la que tratamos aquí es un ajuste a partir de un conjunto de datos. Formalmente es imposible decidir "a priori" cual puede ser mas exacta, porque no sabemos si el error está igualmente o desigualmente repartido en todo el conjunto de datos. Se puede hacer un análisis estadístico de los mismos, mediante técnicas bastante fáciles y conocidas que permiten estimar el grado de dispersión del conjunto y a través del mismo tener una idea del margen de error probable que hubo en las determinaciones experimentales. Pero la estimación estadística solo indica una probabilidad, que no es una certeza.

Además realmente es imposible conocer el grado de influencia del autor del trabajo sobre sus resultados. Aun suponiendo que el autor tenga una actitud rigurosamente científica y no haya tratado de manipular conscientemente los datos, se ha demostrado en numerosas investigaciones que un experimentador honesto puede llegar a cometer errores inconscientes porque el espera obtener un valor o supone que el valor puede ser de tanto, y sin quererlo manipula imperceptiblemente las variables finas de ajuste experimental para que el resultado sea el esperado.

Reid dice: "Tenga cuidado con la estadística, que puede ser el último refugio de un mal experimentador" [Reid, Prausnitz y Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4ta. edición]. No tenemos manera de saber si los datos no fueron manipulados para suavizarlos y esconder valores anómalos que pueden indicar graves errores experimentales.

Teniendo en cuenta todo esto estamos en condiciones de encarar el cálculo a partir de muchos puntos de equilibrio. Este puede ser el mejor método si los datos son exactos, o están afectados de un error bajo y mas o menos constante en todos los puntos. Se pueden seguir dos caminos para resolver este problema. El primer camino, que resulta menos complicado desde el punto de vista matemático, consiste en linealizar las ecuaciones para poder aplicar la técnica de mínimos cuadrados a fin de determinar los coeficientes de actividad como parámetros de ajuste, es decir los coeficientes de la recta de ajuste por mínimos cuadrados. Este camino nos proporciona valores menos exactos, porque al linealizar una ecuación que es fundamentalmente no lineal estamos distorsionando su forma y la distribución del error experimental. Este método se puede aplicar usando cualquier calculadora de mano que tenga rutinas estadísticas. La segunda técnica requiere el uso de una herramienta computacional mas sofisticada, un programa de regresión no lineal basado en la técnica de mínimos cuadrados generalizados y proporciona resultados mas exactos.

En general la primera técnica (linealizar la ecuación) da resultados suficientemente exactos como para la mayoría de las aplicaciones prácticas, aunque ciertos casos pueden requerir el método mas arduo pero mas exacto. Nosotros usaremos el primer método.

#### a) Ecuación de Margules

Reordenando la ecuación de sufijo triple de Margules tenemos para  $\gamma_1$ :

$$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} = A + Bx_2 \quad (7-75)$$

También podemos despejar  $\gamma_2$  de la segunda relación obteniendo:

$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = A + B(1.5 - x_1) \quad (7-76)$$

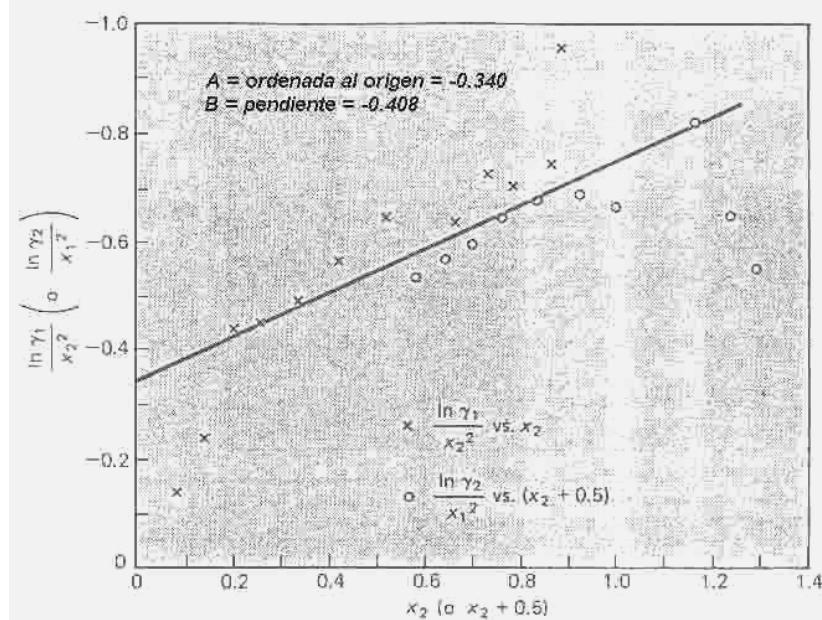
Pero como  $x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_1 = 1 - x_2 \Rightarrow 1.5 - x_1 = 1.5 - 1 + x_2 = 0.5 + x_2 \Rightarrow$

$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = A + B(0.5 + x_2) \quad (7-76)$$

La (7-75) se puede escribir:  $G_1 = A + Bx_2$ . Podemos hacer una gráfica de  $G_1$  en función de  $x_2$  y determinar A y B en forma gráfica. También dibujamos la (7-76) y obtenemos otros valores de A y B, que promediamos con los de la (7-75). La tabla siguiente lista los datos de la ecuación de Margules reordenada en la forma (7-75), (7-76).

Datos experimentales			Ecuación de Margules	
Fracción molar de acetona			$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$	$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2}$
$x_1$	$y_1$	$T$ °K		
0.1108	0.0650	335.93	1.373	-0.9479
0.1375	0.1000	336.24	-0.0318	-0.7328
0.2108	0.1760	337.00	-0.5466	-0.6931
0.2660	0.2370	337.52	-0.6404	-0.7120
0.3350	0.3350	337.76	-0.8169	-0.6239
0.4771	0.5170	337.07	-0.6550	-0.6338
0.5750	0.6480	336.00	-0.6772	-0.5496
0.6633	0.7505	334.76	-0.6699	-0.4827
0.7388	0.8235	333.58	-0.6396	-0.4479
0.7955	0.8688	332.60	-0.5829	-0.4369
0.8590	0.9165	331.50	-0.5592	-0.2369
0.9145	0.9522	330.61	-0.5270	-0.1367

La gráfica que corresponde a estos datos es la siguiente.



Los puntos marcados con "x" corresponden a la ecuación (7-75) y los marcados "o" a la ecuación (7-76). Una observación conectada con lo que comentamos precedentemente respecto a la exactitud de los datos. Podemos notar en la gráfica que hay tres puntos que corresponden a la ecuación (7-75) y dos que corresponden a la ecuación (7-76) que están demasiado alejados del promedio. Si descartásemos esos puntos, que probablemente tienen un margen de error mayor, los datos se agruparían mejor. Por ello, descartando esos puntos obtenemos  $A = -0.34$  y  $B = -0.408$ . Claro está, estos valores de las constantes en la ecuación de Margules son distintos a los que obtuvimos en la sección anterior. La razón es que los últimos valores corresponden a un ajuste para todos los puntos, mientras que los anteriores se obtuvieron a partir del punto azeotrópico.

#### b) Ecuación de Van Laar

Para linealizar la ecuación de Van Laar se pueden seguir dos técnicas diferentes que tienen sus ventajas y desventajas. Reordenamos las ecuaciones (7-71) y (7-72):

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} = \frac{1}{\sqrt{B}} + \frac{A}{\sqrt{B}} \frac{x_1}{x_2} \quad (7-77)$$

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}} = \sqrt{\frac{A}{B}} + \frac{1}{\sqrt{AB}} \frac{x_2}{x_1} \quad (7-78)$$

En sistemas que tienen azeótropos de punto de ebullición máximo como en este caso aparece el problema de que los logaritmos de los coeficientes de actividad se vuelven negativos. Para evitar tener que hacer una gráfica con valores negativos podemos multiplicar ambas ecuaciones por (-1). En ese caso la ordenada al origen en la ecuación (7-77) es:

$$\frac{1}{\sqrt{-B}} \text{ y la pendiente es } \frac{A}{\sqrt{-B}}$$

Entonces la primera ecuación se puede escribir:

$$G_1 = f_1(x_1/x_2)$$

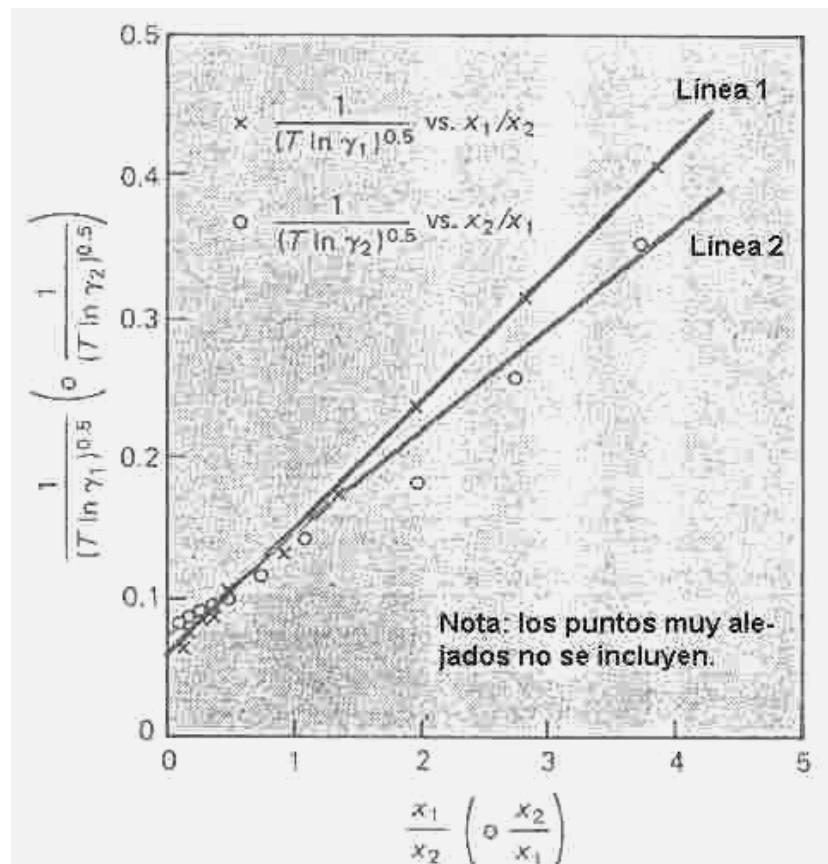
y la segunda se puede escribir:

$$G_2 = f_2(x_2/x_1)$$

Una vez efectuada dicho reordenamiento, los datos quedan como podemos ver en la tabla siguiente.

Datos experimentales			Ecuación de Van Laar	
Fracción molar de acetona				
$x_1$	$y_1$	$T \text{ °K}$	$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}}$	$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}}$
0.1108	0.0650	335.93	0.0630	0.4202
0.1375	0.1000	336.24	0.0739	2.226
0.2108	0.1760	337.00	0.0829	0.3495
0.2660	0.2370	337.52	0.0878	0.2557
0.3350	0.3350	337.76	0.1036	0.1797
0.4771	0.5170	337.07	0.1308	0.1411
0.5750	0.6480	336.00	0.1731	0.1153
0.6633	0.7505	334.76	0.2340	0.1006
0.7388	0.8235	333.58	0.3132	0.0927
0.7955	0.8688	332.60	0.4057	0.0903
0.8590	0.9165	331.50	0.8002	0.0855
0.9145	0.9522	330.61	1.7400	0.0828

La gráfica que resulta es la siguiente.



Notemos que en este tipo de gráfico el agrupamiento parece ser mas denso, es decir que los datos se acercan mas a las rectas de mejor ajuste, por la manera como se han manipulado matemáticamente los mismos. Esto es por supuesto meramente ilusorio. La dispersión sigue existiendo, y no va a desaparecer con ninguna clase de malabarismos matemáticos que podamos hacer, pero resulta visualmente menos evidente, resalta menos. Esto nos indica que resulta importante ser precavido en las deducciones sobre la calidad de los datos que podemos inferir de un gráfico. De este gráfico deducimos que la pendiente de la recta  $G_1$  vale 0.058 y la ordenada al origen vale 0.092, de donde  $A = 1.6$ ,  $B = -900$ . De la recta  $G_2$  obtenemos:  $A = 1$ ,  $B = -194$ . Promediando:  $A = 1.3$ ,  $B = -250$ .

El inconveniente que tiene este procedimiento para calcular las constantes de la ecuación de Van Laar es que aparecen dos rectas por lo que hay que promediar los resultados de las dos, cosa que no parece demasiado prolífica. Operando un poco en las ecuaciones (7-77) y (7-78) obtenemos una forma mas cómoda para graficar.

De la ecuación (7-77):

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} = \frac{1}{\sqrt{B}} + \frac{A}{\sqrt{B}} \frac{x_1}{x_2} \Rightarrow \frac{x_1}{x_2} = \frac{\sqrt{B}}{A} \left[ \frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} - \frac{1}{\sqrt{B}} \right]$$

De la ecuación (7-78):

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}} = \sqrt{\frac{A}{B}} + \frac{1}{\sqrt{AB}} \frac{x_2}{x_1} \Rightarrow \frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{\sqrt{AB}} \frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2} - \sqrt{AB}}$$

Eliminando el cociente  $x_1/x_2$  entre ambas y reordenando:

$$\sqrt{T \ln \gamma_1} = \sqrt{B} - \sqrt{A} \sqrt{T \ln \gamma_2}$$

Tomando las raíces que contienen a los coeficientes de actividad, podemos construir una gráfica en la que ponemos la primera raíz en el eje de ordenadas y la segunda en el eje de abscisas, es decir que dibujamos:

$$\sqrt{T \ln \gamma_1} = f(\sqrt{T \ln \gamma_2})$$

Puesto que la relación es lineal, de la gráfica (que es una sola recta) deducimos los valores de A y B. Este no es el único procedimiento que se puede seguir para calcular las constantes de la ecuación de Van Laar. También podemos partir de la siguiente forma de la ecuación:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( 1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} \right)^{-2} \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left( 1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right)^{-2}$$

Eliminando como antes  $x_1$  y  $x_2$  de ambas y reordenando obtenemos:

$$\sqrt{\ln \gamma_1} = \sqrt{A} - \sqrt{A/B} \sqrt{\ln \gamma_2}$$

Esta forma es cómoda para graficar pues conduce a una sola recta de ajuste, de la que se pueden obtener los valores de A y B.

La ecuación de Wilson plantea un problema aparte. El cálculo de las constantes de la ecuación de Wilson requiere un procedimiento iterativo. El cálculo de cada punto de la curva de equilibrio líquido-vapor requiere un procedimiento recursivo, cada uno de cuyos pasos exige el recálculo de las constantes  $A_{12}$  y  $A_{21}$ . La cantidad de cálculos se hace entonces bastante grande, exigiendo un programa de computadora algo elaborado ya que encararlo a mano es casi imposible. Por este motivo no haremos el cálculo aquí. Resulta mucho más sencillo calcular los valores de la curva de equilibrio a partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Para calcular los valores de la curva de equilibrio seguimos el mismo procedimiento recursivo que explicamos en el punto anterior. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Datos experimentales			Calculados por Margules			Calculados por Van Laar		
Fracción molar de acetona			$y_1$	$T$	$y_1$	$T$	$y_1$	$T$
$x_1$	$y_1$	$T$		K	%	°K		°K
0.1108	0.0650	335.93	0.0797	22.8	22.8	336.3	0.0802	23.5
0.1375	0.1000	336.24	0.104	4.18	4.18	336.7	0.105	4.77
0.2108	0.1760	337.00	0.181	2.73	2.73	337.3	0.181	3.08
0.2660	0.2370	337.52	0.247	4.08	4.08	337.6	0.247	4.21
0.3350	0.3350	337.76	0.336	0.33	0.33	337.8	0.336	0.20
0.4771	0.5170	337.07	0.528	2.19	2.19	337.2	0.526	1.78
0.5750	0.6480	336.00	0.652	0.70	0.70	336.1	0.650	0.35
0.6633	0.7505	334.76	0.752	0.14	0.14	334.9	0.750	-0.06
0.7388	0.8235	333.58	0.824	0.12	0.12	333.7	0.824	0.06
0.7955	0.8688	332.60	0.872	0.38	0.38	332.8	0.872	0.41
0.8590	0.9165	331.50	0.919	0.23	0.23	331.7	0.919	0.32
0.9145	0.9522	330.61	0.954	0.19	0.19	330.8	0.955	0.28

MGE = 6.9%

MGE = 7.1%

Como podemos observar, los errores son comparables y no se observa una clara superioridad de ninguna ecuación sobre la otra.

#### 7.13.4 Coeficientes de actividad a partir de la discrepancia de energía libre

Como sabemos, la discrepancia de energía libre de una mezcla se puede calcular por medio de la siguiente ecuación, derivada de la (7-61').

$$G^E = R'T \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i \quad (7-79)$$

Para una mezcla binaria, la ecuación anterior se puede reordenar de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{R'T x_1 x_2} = \frac{\ln \gamma_1}{x_2} + \frac{\ln \gamma_2}{x_1}$$

Es posible encontrar expresiones para la discrepancia de energía libre basadas en las ecuaciones de Margules de sufijo triple, de Van Laar y de Wilson. También existen expresiones análogas para las ecuaciones NRTL y UNIQUAC, pero no las trataremos aquí.

##### a) Ecuación de Margules

Para la ecuación de Margules la expresión que proporciona la discrepancia de energía libre en una mezcla binaria es la siguiente.

$$\frac{G^E}{R'T} = x_1 x_2 [P + Q(x_1 - x_2)] \quad (7-80)$$

Reordenando y recordando que  $x_1 + x_2 = 1$  tenemos:

$$\frac{G^E}{R'Tx_1x_2} = P + Q(2x_1 - 1) \quad (7-80')$$

Si se dispone de datos experimentales de discrepancias de energía libre en función de la composición de la mezcla es posible calcular los coeficientes P y Q.

Las constantes P y Q no son las mismas de las otras formas en que hemos expresado la ecuación de Margules sino que se relacionan con ellas de este modo.

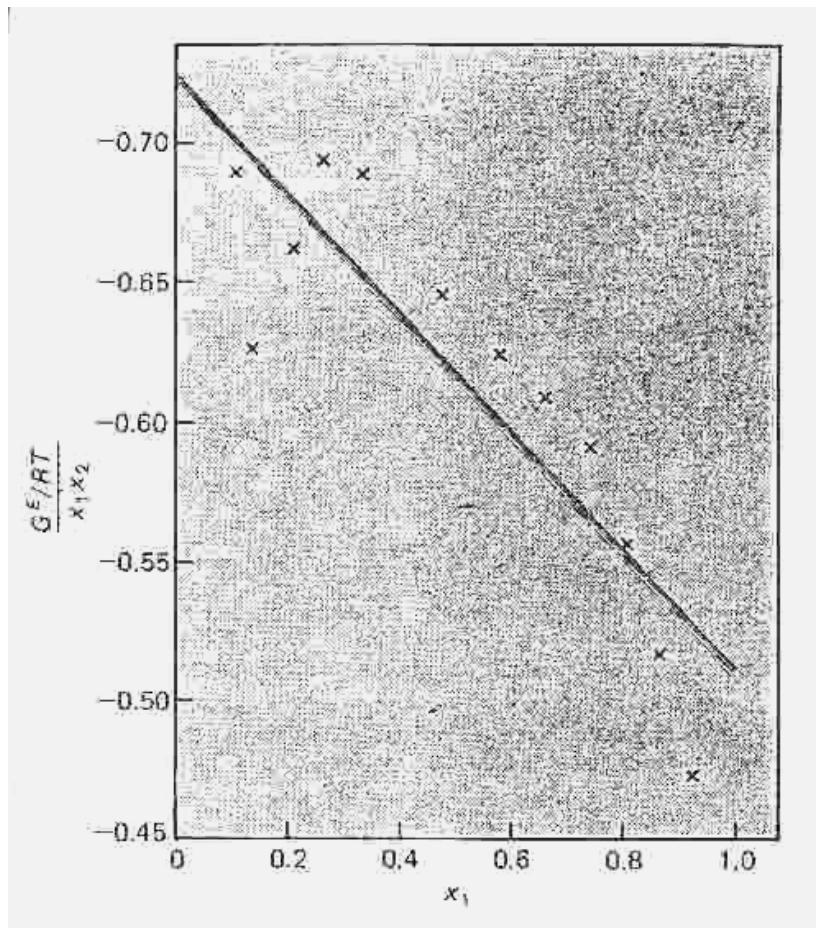
$$A = P + 3Q \quad B = -4Q$$

Los valores de P y Q se obtienen de las discrepancias de energía libre a  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 1$ . Se ha sugerido que la ecuación (7-80) o (7-80') proporciona una prueba para determinar si la ecuación de Margules resulta adecuada para representar un determinado sistema. Si la gráfica de la ecuación (7-80') es una recta, se acepta que la ecuación de Margules se puede usar.

En la siguiente tabla vemos los datos necesarios para la regresión lineal con la ecuación de Margules.

$x_1$	$\frac{G^E}{R'Tx_1x_2}$	$\frac{R'Tx_1x_2}{G^E}$
0.1108	-0.6898	-1.450
0.1375	-0.6363	-1.572
0.2108	-0.6624	-1.510
0.2660	-0.6927	-1.444
0.3350	-0.6884	-1.453
0.4771	-0.6437	-1.554
0.5750	-0.6223	-1.607
0.6633	-0.6071	-1.647
0.7388	-0.5894	-1.697
0.7955	-0.5531	-1.808
0.8590	-0.5140	-1.946
0.9145	-0.4713	-2.122

La siguiente figura muestra un gráfico de los datos y la recta de regresión, de la cual podemos obtener los coeficientes P y Q, y a través de ellos hallamos A y B, obteniendo A = -0.29 y B = -0.44.



Es interesante observar que los puntos no parecen estar densamente agrupados, se observa una dispersión moderada pero significativa. Esto nos induce a cuestionar la exactitud de los mismos.

#### b) Ecuación de Van Laar

La ecuación de Van Laar se puede emplear para representar la discrepancia de energía libre de modo análogo a la ecuación de Margules.

$$\frac{G^E}{R'T} = \frac{Cx_i x_2}{x_i C/D + x_2} \quad (7-81)$$

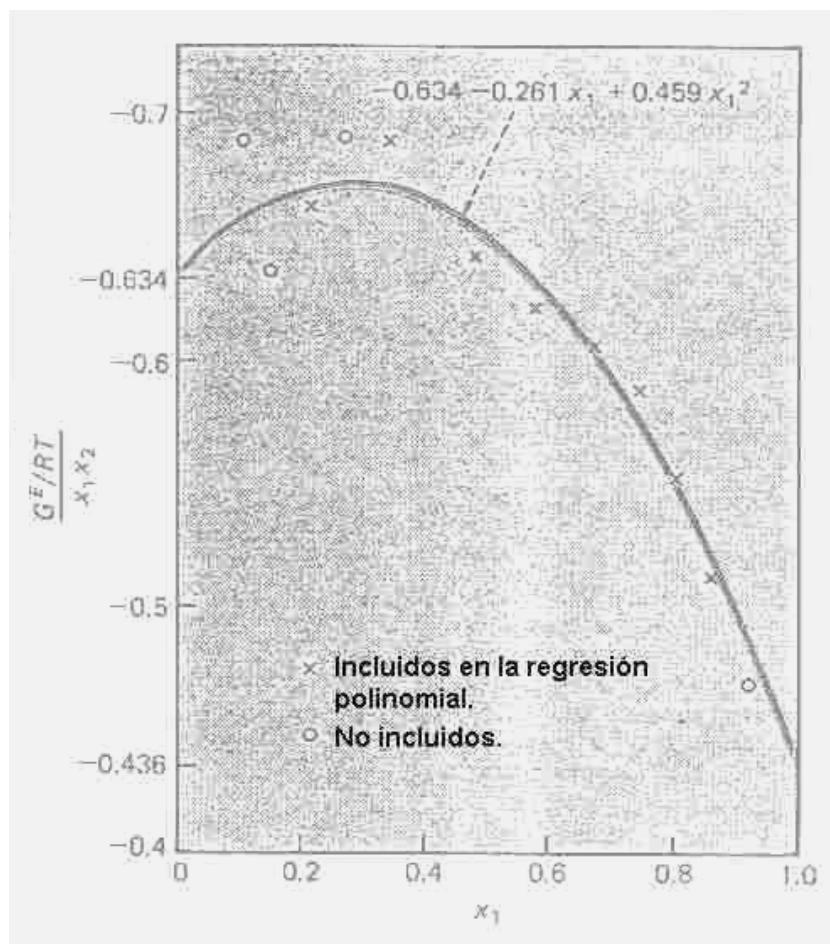
Los coeficientes C y D en la ecuación (7-81) están relacionados con los coeficientes A y B de las formas anteriores de la ecuación de Van Laar por las siguientes igualdades.

$$A = \frac{C+D}{D-C} \quad B = \frac{T}{D-C}$$

Reordenando esta ecuación obtenemos una forma más manejable gráficamente.

$$\frac{x_i x_2 R'T}{G^E} = C + D(2x_i - 1) \quad (7-81')$$

La correlación lineal para obtener C y D mediante la recta de regresión se hace mediante la última columna de la tabla anterior. Encontramos gráficamente los valores de C y D, y luego calculamos A = 1.48, B = -252. La siguiente gráfica muestra la curva que se obtiene.



### c) Ecuación de Wilson

En la ecuación de Wilson la representación de la ecuación que da la discrepancia de energía libre es una curva en lugar de ser una recta. La ecuación es la siguiente.

$$\frac{G^E}{R'T} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21} x_1) \quad (7-82)$$

Intentar el ajuste de esta ecuación no lineal no resulta fácil, ya que requiere un programa capaz de manejar problemas no lineales, y por otra parte probablemente no valga la pena. En efecto, en un primer intento lo más simple es ajustar el grupo  $G^E/(RTx_1x_2)$  mediante alguna función sencilla, por ejemplo una parábola. Haciendo este ajuste obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{R'T x_1 x_2} = 0.486 x_1^2 - 0.271 x_1 - 0.639 \quad (*)$$

El coeficiente de correlación de esta función es 0.97. Como es suficientemente cercano a 1 podemos emplear esta parábola para interpolar y extrapolar con cierto margen de confianza.

Para calcular las constantes de interacción binarias  $A_{12}$  y  $A_{21}$  usamos el siguiente enfoque. Cuando no existen suficientes datos en la curva para cubrir todo el rango de composiciones, se pueden deducir o calcular los coeficientes a partir de datos a dilución infinita. El término "a dilución infinita" significa extrapolado a concentración nula para cada uno de los componentes. Así por ejemplo, si tomamos la ecuación de Wilson y hacemos que las fracciones molares sean nulas, tenemos la siguiente situación.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right)$$

Haciendo  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 1$  en la primera ecuación y  $x_1 = 1$  y  $x_2 = 0$  en la segunda obtenemos:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln(A_{12}) + 1 \left( \frac{A_{12}}{A_{12}} - \frac{A_{21}}{1} \right) = 1 - A_{21} - \ln(A_{12})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln(A_{21}) + 1 \left( \frac{A_{12}}{1} - \frac{A_{21}}{A_{21}} \right) = 1 - A_{12} - \ln(A_{21})$$

Pero como necesitamos para ello los coeficientes de actividad a dilución infinita  $\gamma_1^\infty$  y  $\gamma_2^\infty$ , tenemos que calcularlos a partir de los datos disponibles.

Se puede demostrar que para una mezcla binaria es:

$$\ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{R'T x_1 x_2} \quad (7-83)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{G^E}{R'T x_1 x_2} \quad (7-84)$$

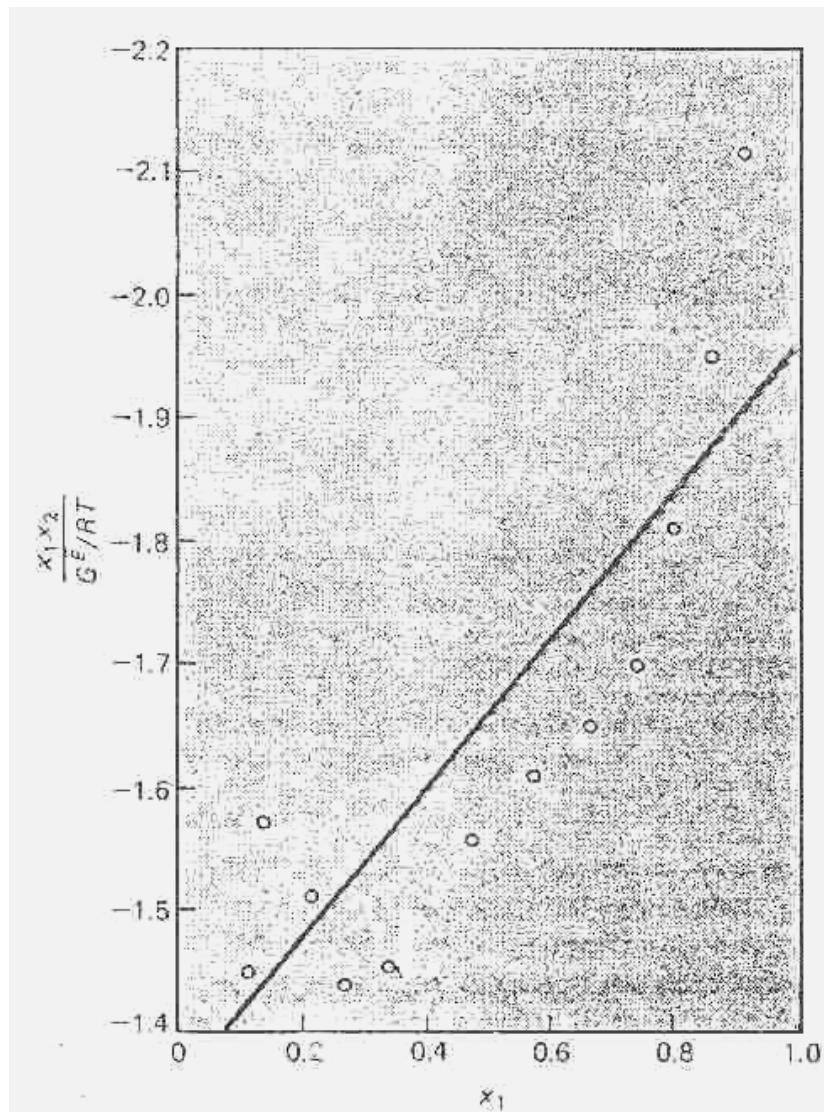
Entonces se pueden encontrar rápidamente ambas constantes, simplemente haciendo  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 1$  en la ecuación (\*). Así resultan:  $\ln \gamma_1^\infty = -0.639$ ,  $\ln \gamma_2^\infty = -0.424$ .

Ahora podemos plantearnos el sistema de ecuaciones que, como sabemos, se deben resolver por un procedimiento recursivo.

$$\begin{aligned} -0.639 &= 1 - A_{21} - \ln(A_{12}) \\ -0.424 &= 1 - A_{12} - \ln(A_{21}) \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema se obtienen las siguientes soluciones:  $A_{12} = 0.138$ ,  $A_{21} = 3.62$ . Se debe tener cuidado de iniciar el proceso de cálculo con valores cercanos a las soluciones, porque existen varias posibles.

Si graficamos los puntos y la curva (\*) tenemos lo siguiente.



En la figura observamos varios puntos que no parecen agrupar demasiado bien, que se han indicado con círculos, mientras los que agrupan mejor se indican con cruces. Si descartamos los cuatro puntos indicados con círculos y volvemos a calcular la parábola de regresión obtenemos:

$$\frac{G^E}{R'T x_1 x_2} = 0.459 x_1^2 - 0.261 x_1 - 0.634 \quad (**)$$

El coeficiente de correlación ha mejorado un poco, pues ahora es 0.98.

Calculando los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenemos:  $\ln \gamma_1^\infty = -0.634$ ,  $\ln \gamma_2^\infty = -0.436$ . Resolviendo el sistema correspondiente encontramos los valores de las constantes de la ecuación de Wilson.  $A_{12} = 0.126$ ,  $A_{21} = 3.707$ .

#### d) Comparación de resultados

En la siguiente tabla mostramos los resultados calculados por las tres ecuaciones a partir de datos de discrepancia de energía libre. Como en los puntos anteriores, el cálculo de los datos de equilibrio requiere un procedimiento recursivo.

Datos experim.		Margules		Van Laar		Wilson	
Acetona		$y_I$	Error (%)	$y_I$	Error (%)	$y_I$	Error (%)
$x_I$	$y_I$						
0.1108	0.0650	0.0815	25.5	0.0802	23.5	0.0816	25.6
0.1375	0.1000	0.107	6.75	0.105	4.77	0.0107	6.88
0.2108	0.1760	0.185	5.39	0.181	3.08	0.187	6.43
0.2660	0.2370	0.252	6.49	0.247	4.21	0.256	8.10
0.3350	0.3350	0.341	2.07	0.336	0.29	0.348	3.82
0.4771	0.5170	0.531	2.67	0.526	1.78	0.536	3.75
0.5750	0.6480	0.652	0.61	0.650	0.36	0.654	0.98
0.6633	0.7505	0.749	-0.19	0.750	-0.06	0.748	-0.31
0.7388	0.8235	0.821	-0.24	0.824	0.06	0.818	-0.60
0.7955	0.8688	0.869	0.05	0.872	0.41	0.866	-0.37
0.8590	0.9165	0.916	0.00	0.919	0.33	0.913	-0.39
0.9145	0.9522	0.953	0.05	0.955	0.28	0.950	-0.24
		MGE = 8.1%		MGE = 8.0%		MGE = 8.4%	

### 7.13.5 Comparación de los métodos de cálculo de coeficientes de actividad

Tratemos de extraer algunas conclusiones útiles de los resultados de nuestro trabajo. En la siguiente tabla presentamos un resumen de los resultados obtenidos de los cálculos de coeficientes de las ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson a partir de los datos experimentales del azeótropo, de toda la curva y de la discrepancia de energía libre.

Modelo	Datos empleados en el cálculo		
	Azeótropo	Curva	Disc. En. Libre
<b>Ec. de Margules</b>			
A	-0.37	-0.34	-0.29
B	-0.39	-0.41	-0.44
Error MGE (%)	6.5	6.9	8.1
<b>Ec. de Van Laar</b>			
A	1.31	1.30	1.48
B	-257	-250	-252
Error MGE (%)	6.3	7.1	8.0
<b>Ec. de Wilson</b>			
$A_{12}$	0.0203	—	0.127
$A_{21}$	4.41	—	3.70
Error MGE (%)	3.6	—	8.4

Ninguno de los modelos empleados da resultados demasiado buenos al intentar predecir la composición del vapor cuando la fracción de acetona es muy pequeña. En cambio en la zona donde hay mucha acetona todos se comportan mejor. La exactitud obtenida en la representación de la mezcla es mejor cuando se calcula a partir de los datos del azeótropo. La peor exactitud se obtuvo con los datos de discrepancia de energía libre.

Podemos aventurar una teoría para explicar estos resultados. No debe extrañar el hecho de que los resultados obtenidos a partir del azeótropo sean mejores que los obtenidos a partir de toda la curva ya que como hemos dicho es mas probable que el error experimental en los datos del azeótropo sean menores. No hemos hecho ninguna selección de los datos de la curva, y quizás si se hubiesen elegido los puntos mejor agrupados se hubiera obtenido un mejor comportamiento. Los datos de discrepancia de energía libre son aparentemente los peores. Si se examina esa tabla de valores se observa que la discrepancia de energía libre para el azeótropo ( $x_I = 0.335$ ) no exhibe el menor valor. Esto *no debiera* ser así, ya que un punto azeotrópico es un punto al cual tienden en forma espontánea las composiciones de equilibrio, por lo tanto es un punto de mínima energía libre. Esto sugiere que los datos experimentales son erróneos en todos o algunos puntos y no deberíamos hacer cálculos definitivos basándonos en datos poco confiables.

Para completar el panorama y para tener mas datos en los que basar conclusiones, examinaremos dos mezclas mas. No entrando en detalles sobre los cálculos, en los que se sigue la misma técnica que hemos explicado anteriormente, daremos los datos y los resultados. Las mezclas son: etanol + n-heptano a 750 mm Hg y benceno + ciclohexano a 760 mm Hg. La tabla siguiente muestra datos de estas mezclas.

etanol + n-heptano a 750 mm Hg			benceno + ciclohexano a 760 mm Hg		
Fracc. molar etanol		T	Fracc. molar benceno		T
$x_1$	$y_1$	°K	$x_1$	$y_1$	°K
0.094	0.557	347.6	0.101	0.131	352.7
0.240	0.612	345.4	0.171	0.211	353.1
0.482	0.638	344.2	0.256	0.293	351.6
0.553	0.638	344.2	0.343	0.376	351.0
0.780	0.660	344.2	0.428	0.445	350.7
0.876	0.706	345.0	0.525	0.529	350.6
			0.571	0.564	350.6
			0.665	0.645	350.8
			0.759	0.728	351.1
			0.810	0.777	351.4
			0.863	0.834	351.8
			0.945	0.926	352.5

La mezcla etanol + n-heptano presenta un azeótropo entre  $x_1 = 0.553$  y  $x_1 = 0.780$ . La mezcla benceno + ciclohexano presenta un azeótropo entre  $x_1 = 0.525$  y  $x_1 = 0.571$ . Los resultados son los siguientes. Para la mezcla de etanol + n-heptano a 750 mm Hg:

Modelo	Datos empleados en el cálculo		
	Azeótropo	Curva	Disc. En. Libre
Ec. de Margules			
A	2.25	2.13	1.84
B	-0.168	0.0917	0.511
Error MGE (%)	3.5	2.5	2.4
Ec. de Van Laar			
A	0.962	1.26	1.09
B	718	758	800
Error MGE (%)	4.0	5.5	2.4
Ec. de Wilson			
$A_{12}$	0.114	—	0.167
$A_{21}$	0.225	—	0.152
Error MGE (%)	1.5	—	1.4

Para la mezcla de benceno + ciclohexano a 760 mm Hg:

Modelo	Datos empleados en el cálculo		
	Azeótropo	Curva	Disc. En. Libre
Ec. de Margules			
A	0.455	0.452	0.600
B	-0.125	-0.125	-0.350
Error MGE (%)	0.7	0.4	1.7
Ec. de Van Laar			
A	0.962	1.26	1.09
B	718	758	800
Error MGE (%)	4.0	5.5	2.4
Ec. de Wilson			
$A_{12}$	0.114	—	0.167
$A_{21}$	0.225	—	0.152
Error MGE (%)	1.5	—	1.4

¿Qué conclusiones podemos sacar del examen detallado de estos resultados?. Y lo que es mas importante: ¿son estas conclusiones aplicables a otros casos similares?. En principio, observamos que en todos los casos el comportamiento de los tres modelos es malo cuando la fracción molar del componente mas volátil es muy pequeña. Todos los resultados obtenidos a partir del azeótropo son mejores que los obtenidos a partir de toda la curva o de los datos de energía libre.

¿Podemos generalizar estas conclusiones a cualquier mezcla binaria?. Lamentablemente no. En principio, no todas forman azeótropos. En segundo lugar hemos estudiado solamente mezclas a baja presión. Y en tercer lugar, ninguna ecuación se puede aplicar a todas las mezclas binarias bajo cualquier circunstancia. No obstante, existen muchas mezclas binarias parecidas a las que hemos analizado y a las que se pueden aplicar las conclusiones que hemos deducido.

## 7.14 Equilibrio sólido-líquido

En este apartado trataremos las propiedades termodinámicas que permiten caracterizar el equilibrio de fases sólido-líquido. Este tiene gran importancia en las operaciones de separación basadas en la difusión de moléculas del medio líquido al sólido y viceversa. Se trata de una clase particular dentro de las operaciones difusionales; de ellas la más importante es la cristalización. En ciertas situaciones, durante el periodo preliminar del proceso de selección de un proyecto, el ingeniero se ve confrontado con problemas de separación que no se pueden atacar mediante las técnicas propias del equilibrio líquido-vapor. Por ejemplo cuando se deben separar dos especies pero no se puede usar destilación debido a alguna de las siguientes causas.

- Una de las especies es sensible a la temperatura y no se puede calentar por encima de cierto nivel porque se descompone.
- Las especies tienen puntos de ebullición tan cercanos que la separación por destilación es antieconómica.
- Las especies forman un azeótropo que resulta imposible de separar económicoamente.

En muchos de estos casos puede ser factible separarlas por cristalización fraccionada. Esta alternativa resulta a menudo más económica en la instalación, control y operación que las separaciones que involucran equilibrio líquido-vapor.

Otro caso de interés práctico donde tienen importancia los cálculos de equilibrio sólido-líquido es la extracción de una sustancia con solventes de una fase sólida (leaching); este tipo de operación es común en la industria metalúrgica y minera, en perfumería y en la industria alimentaria.

### 7.14.1 Introducción

Como en el caso de las operaciones de separación que funcionan por medio del equilibrio líquido-vapor, la principal dificultad que encontramos es la obtención de datos. En el caso del equilibrio líquido-vapor existe gran cantidad de datos experimentales, y se ha dedicado mucha atención a la creación de modelos representativos del equilibrio de fases. En el caso de los sistemas sólido-líquido en cambio rara vez hay datos experimentales disponibles, y casi no existen modelos que permitan simular el equilibrio de fases. Ahora trataremos el calor latente de fusión de sustancias puras, y luego nos dedicaremos a presentar uno de los modelos posibles para simular el equilibrio sólido-líquido.

### 7.14.2 Calor latente de fusión de sustancias puras

Se llama calor latente de fusión de una sustancia pura al calor latente normal de fusión, vale decir la diferencia de entalpía de sólido y líquido medida a la presión atmosférica. No se conocen métodos confiables para estimar el calor latente de fusión de sustancias puras. La causa de ello es que esta magnitud está íntimamente ligada con la forma de cristalización de la fase sólida, y esta varía ampliamente con cambios minúsculos de estructura. Por ejemplo la pequeña variación introducida por una estereo isomería o aún por la isomería óptica basta para producir notables diferencias en el valor del calor latente de fusión. Si bien en los textos se suele mencionar la ecuación de Clapeyron como una posibilidad, se debe tener en cuenta que para poderla usar para estimarlo hace falta contar con datos de la variación de la temperatura de fusión con la presión que muy rara vez se encuentran disponibles. Las referencias (Perry, Reid, etc.) proporcionan listas limitadas de valores.

### 7.14.3 Predicción de datos a partir de datos líquido-vapor

Supongamos tener una fase sólida parcialmente disuelta en una fase líquida. En el equilibrio, las fugacidades respectivas de los componentes en ambas fases son iguales.

$$\hat{f}_i^S = \hat{f}_i^L \quad (7-85)$$

El superscrito "<sup>S</sup>" denota que se trata de una propiedad de la especie en la mezcla. Es posible expresar las fugacidades en función de las fracciones molares y los coeficientes de actividad del modo siguiente.

$$\hat{f}_i^S = x_i^S \gamma_i^S f_{i \text{ puro}}^S \quad (7-86)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i^L \gamma_i^L f_{i \text{ puro}}^L \quad (7-86')$$

Sustituyendo en la ecuación (7-85) obtenemos:

$$\frac{f_{i \text{ puro}}^S}{f_{i \text{ puro}}^L} = \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} \quad (7-87)$$

De la Termodinámica se puede deducir la siguiente relación.

$$\ln \frac{f_{i \text{ puro}}^{\text{S}}}{f_{i \text{ puro}}^{\text{L}}} = \frac{\Delta H_{ti}^F}{R'T} \left( \frac{T}{T_{ti}} - 1 \right) + \frac{\Delta Cp_{ti}}{R'} \frac{T_{ti} - T}{T} - \frac{\Delta Cp_{ti}}{R'} \ln \frac{T_{ti}}{T} \quad (7-88)$$

Donde:  $\Delta H_{ti}^F$  es el calor latente de fusión en el punto triple [cal/gmol];

$T$  es la temperatura del sistema [°K];

$T_{ti}$  es la temperatura del punto triple de la sustancia  $i$  [°K];

$\Delta Cp^o$  es la diferencia entre calor específico de sólido y líquido de la sustancia  $i$  [cal/(gmol °K)].

Observemos que la ecuación (7-88) es adimensional, de modo que solo requiere que las unidades de las distintas variables sean compatibles. Igualando las dos últimas ecuaciones obtenemos:

$$\ln \frac{x_i^{\text{L}} \gamma_i^{\text{L}}}{x_i^{\text{S}} \gamma_i^{\text{S}}} = \frac{\Delta H_{ti}^F}{R'T} \left( \frac{T}{T_{ti}} - 1 \right) + \frac{\Delta Cp_{ti}}{R'} \frac{T_{ti} - T}{T} - \frac{\Delta Cp_{ti}}{R'} \ln \frac{T_{ti}}{T} \quad (7-89)$$

Esta es la ecuación de trabajo para relacionar las composiciones de ambas fases en función de la temperatura. El equilibrio sólido-líquido se representa por medio de un diagrama composición-temperatura en el que para muchos sistemas orgánicos se observa un punto eutéctico. En este caso (y sólo en este caso) la fase sólida se comporta como un componente puro y para la composición del eutéctico:

$$x_i^{\text{S}} \gamma_i^{\text{S}} = 1 \quad (7-90)$$

Entonces, reemplazando en la ecuación (7-90) obtenemos:

$$\ln(x_i^{\text{L}} \gamma_i^{\text{L}}) = \frac{\Delta H_{ti}^F}{R'T} \left( \frac{T}{T_{ti}} - 1 \right) + \frac{\Delta Cp_{ti}}{R'} \frac{T_{ti} - T}{T} - \frac{\Delta Cp_{ti}}{R'} \ln \frac{T_{ti}}{T} \quad (7-91)$$

En esta última ecuación solo necesitamos conocer el coeficiente de actividad de la fase líquida y el calor latente de fusión en el punto triple. Este a veces no se encuentra disponible en las recopilaciones de datos experimentales, que suelen ser magras.

Para simplificar todavía mas nuestro modelo, podemos reemplazar el calor latente de fusión en el punto triple por el calor latente de fusión normal, que se suele encontrar tabulado con mayor frecuencia. Se pueden encontrar datos de calor de fusión normal en la bibliografía.

Para la gran mayoría de las sustancias puras la diferencia entre el punto triple y el punto normal de fusión es despreciable. Por ejemplo, consideremos el agua. La presión de equilibrio del punto triple es del orden de 4.6 mm de Hg.

Puesto que la presión atmosférica es 760 mm de Hg, esto significa que la presión de equilibrio en el punto triple es 755.4 mm Hg inferior a la atmosférica. Dado que cuando la presión aumenta en 1 atmósfera la temperatura de fusión del hielo desciende en 0.0075 °K (debido a la forma de la curva de equilibrio que tiene pendiente negativa, lo que es mas bien poco común) esto significa una diferencia entre el punto de fusión del punto triple y el punto de fusión normal del orden de menos de 0.0075 °K.

Concretamente el punto triple del agua es 273.16 °K y el punto de fusión del agua es 273.15 °K, pero la mayor diferencia proviene del hecho de que el punto de fusión del agua se define como la temperatura a la que se encuentran en equilibrio hielo y agua saturada de aire. El efecto del aire disuelto agrega unos 0.0025 °K adicionales, de ahí la diferencia de 0.01 °K.

Para la gran mayoría de los sólidos orgánicos reemplazar el punto triple por el punto de fusión normal no modifica mucho el grado de exactitud, pero marca una diferencia importante porque los datos de calor latente de fusión normal son mas abundantes. Reemplazando en la ecuación (7-91) para un punto eutéctico tenemos:

$$\ln(x_i^{\text{L}} \gamma_i^{\text{L}}) = \frac{\Delta H_{fi}^F}{R'T} \left( \frac{T}{T_{fi}} - 1 \right) + \frac{\Delta Cp_i}{R'} \frac{T_{fi} - T}{T} - \frac{\Delta Cp_i}{R'} \ln \frac{T_{fi}}{T} \quad (7-92)$$

Donde:  $\Delta H_{fi}^F$  es el calor latente de fusión normal [cal/gmol];

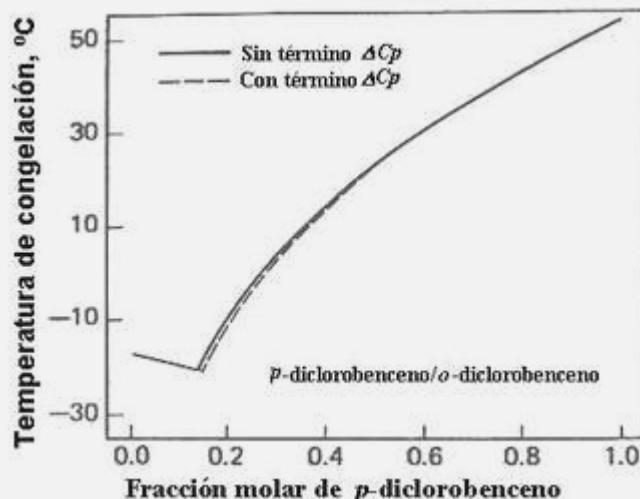
$T$  es la temperatura del sistema [°K];

$T_{fi}$  es la temperatura del punto de fusión normal de la sustancia  $i$  [°K].

Resta por resolver una dificultad. En muchos casos no es posible evaluar  $\Delta Cp$ . Pero como se ha observado en la práctica, dado que se suman y restan términos en los que aparece  $\Delta Cp$ , es posible despreciar su influencia para obtener una forma simplificada de la ecuación anterior.

$$\ln(x_i^{\text{L}} \gamma_i^{\text{L}}) = \frac{\Delta H_{fi}^F}{R'T} \left( \frac{T}{T_{fi}} - 1 \right) \quad (7-93)$$

Se puede demostrar que en la mayor parte de los casos esta simplificación no introduce un error significativo. Por ejemplo, consideremos el caso de la mezcla de *p*-dclorobenceno con *o*-dclorobenceno, un sistema para el que se cuenta con toda la información necesaria, incluyendo  $\Delta Cp$ . La figura siguiente muestra las diferencias entre valores calculados mediante las ecuaciones (7-92) y (7-93).



Como se puede observar, el eutéctico estimado por la ecuación (7-92) en línea cortada está un poco abajo y a la derecha del estimado por la ecuación (7-93). Este corresponde a  $x = 0.141$  y  $t = -20.5^\circ\text{C}$ , mientras el otro corresponde a  $x = 0.148$  y  $t = -20.7^\circ\text{C}$ . La diferencia prácticamente no existe desde el punto de vista de ingeniería.

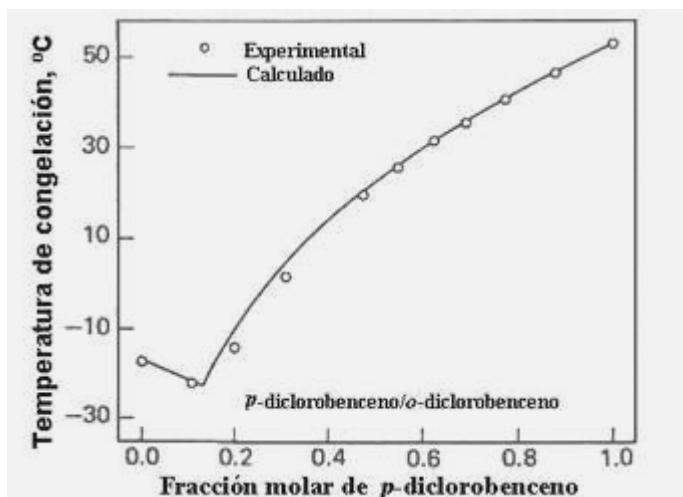
Por último, cabe acotar que la ecuación (7-93) se puede aplicar asumiendo la hipótesis de solución ideal, para la cual  $\gamma = 1$ ; entonces:

$$\ln x_i^L = \frac{\Delta H_{fi}^F}{R'T} \left( \frac{T}{T_{fi}} - 1 \right) \quad (7-94)$$

Esta ecuación fue deducida por van't Hoff a fines del siglo XIX en base a la teoría termodinámica del equilibrio. Para mostrar el uso de la ecuación (7-93) vamos a tratar dos casos típicos. En el primero se tratan mezclas binarias ideales, y en el segundo una mezcla no ideal de un electrolito débil con agua.

#### 7.14.3.1 Mezclas ideales

Tomemos las mezclas binarias *p*-diclorobenceno / *o*-diclorobenceno y *p*-diclorobenceno / *m*-diclorobenceno. Se ha afirmado que las mezclas de isómeros del diclorobenceno tienen conducta ideal. Si ello es así la ecuación (7-94) debería describir bien el comportamiento del sistema. Afortunadamente se cuenta con muchos datos experimentales de estos dos sistemas. Para el sistema *o*-diclorobenceno / *p*-diclorobenceno tenemos la siguiente gráfica donde se comparan los resultados de la ecuación (7-94) con los datos experimentales.

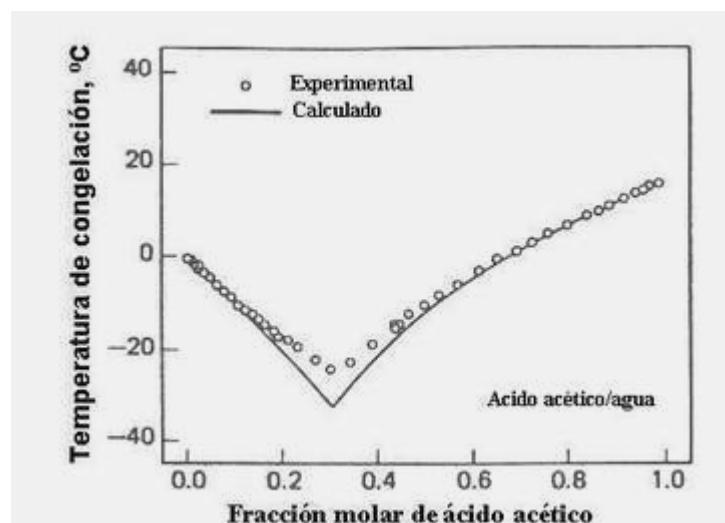


La desviación media en todo el intervalo de temperaturas es de  $1.2^\circ\text{C}$ . Para el sistema *p*-diclorobenceno / *m*-diclorobenceno esa desviación es de  $1.9^\circ\text{C}$ .

Un sistema análogo es la mezcla *o*-xileno / *p*-xileno que también exhibe un comportamiento ideal. La ecuación (7-94) produce resultados cuya desviación media es del orden de 1.5 °C entre las temperaturas estimadas y reales. Sin embargo, conviene hacer notar que hay dos puntos muy cerca y a ambos lados del punto eutéctico en los cuales la diferencia es de 6 y 7 °C, que es muy grande. Si desecharmos estos dos puntos, la desviación media es de solo 0.4 °C.

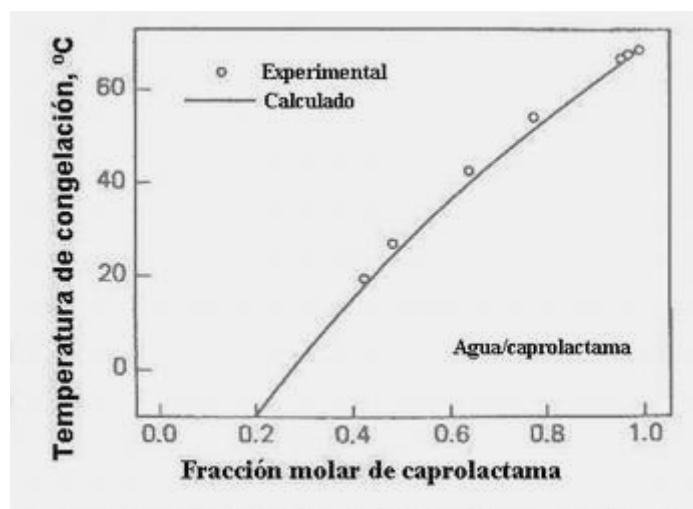
#### 7.14.3.2 Mezclas no ideales

La figura siguiente muestra la curva de equilibrio del sistema ácido acético + agua, que es fuertemente no ideal. La predicción se basa en la ecuación (7-93) y los coeficientes de actividad se obtienen mediante la ecuación de Wilson, usando valores experimentales de los parámetros  $A_{12} = 0.18878$  y  $A_{21} = 1.78285$  siendo el agua el componente 1.

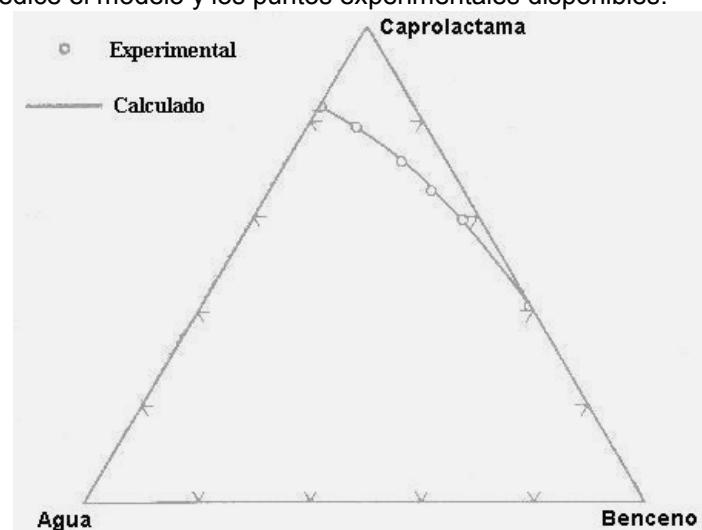


Se debe notar que existe un eutéctico muy bien representado por la ecuación (7-93) a pesar de que hay una desviación mayor en las cercanías del punto eutéctico. La calidad de la predicción es sorprendentemente buena a pesar de que nuestro modelo tiene dos puntos débiles: a) se ha supuesto que  $A_{12}$  y  $A_{21}$  son independientes de la temperatura en el intervalo -30 a 117 °C; b) el sistema contiene un electrolito. A pesar de que la ecuación de Wilson en principio no es capaz de manejar sistemas con electrolitos, se puede mejorar mucho la calidad de las predicciones obtenidas si se calculan los coeficientes  $A_{12}$  y  $A_{21}$  a cada temperatura.

Para terminar, trataremos el sistema terciario benceno / caprolactama / agua, que tiene una fase líquida no ideal. Para describir el sistema hace falta una ecuación capaz de calcular coeficientes de actividad de la fase líquida en sistemas inmiscibles, tal como la ecuación NRTL. Asumiendo que los parámetros del modelo son independientes de la temperatura se calcula el comportamiento de los pares binarios en función de la temperatura. La figura siguiente muestra la curva para el par caprolactama / agua, junto a los datos experimentales disponibles sobre esta mezcla binaria. La desviación media entre valores calculados y experimentales es de 1.4 °C.



Un estudio similar se hace con el par benceno / agua. En definitiva, es posible construir un diagrama triangular donde se representa la solubilidad de la caprolactama en una mezcla de benceno / agua a 20 °C, indicando la curva que predice el modelo y los puntos experimentales disponibles.



La desviación media de los valores de solubilidad es solo del 0.5% en peso, a pesar de las simplificaciones introducidas en el modelo.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” – Smith y Van Ness.
- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “*The Properties of Gases and Liquids*”. (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- “*Propiedades de los Gases y Líquidos*” – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- “*Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*” – Henley y Seader.
- “*Manual del Ingeniero Químico*” – R. H. Perry, editor.

# CAPITULO 8

## VAPORES

### 8.1 Diagrama de equilibrio de una sustancia pura

Aplicando la regla de las fases de Gibbs es fácil ver qué tipo de diagrama de equilibrio corresponde a una sustancia pura. Veamos por ejemplo el diagrama  $P-T$ . Por tratarse de sustancias puras  $C = 1$ . Sea una sola fase, tal como sólido.

$V = 1 - 1 + 2 = 2$ . O sea, habiendo dos grados de libertad, si se fija la presión habrá infinitas temperaturas a las que el sistema estará en equilibrio. Si hay dos fases (tal como sucede en el sistema hielo + líquido)  $V = 1 - 2 + 2 = 1$ ; fijada una presión la temperatura queda determinada. Entonces habrá una sola curva en el plano  $P-T$  que describa todos los estados de equilibrio de la mezcla sólido-líquido. Lo mismo ocurre con todas las otras mezclas posibles. Por último cuando coexisten las tres fases (sólido-líquido-vapor) es  $V = 1 - 3 + 2 = 0$ , es decir, en el punto triple no hay ningún grado de libertad y el estado es único por ser independiente de los valores de las variables.

### 8.2 Vapor saturado

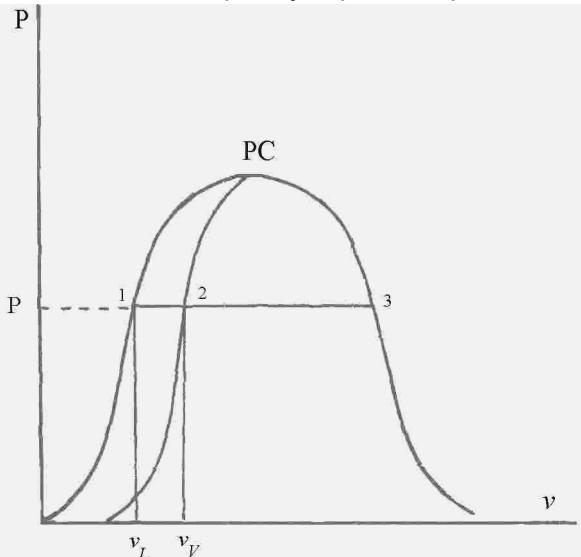
Se define así al vapor que se encuentra en la curva de puntos de rocío, que separa al vapor del líquido.

### 8.3 Vapor recalentado

Es el vapor que se encuentra a la derecha de la curva de puntos de rocío, o sea a una temperatura superior a la de equilibrio con el líquido. El grado de sobrecalentamiento viene dado por la diferencia entre la temperatura del vapor sobrecalentado y la temperatura a la que el vapor estaría saturado siguiendo una isobara.

### 8.4 Vapor húmedo

Es la mezcla de líquido y vapor en equilibrio. Su condición se modifica espontáneamente con facilidad por



variación de las propiedades de equilibrio: presión o temperatura. También se puede condensar por nucleación. Esto se observa en la naturaleza en las nieblas que pueden condensar fácilmente alrededor de núcleos sólidos como partículas de polvo o cristales. Por eso para inducir las lluvias se siembran las nubes con cristales de ioduro de potasio. Se define el título de vapor como:

$$x = \frac{m_V}{m_V + m_L} \quad (8-1)$$

$$v = x v_V + (1-x)v_L \quad (8-2)$$

$$h = x h_V + (1-x)h_L \quad (8-3)$$

$$s = x s_V + (1-x)s_L \quad (8-4)$$

$$x = \frac{\overline{12}}{\overline{13}} \quad (8-5)$$

$$1 - x = \frac{\overline{23}}{\overline{13}} \quad (8-6)$$

### 8.5 Calor latente de vaporización

Dado que la regla de las fases muestra que en un cambio de fase (coexistencia de dos fases) al fijar la temperatura queda fijada la presión en correspondencia, el proceso de evaporación ocurre a temperatura constante si la presión es constante. Esto sólo es cierto para sustancias puras, ya que las mezclas no tienen un punto de ebullición definido sino un rango de temperaturas de equilibrio de fases.

Suponiendo un recipiente cerrado por un pistón ideal de modo tal que la presión sea constante y que contiene líquido hirviendo, aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados tenemos:

$$\Delta Q_{L \rightarrow V} = \Delta h - v \Delta P = \Delta h \Rightarrow \Delta Q_{L \rightarrow V} = \Delta Q_{V \rightarrow L} = \lambda = h_v - h_L$$

Denominamos a  $\lambda$  calor latente de vaporización. Por ser  $\lambda$  una diferencia de entalpías, que son función de  $P$  y  $T$ , también  $\lambda$  es función de  $P$  y  $T$ .

$$h = u + P \times v \Rightarrow \lambda = h_v - h_L \quad (8-7)$$

$$\lambda = (u + P \times v)_v - (u + P \times v)_L = u_v - u_L + P(v_v - v_L)$$

Se suele llamar *calor interno de vaporización* a la diferencia  $u_v - u_L$ .

Se suele llamar *calor externo de vaporización* al producto  $P(v_v - v_L)$ .

## 8.6 Ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es importante porque es la base teórica de muchos métodos de estimación de curvas de presión de vapor-temperatura y de calor latente de vaporización. Ya se dedujo anteriormente en el apartado 7.11.1 pero la volveremos a deducir para mayor énfasis. Ya se dedujo en el apartado 7.1 que en el equilibrio de fases la energía libre de Gibbs en cada fase es la misma.

$$g_V = g_L \Rightarrow dg_V = dg_L$$

Para vapores puros es:

$$dg = vdP - sdT \Rightarrow v_v dP - s_v dT = v_L dP - s_L dT$$

$$\therefore dP = (s_v - s_L) dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_v - s_L}{v_v - v_L}$$

Pero:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{\lambda}{T} \Rightarrow s_v - s_L = \frac{\lambda}{T} \quad (8-8)$$

Por lo tanto:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)}} \quad \text{Ecuación de Clapeyron} \quad (8-9)$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron es una simplificación de la ecuación más exacta de Clapeyron. Si se desprecia  $v_L$  frente a  $v_v$  que es bastante mayor, y se supone que el vapor se comporta como un gas ideal (lo que es razonable en condiciones moderadas, pero inexacto en condiciones alejadas de las normales) y además se supone constante el calor latente de vaporización en un rango moderado de  $P$  y  $T$ , resulta:

$v_v = \frac{RT}{P}$  donde:  $R = \frac{R'}{PM}$  es la constante particular del vapor en cuestión. Además  $\lambda = \lambda_0 = \text{constante}$ . Entonces:

$$\lambda_0 = \frac{R^2 T}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \lambda_0 \equiv \frac{R^2 T}{P} \frac{\Delta P}{\Delta T} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\lambda_0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Integrando:

$$\boxed{\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\lambda_0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (8-10)$$

Esta ecuación es bastante exacta a presiones bajas, aumentando el error a medida que crece la presión. Se pueden escribir ecuaciones análogas a las de Clausius y Clapeyron para obtener calor de fusión y sublimación.

## 8.7 Diagrama de Mollier

La entropía es una función potencial al igual que la entalpía. Veamos el diagrama de Mollier o diagrama  $h-s$ . De la ecuación (6-24) del capítulo 6 sobre energía libre tenemos:

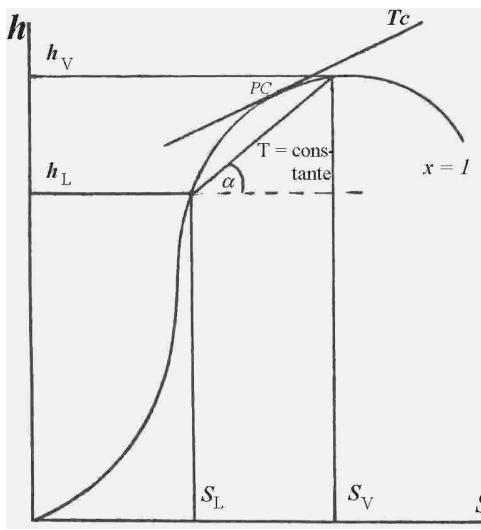
$$dh = Cp dT + \left[ v - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Para líquidos a temperaturas alejadas de  $T_c$  el segundo término es pequeño, por lo tanto:  $dh = Cp dT$  (para líquidos alejados del punto crítico). Esta es la ecuación diferencial de una relación lineal. Teniendo el diagrama  $h-s$  o tablas de vapor de la sustancia, es fácil obtener una estimación del calor latente de evaporación. De la ecuación (8-7):

$$\lambda = h_V - h_L$$

Igualmente de la ecuación (8-8):

$$s_V - s_L = \frac{\lambda}{T} \Rightarrow \frac{h_V - h_L}{s_V - s_L} = \frac{\lambda}{\frac{\lambda}{T}} = T = \operatorname{tg}(\alpha) \quad (8-11)$$



Recordando las ecuaciones que estudiamos en el capítulo 6 sobre energía libre, de la ecuación (6-20) y de la definición de  $C_p$  tenemos que la pendiente de las isobaras en el interior de la zona de coexistencia de fases es:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\frac{\partial h}{\partial T}}{\frac{\partial S}{\partial T}} \right)_P = \frac{C_p}{C_p/T} = T \quad (8-12)$$

Por lo tanto las isobaras coinciden con las isotermas. A su vez la pendiente de las isotermas es:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial S} \right)_T = \left( \frac{\frac{\partial h}{\partial P}}{\frac{\partial S}{\partial P}} \right)_T = \frac{v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{-\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} = T - v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \quad (8-13)$$

Dentro de la zona de coexistencia de fases hay temperatura constante a presión constante, por lo tanto:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial h}{\partial S} \right)_T = T$$

Cuando se sale de la zona de coexistencia de fases esto ya no es cierto, es decir:  $\left( \frac{\partial h}{\partial S} \right)_T \neq 0$  y suponiendo que el vapor se comporte como un gas ideal tenemos:

$$T = \frac{Pv}{R} \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{P}{R} \Rightarrow v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{Pv}{R} = T \Rightarrow \left( \frac{\partial h}{\partial S} \right)_T = T - T = 0$$

Las isotermas tienden a ser horizontales fuera de la campana que delimita la zona de coexistencia de fases. Las isobaras fuera de la campana en cambio tienen tendencia a ser verticales porque si se calienta un vapor a  $P$  constante tiende a aumentar su temperatura y se va hacia isotermas superiores.

## 8.8 Correlaciones entre presión de vapor y temperatura

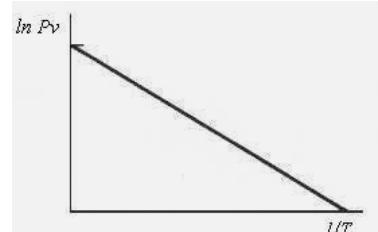
Este tema tiene una gran importancia práctica por su relación con los procesos de separación líquido-vapor; por tal razón se le ha dedicado una gran cantidad de esfuerzo. En consecuencia, la cantidad de correlaciones que existen es muy grande. Nosotros nos ocuparemos sólo de las mas exactas y simples, además de ser las mas aplicables a casos prácticos.

En general se suele dividir las correlaciones en dos tipos: las que derivan de algún modo de la ecuación de Clapeyron, es decir que tienen una base racional, y las que tienen una base empírica, es decir no teórica.

### 8.8.1 Correlaciones de base teórica

De la ecuación de Clausius-Clapeyron (donde se supone comportamiento ideal, se desprecia el volumen líquido respecto del de vapor y se supone constante el calor latente) se deduce, con estas limitaciones e inexactitudes:

$$-d[\ln(P_v)] = -\frac{\lambda_0}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \frac{d(\ln P_v)}{dT} = -\frac{\lambda_0}{R}$$



Esto sugiere que una representación de  $\ln(P_v)$  en función de  $1/T$  deberá ser una recta de pendiente  $-\frac{\lambda_0}{R}$ .

Esto por supuesto no es así mas que en un intervalo reducido de presiones y temperaturas, en el rango bajo. Prolongando los ejes hacia zonas de alta temperatura y presión aparece una curvatura mas o menos pronunciada. Esta es la base de la correlación de Kirchoff.

Lo que hizo Kirchoff fue suponer que, puesto que  $\lambda_0$  es una diferencia de entalpías y que la entalpía depende de  $C_p$  (que se puede describir como polinomio cúbico de  $T$ ) también es posible describir a  $\lambda_0$  como polinomio cúbico de  $T$ .

$$\lambda_0 = A + B \times T + C \times T^2 + D \times T^3$$

Tomando la ecuación de Clapeyron y despreciando el volumen líquido respecto del volumen de vapor tenemos:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} \equiv \frac{\lambda}{T v_v}$$

Asumiendo comportamiento ideal:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T \left( R \frac{1}{P_v} \right)} = \frac{\lambda P_v}{R T^2} \Rightarrow \frac{dP_v}{P_v} = \frac{\lambda dT}{R T^2}$$

Reemplazando  $\lambda_0$  tenemos:

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{(A + BT + CT^2 + DT^3) dT}{R T^2}$$

Integrando:

$$\ln(P_v) = \frac{A'}{T} + B' \ln(T) + C' \times T + D' \times T^2 \quad (8-14)$$

Esta es la ecuación de Kirchoff. Muestra que la gráfica de  $\ln(P_v)$  en función de  $1/T$  no es lineal sino una combinación de una recta, una parábola y una hipérbola, con una contribución logarítmica cuyo peso es menor. La influencia de la componente parabólica es pequeña a bajas temperaturas, y aumenta con esta. Si bien la exactitud de la ecuación de Kirchoff es mala, se comenta aquí porque constituye la base de varias ecuaciones empíricas.

### 8.8.1.1 Ecuación de Antoine

Cox en 1923 sugirió tomar una escala logarítmica para  $P_v$  y una recta con pendiente positiva que representa la presión de vapor del agua (generalmente usada como sustancia de referencia porque sus propiedades se conocen muy bien) que se emplea para calibrar la otra escala en unidades de temperatura. Entonces las gráficas de  $P_v$  de otras sustancias aparecen como líneas rectas o casi rectas. Un gráfico de este tipo se llama "recta de Cox". Calingaert y Davis en 1925 demostraron que esto equivale a tomar una escala de tem-

peratura en la que se representan los valores de  $\frac{1}{T-C}$ . Esto en sustancia equivale a la vieja correlación de

Antoine (1888) que si se piensa no es mas que una representación hiperbólica, es decir equivalente a tomar el primer término de la ecuación (8-14) de Kirchoff. La ecuación de Antoine es:

$$\log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{T - C} \quad (T \text{ en } ^\circ\text{K}) \quad (8-15)$$

Alternativamente se puede encontrar a veces en la forma siguiente.

$$\log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{t + c} \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (8-15')$$

Para muchos casos se puede tomar  $C = -43$   $^\circ\text{K}$  (o  $c = 230$   $^\circ\text{C}$ ).  $C$  se puede estimar de las relaciones siguientes:

$C = -0.3 + 0.034 \times T_b$  si  $T_b < 125$   $^\circ\text{K}$  y/o para elementos monoatómicos;

$C = -18 + 0.19 \times T_b$  si  $T_b > 125$   $^\circ\text{K}$  o para sustancias poli atómicas.

$T_b$  es la temperatura normal de ebullición ( $^\circ\text{K}$ ) es decir la temperatura a la que hiere el líquido a la presión atmosférica, y es muy fácil de medir.

A continuación una pequeña lista de constantes de la ecuación de Antoine, donde la constante responde a la forma de la ecuación (8-15').

Compuesto	A	B	C	Intervalo de temperatura aplicable (°C)
Metano	7.61184	389.93	267.0	-183 a -152.5
Etano	7.80266	657.40	257.0	-142 a -75
Etileno	7.74756	585.00	255.0	-153 a -91
Propileno	7.81960	785.00	247.0	-112 a -32
Propano	7.82973	813.20	248.0	-108 a -25
1-Buteno	7.84290	927.10	240.0	-81 a 12.5
n-Butano	7.83029	945.90	240.0	-77 a 19
n-Pentano	7.85221	1064.64	232.0	-50 a 57
iso-Pentano	7.80380	1027.25	234.0	-57 a 49
Benceno	7.89745	1207.35	220.237	-5.5 a 104
n-Hexano	7.87773	1171.53	224.366	-25 a 92
Ciclohexano	7.84498	1203.526	222.863	7.6 a 105
Tolueno	7.95334	1343.943	219.377	6 a 136
n-Heptano	7.90319	1268.586	217.954	2 a 123
n-Octano	7.92374	1355.126	209.517	19 a 152

Listas mas completas se pueden encontrar en "The Properties of Gases and Liquids" de Reid, Prausnitz y Poling y en el "Manual del Ingeniero Químico". La ecuación de Antoine no se debe usar si  $P_v > 1500$  mm Hg pues el error crece. Los valores de las constantes también se pueden hallar a partir de datos  $T-P_v$  en tres puntos o mas, resolviendo el sistema de ecuaciones correspondiente. Usamos la ecuación (8-15') donde  $P_v$  está en mm Hg.,  $t$  en °C.

### 8.8.1.2 Ecuación de Thodos

Una ecuación algo mas precisa se debe a Thodos:

$$\log_{10}(P_v) = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D \left[ \frac{T}{T_d} - 1 \right]^n \quad (8-16)$$

$P_v$  está en mm de Hg,  $T$  y  $T_d$  en °K y se puede omitir el último término si  $T < T_d$ . Una pequeña tabla de constantes es la siguiente.

Compuesto	$T_d$	A	B	C	D	n
Metano	118.83	7.18025	-297.1	-8000	0.257	1.32
Etano	204.74	7.80266	-624.24	-15912	0.1842	1.963
Propano	261.20	7.80064	-785.6	-27800	0.2102	2.236
n-Butano	312.30	7.78880	-902.4	-44493	0.4008	2.40
n-Pentano	357.79	7.77767	-988.6	-66936	0.6550	2.46
n-Hexano	398.79	7.75933	-1054.9	-92720	0.9692	2.49
n-Heptano	437.34	7.74242	-1108.0	-121489	1.3414	2.50
n-Octano	471.00	7.72908	-1151.6	-152835	1.7706	2.50
n-Nonano	503.14	7.72015	-1188.2	-186342	2.2438	2.50
n-Decano	533.13	7.71506	-1219.3	-221726	2.7656	2.50
n-Dodecano	587.61	7.71471	-1269.7	-296980	3.9302	2.50

Tablas mas extensas se pueden encontrar en "The Properties of Gases and Liquids" de Reid, Prausnitz y Poling.

### Discusión

Los métodos racionales han tenido un éxito moderado en describir las propiedades del vapor. Debido a ello se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de ecuaciones empíricas que hoy describen con mucha mayor exactitud las relaciones  $T-P_v$ . No obstante, la ecuación de Antoine es útil dentro de su relativa exactitud por la simplicidad y rapidez de su uso. Volveremos mas adelante sobre esto cuando tratemos la estimación de calor latente de vaporización.

### 8.8.2 Correlaciones empíricas

Existen muchas correlaciones empíricas. No podemos tratarlas todas, debido a la extensión del tema. Una discusión detallada y documentada se encontrará en “*The Properties of Gases and Liquids*”, de Reid, Prausnitz y Poling.

#### 8.8.2.1 Ecuación de Lee y Kesler

Es una modificación de la correlación de Pitzer basada en el método generalizado de estados correspondientes usando el factor acéntrico. Una ventaja de esta ecuación es que permite estimar en casos en que se desconoce el factor acéntrico. Ver Lee y Kesler, “A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three Parameter Corresponding States”, *AIChE Journal*, May, 1975, pág. 510-527.

$$\ln(P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r) \quad (8-17)$$

$$f^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \times \ln(T_r) + 0.169347 \times T_r^6 \quad (8-18)$$

$$f^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \times \ln(T_r) + 0.43577 \times T_r^6 \quad (8-19)$$

$$\omega = \alpha / \beta \quad (8-20)$$

$$\alpha = -\ln(P_c) - 5.97214 + \frac{6.09648}{T_{br}} + 1.28862 \times \ln(T_{br}) - 0.169347 \times T_{br}^6 \quad (8-20')$$

$$\alpha = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.4721 \times \ln(T_{br}) + 0.435777 \times T_{br}^6 \quad (8-20'')$$

donde:  $P_{vr} = \frac{P_v}{P_c}$     $T = \frac{T}{T_c}$     $T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$    ( $P_c$  en ata)

#### 8.8.2.2 Correlación de Gomez-Nieto y Thodos

Estos autores (*Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 16 1977 pág. 254 y vol. 17 1978 pág. 45) han desarrollado una correlación excelente de base totalmente empírica.

$$\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + \gamma \left[ T_r^n - 1 \right] \quad (8-21)$$

$$m = 0.78425 \times e^{0.089315 \times s} - \frac{8.5217}{e^{0.78426 \times s}} \quad (8-22)$$

$$n = 7 \quad (8-23)$$

$$\beta = -4.267 - \frac{221.79}{s^{2.5} \times e^{0.0384 \times s^{2.5}}} + \frac{3.8126}{e^{\left( \frac{2272.44}{s^3} \right)}} + \Delta^* \quad (8-24)$$

$\Delta^* = 0$  excepto para el He ( $\Delta^* = 0.41815$ ), para el H<sub>2</sub> ( $\Delta^* = 0.19904$ ) y para el Ne ( $\Delta^* = 0.02319$ ).

$$\gamma = a \times s + b \times \beta \quad (8-25)$$

Las tres ecuaciones anteriores para  $m$ ,  $\gamma$  y  $\beta$  son válidas para compuestos no polares. Para compuestos polares que no forman puente de hidrógeno, incluyendo al amoníaco y al ácido acético,  $m$  y  $\gamma$  se calculan de las siguientes relaciones.

$$m = 0.466 \times T_c^{0.166} \quad (8-22')$$

$$\gamma = 0.08594 \times e^{7.462 \times 10^{-4} \times T_c} \quad (8-25')$$

Para sustancias que forman puente de hidrógeno (como el agua y los alcoholes):

$$\mathbf{m} = 0.0052 \times M^{0.29} \times T_c^{0.72} \quad (8-22'')$$

$$\gamma = \frac{2.464}{M} e^{9.8 \times 10^{-6} \times T_c} \quad (8-25'')$$

M es el peso molecular del monómero.

Para estas dos categorías de sustancias,  $\beta$  se obtiene de la ecuación (8-25) que define a  $\gamma$ :

$$\beta = \frac{\gamma - a \times s}{b} \quad (8-24')$$

$$a = \frac{\frac{1}{T_{br}} - 1}{\frac{T_{br}^7}{T_{br}} - 1} \quad (8-26)$$

$$b = \frac{\frac{1}{T_{br}^m} - 1}{1 - T_{br}^7} \quad (8-27)$$

$$s = \frac{T_b \times \ln(P_c)}{T_c - T_b} \quad (P_c \text{ en ata}) \quad s = T_{br} \frac{\ln\left(\frac{P_c}{1.01325}\right)}{1 - T_{br}} \quad (P_c \text{ en bar}) \quad (8-28)$$

### 8.8.2.3 Correlación de Riedel, Planck y Miller

Una modificación del método original extiende y simplifica su utilidad. Está basado en las correlaciones de Riedel y Kirchoff.

$$\ln(P_{vr}) = -\frac{G}{T_r} [1 - T_r^2 + K(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad (8-29)$$

$$K = \frac{\frac{h}{G} - 1 - T_{br}}{(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2} \quad (8-30)$$

$$G = 0.4835 + 0.4605 \times h \quad (8-31)$$

$$h = \frac{T_{br} \times \ln(P_c)}{1 - T_{br}} \quad (8-32)$$

#### Discusión

Los tres métodos que acabamos de describir son buenos y exactos, adaptándose a la mayoría de los casos de interés práctico. No dan buenos resultados con sustancias muy polares o asociadas. Puesto que en general son ecuaciones explícitas en  $P_v$  pero implícitas en  $T$ , para el caso de que se necesite obtener  $T$  hay que usar un método de recurrencia, es decir, iterativo.

#### Ejemplo 8.1 Cálculo de la presión de vapor.

Calcular la presión de vapor del benceno a 40 °C.

#### Datos

$t_b = 80.1$  °C;  $T_b = 353$  °K;  $T_c = 562$  °K;  $P_c = 48.3$  ata;  $\omega = 0.21$ . Constantes de la ecuación de Antoine: A = 7.89745; B = 1207.35; c = 220.237. Valor experimental:  $P_v = 0.24$  ata a 40 °C.

#### Solución

Intentaremos calcular con todos los métodos a nuestra disposición, comparando los distintos resultados con el valor experimental (que suponemos exacto) dando el error en cada caso.

$$1) \text{ Ecuación de Antoine: } \log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{t + c} = 6.89745 - \frac{1206.35}{40 + 220.237}$$

$$\text{Obtenemos: } \log_{10}(P_v) = 2.26187 \Rightarrow P_v = 182.75 \text{ mm Hg} = 0.2405 \text{ ata}$$

error: 0.2%.

2) Ecuación de Lee-Kesler:  $\ln(P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r)$

$$T_r = \frac{313}{562} = 0.557$$

$$f^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \times \ln(T_r) + 0.169347 \times T_r^6 = -4.259974$$

$$f^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \times \ln(T_r) + 0.43577 \times T_r^6 = -5.0173253$$

$$\ln(P_{vr}) = -4.259974 - 0.21 \times 5.0173253 = -5.3136123 \Rightarrow P_v = 0.2378 \text{ ata}$$

**error: 0.9%**

3) Correlación de Gomez-Nieto y Thodos:  $\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + \gamma \left[ T_r^n - 1 \right]$

$$T_{br} = \frac{353}{562} = 0.6281138 \quad s = \frac{T_b \times \ln(P_c)}{T_c - T_b} = 6.5489634$$

$$m = 0.78425 \times e^{0.089315 \times s} - \frac{8.5217}{e^{0.78426 \times s}} = 1.357497$$

$$\beta = -4.267 - \frac{221.79}{s^{2.5} \times e^{0.0384 \times s^{2.5}}} + \frac{3.8126}{e^{\left( \frac{2272.44}{s^3} \right)}} + \Delta^* = -4.2956928$$

$$a = \frac{\frac{1}{T_{br}} - 1}{\frac{T_{br}}{T_{br}^7} - 1} = 0.6158214 \quad b = \frac{\frac{1}{T_{br}^m} - 1}{\frac{T_{br}}{1-T_{br}^7}} = 0.9153251$$

$$\gamma = a \times s + b \times \beta = 0.1006668$$

$$\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + \gamma \left[ T_r^n - 1 \right] = -5.3100924 \Rightarrow P_v = 0.24 \text{ ata}$$

**error: 0.55%**

4) Correlación de Riedel, Planck y Miller:

$$\ln(P_{vr}) = -\frac{G}{T_r} \left[ 1 - T_r^2 + K(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right]$$

$$h = \frac{T_{br} \times \ln(P_c)}{1 - T_{br}} = 6.5489634 \quad G = 0.4835 + 0.4605 \times h = 3.4992976$$

$$K = \frac{\frac{h}{G} - 1 - T_{br}}{(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2} = 0.4850753$$

$$\ln(P_{vr}) = -5.2770476 \Rightarrow P_v = 0.2467$$

**error: 2.8%**

### Ejemplo 8.2 Cálculo de la presión de vapor.

Calcular la presión de vapor del propano a las siguientes temperaturas (°C):

$t_1 = -42.07; t_2 = -17.78; t_3 = 15.56; t_4 = 48.89; t_5 = 82.22; t_6 = 97.81$ .

Datos

$T_b = 231.1 \text{ °K}; PM = 44.097; T_c = 370 \text{ °K}; P_c = 42.02 \text{ ata}; \omega = 0.152$ .

Valores experimentales: la tabla siguiente resume algunos resultados publicados (Canjar y Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co., Houston, Tex., 1967).

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.00	2.611	7.321	17.480	32.258	42.02

Solución

Intentaremos calcular con todos los métodos a nuestra disposición, comparando los distintos resultados con los valores experimentales dando el error en cada caso. Los resultados se resumen en forma tabular.

1) Ecuación de Antoine: esta ecuación sólo es aplicable en la primera temperatura, puesto que los coeficientes sólo son válidos para temperaturas desde -108 hasta -25 °C.

$$\log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{t + c} = 6.82973 - \frac{813.2}{248 - 42.07}$$

Obtenemos:  $\log_{10}(P_v) = 2.88178 \Rightarrow P_v = 761.70 \text{ mm Hg} = 1.002243 \text{ ata}$ .

**error: 0.2%**

$$\begin{aligned} 2) \text{Ecuación de Thodos: } \log_{10}(P_v) &= A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D \left[ \frac{T}{T_d} - 1 \right]^n = \\ &= 6.80064 - \frac{785.6}{T} - \frac{27800}{T^2} + 0.2102 \left[ \frac{T}{261.2} - 1 \right]^{2.236} \end{aligned}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.00497	2.6183	7.3654	17.63	32.43	41.99
<b>Error (%)</b>	+0.50	+0.28	+0.61	+0.91	+0.53	-0.06

3) Ecuación de Lee-Kesler:  $\ln(P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r)$

$$f^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \times \ln(T_r) + 0.169347 \times T_r^6 = +0.0000007$$

$$f^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \times \ln(T_r) + 0.43577 \times T_r^6 = +0.00007$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	0.99083	2.6117	7.366	17.548	32.26	42.02
<b>Error (%)</b>	-0.92	+0.03	+0.61	+0.41	+0.01	+0.002

4) Correlación de Gomez-Nieto y Thodos:  $\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + \gamma \left[ T_r^n - 1 \right]$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.004	2.601	7.351	17.512	32.245	42.03
<b>Error (%)</b>	+0.40	-0.38	+0.41	+0.19	-0.04	+0.02

5) Correlación de Riedel, Planck y Miller:  $\ln(P_{vr}) = -\frac{G}{T_r} \left[ 1 - T_r^2 + K(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right]$

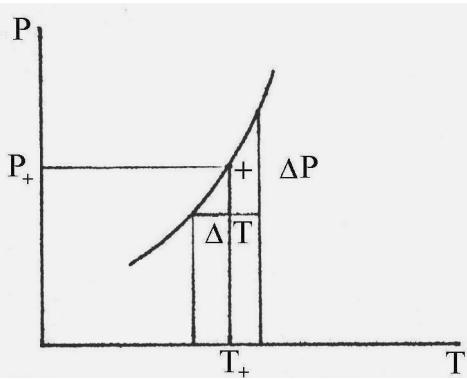
Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.000	2.601	7.258	17.306	32.085	41.00
<b>Error (%)</b>	0.00	-0.38	-0.86	-1.06	-0.53	-2.43

## 8.9 Correlaciones para calcular calor latente de vaporización

Existen dos grandes clases de correlaciones: las basadas en una evaluación de  $\lambda$  en base a la curva de presión de vapor-temperatura y en la ecuación de Clapeyron, y las correlaciones empíricas. No se puede establecer una diferencia que permita definir una clara preferencia entre una u otra clase, pero posiblemente los métodos basados en la ecuación de Clapeyron sean ligeramente superiores cuando se cuenta con muchos datos de la curva y se usa un buen algoritmo de derivación numérica.

### 8.9.1 Correlaciones derivadas de la ecuación de Clapeyron



Nuestro problema es determinar  $\lambda$  en las condiciones  $T_+$  y  $P_+$ . Suponemos tener una curva densa (con muchos puntos muy cercanos entre sí) y con datos precisos.

Sabemos que la derivada se puede aproximar por incrementos finitos es decir (con gran error):

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (8-33)$$

A su vez la diferencia  $(v_V - v_L)$  se puede aproximar mediante el factor de compresibilidad:

$$v_V = \frac{Z_V RT}{P} \quad v_L = \frac{Z_L RT}{P}$$

Como las condiciones del vapor y del líquido son las mismas,  $P$  y  $T$  son iguales:

$$v_V - v_L = \frac{Z_V RT}{P} - \frac{Z_L RT}{P} = (Z_V - Z_L) \frac{RT}{P} = \Delta Z \frac{RT}{P} \quad (8-34)$$

El valor  $\Delta Z$  suele estar alrededor de 0.95 ( $\pm 1\%$ ) para la mayoría de las sustancias y se puede estimar. Para ello, Haggenmacher (*Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40 pág. 436 1948) propone:

$$\Delta Z = \sqrt{1 - \frac{1}{P_c \times T_{br}^3}} \quad \text{donde: } T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (8-35)$$

Thomson (*Chem. Rev.* vol. 38 pág. 1, 1946) propone:

$$\text{a) } \log_{10}(\Delta Z) = 2.106x^2 - 1.0268x \quad \text{para } 0 < \frac{P_r}{T_r} < 0.2 \quad (8-36)$$

$$\text{b) } \log_{10}(\Delta Z) = 0.136x^2 - 0.645x - 0.0185 \quad \text{para } 0.2 < \frac{P_r}{T_r} < 1 \quad (8-37)$$

$$\text{c) } \Delta Z = 1 - 0.97 \frac{P_r}{T_r} \quad \text{para } \frac{P_r}{T_r} < 0.1 \quad (8-38)$$

$$\text{donde: } x = -\log_{10}\left(1 - \frac{P_r}{T_r}\right)$$

Cualquiera de las correlaciones anteriores se puede aplicar en un esquema de evaluación partiendo de datos experimentales o bien obtenidos de alguna correlación de  $P_v-T$  de las ya conocidas. A partir de la ecuación de Clapeyron y contando con una curva  $P_v-T$  experimental o calculada por un buen método de estimación se puede aplicar el esquema de derivación numérica de Douglas y Avakian; este esquema toma siete puntos, distribuidos tres a la derecha y tres a la izquierda del punto central, en el cual se quiere obtener  $\lambda$ . Así los puntos quedan identificados como sigue:  $(P_{v-3}, T_3)$ ,  $(P_{v-2}, T_2)$ ,  $(P_{v-1}, T_1)$ ,  $(P_{v0}, T_0)$ ,  $(P_{v1}, T_1)$ ,  $(P_{v2}, T_2)$ ,  $(P_{v3}, T_3)$ . La aproximación numérica a la derivada queda expresada como sigue:

$$\frac{dP_v}{dT} \approx \frac{1}{\Delta T} \left[ \frac{397 \sum_{i=-3}^3 i \times P_{Vi}}{1515} - \frac{7 \sum_{i=-3}^3 i^3 \times P_{Vi}}{216} \right] \quad (8-39)$$

Nota: evidentemente  $P_{v_0}$  queda excluido ya que  $i = 0$ . Aquí  $\Delta T$  es el intervalo de separación de los datos de temperatura. Este esquema sólo se puede aplicar en casos en que los valores de temperatura estén igualmente espaciados. Otros esquemas se pueden consultar en textos de Cálculo Numérico. Entonces la ecuación de Clapeyron queda así:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} = \frac{\lambda P_v}{RT^2 \Delta Z} \Rightarrow \lambda = \frac{RT^2 \Delta Z}{P_v} \frac{dP_v}{dT} \quad (8-40)$$

También se puede aplicar otro esquema derivado de la correlación de Lee-Kesler.

$$\frac{-d[\ln(P_v)]}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)} = \frac{\lambda T_r}{\Delta v P_v} \Rightarrow \lambda = \frac{-d[\ln(P_v)]}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)} \Delta Z RT_c \quad (8-41)$$

Donde:

$$\frac{-d[\ln(P_v)]}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)} = 6.09648 - 1.28862 \times T_r + 1.016 \times T_r^3 + \omega(15.6875 - 13.4721 \times T_r + 2.615 \times T_r^7) \quad (8-42)$$

Por último tenemos la posibilidad de estimar la pendiente de la curva de presión de vapor-temperatura a través de la ecuación de Antoine, si las presiones de vapor son menores de 1500 mm Hg.

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{2.303 \times B \times P_v}{(t+c)^2} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)}$$

Como para presiones de este orden el vapor se comporta como gas ideal, la ecuación se simplifica a:

$$\frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} \approx \frac{\lambda}{T v_v} = \frac{\lambda P_v}{RT^2} \Rightarrow \lambda = \frac{2.303 \times B \times RT^2}{(t+c)^2} \quad (8-43)$$

Existe otra forma de atacar el problema de la estimación de  $\Delta v$ . En vez de evaluar  $\Delta v$  en forma indirecta, estimando  $\Delta Z$  por medio de las relaciones (8-34), se puede evaluar  $\Delta v$  directamente si se calculan  $v_v$  y  $v_L$  individualmente mediante ecuaciones de estado. La ecuación de Clapeyron se puede expresar:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} = \frac{\lambda}{T \Delta v} \Rightarrow \lambda = T \Delta v \frac{dP_v}{dT}$$

$\Delta v = v_v - v_L$ . Puesto que existen varias ecuaciones de estado aptas para evaluar volumen específico no desarrollamos esta alternativa pero la ilustraremos mas adelante con un ejemplo.

## 8.9.2 Correlaciones de base empírica

Existen muchas correlaciones de este tipo, fundamentalmente porque los datos experimentales necesarios para aplicar la ecuación de Clapeyron no abundan, y si bien se pueden reemplazar por datos obtenidos por correlación siempre existe alguna incertidumbre cuando se manejan casos en los que no se tiene experiencia. Aquí vamos a tratar dos métodos, refiriendo para ampliación y discusión a la literatura especializada.

### 8.9.2.1 Correlación de Pitzer modificada

La correlación generalizada de estados correspondientes original de Pitzer ha sido modificada y mejorada por diversos autores (Chen, Carruth, etc.) y la mejor versión es la que presentan Reid, Sherwood y Prausnitz ("The Properties of Gases and Liquids", 3rd. edition, 1977, pág. 200).

$$\frac{\lambda}{RT_c} = 7.08(1-T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1-T_r)^{0.456} \quad (8-44)$$

Esta correlación da muy buenos resultados a altas presiones, hasta cerca del punto crítico, y es preferible en la zona de altas presiones y temperaturas a cualquier otra; su desempeño en la zona baja no es tan bueno pero resulta satisfactorio.

### 8.9.2.2 Correlación de Riedel

Riedel propuso (*Chem. Ing. Tech.*, vol. 26, pág. 679, 1974) la ecuación (8-45). Esta ecuación proporciona el calor latente de ebullición en el punto normal de ebullición de modo que si se desea a otra temperatura habrá que recalcularlo mediante la correlación que damos en el punto siguiente (8.9.3).

$$\frac{\lambda}{T_b} = \frac{2.17[\ln(P_c - 1)]}{0.93 - T_{br}} \quad (8-45)$$

$\lambda$  está dado en cal/gr.  $T_{br}$  es la temperatura reducida de ebullición normal. La exactitud es bastante buena, con errores generalmente menores del 5%.

### Ejemplo 8.3 Cálculo del calor latente de vaporización.

Calcular el calor latente de vaporización del agua a la temperatura normal de ebullición.

Datos:  $T_b = 373^\circ\text{K}$ ;  $T_c = 647.1^\circ\text{K}$ ;  $P_c = 217.6$  ata;  $\omega = 0.348$ . Valor experimental:  $\lambda_b = 970.3$  BTU/Lb =  $970.3 \times 5/9 = 539.06$  cal/gr.

#### Solución

Igual que antes, calcularemos usando los diversos métodos que tenemos y compararemos los resultados con el valor experimental para determinar el error.

1) Calculando a partir de la ecuación de Clapeyron:  $\lambda = \frac{RT^2 \Delta Z}{P_v} \frac{dP_v}{dT}$

Primeramente evaluaremos numéricamente la derivada en base a datos experimentales [ecuación (8-39)]. Necesitamos 7 puntos de presión de vapor en función de temperatura. El punto central ( $P_{v0}, T_0$ ) es-tá a  $373^\circ\text{K}$ , donde  $P_v = 1$  ata. Los datos experimentales se muestran en la siguiente tabla.

$t$	85	90	95	100	105	110	115
$P_v$	0.57057	0.69206	0.83437	1	1.19244	1.41423	1.66883

entonces:  $\frac{dP_v}{dT} \approx \frac{1}{\Delta T} \left[ \frac{397 \sum_{i=-3}^3 i \times P_{v_i}}{1515} - \frac{7 \sum_{i=-3}^3 i^3 \times P_{v_i}}{216} \right] = \frac{1.3356993 - 1.1598109}{5}$

$$\therefore \frac{dP_v}{dT} = 0.0351776 \frac{\text{ata}}{\text{°K}} \Rightarrow$$

$$\lambda = \frac{RT^2 \Delta Z}{P_v} \frac{dP_v}{dT} = 0.0351776 \frac{1.987 \times 373^2 \times \Delta Z}{1 \times 18}$$

Usando la correlación de Haggenmacher:  $\Delta Z = \sqrt{1 - \frac{1}{P_c \times T_{br}^3}}$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{373}{647} = 0.5765 \Rightarrow \Delta Z = 0.9879 \Rightarrow \lambda = 533.73 \quad \text{error: -0.99%}.$$

Usando la correlación de Thomson:  $\frac{P_r}{T_r} = \frac{647}{217.6 \times 373} = 0.00797$

$$x = -\log_{10} \left( 1 - \frac{P_r}{T_r} \right) = 0.0034758 \quad \log_{10}(\Delta Z) = 2.106x^2 - 1.0268x = -0.00354$$

De donde  $\Delta Z = 0.99187 \Rightarrow \lambda = 535.88 \quad \text{error: -0.59%}.$

Otra posibilidad es evaluar a partir de la correlación de Lee-Kesler, ecuación (8-41); de la ecuación (8-42) tenemos:

$$\frac{-d[\ln(P_v)]}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)} = 6.09648 - 1.28862 \times T_r + 1.016 \times T_r^3 + \omega \left( 15.6875 - 13.4721 \times T_r + 2.615 \times T_r^7 \right) = 8.3239343$$

$$\therefore \lambda = \frac{-d[\ln(P_v)]}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)} \Delta Z R T_c = \frac{8.3239343 \times 1.987 \times 647}{18} \Delta Z$$

El resultado por supuesto depende de que se use la correlación de Haggenmacher o la de Thomson. Los valores obtenidos son:

$$\lambda = 587.3 \text{ (Haggenmacher)} \quad \text{error: 8.95%}$$

$$\lambda = 589.7 \text{ (Thomson)} \quad \text{error: 9.39%}$$

El mayor error en ambos casos muestra que la estimación de la derivada por medio de la ecuación de Lee-Kesler es mucho menos exacta que la estimación a partir de datos experimentales.

2) Correlación de Pitzer modificada:  $\frac{\lambda}{RT_c} = 7.08(1-T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1-T_r)^{0.456} = 7.7985 \Rightarrow \lambda = 7.7985 RT_c$

$$\lambda = \frac{7.7985 \times 1.987 \times 647}{18} = 557.98 \quad \text{error: 3.3%}$$

3) Correlación de Riedel:  $\frac{\lambda}{T_b} = \frac{2.17[\ln(P_c - 1)]}{0.93 - T_{br}} = 26.903978$

$$\Rightarrow \lambda = 10035.184 \text{ cal/mol} = 557.51 \text{ cal/gr} \quad \text{error: 3.42%}$$

#### Ejemplo 8.4 Cálculo del calor latente de vaporización a diferentes temperaturas.

Calcular el calor latente de vaporización del metano en las siguientes temperaturas (°C):

$$t_1 = -161.49; t_2 = -159.49; t_3 = -157.71; t_4 = -153.94; t_5 = -140.05; t_6 = -123.38; t_7 = -107.72; t_8 = -90.05; t_9 = -82.12.$$

Valores experimentales: la tabla siguiente resume los resultados publicados (Canjar y Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co., Houston, Tex., 1967).

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda \left( \frac{\text{Jt} \times \text{atm}}{\text{gmol}} \right)$	80.69	79.85	79.00	78.11	73.11	64.97	54.11	37.08	0.00

Datos

$$t_b = -161.49^\circ\text{C}; T_b = 111.67^\circ\text{K}; t_c = -82.12^\circ\text{C}; T_c = 191.04^\circ\text{K}; P_c = 47.06 \text{ ata}; \omega = 0.008; Z_{\text{Ra}} = 0.2877.$$

Solución

1) A partir de la ecuación de Clapeyron usando la ecuación de Antoine (8-43):

$$\lambda = \frac{2.303 \times B \times RT^2}{(t+c)^2} = \frac{2.303 \times 389.93 \times 0.082 \times T^2}{(t+266)^2}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	84.14	83.94	83.67	83.42 *	82.34 *	81.31 *	80.49 *	79.84 *	73.68
Error (%)	4.28	5.12	5.91	7.80	12.63	25.15	48.76	121.27	∞

Como se puede observar estudiando los errores, los puntos marcados con un asterisco son aquellos en los que falla esta técnica. La causa es que para esos puntos la presión de vapor supera los 1500 mm Hg, límite superior de validez de la ecuación de Antoine.

2) A partir de la ecuación de Clapeyron calculando los volúmenes de vapor y de líquido mediante ecuaciones de estado. Elegimos la ecuación de Peng-Robinson para evaluar el volumen de vapor y la ecuación de Spencer y Danner para evaluar el volumen de líquido.

$$P = \frac{R' T}{v_v - b} - \frac{a(T)}{v_v(v_v + b) + b(v_v - b)} \quad (\text{Peng-Robinson})$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R'^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{R' T_c}{P_c}$$

$$\varphi_r = [1 + \varphi \times (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \varphi = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2$$

$$v_L = \frac{R' T_c}{P_c} Z_{\text{Ra}} \left( 1 + \frac{1 - Tr}{7} \right) \quad (\text{Spencer y Danner})$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	82.05	81.46	80.58	79.66	74.08	65.22	53.25	33.83	----
Error (%)	1.69	2.01	2.00	1.98	1.33	0.38	-1.59	-7.24	----

El calor latente no se calculó en el último punto porque es el crítico.

3) Correlación de Pitzer modificada:  $\frac{\lambda}{RT_c} = 7.08(1-T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1-T_r)^{0.456}$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	82.26	81.52	80.47	79.39	73.56	65.21	54.27	37.31	0.00
Error (%)	1.95	2.09	1.86	1.64	0.62	0.37	0.30	0.64	0.00

### 8.9.3 Influencia de la temperatura en el calor latente de vaporización

Existen varios métodos para estimar la variación del calor latente de vaporización con la temperatura.

Watson (*Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 35, pág. 398, 1943) propuso un método que cuenta con la adhesión general por su comparativa exactitud y simplicidad. Permite obtener  $\lambda_I$  a  $T_I$  conocido  $\lambda_0$  a  $T_0$ . Estrictamente, como sabemos,  $\lambda$  es una diferencia de entalpías y por lo tanto será función de  $P$  y  $T$ . Al despreciar la influencia de  $P$  se comete un error que es tanto más grave cuanto más alejadas estén las condiciones de  $\lambda_I$  y  $\lambda_0$ . Por lo tanto, conviene usar la regla de Watson con precaución para obtener resultados razonables.

$$\lambda_{TI} = \lambda_{T0} \left( \frac{1-T_{rl}}{1-T_{r0}} \right)^n \quad (8-46)$$

Se ha discutido mucho el valor más correcto de  $n$ . Uno de los criterios que se usan es considerar a  $n$  como un parámetro de ajuste y obtener el valor que mejor ajusta una serie de valores experimentales. Esto hace que  $n$  dependa de cada sustancia pura; se han compilado listas de valores de  $n$  para diversas sustancias. Otro criterio apunta a considerar a  $n$  como un parámetro general, válido para cualquier sustancia, y correlacionarlo contra los parámetros propios de cada una. El valor generalizado más comúnmente aceptado para  $n$  es 0.38 dado originalmente por Watson, pero se puede calcular para una sustancia no listada en la literatura por las siguientes relaciones:

a)  $n = 0.74 \times T_{br} - 0.116$  (para  $0.57 < T_{br} < 0.71$ ) (8-47)

b)  $n = 0.30$  (para  $T_{br} < 0.57$ ) (8-48)

c)  $n = 0.41$  (para  $T_{br} > 0.71$ ) (8-49)

#### Ejemplo 8.5 Cálculo del calor latente de vaporización a diferentes temperaturas.

Sabiendo que el calor latente de vaporización del agua a 100 °C es  $\lambda_b = 970$  BTU/Lb = 539 cal/gr estimar el calor latente a 600 °F (316 °C). El valor experimental es 548.4 BTU/Lb = 304.6 cal/gr.

Solución

Usamos la correlación de Watson:  $\lambda_{TI} = \lambda_{T0} \left( \frac{1-T_{rl}}{1-T_{r0}} \right)^n$

$$T_{r0} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{373}{647} = 0.5765 \quad T_{rl} = \frac{589}{647} = 0.91$$

Tomando  $n = 0.38$  es  $\lambda_{TI} = 299$

error: -1.76%

Calculando  $n = 0.74 \times T_{br} - 0.116 = 0.31$  tenemos  $\lambda_{TI} = 333$

error: 9.5%

#### Ejemplo 8.6 Cálculo del calor latente de vaporización a diferentes temperaturas.

Calcular el calor latente de vaporización del metano por medio de la correlación de Riedel y la regla de Watson en las siguientes temperaturas (°C):

$t_1 = -161.49$ ;  $t_2 = -159.49$ ;  $t_3 = -157.71$ ;  $t_4 = -153.94$ ;  $t_5 = -140.05$ ;  $t_6 = -123.38$ ;  $t_7 = -107.72$ ;  $t_8 = -90.05$ ;  $t_9 = -82.12$ . Los valores experimentales se dan en la tabla siguiente. (Canjar y Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co., Houston, Tex., 1967).

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda \left( \frac{\text{Jt} \times \text{atm}}{\text{gmol}} \right)$	80.69	79.85	79.00	78.11	73.11	64.97	54.11	37.08	0.00

Datos

$t_b = -161.49^\circ\text{C}$ ;  $T_b = 111.67^\circ\text{K}$ ;  $t_c = -82.12^\circ\text{C}$ ;  $T_c = 191.04^\circ\text{K}$ ;  $P_c = 47.06$  ata;

$\omega = 0.008$

Solución

1) Correlación de Riedel:  $\frac{\lambda}{T_b} = \frac{2.17[\ln(P_c - 1)]}{0.93 - T_{br}}$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{111.67}{191.04} = 0.5845372 \Rightarrow \frac{\lambda}{T_b} = 17.776101 \Rightarrow \lambda = 1985.0572 \text{ cal/molg} = 82.02 \frac{\text{lt} \times \text{atm}}{\text{gmol}}$$

**error: 1.65%**

2) Aplicando la regla de Watson:  $\lambda_{Tl} = \lambda_{T0} \left( \frac{1 - T_{rl}}{1 - T_{r0}} \right)^n = 82.02 \left( \frac{1 - T_{rl}}{1 - T_{r0}} \right)^n$

Con  $n = 0.38$  obtenemos:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	82.02	81.21	80.09	78.95	72.75	63.94	52.52	34.11	0.00
<b>Error (%)</b>	1.65	1.71	1.38	1.07	-0.49	-1.58	-2.94	-5.45	0.00

## BIBLIOGRAFIA

- “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” – Smith y Van Ness.
- “*The Properties of Gases and Liquids*” (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- “*The Properties of Gases and Liquids*”, (3 ed. 1977) – Reid, Sherwood y Prausnitz
- “*Propiedades de los Gases y Líquidos*” – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.

# CAPITULO 9

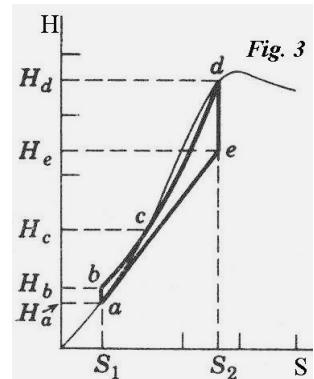
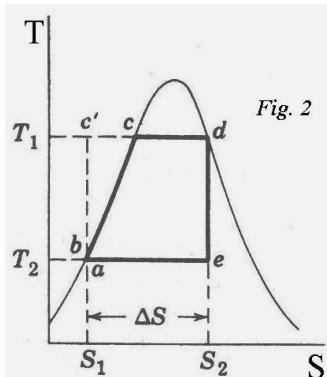
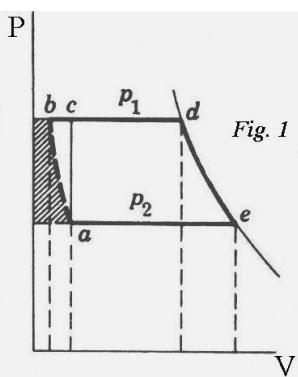
## CICLOS DE VAPOR

### 9.1 Introducción

Desde el punto de vista de la tecnología de la energía el mundo no cambió mucho desde la invención de la rueda hasta el siglo XII, en que se comenzó a usar la rueda hidráulica. Esta es la primera innovación que ofrece una alternativa al trabajo animal o humano desde el comienzo de la historia. Pero la dependencia de corrientes de agua (excepto en Holanda, donde se usó la fuerza del viento) limitó la influencia social de este avance técnico. A fines del siglo XVIII aparece en Inglaterra la máquina de vapor, que surge de la necesidad de obtener fuerza motriz para las bombas de desagote de pozos de minas de carbón. No pasa mucho tiempo hasta que su aplicación se generaliza haciendo posibles una serie de cambios económicos de gran impacto social que, junto con las convulsiones y guerras causadas por la revolución francesa, producen modificaciones enormes y rápidas en la fisonomía política y social del mundo cuyas consecuencias son una de las causas de nuestra emancipación de España. En 1814 Stephenson, ingeniero autodidacto, construye la primera locomotora; en 1826 se tiende la primer vía férrea en Inglaterra (velocidad: 10 Km/hr). En 1830 en todo el mundo hay 330 Km de vías, y en 1870 (solo cuarenta años mas tarde!) hay 200000 Km. En 1807 Fulton en USA navega en el primer barco a vapor (propulsado a rueda puesto que la hélice no se comenzó a usar hasta mucho mas tarde) y en 1819 cruzó el Atlántico el primer barco a vapor (aunque fue un viaje accidentado pues se les acabó el carbón y hubo que finalizar a vela). El inmenso aumento de productividad traído por el vapor, junto con la baja concomitante de precios de productos elaborados en forma masiva, trajo como consecuencia la ruina de las antiguas clases artesanales que al formar un sustrato social enorme, desprotegido y miserable, suministraba mano de obra barata a los países europeos que facilitó la concentración de capital capaz de financiar la expansión colonialista de mediados de siglo XIX, así como el aceleradísimo proceso de industrialización que transformó a Europa y al mundo en esa época. Todo cambiaba vertiginosamente. La gente tenía la sensación de que todo era posible. Es el siglo del ingeniero mecánico y de los nacientes ingenieros electricistas y químicos. Este proceso se comienza a frenar a partir de 1890 y hoy podemos decir que en lo sustancial esos 50 años que van desde 1800 a 1850 produjeron otro mundo; en gran medida, nuestro mundo.

En esta unidad vamos a estudiar los sistemas de generación de potencia por medio del vapor, que siguen siendo los responsables de mas de la mitad de la energía eléctrica que se produce en el mundo. Pocas industrias no disponen de generación de vapor propio ya sea para energía eléctrica o calentamiento. Cuando se emplea vapor para calentamiento y para generar energía el sistema suele ser bastante complejo.

### 9.2 Ciclo de Rankine ideal

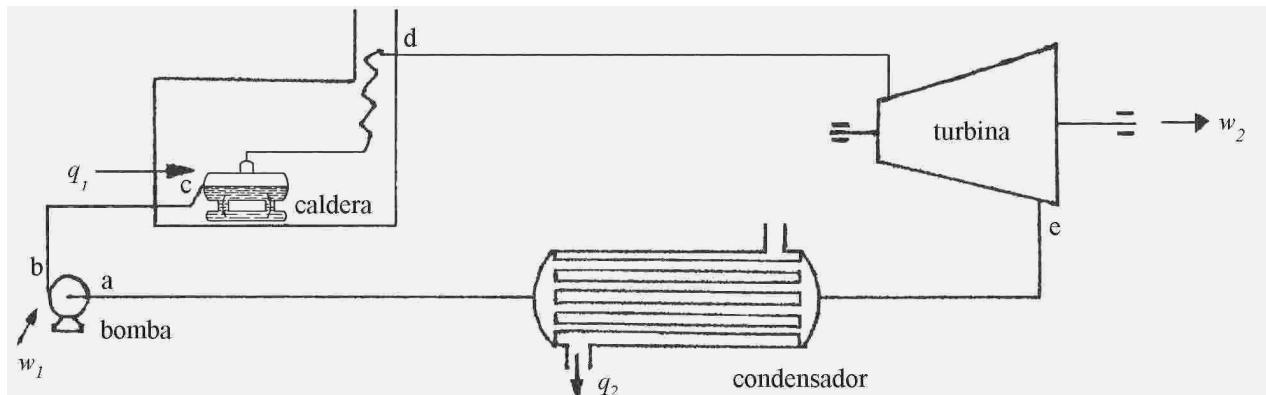


El sistema que funciona según este ciclo consta de una caldera, donde el agua (que es el fluido más conveniente por ser abundante y barato) entra a la caldera en *b* como líquido y sale al estado de vapor en *d*. Luego hay una máquina de expansión (turbina) donde el vapor se expande produciendo trabajo, saliendo en el estado *e*. A continuación este vapor entra a un aparato de condensación de donde sale como líquido al estado *a*. Este a su vez es tomado por una bomba de inyección necesaria para vencer la presión de la caldera, que lo lleva al estado *b* donde ingresa a la caldera.

En las diversas ilustraciones que usamos en este capítulo se exagera la etapa de bombeo  $a \rightarrow b$  como se observa en el diagrama  $h-S$  o de Mollier (figura 3) pero en la práctica sería prácticamente indistinguible de la curva de líquido saturado en cualquier diagrama.

El proceso de condensación es necesario para poder injectar el agua como líquido en la caldera, porque bombear un líquido requiere mucho menos energía que comprimir un vapor. Si no existiese la condensación, el trabajo neto producido sería muy inferior.

En el siguiente croquis podemos seguir la disposición de los equipos y relacionarla con las evoluciones que acabamos de comentar.



Despreciando la influencia de la energía cinética y potencial tenemos, haciendo un balance de energía:

$$w_1 = \frac{P_b - P_a}{\rho} = H_b - H_a \quad (9-1)$$

$$q_1 = H_d - H_b \quad (9-2)$$

$$q_2 = H_e - H_a \quad (9-3)$$

$$w_2 = H_d - H_e \quad (9-4)$$

En consecuencia:

$$w_{neto} = w_2 - w_1 = H_d - H_e - (H_b - H_a) = H_d - H_b - (H_e - H_a) = q_1 - q_2$$

El rendimiento es como sabemos el cociente de lo obtenido sobre lo gastado:

$$\eta = \frac{\text{obtenido}}{\text{gastado}} = \frac{w_{neto}}{q_1} = \frac{H_d - H_b - (H_e - H_a)}{H_d - H_b} \quad (9-5)$$

En la práctica se suele despreciar el trabajo consumido por la bomba  $w_1$  por ser insignificante con lo que resulta:

$$\eta \cong \frac{w_2}{q_1} = \frac{H_d - H_e}{H_d - H_b} \quad (9-6)$$

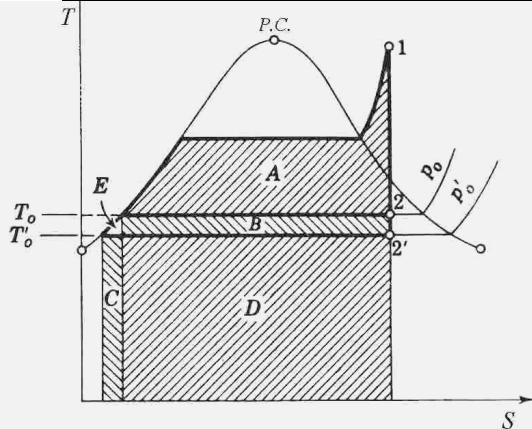
### 9.3 Aumento del rendimiento en el ciclo de Rankine

En general en un ciclo cualquier modificación que produzca un aumento del área encerrada por el ciclo sin modificar la cantidad de energía suministrada  $Q_1$  ha de aumentar el rendimiento, puesto que un aumento del área encerrada por el ciclo significa un aumento de  $w_{neto}$ , por lo que necesariamente aumenta  $\eta$ . Algunos de los modos de conseguir esto son:

- Disminuir la presión de salida de la turbina;
- Aumentar la temperatura de operación de la caldera (y por supuesto también la presión), y;
- Usar un ciclo regenerativo.

Examinemos cada una de estas alternativas.

### 9.3.1 Disminución de la presión de salida de la turbina



Cuando se disminuye la presión del vapor a la descarga de la turbina del valor  $P_0$  al valor  $P'_0$  se aumenta el trabajo producido por el ciclo, en una proporción que se indica por el área rayada en diagonal hacia la derecha (superficie  $B$ ), con respecto al trabajo que se produce cuando la presión de descarga del vapor es  $P_0$ , indicada por el área rayada en diagonal hacia la izquierda (superficie  $A$ ).

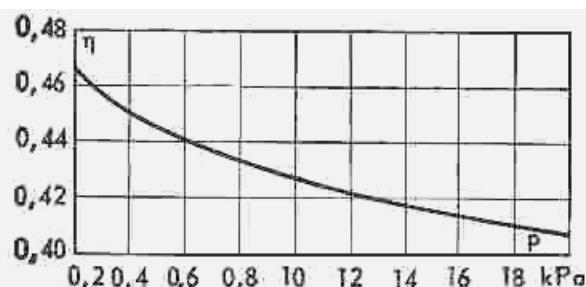
El calor consumido en la caldera es el mismo, y el calor entregado en el condensador, que antes era  $D$ , se incrementa un poquito en el área  $C$ .

Esto implica por supuesto que al condensador se le debe acoplar algún sistema para producir vacío. Esto se puede lograr de dos maneras.

1. La primera es con extracción de vapor mediante un eyector de vapor y una columna de agua que permite mantener una presión baja del lado de la descarga del condensado. En este tipo de sistema el agua fría se aspira por efecto del vacío imperante en el recinto de la columna por la acción del eyector, se mezcla con el vapor y lo condensa. Los gases incondensables (aire) son extraídos mediante un eyector de vapor en una primera etapa y luego mediante una bomba mecánica de vacío. El condensador se denomina abierto o de mezcla porque la condensación se produce por mezcla de vapor y agua fría. Un sistema que use solo un condensador de mezcla se denomina de lazo abierto. Hay gran cantidad de diseños de este tipo de condensadores. A diferencia de lo que sucede con los de superficie, los condensadores de mezcla necesitan una bomba de circulación por condensador, lo que encarece la instalación.
2. La otra forma es por medio de condensadores de superficie o cerrados que no son otra cosa que intercambiadores de calor de tipo casco y tubos, donde el vapor se enfriá (y condensa) por contacto con la superficie fría de tubos por cuyo interior circula agua de enfriamiento. Un sistema que sólo tenga condensadores de superficie se denomina de lazo cerrado.

Los sistemas modernos generalmente operan con los dos tipos de condensador. Podemos citar datos indicativos del ahorro de energía por efecto de la disminución de presión en el condensador.

Presión de operación del condensador (Kg/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.04	0.02
Ahorro de consumo de combustible (%)	1.5	2.4	5.2



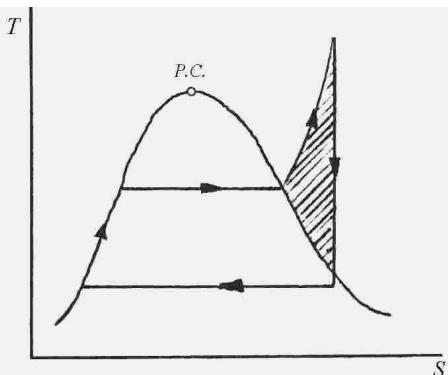
El gráfico muestra el rendimiento del ciclo de Rankine en función de la presión en el condensador, para todos los otros parámetros constantes, a una presión máxima de 16670 KPa (170 Kg/cm<sup>2</sup>) y a una temperatura máxima de 550 °C. Por lo general las instalaciones de generación de energía eléctrica a vapor operan con presiones del condensador del orden de 0.035 a 0.04 Kg/cm<sup>2</sup> absolutos debido a las limitaciones de temperatura del agua de enfriamiento, que se puede obtener de varias fuentes: corrientes superficiales, pozos, torres de enfriamiento, etc. Como las temperaturas de las diversas fuentes dependen fundamentalmente de la temperatura ambiente que puede variar entre 0 °C y 30 °C, la presión del condensador está fijada por la temperatura ambiente. A 0.03 Kg/cm<sup>2</sup> la temperatura de equilibrio es 23.8 °C, y a 0.04 Kg/cm<sup>2</sup> de 28.6 °C. A presiones más bajas corresponden temperaturas menores; a 0.02 Kg/cm<sup>2</sup> corresponde  $t = 18.2$  °C. Son bastante habituales ahorros del 2% en el consumo. Para instalaciones que consumen grandes cantidades de combustible esto significa mucho dinero.

La disminución de la presión operativa del condensador produce beneficios pero también trae problemas. Debido al hecho de que la presión operativa es menor que la atmosférica, resulta prácticamente imposible evitar que penetre aire al interior del sistema por las pequeñas grietas que se producen en las tuberías, cajas de prensostopas, uniones, etc. Se debe tener en cuenta que una instalación de generación de vapor tiene muchos centenares de metros de tuberías, que se expanden y contraen cada vez que se abre o cierra el paso del vapor generando tensiones. Otros factores que inciden son las vibraciones producidas por las bombas, el flujo de los fluidos, y la posible presencia de flujo bifásico que puede producir golpes de ariete.

Todos estos factores hacen que sea prácticamente imposible mantener estanco el sistema. De ahí que siempre entre algo de aire que se mezcla con el vapor. Por desgracia, en los sistemas que emplean calderas de alta presión e incluso en algunos que usan calderas de media presión, resulta totalmente intolerable

la presencia de dióxido de carbono y de oxígeno en el condensado. Ambas son sustancias corrosivas, que producen daños muy severos en la caldera y en la turbina. En consecuencia se debe incluir en el circuito un elemento llamado "desaireador" cuya misión es eliminar el aire disuelto en el condensado antes de que este retorne a la caldera. Normalmente se suele ubicar este equipo entre las bombas inyectoras de condensado y la caldera, porque las bombas pueden chupar aire por el eje del rotor, debido al desgaste.

### 9.3.2 Aumento de temperatura del vapor (recalentamiento)



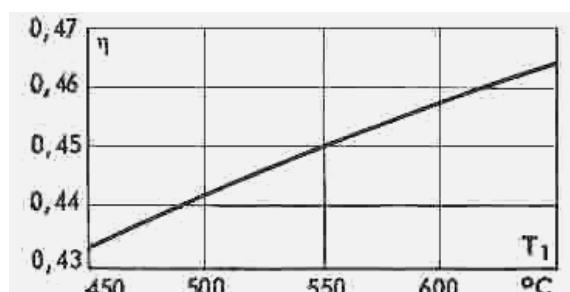
Si en lugar de seguir el ciclo ideal de Rankine tal como se describió en el apartado 9.2 se continúa calentando el vapor a fin de llevarlo hasta la zona de vapor sobrecalentado, la ganancia de superficie encerrada por el ciclo viene representada por la zona rayada del croquis de la izquierda.

Desde el punto de vista teórico, encontramos justificación en el hecho de que cuanto más alta sea la temperatura del vapor, menor es el gradiente térmico entre este y el horno, y por lo tanto menos irreversible será el proceso.

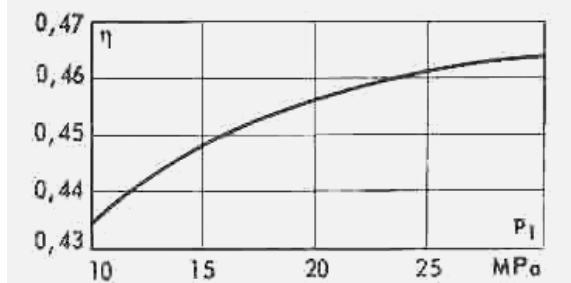
El límite a la máxima temperatura de recalentamiento viene fijado por la resistencia del material. En la práctica no supera los 580 °C.

El aumento de rendimiento del ciclo de Rankine con recalentamiento se puede visualizar en el gráfico adjunto.

Este corresponde a un ciclo cuya presión máxima es de 170 Kg/cm<sup>2</sup> y su temperatura máxima se varía como se indica en el eje de abscisas, descargando contra una presión en el condensador de 0.04 Kg/cm<sup>2</sup>.



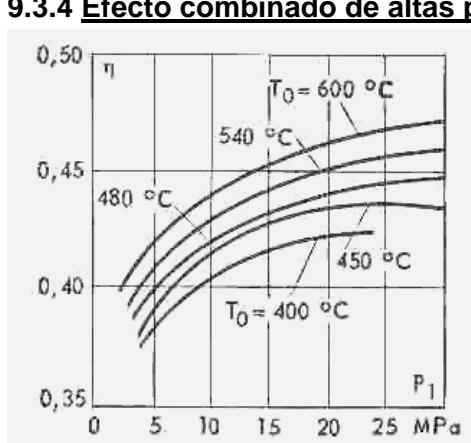
### 9.3.3 Empleo de altas presiones



Al elevarse la presión de la caldera se coloca más arriba el límite superior del ciclo de Rankine y aumenta la superficie encerrada por el ciclo y con ello su rendimiento. La máxima presión de interés práctico es del orden de 340 ata, que es algo más alta que lo usual, ya que en la mayoría de las calderas hipercríticas (se denomina así a las calderas que operan a presiones mayores a la crítica que es 218 ata) no se superan las 240 ata.

El gráfico nos muestra el efecto de la presión máxima en el rendimiento del ciclo de Rankine para las mismas condiciones que antes.

### 9.3.4 Efecto combinado de altas presiones con recalentamiento



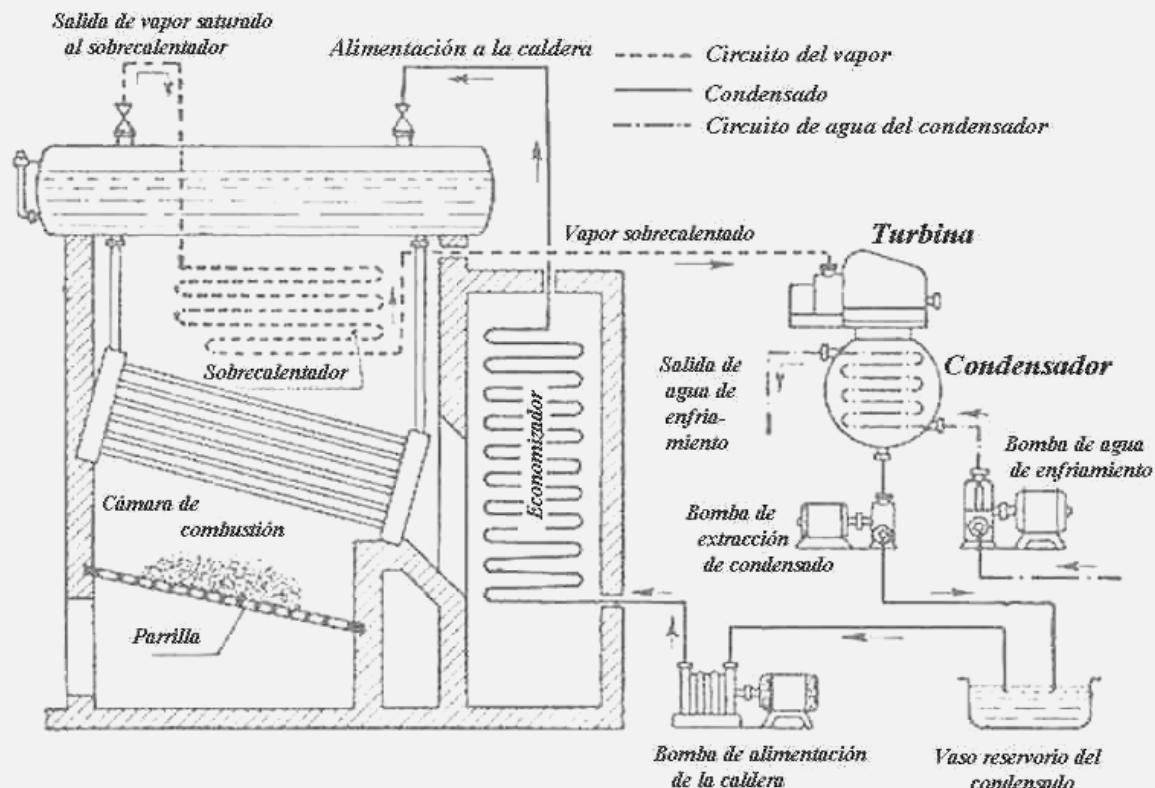
De los dos apartados anteriores se deduce que la alta presión de entrada a la turbina se debe usar combinada con el recalentamiento del vapor para obtener un efecto mayor sobre el rendimiento del ciclo de Rankine.

La gráfica que se acompaña muestra el efecto de ambas variables en el rendimiento, para las mismas condiciones que en los apartados anteriores. Las isotermas corresponden a distintas temperaturas de recalentamiento del vapor. Nótese que el máximo rendimiento que se puede obtener por efecto de las modificaciones que hemos introducido hasta ahora produce mejoras importantes, pero en ningún caso se puede superar la barrera del 50%.

### 9.3.5 Precalentar el agua a la entrada de la caldera (“economizar”)

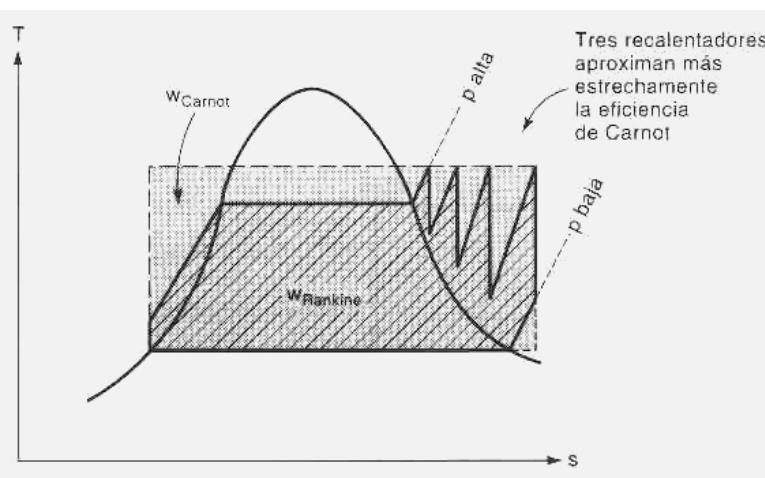
Esta es una medida de ahorro de energía que aprovecha el calor residual de los gases del horno antes de ser enviados a la chimenea, calentando el agua después de haber pasado por la bomba inyectora de alimentación de la caldera. Si bien no tiene efecto sobre el rendimiento térmico del ciclo de Rankine, esta es una medida de ahorro de energía que afecta directamente al rendimiento del sistema porque aumenta la cantidad de calor entregada por el combustible, aprovechando el calor de escape que de otro modo se perdería sin provecho.

A continuación podemos ver en forma esquemática los distintos elementos incorporados en los apartados 9.3.1 a 9.3.4 en el siguiente croquis. En el mismo se representa un horno quemando combustible sólido. El economizador se encuentra a la derecha del horno, en un recinto de circulación de gases previo a la salida.



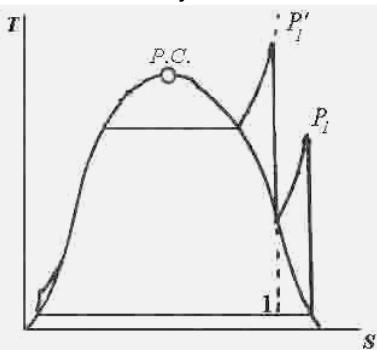
### 9.3.6 Expansión en varias etapas con recalentamiento intermedio

El recalentamiento intermedio consiste en extraer el vapor de la turbina antes de su expansión total y hacerlo recircular por el horno de la caldera, produciendo un aumento adicional de temperatura y presión (y por lo tanto de entalpía) del vapor. Si se recalienta el vapor ¿se obtiene un mejor aprovechamiento del calor del combustible? Sí, en un aspecto.

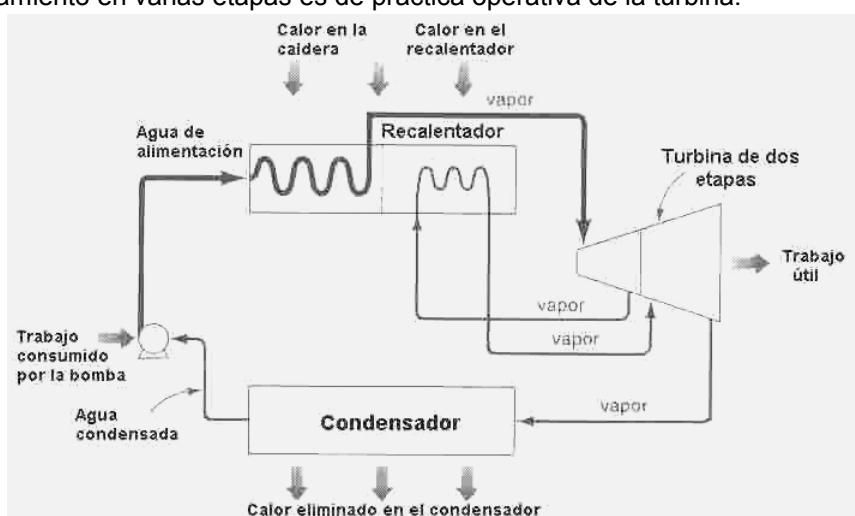


En el croquis se puede apreciar que cuanto mayor sea la cantidad de etapas de recalentamiento, tanto más se aproxima la forma del ciclo de Rankine con recalentamiento a la del ciclo de Carnot. Esto resulta deseable ya que el ciclo de Carnot tiene el mayor rendimiento posible. En la práctica sin embargo al aumentar la cantidad de etapas de recalentamiento también aumenta la complejidad y costo inicial del sistema. Razonando por el absurdo, el máximo rendimiento se alcanzaría con una cantidad infinita de etapas de recalentamiento. Es obvio que esto no es factible.

Existe otra razón que hace deseable usar recalentamiento. La razón principal por la que se hace recalentamiento y mas aún recalentamiento en varias etapas es de práctica operativa de la turbina.

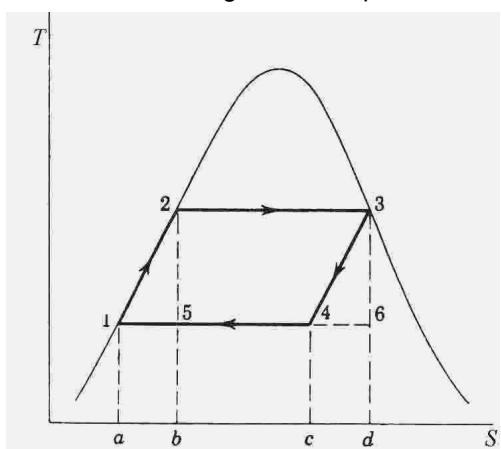


Si se permitiese al vapor expandirse hasta el punto 1 (línea cortada en el croquis) el contenido de líquido sería muy alto (demasiadas gotitas de agua) lo que en la turbina es indeseable, porque perjudicaría la integridad de los álabes por la acción erosiva y disminuiría el rendimiento de la turbina. El croquis de la derecha muestra esquemáticamente la disposición física de una instalación con una sola etapa de recalentamiento.



### 9.3.7 Ciclo regenerativo

Este ciclo se basa en un razonamiento teórico de grandes consecuencias prácticas. Ya sabemos que el ciclo de Rankine irreversible tiene un rendimiento menor que el del ciclo de Carnot. Esto es así por imperio del Segundo Principio de la Termodinámica. Pero si (suponiendo una serie de idealizaciones del ciclo de Rankine) pudiésemos hacer que su rendimiento se aproximase mucho al de Carnot, eliminando o al menos atenuando las irreversibilidades que le son propias, entonces obtendríamos una gran mejora de importancia económica vital. En el ciclo de Rankine real cuando la bomba inyecta condensado líquido a la caldera este se mezcla con el agua que está en su interior en forma espontánea y, por lo tanto, irreversible. Habrá por ello un aumento de entropía y disminución de utilizabilidad de la energía. Ahora pensemos. Si se pudiese construir una turbina con sus álabes huecos de modo que el condensado pudiese fluir por su interior a contracorriente con el vapor y admitiendo la existencia de gradientes infinitesimales de temperatura entre vapor y condensado, de modo que el intercambio de calor fuese reversible, el ciclo resultante sería algo tal como se observa en el siguiente croquis.



El condensado se calentaría reversiblemente en el interior de la turbina según la trayectoria 1-2; por su parte el vapor en la turbina (fluyendo por el espacio entre alabes) se expande pero al ceder calor reversiblemente al condensado disminuiría su entropía según la trayectoria 3-4, y como el calor que cede el vapor lo toma el condensado las trayectorias 1-2 y 3-4 serían paralelas. Por lo tanto el calor recibido por el ciclo será igual al área b-2-3-d y el entregado por el vapor durante la condensación será igual al área a-1-4-c. Por ello el rendimiento del ciclo será, al ser el área a-1-4-c igual al área b-5-6-d:

$$\eta = \frac{[\text{área } b-2-3-d] - [\text{área } b-5-6-d]}{\text{área } b-2-3-d} = \text{Rendimiento de Carnot.}$$

Esto nos genera una cierta confusión. En el momento de tratar el Segundo Principio de la Termodinámica establecimos firmemente que el rendimiento del ciclo de Carnot es el máximo posible entre todos los que operan entre las mismas temperaturas extremas. ¿Cómo puede ser que ahora aparezca otro ciclo que tiene un rendimiento igual?

Lo que ocurre es que al imaginar todas las idealizaciones del ciclo de Rankine reversible que nos conducen a esta sorprendente conclusión no hemos hecho otra cosa que reinventar el ciclo de Carnot, sólo que con otro nombre. En realidad, no es posible construir una turbina con las características descriptas y de ser posible igualmente tampoco operaría del modo imaginado. Para empezar el proceso de transferencia de calor es intrínsecamente irreversible porque la transferencia de calor debe vencer resistencias que exigen gradientes de temperatura grandes. Por otra parte, el proceso de transferencia de calor es espontáneo y por lo

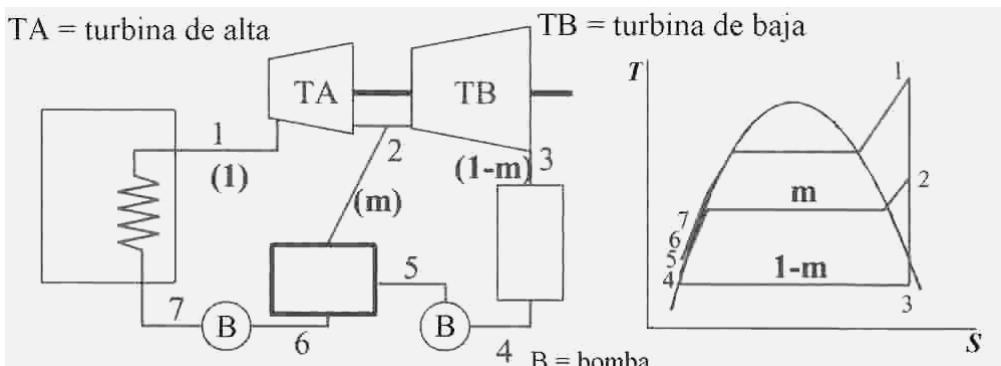
tanto irreversible. De hecho, la irreversibilidad inherente a la transferencia de calor es responsable de la mayor parte de la ineficacia de una planta energética. Por ejemplo la caldera tiene eficiencias del orden del 80%, la turbina normalmente tiene una eficiencia superior al 70%, el generador eléctrico aún mayor, las otras partes mecánicas se comportan de manera similar, pero la eficiencia global de una gran planta energética que se diseña y construye para aprovechar hasta la última caloría va de un 20 a un 50%, siendo comúnmente algo menor del 50%.

Como ya hemos dicho, la gran responsable de este bajo índice de aprovechamiento es la irreversibilidad en el intercambio de calor, de modo que todo esfuerzo tendiente a mejorarlo se debe considerar extremadamente saludable. Lo que se suele hacer en este sentido es “sangrar” el vapor extrayéndolo de la turbina en varias etapas, en cada una de las cuales se usa el vapor vivo recalentado para precalentar el agua condensada que se alimenta la caldera. Usualmente se emplean tres regeneradores o más, y en las instalaciones de gran capacidad son habituales de 5 a 10. El cálculo de la cantidad de vapor sangrado en cada etapa se hace por medio de un balance de energía en cada precalentador, comenzando por el que funciona a mayor presión o sea el primero considerando el orden de las extracciones de vapor en la turbina. Las presiones a las que se hacen las extracciones se eligen de modo que el calentamiento por cada etapa (o sea en cada precalentador) tenga igual incremento de temperatura.

El análisis de un ciclo regenerativo con varios regeneradores es algo complejo, por lo que primero veremos una instalación simplificada en la que se hace una sola extracción de vapor vivo que alimenta a un solo regenerador.

Como ya hemos explicado en el apartado 9.3.1 de este mismo capítulo, los condensadores se dividen en abiertos y cerrados. También se suele distinguir el ciclo regenerativo según que sea de lazo abierto o de lazo cerrado. Ambas opciones tienen ventajas y desventajas. Por lo general y especialmente en instalaciones grandes, se suelen encontrar disposiciones mixtas que usan ambos tipos de condensador, pero ahora vamos a analizar las distintas alternativas que ofrece cada uno de estos diseños.

La siguiente figura muestra el croquis de un ciclo regenerativo con una sola extracción de vapor y un recalentador de tipo abierto o de mezcla.

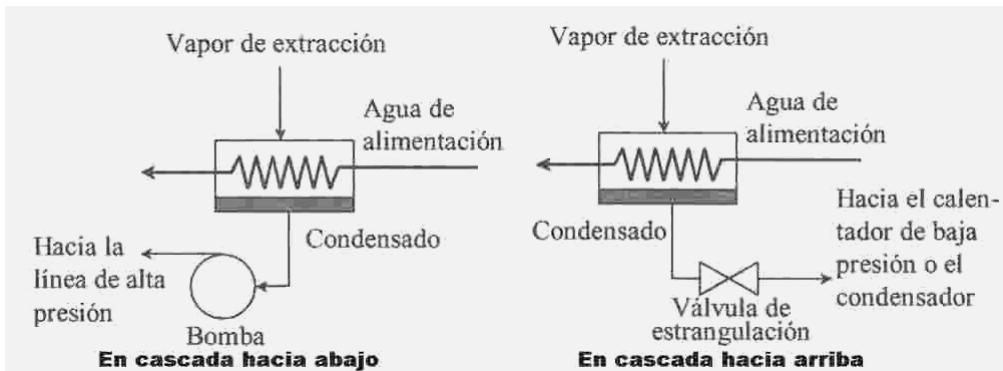


En el croquis se describe una disposición en la que la fracción ( $m$ ) del vapor (por unidad de masa) se extrae de la turbina en la etapa intermedia entre las de baja y alta presión, en tanto que la fracción ( $1-m$ ) sigue el resto del camino, es decir, se expande en la etapa de baja presión. En el condensador abierto se produce la mezcla irreversible del vapor y del condensado, que sale con una condición 6, es tomado por la bomba que eleva su presión hasta el estado 7 y entra a la caldera. La presión operativa del condensador de mezcla suele estar alrededor de 2 a 4 bar (0.02 a 0.04  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ , o sea, de 0.2 a 0.4 KPa). Los regeneradores abiertos presentan las siguientes ventajas respecto a los de tipo cerrado: a) tienen menor costo gracias a su mayor simplicidad; b) mejoran el rendimiento. Las desventajas comparativas son: a) pueden plantear mayor cantidad de problemas operativos; b) requieren dos bombas.

Planteando un balance de energía en el recalentador tenemos, despreciando la influencia de las diferencias de energías cinética y potencial:

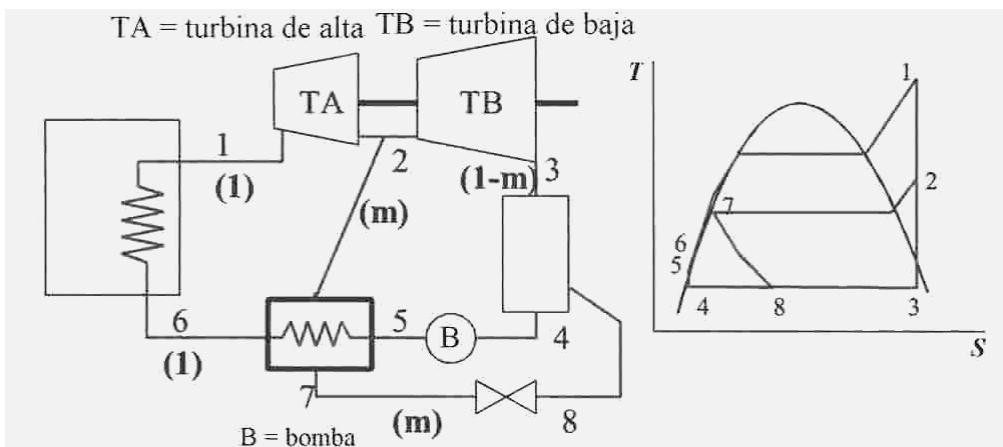
$$m \times h_2 + (1-m)h_5 = 1 \times h_6 \Rightarrow m \times h_2 - m \times h_5 + h_5 - h_6 = 0 \Rightarrow m(h_2 - h_5) = h_6 - h_5 \Rightarrow m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_5}$$

Los recalentadores o regeneradores de tipo cerrado son, como ya hemos explicado, intercambiadores de calor de casco y tubos, sin mezcla del vapor con el agua fría. En el siguiente croquis vemos la disposición de un regenerador de tipo cerrado mostrando dos formas alternativas de conexión.



Se pueden conectar en cascada hacia arriba o hacia abajo. En la conexión en cascada hacia arriba el condensado que sale del regenerador se envía hacia el regenerador situado aguas arriba, que opera a menor presión, o si es el primero se envía hacia el condensador. Puesto que el condensado sale del regenerador con una presión mayor que el destino, es necesario rebajarla lo que generalmente se hace mediante una válvula reductora.

La siguiente figura muestra el croquis de un ciclo regenerativo con una sola extracción de vapor y un recalentador de tipo cerrado en cascada hacia arriba.



Al igual que antes, la cantidad total de masa que circula es la unidad, y se extrae una fracción ( $m$ ) del vapor de la turbina que se envía en la condición 2 al regenerador, donde intercambia calor con la fracción. ( $1-m$ ) que viene en este caso del condensador porque hay un solo regenerador. Si hubiese mas de uno la situación se complica un poco, como veremos mas adelante donde se analiza en detalle este caso.

En el croquis anterior notamos varias diferencias importantes con el ciclo abierto. En primer lugar, el hecho de que exista una sola bomba lo hace mas económico desde el punto de vista operativo. La bomba de circulación e inyección de condensado está situada de modo de que no tome agua a muy alta temperatura para disminuir la posibilidad de cavitación, que es un fenómeno sumamente perjudicial que se produce cuando la presión de vapor del líquido en la entrada de succión se approxima mucho a la presión atmosférica. Esto produce la vaporización del líquido en la succión o en el interior de la bomba, causando vibración, ruido, golpeteo y erosión del rotor. En cambio vemos en el croquis del ciclo abierto que la bomba que eleva la presión desde el punto 6 al 7 toma agua a una temperatura peligrosamente alta, lo que la hace mas susceptible a los problemas de cavitación.

Los recalentadores de tipo cerrado presentan las siguientes ventajas: a) como tienen presiones distintas en las purgas de vapor y en la alimentación de condensado, la operación de las trampas de vapor resulta mas aliviada; b) mejoran el rendimiento. Tienen la desventaja comparativa de ser un poco mas caros que los de tipo abierto.

Planteando un balance de energía en el recalentador tenemos, despreciando la influencia de las diferencias de energías cinética y potencial:

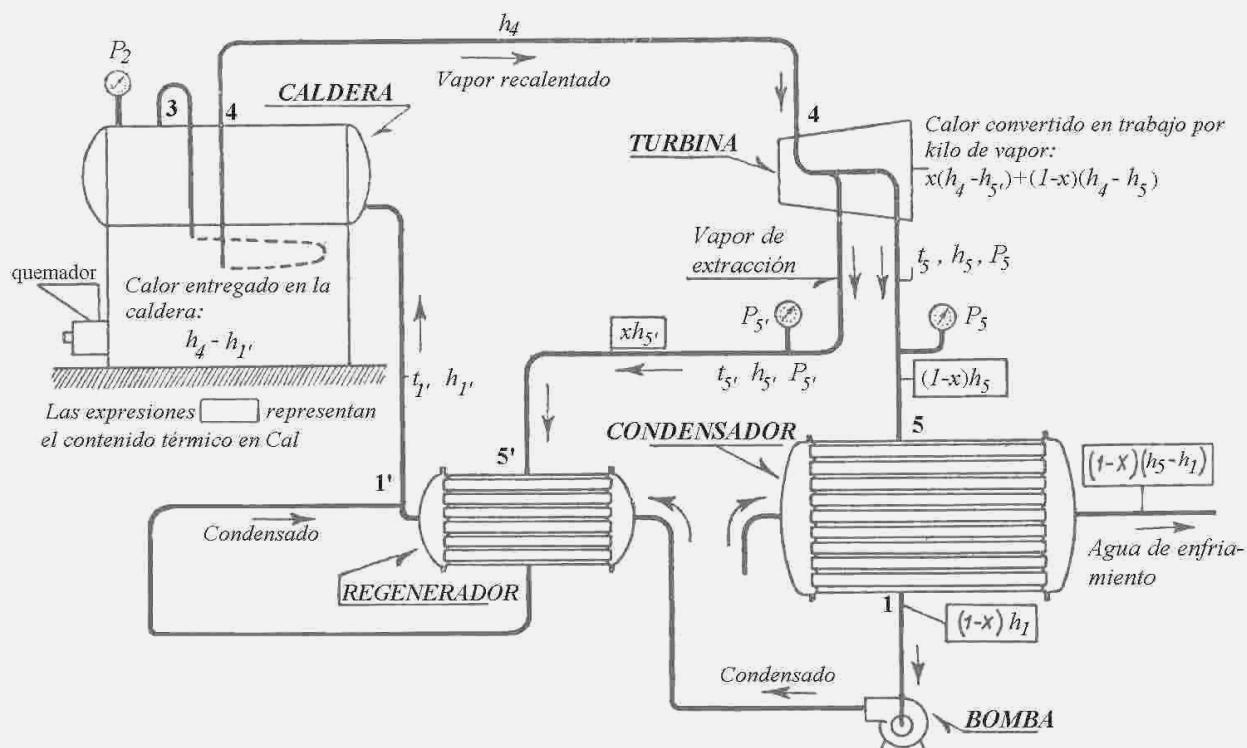
$$\mathbf{m} \times h_2 + 1 \times h_5 = \mathbf{m} \times h_7 + 1 \times h_6 \Rightarrow \mathbf{m} \times h_2 - \mathbf{m} \times h_7 + h_5 - h_6 = 0 \Rightarrow \mathbf{m}(h_2 - h_7) = h_6 - h_5 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mathbf{m} = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_7}$$

No cabe duda de que la disposición de regeneración por mezcla es mas eficiente que la de superficie. Debido a la resistencia que ofrece la superficie de separación entre el agua y el vapor, el intercambio de calor no es tan eficaz como en el regenerador de mezcla. Esto además se pone de manifiesto en el hecho de que

los regeneradores de mezcla usan menor cantidad de vapor de extracción. Si analizamos las expresiones que se deducen mas arriba para la fracción  $m$  de vapor que se extrae observamos que solo dependen de las entalpías de las corrientes que intervienen en cada caso. Suponiendo que se obtiene el mismo efecto de regeneración en ambos, el ciclo abierto resulta mas eficiente porque la fracción de vapor extraída para el regenerador es mas pequeña, de modo que la fracción  $(1-m)$  que recorre el resto de la turbina es mayor, y por lo tanto produce mas trabajo mecánico. De ello se deduce que, siendo los otros factores iguales, el rendimiento debe ser mayor en el ciclo abierto.

A continuación vemos una instalación simplificada en la que se hace una sola extracción de vapor vivo que alimenta a un solo regenerador.



Esquema de una instalación regenerativa con una sola etapa de regeneración

Note que se ha omitido la bomba inyectora de condensado a la caldera. En efecto, la presión de operación de la caldera es muy superior a la que tiene el condensado que entra, de modo que se debe impulsar con una bomba de alta presión de descarga que no figura en el croquis, para que pueda ingresar. En cambio se ha incluido la bomba que eleva la presión desde  $P_1$  hasta  $P_{1'}$ . Esta es una bomba de circulación.

Se extrae una fracción  $x$  del total del vapor para regenerar el condensado. Este vapor sale a una presión  $P_{5'}$  y con una entalpía  $h_{5'}$ , mientras que el vapor que sale agotado de la turbina tiene una entalpía  $h_5$ , una presión  $P_5$  y una temperatura  $t_5$ . Este pasa por el regenerador calentándose, y adquiere una cantidad de calor  $q_x$ . Esta cantidad es la que cede el vapor que se condensa y luego se mezcla con el condensado.

$$q_x = x(h_{5'} - h_{5'}) = (1-x)(h_{1'} - h_1) \quad (9-7)$$

La disposición que se observa en el croquis corresponde a un lazo cerrado porque el intercambiador es de superficie, pero también corresponde a un lazo abierto porque el vapor condensado se mezcla con el condensado en el punto 1'. El trabajo cedido a la turbina se puede obtener de las condi-

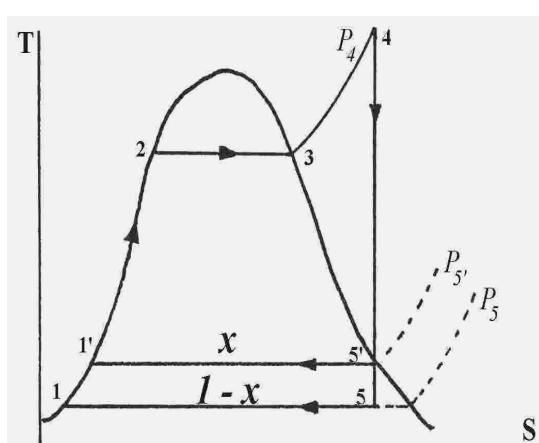
ciones del vapor y su cantidad.

La corriente  $x$  cede una energía:

$$w_x = x(h_4 - h_{5'})$$

y la corriente  $(1-x)$  cede una energía:

$$w_{1-x} = (1-x)(h_4 - h_5)$$



El trabajo total cedido a la turbina es por lo tanto:

$$w = w_x + w_{1-x} = x(h_4 - h_{5'}) + (1-x)(h_4 - h_5) \quad (9-8)$$

$$w = (h_4 - h_5) + x(h_5 - h_{5'}) = (h_4 - h_5) - x(h_{5'} - h_5) \quad (9-8')$$

El calor cedido en el condensador es:

$$q_c = (1-x)(h_5 - h_l) \quad (9-9)$$

El calor total que entrega la caldera será:

$$q_e = h_4 - h_{l'} \quad (9-10)$$

Por lo tanto el rendimiento del ciclo regenerativo es:

$$\eta_r = \frac{h_4 - h_5 - x(h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{l'}} \quad (9-11)$$

La cantidad de vapor extraído  $x$  se puede obtener fácilmente sabiendo que, de la ecuación (9-7):

$$\begin{aligned} x(h_{5'} - h_{l'}) &= (1-x)(h_{l'} - h_l) \Rightarrow x(h_{5'} - h_{l'}) = (h_{l'} - h_l) - x(h_{l'} - h_l) \Rightarrow \\ &\Rightarrow x(h_{5'} - h_{l'} + h_{l'} - h_l) = (h_{l'} - h_l) \end{aligned}$$

$$x = \frac{h_{l'} - h_l}{h_{5'} - h_l} \quad (9-12)$$

Para determinar si es mas eficiente que el ciclo no regenerativo, lo compararemos con el rendimiento del ciclo no regenerativo. Este es:

$$\eta = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_l}$$

Puesto que en ambas expresiones de rendimiento se han despreciado los consumos de trabajo de las bombas, la comparación se hace sobre la misma base. Vamos a intentar demostrar que el rendimiento de un ciclo regenerativo es mayor que el del ciclo normal equivalente. Esta demostración se debe al Sr. Juan Pablo Ruiz.

Para ello compararemos la última expresión con la ecuación (9-11). Si queremos demostrar que el rendimiento del ciclo regenerativo es mayor que el del no regenerativo tendremos que demostrar que:

$$\eta_r > \eta \Rightarrow \frac{h_4 - h_5 - x(h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{l'}} > \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_l}$$

$$\text{Reemplazando } x \text{ de la ecuación (9-12):} \quad x = \frac{h_{l'} - h_l}{h_{5'} - h_l}$$

Resulta:

$$\frac{h_4 - h_5 - \frac{h_{l'} - h_l}{h_{5'} - h_l}(h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{l'}} > \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_l}$$

Reordenando:

$$\frac{(h_4 - h_5) - (h_{l'} - h_l) \frac{h_{5'} - h_5}{h_{5'} - h_l}}{h_4 - h_{l'}} > \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_l}$$

Por comodidad usamos los símbolos siguientes.  $h_4 - h_5 = A$ ;  $h_{5'} - h_5 = B$ ;  $h_{l'} - h_l = C$

$$h_{l'} - h_l = D; \quad h_4 - h_l = E$$

Además observamos que:  $h_4 - h_{l'} = h_4 - h_l - (h_{l'} - h_l) = E - D$

$$h_4 - h_5 = h_4 - h_{5'} + h_{5'} - h_5 = A + B$$

Entonces la desigualdad que intentamos probar queda abreviada de la siguiente manera:

$$\frac{A + B - \frac{BD}{E - A}}{E - D} > \frac{A + B}{E}$$

Operando:

$$\begin{aligned}
 (A+B)E - \frac{BDE}{E-A} &> (A+B)E - (A+B)D \Rightarrow -\frac{BDE}{E-A} > -(A+B)D \\
 \Rightarrow \frac{BDE}{E-A} &< (A+B)D \Rightarrow \frac{BE}{E-A} < A+B \Rightarrow BE < (E-A)(A+B) \Rightarrow \\
 \Rightarrow BE &< EA - A^2 + EB - AB \Rightarrow A^2 + AB - AE < 0 \Rightarrow A + B < E
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, volviendo a la notación anterior tenemos:  $h_4 - h_5 < h_4 - h_1$

Esto es cierto porque:

$$h_4 - h_1 = h_4 - h_5 + h_5 - h_1$$

Por lo tanto queda demostrado que el rendimiento del ciclo regenerativo es mayor que el rendimiento del ciclo no regenerativo, puesto que partiendo de esa hipótesis llegamos a una desigualdad que es correcta.. Veamos una ilustración.

### Ejemplo 9.1 Cálculo del rendimiento regenerativo, comparación con el no regenerativo.

Refiriéndonos a la figura anterior, supongamos que los datos que le corresponden son los siguientes:

$h_4 = 780 \text{ Kcal/Kg}$ ;  $h_{5'} = 590 \text{ Kcal/Kg}$ ;  $h_1 = 26 \text{ Kcal/Kg}$ ;  $h_5 = 500 \text{ Kcal/Kg}$ . El regenerador opera en condiciones tales que el agua sale de la mezcla con una temperatura  $t_{I'} = 100^\circ\text{C}$  y una presión  $P_{I'} = 1 \text{ Kg/cm}^2 \Rightarrow h_{I'} = 100 \text{ Kcal/Kg}$ . Calcule el rendimiento con y sin regeneración.

Solución

La cantidad de vapor extraído  $x$  se obtiene de la ecuación (9-12):  $x = \frac{h_{I'} - h_1}{h_{5'} - h_1} = \frac{100 - 26}{590 - 26} = 0.131$

El rendimiento térmico sin regeneración es:  $\eta = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1} = \frac{780 - 500}{780 - 26} = 0.371$

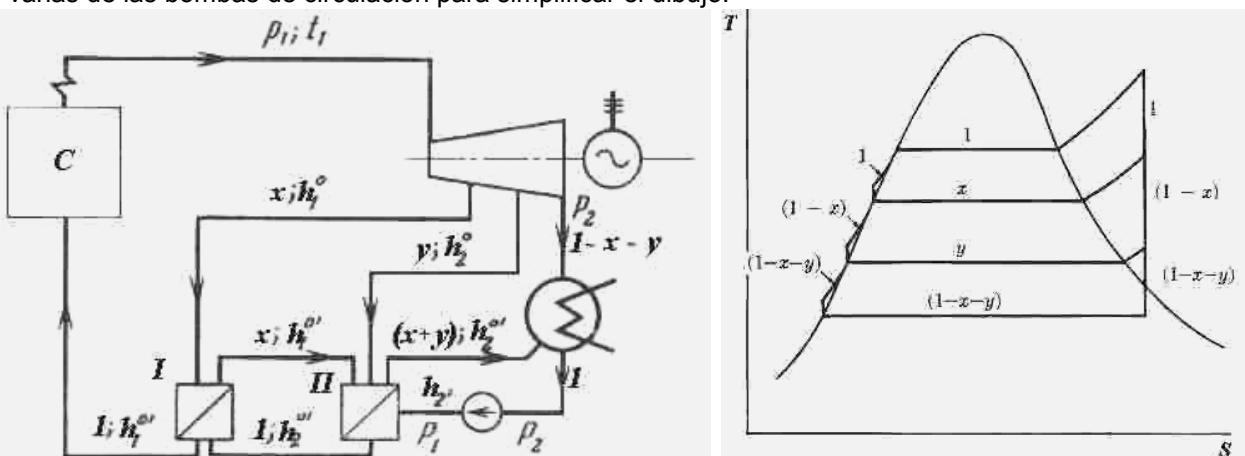
El rendimiento térmico del ciclo regenerativo es (ecuación (9-11)):

$$\eta_r = \frac{h_4 - h_5 - x(h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{I'}} = \frac{780 - 500 - 0.131(590 - 500)}{780 - 100} = 0.394$$

El ciclo regenerativo con varias etapas de regeneración se implementa frecuentemente en instalaciones fijas destinadas a la producción de energía eléctrica. Se suelen usar uno o más regeneradores de tipo cerrado y al menos uno de tipo abierto o de mezcla. La cantidad de regeneradores varía según la potencia de la instalación.

Analicemos ahora una instalación con dos regeneradores. Elegiremos intercambiadores de tipo cerrado, con una disposición parecida a la del caso anterior, lo que se llama disposición en cascada hacia arriba. La disposición en cascada significa que el condensado que sale de cada intercambiador se une al condensado que entra al mismo, en dirección aguas arriba, o sea hacia el condensador. El análisis sigue las mismas reglas que se explicaron en el apartado 3.9 del capítulo 3.

Supongamos tener una instalación como la que se muestra en el croquis. Se ha omitido la bomba inyectora y varias de las bombas de circulación para simplificar el dibujo.



Sale la unidad de masa de vapor de la caldera  $C$  en las condiciones  $P_1$  y  $t_1$ . Pasa a la turbina donde se extrae una fracción  $x$  con una entalpía  $h_1^o$ , mas otra fracción  $y$  con una entalpía  $h_2^o$ . La fracción  $x$  pasa al regenerador  $I$  donde calienta al condensado que proviene del regenerador  $II$ . El vapor condensado en el regenerador  $I$  se manda también al regenerador  $II$  con una entalpía  $h_1^{o'}$  y se mezcla con el condensado produ-

cido por la condensación de la fracción  $y$  del vapor que proviene de la segunda extracción de la turbina. A su vez, del regenerador **II** sale una cantidad de condensado igual a la suma de las fracciones ( $x+y$ ) que se junta con el condensado que sale del condensador, en cantidad ( $1-x-y$ ). De tal modo entra la unidad de masa de condensado al regenerador **II**. Por su parte, la fracción de condensado de masa ( $1-x-y$ ) se condensa en el condensador, de donde sale impulsado por la bomba que lo toma a la presión  $P_2$  y lo entrega a la presión  $P_1$  y con una entalpía  $h_2'$ . La evolución se puede seguir en el diagrama adjunto. Los cálculos involucran hallar las fracciones  $x$  e  $y$ . Esto no es difícil si se plantea un balance de masa y otro de energía en cada regenerador. En el primero tenemos el balance de energía:

$$x(h_1^\circ - h_1^{\circ'}) = h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'} \Rightarrow x = \frac{h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'}}{h_1^\circ - h_1^{\circ'}} \quad (9-13)$$

En el segundo regenerador el balance de energía es:

$$y(h_2^\circ - h_2^{\circ'}) + x(h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'}) = h_2^{\circ'} - h_2' \Rightarrow y = \frac{h_2^{\circ'} - h_2' - x(h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'})}{h_2^\circ - h_2'} \quad (9-14)$$

Así tenemos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que son las fracciones de vapor  $x$  e  $y$ .

El rendimiento del ciclo regenerativo es:

$$\eta_r = \frac{h_1 - h_2 - x(h_1^\circ - h_2) - y(h_2^\circ - h_2)}{h_1 - h_1^{\circ'}} \quad (9-15)$$

Por comparación, el rendimiento del ciclo no regenerativo es:

$$\eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2'}$$

Como ya hemos explicado, la decisión sobre la cantidad de etapas de regeneración depende de consideraciones técnicas y económicas. Es importante ver el grado de mejoría en el rendimiento que se obtiene con el uso de dos regeneradores. Para ilustrar esta cuestión veremos el siguiente ejemplo.

### **Ejemplo 9.2 Cálculo del rendimiento de un ciclo regenerativo.**

En una instalación para generar energía eléctrica como la que se observa en el croquis anterior entra vapor a la turbina con una presión  $P_1 = 9000$  KPa (92 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>) y una temperatura  $t_1 = 540$  °C. La turbina tiene dos extracciones de vapor con regeneradores de superficie dispuestos como en el croquis. Las presiones de las extracciones son:  $P_1^\circ = 500$  KPa (5 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>) y  $P_2^\circ = 120$  KPa o 1.22 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>. La presión en el condensador es 4 KPa o 0.04 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.

#### Datos

En base a las presiones de las extracciones y asumiendo una expansión isentrópica en la turbina encontramos los siguientes valores de entalpía.

$h_1^\circ = 2730$  kJ/Kg;  $h_1^{\circ'} = 640$  kJ/Kg;  $h_2^\circ = 2487$  kJ/Kg;  $h_2' = 121$  kJ/Kg;  $h_2^{\circ'} = 439$  kJ/Kg. De las condiciones del vapor se tiene:  $h_1 = 3485$  kJ/Kg;  $h_2 = 2043$  kJ/Kg.

#### Solución

Resolviendo el sistema planteado en ambos regeneradores obtenemos:

$$x = 0.0962, y = 0.146. \text{ El rendimiento del ciclo no regenerativo es: } \eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2'} = \frac{1442}{3364} = 0.43$$

$$\text{El rendimiento del ciclo regenerativo es: } \eta_r = \frac{h_1 - h_2 - x(h_1^\circ - h_2) - y(h_2^\circ - h_2)}{h_1 - h_1^{\circ'}} = \frac{1311}{2845} = 0.461$$

Como vemos, la mejoría es del orden del 3%, que no parece mucho, pero tengamos en cuenta que se trata de una instalación de gran consumo de combustible.

Analizando las ecuaciones (9-11) y (9-15) podemos observar similitudes entre ambas que nos permiten deducir una ecuación general para  $n$  extracciones. Las ecuaciones (9-11) y (9-15) son de la forma siguiente.

$$\eta_r = \frac{\mathbf{A} - \sum_{i=1}^n \alpha_i \times \mathbf{B}_i}{\mathbf{C}} \quad (9-16)$$

En efecto, en ambas ecuaciones el rendimiento se plantea como un cociente, donde se divide por la diferencia de entalpías del vapor que sale de la caldera y el condensado que entra a la caldera, es decir, lo que

hemos simbolizado como **C**. **A** representa la diferencia de entalpías del vapor que ingresa a la turbina (o que sale de la caldera, que es lo mismo) y vapor que sale de la turbina hacia el condensador. Las distintas  $\alpha_i$  son las fracciones de vapor que se extraen de la turbina con destino a los regeneradores, y **B<sub>i</sub>** representa la diferencia de entalpías del vapor de cada fracción que se extrae menos la entalpía del vapor que sale de la turbina hacia el condensador. Nótese que **C** es el mismo independientemente de la cantidad de etapas de regeneración, y lo mismo sucede con **A**. En cambio **B<sub>i</sub>** depende de la cantidad de extracciones, así como de la ubicación física en la turbina de los puntos en los que se hacen las extracciones, que determina la presión y temperatura del vapor, y en consecuencia su entalpía. Llamaremos  $h_i$  a la entalpía del vapor de cada fracción que se extrae y  $h_e$  a la entalpía del vapor ya agotado que sale de la turbina hacia el condensador. Entonces podemos escribir la ecuación (9-16) como sigue.

$$\eta_r = \frac{\mathbf{A} - \sum_{i=1}^n \alpha_i (h_i - h_e)}{\mathbf{C}} \quad (9-16')$$

Si usamos esta expresión para rescribir la ecuación (9-11) obtenemos:

$$\eta_{r1} = \frac{\mathbf{A} - \sum_{i=1}^1 \alpha_i (h_i - h_e)}{\mathbf{C}} = \frac{\mathbf{A} - \alpha_1 (h_1 - h_e)}{\mathbf{C}} \quad (*)$$

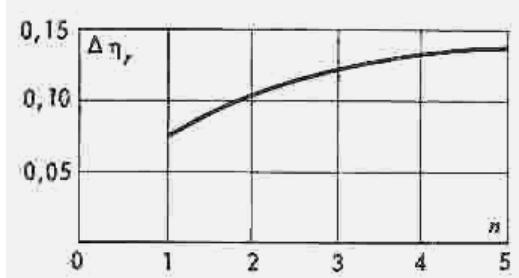
La ecuación (9-15) queda expresada en estos términos.

$$\eta_{r2} = \frac{\mathbf{A} - \sum_{i=1}^2 \alpha_i (h_i - h_e)}{\mathbf{C}} = \frac{\mathbf{A} - \alpha'_1 (h_1 - h_e) - \alpha_2 (h_2 - h_e)}{\mathbf{C}} \quad (**) \quad (**)$$

Dado que el rendimiento aumenta con la cantidad de etapas de regeneración, debe ser  $\eta_{r1} < \eta_{r2}$ . La diferencia entre ambos (restando \*\* y \*) constituye la ganancia de rendimiento al pasar de una a dos etapas de regeneración. Es decir:

$$\Delta\eta_r = \eta_{r2} - \eta_{r1} = \frac{\mathbf{A} - \alpha'_1 (h_1 - h_e) - \alpha_2 (h_2 - h_e)}{\mathbf{C}} - \frac{\mathbf{A} - \alpha_1 (h_1 - h_e)}{\mathbf{C}} = \frac{\alpha_1 (h_1 - h_e) - \alpha'_1 (h_1 - h_e) - \alpha_2 (h_2 - h_e)}{\mathbf{C}}$$

Es posible encontrar expresiones similares para el incremento de 2 a 3 etapas, para el incremento de 3 a 4 etapas, y así sucesivamente. Asumiendo que la distribución del calentamiento por etapas es uniforme, es decir que la cantidad de calor intercambiada en cada regenerador es la misma en cada caso, podemos construir la siguiente gráfica.

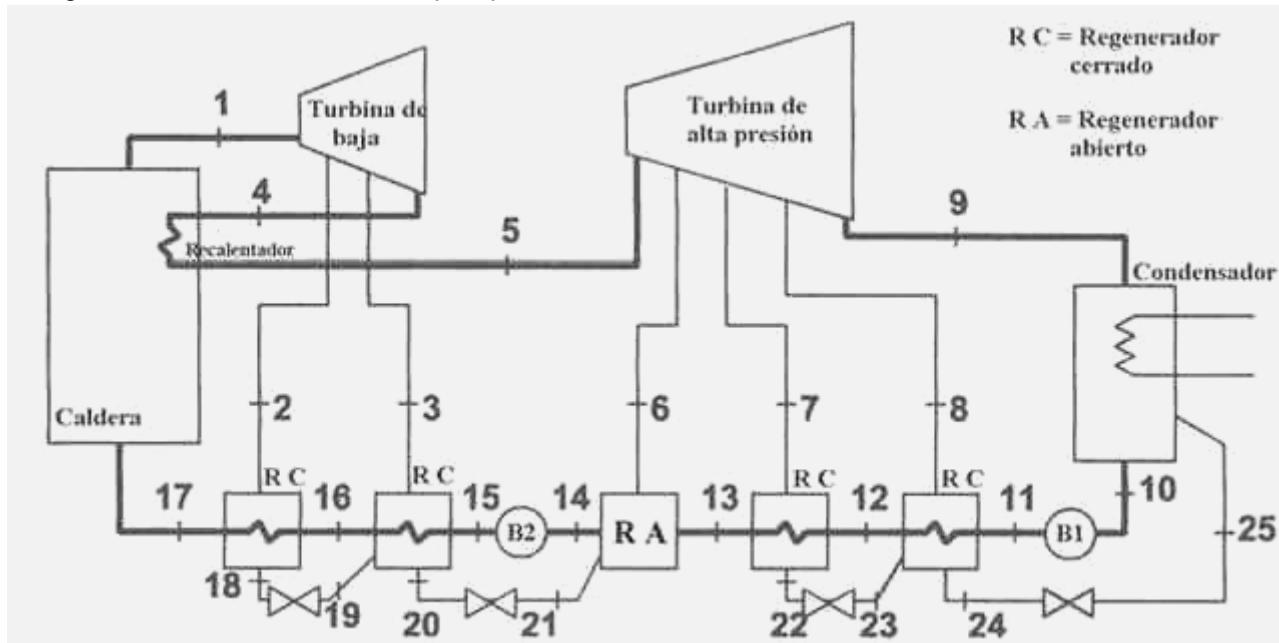


Como se puede observar, la ganancia de rendimiento es importante para la transición de una a dos etapas, algo menor para la transición de dos a tres etapas, y la curva tiende a hacerse horizontal a medida que aumenta el número de etapas. Resulta claro que hay un valor asintótico (es decir, para infinita cantidad de etapas) de modo que a partir de cinco el incremento permanece casi constante y prácticamente igual al valor asintótico. En la construcción de la gráfica se supone, como ya hemos dicho, que la cantidad de calor intercambiada en cada regenerador es igual para todos los escalones. Esto

sin embargo no sucede en la práctica. La elección de las condiciones adecuadas para ubicar cada extracción de vapor depende de un análisis orientado a maximizar el rendimiento térmico del sistema. Debido a que ese análisis es bastante complejo, su descripción detallada excede los límites de este texto. En una síntesis muy apretada, lo que se hace es calcular el rendimiento térmico para distintas temperaturas y presiones de extracción en cada etapa, comparando el resultado obtenido con los demás. Este es por supuesto un trabajo largo y laborioso, que si se encara a mano representa una tarea muy pesada, razón por la cual se usan programas de computadora. La cantidad óptima de etapas de regeneración se debe determinar para cada instalación en función de diversos factores técnicos y económicos. En instalaciones modernas con grandes turbinas puede haber hasta diez etapas. En el siguiente ejemplo se analiza una instalación más compleja.

**Ejemplo 9.3 Cálculo del rendimiento de un ciclo regenerativo.**

Una central de vapor funciona por ciclo de Rankine regenerativo con recalentamiento. Tiene instalados cinco regeneradores de acuerdo al croquis que vemos a continuación.



En la siguiente tabla se resumen los datos conocidos de propiedades termodinámicas de todos los estados representados en el croquis.

Estado	P	T	v	x	h	S
	KPa	°C	m³/Kg		KJ/Kg	KJ/(Kg °K)
1	16000	540.0	0.02093		3410.30	6.4481
2	6200	396.3	0.04553		3166.61	6.5130
3	4825	363.6	0.05589		3110.69	6.5327
4	3500	324.5	0.07262		3043.22	6.5586
5	3500	480.0	0.09622		3405.60	7.0990
6	700	280.4	0.35778		3018.56	7.2265
	145	141.0	1.30451		2754.56	7.3929
8	42	77.0	3.75071	0.978	2588.26	7.5109
9	7	39.0	19.07945	0.922	2384.66	7.6763
10	7	35.0	0.00101		146.57	0.5044
11	700	35.1	0.00101		147.53	0.5052
12	700	75.0	0.00103		314.45	1.0146
13	700	120.0	0.00106		504.10	1.5271
14	700	165.0	0.00111	0.000	697.06	1.9918
15	16000	168.1	0.00110		719.71	2.0047
16	16000	215.0	0.00117		925.58	2.4476
17	16000	260.0	0.00125		1133.90	2.8561
18	6200	277.7	0.00133	0.000	1224.68	3.0468
19	4825	261.7	0.00324	0.049	1224.68	3.0523
20	4825	261.7	0.00128	0.000	1143.28	2.9001
21	700	165.0	0.05980	0.216	1143.28	3.0103
22	145	110.3	0.00105	0.000	462.77	1.4223
23	42	77.0	0.23342	0.061	462.77	1.4405
24	4	7.0	0.00103	0.000	322.34	1.0395
25	4	7.0	0.00103	0.000	322.34	1.0395

Calcular los caudales de las extracciones de turbina  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_6$ ,  $m_7$  y  $m_8$  por cada kg de vapor que pasa por la caldera. Determinar el rendimiento isentrópico de la turbina de alta.

**Solución**

Como ya hemos podido ver en los ejemplos anteriores, el análisis de un ciclo regenerativo se basa en balances de energía para cada uno de los regeneradores. Procedemos a efectuar los balances de energía.

Comenzamos por el primer regenerador cerrado, para la extracción  $m_2$ .

$$m_2 h_2 + h_{16} = m_2 h_{18} + h_{17} \Rightarrow m_2 = \frac{h_{17} - h_{16}}{h_2 - h_{18}} = 0.1073$$

Balance en el segundo regenerador cerrado, extracción  $m_3$ :

$$m_3 h_3 + m_2 h_{19} + h_{15} = (m_2 + m_3)h_{20} + h_{16} \Rightarrow m_3 = \frac{h_{16} - h_{15} - m_2(h_{19} - h_{20})}{h_3 - h_{20}} = 0.1002$$

Balance en el regenerador abierto, extracción  $m_6$ :

$$m_6 h_6 + (m_2 + m_3)h_{21} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{13} = h_{14} \Rightarrow m_6 = \frac{h_{14} - h_{13} - (m_2 + m_3)(h_{21} - h_{13})}{h_6 - h_{13}} = 0.0240$$

Balance en el tercer regenerador cerrado, extracción  $m_7$ :

$$m_7 h_7 + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{12} = m_7 h_{22} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{13} \Rightarrow m_7 = \frac{(1 - m_2 - m_3 - m_6)(h_{13} - h_{12})}{h_7 - h_{22}} = 0.0636$$

Balance en el cuarto (y ultimo) regenerador cerrado, extracción  $m_8$ :

$$m_8 h_8 + m_7 h_{23} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{11} = (m_7 + m_8)h_{24} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{12} \Rightarrow \\ m_8 = \frac{(1 - m_2 - m_3 - m_6)(h_{12} - h_{11}) - m_7(h_{23} - h_{24})}{h_8 - h_{24}} = 0.0527$$

El rendimiento isentrópico de la turbina de alta se puede calcular como el cociente de la diferencia *real* de entalpías producida en la turbina dividida por la diferencia de entalpías que se produciría si la evolución fuese isentrópica. Es decir:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_4}{h_1 - h_{4s}}$$

Para poderlo calcular hace falta conocer la entalpía  $h_{4s}$  que corresponde a la evolución isentrópica. Se puede obtener con ayuda de las tablas de vapor de agua o del diagrama de Mollier para el vapor. De cualquier modo se obtiene  $h_{4s} = 2978,44$  KJ/Kg. De tal modo el rendimiento isentrópico de la turbina de alta es:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_4}{h_1 - h_{4s}} = \frac{3410.3 - 3043.22}{3410.3 - 2978.44} = 0.85$$

Este valor corresponde a un 85% de modo que es bastante alto.

## 9.4 Cálculos numéricos

Todo sistema de cálculo gráfico se puede adaptar a cálculo numérico lo que, en vista de la existencia de computadores potentes y baratos, es interesante. Generalmente el error de cálculo por inexactitud de las fórmulas es menor que el que se comete en la apreciación de las gráficas.

### 9.4.1 Vapor saturado

Se puede calcular la presión  $P$  que tiene el vapor saturado seco en equilibrio con su líquido a la temperatura  $t$  por la siguiente fórmula:

$$\log_{10}(P) = \frac{1687(t - 100)}{330(t + 230)} \quad (9-17)$$

(Con  $P$  en ata y  $t$  en °C). De esta ecuación se puede obtener  $t$ :

$$t = \frac{168700 + 75900 \times \log_{10}(P)}{1687 - 330 \times \log_{10}(P)} \quad (9-17')$$

Estas fórmulas dan valores aceptables entre 50 y 250 °C.

El volumen específico se puede obtener de la siguiente fórmula:

$$P \times v^{1.0646} = 17608 \quad (9-18)$$

(Con  $P$  en Kg/cm<sup>2</sup> absolutos y  $v$  en m<sup>3</sup>/Kg) La entalpía del vapor saturado seco (Kcal/Kg) referida a 0°C (estado líquido, donde se supone  $h = 0$ ) viene dado por la siguiente fórmula:

$$h = 606.5 + 0.305 t \quad (9-19)$$

(Con  $t$  en °C). Esta fórmula da valores aceptables entre 50 y 270 °C.

La entalpía del vapor húmedo con un título  $x$  se puede calcular de la siguiente fórmula:

$$h = (606.5 + 0.305 \times t)x + t(1 - x) \quad (9-20)$$

#### 9.4.2 Vapor recalentado

Para el vapor sobrecalentado se puede aplicar la ecuación de Zeuner:

$$P \times v = 51 \times T - 200 \times P^{0.25} \quad (9-21)$$

(Con  $T$  en °K,  $P$  en  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  absolutos y  $v$  en  $\text{m}^3/\text{Kg}$ ).

También la ecuación de Batelli:

$$P(v + 0.016) = 47.1 \times T \quad (9-22)$$

(Con  $T$  en °K,  $P$  en  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  absolutos y  $v$  en  $\text{m}^3/\text{Kg}$ ).

La entalpía del vapor sobrecalentado a *baja presión* se puede calcular con la siguiente ecuación.

$$h = h_0 - \frac{A \times P}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.82}} - P^3 \left[ \frac{B}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}} + \frac{C}{\left(\frac{T}{100}\right)^{31.6}} \right] \quad (9-23)$$

(Con  $T$  en °K,  $P$  en  $\text{Kg}/\text{m}^2$  absolutos), donde  $h_0$  es la entalpía referida a presión nula, que se puede calcular de la siguiente ecuación:

$$h_0 = 474.89 + 45.493 \left( \frac{T}{100} \right) - 0.45757 \left( \frac{T}{100} \right)^2 + 7.17 \times 10^{-2} \left( \frac{T}{100} \right)^3 \quad (9-24)$$

donde:

$$A = 0.0082056 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \frac{\text{m}^2}{\text{Kg}_f}; B = 1.5326 \times 10^{-6} \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{Kg}_f} \right)^3; C = 1.1144 \times 10^{-6} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{Kg}_f} \right)^3$$

También ver el manual Hütte y "Thermodynamic Property Values of Ordinary Water Substance", IFC Secretariat, Verein Deutscher Ingenieure, March 1967, para otras expresiones más complejas pero más exactas. Alternativamente se pueden usar fórmulas de interpolación basadas en las tablas conocidas de propiedades del vapor de agua, tanto saturado como recalentado. Se recomienda usar las tablas más conocidas, como las de Keenan o las de la ASME. En varios programas se usan fórmulas de interpolación basadas en estas tablas.

#### Ejemplo 9.4 Cálculo del rendimiento de un ciclo por medios numéricos.

Calcular el rendimiento de un ciclo de Rankine ideal operando a presión = 9.52 ata y temperatura = 260 °C. La presión en el condensador es de 0.116 ata y la temperatura del condensado a la salida del mismo es de 49 °C. No hay regeneración ni sobrecalentamiento. Operar gráfica y numéricamente.

##### Solución

a) Gráfica. Del diagrama de Mollier y refiriéndose a la figura del punto 9.2:

$$\begin{aligned} h_d &= 708.3 \text{ Kcal/Kg} & h_e &= 533.3 \text{ Kcal/Kg} & \therefore h_d - h_e &= 175 \text{ Kcal/Kg} \\ h_b &= 48.89 \text{ Kcal/Kg} & \therefore h_d - h_b &= 659 \text{ Kcal/Kg} \end{aligned}$$

$$\text{El rendimiento es: } \eta = \frac{h_d - h_e}{h_d - h_b} = \frac{175}{659} = 0.266$$

Se desprecia el trabajo de la bomba, porque este es:

$$W_b = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{9.52 - 0.116}{1000} \times 10^4 \times 1.033 = 97.14 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} = 0.228 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Estas 0.2 Kcal consumidas por la bomba no significan nada comparadas con las 175 Kcal que produce la turbina, por lo que no influyen en el cálculo del rendimiento.

El rendimiento del ciclo de Carnot equivalente será:

$$\eta_C = \frac{(260 + 273) - (49 + 273)}{260 + 273} = 0.396$$

Como vemos, el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es mayor que el del ciclo de Rankine ideal, que en la práctica es menor aún debido a pérdidas de calor en el sistema, de modo que hay una pérdida de utilidad de la energía bastante considerable, puesto que el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es un 50% mayor.

b) Numéricamente. Debemos calcular las entalpías correspondientes.  $h_d$  se debe calcular a 260 °C y 9.52 ata. Aplicamos las ecuaciones (9-23) y (9-24);  $T/100 = 5.33$ ;  $P = 98342 \text{ Kg}_f/\text{m}^2$  absolutos.

$$h_0 = 474.89 + 45.493(5.33) - 0.45757(5.33)^2 + 8.17 \times 10^{-2} (5.33)^3 = 715.2254$$

$$h = 715.2254 - \frac{0.0082056 \times 98342}{(5.33)^{2.82}} - 98342^3 \left[ \frac{1.5326 \times 10^{-6}}{(5.33)^{14}} + \frac{1.1144 \times 10^{-6}}{(5.33)^{31.6}} \right] = 707.9$$

Entonces  $h_d = 707.9$  Kcal/Kg. Aplicando la ecuación (9-20) con  $t = 49^\circ\text{C}$  y  $x = 0.85$  obtenemos:

$h = (606.5 + 0.305xt)x + t(1-x) = h_e = 535.6$  Kcal/Kg. Por último,  $h_b = Cp(T_b - T_0) = 49$  Kcal/Kg. Para fines de ingeniería los valores son casi los mismos que en la parte a). En definitiva el rendimiento es:

$$\eta = \frac{h_d - h_e}{h_d - h_b} = 0.261$$

## 9.5 Uso de vapor para calefacción y energía (cogeneración)

Hasta aquí nos hemos ocupado del empleo del vapor para producir energía eléctrica, pero en la industria este suele ser un uso mas bien complementario, ya que la mayor parte del vapor se emplea para calentamiento. Esto se debe a que la mayoría de las instalaciones industriales suelen derivar vapor saturado o ligeramente recalentado al proceso para aprovechar el calor latente de condensación. El calor específico del vapor vivo es del orden de 0.5 Kcal/(Kg °C) mientras que el calor latente es de aproximadamente unas 600 Kcal/Kg. Por eso es conveniente emplear el vapor saturado para calefacción en vez de desperdiciar energía en el condensador de la turbina. El ahorro de energía es considerable en uso mixto (generación y calefacción): alrededor de 1260 Kcal por KW-hora producido en el generador eléctrico que de otro modo habría que gastar en generar vapor para calefacción.

Se pueden plantear dos situaciones extremas, aquella en la que el vapor usado para calefacción es constante, y aquella en la que este varía ampliamente. Entre ambas hay una gran variedad de situaciones que se aproximan mas o menos a la realidad. La primera no plantea dificultades, ya que el consumo de vapor usado para generar electricidad y para calefacción permanece constante.

En cambio cuando la demanda de vapor para calefacción es muy variable, lo normal no es usar para calefacción el vapor que sale de la turbina, porque esto significaría que cualquier cambio en la demanda de vapor de calefacción influiría en la marcha de la turbina. Las turbinas son equipos que deben funcionar en condiciones constantes, de modo que lo que se suele hacer es comprar una caldera de capacidad mas que suficiente como para alimentar a la turbina, y el exceso de vapor producido se aplica a calefacción. El inconveniente con una disposición de este tipo es que no es muy económica, porque como la caldera debe poder satisfacer las demandas del sistema en condiciones de alto consumo de vapor de calefacción, cuando este baja existe una capacidad ociosa o bien un desperdicio de vapor que se debe desechar.

Para resolver los problemas que plantea una demanda variable de vapor de calefacción existen varias alternativas. Una de ellas consiste en instalar dos calderas, una para generar vapor de alta presión destinado a producir energía eléctrica y otra de baja presión para generar vapor de proceso, puesto que la presión de operación de las turbinas es casi siempre mayor de 25 ata mientras que el vapor de calefacción se suele transportar y entregar a unas 1.5 ata. Lógicamente, una instalación de dos calderas tiene la ventaja de ser más versátil.

Por lo general la operación de la caldera de baja presión es mas cara y resulta antieconómica si se la compara con la de alta presión. Es el precio que hay que pagar por el lujo de tener una instalación más flexible. El siguiente ejemplo ilustra este hecho.

### Ejemplo 9.5 Cálculo del desempeño de dos calderas de vapor.

Supongamos que tenemos una caldera de baja presión operando a 3 Kg/cm<sup>2</sup> y entregando vapor de baja a 3 Kg/cm<sup>2</sup> y 133 °C. La caldera funciona con carbón cuyo poder calorífico es de 7500 Kcal/Kg con un rendimiento del 80%. El condensado entra a la caldera a 70 °C y el vapor se usa para calefacción a 100 °C. La diferencia de temperatura entre 100 y 70 °C se atribuye a pérdidas de calor, por enfriamiento en tránsito desde la planta a la caldera. Comparar la economía de esta caldera con otra que opera a 40 Kg/cm<sup>2</sup> y 400 °C para un proceso que requiere una cantidad de calor del orden de 10,000,000 de Kcal/hora.

#### Solución

Siendo el calor latente del vapor en las condiciones de baja presión del orden de 550 Kcal/Kg, se necesitan: 10,000,000/550 = 18180 Kg/hora de vapor de baja presión. El combustible consumido para producir esta cantidad de vapor se puede calcular pensando que debe proporcionar el calor suficiente para calentar el agua desde 70 hasta 100 °C, y luego para evaporar el agua, de modo que la cantidad de calor es:

$$Q = m(100 - 70) + m\lambda = m(100 - 70 + \lambda) = 18180(100 - 70 + 550) = 10545400 \text{ Kcal}$$

El peso de combustible necesario será:

$$P = \frac{Q}{\eta \times PC} = \frac{10545400}{0.8 \times 7500} = 1760 \frac{\text{Kg de carbón}}{\text{hora}}$$

En cambio en la caldera de alta presión el vapor tendría un calor latente mayor, del orden de 660 Kcal/Kg, de modo que la cantidad de vapor necesario para el mismo servicio sería:  $10,000,000/660 = 15150$  Kg/hora de vapor de alta presión.

El calor requerido en la caldera es ahora:

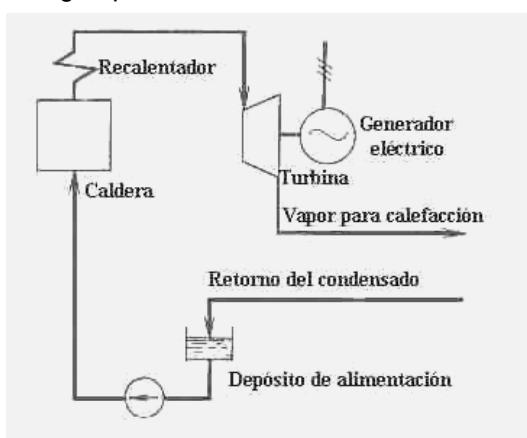
$$Q = m(100 - 70) + m\lambda = m(100 - 70 + \lambda) = 15150(100 - 70 + 660) = 10453500 \text{ Kcal}$$

Entonces, el combustible requerido es:

$$P = \frac{Q}{\eta \times PC} = \frac{10453500}{0.8 \times 7500} = 1740 \frac{\text{Kg de carbón}}{\text{hora}}$$

Este parece un ahorro modesto, pero tengamos en cuenta que la caldera de alta presión también produce energía eléctrica, con una potencia del orden de 2000 KW. Esto se puede considerar ganancia neta. De todos modos, queda claro que aún sin producción de energía la caldera de alta presión es más económica.

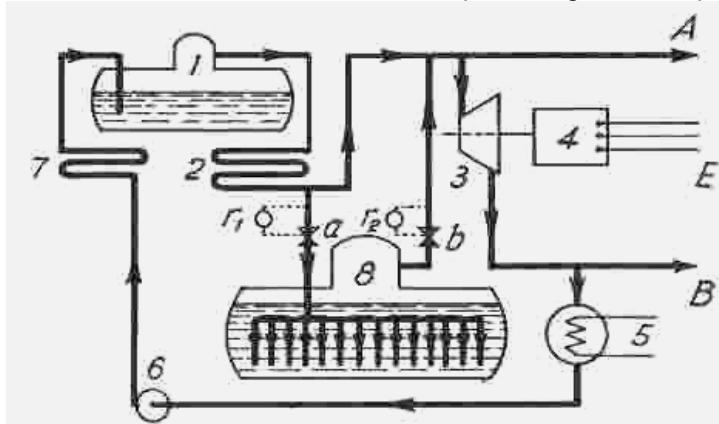
Si se adquiere la energía eléctrica y se instala una sola caldera de vapor de calefacción, el costo tanto inicial como de operación son menores, pero el costo total de la energía puede ser mayor, dependiendo de varios factores. Además, la dependencia del suministro externo subordina la producción a la disponibilidad de energía y confiabilidad del proveedor. En la actualidad, muchas empresas producen una parte de la energía que consumen.



Como ya dijimos, la alternativa a tener que comprar la electricidad o tener dos calderas es instalar una caldera de alta presión de uso mixto (energía y calefacción) en la que se puede optar por dos variantes. Una es la caldera de contrapresión. En este tipo de instalación, que vemos en el croquis de la izquierda, la turbina no descarga vapor húmedo sino recalentado, no previendo extracciones o sangrados de vapor de la turbina para derivarlo a proceso, sino que todo el vapor que sale de la turbina está disponible como vapor de calefacción. La turbina descarga vapor recalentado para contrarrestar las pérdidas de calor inevitables durante el transporte. La denominación "caldera de contrapresión" viene de que el vapor sale a una presión mayor que la del vapor agotado cuando hay un condensador. Este vapor se puede rebajar para ajustarlo a los requerimientos de uso. Como ya hemos explicado,

esta disposición es poco flexible porque una variación en la demanda de vapor de proceso obligaría a variar la producción de electricidad y viceversa. Esto no es tolerable por las serias dificultades de control que plantea, lo que obliga a instalar acumuladores de vapor para absorber las variaciones, que encarecen la instalación y ocupan bastante espacio. Otra objeción que se plantea a esta disposición es que al operar la turbina a una presión mayor que la del condensador disminuye el rendimiento térmico del ciclo. Véase el apartado 9.3.1 para una discusión sobre la influencia de la presión de descarga de la turbina sobre el rendimiento.

Una alternativa mejor consiste en derivar una parte del vapor producido por la caldera a la generación de energía, dedicando el resto a la calefacción en planta. Las dificultades planteadas por la demanda variable se resuelven con un acumulador de vapor. El siguiente esquema muestra una instalación de este tipo.

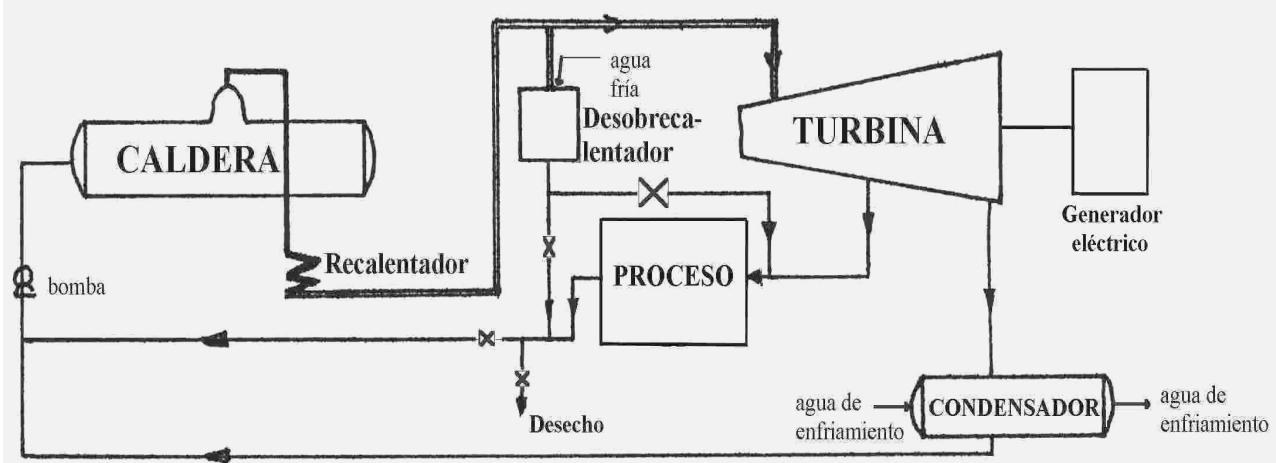


Los detalles del croquis son los siguientes.  
 1 caldera ; 2 recalentador; 3 turbina; 4 generador eléctrico; 5 condensador; 6 bomba inyectora de agua a la caldera; 7 economizador; 8 acumulador de vapor. A vapor de alta para calefacción. B vapor de baja saturado para calefacción.  $r_1$  y  $r_2$  son registradores que accionan las válvulas  $a$  y  $b$  destinadas a controlar tanto la presión como el flujo de vapor hacia y desde el acumulador de vapor.

El acumulador de vapor es un equipo destinado a almacenar el vapor en exceso que se produce durante los períodos de baja demanda de vapor de calefacción en planta, para liberarlo durante los períodos de alta demanda. Es una estructura de acumulación; estas ya fueron tratadas en el apartado 1.10.1 del capítulo 1. El sistema está comandado por los medidores de presión (no

Introducción a la Termodinámica – Jorge A. Rodríguez

indicados en el croquis) que cuando detectan una disminución de presión en las tuberías *A* o *B* accionan las válvulas para liberar el vapor acumulado en el equipo *8*. Igualmente, la disminución de la cantidad o presión del vapor en la turbina *3* produce la liberación del vapor contenido en el acumulador. Existen dos tipos de acumuladores, como veremos mas adelante. En el croquis de arriba se representa un acumulador Ruths. Otra variante que podemos encontrar en las instalaciones industriales de uso mixto (generación de energía eléctrica y calefacción) es la caldera de condensación con extracción. Es básicamente el sistema clásico de caldera-turbina-condensador sangrando vapor de media o baja presión que se destina a calefacción. Una instalación de ese tipo se ilustra en el siguiente croquis.



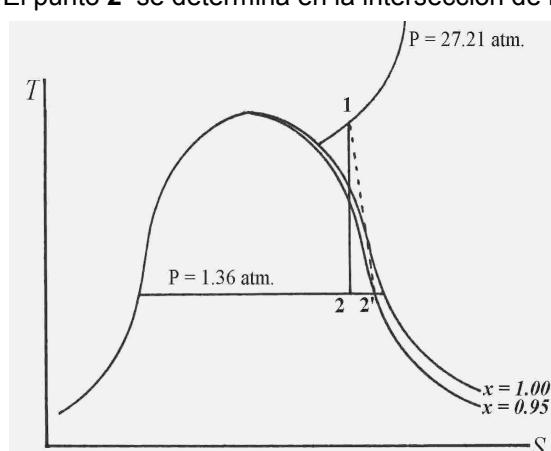
Si del lado de la demanda de vapor de baja para calefacción hay fluctuaciones es preferible intercalar entre la línea de suministro de vapor de alta y la línea de baja un desobrecalentador. Es una válvula reductora dotada de un enfriador-saturador a spray de agua que no se detalla en el croquis, cuya función es producir una expansión isentálpica donde se convierte energía de presión en energía térmica que se emplea en generar mas vapor proveniente del agua agregada. En definitiva, el desobrecalentador tiene algunas funciones de un acumulador de vapor, pero no tiene la inercia de masa del acumulador de vapor ante variaciones bruscas o grandes de la demanda. Si se producen este tipo de variaciones en la demanda de vapor de proceso destinado a calefacción, la solución mas satisfactoria probablemente sea instalar un acumulador de vapor.

#### Ejemplo 9.6 Cálculo de los parámetros operativos de una central de uso mixto.

Una fábrica emplea 2268 Kg/hr de vapor de agua saturado seco a 1.36 ata para calefacción en planta. Hay una idea para generar energía aumentando la presión de trabajo de la caldera de 1.36 a 28.21 ata expandiendo el vapor desde 28.21 ata hasta 1.36 ata en una turbina. El condensado entra a la caldera bajo presión a 109 °C. Calcular: a) la temperatura de sobrecalentamiento necesaria para asegurar el suministro de vapor con un título mínimo de 95% en el escape de la turbina destinado a calefacción; b) la potencia entregada por la turbina si su rendimiento isentrópico es 64% y su rendimiento mecánico es 92%; c) el calor adicional necesario en Kcal por KW-hora y su consumo adicional requerido para la generación de potencia extra.

#### Solución

a) El punto *2'* se determina en la intersección de la curva de título  $x = 0.95$  y la curva de  $P = 1.36$  ata y de él obtenemos  $H_{2'} = 615.6$  Kcal/Kg.



La trayectoria **1 a 2'** en línea cortada representa la evolución real de expansión que tiene lugar en la turbina que por supuesto no es isentrópica; la evolución teórica isentrópica es la **1 a 2**.

El ángulo formado por ambas trayectorias es  $\alpha$ .

El rendimiento isentrópico de la turbina se define por la siguiente relación, deducida en el apartado 5.14.5.

$$\eta_s = \frac{\text{trabajo ideal producido}}{\text{energía real consumida}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2} = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (9-25)$$

$$\therefore H_1 - H_2 = 0.64(H_1 - H_2) \Rightarrow H_1(1 - 0.64) + 0.64H_2 = H_2 \Rightarrow \\ \Rightarrow 0.36H_1 + 0.64H_2 = 615.6 \quad (*)$$

No conocemos  $H_1$  ni  $H_2$  pero sabemos que en el diagrama de Mollier el punto 1 está sobre la isobara de  $P = 28.21$  ata y el punto 2 está sobre la isobara de  $P = 1.36$  ata y que se debe cumplir la ecuación (\*) de modo que es fácil determinar gráficamente los puntos recordando que en el diagrama de Mollier el ángulo  $\alpha$  es el determinado por las líneas 1 a 2 y 1 a 2'. Entonces (comprobarlo) gráficamente obtenemos  $H_1 = 699$  Kcal/Kg y  $H_2 = 569.4$  Kcal/Kg, también  $T_1 = 271$  °C.

- b) El calor por unidad de tiempo suministrado a la planta cuando no había generación de electricidad depende de la entalpía del vapor saturado seco a 1.36 ata que es 642.2 Kcal/Kg.

$$q_1 = 2268 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} (642.2 - 109) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 1209600 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

Pero a partir de ahora se producirá electricidad y la entalpía de salida del vapor es  $H_{2'} = 615.6$  Kcal/Kg y se requerirá una cantidad de vapor que simbolizamos con la letra P.

$$\dot{q}_1 = P(615.6 - 109) \Rightarrow P = \frac{1209600}{615.6 - 109} = 2387 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}}$$

La potencia ideal realizada por la turbina es:

$$\dot{W} = P(H_1 - H_2)\eta_s = 2387(699 - 569.4)0.64 = 197750 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

También se puede calcular de la siguiente manera:

$$\dot{W} = P(H_1 - H_{2'}) = 2378(699 - 615.6) = 199076 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

Puesto que se pueden haber cometido errores de apreciación en el cálculo gráfico tomamos un promedio de ambos valores. Pero hay un rendimiento mecánico de 0.92 lo que origina una pérdida de potencia en la transmisión de modo que el trabajo entregado al generador eléctrico es un 8% menor al ideal. La potencia real será:

$$\dot{W} = 198413 \times 0.92 = 182540 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}} = 212 \text{ KW}$$

- c) El calor por unidad de tiempo necesario cuando la caldera opera en uso mixto es:

$$\dot{q}_{1'} = P(H_1 - H_2) = 2387(699 - 109) = 1408330 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

$$\text{En consecuencia: } 1408330 - 1209600 = 198730 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}} \Rightarrow \frac{198730}{212} = 937 \frac{\text{Kcal}}{\text{KW} \times \text{hora}}$$

Si se estima que la caldera tiene una eficiencia en el uso del calor del 80% el consumo extra de ener-

$$\text{gía será: } \frac{198730}{0.8} = 248412 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

Suponiendo un poder calorífico del combustible de 10000  $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$  este se consume a razón de 24.84 Kg

de combustible por hora y por KW-hora, de modo que el exceso resulta:

$$\frac{937}{198730 \times 0.8} = 0.117 \frac{\text{Kg de combustible}}{\text{KW} \times \text{hora}}.$$

### 9.5.1 Acumuladores de vapor

Existen dos clases de acumuladores de vapor. Los acumuladores de tipo gasómetro y los de borboteo, también llamados acumuladores Ruths. En los del primer tipo el vapor se almacena en un simple tanque aislado térmicamente, como si fuese un gas. En los del tipo Ruths se acumula el vapor en un tanque más pequeño, bien aislado térmicamente y que se parece en su forma al cuerpo principal de una caldera convencional ya que tiene un domo colector de vapor en su parte superior. Contiene una cierta masa de agua en la que burbujea el vapor, a menudo ayudando la mezcla con pequeños eyectores de modo que hay un equilibrio entre el vapor y el agua a la temperatura y presión de operación.

El acumulador Ruths tiene la ventaja de que se puede usar el equipo como convertidor de vapor de alta en vapor de baja, ya que si se alimenta con vapor de alta presión y alta temperatura se obtiene al mezclarlo con agua en distintas proporciones grandes cantidades de vapor de menor presión y temperatura. En otras palabras, el acumulador de Ruths mezcla agua con un poco de vapor de alta entalpía (inútil para calefacción) dando como resultado mucho vapor de baja entalpía utilizable para calefacción.

Analizaremos primero el proceso de carga de un acumulador Ruths. Supongamos que tenemos una masa total de agua y vapor en equilibrio  $m_1$  en el acumulador a una temperatura y presión  $t_1, P_1$ . Se carga el acumulador, entrando una masa de vapor de agua  $m_2$  a presión y temperatura  $P_2, t_2$ . Este vapor puede ser saturado seco, saturado húmedo o recalentado, según su origen. Como consecuencia de la mezcla irreversible, se obtiene una masa total ( $m_1 + m_2$ ) de agua y vapor en equilibrio cuya condición final es  $P_m, t_m$ . Sabemos que la presión aumenta porque el volumen es constante y se aumenta la masa del contenido por la inyección del vapor. Por lo tanto, también es de esperar que aumente la temperatura.

En el proceso de descarga, se invierte el flujo de modo que partimos de una masa total ( $m_1 + m_2$ ) de agua y vapor en equilibrio a la presión y temperatura  $P_m, t_m$ . Se descarga una masa de vapor saturado seco  $m_2$  a esa misma presión y temperatura, ya que se encuentra en equilibrio con el agua líquida. La masa contenida en el acumulador desciende al valor  $m_1$  y la presión y la temperatura disminuyen a los valores  $P_1$  y  $t_1$ .

El proceso de carga y descarga son procesos de flujo transitorio tanto de masa como de energía, y por ello habrá que analizarlos con la ayuda del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos en régimen transitorio. Por otra parte, se trata de procesos adiabáticos a volumen constante.

#### Análisis de la carga del acumulador

Puesto que se trata de un proceso con fronteras rígidas, adiabático y donde sólo entra fluido al sistema, nos encontramos ante el caso estudiado en el apartado 3.10.4 del capítulo 3. Como se dedujó en ese punto, la ecuación del Primer Principio de la Termodinámica se puede expresar de la siguiente manera.

$$M_2 \times u_2 - M_1 \times u_1 = m_e (h + Ep + Ec) \quad (3-33^{\text{iv}})$$

Despreciando las contribuciones de las energías cinética y potencial y reemplazando las masas de acuerdo a lo estipulado mas arriba, esta ecuación se puede escribir de la siguiente forma.

$$(m_1 + m_2) \times u_m - m_1 \times u_1 = m_2 \times h_2$$

¿De qué manera nos puede servir esta relación para calcular, dimensionar y controlar la operación de un acumulador de vapor?. Esto depende del propósito para el cual se usa. Podemos distinguir dos clases de problemas relativos a la carga de los acumuladores de vapor.

- Una clase de problemas es aquella en la que se conoce la masa de vapor  $m_2$  que entra o se descarga. También se conocen las presiones  $P_1, P_2$  y  $P_m$ , teniendo que calcular el volumen requerido del acumulador para esas condiciones de operación.
- Otra clase es aquella en la que se conocen las presiones  $P_1, P_2$  y  $P_m$ , así como el volumen del acumulador, y hay que calcular la masa de vapor  $m_2$ .

En problemas de la primera clase, si el vapor que ingresa al acumulador está recalentado se debe conocer su presión (que es dato) y adicionalmente su temperatura  $t_2$ . La incógnita es la masa de agua antes de la carga, es decir,  $m_1$ . Reordenando la ecuación anterior tenemos:

$$\begin{aligned} m_1 \times u_m + m_2 \times u_m - m_1 \times u_1 &= m_2 \times h_2 \Rightarrow m_1 (u_m - u_1) + m_2 \times u_m = m_2 \times h_2 \Rightarrow \\ m_1 &= m_2 \frac{h_2 - u_m}{u_m - u_1} \end{aligned}$$

Puesto que las condiciones inicial y final del acumulador corresponden a estados de saturación, bastará conocer las presiones  $P_1$  y  $P_m$  para determinar los valores de  $u_m$  y de  $u_1$ . En cuanto a  $h_2$  se puede determinar si se conoce la presión y temperatura del vapor que se ingresa al acumulador. Una vez calculada la masa  $m_1$  de agua antes de la carga se puede determinar el volumen a partir de la densidad del agua, y al resultado se le suma un 10% en concepto de espacio de vapor.

En los problemas de la segunda clase se debe calcular la masa de vapor que se necesita para elevar la presión desde  $P_1$  hasta  $P_m$ . Reordenando la ecuación anterior tenemos:

$$m_2 = m_1 \frac{u_m - u_1}{h_2 - u_m} \quad (9-26)$$

La principal objeción que se puede hacer al enfoque riguroso que acabamos de exponer es que se requiere conocer la energía interna del líquido en al menos dos condiciones distintas. Pero la energía interna no es una propiedad que se encuentre frecuentemente tabulada. Esto nos obliga a recurrir a un enfoque aproximado.

El acumulador de borboteo se puede analizar como un proceso de mezcla en sistemas cerrados tal como explicamos en el capítulo 4, apartado 4.5.1. Si bien el sistema es abierto, se puede imaginar como un sistema cerrado aplicando el mismo procedimiento que se explica en el apartado 3.10.5, donde analizamos una situación parecida a la que se da en un acumulador de borboteo. La principal diferencia con el acumulador de vapor consiste en que en el caso del apartado 3.10.5 teníamos un tacho abierto a la atmósfera y en el caso del acumulador de vapor tenemos un tacho cerrado. Es decir, la evolución del apartado 3.10.5 es a presión constante, en tanto que el acumulador sufre una evolución a volumen constante.

Imaginemos entonces que tenemos una masa total  $m_1$  de agua y vapor en equilibrio en el acumulador a una temperatura y presión  $P_1$ ,  $t_1$ . Se introduce una masa  $m_2$  de vapor a presión y temperatura  $P_2$ ,  $t_2$ . Como consecuencia de la mezcla irreversible, se obtiene una masa total  $(m_1 + m_2)$  de agua y vapor en equilibrio cuya condición final es  $P_m$ ,  $t_m$ . Sabemos que la presión aumenta, porque el volumen es constante y se aumenta la masa del contenido por la inyección de vapor. Por lo tanto, también es de esperar que aumente la temperatura.

Por otra parte, también del Primer Principio para sistemas cerrados:

$$\delta Q = dH - V dP = 0 \Rightarrow dH = V dP \Rightarrow \Delta H = \int V dP = V \Delta P$$

Esto nos dice que la variación de entalpía se debe exclusivamente al trabajo de compresión en el sistema. Puesto que la presión aumenta, es obvio que la entalpía también aumenta. Planteando un balance de entalpía en un sistema cerrado tenemos:

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = (m_1 + m_2) h_m + V \Delta P \Rightarrow h_m = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2 - V \Delta P}{m_1 + m_2}$$

Una vez calculada la entalpía  $h_m$  y teniendo la presión  $P_m$  se puede calcular la temperatura. En cambio el cálculo de la masa  $m_2$  requiere un método iterativo.

La variación de presión es esencialmente igual a la diferencia  $(P_m - P_1)$  de modo que:

$$h_m = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2 - V(P_m - P_1)}{m_1 + m_2} \quad (9-27)$$

El problema también se puede analizar de otro modo que, aunque aproximado, es mas simple. Si despreciamos el trabajo que hace el vapor sobre el sistema al entrar al mismo, entonces el proceso se puede considerar esencialmente isentálpico. Esto parece razonable si se tiene en cuenta que la energía requerida para el ingreso del vapor al acumulador se conserva, ya que en definitiva vuelve al vapor durante la descarga del acumulador. Por lo tanto:

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = (m_1 + m_2) h_m \Rightarrow h_m = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2}$$

Conocida la entalpía  $h_m$  y la presión  $P_m$  es fácil obtener la temperatura  $t_m$  mediante el diagrama de Mollier o cálculo analítico. En cambio el cálculo de la masa  $m_2$  es mas complicado, requiriendo como antes un método iterativo.

El siguiente procedimiento aproximado permite calcular la masa de vapor que ingresa o sale del acumulador sin necesidad de cálculos iterativos. Si bien se basa en un razonamiento lleno de simplificaciones, da resultados razonablemente exactos. Supongamos que se carga el acumulador conociendo la masa de agua que contiene al inicio de la carga así como la masa de vapor que se inyecta en el acumulador durante la misma. Sea  $M_a$  la masa de total de agua (tanto líquida como al estado de vapor) que contiene el acumulador al inicio de la carga, durante la cual se inyecta una masa de vapor  $m_v$ . Se conoce la presión al inicio de la carga,  $P_1$ . La entalpía del agua líquida contenida en el acumulador a la presión  $P_1$  se puede averiguar, puesto que  $P_1$  es la presión de saturación. Sea  $h_{L1}$  esa entalpía por unidad de masa a esa presión y temperatura. La entalpía del líquido contenida en acumulador *antes* de iniciar la carga es:

$$H_1 = M_a \times h_{L1}$$

Al fin de la carga, la presión es  $P_2$  y la masa total de agua es  $(M_a + m_v)$ , suponiendo que todo el vapor se absorbe en el agua. La entalpía del líquido es conocida, puesto que también se encuentra en condición de saturación; sea esta  $h_{L2}$  a esa presión y temperatura, y sea  $\lambda_2$  el calor latente. Supongamos que la masa de agua se incrementa en la magnitud  $m_v$ , debido a que se condensa todo el vapor. La entalpía del agua líquida contenida en el acumulador al finalizar la carga es:

$$H_2 = (M_a + m_v) h_{L2}$$

Al ingresar la masa de vapor  $m_v$  se incrementa la energía contenida en el acumulador en la magnitud:

$$E_v = m_v \times h_v = m_v (h_{L2} + \lambda_2)$$

Puesto que la carga es un proceso adiabático, la entalpía después de la carga debe ser igual a la entalpía antes de la carga mas el aporte de energía del vapor. Es decir:

$$H_2 = H_1 + E_v \Rightarrow (M_a + m_v) h_{L2} = M_a \times h_{L1} + m_v (h_{L2} + \lambda_2)$$

Operando:

$$M_a \times h_{L2} + m_v \times h_{L2} = M_a \times h_{L1} + m_v \times h_{L2} + m_v \times \lambda_2 \Rightarrow m_v \times \lambda_2 = M_a \times (h_{L2} - h_{L1})$$

Despejando  $m_v$  se obtiene:

$$m_v = M_a \frac{h_{L2} - h_{LI}}{\lambda_2} \quad (9-28)$$

También se puede introducir una simplificación adicional, asumiendo  $h_L = Cp_L T$  pero si se toma aproximadamente  $Cp_L = 1 \text{ Kcal}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{K})$  resulta  $h_L = t$ , en consecuencia:

$$m_v = M_a \frac{t_{L2} - t_{LI}}{\lambda_2} \quad (9-29)$$

### Ejemplo 9.7 Cálculo de la masa de vapor que usa un acumulador.

Un acumulador de vapor que contiene inicialmente 15000 Kg de agua a la presión de 16 Kg/cm<sup>2</sup> se carga hasta una presión de 20 Kg/cm<sup>2</sup>. Encontrar la masa de vapor que se ha incorporado.

#### Datos

En las condiciones iniciales  $P_1 = 16 \text{ Kg/cm}^2$  y saturado los parámetros que nos interesan se pueden obtener de la tabla de vapor saturado que encontramos en el Apéndice al final del capítulo 3.

La temperatura de saturación es  $t_1 = 200.43 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la entalpía del líquido es:  $h_{LI} = 203.90 \text{ Kcal}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{K})$ .

En las condiciones finales la presión es  $P_2 = 20 \text{ Kg/cm}^2$  y la temperatura de saturación es  $t_2 = 211.38$  siendo la entalpía  $h_{L2} = 215.80 \text{ Kcal}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{K})$ .

La entalpía del vapor saturado es  $h_{V2} = 668.5 \text{ Kcal}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{K})$  de donde resulta un calor latente  $\lambda_2 = h_{V2} - h_{L2} = 668.5 - 215.80 = 452.7 \text{ Kcal/Kg}$ .

Entonces, aplicando la ecuación anterior tenemos:

$$m_v = M_a \frac{h_{L2} - h_{LI}}{\lambda_2} = M_a \frac{215.8 - 203.9}{452.7} = 15000 \times 0.026 = 394 \text{ Kg de vapor}$$

Por lo general el cálculo de la masa de vapor  $m_v$  no es necesario porque esta es la masa de vapor que se desea ingresar o extraer del acumulador, que por razones operativas se conoce por anticipado, es decir, es una variable de diseño. Normalmente el acumulador se diseña para operar entre dos presiones extremas  $P_1$  y  $P_2$ . Sea  $P_1$  la menor presión y  $P_2$  la mayor, con temperaturas  $t_1$  y  $t_2$  también conocidas. En consecuencia, también se conocen las entalpías correspondientes  $h_1$  y  $h_2$ .

Supongamos que ambas condiciones corresponden a estados saturados. Los calores latentes  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son conocidos, puesto que corresponden a las diferencias de entalpías de líquido y vapor saturado a las respectivas presiones y temperaturas de los estados 1 y 2.

Nos interesa calcular las dimensiones de un acumulador que debe funcionar entre estas condiciones extremas, es decir el *volumen* o capacidad del acumulador.

Para ello supongamos que conocemos la densidad del agua líquida  $\rho_2$  en las condiciones de presión y temperatura  $P_2$  y  $t_2$ . Si la fracción del volumen total reservado al vapor es  $\alpha$ , el volumen total ocupado por el líquido y el vapor en las condiciones 2 es:

$$V = \frac{m_v + M_a}{\rho_2} + \alpha \times V$$

Operando:

$$V = \frac{M_a \frac{h_{L2} - h_{LI}}{\lambda_2} + M_a}{\rho_2} + \alpha \times V$$

Despejando la masa de agua:

$$M_a = \rho_2 \times V - \frac{1-\alpha}{1 + \frac{h_{L2} - h_{LI}}{\lambda_2}} \quad (9-30)$$

Esta ecuación relaciona entre sí las principales variables: masa de agua, volumen y exceso dedicado al vapor. Normalmente se suele tomar  $\alpha = 0.1$  es decir un 10% en exceso con respecto al volumen  $V$ .

También se puede usar el siguiente enfoque empírico, que da resultados aproximados pero razonables.

Supongamos que se carga el acumulador que está en la condición o estado de equilibrio 1 con vapor de agua saturado a la condición 2. La masa de vapor que se carga o descarga por unidad de tiempo es  $\dot{m}$ . El líquido saturado en la condición 1 tiene una entalpía  $h_1$ ; el líquido saturado en la condición 2 tiene una entalpía  $h_2$ . Como consecuencia de la mezcla se alcanza un estado intermedio también de saturación, cuyas propiedades son  $P_m$ ,  $t_m$  y  $h_m$ . El cálculo de estas condiciones se puede hacer por cualquiera de los enfoques

que vimos mas arriba, y las diferencias que resultan de los mismos no son significativas. Para los fines prácticos podemos suponer que la condición del estado intermedio está en el punto medio entre las condiciones 1 y 2. Entonces el calor latente que corresponde al estado intermedio resultante de la mezcla será:

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$$

La densidad del agua líquida a la condición intermedia se puede considerar como el promedio de las densidades en las condiciones extremas 1 y 2, por lo tanto:

$$\rho_m = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}$$

El volumen del agua del acumulador es:

$$V_a = \dot{m} \frac{\lambda_m}{\rho_m (h_2 - h_1)} \quad (9-31)$$

El acumulador se calcula para que tenga una capacidad con un 10% en exceso respecto a la masa máxima de agua ingresante durante la carga. O descarga, ya que en esencia el proceso de carga y descarga es lo mismo. Es decir:

$$C_a = 1.1 \times V_a \quad (9-32)$$

Advertencia: si bien los resultados que proporciona esta fórmula son razonables, no tiene base racional. La homogeneidad dimensional no se verifica, debido a que no tiene una base racional.

#### Ejemplo 9.8 Cálculo de la capacidad de un acumulador.

Se debe elegir un acumulador para funcionar entre las presiones  $P_1 = 3 \text{ Kg}_f/\text{cm}^2$  y  $P_2 = 12 \text{ Kg}_f/\text{cm}^2$  con una carga de 10000 Kg/hora de vapor. Calcular la capacidad del acumulador.

Datos

$$h_1 = 133.4 \text{ Kcal/Kg}; \quad h_2 = 189.7 \text{ Kcal/Kg}; \quad \lambda_1 = 516.9 \text{ Kcal/Kg}; \quad \lambda_2 = 475.0 \text{ Kcal/Kg}; \\ \rho_1 = 925 \text{ Kg/m}^3; \quad \rho_2 = 885 \text{ Kg/m}^3.$$

Solución

$$\text{La densidad media es: } \rho_m = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = \frac{925 + 885}{2} = 905 \text{ Kg/m}^3$$

$$\text{El calor latente medio es: } \lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = \frac{516.9 + 475}{2} = 496 \text{ Kcal/Kg}$$

El volumen del agua del acumulador es:

$$V_a = \dot{m} \frac{\lambda_m}{\rho_m (h_2 - h_1)} = 10000 \frac{496}{905(189.7 - 133.4)} = 97.3 \approx 100 \text{ m}^3$$

La capacidad del acumulador será entonces:  $C_a = 1.1 \times V_a = 1.1 \times 100 = 110 \text{ m}^3$

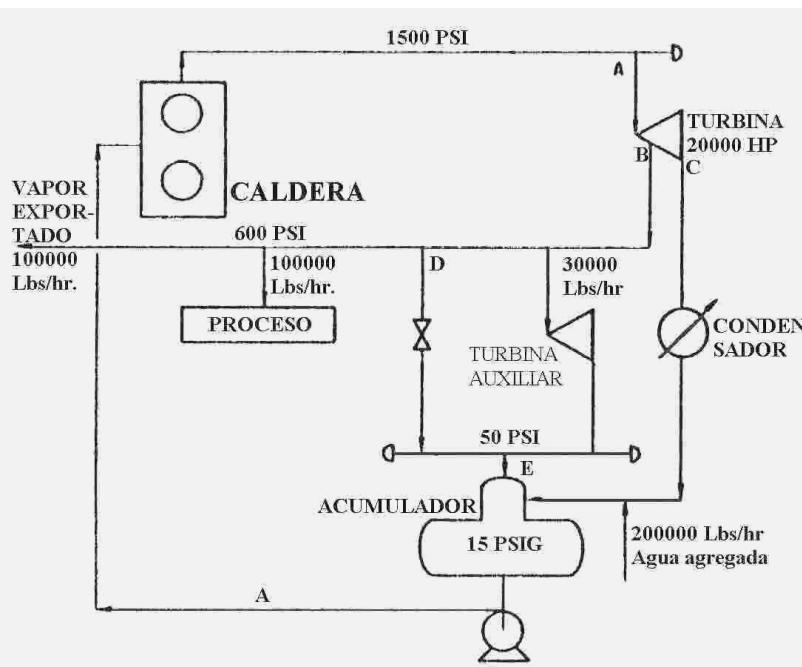
#### 9.5.2 Balance de una central de vapor mixta

Una central de vapor que produce energía eléctrica y vapor de calentamiento es una instalación compleja, con muchas corrientes de vapor y condensado que salen de la central y llegan a ella. Para operarla es preciso conocer exactamente cada corriente, lo que implica hacer el balance de la central para cada condición de operación que se puede presentar. Hacer el balance de la central significa plantear todos los balances de masa y de energía que relacionan entre sí las distintas variables de proceso. Esto puede conducir a un sistema lineal si todas las ecuaciones son lineales o a un sistema no lineal. Resolviendo el sistema se obtienen los valores de las variables de proceso que hay que conocer para poder controlar la central.

Para plantear el sistema de ecuaciones conviene trazar un esquema de la central identificando las corrientes y localizando los nodos a los que confluyen dos o mas corrientes, o de los que una corriente se bifurca. Estos nodos sirven para plantear un balance de masa en cada uno. Por otra parte, los puntos en los que hay intercambio de energía o en los que una corriente modifica su contenido de energía son fáciles de identificar: la caldera, la turbina, el desaireador, el condensador, el desobrecalentador, etc.

Una vez trazado el croquis se anota en cada línea la información conocida y pertinente sobre la misma: presión, caudal de masa, entalpía, etc. Por último se plantea el sistema y se resuelve. Es posible que se disponga de mas información de la necesaria para plantear el sistema. Si tenemos  $n$  incógnitas solo necesitamos  $n$  ecuaciones *independientes*. A menudo se puede plantear mayor cantidad de relaciones que las  $n$  necesarias. Las relaciones que no forman parte del sistema se pueden usar para comprobar la exactitud y consistencia de las soluciones.

### Ejemplo 9.9 Balance de una central térmica.



Se desea balancear la central de vapor que se describe en el croquis. La central exporta 100000 Lb/hora de vapor de 600 psi y envía otras 100000 Lb/hr a un proceso como vapor de calefacción. No retorna nada de condensado del proceso, lo que obliga a introducir 200000 Lb/hora de agua tratada ("agua agregada"). Esto no resulta conveniente desde el punto de vista económico, ya que lo ideal sería poder retornar algo del condensado de proceso para evitar el excesivo consumo de agua tratada.

Se debe notar también que el circuito se cierra en la caldera, a la que entra la corriente A como agua de alimentación de la misma, y sale la corriente A como vapor vivo de 1500 psi.

Se desconocen las siguientes variables:

- Entalpía de la corriente E, que resulta de la mezcla de la corriente de 600 psi y de la corriente que sale de la turbina auxiliar.
- El caudal de la corriente A.
- El caudal de la corriente B.
- El caudal de la corriente C.
- El caudal de la corriente D.
- El caudal de la corriente E.

#### Datos:

Se conocen las presiones de las líneas A, B, C, D y E, tal como se anotan en el croquis. Las entalpías en las distintas condiciones son las siguientes.

Para la línea de 600 psi:  $H_D = 1380 \text{ Btu/Lb}$ . Para la línea que sale de la segunda turbina:  $H = 1300 \text{ Btu/Lb}$ . La entalpía del condensado (y del agua tratada que se agrega al condensado o "agua agregada") es 68 Btu/Lb. La entalpía de la línea A en la salida del desaireador es  $H_A = 218 \text{ Btu/Lb}$ .

También se conocen los consumos de vapor para cada una de las dos turbinas, información que suministran los fabricantes. Así sabemos que la turbina principal entrega 20000 HP con una extracción de vapor de media presión consumiendo 30 libras de vapor de media presión por hora y por HP producido, y que consume 8 libras de vapor exhausto en la descarga por hora y por HP producido.

#### Solución

Planteamos los balances de masa y energía en cada uno de los nodos que relacionan incógnitas entre sí.

Para la turbina principal el balance de energía es:

$$20000 = \frac{B}{30} + \frac{C}{8} \quad (a)$$

Para la turbina principal el balance de masa es:

$$A = B + C \quad (b)$$

Para la línea de 600 psi el balance de masa es:

$$B - D = 230000 \quad (c)$$

Para la línea de 50 psi el balance de energía es:

$$H_D \times D + 1300 \times 30000 = E \times H_E$$

Reemplazando la entalpía tenemos:

$$1380 \times D + 1300 \times 30000 = E \times H_E \quad (d)$$

Para la línea de 50 psi el balance de masa es:

$$D + 30000 = E \quad (e)$$

Para el desaireador el balance de energía es:

$$H_E \times E + 68(C + 200000) = 218 \times A \quad (f)$$

Para el desaireador el balance de masa es:

$$A = E + C + 200000 \quad (g)$$

Por lo tanto tenemos un total de 7 ecuaciones con 6 incógnitas. Además no hay ninguna ecuación que se pueda descartar. Como este no es un sistema homogéneo, no se pueden aplicar los métodos conocidos para resolver sistemas de ecuaciones lineales. De hecho, ni siquiera es un sistema lineal, porque en las ecuaciones (d) y (f) aparecen dos incógnitas multiplicadas entre sí. Un sistema no lineal se puede resolver por medio de un procedimiento de aproximaciones sucesivas, pero resulta mucho más fácil resolver un sistema lineal homogéneo. Para ello intentaremos resolver la no linealidad que se presenta en las ecuaciones (d) y (f). Tomando las ecuaciones (d) y (f):

$$1380 \times D + 1300 \times 30000 = E \times H_E$$

$$H_E \times E + 68(C + 200000) = 218 \times A$$

Combinando ambas obtenemos:  $218 \times A - 68 \times C - 1380 \times D = 52600000$

De este modo hemos eliminado la incógnita  $H_E$  y una ecuación. Esto deja un total de 6 ecuaciones con 5 incógnitas. Este sistema no es homogéneo. Para obtener un sistema homogéneo continuamos operando.

Si combinamos la última ecuación con la (b) obtenemos:

$$218(B + C) - 68 \times C - 1380 \times D = 52600000$$

Es decir, operando:  $218 \times B + 150 \times C - 1380 \times D = 52600000$

Si además reemplazamos A de la ecuación (b) en la ecuación (g) obtenemos:

$$B + C = E + C + 200000$$

Es decir, operando:

$$B = E + 200000$$

Hemos disminuido en dos la cantidad de incógnitas y la cantidad de ecuaciones. Esto nos deja con un sistema compuesto por 5 ecuaciones con 4 incógnitas. El sistema queda entonces:

$$\frac{B}{30} + \frac{C}{8} = 20000 \quad (a')$$

$$B - D = 230000 \quad (b')$$

$$D - E = -30000 \quad (c')$$

$$218 \times B + 150 \times C - 1380 \times D = 52600000 \quad (d')$$

$$B - E = 200000 \quad (e')$$

Si tomamos la ecuación (b') y le restamos la ecuación (e') obtenemos la ecuación (c') lo que demuestra que estas ecuaciones son linealmente dependientes y por lo tanto podemos eliminar las ecuaciones (c') y (e').

Tomando las ecuaciones (a'), (b') y (d') podemos formar otro sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. Las soluciones de este sistema son:

$$B = 240266, C = 95929, D = 10266 \text{ Lb/hr.}$$

Con estos valores es posible obtener los valores de las demás incógnitas. De la ecuación (b) obtenemos:  $A = B + C = 240266 + 95929 = 336195$ . De la ecuación (c) es:  $D = B - 230000 = 240266 - 230000 = 10266$ .

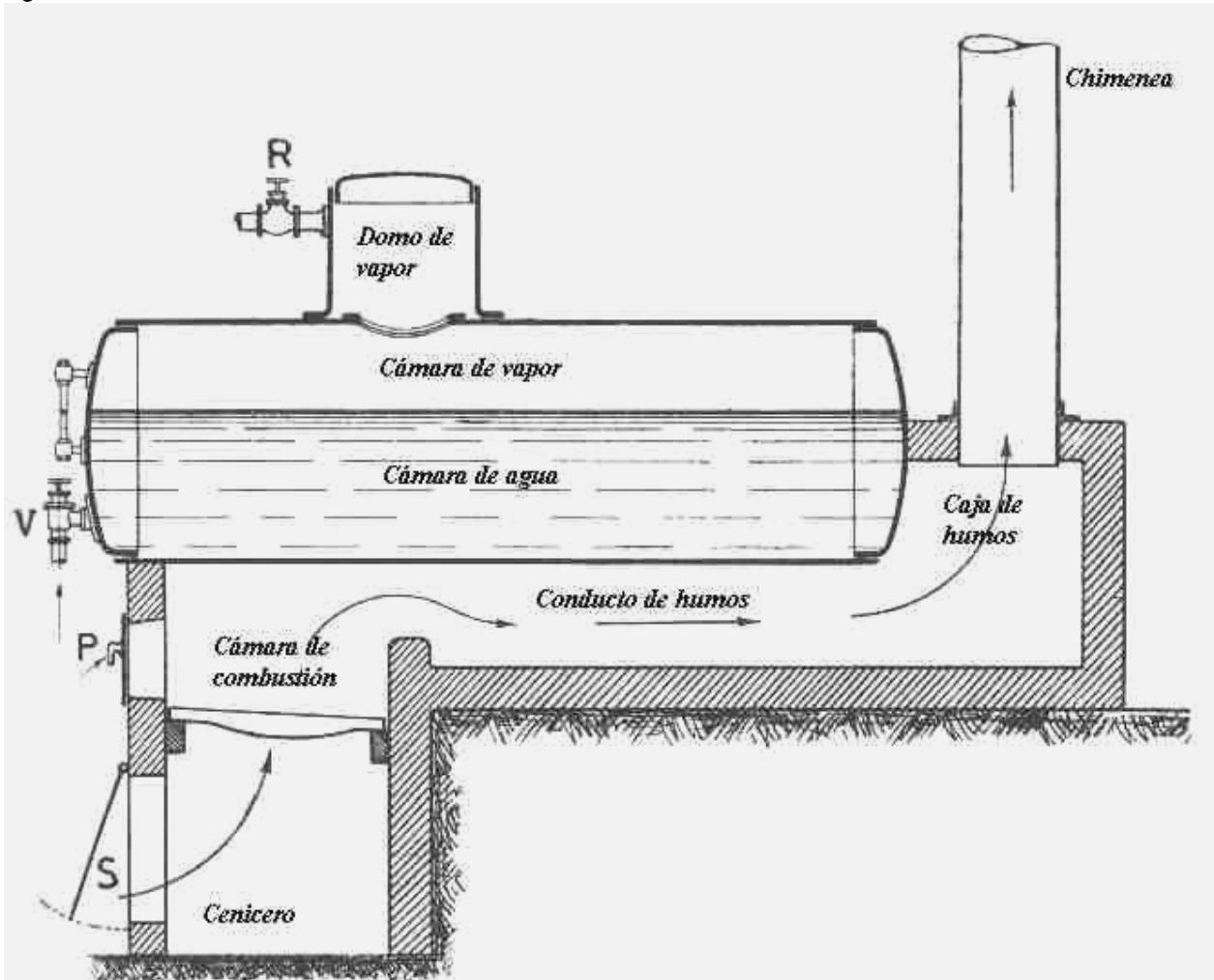
De la ecuación (e) obtenemos:

$$E = D + 30000 = 10266 + 30000 = 40266. \text{ Por último, de la ecuación (d) obtenemos:}$$

$$H_E = \frac{1380 \times D + 1300 \times 30000}{E} = 1320 \text{ Btu/Lb.}$$

## 9.6 Generadores de vapor

Las calderas usadas en la industria, el comercio y el hogar son tan diversas en tamaño, capacidad y prestaciones que sería imposible describirlas a todas en el limitado espacio del que disponemos. Nos limitaremos a reseñar brevemente algunas de las calderas industriales, ya que incluso en este estrecho campo hay muchísimos diseños distintos según las prestaciones. El siguiente croquis muestra las partes esenciales de una caldera. Se han omitido las partes que pertenecen al horno, donde encontramos grandes diferencias según el combustible usado.

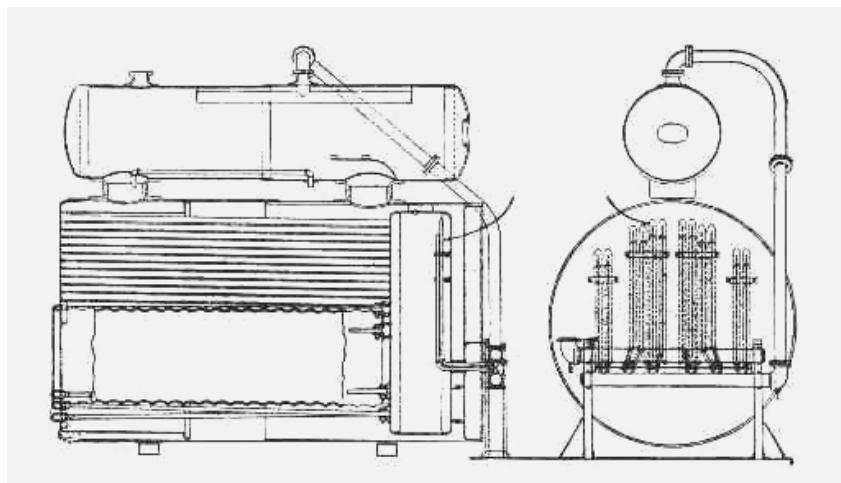


El ingreso de agua se hace por la válvula **V** al cuerpo principal de la caldera, donde se establece un nivel indicado por el tubo de nivel situado encima de la válvula. El vapor producido se recoge en el domo de vapor, y sale regulado por la válvula **R**.

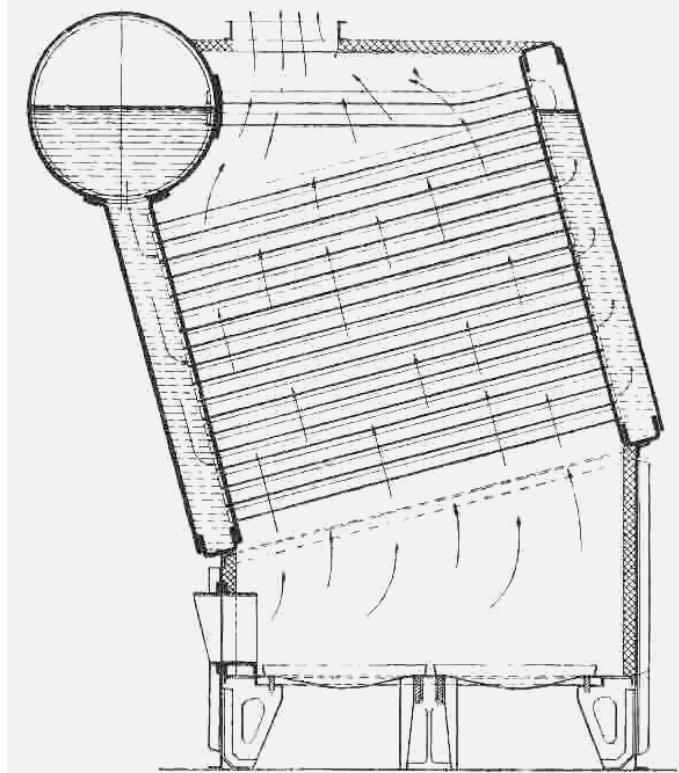
Esta disposición es muy elemental y no resulta apropiada para producir cantidades considerables de vapor, o con altas presiones y temperaturas.

En las calderas modernas se reemplaza el calentamiento directo del cuerpo cilíndrico principal por calentamiento de tubos, con lo que se consigue mayor superficie de intercambio de calor, lo que mejora el rendimiento del calentamiento. En la mayor parte de los diseños el agua circula por el interior de los tubos, en lo que se denomina caldera de tubos de agua. En cambio en otros tipos los tubos están insertos en el cuerpo cilíndrico principal y el humo circula por su interior, como algunas calderas de locomotoras a vapor, llamadas calderas de tubos de humo o también de tubos de fuego. El termostanque doméstico es un ejemplo, con uno o varios tubos de humo.

A continuación se observa un croquis de una caldera de tubos de humo conocida vulgarmente como “escocesa”.



Las calderas de tubos de humo pueden operar a presiones de hasta 1850 psig (120 atm) pero por lo general suelen operar a presiones menores de 1000 psig. Se adaptan bien a los servicios de recuperación de calor a partir de corrientes de gases a presión. Pueden manejar corrientes que ensucian mucho, ya que la limpieza del lado interno de los tubos de humo se puede hacer sin mayores dificultades, en tanto que la limpieza del lado externo de los tubos en las calderas de agua siempre es problemática. Por lo general suelen ser mas económicas que las de tubos de agua considerando el costo por unidad de peso, especialmente en las unidades de menor tamaño. La elección entre el tipo de caldera de tubos de agua y de tubos de humo depende de la presión del vapor generado, que a su vez depende del uso al que estará destinado. Las calderas de tubos de humo se usan principalmente para generar agua caliente o vapor saturado. Cuando el vapor tiene presiones que exceden las 600 a 700 psig (40 a 47 atmósferas manométricas) el espesor de los tubos de humo es mucho mayor que el de los tubos de agua, por razones estructurales. En los tipos de tubos de humo el tubo debe soportar una presión desde afuera hacia dentro mientras que en los tubos de agua la presión actúa desde adentro hacia fuera, lo que requiere menor espesor de pared. En consecuencia, el costo de la caldera aumenta significativamente, y las calderas de tubos de humo se hacen antieconómicas para servicios de alta presión.

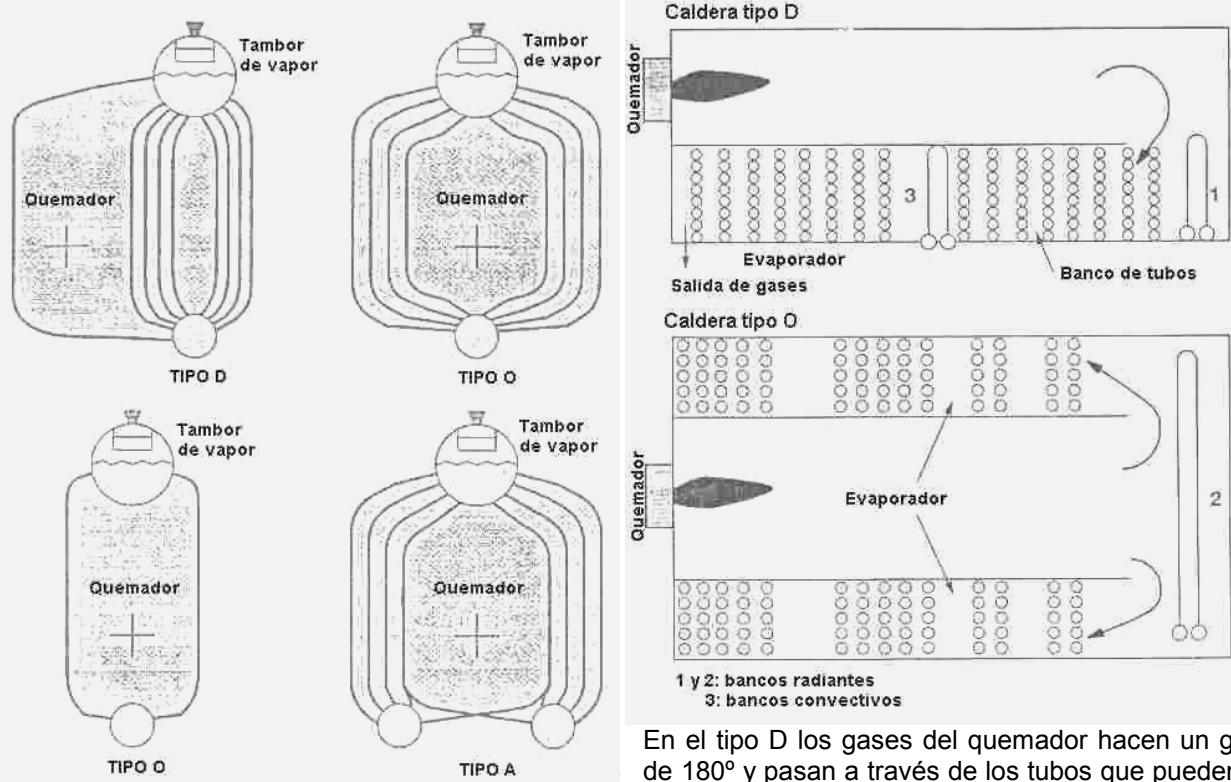


Las calderas de tubos de agua son mas flexibles que las de tubos de humo, y mas apropiadas para producir grandes cantidades de vapor. El uso de tubos aletados en calderas de tubos de agua produce equipos mas compactos, cosa que es imposible en las calderas de tubos de humo.

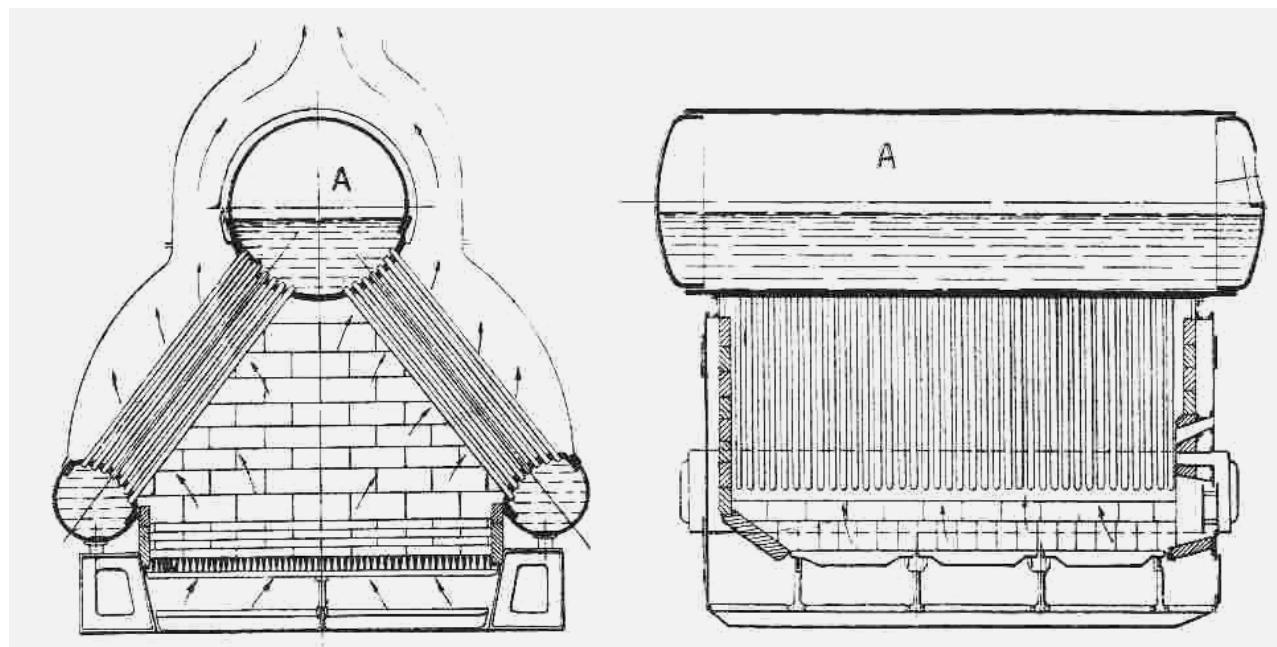
El croquis muestra el esquema de una caldera de tubos de agua de tipo Babcock y Wilcox. La circulación del agua en el interior de los tubos se hace ayudada por la inclinación de los mismos. A medida que se va calentando el agua disminuye su densidad, y tiende a subir. Esto produce un movimiento de la masa de agua que asciende por los tubos inclinados, retorna por los tubos superiores y vuelve a bajar, calentándose mas en cada pasada hasta que se vaporiza. Los tubos inclinados tienen un diámetro del orden de 25 a 120 mm. Diámetros menores no permitirían una adecuada circulación. La inclinación varía según los diseños y marcas.

La disposición de las calderas de tubos de agua es la siguiente. Tienen un tambor de vapor situado en el nivel mas alto para recolectar el vapor, y uno o mas cuerpos cilíndricos en el nivel mas bajo que contienen agua líquida.

Entre el o los cuerpos cilíndricos y el tambor de vapor corren los tubos de agua, que es donde se produce la vaporización. Según la cantidad de cuerpos cilíndricos de agua podemos distinguir tres tipos o disposiciones básicas: tipo O, tipo D y tipo A. El croquis muestra cuatro figuras que ilustran estos tipos.



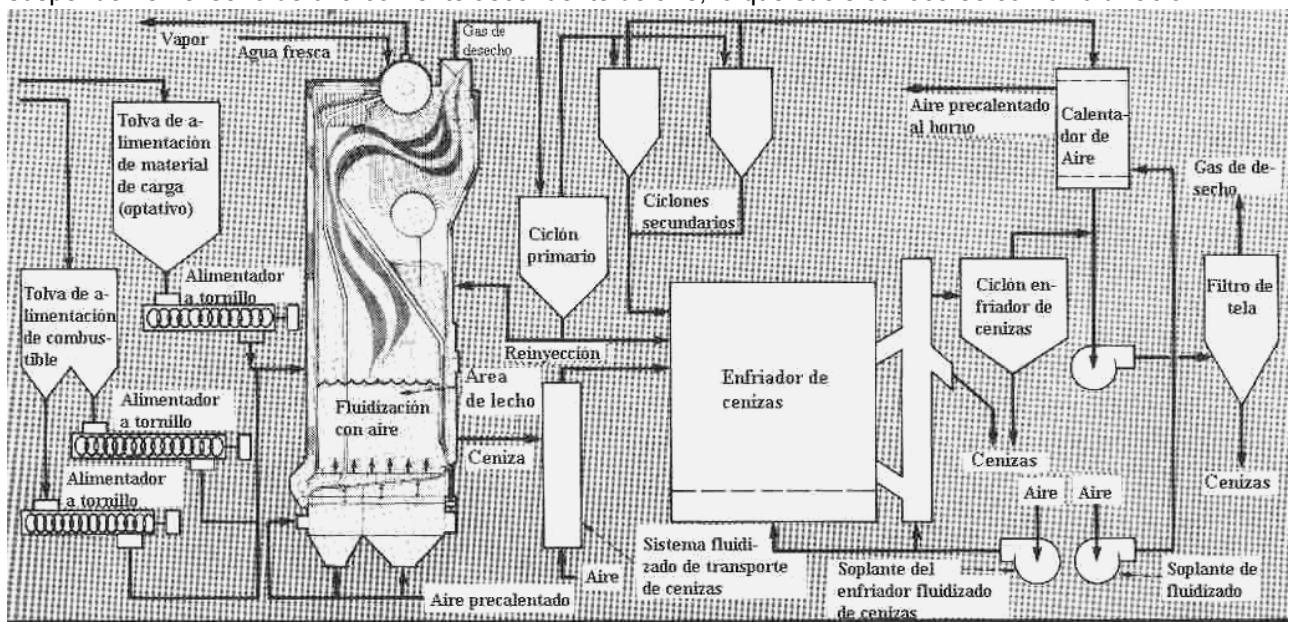
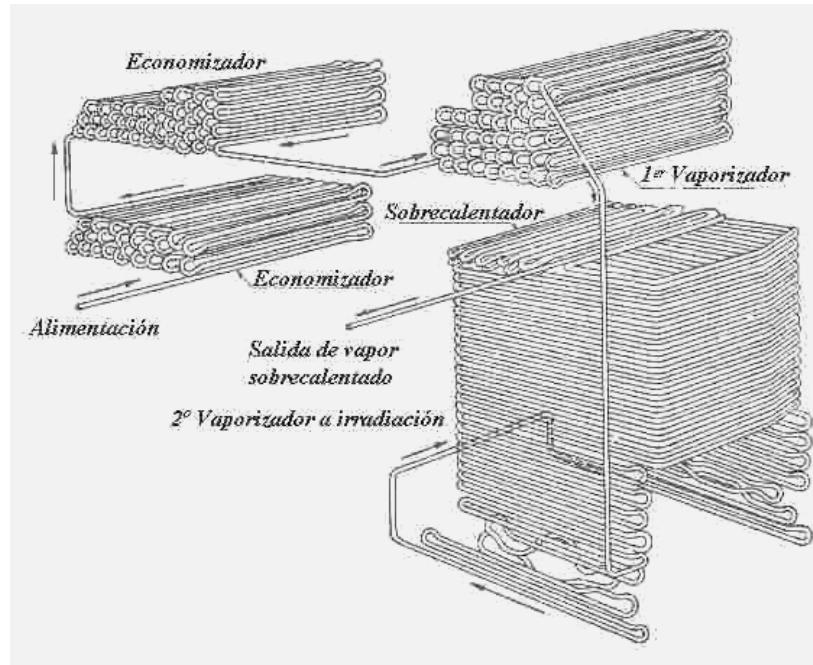
el economizador (que no se muestra en el croquis) que precalienta el agua antes del ingreso a la caldera. En el tipo O el quemador está montado en la pared, y los gases del quemador hacen un giro de 180° para atravesar el banco de tubos como vemos en la segunda figura superior. Alternativamente, atraviesan el banco en línea recta sin giro de 180°, como vemos en la primera figura de abajo a la izquierda. En este último caso, la caldera tiene mayor longitud debido a que el horno está en línea con el banco. Por último, en el tipo A (figura inferior derecha) la disposición es similar a la inferior izquierda pero en vez de un cuerpo de agua hay dos. Muchas calderas de tubos de agua tienen dos cuerpos inferiores y uno superior dispuestos en triángulo aproximadamente equilátero o rectángulo, según la disposición tipo A y según la marca. El esquema siguiente muestra con algo más de detalle la caldera de diseño Yarrow.



Si bien los croquis que mostramos tienen tubos lisos, en muchos diseños se usan tubos aletados con lo que se consigue un considerable aumento de la superficie de intercambio. Esta es otra ventaja de los diseños a tubos de agua, ya que colocar aletas internas en tubos de humo resulta antieconómico.

Otros diseños para altas presiones son las calderas monotubo. En este tipo, no existe la división de la caldera en cuerpos como en los casos anteriores. La caldera consiste en esencia de un solo tubo que se desarrolla ocupando todo el espacio útil del horno. Esto permite operar la caldera a presiones elevadas con altas velocidades de circulación de agua y vapor, lo que permite obtener un mayor intercambio de calor. Una caldera monotubo puede producir mas de 40 Kg de vapor por hora y por metro cuadrado de superficie de tubo. Las velocidades del agua son del orden de 1.5 a 3 m/seg en la zona de precalentamiento, de 5 a 18 m/seg en la zona de vaporización y de 20 a 50 m/seg en la zona del sobrecalentador. Se puede mejorar aún mas el rendimiento del generador si se obtienen altas velocidades de los gases del horno. Con velocidades de los gases del orden de 40 a 50 m/seg aumenta el coeficiente de transferencia de calor y en consecuencia disminuye el tamaño del equipo.

En muchas aplicaciones se usan combustibles de bajo poder calorífico por razones económicas. Por ejemplo, algunas calderas queman residuos orgánicos como cáscara de girasol, astillas de madera, etc. Las calderas de lecho fluidizado son ideales para quemar este tipo de material. En el croquis observamos una instalación completa con horno de lecho fluidizado. Un lecho fluidizado es un sistema en el que los sólidos se suspenden en el seno de una corriente ascendente de aire, lo que suele conocerse como fluidización.



El ahorro de energía mediante la combustión de residuos tiene muchos atractivos y algunos peligros. Los residuos altamente peligrosos por lo general no se pueden quemar en este tipo de hornos porque las emisiones son contaminantes, y además la legislación establece normas que no permiten su empleo como combustibles. Ciertos residuos de baja o mediana peligrosidad se pueden quemar pero algunos pueden emitir sustancias contaminantes. Entre ellas se encuentran: el ácido clorhídrico que se produce durante la combustión de algunas sustancias orgánicas que contienen cloro como el PVC; el ácido bromhídrico producido en la combustión de algunas sustancias orgánicas que contienen bromo; el ácido nítrico y los ácidos sulfuroso y sulfúrico, así como los óxidos de nitrógeno y de azufre.

El grado de complejidad de una instalación de gran porte como la que vemos en la figura anterior puede ser considerable. El tamaño y la inercia que tienen las hace difíciles de manejar, particularmente en los tipos mas modernos, por lo que los controles informatizados son imprescindibles.

## 9.7 Combustión

La combustión es una reacción de oxidación muy rápida que libera gran cantidad de calor. Siempre ocurre a presión constante. La cantidad de energía liberada es:

$$\delta Q_P = dU + P dV = dU + P dV + V dP = dU + P d(PV) = dH \Rightarrow \\ Q_P = H_2 - H_1$$

Donde:  $H_2$  = entalpía de los elementos o sustancias antes de la reacción, y  $H_1$  = entalpía de los elementos o sustancias después de la reacción. Llamando  $\Delta H$  a la diferencia de entalpías,  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Si  $\Delta H < 0$  la reacción libera calor (es exotérmica), si  $\Delta H > 0$  la reacción consume calor, es endotérmica. Ver el apartado 4.6 del capítulo 4 para mas detalles referentes al calor de reacción que son aplicables a este caso.

La reacción química de combustión completa de una sustancia genérica compuesta por carbono e hidrógeno se puede representar por la siguiente ecuación.



Esta relación demuestra que un mol de metano requiere dos moles de oxígeno para la combustión completa produciendo un mol de dióxido de carbono y dos moles de vapor de agua—a menos que supongamos que los productos gaseosos de la combustión se enfrián hasta la temperatura ambiente, en cuyo caso el agua será líquida.

De todas las variables de diseño que influyen en los fenómenos de combustión hay dos que impactan en mayor medida: el combustible y el diseño del horno de la caldera.

Los combustibles usados pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. El tipo de combustible depende en gran medida del consumo y de la disponibilidad en el lugar. También condicionan la elección las disposiciones estatales referentes a niveles y calidades tolerables de contaminación emitida en los humos.

Los combustibles sólidos naturales son los carbones, la leña y los residuos tales como astillas de madera, cáscara de girasol, etc. La mayor parte de estos combustibles son inclasificables. Se puede intentar una clasificación de los carbones, según el grado de mineralización alcanzada en el proceso natural que genera el carbón, llamado carbonización. Se los suele clasificar a grandes rasgos en cinco tipos. A pesar de ello es difícil establecer los límites que separan una clase de otra, debido a que no es una clasificación basada en una escala cuantitativa sino en propiedades mas o menos difíciles de precisar. Los cinco tipos son, de mayor a menor antigüedad: la turba, el lignito, la hulla, la antracita y el grafito. Este último no se usa como combustible debido a que tiene mas valor como material para la fabricación de electrodos y otros usos diversos. La calidad (medida desde el punto de vista de su poder calorífico) de estos tipos de carbón aumenta a medida que avanzamos en su antigüedad; así la turba tiene un bajo poder calorífico (similar al de la madera), siendo mayor el del lignito, y así sucesivamente. De todos los tipos de carbón natural se puede obtener el coque o carbón artificial, que no es muy usado como combustible sino en metalurgia del hierro.

El principal contaminante del carbón es el azufre. No solo es un contaminante muy perjudicial cuando se emite como anhídrido sulfuroso en los humos, sino que perjudica el horno. El anhídrido sulfuroso es convertido en la atmósfera en anhídrido sulfúrico, que es el principal causante de la lluvia ácida, un fenómeno sumamente destructivo para la ecología.

Los combustibles líquidos se obtienen a partir del petróleo. Este es una mezcla de muchos hidrocarburos cuya composición depende de su origen. Los procesos de rectificación y refinación separan estos hidrocarburos en fracciones o cortes que tienen nombres de uso cotidiano tales como nafta o gasolina, fuel oil, etc.

Las naftas por lo general no se usan como combustible industrial debido a su costo. El gas oil es un corte de la destilación del petróleo situado por su curva de puntos de ebullición entre el keroseno y los aceites lubricantes. Es un combustible de mejor calidad que el fuel oil. Se denomina fuel oil a la fracción mas liviana de los cortes pesados situados en la cola de la destilación directa. Se trata de un producto bastante viscoso, de baja calidad por su mayor contenido de azufre y difícil de manejar debido a su elevada viscosidad.

Los combustibles gaseosos provienen casi exclusivamente de pozos naturales, aunque en lugares ricos en carbón también se pueden obtener por gasificación de la hulla. Este no es el caso de la Argentina, que es un país rico en gas natural y pobre en carbón. Su composición varía con el origen, pero siempre contiene los hidrocarburos más livianos, nitrógeno, vapor de agua, muy poco azufre y trazas de otros elementos. En lo sucesivo hablaremos del gas como sinónimo de gas de pozo, es decir proveniente de yacimientos. El gas se suele clasificar en gas natural y gas licuado de petróleo (GLP). También se clasifican en base al número de Wobbe, que es un valor dimensional que se define como sigue.

$$N_{wo} = \Delta H_f \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_c}} \quad (9-34)$$

Donde:  $\Delta H_f$  = poder calorífico superior (calor de reacción de la combustión);  $\rho_a$  = densidad del aire;  $\rho_c$  = densidad del combustible. El número de Wobbe depende de las unidades usadas para  $\Delta H_f$  y tiene sus mismas unidades, dado que el cociente de densidades es adimensional. Si  $\Delta H_f$  se expresa en MJ/m<sup>3</sup> se obtienen los siguientes valores.

- Para gas combustible sintético:  $20 < N_{wo} < 30$ .
- Para gas natural:  $40 < N_{wo} < 55$ .
- Para GLP:  $75 < N_{wo} < 90$ .

En la actualidad se tiende a usar combustibles gaseosos por su menor cantidad de impurezas. El gas natural se puede considerar integrado casi exclusivamente por metano, que se quema totalmente para dar agua y anhídrido carbónico. Si se usa un combustible sólido o impurificado con otros elementos se corre el peligro de incluir cantidades significativas de sustancias contaminantes en los gases de la chimenea.

Un contaminante muy peligroso que no forma parte del combustible sino que se produce durante la combustión es el monóxido de carbono. En un horno bien diseñado y correctamente operado se puede disminuir la emisión de monóxido de carbono al mínimo, usando un exceso de aire con respecto a la cantidad teórica. La reacción de oxidación del monóxido de carbono para dar dióxido de carbono se ve favorecida por la presencia de una abundante cantidad de oxígeno, que se obtiene mediante un exceso de aire.

Otros contaminantes riesgosos y prohibidos por muchas legislaciones ambientales son los óxidos de nitrógeno, que producen ácido nítrico en la atmósfera. Los óxidos de nitrógeno se suelen simbolizar con la fórmula química NO<sub>x</sub> donde  $x$  es un real igual a 1, 1.5 o 2.5. La mayor parte de las leyes de protección ambiental limitan las emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. En un horno bien diseñado y operado pueden estar en niveles de 150 a 300 ppm en volumen de CO y de 30 a 80 ppm en peso de NO<sub>x</sub>.

Algunas legislaciones prohíben la emisión de gases con un contenido de NO<sub>x</sub> mayor de 9 ppm en volumen. En la actualidad los hornos no se construyen con paredes de refractario. El típico horno con paredes de refractario ha pasado a ser cosa que sólo se observa en instalaciones muy grandes, pero la mayor parte de las calderas pequeñas y medianas se construyen con paredes metálicas. En este tipo de horno las paredes metálicas tienen una membrana fina también metálica soldada a una distancia muy pequeña y por la parte interna de la chapa mas gruesa que actúa como respaldo y le da solidez estructural al conjunto. En el espacio que queda entre la membrana y la chapa se hace circular agua, que se precalienta antes de entrar a la caldera. De este modo se enfrián las paredes del horno, y se recupera el calor que en las paredes revestidas con refractario lo atraviesa y se pierde en el exterior. Un horno construido con paredes metálicas de membrana enfriada con agua tiene todas las paredes, techo y piso revestidos con metal, es decir, no tiene refractario. De este modo la expansión del conjunto es uniforme, y la llama queda completamente incluida en una caja cerrada con una sola entrada y una sola salida: la chimenea. Todo el conjunto es prácticamente hermético, cosa difícil o imposible de lograr con el revestimiento refractario.

Este sistema además de ser mas racional y aprovechar mejor el calor tiene otras ventajas. El refractario tiende a deteriorarse con el tiempo. Por efecto de las dilataciones y contracciones térmicas se quiebra, pierde capacidad aislante y se debilita, de modo que periódicamente es necesario parar con el objeto de hacer reparaciones, que no son baratas desde el punto de vista del costo de parada ni del costo de reparación. En cambio una pared metálica de membrana enfriada con agua no requiere reparaciones ya que es prácticamente inalterable. Los arranques en frío son mucho mas rápidos debido a que no existe la inercia térmica del refractario. Por otra parte, también tiene influencia en el nivel de emisiones contaminantes, particularmente en el nivel de NO<sub>x</sub>. En un horno a gas natural, el exceso de aire típico es del orden del 5 al 15% operando a presiones moderadas, del orden de 30 a 40 pulgadas de agua, y con alta recirculación de los humos. Esto permite bajar considerablemente las emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Pero la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se forman en una zona de la llama bastante cercana al quemador. Si el horno está revestido con refractario, la re irradiación que este produce levanta la temperatura de esa zona de la llama y esto aumenta la proporción de óxidos de nitrógeno.

Los fenómenos de combustión son muy complejos y no podemos estudiarlos en detalle por razones de espacio. En la combustión intervienen factores que tienen que ver con la cinética de las diversas reacciones químicas que se producen, que por sí solos merecen un tratamiento detallado y extenso. Además hay factores aerodinámicos que tienen una gran importancia, de modo que en beneficio de la brevedad solo mencionaremos algunos.

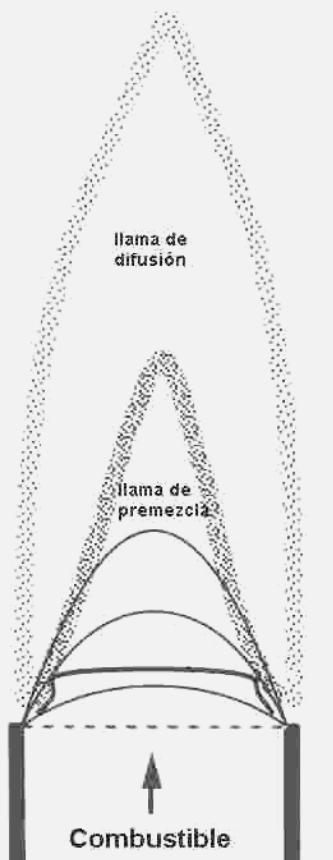
La combustión de una mezcla puede ser casi instantánea, sin propagación de llamas, como ocurre en las explosiones, o lenta con propagación de llamas. Una explosión se caracteriza porque los gases producidos por la combustión se desplazan con gran rapidez en todas direcciones formando una onda esférica de choque. Según sea la velocidad de esa onda de choque se clasifica las explosiones en deflagraciones y detonaciones. Una deflagración produce una onda de choque subsónica, es decir, que se desplaza a menor ve-

locidad que el sonido. En cambio una detonación produce una onda de choque supersónica, que se desplaza a mayor velocidad que el sonido: de 1500 a 2500 m/seg.

La combustión con llama es un fenómeno dinámico en el que influyen muchas variables: la composición y estado físico del combustible, la temperatura, la presión, la existencia o ausencia de elementos metálicos capaces de disipar el calor en las vecindades de la llama, y otros factores. Según los valores que toman estas variables se puede producir una combustión estable, una deflagración o una detonación. Por ejemplo, la pólvora de un cartucho puede estar vencida (se ha degradado por vejez) o húmeda, o no tener la debida granulometría; en cualquiera de estos casos la combustión es defectuosa y el disparo no se produce correctamente, o directamente falla la ignición, no hay detonación.

En las aplicaciones que nos interesan en este capítulo tiene particular interés definir las condiciones que conducen a una combustión estable con llama, ya que se debe evitar una explosión. La llama debe ser estable para que no exista el riesgo de que se corte espontáneamente. Si la llama se corta hay peligro de que haya una explosión, que puede ser muy dañina. La estabilización de la llama puede ser aerodinámica, térmica o química. De ellas probablemente la más importante sea la estabilización aerodinámica.

Cuando la velocidad de llegada del combustible al quemador es igual a la velocidad con que se aleja la llama del quemador se dice que es aerodinámicamente estable, o que está anclada al quemador.



Supongamos que la combustión se produce en la boca de un tubo vertical del cual sale el combustible hacia una atmósfera normal. Como el combustible llena totalmente el tubo, la mezcla con el aire comienza en la boca del quemador. Si el caudal de combustible es insuficiente, no llena totalmente el tubo y la llama se puede producir en el interior del mismo. El tubo se recalienta, lo que puede ser perjudicial. A partir de ese punto se produce la llama, que podemos dividir en dos zonas. La zona más cercana a la boca del quemador es llamada llama de premezcla o zona reductora, en tanto que la más alejada se denomina llama de difusión o zona oxidante.

En el croquis vemos las dos zonas diferenciadas. A medida que nos alejamos de la boca del quemador aumenta la velocidad de los gases por el aumento de temperatura que produce una expansión. Como consecuencia de ello la densidad disminuye, lo que genera una fuerza ascensional (el tiraje) y la forma del perfil de velocidades, que era casi plano en el interior del tubo, se hace más parabólico a medida que nos alejamos de la boca del mismo, debido al rozamiento con las zonas periféricas, más frías y que se mueven más lentamente. Además intervienen otros fenómenos que complican el análisis, como ser la conducción de calor desde la llama hacia sus adyacencias, la difusión de masa desde la periferia hacia el interior de la llama y viceversa, etc.

Si la velocidad de propagación de la llama fuese mayor que la velocidad de salida del gas, esta se mueve en dirección aguas arriba y se mete en el tubo (rechape de la llama). En cambio si la velocidad de propagación de la llama es menor que la de salida del gas esta se aleja de la boca de salida y termina por cortarse, es decir, se apaga. Para que quede anclada al quemador es preciso que ambas velocidades sean iguales. En los quemadores industriales es prácticamente imposible usar este mecanismo para estabilizar la llama, porque debido a la

necesidad de generar grandes cantidades de calor se usan velocidades de combustible muy altas. Si se trata de estabilizar la llama solo por medios dinámicos resulta un fracaso porque se apaga. Entonces se debe recurrir a otros medios, como la estabilización mecánica o térmica. En esencia la estabilización mecánica consiste en dirigir la llama, obligarla a recircular o disminuir su energía cinética introduciendo obstáculos y elementos que la obliguen a efectuar cambios de dirección. Esto equivale a disminuir su velocidad y mantenerla confinada en un espacio limitado para evitar que se desprenda del quemador. La estabilización térmica consiste en someter a la llama a una radiación térmica que le agrega energía extra, de modo de compensar la que pierde por convección hacia el medio comparativamente más frío que la rodea. Esto permite disminuir las corrientes convectivas que disipan energía y contribuyen a desestabilizar la llama. Un ejemplo de estabilización mecánica y térmica lo constituye la malla metálica que se observa en algunas estufas de pantalla a gas. Esta malla tiene la función de frenar el gas de modo que su velocidad no sea mucho mayor que la de propagación de la llama lo que constituye una estabilización mecánica, pero además está a muy alta temperatura de modo que irradia hacia la llama y la estabiliza térmicamente.

Se denomina *punto de ignición* o *temperatura de ignición* a la temperatura a la que se produce la llama sustentable. En la mayoría de los casos es un valor que depende del estado de las superficies con las que está

en contacto el combustible. Por ejemplo el hidrógeno se inflama a menor temperatura cuando se pone en contacto con esponja de platino, que actúa como un catalizador disminuyendo la energía de activación de la molécula de hidrógeno. La mayor parte de los gases combustibles están formados por hidrocarburos que tienen temperaturas de ignición superiores a los 500 °C, disminuyendo con el peso molecular. Los compuestos oxigenados se caracterizan por tener temperaturas de ignición menores que los hidrocarburos. La siguiente tabla proporciona algunos valores, y se pueden encontrar tablas muy completas, notablemente la del Servicio de Guardacostas de los EU o las de la NFPA.

<b>TEMPERATURAS DE IGNICIÓN DE COMBUSTIBLES EN EL AIRE</b>			
<b>COMBUSTIBLE</b>	<i>T</i> °C	<b>COMBUSTIBLE</b>	<i>T</i> °C
Polvo de carbón	160–190	Coque blando	420–500
Turba (seca al aire)	225–280	Coque duro	500–600
Lignito	250–450	Alquitrán de hulla	550–650
Madera (seca)	300–350	Keroseno	250–290
Hulla	320–450	Gas-oil	330–430
Antracita.	450–500	Fuel-oil	400–450

En los combustibles líquidos a menudo se usa un concepto algo diferente: el llamado *punto de inflamación* que a menudo es de 20 a 50 °C mas bajo que el punto de ignición. El *punto de inflamación* es la temperatura a la que se inflama la superficie del combustible cuando se pone en contacto con una llama pero la combustión no se mantiene una vez que se retira la llama. Este dato es muy importante. Cuanto mas bajo sea, tanto mayor es el riesgo de incendio y explosión en el almacenamiento y manipulación de sustancias inflamables. Se debe consultar la norma NFPA 30 para las condiciones de seguridad en el manejo.

<b>LÍMITES DE INFLAMABILIDAD Y TEMPERATURAS DE IGNICIÓN DE COMBUSTIBLES EN EL AIRE</b>				
<b>COMBUSTIBLE EN LA MEZCLA, VOL %</b>				
<b>COMBUSTIBLE</b>	<b>Límite inferior</b> de inflamabilidad	<b>Mezcla</b> estequio- métrica	<b>Límite superior</b> de inflamabilidad	<b>Temperatura</b> de ignición
Hidrógeno	4,1–10	29,6	60–80	585
Hidrógeno (con O <sub>2</sub> )	4,4–11,1	66,6	90,8–96,7	585
Monóxido de carbono	12,5–16,7	29,6	70–80	650
Metano	5,3–6,2	9,5	11,9–15,4	650–750
Etano	2,5–4,2	5,7	9,5–10,7	520–630
Etileno	3,3–5,7	6,5	13,5–25,6	545
Acetileno	1,5–3,4	7,7	46–82	425
Etanol	2,6–4,0	6,5	12,3–13,6	350 (en O <sub>2</sub> )
Éter etílico	1,6–2,7	3,4	6,9–7,7	400 (en O <sub>2</sub> )
Benceno	1,3–2,7	2,7	6,3–7,7	570 (en O <sub>2</sub> )
Gasolina	1,4–2,4	—	4.0–5,0	415 (en O <sub>2</sub> )

### 9.7.1 Calor de combustión. Poder calorífico de un combustible

Se denomina calor de combustión al calor que produce la combustión de la unidad de masa del combustible al quemarse totalmente. Normalmente los combustibles que se usan contienen hidrógeno, que al quemarse produce agua. Si el agua producida está como vapor al medirse el poder calorífico, se los denomina poder calorífico inferior: PCI (o en inglés LHV) y si está como líquido se lo llama poder calorífico superior: PCS, o en inglés HHV. Este último es mayor que el otro porque el vapor al condensarse entrega una cantidad de calor dada por el calor latente de condensación, algo mas de 600 Kcal/Kg. En la gran mayoría de los casos de interés práctico las temperaturas son tan altas que no se puede condensar vapor y se usa el poder calorífico inferior. Damos una tabla con los calores de combustión de algunos combustibles usuales.

<b>Calores de Combustión <math>\Delta H_{298^\circ\text{K}}</math> (Kcal/Kmol)</b>				
Carbono	94.052	n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	gas	57.909 + 157.443×n
Hidrógeno a H <sub>2</sub> O vapor	57.798	n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	líquido	57.430 + 156.236×n
Hidrógeno a H <sub>2</sub> O líquida	68.317	n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	sólido	21.900 + 157.000×n
Monóxido de Carbono	67.636	Benceno	líquido	781.0
Metano	212.79	Ciclohexano	líquido	936.4
Acetileno	310.6	Tolueno	líquido	934.5
Etano	372.8	Xileno	líquido	1088.0
Propano	530.8	Metanol	líquido	173.6
n-Butano	687.9	Etanol	líquido	326.66
n-Pentano	845.3	Éter etílico	líquido	651.7

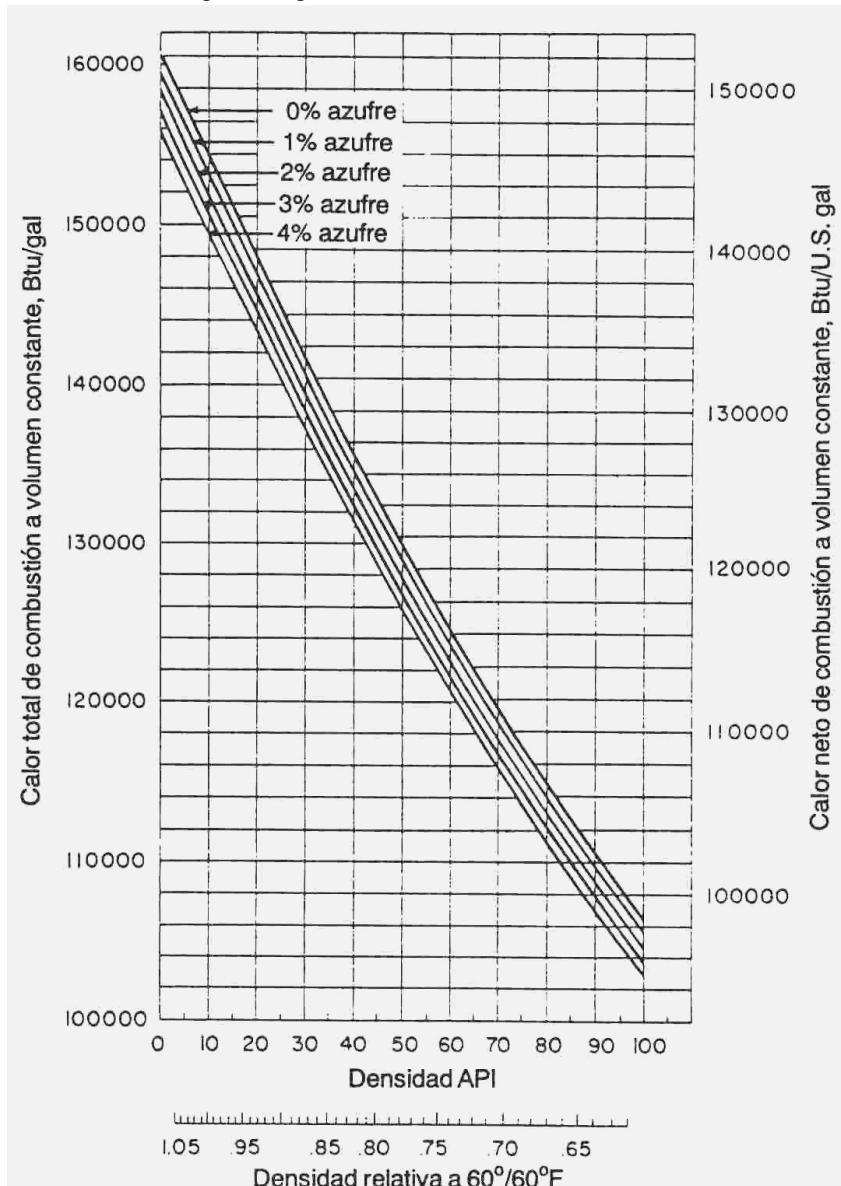
Nota:  $C_nH_{2n+2}$  significa un hidrocarburo saturado (es decir, parafínico) con  $n = 5$  a 20. En cuanto a la primera "n" que se antepone a la fórmula significa "normal", esto es, de cadena recta. Si bien los valores son positivos en esta tabla, se debe entender que por convención todos tienen signo negativo.

Para una gran cantidad de combustibles líquidos derivados del petróleo se puede calcular el poder calorífico en Kcal/Kg mediante las siguientes ecuaciones.

$$PCI_{\text{total}} = 85.6 + 179.7 \times H\% - 63.9 \times S\% \quad (9-35)$$

$$PCI_{\text{neto}} = 85.6 + 127 \times H\% - 63.9 \times S\% \quad (9-36)$$

También se puede obtener de la siguiente gráfica con una exactitud del 1%.



Se debe recordar que la densidad relativa es numéricamente igual a la densidad expresada en  $\text{gr}/\text{cm}^3$ . Para obtener el poder calorífico en  $\text{KJ}/\text{m}^3$  se debe multiplicar por 278.7163.

El combustible líquido derivado del petróleo más usado en los hornos industriales es el llamado Fuel oil #1 o #2, que es una denominación norteamericana que proviene de la norma ASTM D 396. Consultar la norma mencionada, o la tabla 9-9 del "Manual del Ingeniero Químico" de Perry. Los combustibles de clase #4 o #5 se consideran normalmente pesados, y a veces se los denomina impropriamente como "tipo bunker oil" mientras que los más livianos se suelen clasificar como "combustibles para aviones" del tipo JP4 y similares, también llamado "querosén blanco". El combustible que llamamos querosén, que se podría clasificar como un combustible más liviano que el fuel oil #1, no es considerado por la norma ASTM D 396, debido a que en los Estados Unidos está normado por una legislación federal. Tampoco se incluyen los combustibles usados para motores diesel, que en nuestro medio se denominan gas oil.

Los combustibles pesados tipo "bunker oil" se usan en motores marinos, y constituyen una clase más pesada que el fuel oil #6. Los quemadores que usan este tipo de combustible, más barato que los combustibles

livianos, requieren un diseño especial y tienen mas problemas para el arranque, particularmente en climas fríos, debido a la viscosidad elevada que los caracteriza. Los denominados "bunker A" corresponden aproximadamente al fuel oil #5 y "bunker B o C" al #6 o mas pesado.

En el caso de los combustibles gaseosos se acostumbra informar el PCI en Kcal/m<sup>3</sup> donde el volumen está medido en condiciones normales es decir a 18 °C y 1 ata. La siguiente tabla proporciona algunos valores.

Calor de combustión de componentes gaseosos a 18° C		
GAS	Kcal/mol	Kcal/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	Superior 68.3	2860
	Inferior 57.8	2420
CO	67.4	2750
CH <sub>4</sub>	Superior 212.8	8910
	Inferior 191.8	8035
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Superior 310.6	13020
	Inferior 300.1	12580
C <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	Superior 98.2×a + 28.2×b + 28.8	4115×a + 1180×b + 1210
	Inferior 98.2×a + 23×b + 28.8	4115×a + 960×b + 1210

Se han determinado los valores de poder calorífico para gran cantidad de combustibles, que se encuentran tabulados en manuales y textos, pero si no se conoce es posible estimarlo conociendo la composición química del combustible. Este puede ser sólido, líquido o gaseoso pero siempre contiene C, H, O, S y humedad. Llamamos C%, H%, O% y S% a la composición centesimal del combustible (en peso) de los componentes carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre. Además contiene humedad cuya proporción es Hum%.

Puesto que 1 Kg de carbono produce 8100 Kcal, 1 Kg de hidrógeno produce 28750 Kcal y 1 Kg de azufre produce 2500 Kcal no es difícil calcular el calor producido por la combustión de 1 Kg de combustible. Además, para evaporar 1 Kg de agua (humedad) se consumen aproximadamente 600 Kcal. Por otra parte hay que tener en cuenta el oxígeno que puede contener el combustible, que se debe considerar combinado con parte del hidrógeno de modo que hay que restarla del hidrógeno total presente. Dado que 1 g de hidrógeno se combina con 8 g de oxígeno tenemos una simple regla de tres:

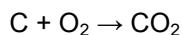
$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ g H} & \longrightarrow & 8 \text{ g O} \\ x & \longrightarrow & O\% \end{array} \Rightarrow x = O\%/8$$

Esto es lo que hay que restar al hidrógeno. Por lo tanto el poder calorífico inferior es:

$$PCI = 8100 \times C\% + 28750 \left( H\% - \frac{O\%}{8} \right) + 2500 \times S\% - 600 \times \text{Hum\%} \quad (9-36)$$

### 9.7.2 Aire necesario para la combustión

Sea un combustible de composición conocida, que se quema totalmente. Suponiendo que no haya aire en exceso, vamos a calcular la cantidad de aire necesaria. Para quemar 1 Kg de carbono se requieren 32 Kg de oxígeno según la ecuación:

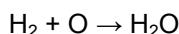


Pesos moleculares:

12 32 40

Por lo tanto para 1 Kg de carbono se requieren 32/12 Kg de oxígeno.

Para el hidrógeno la ecuación es:



Pesos moleculares:

2 16 18

Por lo tanto para 1 Kg de hidrógeno se requieren 16/2 = 8 Kg de oxígeno.

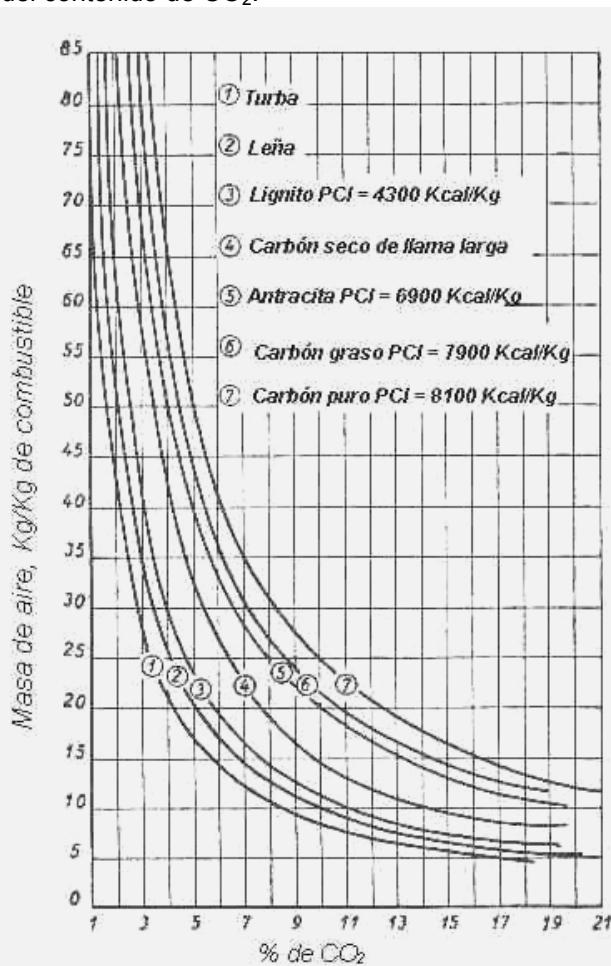
Si el combustible contiene oxígeno, parte del hidrógeno se combina con el oxígeno por lo que a la cantidad de oxígeno necesaria para combinarse con el hidrógeno hay que restarle la octava parte del % de oxígeno presente en el combustible. Si el combustible contiene azufre, como para quemar 32 g de S se necesitan 32 g de oxígeno, para 1 Kg de S se necesita 1 Kg de oxígeno. La masa teórica de oxígeno necesario será:

$$\frac{32}{12} C\% + \frac{16}{2} \left( H\% - \frac{O\%}{8} \right) + S\% = 2.6666 \times C\% + 8 \times H\% - O\% + S\% \quad (9-37)$$

Como el aire contiene 23.1% de oxígeno en peso, para 1 Kg de combustible se necesita una masa teórica de aire:

$$M_t = \frac{1}{0.231} [2.6666 \times C\% + 8 \times H\% - O\% + S\%] = 11.59 \times C\% + 18.5 \times H\% + 4.33 \times (S\% - O\%)$$

La gráfica adjunta permite estimar la masa de aire, en Kg de aire por Kg de combustible para algunos combustibles sólidos en función del contenido de CO<sub>2</sub>.



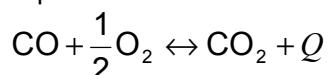
Puesto que la densidad del aire a 15 °C y 1 atm es 1.225 se deduce que el volumen teórico del aire necesario para quemar 1 Kg de combustible es:

$$V_t = \frac{1}{1.225} [11.59 \times C\% + 18.5 \times H\% + 4.33 \times (S\% - O\%)] \quad (9-38)$$

En realidad para asegurar una combustión completa es preciso contar con abundancia de oxígeno, lo que significa que se requiere un exceso de aire. Sea el exceso de aire *e* (en tantos por uno). La masa de aire real es:

$$M_{real} = M_t + e \times M_t = M_t (1 + e) \quad (9-39)$$

El valor de *e* depende de la naturaleza y composición del combustible, del diseño del horno y de la eficacia de los quemadores. Para carbón o lignito en bruto el valor de *e* va de 70 a 80% y puede llegar a 100%; en condiciones especialmente buenas es de 60%. Con fuel oil, gas oil y otros combustibles líquidos pesados va del 40 a 50% o mas. Con gas o carbón pulverizado *e* está en el 30-40% y en condiciones muy favorables es de 15-20%. El valor de *e* para cada combustible y estado operativo del horno se puede obtener de un análisis del gas a la salida de la cámara de combustión. Es fácil ver que el elemento de juicio mas importante es el CO<sub>2</sub>, porque la reacción que corresponde a la combustión del monóxido de carbono es:



Esta reacción es reversible, por lo que para asegurar una combustión completa del monóxido de carbono es necesario asegurar exceso de oxígeno. Por lo tanto el exceso de aire y el contenido de dióxido de carbono están directamente relacionados.

El volumen parcial del CO<sub>2</sub> producido ocupa el mismo espacio que el volumen parcial del oxígeno en el aire. El porcentaje en volumen del oxígeno del aire es 20.9%. Si el gas a la salida del horno tuviese 20.9% de CO<sub>2</sub> eso significaría que el oxígeno se combinó totalmente con el carbono para dar CO<sub>2</sub>. Nótese que este porcentaje de CO<sub>2</sub> no toma en cuenta la variación de volumen del aire por efecto de otros gases producidos por la combustión, o sea que se calcula sobre la base de aire que entra y no sobre el humo a la salida. Si el

porcentaje en volumen de  $\text{CO}_2$  es menor de 20.9% y no hay monóxido de carbono (o sea que la combustión fue completa) sólo se puede deber a que el  $\text{CO}_2$  está diluido por un exceso de aire.

Siendo  $\% \text{CO}_2$  el porcentaje de  $\text{CO}_2$  en volumen en el humo, está en la misma relación con 0.209 como 1 con  $(1 + e)$ , es decir:

$$\frac{\% \text{CO}_2}{0.209} = \frac{1}{1+e} \Rightarrow 1+e = \frac{0.209}{\% \text{CO}_2}$$

Si tomamos en cuenta que el combustible casi siempre contiene hidrógeno, como 12 Kg de carbono se combinan con 32 Kg de oxígeno, mientras que 4 Kg de hidrógeno se combinan con igual cantidad (32 Kg de oxígeno) formando dos volúmenes de vapor de agua, se encuentra mediante simples reglas de tres que el volumen de oxígeno que se combina con el hidrógeno es tres veces mayor por unidad de peso que el que se combina con el carbono:

$$\begin{array}{l} 12 \text{ g C} \longrightarrow 32 \text{ g O}_2 \\ 1 \text{ g C} \longrightarrow x = 32/12 = 8/3 \end{array} \quad \begin{array}{l} 24 \text{ g H}_2 \longrightarrow 32 \text{ g O}_2 \\ 1 \text{ g H}_2 \longrightarrow x = 8 \end{array}$$

Como el volumen de oxígeno combinado con el carbono es igual (en %) al porcentaje de  $\text{CO}_2$  en volumen en el humo, que llamamos  $\% \text{CO}_2$ , el volumen combinado con el hidrógeno es:

$$\% \text{CO}_2 \times 3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%}$$

$\text{H}\%$  y  $\text{C}\%$  son los porcentajes en peso de hidrógeno y carbono en el combustible. Para los hidrocarburos parafínicos gaseosos de fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  el valor de  $\text{H}\%$  está en el orden de 15%, y por supuesto el  $\text{C}\%$  vale alrededor de 75%. De tal modo para estos combustibles la relación  $\text{H}\%/\text{C}\%$  vale aproximadamente 0.2. En los hidrocarburos líquidos la relación  $\text{H}\%/\text{C}\%$  es mas baja, del orden de 1/6, o sea 0.17. En los combustibles sólidos esta relación varía ampliamente según la clase, desde 0.12 hasta 0.007.

El volumen de oxígeno combinado con el carbono y el hidrógeno es:

$$\% \text{CO}_2 + \% \text{CO}_2 \times 3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} = \% \text{CO}_2 \left( 1 + 3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} \right)$$

Ahora, el volumen total de oxígeno consumido dividido el volumen de aire que interviene en la combustión ( $V_c$ ) es igual al volumen de oxígeno que contiene el aire dividido por el volumen total de aire.

$$\begin{aligned} \frac{\% \text{CO}_2 \left( 1 + 3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} \right)}{V_c} &= \frac{0.209}{V_t} \Rightarrow \% \text{CO}_2 \left( 1 + 3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} \right) = \frac{0.209 \times V_c}{V_t} = \frac{0.209}{V_t/V_c} = \frac{0.209}{V_c + e \times V_c} = \frac{0.209}{1+e} \Rightarrow \\ \Rightarrow \% \text{CO}_2 \left( 1 + 3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} \right) &= \frac{0.209}{1+e} \end{aligned}$$

Aquí debemos volver a recalcar que  $\% \text{CO}_2$  identifica al porcentaje de  $\text{CO}_2$  calculado en base al *aire que entra al horno*. En la práctica, como el análisis se hace sobre el humo, resulta útil determinar  $e$  con ese dato. Luego de operar resulta:

$$\begin{aligned} 1+e &= \frac{0.209}{\% \text{CO}_2''} \frac{1+3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} \% \text{CO}_2''}{1+3 \frac{\text{H}\%}{\text{C}\%}} & e &= \frac{3.76 \times 0\%}{100 - \% \text{CO}_2'' - 4.76 \times 0\%} & e &= \frac{0\%}{0.266 \times N\% - 0\%} \\ 1+e &= \frac{100 - (100 - \% \text{CO}_2'') F}{4.76 \times \% \text{CO}_2''} & e &= \frac{0\% \times (4.76 - F)}{100 - 4.76 \times 0\%} & (9-40) \end{aligned}$$

Donde:

$$F = \frac{\frac{\text{H}\%}{\text{C}\%}}{\frac{\text{H}\%}{\text{C}\%} + 4}$$

$\% \text{CO}_2''$  es el porcentaje de  $\text{CO}_2$  en volumen en los humos.  $0\%$  es el porcentaje de  $\text{O}_2$  en volumen en los humos y  $N\%$  es el porcentaje de  $\text{N}_2$  en volumen en los humos.  $\text{H}\%$  y  $\text{C}\%$  son los porcentajes en peso de  $\text{C}$  y de  $\text{H}$  en el combustible. El análisis de los humos que emite el horno se hacía primitivamente con el aparato

to volumétrico de Orsat. Por tradición, se suele llamar al resultado del análisis de humos el “análisis de Orsat” aunque el equipo usado hoy en día tenga otro fundamento.

### 9.7.3 Temperatura teórica de llama

La temperatura teórica de llama es una variable ficticia pero cómoda en un análisis idealizado, que no se puede medir en las combustiones reales debido a que en la práctica existe una serie de comportamientos no ideales y a que la combustión no es adiabática. También se conoce esta variable como temperatura adiabática de llama.

Si suponemos que la combustión es completa y adiabática y que se inicia a temperatura ambiente, el calor liberado por la combustión eleva la temperatura hasta un valor al que llamamos temperatura teórica de llama o temperatura adiabática de llama.

Puesto que una combustión no puede violar el Primer Principio de la Termodinámica, asumiendo que esta ocurre en un recinto cerrado y a presión constante obtenemos de la ecuación (3-7'):

$$Q = \Delta H - W \Rightarrow \Delta H = Q + W$$

Como el sistema no produce trabajo mecánico y la reacción es adiabática, tanto  $Q$  como  $W$  son nulos, y de ello resulta que  $\Delta H$  también vale cero. De ello se deduce que la entalpía de los productos es igual a la de los reactivos. Pero recordemos que los reactivos se encuentran a la temperatura inicial, que es la atmosférica, mientras que los productos se encuentran a la temperatura adiabática de llama. Llamando  $T^*$  a la temperatura teórica de llama tenemos:

$$\Delta H = 0 \Rightarrow H_{r,T_0} = H_{p,T^*}$$

Pero por definición el calor de la reacción de combustión es la diferencia de las entalpías de los reactivos y los productos. Entonces tenemos que el calor de combustión es:

$$-\Delta H_R^\circ = H_{r,T_0} - H_{p,T_0} \quad (9-41)$$

Si despejamos la entalpía de los reactivos a la temperatura ambiente y la reemplazamos en la ecuación anterior obtenemos:

$$-\Delta H_R^\circ + H_{p,T_0} = H_{p,T^*} \Rightarrow -\Delta H_R^\circ + H_{p,T_0} - H_{p,T^*} = 0$$

La entalpía de los productos de la combustión se puede calcular si conocemos su caudal de masa y calor específico, de donde se puede obtener fácilmente la temperatura adiabática de llama. Reemplazando en la igualdad anterior obtenemos:

$$-\Delta H_R^\circ + \dot{m}_p C_p (T_0 - T^*) = 0 \Rightarrow T^* = T_0 - \frac{\Delta H_R^\circ}{\dot{m}_p C_p}$$

Si no se conoce el calor de combustión se puede reemplazar por el PCI del combustible.

Otra manera de plantear las cosas para poder calcular la temperatura teórica o adiabática de llama es la siguiente. Si se hace un balance de energía entre la cámara de combustión y el exterior con intercambio de calor  $Q$  en estado estacionario tenemos la siguiente igualdad.

$$\dot{Q}_g = \dot{Q}_i + \dot{H}_{r,T_0} - \dot{H}_{p,T^*} \Rightarrow \dot{Q}_g - \dot{Q}_i + \dot{H}_{p,T^*} - \dot{H}_{r,T_0} = 0$$

Podemos simplificar esta ecuación si asumimos despreciable el calor intercambiado con el medio, obteniendo:

$$\dot{Q}_g + \dot{H}_{p,T^*} - \dot{H}_{r,T_0} = 0$$

Esta es esencialmente la misma igualdad (9-41). Puesto que el calor generado por combustión por unidad de tiempo es el PCI del combustible multiplicado por el caudal másico de combustible, obtenemos:

$$-\dot{m}_{comb} \times PCI + \dot{m}_p C_p (T_s - T_0) - \dot{m}_{aire} C_p_{aire} (T^* - T_0) - \dot{m}_{comb} C_p_{comb} (T^* - T_0) = 0$$

Despreciando la contribución del combustible en los reactivos cuando la relación aire/combustible es elevada (lo que es muy común) tenemos:

$$-\dot{m}_{comb} \times PCI + \dot{m}_p C_p (T^* - T_0) - \dot{m}_{aire} C_p_{aire} (T_e - T_0) = 0 \quad (9-42)$$

En esta ecuación el caudal de masa de los productos se puede medir en el escape, ya que es el caudal de masa de humos.  $T^*$  es la temperatura adiabática de llama,  $T_e$  es la temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión y todos los demás componentes son conocidos.

### 9.7.4 Temperatura de combustión a presión constante

Como hemos explicado antes, la producción de vapor destinado a generación de electricidad se hace por medio del ciclo de Rankine, cuyo rendimiento aumenta con la temperatura máxima de recalentamiento del vapor. Por ello importa mucho conseguir temperaturas tan altas como sea posible en el horno, para que el

recalentador de vapor alcance también temperaturas elevadas. La temperatura que alcanzan los humos en el horno depende de varios factores, tales como la naturaleza del combustible, la temperatura de entrada del aire al horno, del exceso de aire usado y de la naturaleza de las paredes del horno.

Cuando el horno se encuentra en régimen permanente, una parte de la energía liberada por la combustión se transmite por radiación a las paredes del horno, y el resto es absorbida por los humos producidos por la combustión, lo que hace que su temperatura aumente. De la porción que reciben las paredes, si estas están construidas de refractario una parte será re irradiada hacia el interior y el resto es conducida al exterior. Desde luego, si las paredes no son refractarias esto no sucede, como vemos en el caso de ciertos diseños modernos. En cualquier caso, las paredes absorben una parte de la energía que reciben, que llamaremos  $n$ . Se puede calcular la cantidad de calor que actúa sobre los humos para elevar su temperatura desde el valor  $t_o$  hasta  $t_I$ . Sea  $Cp$  el calor específico del humo. Se conoce el volumen real (esto es, incluido el exceso) de aire consumido por Kg de combustible, que llamamos  $V_p$ . Entonces la masa de aire consumido por Kg de combustible se obtiene multiplicando por la densidad del aire, que vale aproximadamente 1.23:

$$M = 1.23 \times V_p$$

El calor absorbido por el humo y empleado en elevar su temperatura es entonces:

$$Cp(M + 1)(t_I - t_o)$$

Por cada Kg de combustible se produce una cantidad de calor  $Q$ , igual, dicho sea de paso, al poder calorífico del combustible. De modo que cuando el horno se encuentra en estado de régimen estable, todo el calor producido por Kg de combustible tiene que ser igual al que pasa al exterior mas el que se usa para aumentar la temperatura del humo. Es decir, planteando un balance similar al del apartado anterior:

$$Q = n \times Q + Cp(M + 1)(t_I - t_o) \Rightarrow$$

$$t_I = t_o + \frac{Q(1-n)}{Cp(M+1)} \quad (9-43)$$

#### Ejemplo 9.10 Cálculo de la temperatura operativa de un horno.

En un horno revestido de paredes refractarias en el cual se quema carbón de alta calidad se arranca con una temperatura inicial  $t_o = 15^\circ\text{C}$ . Para este horno la relación de peso de aire a peso de combustible es 18 y podemos asumir un calor específico del humo  $Cp = 0.25 \text{ Kcal/(Kg }^\circ\text{C)}$ . Asumiendo que en el arranque no se pierde calor al medio, calcular la temperatura final de régimen.

#### Solución

Para un carbón mineral de buena calidad podemos asumir un poder calorífico inferior del orden de 8000 Kcal/Kg. En consecuencia, aplicando la ecuación anterior tenemos:

$$t_I = t_o + \frac{Q(1-n)}{Cp(M+1)} = 15 + \frac{8000(1-0)}{0.25(18+1)} = 1700^\circ\text{C}$$

En una condición mas realista, si en el arranque se pierde el 25% de la energía que reciben las paredes por efecto de la absorción, la temperatura resulta mucho menor. En efecto:

$$t_I = t_o + \frac{Q(1-n)}{Cp(M+1)} = 15 + \frac{8000(1-0.25)}{0.25(18+1)} = 1270^\circ\text{C}$$

#### 9.7.5 Pérdidas de calor en la chimenea y cenizas

Una cierta cantidad del calor liberado por la combustión se pierde irreversiblemente con los gases que escapan por la chimenea. Esto es inevitable, pero se puede disminuir esa cantidad tomando medidas apropiadas. La variable principal que gobierna la pérdida de calor en la chimenea es el exceso de aire. Si este es muy grande, el nitrógeno que contiene, que se comporta como un gas inerte porque no interviene en la combustión, se calienta inútilmente. Por lo tanto el control estrecho y permanente de la composición de los humos es esencial para un funcionamiento técnicamente correcto y económico sano.

La cantidad de calor perdido en la chimenea se puede calcular o medir. La medición de la pérdida de calor no está afectada por las idealizaciones introducidas en el modelo físico y matemático usado para el cálculo, que no toma en cuenta ciertos factores, por ejemplo, los cambios de régimen de marcha y las condiciones transitorias del arranque. Esta medición se puede concretar analizando la composición del humo y midiendo su caudal y temperatura. De tal modo se puede obtener una medida mas o menos continua de la cantidad de calor que se pierde en los gases. El cálculo de la cantidad de calor perdido en la chimenea es relativamente simple y se basa en la masa de humos producidos por la combustión de la unidad de masa de combustible. Puesto que el humo tiene una composición conocida a través del análisis de Orsat, se puede calcular su calor específico. El humo puede contener anhídrido carbónico (producto de la combustión del oxígeno), vapor de agua (producto de la combustión del hidrógeno), nitrógeno (que no resulta alterado por la combustión) y cantidades pequeñas de otras sustancias, que se desprecian. Suponiendo que el aire entra

al horno con una temperatura de entrada  $t_e$  (que por lo general se toma igual a la temperatura atmosférica) y se calienta hasta la temperatura final de los humos  $t_f$  el calor perdido por la chimenea se puede calcular:

$$Q_p = Cp_h(t_f - t_e)M \quad (9-44)$$

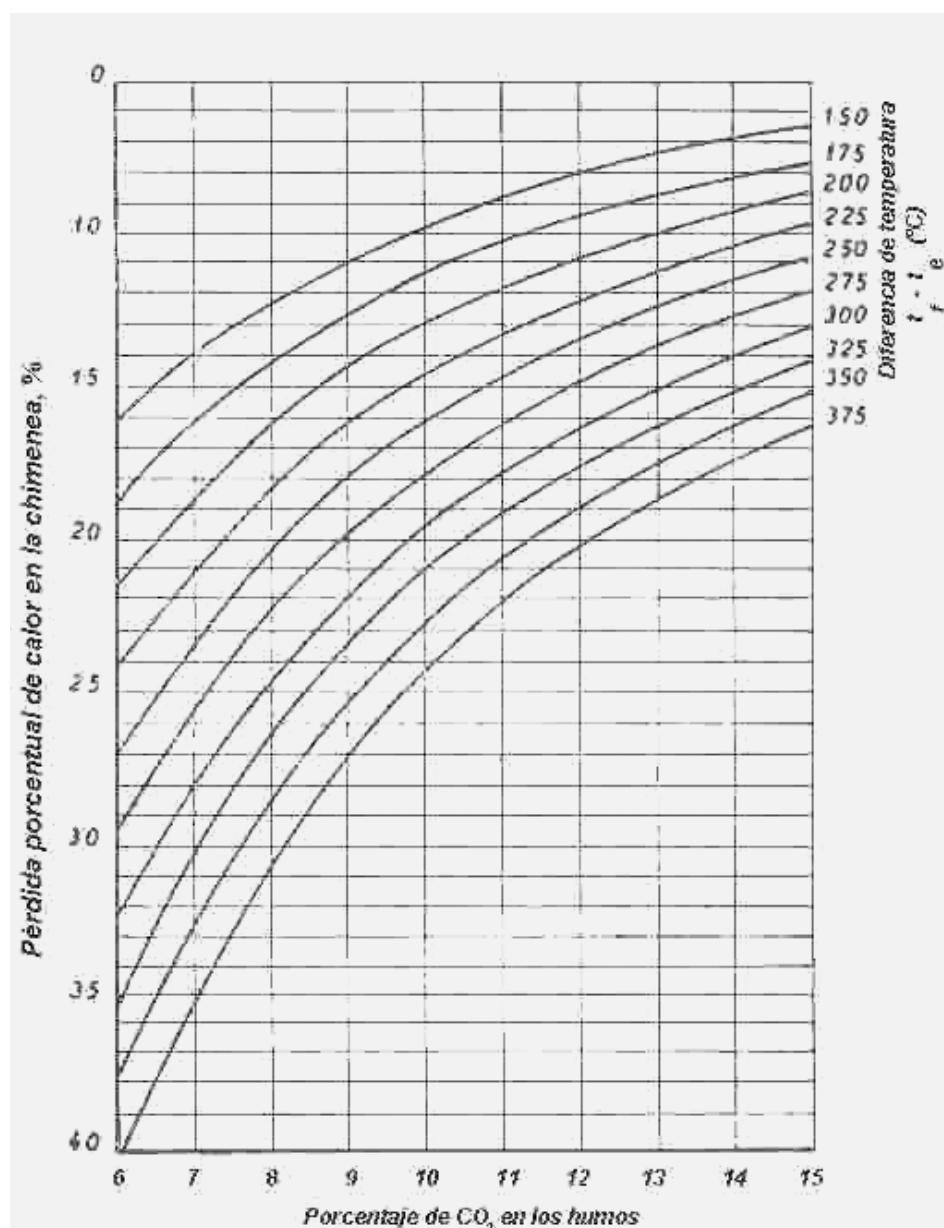
Donde:  $Cp_h$  es el calor específico del humo, y  $M$  es la masa de humos producidos por Kg de combustible. El calor específico del humo se puede calcular mediante la ecuación (2-58) del apartado 2.3.1.1 del capítulo 2. Es posible obtener una expresión porcentual de las pérdidas de calor en la chimenea si dividimos la expresión anterior por el poder calorífico inferior del combustible. Llamando  $Ppc$  a esta pérdida tenemos:

$$Ppc = 100 \frac{Cp_h(t_f - t_e)M}{PCI} \quad (9-45)$$

La masa de humos producidos depende del exceso de aire usado en el horno que viene dado como ya se dedujo en función del porcentaje de  $\text{CO}_2$  en volumen en los humos  $\% \text{CO}_2$ ". Se puede encontrar entonces una relación de la forma general:

$$Ppc = f(Cp_h, (t_f - t_e), \% \text{CO}_2, PCI)$$

La figura adjunta muestra los valores aproximados de  $Ppc$  en función de la diferencia de temperatura y del contenido de  $\text{CO}_2$  en los humos.



De la ecuación anterior se deducen varias ecuaciones empíricas que permiten calcular las pérdidas de calor en la chimenea. Una de ellas es la de Hassenstein:

$$Ppc = k \frac{t_f - t_e}{\%CO_2} 100 \quad (9-46)$$

$k$  es un coeficiente empírico que depende del combustible y viene dado por la siguiente tabla.

Combustible	$k$
Antracita	0.684
Antracita magra	0.648
Coke	0.702
Lignito	0.653
Lignito xiloide	0.721
Turba	0.718
Leña	0.798
Fuel oil	0.562

Si comparamos la gráfica anterior con la ecuación de Hassenstein notamos una discrepancia evidente, ya que la gráfica no distingue entre distintos combustibles, en tanto que en la ecuación aparece el coeficiente empírico  $k$  que varía de un combustible a otro.

Las pérdidas de calor por eliminación de cenizas sólo aparecen en combustibles sólidos con elementos capaces de formar escoria y cenizas. Estos son todos los carbones, turba, leña, y combustibles residuales usados para recuperación de energía como cáscara de girasol, cáscara de maní, expeler, bagazo, astillas o virutas de madera, y otros por el estilo. Para determinar la pérdida de calor en la ceniza y escoria hay que determinar el contenido de carbono en las mismas, por análisis químico. La siguiente ecuación permite calcular esta pérdida.

$$Pi = \frac{8100 r (R_e + R_c)}{M \times PCI} \quad (9-47)$$

Donde:  $Pi$  es la pérdida de calor en la ceniza y escoria (como % del calor total liberado en la combustión),  $r$  es el porcentaje de carbono encontrado en las cenizas y escorias,  $R_e$  es la masa de escoria producida por hora,  $R_c$  es la masa de ceniza producida por hora,  $M$  es la masa de combustible quemado por hora y  $PCI$  es el poder calorífico inferior del combustible.

Normalmente las pérdidas por cenizas y escoria (cuando existen) son mucho menores a las que se producen en la chimenea.

### Ejemplo 9.11 Cálculo de la pérdida de calor en la chimenea de un horno.

Una antracita magra con un poder calorífico inferior  $PCI = 7800$  Kcal/Kg se quema en el horno de una caldera. La temperatura del ambiente es  $20^\circ C$ , y la temperatura final de los humos  $t_f$  es  $250^\circ C$ . La concentración de dióxido de carbono en el humo es del 10%. ¿Cuál es la pérdida de calor en la chimenea?. ¿Cuál es la pérdida de calor en las cenizas si se quema combustible a razón de 1000 Kg/hora?.

#### Datos

La masa de cenizas producida por hora es:  $R_c = 20$  Kg. La masa de escoria producida por hora:  $R_e = 80$  Kg. El porcentaje de carbono encontrado en las cenizas y escorias es:  $r = 12\%$ .

#### Solución

De acuerdo al gráfico anterior para una diferencia de temperaturas  $t_f - t_e = 230^\circ C$  tenemos:  $Ppc = 14.9\%$ .

Aplicando la ecuación de Hassenstein:

$$Ppc = k \frac{t_f - t_e}{\%CO_2} 100 = \frac{0.648 \times 230}{10} = 14.9$$

Si bien en este caso se obtiene una concordancia muy buena entre los resultados de ambos métodos, esto no sucede a menudo ni tan exactamente.

En cuanto a la pérdida de calor en las cenizas, aplicando la última ecuación tenemos:

$$Pi = \frac{8100 r (R_e + R_c)}{M \times PCI} = \frac{8100 \times 12 (80 + 20)}{1000 \times 7800} = 1.25\%$$

### 9.7.6 Eficiencia y economía de la combustión

Como ya hemos explicado, la combustión perfecta ocurre en presencia de un exceso de aire que produce la conversión de todo el carbono, hidrógeno y eventualmente azufre presentes en el combustible en dióxido de carbono, agua y dióxido de azufre. Es decir, es esencial tener un exceso de aire porque de lo contrario se genera monóxido de carbono debido a una combustión incompleta, lo que es antieconómico y trae problemas por violación a las leyes de protección ambiental. Sin embargo, un "excesivo exceso" de aire es per-

judicial para la eficiencia y la economía del funcionamiento porque el nitrógeno del aire es un gas inerte que hay que calentar sin beneficio alguno. De modo que la pregunta es ¿cuánto exceso de aire conviene usar?. Otra pregunta importante es ¿cuánta pérdida de calor en la chimenea se puede tolerar?.

La mejor medida del equilibrio justo en este y otros factores operativos es la eficiencia o rendimiento del conjunto de horno y caldera. Se define de la manera habitual.

$$\eta = \frac{\dot{m}_v (h_v - h_a)}{\dot{m}_c \times \text{PCI}} \quad (9-48)$$

Donde:  $\dot{m}_v$  es la cantidad de masa de vapor producida por unidad de tiempo,  $h_v$  es la entalpía del vapor a la salida del último recalentador,  $h_a$  es la entalpía del agua a la entrada a la caldera,  $\dot{m}_c$  es el gasto de combustible por unidad de tiempo y PCI es el poder calorífico inferior del combustible. En definitiva, es fácil ver que el rendimiento no es otra cosa que el cociente de la energía total que adquiere el vapor sobre la energía total liberada por el combustible. Como en cualquier otro equipo el objetivo es aumentar el rendimiento lo más posible dentro de lo que resulte económicamente factible.

El siguiente método en unidades inglesas (T. Stoa, "Calculating Boiler Efficiency and Economics", *Chemical Engineering*, July 16, 1979, pág. 77-81) permite hacer rápidamente los cálculos de eficiencia a partir de muy pocos datos. El exceso de aire necesario para la combustión se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$e = \frac{a \times 0\%}{1 - 0.0476 \times 0\%} \quad (9-49)$$

Donde  $a$  es un parámetro de ajuste que depende del tipo de combustible usado, y 0% es el porcentaje de oxígeno en los gases de salida del horno, medido por un aparato de Orsat. Los valores del parámetro  $a$  se obtienen de la siguiente tabla.

Combustible	$a$
Gas natural	$4.55570 - (0.026942 \times 0\%)$
Fuel oil # 2	$4.43562 + (0.010208 \times 0\%)$

La eficiencia o rendimiento del conjunto de horno y caldera se puede expresar en función de la diferencia de temperaturas  $\Delta t = t_f - t_e$ . La siguiente expresión resulta, como la anterior, de un ajuste no lineal de distintos datos experimentales.

$$\eta = \frac{\Delta t - b}{m} \quad (9-50)$$

$b$  y  $m$  son dos parámetros de ajuste no lineal. Los valores de estos parámetros se pueden obtener de las siguientes relaciones en función del porcentaje de aire en exceso  $e$ .

$$\text{Gas natural: } \log(-m) = -0.0025767 \times e + 1.66403$$

$$\log(b) = -0.0025225 \times e + 3.6336$$

$$\text{Fuel oil # 2: } \log(-m) = -0.0027746 \times e + 1.66792$$

$$\log(b) = -0.0025225 \times e + 3.6336$$

El cálculo debe seguir los siguientes pasos.

1. Determinar el porcentaje de oxígeno en el humo mediante el análisis de Orsat.
2. Determinar la diferencia de temperaturas  $\Delta t$ .
3. Calcular el porcentaje de aire en exceso  $e$ .
4. Calcular  $b$  y  $m$ .
5. Calcular la eficiencia del conjunto de horno y caldera.

El costo del vapor producido por la instalación se puede calcular mediante la siguiente relación.

$$Cv = \frac{8760 \times \dot{m}_v \times Cc \times h_v}{\eta} \quad (9-51)$$

Donde  $Cv$  es el costo del vapor en dólares por año,  $\dot{m}_v$  es el caudal de vapor en Lb/hora,  $Cc$  es el costo del combustible en dólares por millón de BTU y  $h_v$  es la entalpía del vapor producido en BTU/Lb. En esta última ecuación el rendimiento debe estar expresado en tantos por uno.

### Ejemplo 9.12 Cálculo de los parámetros económicos de una caldera.

El estudio de una instalación ha arrojado los siguientes datos. El porcentaje de oxígeno en el humo es 5%, y la diferencia de temperaturas  $\Delta t$  es de 550 °F. Se estudia la posibilidad de instalar un economizador que supuestamente reducirá la diferencia de temperaturas en 200 °F. ¿Cuál será el ahorro anual si el costo del combustible es de 2.79 dólares por millón de BTU, usando fuel oil # 2 y la capacidad de la caldera es de 100000 Lb/hora de vapor con una entalpía  $h_v$  de 1160 BTU/Lb?

### Solución

Hay varias formas de encarar la solución. Una de ellas consiste en calcular el rendimiento de la instalación con y sin economizador, para luego estimar el ahorro anual. Procedemos por pasos de la siguiente manera.

1. Rendimiento sin economizador.

$$a = 4.43562 + (0.010208 \times 5) = 4.486602$$

$$e = \frac{a \times 0\%}{1 - 0.0476 \times 0\%} = \frac{4.486602 \times 5}{1 - 0.0476 \times 5} = 29.44\%$$

$$\log(-m) = -0.0027746 \times e + 1.66792 = 1.586237 \Rightarrow m = -38.568856$$

$$\log(b) = -0.0025225 \times e + 3.6336 = 3.5593376 \Rightarrow b = 3625.247$$

$$\eta_1 = \frac{\Delta t - b}{m} = \frac{550 - 3625.247}{-38.568856} = 79.73\%$$

2. Rendimiento con economizador.

Los valores de  $a$ ,  $e$ ,  $m$  y  $b$  sin variaciones. El rendimiento cambia porque depende de  $\Delta t$  que antes valía 550 y que ahora vale 350 °F.

$$\eta_2 = \frac{\Delta t - b}{m} = \frac{350 - 3625.247}{-38.568856} = 84.92\%$$

3. Cálculo de la economía de combustible.

$$\begin{aligned} \Delta Cv &= 8760 \times \dot{m}_v \times Cc \times h_v \left( \frac{1}{\eta_1} - \frac{1}{\eta_2} \right) = 8760 \times 100000 \times 2.79 \times 10^{-6} \times 1160 \left( \frac{1}{0.7973} - \frac{1}{0.8492} \right) = \\ &= 217321 \frac{\text{dólares}}{\text{año}} \end{aligned}$$

### 9.8 Condensación del vapor

Todas las partes de un sistema de generación de vapor son importantes cualquiera sea el destino final del vapor, pero hay dos cuya importancia excede a la de los demás: la caldera y el condensador. La caldera es un equipo sumamente costoso que se debe preservar a toda costa de cualquier deterioro. No es nuestro propósito extendernos sobre esta cuestión que es mas bien un tema mecánico y excede los objetivos que nos hemos propuesto. En cambio la calidad del condensado cae dentro de nuestro interés específico.

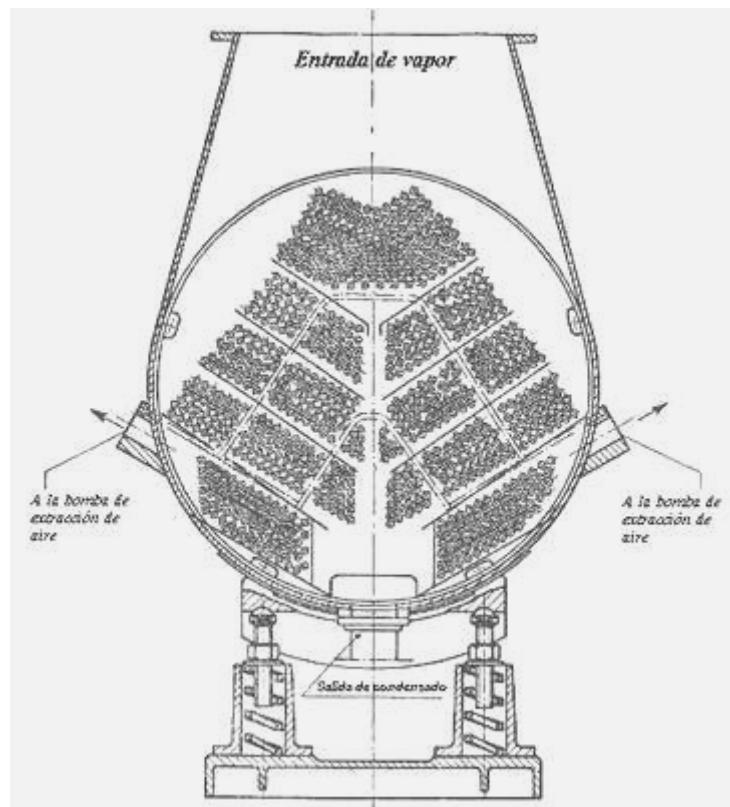
El condensador es un equipo de la mayor importancia para el funcionamiento económico de una turbina de vapor. El objetivo del condensador es, como ya explicamos, producir una presión muy baja en el escape de la turbina.

También hemos explicado que los condensadores se dividen en condensadores de mezcla y de superficie. Las bombas requeridas para el funcionamiento de ambos tipos de condensador son las siguientes.

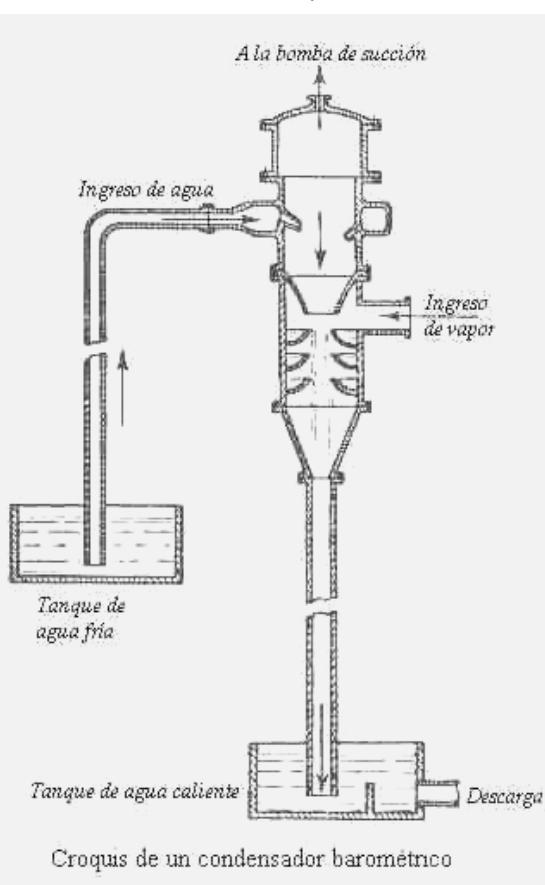
1. Condensadores de superficie: una bomba de agua de enfriamiento; una bomba de condensado; una bomba de vacío para extraer el aire en el arranque.
2. Condensadores de mezcla: una bomba de condensado; una bomba de vacío para extraer el aire en el arranque.

En el último caso hay una bomba menos, porque no existe la de impulsión del agua de enfriamiento, ya que esta entra al condensador absorbida por el vacío. Por lo general se suele usar un condensador de superficie combinado con un desaireador porque los condensadores de superficie permiten obtener presiones menores. Como ya se ha comentado, el objeto del desaireador es eliminar el aire que inevitablemente se mezcla con el vapor en circuitos largos de tuberías. El condensador de superficie se suele ubicar directamente debajo del escape de la turbina para evitar las pérdidas de vacío que podrían causar las tuberías de conexión entre los equipos si estuviesen separados. Algunos equipos tienen dos condensadores, de modo que uno está en espera por si hacen falta reparaciones, evitando así que haya que parar el equipo.

Los condensadores de superficie se encuentran en una gran variedad de diseños. Si bien son similares a los intercambiadores de casco y tubos que estudiaremos en un próximo capítulo, tienen una disposición diferente debido a que por las razones ya expuestas se instalan debajo de la descarga de la turbina. Por lo general usan tubos de 10 a 20 mm de diámetro, dispuestos en triángulo de modo de que el vapor que circula por el exterior de los tubos siga una trayectoria zigzagueante a través del haz de tubos. El agua de enfriamiento circula por el interior de los mismos. La coraza que contiene al haz de tubos se dispone a lo largo de la turbina e inmediatamente debajo. La razón de que el vapor circule por el exterior de los tubos es la siguiente. Si el vapor circulase por el interior de los tubos, los inundaría al condensarse y esto impediría la circulación del condensado y produciría una contrapresión excesiva, cuando lo que tratamos es justamente de disminuir todo lo posible la presión en la descarga de la caldera. El siguiente croquis muestra una disposición típica para un condensador de superficie.



La coraza externa que contiene el haz de tubos así como los tabiques para dirigir el flujo deben estar diseñados de modo de evitar los puntos de estancamiento, para que no se formen bolsas de incondensables.



Los condensadores de mezcla se suelen instalar en combinación con una columna barométrica, que no es otra cosa que una columna de agua, teóricamente de 10.33 m de altura por lo menos, abierta y sumergida en la parte inferior en un reservorio o tanque colector de agua.

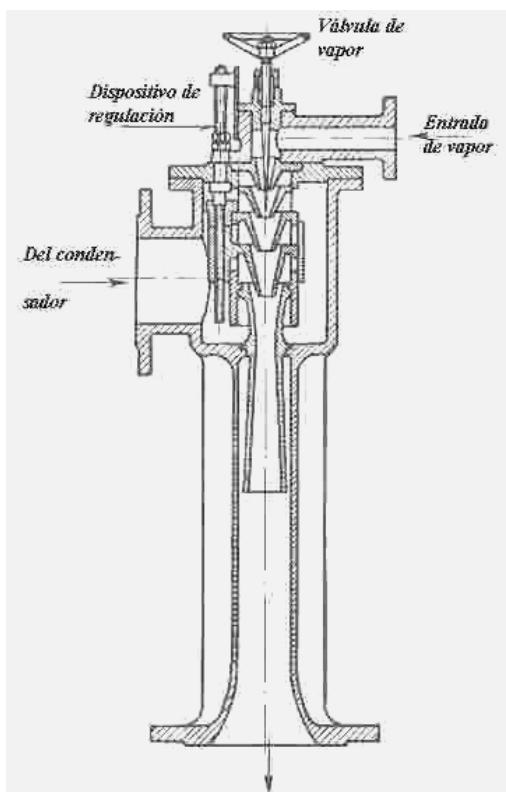
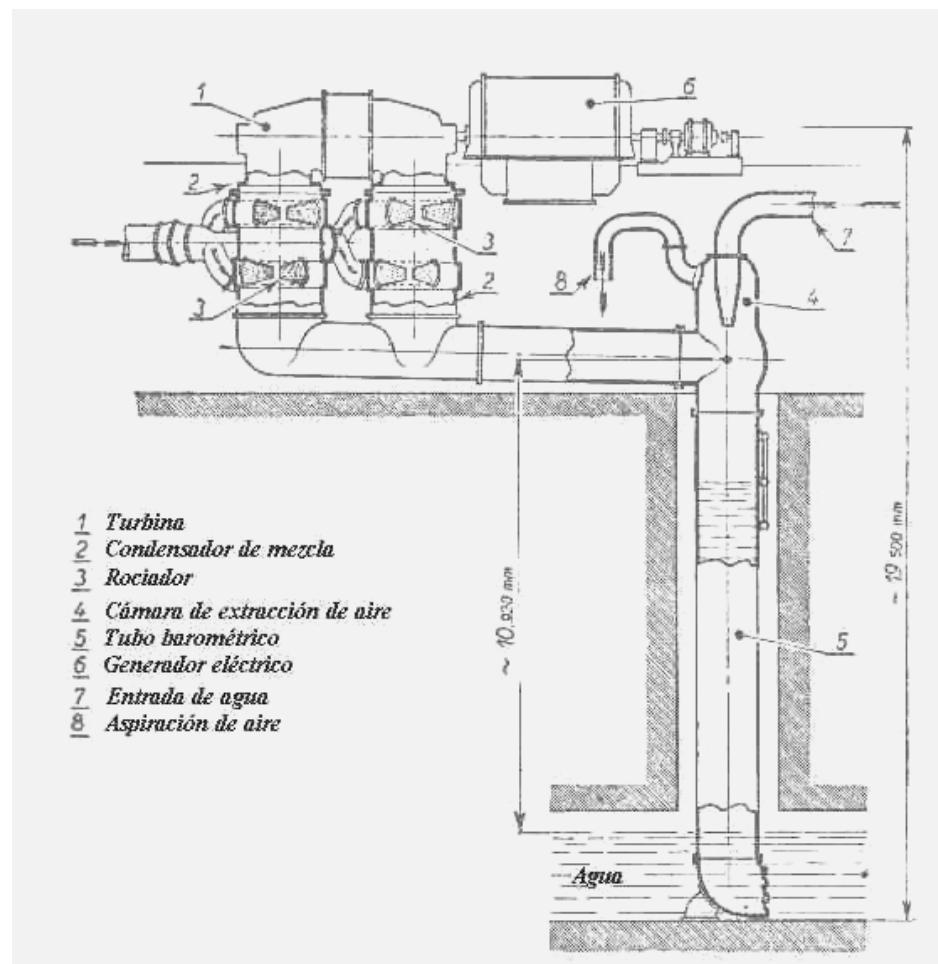
El conjunto se suele llamar condensador barométrico. El croquis de la izquierda muestra la disposición general de un condensador barométrico.

En la parte superior tenemos la succión de incondensables que puede ser mediante un eyector de una o mas etapas o con una bomba de vacío mecánica, o con una combinación de ambos.

Cuando se usa la disposición basada en eyector combinado con bomba mecánica de vacío, el eyector produce un bajo grado de vacío actuando como primera etapa y la bomba mecánica produce un vacío de mayor intensidad. Esta combinación puede funcionar también como desaireador.

Otras disposiciones producen un menor vacío mediante un eyector que puede ser de una, dos o tres etapas, como se puede apreciar en el croquis siguiente.

En este croquis se puede observar un condensador de mezcla barométrico dotado de eyector a vapor con una conexión g que viene del desaireador.



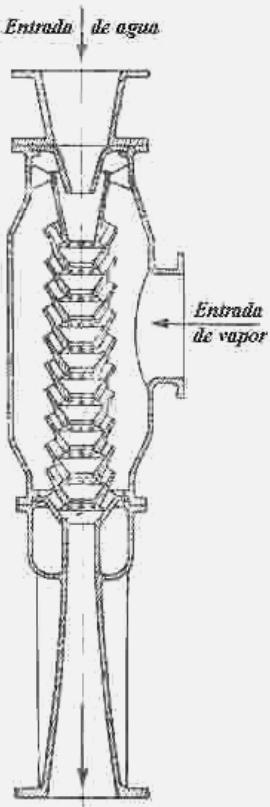
El croquis que vemos a la izquierda ilustra un diseño de eyector.

Si bien la Termodinámica ha establecido las bases teóricas sobre las cuales se basa el diseño de los eyectores, también existen otras consideraciones que se deben tener en cuenta, sobre todo fluidodinámicas.

En esencia, la operación de un eyector es un proceso de mezcla de dos fluidos, tema que ya fue tratado en el apartado 4.5 del capítulo 4. Por su carácter fuertemente irreversible, el rendimiento del eyector es muy bajo. Una gran porción de la energía cinética del chorro del fluido motor se usa en vencer resistencias hidrodinámicas. Esta es la principal causa del bajo rendimiento, porque esas resistencias son responsables de mas del 80% de la irreversibilidad del equipo.

El diseño de eyectores es casi totalmente empírico. Debido a diversas circunstancias cuyo alcance excede nuestro propósito, no nos podemos detener en esta cuestión.

Existen numerosos diseños de condensadores de mezcla, la mayoría de los cuales no presentan diferencias apreciables de comportamiento en la práctica.



En el croquis de la izquierda se muestra un tipo de condensador de mezcla denominado a chorro de agua.

El concepto fundamental sobre el cual se basa este condensador es el de inclusión del vapor por impacto con el chorro. Este efecto combina la acción térmica propiamente dicha al poner en contacto el vapor con agua fría, con el efecto más bien dinámico que se obtiene por choque del vapor con el chorro de agua, obteniendo así una condensación más eficaz.

La velocidad del chorro de agua es del orden de los 30 m/seg. La presión de la bomba inyectora de agua debe superar a la pérdida de carga en el chorro, que es del orden de 6 a 8 metros de columna de agua.

El vacío que se puede alcanzar con este tipo de condensador es del orden de 0.12 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> absolutos.

La velocidad del vapor es muy elevada, debido a su baja densidad, pudiendo llegar a 100 – 200 m/seg. Con estas velocidades el vapor tiene una elevada energía cinética, que sumada al impacto producido por el chorro de agua facilita la condensación.

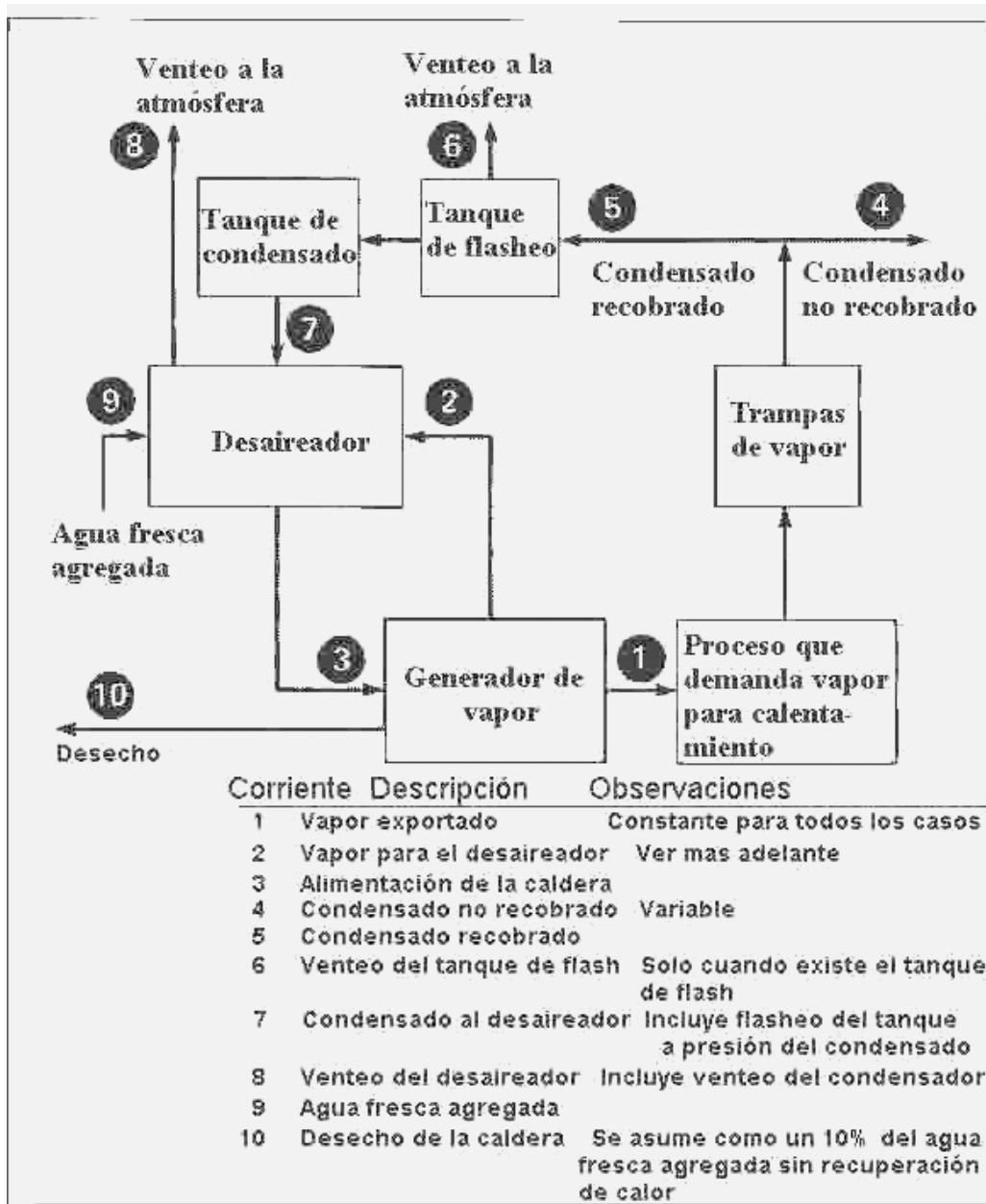
Por otra parte, la pérdida de carga en el vapor es mucho menor que en el agua a pesar de su alta velocidad, debido a que tiene muy baja densidad.

### **9.8.1 Recuperación del condensado**

La recuperación del condensado es una operación necesaria por dos motivos. En primer lugar porque si se tira condensado se está tirando agua tratada cuyo costo es importante. En segundo término, el condensado que no está a la temperatura del medio ambiente contiene energía residual, que aunque sea en pequeñas cantidades siempre es valiosa.

Al tirar condensado se está desperdiciando energía, y por lo tanto aumentando los costos operativos. La instalación de un sistema de trampas de vapor es un buen comienzo para un programa de ahorro de energía, ya que permite ahorrar alrededor del 10% del costo del combustible necesario para producir vapor. Pero también es posible ahorrar otro 10% extra si se siguen algunas recomendaciones que explicamos en este apartado y en los que le siguen. Además en algunas industrias aun se podrá emplear el condensado como medio calefactor de bajo rendimiento, aumentando así aun más el ahorro de combustible.

### 9.8.2 Elementos básicos de un sistema de vapor



En el esquema mostramos los componentes básicos de un sistema típico de una planta de vapor industrial que afectan la economía de la recuperación de vapor.

El vapor producido en una caldera se puede emplear para calentar y para otros fines de proceso (1) y se puede tirar lo que sobre del producido total (10).

Una pequeña parte se usa para hacer funcionar el desaireador (2). El vapor enviado al proceso (1) produce condensado que se separa en el sistema de trampas de vapor, el que se puede tirar (4) o recuperar (5).

El vapor recuperado se puede enviar a un tanque de flusdeo, donde se produce vapor de baja presión que se puede tirar (6) o emplear para calefacción, si esto resulta posible y conviene. El con-

densado flusdeado se envía a un tanque de almacenamiento o tanque de condensado, desde donde va al desaireador (7) junto con agua tratada fresca (9). En el desaireador se eliminan los gases incondensables (oxígeno y dióxido de carbono) que pueden perjudicar la caldera, y este condensado se envía nuevamente a la caldera previo precalentamiento (3).

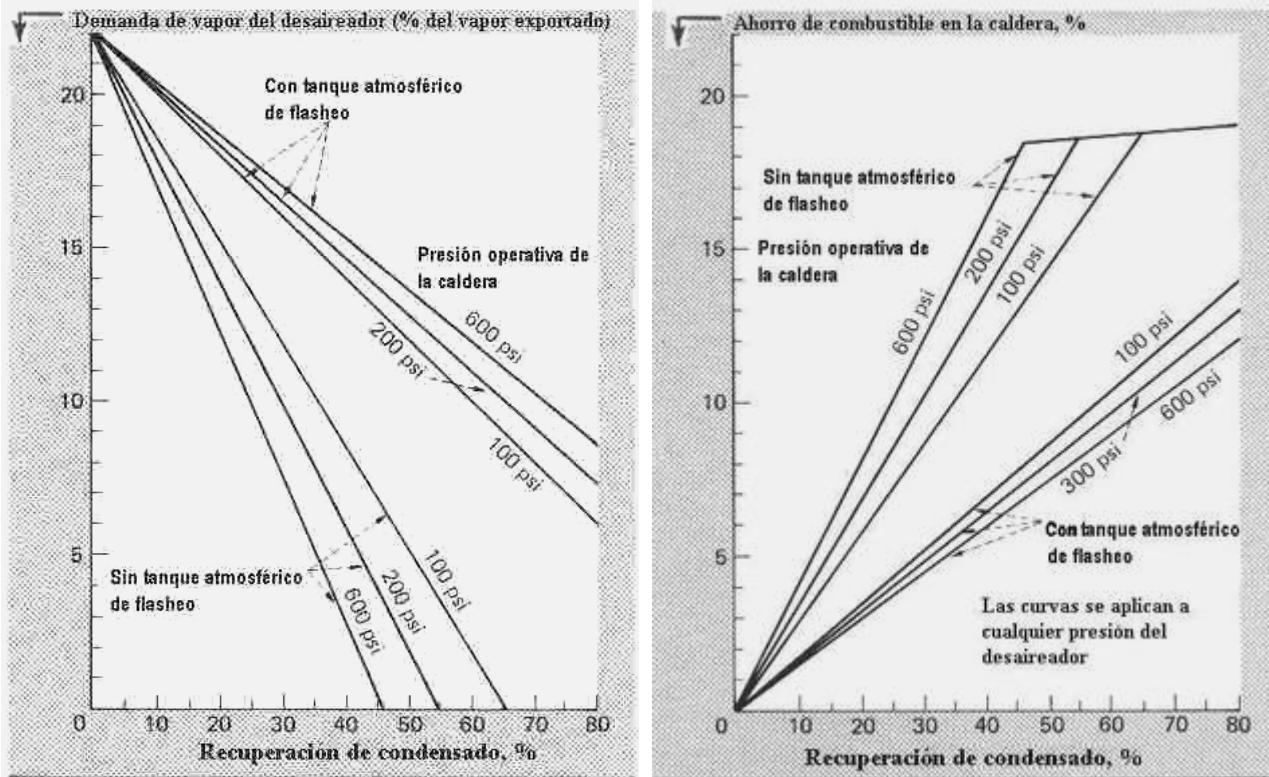
Alternativamente, se puede eliminar el tanque de flusdeo de condensado, de modo que el mismo pasa al desaireador a mayor presión. En este caso la cantidad de condensado que retorna a la caldera es mayor.

En cualquier caso es imprescindible pasar el condensado por el desaireador cuando se opera una caldera de alta presión porque los sistemas de trampas de vapor siempre están venteados a la atmósfera para evitar contrapresiones, lo que pone el condensado en contacto con el oxígeno y dióxido de carbono atmosféricos.

Contenidos tan bajos como unas pocas partes por millón de estos gases producen serios daños en las calderas de alta presión. En cambio, si la caldera es de media o baja presión (como es el caso de la mayoría de las calderas destinadas a producir vapor de calefacción) se puede tolerar la presencia de estos gases en cantidades grandes y no es necesario usar un desaireador. Por eso en los sistemas que combinan el uso de vapor para producir energía eléctrica y para calefacción en una caldera de alta presión casi siempre se tienen regeneradores cerrados y al menos uno abierto, que incluye al desaireador.

### 9.8.3 Economía de la recuperación de condensado

En la figura izquierda vemos la demanda de vapor requerido en el desaireador en función del porcentaje de condensado recuperado para dos situaciones básicas. Las curvas superiores corresponden a una instalación que cuenta con tanque de flasheo del condensado, y las inferiores corresponden a una instalación que no cuenta con el tanque de flasheo. Estas curvas representan la máxima cantidad teórica de condensado que se puede recuperar.



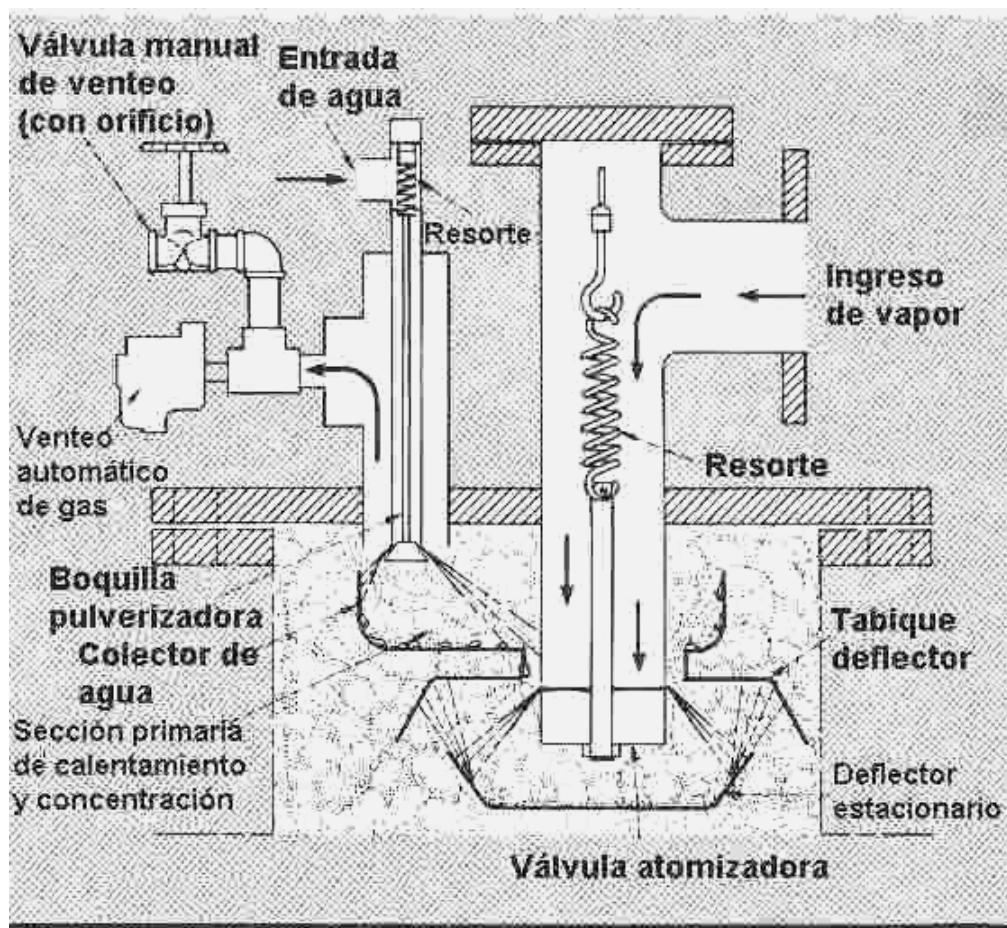
La figura derecha expresa los mismos hechos de otra manera. Muestra la máxima cantidad de combustible que se puede ahorrar por medio de ambas clases de sistema. Las curvas superiores representan un sistema sin tanque de flasheo y las inferiores un sistema con tanque de flasheo. Observamos que por ejemplo en un sistema que opera a 200 psi, para conseguir una reducción del 10% del consumo de combustible en la caldera se necesita recuperar el 30% del condensado sin tanque de flasheo, mientras se necesita alrededor del doble (60%) en un sistema con tanque de flasheo. Esto es bastante lógico, puesto que un sistema con tanque de flasheo está derivando parte del condensado recuperado ya sea a la atmósfera o hacia la calefacción, y no retorna a la caldera.

Volviendo al diagrama del sistema, la corriente (2) de vapor vivo de la caldera que alimenta el desaireador no produce trabajo ni calienta ninguna corriente de proceso, lo que no resulta aceptable desde el punto de vista económico. Hay varias alternativas de cogeneración para aprovechar este vapor. Por ejemplo, si el sistema produce energía eléctrica además de vapor para calefacción se puede usar vapor sangrado de la turbina, o el vapor exhausto de la salida de la turbina para operar el desaireador. Si la caldera sólo se utiliza para calefacción, el vapor que se envía al desaireador se puede usar para mover una bomba, o un ventilador, ya que el desaireador puede funcionar igualmente con vapor de baja presión. De hecho, si no queda otro remedio que usar vapor vivo en el desaireador, resulta conveniente bajar su presión para un mejor funcionamiento del mismo.

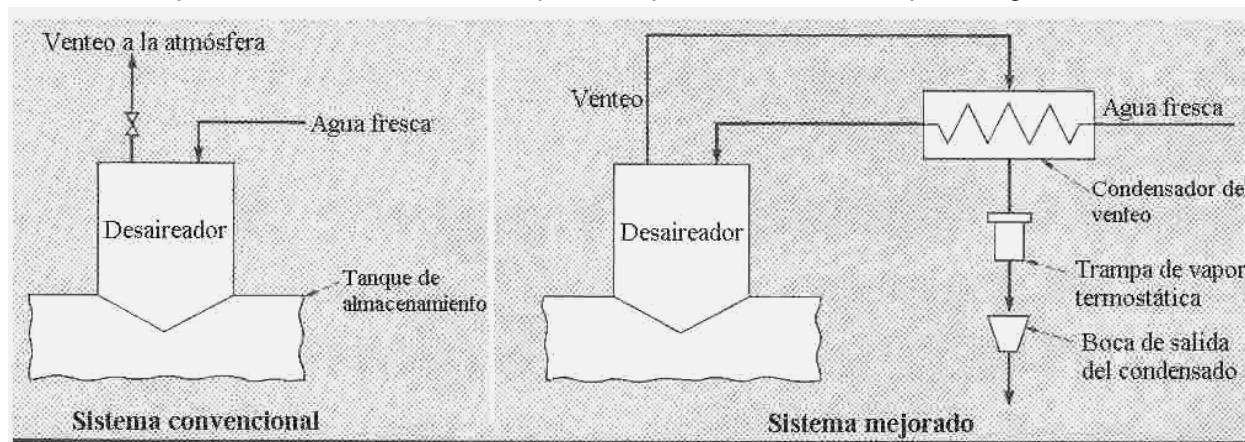
### 9.8.4 Funcionamiento del desaireador

El desaireador realiza dos funciones. En primer lugar, calentar el agua que se alimenta a la caldera hasta su punto de ebullición a la presión del desaireador. Esto se consigue gracias a la mezcla del agua y el vapor. En segundo lugar, el contacto entre el agua y el vapor cuyo contenido de gases incondensables es muy bajo produce la eliminación del oxígeno y el dióxido de carbono. Esta no se produce por dilución, sino por arrastre y expulsión con vapor del condensado. El vapor también desaloja los gases por efecto del calentamiento del condensado, ya que estos gases son poco solubles a elevada temperatura.

La siguiente figura muestra un croquis de un desaireador típico de tipo spray.



El agua ingresa por el tubo acodado superior donde es pulverizada por la boquilla y se calienta por efecto de la corriente de vapor que asciende debido al cambio de dirección que le imprime el tabique estacionario que encuentra a su paso, mientras el agua recorre un camino tortuoso impuesto por los tabiques deflectores. El vapor empleado para el calentamiento del agua se condensa en su mayor parte, permitiendo que los gases incondensables que se eliminan en la sección inferior se concentren. De este modo, la mezcla que sale por el tubo de viento es rica en gases incondensables si bien también se pierde algo de vapor, lo que es inevitable. Esto funciona muy bien en unidades que tienen un alto consumo de agua fresca, es decir cuya proporción de condensado es baja, pero si la cantidad de condensado es alta, como este tiene una temperatura considerablemente mayor que la del agua fresca, requiere muy poco calentamiento. Como consecuencia, la eliminación de los gases incondensables es menor porque la cantidad de vapor condensado es más pequeña, y la reducción de presión causada por la condensación también es menor. Para compensar esto es necesario aumentar bastante la cantidad de vapor, con lo que la cantidad que se pierde por viento a la atmósfera aumenta lo que significa un desperdicio. Por lo tanto la economía que se esperaba obtener con la recuperación de condensado desaparece debido al aumento del consumo de vapor vivo en el desaireador. Esto se puede resolver mediante la disposición que se ilustra en el esquema siguiente.



Si se agrega un condensador en la salida de la válvula de venteo de modo que el vapor sea condensado por el agua fresca que entra al desaireador, esta se calienta antes en el condensador y la función de eliminación de gases incondensables queda restablecida.

Esto puede parecer una paradoja puesto que el problema tiene su origen en el hecho de que el condensado aporta demasiado calor al desaireador. En realidad, la función de calentamiento se transfiere del desaireador al condensador, y la sección de calentamiento del desaireador se convierte en una sección de eliminación de gases incondensables debido a que la vaporización del agua fresca ocurre mucho antes. Todos los desaireadores modificados de esta manera funcionaron satisfactoriamente durante mucho tiempo.

Se debe hacer notar que el condensador se mantiene bajo presión constante por la acción reguladora de la trampa termostática, cuya salida de condensado va a descarte debido al alto contenido de gases incondensables que se eliminaron en el desaireador. Esto es, se descarta en el sentido de que no retorna a la caldera. Esto no significa que no se pueda usar para otros fines, como ser para calefacción, como veremos en el apartado siguiente. Si el agua fresca tiene un elevado contenido de dióxido de carbono o de carbonatos, puede ser recomendable usar dos desaireadores y dos condensadores separados, pero esto no debería ocurrir si el tratamiento del agua está funcionando correctamente.

### **9.8.5 Uso de vapor sobrante**

Es muy posible que a pesar de las soluciones que se suelen emplear para aprovechar al máximo el vapor producido por la caldera pueda existir un exceso de vapor cuando la recuperación de condensado es alta. Desde el punto de vista de la conservación de la energía esto es un despropósito además de ser económicamente objetable. Por lo tanto será necesario aguzar el ingenio para encontrar maneras de aprovecharlo. Algunas de ellas son:

- Usar vapor de baja presión para calentamiento en el proceso o para acondicionamiento de aire.
- Usarlo para calentamiento de agua de consumo humano (por ejemplo de duchas).
- Precalentar el aire o combustibles líquidos de quemadores que puede haber en la planta.

Un ejemplo de utilización eficiente es una instalación donde el agua caliente que sale del desaireador se emplea para calefacción de una oficina. Si bien esto no aprovecha vapor sobrante, se ahorra energía que de otro modo sería necesario gastar en calefacción.

### **9.8.6 Economía del tanque de flasheo**

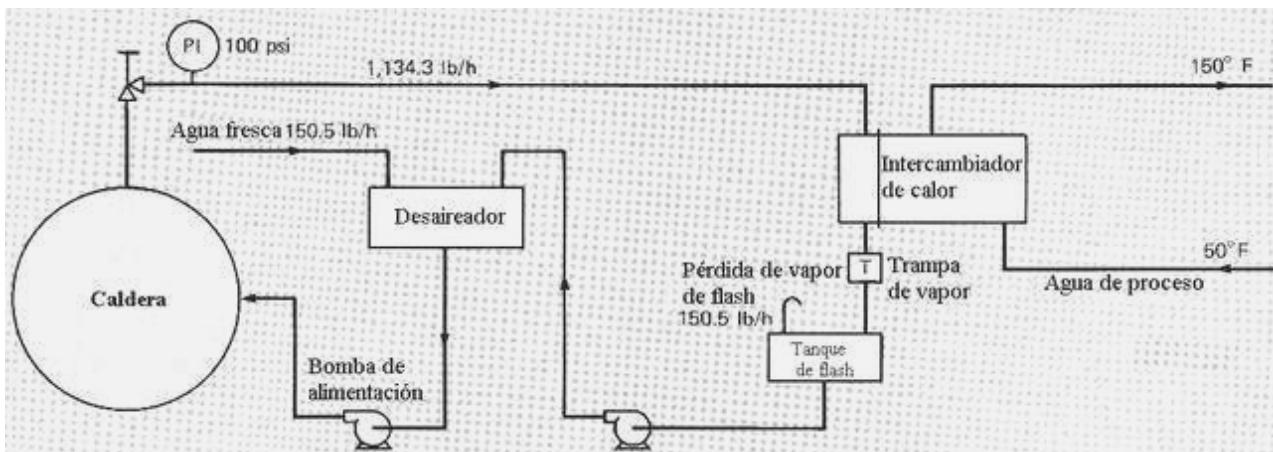
El vapor que se tira en el tanque de flasheo por ventearlo a la atmósfera es un desperdicio de dinero que fatalmente se deberá considerar en algún momento. Para reducir la cantidad de vapor venteado hay dos posibles caminos. Uno pasa por el uso de vapor de calefacción de baja presión y el otro por el aprovechamiento del vapor proveniente del flasheo del condensado. Cada una de estas alternativas tiene ventajas y desventajas. La primera es mas aplicable en los casos en que se proyecta una instalación nueva, mientras la segunda es mas flexible y adaptable a instalaciones ya existentes.

#### **9.8.6.1 Uso de vapor de media y baja presión**

El vapor que se emplea para calefacción generalmente es vapor de alta presión. Hay varias razones que explican esto. En primer lugar, las calderas de baja presión son mas voluminosas y térmicamente menos eficientes que las de alta presión por lo que resultan mas caras. Por otra parte, el vapor de baja presión a menudo es mas húmedo que el de alta presión lo que produce menores coeficientes de intercambio de calor, y requiere por lo tanto intercambiadores mas grandes. Además el vapor húmedo a veces causa flujo bifásico intermitente con los consiguientes trastornos operativos.

No obstante, aunque la caldera genere vapor de alta presión siempre es posible reducirlo y emplear como medio calefactor vapor de media o baja presión. La pregunta que se plantea de inmediato es: ¿y esto en qué nos beneficia?.

Trataremos de demostrar que la reducción de presión conduce a una menor pérdida de vapor de venteo y por lo tanto a una disminución de los gastos operativos. Supongamos tener una instalación como la que ilustramos en el siguiente croquis.



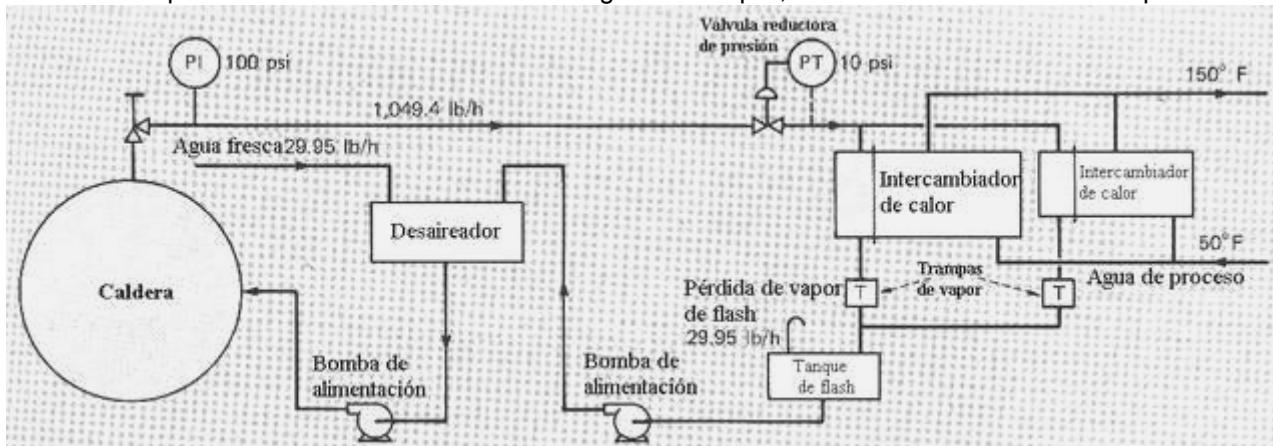
El vapor de 100 psig proveniente de la caldera se emplea en el intercambiador de calor para calentar agua de proceso desde 50 °F hasta 150 °F, condensándose a la temperatura de operación del equipo de intercambio de calor de 338 °F. Este condensado caliente y a presión es eliminado por la trampa de vapor y enviado al tanque de flasheo a presión atmosférica donde el vapor producido en la expansión se ventea. Esta disposición es antieconómica, y nos proponemos averiguar cuanto se pierde y cómo reducir ese desperdicio.

Cada libra de condensado a 100 psig tiene una entalpía de 309 Btu pero a la presión atmosférica su contenido de calor es de sólo 180.2 Btu. La diferencia se gasta en vaporizar alrededor de 0.1327 libras de condensado por cada libra que circula, dado que:  $(309 - 180.2)/970.6 = 0.1327$ . Esto significa que por libra de condensado se tiran a la atmósfera 152.7 Btu, de las 1150.8 Btu que tiene de entalpía cada libra de condensado a presión atmosférica.

La carga de calor transferido en el intercambiador de calor es 1000000 Btu/hora y como el calor latente del vapor a 100 psig es 881.6 Btu/Lb resulta que el flujo de vapor es de 1134.3 Lb/hora. Por lo tanto el calor venteado es  $152.7 \text{ Btu/Lb} \times 1134.3 \text{ Lb/hora} = 173207 \text{ Btu/hora}$ . Por otra parte, si se emplea el agua a 50 °F para alimentar la caldera, como esta agua contiene 2709 Btu/hora significa que la pérdida neta de calor es  $173207 - 2709 = 170498 \text{ Btu/hora}$ . Esto representa el 17% del calor total intercambiado.

¿Cuánto representa esta pérdida en términos monetarios?. Supongamos que el vapor cuesta 8\$ por cada millón de Btu. Entonces la pérdida de calor significa el desperdicio de alrededor de 12000\$ anuales.

¿Se puede reducir este desperdicio simplemente reduciendo la presión de vapor?. Supongamos que adoptamos una disposición tal como la ilustrada en el siguiente croquis, con dos intercambiadores en paralelo.



Como la carga de calor transferido en el intercambio de calor es la misma pero el calor latente del vapor es mayor (952.9 Btu/Lb) la cantidad de vapor es:  $1000000/952.9 = 1049 \text{ Lb/hora}$  de vapor. El porcentaje de condensado que flashea es ahora menor: 2.854%. Por lo tanto, si se tira todo el vapor flasheado en el tanque la pérdida de calor es menor: 34466 Btu/hora. La pérdida de calor neta es en consecuencia 33927 Btu/hora lo que representa el 3.39% del calor total intercambiado. Estimando el costo de la energía desperdigada encontramos que hay una disminución de 9570\$ anuales, lo que representa un ahorro sustancial. Sin embargo, esta es solo una faceta de la situación, ya que debemos tener en cuenta que la media de temperatura es menor que antes y como consecuencia se necesita un intercambiador mas grande. En efecto, la *MLDT* (diferencia media logarítmica de temperatura, véase definición en el apartado 18.1.2 del capítulo 18) anterior era 234 °F pero ahora es 138.8 °F. Entonces habrá que aumentar la superficie en proporción al cociente de ambos valores de *MLDT* si suponemos que el coeficiente global *U* es constante. El coeficiente

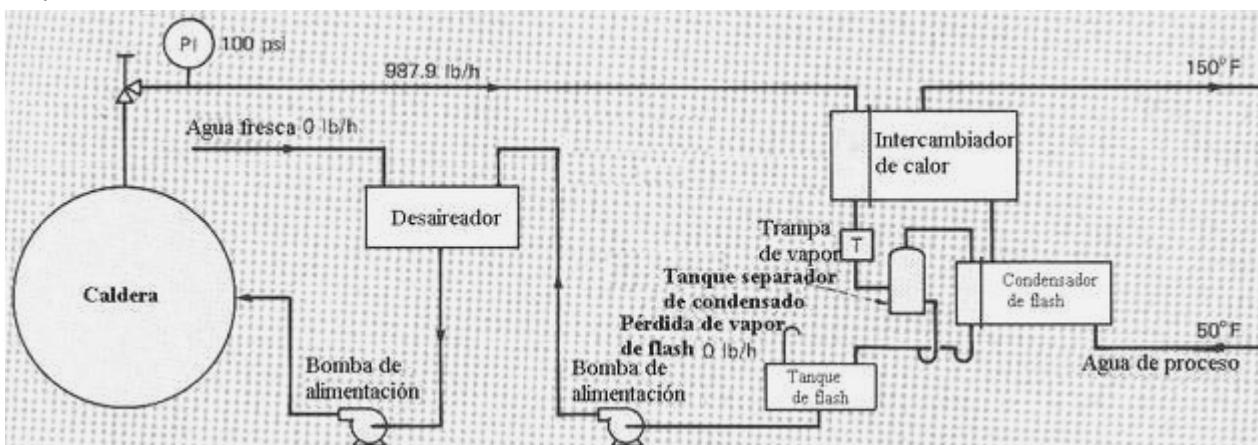
te global  $U$  es el coeficiente global de intercambio de calor del intercambiador de calor, véase definición en el apartado 15.5.1 del capítulo 15.

Por lo tanto el aumento será:  $234/138.8 = 1.75$ . Suponiendo  $U = 150 \text{ Btu/(pie}^2 \text{ hora } ^\circ\text{F)}$  tenemos que el área del intercambiador es:  $A = Q/\Delta t/U = 1000000/150/234 = 28.5 \text{ pie}^2$ . Entonces ahora será  $28.5 \times 1.75 = 49.86 \text{ pie}^2$ . Diferencia: unos  $21.4 \text{ pie}^2$ . Esto equivale en la práctica a otro intercambiador en paralelo con el que ya existía, como vemos en el croquis anterior. Pero comprar e instalar el nuevo intercambiador con todos sus equipos auxiliares significa un costo extra que se deberá pagar con el ahorro esperado de 12000\$ anuales. Habrá que ver en cuanto tiempo se amortiza este costo con el producto del ahorro esperado de combustible, y si financieramente se justifica.

### 9.8.6.2 Aprovechamiento del vapor de flash

Dado el engorro que significa el planteo anterior con un resultado que en definitiva no sabemos como va a funcionar hasta que no se pone en práctica, se debe explorar la segunda alternativa que ofrecemos en el punto 9.8.6: aprovechamiento del vapor proveniente del flasheo de condensado.

Supongamos que enviamos el condensado proveniente de la trampa de vapor instalada en la salida de vapor del intercambiador a un tanque de separación de líquido de tal manera que sólo el líquido proveniente de ese tanque vaya al tanque de flasheo, mientras que el vapor se usa para precalentar el agua antes de que ingrese al intercambiador. Puesto que este vapor está saturado, es seguro que condense totalmente en el precalentador y del mismo saldrá condensado que se enviará al tanque de flasheo. Véase el siguiente croquis.



En estas condiciones tenemos los siguientes valores de las variables características del proceso. Presión de descarga del precalentador de agua: 0 psig. Calor latente del vapor vivo a 100 psig: 881.6 Btu/Lb. Calor latente de vapor flasheado:  $970.6 \times 0.1327 = 128.8 \text{ Btu/Lb}$ . La suma de ambos da 1010.4 Btu/Lb que es el calor total entregado por el vapor vivo y el flasheado al agua. Por lo tanto el consumo total de vapor (vivo + flasheado) =  $1000000/1010.4 = 989.7 \text{ Lb/hora}$ .

La temperatura del agua se incrementa en el precalentador  $12.75^\circ\text{F}$ , de modo que el agua sale a  $62.75^\circ\text{F}$ . En cuanto a la carga de calor intercambiado, el precalentador entrega 127500 Btu/hora, mientras el intercambiador entrega al agua la cantidad de calor restante:  $1000000 - 127500 = 872500 \text{ Btu/hora}$ . Asumiendo que el coeficiente global  $U$  es el mismo que antes para ambos intercambiadores tenemos las siguientes superficies.

Para el primer intercambiador:  $\Delta t = MLDT = 229^\circ\text{F}$  de donde:

$$A = Q/\Delta t/U = 872500/150/229 = 25.4 \text{ pie}^2$$

Para el precalentador:  $\Delta t = MLDT = 155.5^\circ\text{F}$  de donde:

$$A = Q/\Delta t/U = 127500/150/155.5 = 5.5 \text{ pie}^2$$

Evidentemente, el primer intercambiador ahora está sobredimensionado. En una segunda aproximación, el primer intercambiador y la trampa de vapor que tienen una pérdida de presión no entregarán condensado a 100 psig, sino a presión un poco menor. Además el coeficiente global del precalentador probablemente no sea igual al del intercambiador de vapor vivo, de modo que un cálculo exacto posiblemente daría un resultado algo distinto, pero nuestros cálculos representan aproximadamente lo que sucede en la práctica. Como los costos del precalentador y del tanque de separación serán bastante pequeños esta opción parece ser más atractiva que la anterior. Tenemos un costo de equipos que posiblemente esté en el orden del que insume implementar la reducción de presión que se propuso en el punto 9.8.6.1, pero a diferencia de lo que sucedió entonces el desperdicio de vapor en el tanque de flasheo ha desaparecido. De hecho, puesto que el condensado sale a una presión casi exactamente igual a la atmosférica, podemos eliminar el tanque de flasheo por completo.

### **9.8.7 Calidad del condensado que retorna a la caldera**

El condensado que retorna a la caldera debe tener la misma calidad que el agua tratada empleada para alimentarla. Según sean las especificaciones del fabricante, que dependen de la presión de operación de la caldera, se deberá monitorear la calidad del condensado. Esto es necesario porque el condensado retorna desde procesos en los que existe peligro de contaminación.

Por ejemplo, puede suceder que el condensado provenga de un intercambiador de calor en el que por una deficiente selección del equipo hay tensiones de origen térmico que producen filtraciones del fluido hacia el vapor. Este al condensarse incorpora pequeñas cantidades de ese fluido, independientemente de que este sea un gas o un líquido, y el condensado queda contaminado. Lo mas fácil de detectar es la contaminación por sustancias conductoras de la electricidad, ya que estas aumentan mucho la conductividad eléctrica del condensado. Si la conductividad llega a estar un 10% por encima de la máxima admisible en la caldera será necesario derivar esa corriente a desecho, ya que es riesgoso que retorne a la caldera. Será también necesario revisar el equipo sospechado de causar el problema para detectar y resolver la falla. Las sustancias no iónicas que no aumentan o aumentan muy poco la conductividad eléctrica del condensado plantean otro problema mas difícil. Las sustancias no iónicas que causan contaminación del condensado con mas frecuencia son los aceites. Otras sustancias que se suele encontrar contaminando condensado se listan en la tabla siguiente.

<b>Sustancias contaminantes mas habituales en el condensado</b>	
Azúcares	Fuel oil (calidad 1 al 6)
Grasas	Grasas y aceites animales y vegetales
Nafta	Aceites de máquina, cortes de petróleo
Kerosén	Aceites lubricantes
Hexanos	Licor negro (industria celulósica)
Ácidos grasos	Crudo topeado
Gasoil	Furfural

En ciertas industrias el peligro de contaminación es mayor que en otras, pero en todas existe en mayor o menor grado. Los problemas que origina la contaminación son múltiples y a menudo impredecibles. Vamos a mencionar los mas comunes para dar una idea de la gravedad que puede tener el problema de contaminación. Se debe tener presente que rara vez se presenta un solo problema, ya que lo que causa uno de ellos también puede originar otros.

#### Formación de espuma

Los hidrocarburos de cadena larga tales como los aceites naturales en los que la molécula contiene grupos hidrófobos e hidrófilos que les confieren propiedades tensioactivas pueden resultar capaces de generar grandes cantidades de espuma. Esto puede significar aceleración del flujo debido al mayor volumen ocupado en las tuberías, con peligro de erosión de las mismas. Es muy común que los aceites contengan detergentes, y si el agua es alcalina y hay presentes ácidos grasos se puede producir una reacción química entre el álcali y los ácidos grasos que produce jabones. Los jabones, aceites sulfonados, alcoholes, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos sulfonados, las sales de amonio cuaternarias, los éteres y los esteres orgánicos no iónicos y algunas partículas sólidas finas actúan como emulsionantes y pueden causar o aumentar la formación de espuma.

#### Depósitos

Los aceites mezclados con agua dura producen la formación de depósitos mucho mas duros y adherentes que los que forma el agua dura, que resultan mas difíciles de eliminar. También interfieren en algunos procedimientos de ablandamiento químico como el de fosfato. Además los aceites pueden actuar como núcleos o promotores de incrustaciones en la caldera, porque cualquier partícula sólida que normalmente quedaría en suspensión o formando un barro fácil de eliminar por lavado al encontrarse con un aceite se recubre del mismo y se vuelve pegajosa y adherente; al pegarse en las paredes de los tubos, el aceite se evapora o carboniza y el sólido forma un depósito. Ocasionalmente, si hay presente aceite o grasa de rodamientos a bolillas se forma un depósito en las paredes de los tubos, que al desprenderse los pueden obstruir.

#### Disminución del pH

Muchas sustancias orgánicas, particularmente los azúcares, se carbonizan completamente formando ácidos orgánicos. En sistemas de alta presión que usen procesos de ablandamiento con fosfato controlado por pH, estos ácidos pueden disminuir el pH a 3 o 4. Esto es gravísimo porque causa corrosión ácida en la caldera.

#### Contaminación de resinas de intercambio

Las sustancias orgánicas presentes en el condensado producirán la disminución de actividad de las resinas de intercambio iónico usadas para desmineralizar el agua cruda enviada a la caldera, e incluso pueden destruirlas o inutilizarlas por completo. El aceite por ejemplo las inutiliza de forma irreversible porque recubre los granos de resina tapando sus poros e inactivando su capacidad de intercambio de iones. Si se mezcla condensado con agua cruda y hay presente aceite en mínimas proporciones en cualquiera de los dos es in-

evitable que haya serios problemas con las resinas. Se han informado casos en la literatura de lechos de resina totalmente tapados, con pérdidas totales por valor de centenares de miles de dólares.

#### Otros problemas

La magnitud de los trastornos que puede causar la presencia de contaminantes en el condensado depende de su cantidad. También depende del tipo de proceso de ablandamiento que se use, como vimos en el párrafo anterior. Por ejemplo una cantidad muy grande de aceite en el condensado puede tapar las trampas de vapor o trabarlas causando la pérdida de vapor, y también puede obturar válvulas de control y aumentar la deposición de sólidos en la caldera.

#### **9.8.7.1 Monitoreo del condensado**

Se deben implementar dos controles básicos. Además del control de conductividad eléctrica se debe montar una celda de medición continua de transparencia o celda turbidimétrica. Esta mide constantemente la presencia de partículas sólidas o líquidas presentes en el condensado y controla el flujo para desviarlo a desecho si la turbidez excede los valores máximos. Como muchos de los contaminantes (en particular los aceites) son insolubles en agua, aumentan su turbidez. También es posible detectar visualmente la presencia de aceites (aun en proporciones minúsculas) por la iridiscencia que producen en la superficie libre del condensado.

Otros parámetros que se pueden monitorear son: el color, la fluorescencia (muchas sustancias orgánicas emiten luz en el rango visible al ser atravesadas por luz ultravioleta), la absorción en el infrarrojo y los análisis de laboratorio que requieren instrumentación mas sofisticada, como la cromatografía de fase gaseosa.

El monitoreo se debe hacer por ramales tratando de controlar la menor porción posible del retorno de condensado, para poder detectar con la mayor prontitud el origen de la contaminación. Lo ideal sería monitorear cada equipo para poder aislarlo de inmediato pero esto en general no es posible.

#### **9.8.7.2 Medidas correctivas**

Se puede impedir que el condensado contaminado ingrese a la caldera tomando las siguientes medidas correctivas.

##### Eliminar las fugas

Es la forma mas lógica y evidente aunque no siempre la mas fácil de implementar rápidamente. En grandes refinerías de petróleo, por ejemplo, donde hay cientos de intercambiadores de calor y rehervidores contenido miles de tubos de intercambiador, localizar y eliminar una fuga puede ser una tarea que demande días y a veces semanas. A veces el reemplazo del equipo fallado (cuando no es económica su reparación) puede llevar mucho tiempo, y en el ínterin es preciso hacer algo para impedir que se contamine la caldera o se pierdan grandes cantidades de condensado.

##### Tirar el condensado contaminado

Esto es lo primero que hay que hacer apenas se detecta la contaminación, hasta que se averigua su causa y se elimina o resuelve la misma. A veces es la única solución posible si el nivel de contaminación es tan grave que su eliminación se hace imposible o antieconómica. De todos modos teniendo en cuenta el impacto ambiental es probable que no se pueda continuar tirando indefinidamente el condensado, de modo que solo se la puede considerar como una solución provisoria.

#### **9.8.7.3 Tratamiento del condensado**

Siempre es posible implementar sistemas de tratamiento cuando las causas de la contaminación no se pueden prevenir total o definitivamente. El tipo de tratamiento a aplicar dependerá de consideraciones técnicas y económicas que varían en cada caso particular según el tipo de contaminación y su intensidad.

##### Coagulación y filtración

Esta técnica es una de las mas efectivas para eliminar aceites. Se suelen usar filtros prensa para eliminar casi totalmente los aceites y otros hidrocarburos. En esta técnica la consideración mas importante es la selección del medio filtrante, ya que deberá ser capaz de retener el contaminante con una caída de presión razonable. Los medios filtrantes mas comunes son tela de algodón, polímeros sintéticos, fibra de vidrio, celulosa, metal, fibra de carbono, materiales cerámicos y otros sólidos porosos, arena y otros sólidos granulares semejantes. La efectividad del filtro se puede mejorar agregando coadyuvantes de filtración.

##### Ultrafiltración

Esta técnica resulta exitosa en la separación de mezclas difíciles de separar, como aceite de máquina y agua. Una membrana actuando bajo presión separa un contaminante de su solvente si tiene la porosidad adecuada. Es posible separar muchos contaminantes si se colocan en serie membranas de diferente porosidad. La pureza del agua que sale de un filtro operando adecuadamente puede ser menor de 0.1 partes por millón (0.1 mg/litro) de aceite.

##### Resinas de adsorción

Se han desarrollado una serie de polímeros capaces de adsorber hidrocarburos emulsionados en agua. Pueden producir agua con contenidos menores de 1 parte por millón de aceite. Se pueden usar a tempera-

turas de hasta 100 °C. Su capacidad de adsorción es muchas veces superior a la del carbón activado en la remoción de hidrocarburos halogenados (como son muchos solventes industriales) y se pueden regenerar por dos mecanismos: por lavado con vapor vivo o con solventes, o con una mezcla de vapor de agua y de solvente. Son bastante más caros que el carbón activado pero prestan un mejor servicio.

#### Sedimentadores por gravedad

Los separadores líquido-líquido son capaces de tratar grandes volúmenes de aguas contaminadas con aceites. La separación efectiva supera el 0.1% de la concentración original si las dos fases tienen una diferencia de densidades de 0.1 o menos. Sin embargo, sólo se pueden usar para separar emulsiones inestables, es decir aquellas que tienden a separarse espontáneamente en sus componentes. No son aplicables a mezclas de líquidos miscibles, emulsiones estabilizadas o emulsiones que contengan contaminación, particularmente de naturaleza gelatinosa. En el mejor de los casos pueden eliminar la mayor parte del contaminante pero no producen agua de calidad suficiente como para alimentar calderas. Un párrafo aparte merece el tratamiento de agua de enfriamiento. Por sedimentación es posible obtener concentraciones menores de 1 a 2 ppm de aceites en el agua. Esto permite su reutilización o su descarte ya que la reglamentación internacional vigente permite tirar agua con concentraciones menores de 8 ppm en los ríos, lagos o lagunas, hasta 25 ppm en aguas marinas costeras (150 millas de la costa) y hasta 30 ppm en alta mar (más de 150 millas de la costa).

#### Lavado con vapor

Esta técnica se usa mucho en refinerías de petróleo. El proceso puede producir concentraciones de hidrocarburos menores de 50 partes por millón si la concentración original del contaminante en el agua es baja, pero en la mayoría de los casos es mucho mayor dependiendo del tipo de contaminante y de la concentración original del contaminante. No es un proceso barato y requiere equipos costosos.

#### Procesos de flotación

La flotación con aire puede ser un procedimiento efectivo si no hay presentes estabilizadores o emulsionantes químicos. El proceso involucra la disolución de aire en el agua. El aire disminuye la densidad del aceite y aumenta la velocidad de ascenso de las gotitas de aceite disperso.

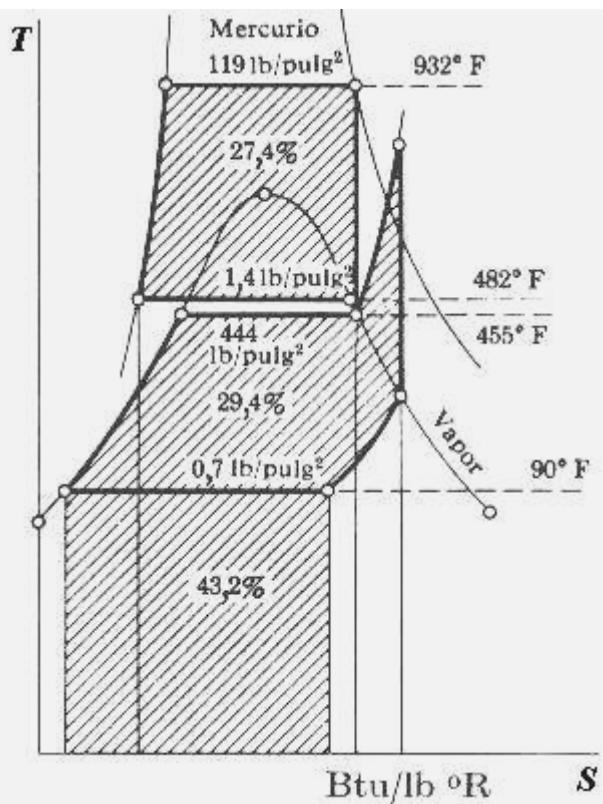
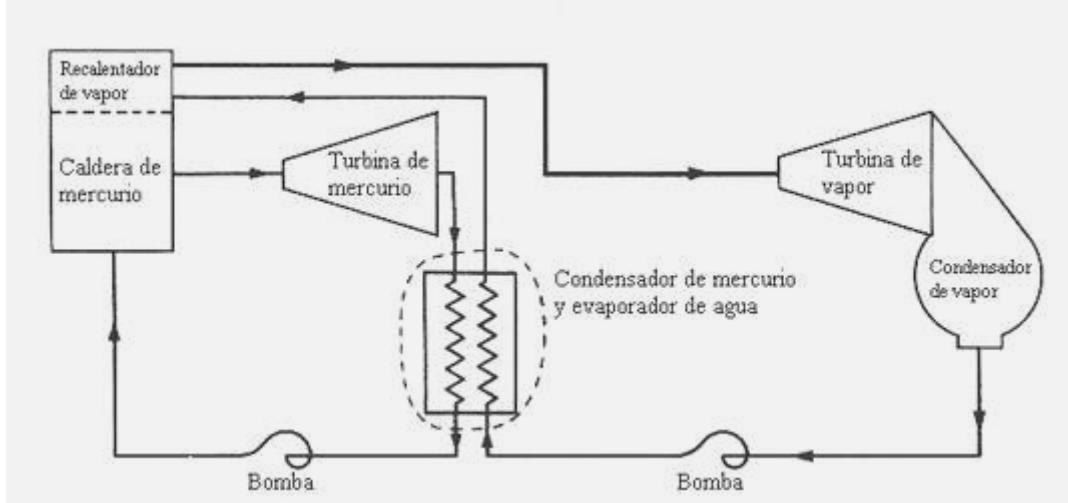
Una forma de airear el agua es insuflando aire a través de platos distribuidores sumergidos. Otra utiliza un agitador a turbina para dispersar el aire que se disuelve en el agua bajo presión, y en la tercera se satura una parte del efluente con aire a 2-3 atmósferas de presión, para mezclarlo luego con el condensado sin tratar, y entonces la descompresión produce la liberación del aire en forma de minúsculas burbujas. No es un método capaz de producir agua de calidad suficientemente buena para alimentar a la caldera, pero se puede combinar con otros métodos de tratamiento. Es muy eficaz para separar rápidamente líquidos inmiscibles, como aceites e hidrocarburos.

## 9.9 Ciclos binarios

La sustancia de trabajo usada en casi todos los sistemas de vapor para generar energía es el vapor de agua. La principal razón es económica, al ser el agua la sustancia más fácil de obtener en grandes cantidades con un razonable grado de pureza. Sin embargo, el vapor de agua está muy lejos de ser la sustancia ideal. Se ha gastado una considerable cantidad de tiempo y dinero en investigar posibles alternativas, en busca de una sustancia más adecuada que permita mejorar el rendimiento del ciclo de Rankine para acercarlo más al del ciclo de Carnot, sin tener que recurrir a complejos sistemas como el ciclo regenerativo.

Entre otros, se recurrió al mercurio como fluido de trabajo, pero existen varios problemas con esta sustancia. En primer lugar el precio, ya que es muy caro, y en segundo lugar el hecho de que sus vapores son sumamente tóxicos. No obstante, las experiencias realizadas con mercurio despertaron interés en los ciclos binarios. Un ciclo binario es un sistema que usa dos fluidos de trabajo, por ejemplo mercurio y agua.

Este sistema consiste en realidad de dos ciclos separados, uno que usa mercurio y el otro que usa agua como fluido de trabajo. La disposición física del sistema se puede observar en el siguiente croquis.



El mercurio se vaporiza en la caldera a 932 °F (500 °C) y se expande en forma isentrópica en su turbina. En el condensador intercambia calor con el agua líquida. Al condensarse el mercurio caliente y evapora al agua, pero sin alcanzar a recalentar el vapor, lo que se consigue en un recalentador situado en el horno de la caldera. El vapor de agua recalentado entra a una turbina separada de la del mercurio, donde se expande en forma isentrópica.

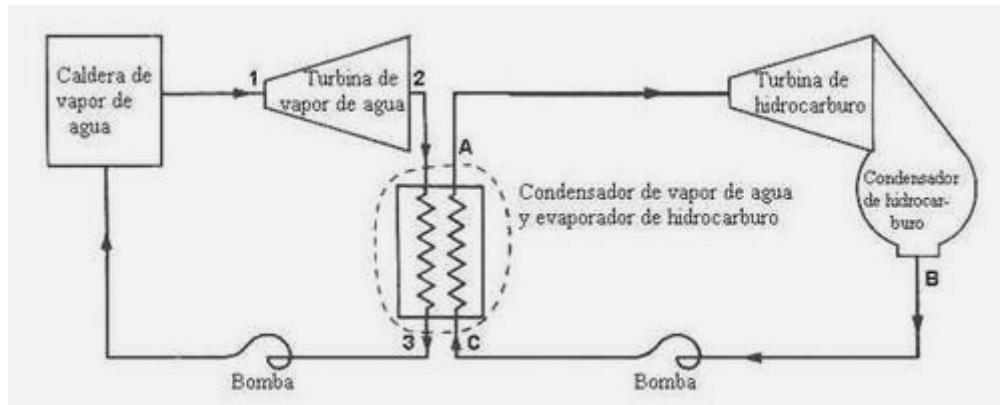
Para las condiciones operativas que se observan en el diagrama de la izquierda, el ciclo del mercurio suministra una potencia equivalente al 27.4% del calor total consumido, mientras que el ciclo del agua desarrolla una potencia equivalente al 29.4% del calor total consumido. La suma de ambas cifras es 56.8%, que equivale al rendimiento combinado del ciclo, y el 43.2% restante del calor consumido se desperdicia en el condensador de vapor.

Para tener un término de comparación, el ciclo de Carnot equivalente, es decir el ciclo que opera entre las temperaturas extremas de 500 °C y 32 °C tiene un rendimiento igual a:  $100(1 - 305/773) = 60.5\%$ . El cociente del rendimiento del ciclo binario sobre el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es: 0.94. Este es un muy buen índice de aprovechamiento de la energía, y por eso el ciclo binario de mercurio desperta tanto interés, a pesar de los inconvenientes citados.

Se ha experimentado con otras sustancias para reemplazar al mercurio. Los ciclos binarios se pueden clasificar según el papel que juega el vapor de agua. Cuando el vapor de agua se usa como fluido de baja tem-

peratura (como en el caso del ciclo de mercurio y agua) se dice que es un ciclo de baja temperatura, y cuando el vapor de agua se usa como fluido de alta temperatura se dice que es un ciclo de alta temperatura. Hasta ahora en los intentos más exitosos se ha usado vapor de agua como fluido de alta temperatura y un fluido orgánico como fluido de baja temperatura. En este enfoque el vapor de agua juega el mismo papel que el mercurio en el ciclo binario anterior, y el fluido orgánico es un líquido de bajo punto de ebullición, generalmente un hidrocarburo: propano, butano o alguno de los fluidos usados en ciclos frigoríficos.

Un ciclo binario de alta temperatura funciona de la misma forma que el ciclo mercurio-agua, solo que el agua ocupa el lugar del mercurio, y un hidrocarburo ocupa el lugar del vapor de agua en el ciclo binario de mercurio y agua. El vapor de agua se condensa en el condensador de vapor de agua intercambiando calor con el hidrocarburo líquido, que se vaporiza. El vapor de agua y el vapor de hidrocarburo impulsan turbinas distintas, produciendo trabajo por separado. El siguiente croquis muestra el sistema.



### Ejemplo 9.13 Cálculo de un ciclo binario.

En un ciclo binario destinado a la producción de energía eléctrica se tiene una caldera de vapor que opera según un ciclo de Rankine. La turbina de vapor de agua se alimenta con vapor sobrecalentado a 40 bar y 500 °C. La condensación de vapor de agua se realiza a 1 bar y el calor retirado en la condensación se transfiere a un segundo ciclo de Rankine diseñado para operar a baja temperatura que usa R-134a como fluido de trabajo. El R-134a es un líquido orgánico que se usa como fluido frigorífico y que se describe detalladamente en el apartado 10.2.1 del capítulo 10. Este ciclo opera sin sobrecalentamiento, por lo tanto el vapor del fluido orgánico está saturado a la entrada a la turbina con una temperatura de 80 °C. La condensación del R-134a se produce a 20 °C.

La potencia generada en el ciclo de vapor de agua es de 10.000 KW; parte se consume en la propia fábrica y el resto se aporta a la red eléctrica nacional. La potencia generada en el ciclo de R-134a se aporta a la red. Suponiendo que no hay pérdidas de calor, despreciando el trabajo de las bombas y suponiendo expansiones reversibles en las turbinas de ambos ciclos calcular:

1. El caudal de agua que circula por el ciclo de Rankine de vapor de agua.
2. El caudal de R-134a que circula por el ciclo de Rankine de fluido orgánico.
3. La potencia generada en el ciclo del R-134a.
4. Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.
5. Rendimiento exergético del sistema si la temperatura del medio es 25 °C.

**Observaciones.** Los datos del vapor de agua se encuentran en el Apéndice del capítulo 3 y los del refrigerante R-134a en el Apéndice del capítulo 10.

#### Solución

1. Cálculo del caudal de agua.

Haciendo un balance de energía por medio del Primer Principio para sistemas abiertos en la turbina tenemos la siguiente ecuación. Los subíndices se refieren a la figura anterior.

$$\dot{W} = \dot{m}(h_1 - h_2) \Rightarrow \dot{m} = \frac{\dot{W}}{h_1 - h_2}$$

Sabemos que el punto 1 corresponde a una presión de 40 bar y una temperatura de 500 °C. De tabla o gráfica de propiedades del vapor de agua obtenemos  $h_1 = 3445 \text{ KJ/Kg}$  y la entropía específica es  $s_1 = 7.0909 \text{ KJ/(Kg °K)}$ . Para el punto 2 tenemos una presión de 1 bar. Asumimos que la expansión es isentrópica; entonces  $s_2 = s_1$  y obtenemos una entalpía  $h_2 = 2576 \text{ KJ/Kg}$ ; el título  $x = 0.956$ .

Por lo tanto:

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}}{h_1 - h_2} = \frac{10000}{3445 - 2576} = 11.51 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

2. Cálculo del caudal de R-134a.

Para calcular este caudal establecemos un balance de energía en el condensador de vapor de agua, que también es el vaporizador de R-134a.

$$\dot{m}_{H_2O}(h_2 - h_3) = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_C) \Rightarrow \dot{m}_{R-134a} = \dot{m}_{H_2O} \frac{h_2 - h_3}{h_A - h_C}$$

En el punto 3 el agua se encuentra como líquido saturado a la presión de 1 bar, y su entalpía es  $h_3 = 417.51 \text{ KJ/Kg}$ ; la entropía específica es  $s_3 = 1.3027 \text{ KJ/(Kg °K)}$ . Para el punto A, a  $80^\circ\text{C}$  y en condición de vapor saturado seco la entalpía del R-134a es  $h_A = 280.4 \text{ KJ/Kg}$  y su entropía específica es  $s_A = 0.888 \text{ KJ/(Kg °K)}$ . Para el punto C a  $20^\circ\text{C}$  y en condición de líquido saturado la entalpía del R-134a es  $h_C = 78.8 \text{ KJ/Kg}$  y su entropía específica es  $s_C = 0.299 \text{ KJ/(Kg °K)}$ . En consecuencia:

$$\dot{m}_{R-134a} = \dot{m}_{H_2O} \frac{h_2 - h_3}{h_A - h_C} = 11.51 \frac{2576 - 417.51}{280.4 - 78.8} = 123.235 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

3. Potencia generada en el ciclo del R-134a.

La potencia generada se obtiene de un balance de energía en la turbina del R-134a.

$$\dot{W}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_B)$$

En el punto B el vapor del R-134a se encuentra a  $20^\circ\text{C}$  y con la misma entropía del punto A puesto que asumimos que la expansión en la turbina es isentrópica. En tablas o gráficos de propiedades del R-134a obtenemos:  $h_B = 251.6 \text{ KJ/Kg}$  con un título  $x = 0.947$ . En consecuencia:

$$\dot{W}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_B) = 123.235(280.4 - 251.6) = 3546 \text{ KW}$$

4. Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.

El calor que recibe el R-134a se puede calcular en función del caudal y la diferencia de entalpías.

$$\dot{Q}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_C) = 123.235(280.4 - 78.8) = 24844.2 \text{ KW}$$

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{3546}{24844.2} = 0.1427 \equiv 14.27\%$$

5. Rendimiento exergético del sistema.

El rendimiento exergético del sistema se obtiene dividiendo el trabajo producido (que es la suma de la potencia de ambas turbinas) dividido las exergías consumidas, que es la variación de exergías del vapor de agua entre los estados 1 y 3. Entonces resulta:

$$\begin{aligned} \eta_{ex} &= \frac{W_{H_2O} + W_{R-134a}}{\Delta B_{1-3}} = \frac{10000 + 3546}{\dot{m}_{H_2O}[(h_1 - h_3) - T_0(s_1 - s_3)]} = \\ &= \frac{13546}{11.51[(3445 - 417.51) - 298(7.0909 - 1.3027)]} = 0.9035 \equiv 90.35\% \end{aligned}$$

Este es un valor muy bueno, que indica un excelente aprovechamiento de las exergías disponibles. Note que la temperatura del medio es  $25^\circ\text{C}$  a pesar de que la temperatura del condensador de vapor de R-134a es  $20^\circ\text{C}$ . Esto muestra que la temperatura del medio no siempre es igual a la menor temperatura alcanzada en el sistema.

## BIBLIOGRAFIA

- “Termodinámica” – V. M. Faires.
- “Principios de los Procesos Químicos” Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “Termodinámica para Ingenieros” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- IFC Secretariat, Verein Deutscher Ingenieure, “Thermodynamic Property Values of Ordinary Water Substance”, March 1968.
- “Tratato Generale delle Macchine Termiche ed Idrauliche” Tomo II – M. Dornig.

# CAPITULO 10

## CICLOS FRIGORIFICOS

### **10.1 Objeto y procesos de la refrigeración**

La refrigeración se emplea para extraer calor de un recinto, disipándolo en el medio ambiente. Como esta puede ser también la definición del enfriamiento común, precisaremos un poco más: se dice que hay refrigeración cuando la temperatura deseada es menor que la ambiente. En este aspecto un equipo frigorífico funciona como una bomba de calor, sacando calor de la fuente fría y volcándolo a la fuente cálida: aire, agua u otro fluido de enfriamiento. Es de gran importancia en la industria alimentaria, para la licuación de gases y para la condensación de vapores.

#### **10.1. 1 Clases de procesos frigoríficos**

La refrigeración se puede producir por los medios siguientes.

- Medios termoeléctricos.
- Sistemas de compresión de vapor.
- Expansión de gases comprimidos.
- Expansión estrangulada o expansión libre de gases comprimidos.

En la mayor parte de los sistemas industriales, comerciales y domésticos se usa la segunda opción, es decir, los sistemas por compresión de vapor. Por su difusión se destacan dos sistemas: la refrigeración por compresión de vapor y la refrigeración por absorción. Ambos tipos producen una región fría por evaporación de un fluido refrigerante a baja temperatura y presión. En la refrigeración por compresión se consume energía mecánica en un compresor que comprime el fluido de trabajo evaporado que viene del evaporador (cámara fría) de modo que el calor que tomó el fluido refrigerante en el evaporador pueda ser disipado a un nivel térmico superior en el condensador. Luego de ello el fluido pasa a un expansor que es una simple válvula o restricción (orificio capilar) de modo que el fluido condensado (líquido) a alta presión que sale relativamente frío del condensador al expandirse se vaporiza, con lo que se enfría considerablemente ya que para ello requiere una gran cantidad de calor, dada por su calor latente de vaporización, que toma precisamente del recinto refrigerado.

En la refrigeración por absorción, el calor que toma el fluido refrigerante a baja temperatura y presión es cedido a temperatura intermedia y alta presión luego de haber sido evaporado de una solución por medio de calentamiento. Se diferencia del anterior por no requerir energía mecánica (no hay compresor) y se puede usar cualquier fuente de calor que resulte económica.

#### **10.1.2 Análisis exergético de los procesos frigoríficos**

Los procesos frigoríficos se deben analizar con la ayuda del Segundo Principio de la Termodinámica para alcanzar una adecuada comprensión de su naturaleza y del motivo de que sean tan costosos. Ya hemos tratado esta cuestión cuando estudiamos la pérdida de capacidad de realizar trabajo en el apartado **5.10.4** del capítulo **5**. El enfoque que usamos allí se basaba en la ecuación de Gouy-Stodola. Ahora trataremos el problema desde el punto de vista del análisis exergético.

Como se recordará, en el apartado **5.14.2** del capítulo **5** se definió la exergía del calor  $Q_I$  intercambiado por el sistema con una fuente a temperatura  $T_I$  en la ecuación (5-51), que reprodujimos por comodidad.

$$B_q = Q_I - \frac{T_0}{T_I} Q_I = Q_I \left( 1 - \frac{T_0}{T_I} \right) \quad (5-51)$$

En esta ecuación  $T_0$  es la temperatura del medio ambiente. De la misma se deduce que la exergía que se transmite a la temperatura  $T_0$  vale cero. Esto significa que cuando  $T_I$  es igual a la temperatura del medio ambiente la exergía del calor es nula. ¿Qué sucede en los procesos frigoríficos, en los que el intercambio de calor se produce con una fuente a menor temperatura que la ambiente?. Basta examinar la ecuación (5-51) para deducir que en este caso la exergía del calor es negativa. ¿Qué significa un valor negativo de la exergía?. Significa que el flujo de exergía tiene una dirección opuesta a la que tendría el flujo espontáneo de calor. También tiene otra interpretación bastante inquietante. Como la exergía es la capacidad de producir trabajo de la energía disponible, un valor negativo representa un *consumo* de trabajo, lo que nos dice que para poder producir el flujo de energía hacia fuentes con menor temperatura que la ambiente es nece-

sario entregar trabajo al sistema. Además, la magnitud del flujo exergético depende de la diferencia entre las temperaturas de la fuente fría y el ambiente, de modo que cuanto mas baja es la temperatura de la fuente fría tanto mas costosa resulta la refrigeración.

Para precisar el análisis, supongamos tener un sistema de refrigeración por compresión tal como el que se muestra en el esquema de la derecha, cuyo objeto es la extracción de calor  $Q_1$  de la fuente fría consumiendo trabajo  $W$ .

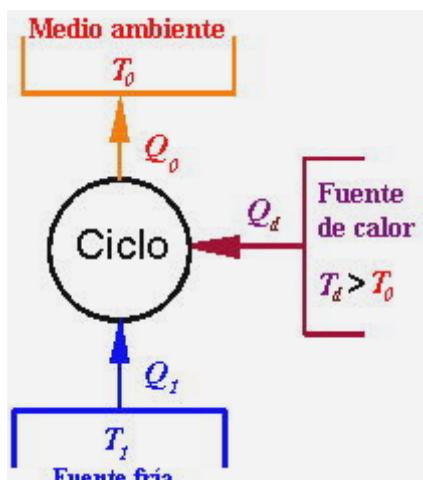
El balance exergético se puede plantear en la siguiente forma. La exergía que ingresa al sistema tiene que ser igual a la que sale mas la que se destruye. Es decir:

$$W + B_{q1} = B_{qo} + \sigma$$

En esta relación  $W$  representa la exergía del trabajo. Puesto que el trabajo es por definición exergía pura, son numéricamente iguales.

El término  $\sigma$  representa la destrucción de exergía causada por la irreversibilidad inherente al proceso. Puesto que no es posible crear exergía, se deduce que la destrucción de exergía debe ser siempre positiva (o a lo sumo nula, en el caso límite e ideal de que todo el proceso sea reversible) de donde se deduce que es siempre positiva.

Cuanto mayor sea  $\sigma$  tanto mas costosa será la operación, dado que la exergía del trabajo (que es proporcional al propio trabajo) aumenta con  $\sigma$ . Lamentablemente no podemos predecir el valor de  $\sigma$ . Pero conociendo la magnitud de las corrientes de energía intercambiadas por el sistema en forma de calor y trabajo es posible calcularla para sistemas específicos, lo que permite comparar la destrucción de exergía de los distintos sistemas.



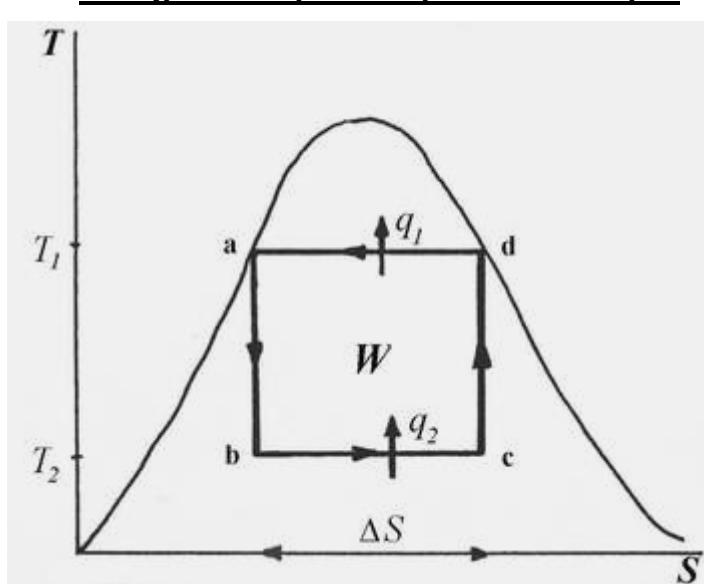
El análisis exergético no distingue entre exergía proveniente del calor y exergía proveniente del trabajo. Esto sugiere que se puede reemplazar la energía en forma de trabajo por energía en forma de calor. En el croquis que vemos a la izquierda se ilustra esta idea. En este esquema tenemos una fuente a una temperatura  $T_d$  mayor que la ambiente, que suministra energía en forma de calor  $Q_d$  al sistema. Una disposición de esta clase es típica de los procesos de absorción.

El balance exergético en este caso es el siguiente.

$$B_{qd} + B_{q1} = B_{qo} + \sigma$$

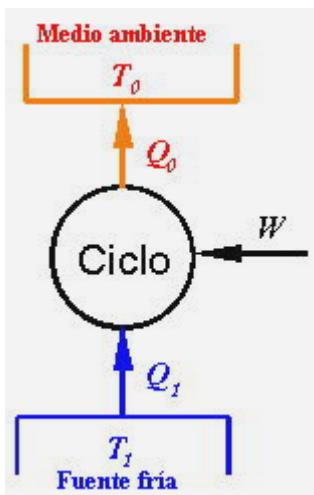
Puesto que el balance en este caso no difiere sustancialmente del anterior, podemos aplicar las mismas deducciones que antes. Poco importa la naturaleza de la fuente emisora de calor  $Q_d$  al sistema ya que en definitiva sólo nos interesa la naturaleza de las causas de las irreversibilidades que originan la destrucción de exergía, ya que esta es la que consume energía por la vía de su inutilización.

## 10.2 Refrigeración por compresión de vapor

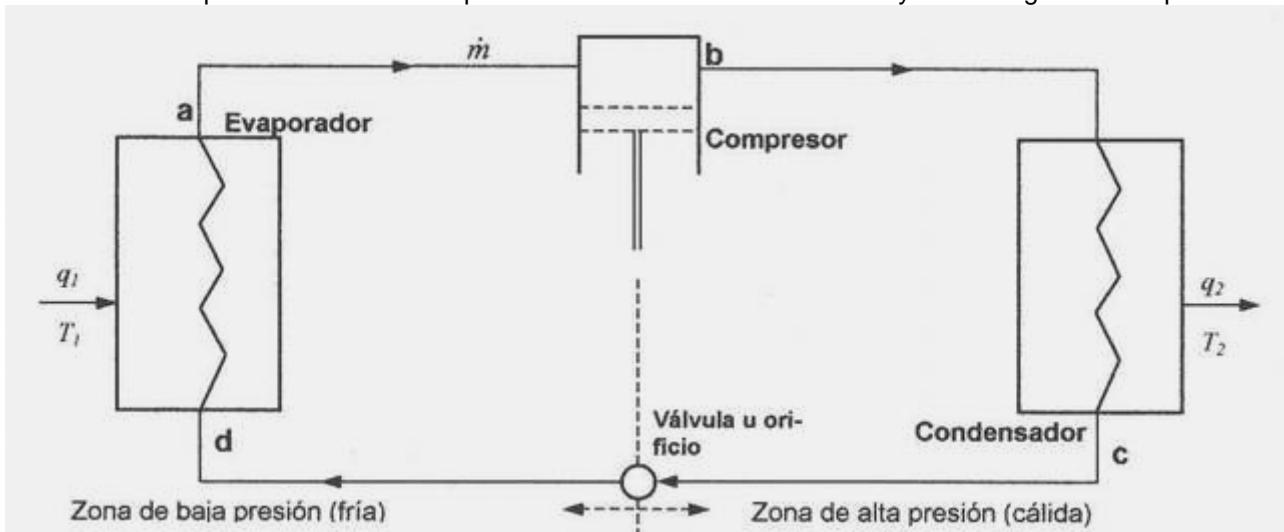


Recordemos el ciclo de Carnot. Aquí opera como máquina frigorífica, es decir que se recorre en sentido antihorario.

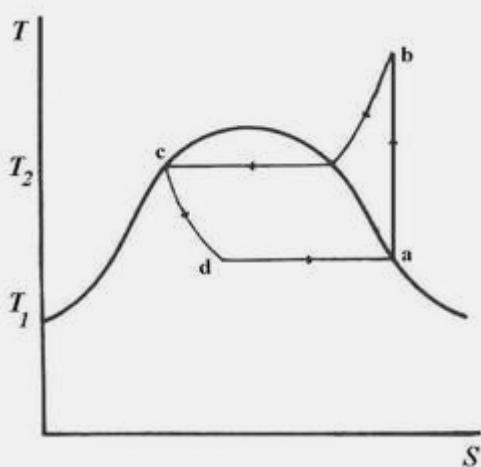
A lo largo de la trayectoria de expansión **b**→**c** se entrega calor  $q_2$  al ciclo aumentando la calidad de vapor a temperatura constante  $T_2$ . Luego una compresión adiabática (isentrópica) a lo largo de **c**→**d** eleva su temperatura hasta  $T_1$ . Entonces se condensa el vapor a temperatura constante  $T_1$  cediendo calor  $q_1$ . El líquido así obtenido se expande isentrópicamente a lo largo de **a**→**b**, enfriándose hasta la temperatura  $T_2$ . Lógicamente, como el proceso consume trabajo  $W$  el calor  $q_1$  deberá ser mayor que el calor  $q_2$ . El rendimiento de una máquina frigorífica se mide en términos de lo obtenido (calor  $q_2$  extraído de la zona fría) sobre lo gastado para ello, que en este caso es el calor ( $q_1 - q_2$ ) o sea el trabajo  $W$ .



En la realidad el proceso no es tan simple. Trataremos de visualizarlo con ayuda del siguiente croquis.



En el mismo por simplicidad se ha omitido el separador de líquido que normalmente se instala a la salida de la válvula. Este es un tanque o vasija donde se separa el gas del líquido. Este último va al evaporador mientras que el gas pasa directamente al compresor.



El condensador en los sistemas mas simples es un intercambiador de calor del tipo "radiador" a aire. Un ciclo típico por compresión de una sola etapa se puede ver en el diagrama  $T\text{-}S$  que vemos a la izquierda.

Las diferencias con el ciclo de Carnot se deben a los hechos siguientes:

- La evaporación no es isentrópica porque se suele hacer a través de una restricción, o sea que resulta isentálpica, espontánea y por ello fuertemente irreversible, es decir, con aumento de entropía;
- La compresión se lleva a cabo hasta que el vapor se recalienta.

El calor absorbido en el evaporador (la fuente fría) se obtiene de la siguiente ecuación.

$$Q_2 = \text{calor absorbido en el evaporador} = H_a - H_d \quad (10-1)$$

Puesto que por lo general se conoce el calor que se debe eliminar en el evaporador, que suele ser un dato, podemos calcular el caudal de masa de fluido frigorífico que circula por el evaporador. El calor extraído por unidad de masa en el evaporador es:

$$q_2 = h_a - h_d \Rightarrow Q_2 = \dot{m} \times q_2 \Rightarrow \dot{m} = \frac{Q_2}{h_a - h_d}$$

$$Q_1 = \text{calor cedido en el condensador} = H_b - H_c \quad (10-2)$$

$W$  es el trabajo realizado en el compresor:

$$W = (H_b - H_c) - (H_a - H_d) \quad (10-3)$$

Como la expansión **c**→**d** es casi isentrópica, es:

$$H_c = H_d \Rightarrow W = H_b - H_a \quad (10-4)$$

Por lo tanto el Coeficiente de Eficiencia Frigorífica (**cef**) es:

$$\text{cef} = \frac{Q_2}{W} = \frac{H_a - H_d}{H_b - H_a} \quad (10-5)$$

En realidad, además de la pérdida de eficacia debida a la irreversibilidad de la expansión **c**→**d** tenemos que tener en cuenta que cuanto mayor es la relación de compresión tanto mayor es la eficacia del compresor. Para una sola etapa, rendimientos típicos de compresores alternativos de amoníaco vienen dados por las expresiones siguientes:

$$\eta_s = 0.86 - 0.038 \left( \frac{P_f}{P_i} \right) \quad \eta_v = 1.0 - 0.05 \left( \frac{P_f}{P_i} \right)$$

Si bien estas expresiones sólo son aproximadamente válidas para compresores alternativos, se encuentran relaciones similares para otros tipos de compresor. Para compresores alternativos el rendimiento isentrópico oscila entre 0.85 para compresores chicos hasta 0.93 en compresores grandes. El rendimiento volumétrico va desde 0.6 a 0.7 para compresores chicos (hasta 10000 frig./hora) hasta 0.7 a 0.8 para compresores medianos (hasta 50000 frig./hora) hasta 0.8 a 0.88 en compresores grandes (> 50000 frig./hora).

Para instalaciones frigoríficas de gran tamaño se suelen usar compresores centrífugos. Por ejemplo en una instalación de 3,000,000 frigorías por hora funcionando con Freon 12 de temperatura de ebullición -40 °C el compresor debe aspirar alrededor de 20000 m<sup>3</sup>/hora de vapor. Empleando un compresor horizontal a pistón de dos etapas la primera etapa debería tener un diámetro de 1.5 m., mientras que un compresor centrífugo será mucho menos costoso, ya que su peso, incluido reductor, será siete veces menor.

Los compresores centrífugos son muy usados para ciclos frigoríficos. Pueden ser herméticamente cerrados, semiherméticos o abiertos. Los equipos herméticos tienen el motor y la caja del compresor integrados en un solo conjunto, lo que permite obtener dos ventajas. Por un lado se reducen las fugas de fluido al mínimo, y por otro el enfriamiento del motor lo hace el propio fluido refrigerante lo que permite un diseño más compacto y económico. Todos los refrigeradores domésticos y comerciales chicos tienen esta disposición llamada de "equipo sellado".

Los compresores centrífugos semiherméticos tienen la ventaja de permitir un acceso más fácil que los herméticos en caso de fallas. Muchos compresores de media capacidad son semiherméticos. En un compresor abierto el motor y el impulsor están instalados en cajas separadas, así que hay un eje que pasa a través de la caja del compresor lo que obliga a tener un sello para evitar fugas entre el eje y la caja. La razón de que sigan usándose es que consumen menos energía que los de tipo sellado, típicamente de un 2 a un 4% menos. Por ese motivo muchos equipos grandes son de tipo abierto.

En general, los compresores alternativos se están dejando de lado en favor de diseños rotativos (por ejemplo de tornillo) en instalaciones de más de 500,000 frigorías/hora ya que su rentabilidad es mayor.

### 10.2.1 Fluidos frigoríficos

La siguiente tabla proporciona las siglas o formas abreviadas de los nombres de muchos fluidos refrigerantes usados en la actualidad. Además de las siglas que figuran en la tabla existen muchas denominaciones comerciales.

Sigla	Nombre químico	Sigla	Nombre químico
R-11	Triclorofluorometano – CCl <sub>3</sub> F	R-227	Heptafluoropropano
R-12	Diclorodifluorometano – CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	R-290	Propano – CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
R-13	Clorotrifluorometano – CCIF <sub>3</sub>	R-C318	Octafluorociclobutano
R-13B1	Bromotrifluorometano – CBrF <sub>3</sub>	R-407A	Mezcla de R-32, R-125 y R-134a (1)
R-14	Tetrafluoruro de carbono – CF <sub>4</sub>	R-407B	Mezcla de R-32, R-125 y R-134a (2)
R-21	Diclorofluorometano – CHCl <sub>2</sub> F	R-407C	Mezcla de R-32, R-125 y R-134a (3)
R-22	Clorodifluorometano – CCIF <sub>2</sub>	R-410A	Mezcla de R-32 y R-125 al 50% en peso
R-23	Trifluorometano – CHF <sub>3</sub>	R-500	Azeótropo de R-12 y R-152 <sup>a</sup>
R-32	Difluoroetano – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	R-502	Azeótropo de R-12 y R-115
R-40	Cloruro de metilo – CClH <sub>3</sub>	R-503	Azeótropo de R-23 y R-13
R-40	Metano – CH <sub>4</sub>	R-504	Azeótropo de R-32 y R-115
R-113	Triclorotrifluoroetano – CCl <sub>2</sub> F-CCIF <sub>2</sub>	R-507	Mezcla de R-125 y R-143a 50% en peso
R-114	Diclorotetrafluoroetano – CCIF <sub>2</sub> -CCIF <sub>2</sub>	R-600	n-Butano
R-115	Cloropentafluoroetano – CCIF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	R-600a	Isobutano
R-125	Pentafluoroetano – CHF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	R-717	Amoníaco – NH <sub>3</sub>
R-134 <sup>a</sup>	Tetrafluoroetano – CHF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	R-744	Dióxido de carbono – CO <sub>2</sub>
R-126	1,3-dicloro-1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano	R-1150	Etileno – CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
R-142b	Clorodifluoroetano	R-1270	Propileno
R-152 <sup>a</sup>	Difluoroetano	HX4	Mezcla R-32, R-125, R-143m y R-134a (4)
R-170	Etano – CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	MHC 50	Mezcla de R-290 y R-600a (5)
		CARE 50	Mezcla de R-170 y R-290 6/94 moles %

Notas aclaratorias

- (1) R-407A es una mezcla de 19 a 21% en masa de R-32 + 38 a 42% en masa de R-125 + 38 a 42% en masa de R-134a.
- (2) R-407B es una mezcla de 9 a 11% en masa de R-32 + 68 a 72% en masa de R-125 + 18 a 22% en masa de R-134a.

- (3) R-407C es una mezcla azeotrópica ternaria de R-32, R-125 y R-134a en proporción 23/25/52% en peso. Límites: 22 a 24% en masa de R-32, 23 a 27% en masa de R-125 y 50 a 54% en masa de R-134a.

Los refrigerantes R-407 son un buen sustituto para el R-22 que, como veremos enseguida, está condenado a desaparecer de la mayor parte de las aplicaciones.

- (4) HX4 es una mezcla de R-32, R-125, R-143m y R-134a en proporción 10/33/36/21% en peso.

- (5) MHC 50 es una mezcla de 50% en peso de R-290 y R-600a.

#### Selección del fluido frigorífico

Cuando reflexionamos sobre el problema de la selección de un fluido frigorífico de compresión de vapor vemos de inmediato que la elección obvia es el vapor de agua, tanto desde el punto de vista del precio como de las características de sustancia inocua, comparativamente no corrosiva, facilidad de obtención al estado puro, estabilidad físico-química y seguridad de su empleo. Por desgracia, las propiedades termodinámicas del vapor de agua no lo convierten en la mejor elección aunque no sea imposible usarlo, como de hecho se usó en el pasado. La causa de que no se use extensivamente el vapor de agua en ciclos frigoríficos de compresión de vapor es la presión extremadamente pequeña que debe tener el evaporador para poder alcanzar las bajas temperaturas que nos interesan en la práctica.

Si la evaporación se hiciese a presión atmosférica habría una temperatura de 100 °C en el evaporador, difícilmente un valor aceptable en refrigeración. Supongamos ahora que estamos pensando en un sistema de refrigeración para el aire acondicionado de una oficina, donde nos proponemos mantener una temperatura del aire de 20 °C. Para que el sistema de aire acondicionado sea efectivo técnica y económicamente tiene que enfriar una parte del aire; por ejemplo la quinta parte, a una temperatura menor, digamos a unos 10 °C. A una temperatura de 10 °C en el evaporador la presión de vapor tendría que ser de alrededor de 12 mbar, o sea unos 0.0125 Kg/cm<sup>2</sup>. Si queremos alcanzar una temperatura menor, como ser 0 °C para fabricar hielo, necesitaríamos operar el evaporador a una presión de 0.00623 Kg/cm<sup>2</sup>.

Cuando enfrentamos el problema práctico de manejar grandes cantidades de masa de vapor de agua a tan bajas presiones se plantean de inmediato dos dificultades serias. La primera, es la propia presión, que es muy baja. Resulta complicado (y muy caro!) mantener estanco el sistema cuando funciona bajo vacío. La segunda es que a muy baja presión el vapor de agua tiene una densidad muy pequeña, o lo que es lo mismo un volumen específico demasiado grande, lo que demandaría un tamaño desmesurado de tuberías y compresor y un consumo gigantesco de energía en el compresor para poder manejar el caudal de masa necesario para alcanzar un efecto frigorífico adecuado. Vemos entonces que el fluido frigorífico apropiado no sólo debe tener un bajo punto de ebullición (que es el que determina la temperatura del evaporador, y por lo tanto de la cámara fría) sino también una densidad lo mas elevada que sea posible para que el consumo de energía en el compresor por unidad de masa de fluido que circula sea lo mas bajo posible. Esto requiere moléculas con peso molecular elevado, cosa que el agua no tiene, y el amoníaco mas o menos.

La necesidad de encontrar fluidos frigoríficos que cumplan estas condiciones impulsaron las investigaciones y se obtuvieron una limitada cantidad de fluidos que cumplen estos requisitos, además de otras propiedades que detallamos a continuación.

1. Temperatura y presión de ebullición en el evaporador. Conviene que la presión de ebullición sea mayor que la atmosférica para que el equipo no funcione al vacío, ya que cualquier filtración podría admitir aire y humedad al interior del circuito de fluido frigorífico, lo que sería muy perjudicial. Para evitar esa filtración, sería necesario que la pared de los tubos sea gruesa, lo que dificulta el intercambio de calor.
2. Temperatura de congelación. La temperatura de congelación del fluido refrigerante debe ser muy inferior a la mínima temperatura alcanzada por el sistema para alejar cualquier peligro de que se congele el fluido.
3. Temperatura y presión críticas. Conviene que el sistema funcione a presión y temperatura muy inferiores a los valores críticos. Si no fuese así sería difícil licuar el fluido refrigerante o el enfriador de vapor en la etapa posterior al compresor tendría dimensiones exageradas. Esto se debe a que el enfriamiento que se produce en el condensador ocurriría en la zona de gas, en lugar de ocurrir en la zona de coexistencia líquido-vapor, en la cual los coeficientes de intercambio de calor son mayores y en consecuencia habrá un intercambio de calor también mayor. Por otra parte, al ser menores los gradientes de temperatura requeridos, resulta también menor la irreversibilidad lo que mejora el rendimiento.
4. Presión media de operación del equipo. Los componentes críticos (el evaporador y el condensador de vapor) deben ser muy robustos si el equipo funciona a una presión elevada, lo que encarece el equipo. Además el consumo de energía en el compresor resulta demasiado grande.

5. Volumen específico pequeño (o densidad grande); como acabamos de explicar, es un requisito necesario para mantener acotado el consumo de energía del compresor. Esta propiedad está íntimamente ligada con el peso molecular, porque a mayor peso molecular mayor densidad del vapor, de modo que resultan preferibles los fluidos frigoríficos más pesados.
6. Calor latente y calor específico del líquido. Conviene que el calor latente de vaporización del líquido sea elevado y el calor específico del líquido sea pequeño. La razón de este requisito es la siguiente: la expansión isentrópica en turbina no es rentable por lo que se realiza en una restricción (etapa **c→d**). En la restricción el fluido pasa de la presión  $P_c$  a la presión  $P_d$  y por cada kilogramo de fluido que la atraviesa se vaporiza una fracción  $x$  que requiere una cantidad de calor igual a  $(x \lambda)$  que produce un enfriamiento desde la temperatura  $T_c$  hasta la temperatura  $T_d$  de modo que si por la estrangulación pasan  $(1+x)$  Kg de fluido el balance de calor resulta:

$$C_p(t_c - t_d) = \lambda x \Rightarrow x = \frac{C_p(t_c - t_d)}{\lambda}$$

La fracción  $x$  de líquido evaporado durante la estrangulación no proporciona frío útil en el evaporador y pasa por este sin utilidad alguna, debiendo ser comprimida posteriormente en el compresor, es decir, se comporta como un fluido inerte desde el punto de vista de su efecto frigorífico. Por lo tanto, es conveniente reducir esta fracción al mínimo. Para ello resulta preferible que el fluido tenga un bajo calor específico, o un alto calor latente, o ambos a la vez. De esta manera el caudal másico del refrigerante es menor, lo que redunda en beneficios por varias razones. En primer lugar, el costo del refrigerante es mas bajo. En segundo término, el compresor debe impulsar menor cantidad de fluido, lo que significa un menor tamaño del compresor y también por supuesto un menor costo de operación.

7. Temperatura máxima alcanzada en el compresor. Esta tiene una relación muy estrecha con el exponente adiabático o politrópico. Conviene que la temperatura máxima alcanzada en el compresor sea lo mas baja posible, para que el condensador tenga un tamaño pequeño. Además los fluidos frigoríficos que tienen temperaturas elevadas de salida del compresor presentan mayores problemas de formación de lodos y separación del aceite lubricante. La temperatura máxima alcanzada en el compresor tiene una relación muy estrecha con el exponente adiabático o politrópico. Cuanto mas elevado es el peso molecular tanto mas cercano a 1 resulta el exponente adiabático del gas y tanto menor resulta el valor de la temperatura máxima alcanzada en la descarga del compresor.
8. Entropía del vapor saturado. Esta debe permanecer constante o aumentar ligeramente con la presión para que el fluido pueda entrar al condensador como un vapor húmedo o saturado. De este modo el condensador tiene menor tamaño, y presenta menor resistencia al flujo.
9. Miscibilidad del fluido frigorífico. El fluido se debe poder mezclar con el aceite lubricante en una amplia gama de valores, para que el aceite pueda ser arrastrado hacia el compresor y haya una lubricación efectiva, particularmente en equipos industriales que usan compresores recíprocos.
10. Viscosidad baja. El fluido frigorífico está en constante circulación. La viscosidad elevada produce mayores pérdidas por fricción en las tuberías y válvulas, que deben ser compensadas por el compresor, que ve así incrementado su consumo de energía.
11. No toxicidad. Los fluidos frigoríficos no pueden ser tóxicos, para que no peligre la salud de los usuarios en la eventualidad de una fuga accidental del fluido al exterior. Además no pueden ser contaminantes del medio ambiente, ni se admite una toxicidad siquiera residual cuando están o pueden estar en contacto con alimentos.
12. Conductividad térmica. Conviene que el líquido tenga una gran conductividad térmica para que la operación del evaporador sea mas eficiente
13. Baja capacidad de corrosión. Cuanto mas inerte sea el fluido, tanto menor ataque produce en las partes críticas del compresor y del sistema.
14. Costo. El fluido debe ser económico y no debe ser explosivo.
15. Estabilidad. El fluido debe ser estable durante períodos prolongados.

Como solución de compromiso que aunque no satisface todas estas condiciones al menos satisface la mayor parte de las mismas, se encontraron tres sustancias: el amoníaco, el dióxido de azufre y el cloruro de metilo. Todos ellos son tóxicos, pero el amoníaco es el menos tóxico y todavía se continúa usando.

El amoníaco seco resulta particularmente atractivo debido a su elevado calor latente, a su bajo costo y a que sólo requiere presiones moderadas. La presión en el evaporador está por encima de la presión atmosférica en los ciclos de amoníaco seco que funcionan a temperaturas superiores a  $-28^{\circ}\text{F}$ , o sea  $-33^{\circ}\text{C}$ . No es corrosivo para las aleaciones ferrosas, aunque sí lo es para las aleaciones cuprosas, como el bronce y el latón, y en menor medida para el aluminio. Por ser una sustancia irritante muy activa para los ojos, pulmones y nariz, tiene un nivel de riesgo de medio a alto. Además en dosis masivas es tóxico y también es inflamable.

En el pasado se usaron derivados clorados de los hidrocarburos más livianos, como el cloruro de metilo. Debido a su toxicidad ya no se usa más desde hace más de cincuenta años. En su lugar se crearon otros derivados denominados cloro fluoro carburos, emparentados con el cloruro de metilo pero sin su elevada toxicidad.

### Creación de los CFC

En la década de 1920 se produjeron una serie de accidentes graves y fatales por escapes de cloruro de metilo de tuberías en instalaciones frigoríficas que impulsaron un trabajo en el que participaron varias empresas privadas para buscar fluidos alternativos. Este culmina en 1928 cuando la General Motors patentó el primer hidrocarburo halogenado (CFC o Cloro Fluoro Carburos, es decir, derivados clorados, bromados y florados de hidrocarburos) lo que permite la construcción de los primeros acondicionadores de aire en 1932. Sin los CFC los acondicionadores de aire no podrían funcionar a los costos actuales.

Lamentablemente, la última propiedad de la lista anterior (número 14) es la responsable de una gran cantidad de problemas atmosféricos. Los cloro fluoro carburos (CFC) son tan estables que cuando se descargan a la atmósfera las moléculas se difunden hasta la estratosfera donde son descompuestas por la radiación ultravioleta, liberando átomos de cloro que destruyen la capa de ozono. Esta destrucción del ozono es uno de los factores causantes del efecto invernadero que produce el recalentamiento global. Además la atmósfera con menos ozono tiene menor capacidad para detener la radiación ultravioleta de alta energía (UV-B de 280 a 320 nm) que produce cáncer de piel y destruye los cultivos. Se ha descubierto que un solo átomo de cloro liberado en la alta atmósfera por los CFC puede destruir unas 100000 moléculas de ozono, como consecuencia de una serie de reacciones en cadena. La reacción está catalizada (entre otras sustancias químicas) por el bromo, razón por la cual los CFC que contienen bromo están en vías de desaparecer.

### Nomenclatura de los fluidos refrigerantes

¿Qué significado tienen los nombres de los refrigerantes?. Tomemos por ejemplo el R-11. La R está designando obviamente a un refrigerante. Todos los refrigerantes contienen carbono y algunos pueden contener uno o más halógenos: cloro, bromo o flúor. También pueden contener hidrógeno. De este modo, la fórmula general de los refrigerantes se puede escribir en forma condensada como sigue.



### Regla del 90

La regla del 90 establece que se debe cumplir la siguiente relación.

$$x + 90 = x + y + z$$

En cuanto al valor de  $n$  se debe ajustar para que se cumplan las leyes de estructura química de estos compuestos. Se puede demostrar fácilmente que:

$$n = 2(x+1) - y - z$$

La forma de deducir la composición química de un refrigerante a partir de su nombre es la siguiente. Se aplica la regla del 90 al valor que sigue a la R del nombre; por ejemplo el R-11 nos da:  $11 + 90 = 101$ , lo que significa que  $x = 1$ ,  $y = 0$ ,  $z = 1$ .

La cantidad de átomos de cloro se calcula entonces de inmediato:  $n = 2(1+1) - 1 = 4 - 1 = 3$ .

Finalmente, la fórmula química del R-11 es:  $C_1F_1Cl_3 = CCl_3F$ .

Los fluidos comúnmente usados en las instalaciones grandes (más de 50000 frigorías/hora) son el amoníaco y los CFC siendo más usual el amoníaco. En instalaciones pequeñas y medianas se usan los CFC, que están cuestionados por ser perjudiciales para la capa de ozono. Los freones tienen temperaturas de ebullición del mismo orden que el amoníaco pero permiten operar a presiones menores, con lo que el costo de operación baja debido al menor costo de compresión. El amoníaco es tóxico y corrosivo, pero es más usado en la actualidad en instalaciones grandes.

Los freones tienen varias ventajas sobre el amoníaco. No son tóxicos ni inflamables; por otro lado su costo es mayor. Se dividen según su composición química en cloro fluoro carburos (CFC), bromo fluoro carburos (BFC), hidro cloro fluoro carburos (HCFC) e hidro fluoro carburos (HFC).

Los más agresivos para el medio ambiente son los CFC y BFC, de modo que su fabricación está **prohibida** en todo el mundo a partir del año 2004. Menor impacto tienen los HFC. Por ese motivo, su producción está permitida pero se limita el uso a partir del año 2004. Otros fluidos que se pueden seguir usando son mezclas azeotrópicas de HCFC, como los refrigerantes R-400 y R-500 a R-504. Debido a los cuestionamientos que se hacen a los CFC y BFC, se puede usar otro gas de las mismas propiedades: el HFC-134a, químicamente 1,1,1,2 tetra flúor etano (un HFC), llamado normalmente "freón 134" o R-134a, que no perjudica tanto la capa de ozono.

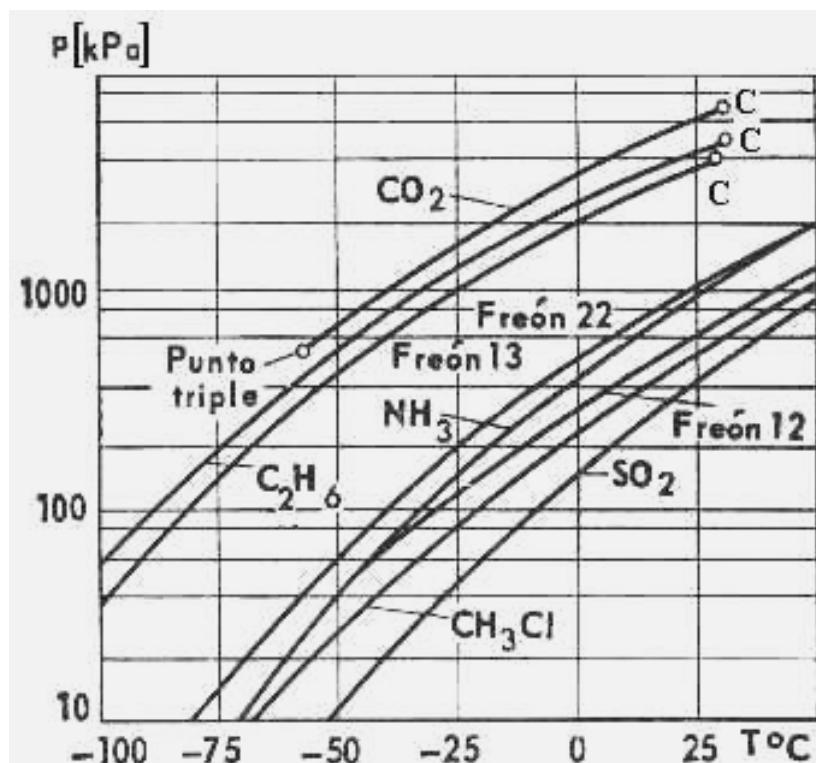
El R-134a reemplaza al R-12. Fórmula química:  $CH_2F-Cl_3$ . Sinónimos: 1,1,1,2-tetrafluoroetano, HFC-134a, Freon 134a, SUVA-134a, Genetron-134a, Forane-134a, KLEA-134a. Características físicas: se trata de un

gas que se encuentra líquido bajo presión moderada, incoloro, con un olor ligeramente etéreo. No inflamable. Peso molecular: 102.03. Punto normal de ebullición:  $-26.1\text{ }^{\circ}\text{C} = -15\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Temperatura crítica:  $101.1\text{ }^{\circ}\text{C} = 214\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Presión crítica:  $4.06\text{ MPa} = 589\text{ psia}$ . Aplicaciones típicas: refrigeración de media temperatura, aire acondicionado. Esto lo incluye dentro de la inmensa mayoría de las aplicaciones en electrodomésticos y de refrigeración de vehículos. Índice de riesgo o peligrosidad (índice Hazard Class): HC 2.2.

En el Apéndice al final de este capítulo se encuentran gráficas de propiedades termodinámicas de algunos fluidos refrigerantes, tanto antiguos como de bajo impacto ambiental.

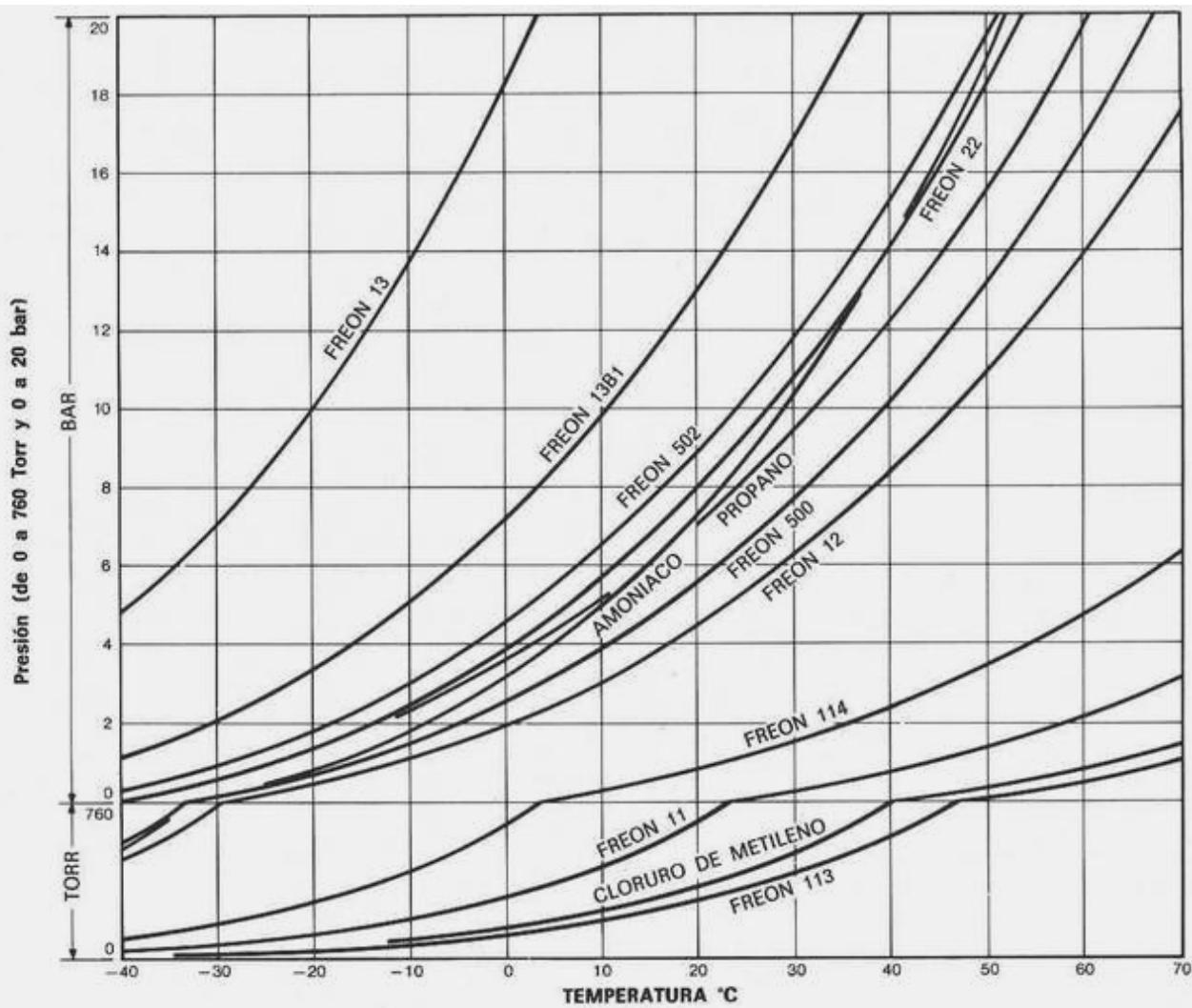
La elección del fluido de trabajo depende de la temperatura que se desee obtener. Dentro de las temperaturas más comunes ( $-5$  a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tenemos el amoníaco, el cloruro de metilo, varios freones, etano, etc. A temperaturas inferiores tenemos algunos freones, el propano etc.

La primera y principal cualidad que debe tener el fluido frigorífico es que su temperatura de ebullición debe coincidir con la temperatura que se desea obtener en la cámara fría, o ser algo menor. El gráfico que vemos a continuación muestra las temperaturas de ebullición de algunos fluidos frigoríficos en función de la presión.

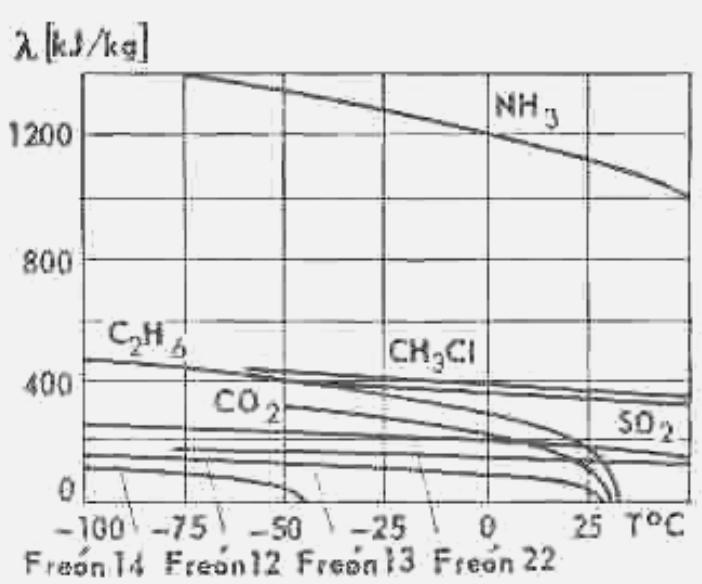


En el extremo derecho de las curvas de algunos fluidos se observa una letra C que simboliza la posición del punto crítico. Si se analiza esta figura se deducen algunas conclusiones interesantes. Por ejemplo el dióxido de carbono tiene una presión de vapor mucho más alta para la misma temperatura que cualquiera de los freones y que el amoníaco, y su punto triple está situado a una temperatura relativamente elevada. Esto hace que sea poco atractivo como fluido frigorífico para bajas temperaturas, sin contar con que su presión operativa es demasiado alta. Esto es malo, porque significa que se necesitan equipos más robustos para poder soportar la mayor presión y un mayor costo de compresión para el mismo efecto que usando otros fluidos.

El siguiente gráfico muestra la curva de presión de vapor en función de la temperatura de ebullición de algunos fluidos.



El fluido debe tener además varias otras propiedades: a la temperatura de trabajo debe tener temperaturas de ebullición y condensación muy parecidas para no recargar el compresor, baja temperatura de sobrecalefamiento de vapor durante la compresión, y una baja relación de calor específico sobre calor latente de ebullición.



A la izquierda observamos una gráfica de calor latente en función de la temperatura para diversos fluidos frigoríficos comunes. De los fluidos comunes, el amoníaco por ejemplo presenta un calor latente muy alto y esto es lo que lo hace tan usado.

Sin embargo no se puede comprimir con compresores centrífugos, lo que obliga a usar otros diseños. Con este fin se usan compresores de diversos diseños mecánicos, como compresores a tornillo.

Para procesos de amoníaco o fluidos frigoríficos parecidos las temperaturas normales de evaporador y condensador son de  $-5$  a  $-20$  y de  $10$  a  $30$  °C respectivamente. Otros agentes frigoríficos usados en instalaciones industriales son el etano y el propano, así como derivados florados de los hidrocarburos más simples, como el HFC-134a, ya mencionado antes.

Desde el punto de vista histórico, el primer fluido frigorífico fue el éter etílico; la primera instalación frigorífica por compresión de vapor de éter etílico se puso en marcha en 1834. Mas tarde se reemplazó el éter etílico

(muy peligroso por ser altamente explosivo al comprimirlo) por éter metílico, que también plantea diversos problemas de seguridad, y luego por anhídrido sulfuroso (dióxido de azufre); no obstante, este último es muy tóxico.

En 1874 el ingeniero alemán R. Linde (conocido por ser el creador del proceso de licuación del aire llamado con su nombre) creó la primera instalación frigorífica por compresión de amoníaco. Si bien el amoníaco es tóxico, no lo es tanto como el dióxido de azufre y es mucho más eficiente como fluido frigorífico. En 1884 Linde inventó el proceso frigorífico por compresión de dióxido de carbono o anhídrido carbónico. Ese fluido ha caído en desuso debido a su menor calidad como agente frigorífico, pero el proceso Linde se sigue usando en la actualidad para producir anhídrido carbónico sólido, también llamado nieve carbónica.

Supongamos tener una instalación que opera entre las temperaturas de 30 °C y -15 °C para una potencia frigorífica de 3330 Kcal por hora. La siguiente tabla permite comparar algunos fluidos frigoríficos en esta instalación.

Fluido frigorífico	cef	Caudal de fluido [Kg/hr]
Dióxido de carbono	2.56	96.0
Amoníaco	4.85	11.2
Freon 12	4.72	106.8
HFC-134a	4.62	94.2
Anhídrido sulfuroso	4.74	39.4
Cloruro de metilo	4.67	39.6
Propano	4.88	44.9

Para comparar los distintos fluidos tenemos dos variables: el **cef** y el caudal de masa requerido. El **cef** del ciclo de Carnot equivalente es 5.74, y el fluido que mas se acerca al máximo teórico es el propano, pero el amoníaco tiene un caudal menor, lo que lo hace preferible ya que los costos iniciales son mas bajos debido a que se necesita menor cantidad de fluido. Además, si bien ambos son inflamables el propano es mas riesgoso que el amoníaco, ya que es *mucho* mas inflamable, si bien no es tóxico.

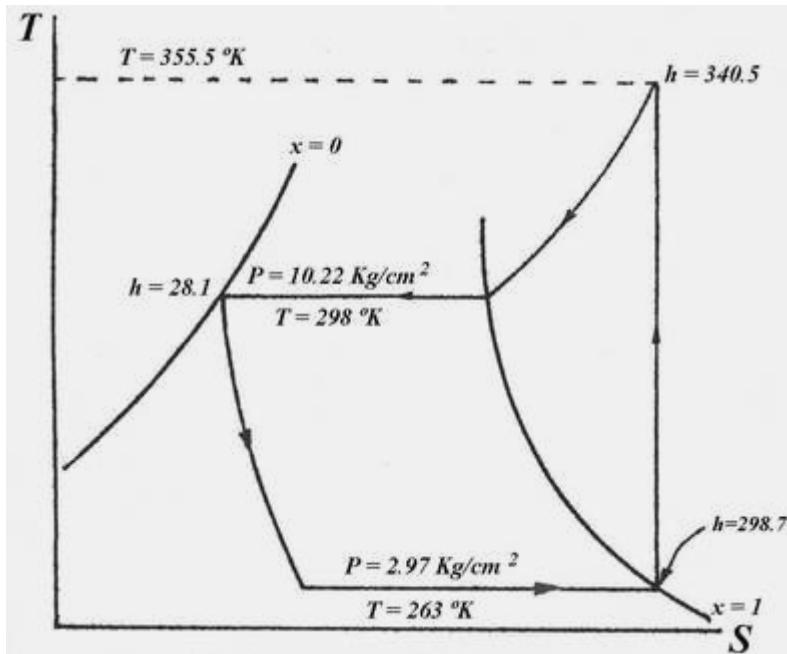
El caudal horario entregado por un compresor alternativo se puede obtener fácilmente de las dimensiones del cilindro. Así para compresores de una sola etapa, siendo  $d$  el diámetro,  $N$  la velocidad en rpm y  $c$  la carrera tenemos:

$$V = \eta_V (\pi / 4) d^2 60 N c = 47.12 \eta_V d^2 N c \quad (10-6)$$

### Ejemplo 10.1 Cálculo de un equipo frigorífico.

Calcular el equipo refrigerante a vapor de amoníaco para un consumo de 100000 frigorías/hora operando con temperatura del evaporador de -10 °C y del condensador de 25 °C con un compresor alternativo de una etapa (simple efecto).

Solución



En un diagrama  $T$ - $S$  del  $\text{NH}_3$  trazamos el recorrido del ciclo.

El calor absorbido por el  $\text{NH}_3$  en la cámara es:

$$Q_1 = 298.7 - 28.1 = 270.6 \text{ frig./hr.}$$

El trabajo entregado por el compresor:

$$W = 340.5 - 298.7 = 41.8 \text{ frig./hr.}$$

El calor cedido al condensador es:

$$Q_2 = 270.6 + 41.8 = 340.5 - 28.1 = 312.4 \text{ frig./hr.}$$

El coeficiente de eficiencia frigorífica **cef** es:

$$\text{cef} = \frac{270.6}{41.8} = 6.47$$

Comparando con el ciclo de Carnot, el **cef** de Carnot es:

$$\text{cef}_{\text{Carnot}} = \frac{263}{298-263} = 7.51$$

El cociente de **cef** del ciclo real sobre el de Carnot es:

$$\frac{\text{cef}_{\text{real}}}{\text{cef}_{\text{Carnot}}} = \frac{6.47}{7.51} = 0.86$$

La cantidad de  $\text{NH}_3$  necesaria la calculamos del cociente de la capacidad del equipo sobre el calor absorbido en la cámara:

$$\frac{100000 \frac{\text{frigorías}}{\text{hora}}}{270.6 \frac{\text{frigorías}}{\text{Kg}}} = 370 \text{ Kg/hora de amoníaco}$$

El rendimiento isentrópico del compresor es:

$$\eta_s = 0.86 - 0.038 \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = 0.86 - 0.038 \left( \frac{10.22}{2.97} \right) = 0.73$$

Entonces la potencia del compresor será:

$$\text{Potencia teórica: } \frac{370 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} \times 41.8 \frac{\text{frig.}}{\text{Kg}}}{633 \frac{\text{hora}}{\text{CV}}} = 24.5 \text{ CV}$$

$$\text{La potencia real es: } \text{Pot. real} = \frac{\text{Pot. teórica}}{\eta_s} = \frac{24.5}{0.73} = 33.5 \text{ CV}$$

En consecuencia, el rendimiento de la potencia instalada será:

$$\frac{100000 \frac{\text{frig.}}{\text{hora}}}{25 \text{ CV}} = 4000 \frac{\text{frigorías}}{\text{CV-hora}}$$

Este rendimiento es un poco bajo; en realidad, probablemente el compresor debiera ser de dos etapas. Del diagrama entrópico del  $\text{NH}_3$  obtenemos al inicio de la compresión ( $P = 2.97 \text{ Kg/cm}^2$ ,  $T = 263 \text{ °K}$ ,  $x = 1$ ) que el volumen específico es:  $v = 0.418 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Por lo tanto el caudal horario que debe manejar el compresor es:

$$V = 370 \text{ Kg/hora} \times 0.418 \text{ m}^3/\text{Kg} = 154.66 \text{ m}^3/\text{hora}$$

De donde:

$$\eta_v = 1.0 - 0.05 \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = 1.0 - 0.05 \left( \frac{10.22}{2.97} \right) = 1.0 - 0.05 \times 3.44 = 0.83$$

Adoptamos  $c/d = 1.2$ ,  $N = 320 \text{ rpm}$  y obtenemos de la (10-6):

$$d = \sqrt{\frac{154.66}{47.12 \times 0.83 \times 320 \times 1.2}} = 217 \text{ mm}$$

Por lo tanto  $c = 261 \text{ mm}$  y el compresor tiene dimensiones razonables.

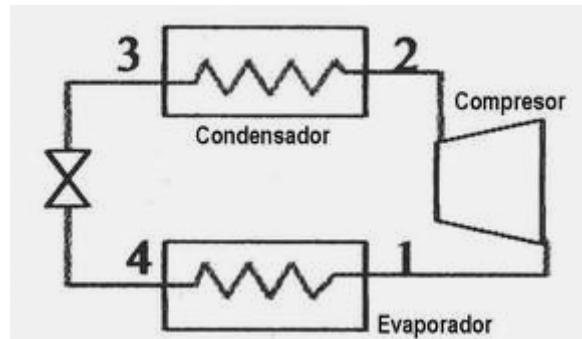
### Ejemplo 10.2 Cálculo de un equipo frigorífico.

Un sistema de refrigeración por compresión de vapor emplea Freón-12 con un caudal másico de 6  $\text{Kg/min}$ . El refrigerante entra en el compresor como vapor saturado a 1,5 bar, y sale a 7 bar. El rendimiento isentrópico del compresor es del 70 %. El fluido abandona el condensador como líquido saturado. La temperatura de la cámara es de  $-10 \text{ °C}$ , y la del ambiente  $22 \text{ °C}$ . No hay pérdidas de calor ni de presión en el circuito de refrigerante. Se pide:

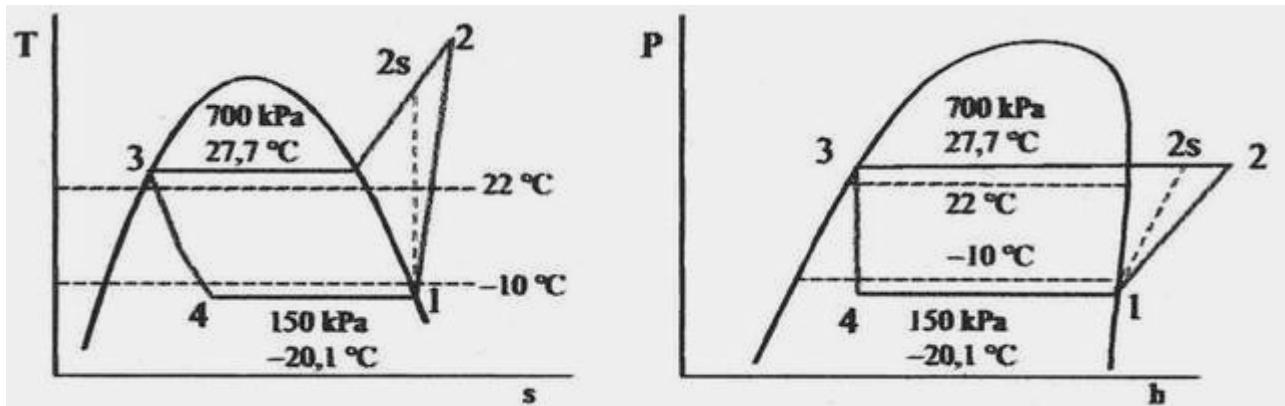
- Representar el proceso en los diagramas termodinámicos  $T-S$  y  $P-H$ .
- Calcular el máximo coeficiente de eficiencia frigorífica de un equipo que opere entre estas dos fuentes.
- Calcular el coeficiente de eficiencia frigorífica real de este ciclo.
- Calcular la capacidad de refrigeración, en  $\text{Kw}$ .
- Calcular el rendimiento exergético de la instalación.

Solución

El diagrama de flujo del sistema es el que vemos a continuación.



a) Los diagramas termodinámicos  $T-S$  y  $P-H$  se pueden observar a continuación.



Las propiedades termodinámicas que corresponden a cada punto en los diagramas anteriores se muestran en la siguiente tabla. Los valores que definen el estado de cada punto se ven en negrita. Se obtuvieron de la gráfica de propiedades del R-12 que figura en el Apéndice al final de este capítulo.

Estado	$P$ [kPa]	$T$ [°C]	$h$ [kJ/Kg]	$s$ [kJ/Kg K]	$x$ [adimensional]
1	<b>150</b>	-20.1	179.07	0.7103	<b>1</b>
2s	<b>700</b>		206.24	<b>0.7103</b>	-
2	<b>700</b>		217.88		-
3	<b>700</b>	27.7	62.24		<b>0</b>
4	<b>150</b>	-20.1		<b>62.24</b>	

b) El coeficiente de eficiencia frigorífica máximo para este sistema se calcula suponiendo un comportamiento de máquina de Carnot reversible, de modo que obtenemos:

$$\text{cef}_{\text{Carnot}} = \frac{263}{22 - (-10)} = \frac{263}{32} = 8.22$$

c) El coeficiente de eficiencia frigorífica real de este ciclo se calcula a partir de los datos de la tabla.

$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_2}{\dot{W}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = \frac{179.07 - 62.24}{217.88 - 179.07} = 3.01$$

d) La capacidad de refrigeración, en Kw se puede calcular a partir del balance de energía en el evaporador.

Puesto que el calor tomado en la fuente fría debe ser igual a la variación del contenido de energía del fluido frigorífico, tenemos la siguiente igualdad.

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}(h_1 - h_4) = \frac{6}{60} (179.07 - 62.24) = 11.68 \frac{\text{KJ}}{\text{seg}} = 11.68 \text{ KW}$$

e) El rendimiento exergético de la instalación se calcula haciendo el cociente de las exergías obtenidas (que dependen del calor que cede la fuente fría en la cámara fría) sobre las exergías consumidas, que equivalen al trabajo del compresor. Es decir:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{B}_q}{\dot{W}}$$

En cuanto a las exergías obtenidas, se obtienen tomando en cuenta el intercambio de calor. Recordemos que se trató esta cuestión en el apartado **5.14.2** del capítulo **5**. Allí obtuvimos la ecuación (5-51) que nos permite calcular la exergía del calor.

$$\dot{B}_q = \dot{Q}_2 - \frac{T_1}{T_2} \dot{Q}_2 = \dot{Q}_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

En consecuencia, reemplazando tenemos:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{Q}_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)}{\dot{W}} = \text{cef} \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = 3.01 \left( 1 - \frac{295}{263} \right) = 0.366$$

Es decir que el rendimiento exergético es el 36.6%.

### Ejemplo 10.3 Cálculo de un equipo frigorífico.

Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere eliminar 1000000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente caliente) es de  $25^{\circ}\text{C}$ . Determinar la potencia del compresor, el caudal de masa de fluido refrigerante que circula por unidad de tiempo y el coeficiente de efecto frigorífico. Comparar con los resultados del ejemplo anterior.

#### Solución

La carga de calor a eliminar en unidades SI equivale a 116300 J/seg. Las temperaturas absolutas son: temperatura de salida del condensador =  $298\text{ K}$ ; temperatura operativa del evaporador =  $263\text{ K}$ . En el diagrama de propiedades termodinámicas del HFC-134a que encontramos en el Apéndice al final de este capítulo se ubican los puntos siguientes: **1** al ingreso al compresor, **2** a la salida del compresor e ingreso al condensador, **3** a la salida del condensador e ingreso a la válvula expansora, y **4** a la salida de la válvula expansora e ingreso al evaporador. Las propiedades de interés para el cálculo en esos puntos son las siguientes.

Punto	Temperatura [°K]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
1	263	200601	392866	0
2	303	666063	417455.7	0
3	298	666063	234643	0
4	263	200601	234643	23.24

Calculamos la potencia requerida del compresor, obteniendo 18.1 KW, lo que equivale a 24.2 HP. La cantidad de calor extraída en el condensador es: 134373.3 J/seg. El coeficiente de efecto frigorífico **cef** es: 6.435. El caudal de masa de HFC-134a es: 0.735 Kg/seg.

Comparando el comportamiento del equipo actual que usa refrigerante HFC-134a con el del equipo del ejemplo anterior, que para la misma carga calórica operaba con amoníaco, notamos que el **cef** obtenido es menor en el caso actual (6.345) comparado con el **cef** del equipo que funciona con amoníaco que vale 6.47. El caudal de masa de amoníaco que circula es del orden de 0.1 Kg/seg comparado con el caudal de 0.735 Kg/seg de refrigerante HFC-134a, siendo además que este último es mucho mas caro. El consumo de energía en el equipo que opera con refrigerante HFC-134a es algo menor (24.2 HP) comparado con el del que opera con amoníaco, que es del orden de 24.5, ambos en base teórica, sin considerar rendimientos del compresor.

### **10.2.2 Efecto de disminuir la temperatura operativa del condensador**

¿Qué efecto tiene la disminución de la temperatura operativa del condensador?. Es fácil ver en la segunda figura del apartado **10.2** que si esta temperatura disminuye, el punto **c** se desplazará hacia la izquierda, y en consecuencia también lo hace el punto **d**, que se encuentra sobre la isoterma inferior, dando como resultado un título menor o sea menor proporción de vapor y mayor de líquido. Esto es beneficioso porque cuanto mayor sea la proporción de líquido tanto mayor será la cantidad de calor absorbida por el fluido refrigerante en la cámara fría.

Operativamente es posible disminuir la temperatura del condensador de tres maneras. Una es mediante un fluido de enfriamiento de menor temperatura. Por ejemplo en un condensador de aire es posible obtener una menor temperatura de funcionamiento si se puede usar agua, que por lo general está disponible a menor temperatura que el aire atmosférico.

La segunda forma es limpiar mas a menudo el condensador. El uso lo ensucia gradualmente. Esto es inevitable, pero si se limpia con frecuencia el efecto del ensuciamiento se hace menor.

Por último, la tercera forma es agrandando el condensador. Al haber mayor superficie de intercambio, el grado de enfriamiento es mayor y baja la temperatura de salida del condensador.

#### Ejemplo 10.4 Cálculo de un equipo frigorífico.

Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere eliminar 100000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente caliente) es de  $25^{\circ}\text{C}$ . Debido a una combinación de limpieza mas frecuente y una menor temperatura del fluido de enfriamiento el condensador opera a  $20^{\circ}\text{C}$  ( $5^{\circ}\text{C}$  menos que antes). Determinar la potencia del compresor, el caudal de masa de fluido refrigerante que circula por unidad de tiempo y el coeficiente de efecto frigorífico. Comparar los resultados con los del ejemplo anterior.

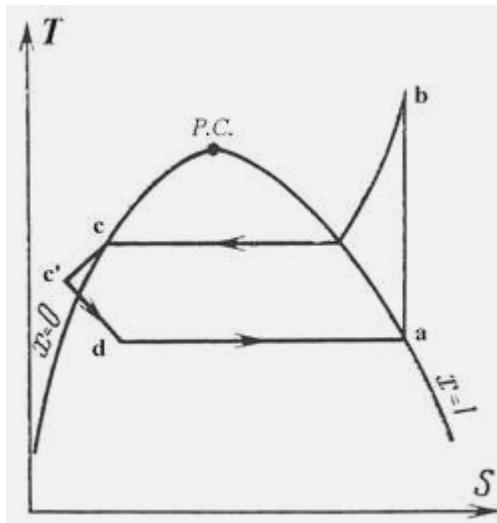
#### Solución

La carga de calor es la misma que en el punto anterior, pero la temperatura del condensador se modifica a  $278\text{ K}$ . En el diagrama de propiedades termodinámicas del HFC-134a que encontramos en el Apéndice al final de este capítulo se ubican los puntos igual que antes obteniendo los siguientes valores.

Punto	Temperatura [°K]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
1	263	200601	392866	100
2	297	572259	414430.6	100
3	293	572259	227526	0
4	263	200601	227526	19.798

La entalpía de la mezcla líquido-vapor a la salida de la válvula de estrangulación se modifica disminuyendo coincidentemente, lo que resulta en una mayor capacidad de enfriamiento. Esto significa que se necesita menor caudal de fluido frigorífico, y como consecuencia el compresor es más chico, consumiendo menor cantidad de energía: 15.2 KW, o sea un 16% menos. Esto es consecuencia del menor caudal de masa de HFC-134a que circula: 0.703 Kg/seg. El coeficiente de efecto frigorífico aumenta: 7.667. Note que se ha disminuido el consumo de energía del equipo, lo que se refleja en un *cef* más alto. También notamos que el título del fluido (expresado como masa de vapor sobre masa total) a la salida de la válvula es menor, lo que es lógico ya que el punto 4 se encuentra desplazado hacia la izquierda. El equipo funciona mejor con la misma temperatura de cámara fría.

#### 10.2.3 Efecto de subenfriar el líquido



Como es sabido, la estrangulación del líquido que sale del condensador genera una pérdida de capacidad frigorífica porque la estrangulación, por ser un proceso isentálpico produce una mezcla de líquido y vapor de la que sólo el líquido es utilizable para extraer calor de la cámara fría. El vapor en cambio se comporta a los efectos prácticos como un fluido inerte, porque la extracción de calor en la cámara fría se produce gracias a la evaporación del líquido. Una manera de compensar esta disminución es subenfriar el líquido en el condensador. Esto significa que en vez de salir del condensador en el estado saturado (condición **c**) lo hace como líquido subenfriado (condición **c'**) en el croquis. Siempre que sea posible, es mejor subenfriar el líquido en el condensador, porque aumenta el coeficiente de efecto frigorífico y disminuye la cantidad de fluido refrigerante que circula. Esto también influye sobre la potencia del compresor, ya que al circular menos fluido este resulta un poco más chico. La ilustración muestra un ejemplo del gráfico *T-S* para una instalación frigorífica de este tipo.

El líquido sale del condensador en la condición **c'**, de modo que el punto **d** se encuentra más a la izquierda, y el salto de entalpía en el evaporador es mayor para la misma masa de fluido frigorífico.

#### Ejemplo 10.5 Cálculo de un equipo frigorífico.

Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere sacar 100000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente caliente) es de  $25^{\circ}\text{C}$ . Se subenfría el fluido desde 25 a  $20^{\circ}\text{C}$ . Comparar los resultados con los del ejemplo anterior.

#### Solución

La carga de calor es la misma que en el ejemplo anterior, pero subenfriando el fluido de 25 a  $20^{\circ}\text{C}$ . Ubicamos los puntos en el diagrama igual que antes, obteniendo los siguientes valores.

Punto	Temperatura [°K]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
1	263	200601	392866	100
2	303	666063	417455.7	100
3	293	572259	227526	0
4	263	200601	227526	19.798

El consumo de energía es menor que en el caso del equipo del segundo ejemplo, pero mayor que en el tercero: 17.3 KW. El caudal de masa de refrigerante es de 0.703 Kg/seg y el  $\text{cef}$  vale 6.724. Al igual que en el caso del ejemplo anterior, se obtiene una mejoría en el  $\text{cef}$  y el compresor opera con menor consumo de energía. No obstante, comparando los resultados de los dos últimos ejemplos con los del penúltimo observamos que el efecto de la disminución de la temperatura del condensador es mas marcado, obteniendo un beneficio mayor que con el subenfriamiento en el condensador.

#### **10.2.4 Efecto de calentar el vapor a la entrada del compresor**

En el ciclo clásico que ilustramos en el apartado **10.2** suponemos que el vapor entra al compresor en condiciones de saturación (punto **a** del diagrama). ¿Qué efecto tendría sobre el coeficiente de efecto frigorífico si entrara en condiciones de vapor sobrecalentado?

Para responder a esta pregunta se deben tener en cuenta dos factores. En primer lugar el sobrecalentamiento desplaza el punto **a** hacia la derecha a presión constante. En consecuencia, tendrá mayor entropía al ingresar al compresor. Esto no es bueno porque el calor que absorbe el gas tendrá efecto sobre el compresor que descarga gas a mayor temperatura. El calor que absorbe el gas al sobrecalentarse se tiene que eliminar en el condensador, lo que significará una mayor carga calórica que se deberá compensar con mayor superficie del condensador, o bien con un mayor caudal de masa de fluido de enfriamiento.

En segundo lugar, al estar mas caliente el gas que ingresa al compresor, tendrá un mayor volumen específico y la tubería de admisión al compresor (tubería de succión) puede tener un diámetro insuficiente para operar correctamente en estas condiciones. La tubería de succión es uno de los componentes mas sensibles del compresor porque constituye el cuello de botella del mismo. Si su diámetro es insuficiente el compresor opera con una sobrecarga no prevista en su diseño que probablemente no se consideró al elegirlo.

Si se quiere que el compresor funcione correctamente será necesario cambiarlo por uno mas grande, con un consumo de energía proporcionalmente mayor, de modo que vemos que el sobrecalentamiento del vapor influye en dos integrantes clave del equipo: el condensador y el compresor. Ambas soluciones son costosas de donde concluimos que conviene evitar el sobrecalentamiento. Este se puede producir por contacto directo de la tubería de succión del compresor con el aire ambiente, que generalmente está a mayor temperatura, lo que permite el flujo de calor hacia el interior de la misma. Para evitarlo hay que asegurar que la aislación de esa tubería esté bien instalada y en buenas condiciones.

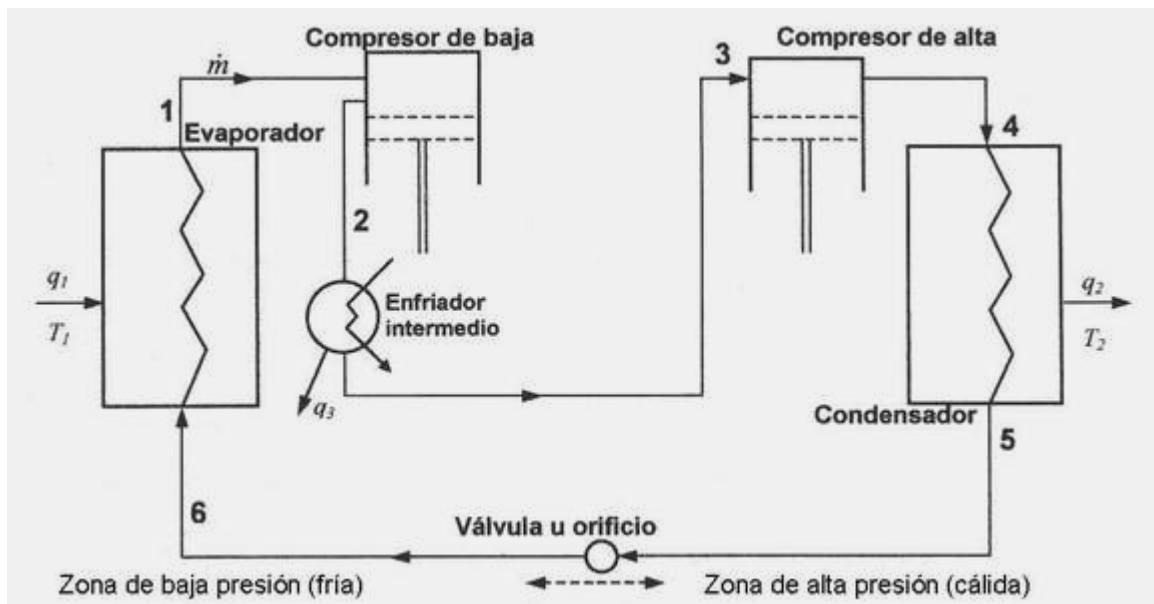
#### **10.2.5 Refrigeración por compresión en varias etapas**

La compresión se puede hacer en varias etapas (generalmente dos) consiguiendo una importante mejora en el rendimiento del compresor. La refrigeración por compresión en varias etapas se puede implementar de distintas maneras, según el objetivo. Una de las formas es mediante el enfriamiento entre las sucesivas etapas de compresión, tal como es normal en los compresores multietapa. Ver para tal fin el capítulo **4**, apartado **4.2.4**. Esta disposición es generalmente poco usada, como veremos a continuación. En su lugar se usa mas a menudo una disposición llamada de inyección, que aprovecha el propio fluido frigorífico como fluido de enfriamiento. Esto tiene la ventaja de que el funcionamiento del equipo se independiza de la temperatura del fluido refrigerante usado en el condensador. Téngase en cuenta que en cualquier caso esta depende de la temperatura atmosférica. En efecto, aunque se use agua como fluido de enfriamiento, esta a su vez se debe enfriar en una torre de enfriamiento (como veremos en el capítulo **12**) que en épocas muy calurosas sólo puede enfriar el agua hasta unos 30 °C. Esto constituye una seria limitación operativa del equipo que resulta intolerable en los sistemas a escala industrial.

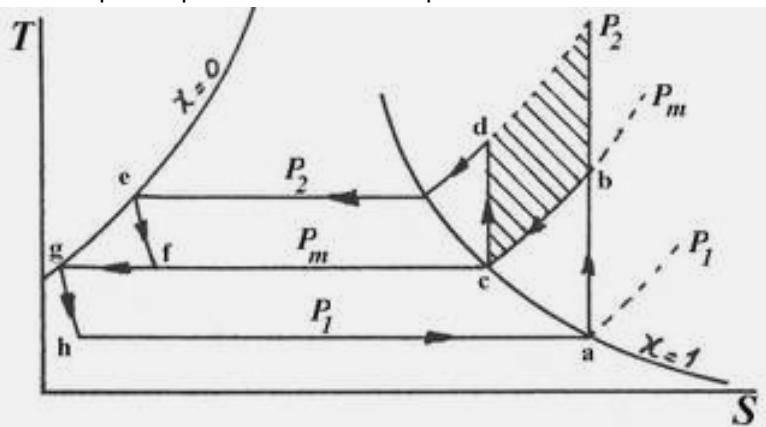
Se conocen dos variantes de la disposición de inyección, denominadas de inyección parcial y de inyección total. La idea básica de la disposición de inyección es usar el líquido frigorífico frío para refrigerar el vapor cálido que sale de la primera etapa de compresión de modo que ingresa a la segunda etapa con una temperatura muy inferior a la que alcanzaría si la compresión se realizase en una sola etapa. Esto permite ahorrar una cierta cantidad de energía y permite usar compresores algo mas pequeños. No obstante, se debe tener en cuenta que estas disposiciones complican el equipo, razón por la cual sólo se usan en instalaciones grandes. Además de la disposición de inyección tenemos otra variante, que se implementa cuando un mismo ciclo frigorífico debe alimentar a mas de una cámara fría, como es el caso de una instalación en la que se deben refrigerar sustancias distintas a diferentes temperaturas. Veamos a continuación las distintas variantes posibles.

##### **10.2.5.1 Refrigeración por compresión en varias etapas con interenfriamiento**

Un equipo en el que se enfriá el fluido a la salida de cada etapa para disminuir los costos operativos y aumentar el coeficiente de eficiencia frigorífica tiene una disposición parecida a la que se observa en el siguiente croquis.



Nótese que se produce una sola expansión en la única válvula del equipo. El diagrama  $T-S$  del proceso se



presenta a la izquierda. Se debe observar que la principal mejora en el *cef* proviene del ahorro de energía producido en el compresor, que viene representada por el área rayada. Pero esta se obtiene a expensas de una mayor complejidad constructiva y operativa. El cálculo de un equipo de estas características se basa en los mismos conceptos usados para analizar el ciclo por compresión en una etapa.

El calor absorbido por unidad de masa de fluido frigorífico en la cámara fría o evaporador es:

$$(10-7)$$

$$q_1 = h_1 - h_6$$

La potencia frigorífica de la cámara fría, es decir la cantidad de calor que se debe eliminar en la cámara fría por unidad de tiempo es un dato. Se puede expresar de la siguiente forma.

$$\dot{Q}_1 = \text{calor absorbido en el evaporador} = \dot{m} q_1$$

En esta igualdad  $\dot{Q}_1$  representa la potencia frigorífica del equipo y  $\dot{m}$  el caudal de masa de fluido frigorífico que circula, expresado en unidades de masa por unidad de tiempo. En consecuencia es posible calcular el caudal de fluido que recorre el ciclo de la siguiente forma.

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_1}{q_1} = \frac{\dot{Q}_1}{h_1 - h_6} \quad (10-8)$$

El intercambio de energía en el condensador se puede evaluar como sigue.

$$\dot{Q}_2 = \text{calor cedido en el condensador} = \dot{m} q_2$$

El calor que entrega en el condensador el fluido frigorífico por unidad de masa  $q_2$  se puede obtener de la siguiente forma.

$$q_2 = h_4 - h_5$$

De esta manera el intercambio de energía por unidad de tiempo en el condensador resulta ser:

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}(h_4 - h_5)$$

La etapa de baja presión toma gas a la presión  $P_1$  y lo comprime hasta la presión  $P_m$  mientras que la etapa de alta presión toma gas a la presión  $P_m$  y lo comprime hasta la presión  $P_2$ . Puesto que el trabajo de cada etapa debe ser el mismo, la presión de salida de la primera etapa  $P_m$  debe cumplir de acuerdo a lo que se deduce en el apartado 4.2.4 del capítulo 4 la siguiente relación:

$$P_m = \sqrt{P_1 \times P_2} \quad (10-9)$$

En cuanto a la temperatura a la que sale el gas del enfriador intermedio, resulta imposible enfriarlo hasta la temperatura de entrada, porque en ese caso saldría del enfriador como una mezcla de líquido y vapor, que no se puede comprimir en la segunda etapa. Lo mas simple consiste en enfriarlo hasta la condición de saturación pero si se hiciese así la diferencia de entalpías por etapa no resultaría igual, y en consecuencia tampoco el trabajo entregado por cada etapa. Por lo tanto la temperatura de enfriamiento debe estar en un valor tal que se verifique la siguiente relación. La potencia de la etapa de baja presión es:

$$\dot{W}_B = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (10-10)$$

La potencia de la etapa de alta presión es:

$$\dot{W}_A = \dot{m}(h_4 - h_3) \quad (10-11)$$

Por lo deducido en el apartado 4.2.4 del capítulo 4 debe ser:

$$\dot{W}_A = \dot{W}_B \Rightarrow \dot{m}(h_4 - h_3) = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Despejando  $h_3$  obtenemos:

$$h_3 = h_4 + h_1 - h_2 \quad (10-12)$$

Dado que conocemos la presión que corresponde al punto 3 y su entalpía, es posible obtener la temperatura que le corresponde. Ahora, una vez obtenidas las propiedades del fluido recalentado en el punto 3, es evidente que el calor eliminado en el enfriador intermedio  $\dot{Q}_3$  se puede obtener de la siguiente relación.

$$\dot{Q}_3 = \dot{m}(h_2 - h_3)$$

De tal modo, el coeficiente de eficiencia frigorífica es:

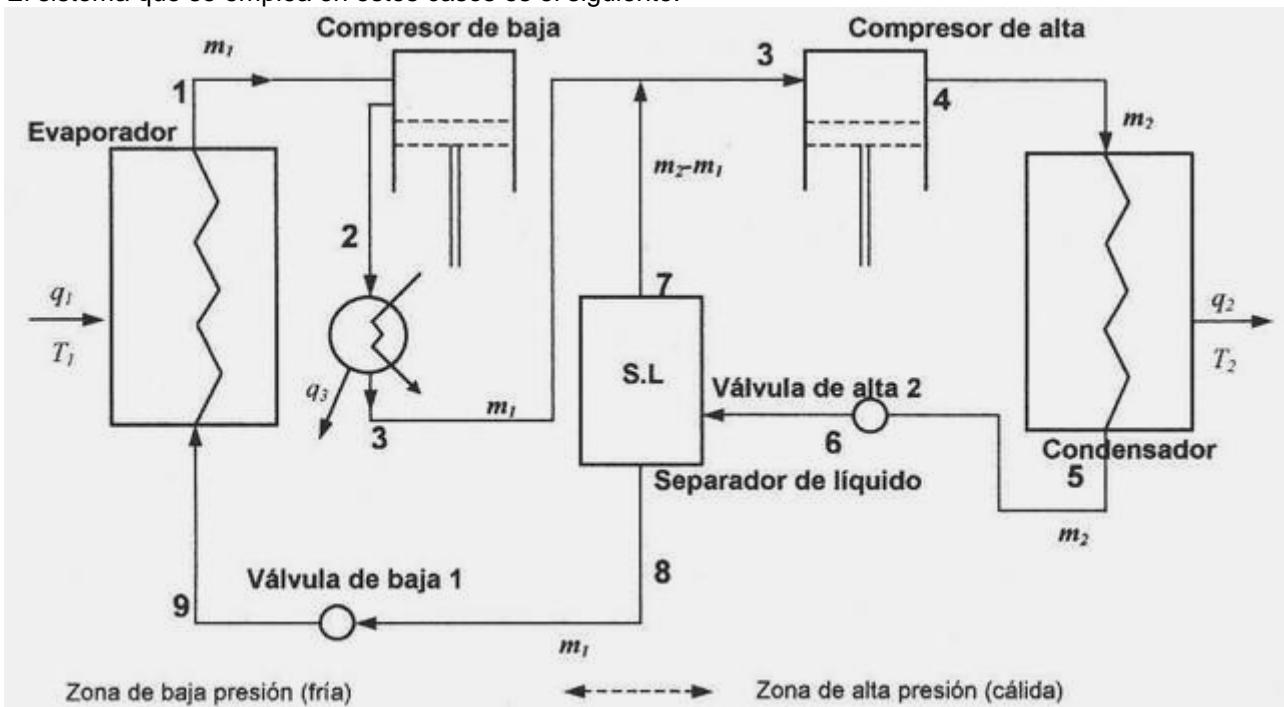
$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} = \frac{h_1 - h_6}{h_4 - h_3 + h_2 - h_1} \quad (10-13)$$

### 10.2.5.2 Refrigeración por compresión auto enfriada en varias etapas

En el esquema anterior tenemos un aprovechamiento poco eficiente del fluido frigorífico que normalmente se obtiene a temperaturas mucho menores que las mas bajas disponibles en los fluidos de enfriamiento comunes, que son aire o agua. Si el enfriamiento intermedio que se requiere para poder usar un compresor de dos o mas etapas se hace aunque sea parcialmente con el propio fluido frigorífico se obtienen tres ventajas.

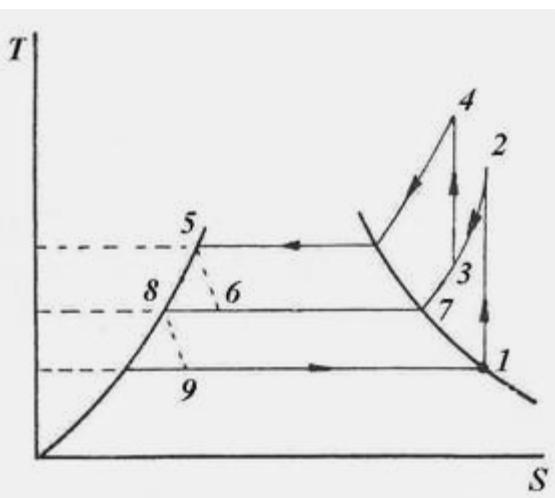
- Por un lado se evitan las conexiones que llevan el fluido de enfriamiento hasta el equipo, así como el sistema de impulsión de ese fluido. Por ejemplo si el fluido de enfriamiento fuese agua, al reemplazar una parte del agua por el fluido frigorífico se ahorra energía en la bomba impulsora, que además resulta mas chica.
- Como el fluido frigorífico se encuentra disponible a temperaturas mucho mas bajas que el agua, lo que significa que el gradiente térmico (de temperaturas) es mayor, y como el intercambio de calor es directamente proporcional al gradiente térmico, el intercambiador de calor que se necesita es mas pequeño si permitimos que el fluido frigorífico frío que proviene de una segunda válvula de expansión se mezcle con el fluido frigorífico caliente que sale de la primera etapa del compresor. Esto obliga a instalar una segunda válvula de expansión, pero ello no significa un inconveniente ya que se obtiene un equipo mucho mas económico y de menor tamaño, puesto que la válvula es mas pequeña y de menor precio que un intercambiador de calor.
- Por último, la instalación de una válvula expansora adicional presenta otra ventaja. Al hacer la expansión en dos etapas, el punto 6 del diagrama T-S anterior se desplaza hacia la izquierda, dando como resultado que la mezcla que entra al evaporador sea mas rica en líquido. Esto es una mejora, ya que como hemos explicado anteriormente conviene que la cantidad de vapor en la mezcla sea lo mas baja posible.

El sistema que se emplea en estos casos es el siguiente.



El proceso funciona de la siguiente forma. Una corriente  $m_1$  circula a través del compresor de baja presión. Como consecuencia de la compresión su temperatura aumenta hasta el valor  $T_2$ . Se enfria hasta la temperatura  $T_3$  en el enfriador intermedio, de donde sale para mezclarse con una corriente de gas proveniente del separador de líquido identificado como **S.L.** en el croquis, que recibe una mezcla que proviene de la válvula expansora de alta presión **2**.

El líquido va a la válvula expansora **1** y al evaporador. En el punto **3** se juntan la corriente  $m_1$  que viene del enfriador intermedio y la corriente ( $m_2 - m_1$ ) que viene del separador dando como resultado la corriente  $m_2$ , que ingresa al compresor de alta presión, desde donde se hace pasar por el condensador. El diagrama *T-S* que representa el ciclo correspondiente a esta disposición se observa a continuación.



Lo primero que debemos hacer es discutir la cuestión de la temperatura de salida del enfriador intermedio. Este enfriador toma el vapor recalentado que sale de la primera etapa de compresión y lo enfriá hasta la temperatura  $T_3$ .

La pregunta que se plantea es la siguiente: ¿qué valor debe tener esa temperatura para que el ciclo funcione en las mejores condiciones posibles?. Para responder a esta pregunta debemos analizar el ciclo. Refiriéndonos al ciclo que se muestra en el diagrama *T-S* anterior vemos que desde el punto de vista del compresor este funcionará mejor cuanto mayor sea el área rayada, que representa el ahorro de energía cuando se usan dos etapas con respecto a la compresión en una etapa.

Un balance total de energía en el proceso muestra lo siguiente.

$$\dot{Q}_1 + \dot{W}_A + \dot{W}_B = \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3 \quad (10-14)$$

La suma de los flujos de energía por unidad de tiempo a la izquierda del igual representa la energía que ingresa al sistema (considerado como el conjunto de los intercambiadores de calor y los compresores), mientras que la suma de los flujos de energía por unidad de tiempo a la derecha del igual representa la energía que sale del sistema.

El parámetro general más importante para medir la eficiencia en el uso de la energía que maneja el sistema es el coeficiente de eficiencia frigorífica, que es:

$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_l}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} \quad (10-15)$$

Despejando  $\dot{Q}_l$  de esta relación obtenemos:  $\dot{Q}_l = \text{cef}(\dot{W}_A + \dot{W}_B)$

Reemplazando  $\dot{Q}_l$  en el balance total de energía del proceso (10-14) obtenemos:

$$\text{cef}(\dot{W}_A + \dot{W}_B) + \dot{W}_A + \dot{W}_B = \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3$$

Agrupando:

$$(\dot{W}_A + \dot{W}_B)(\text{cef} + 1) = \dot{Q}_2 + \dot{Q}_3$$

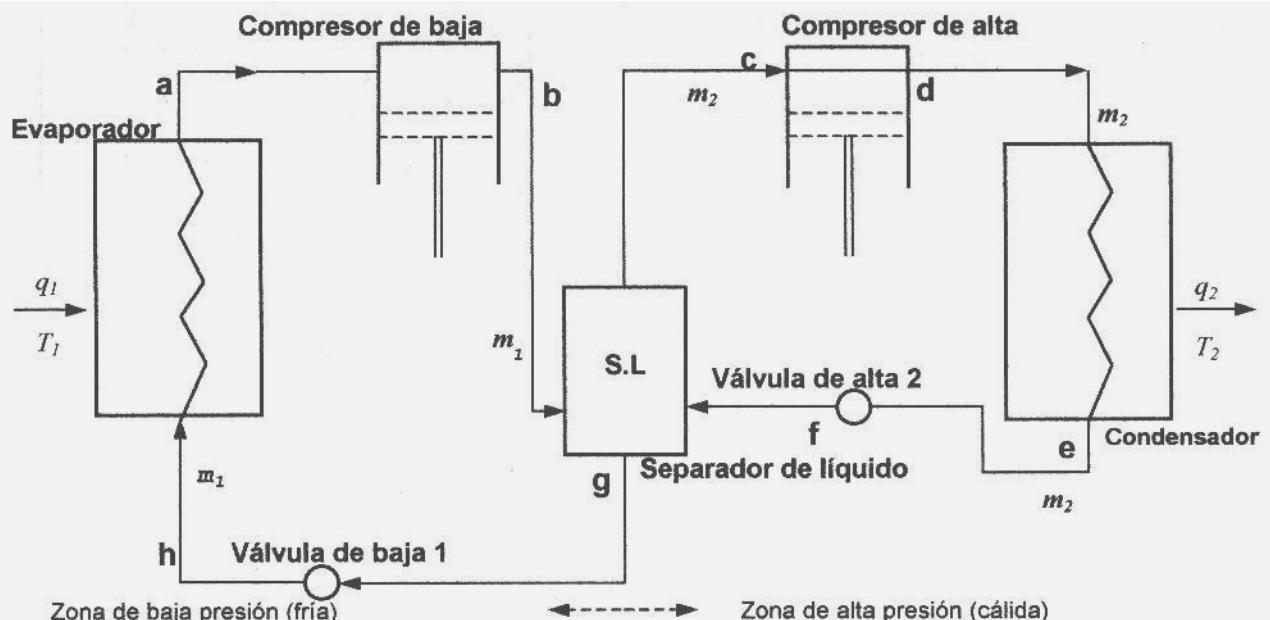
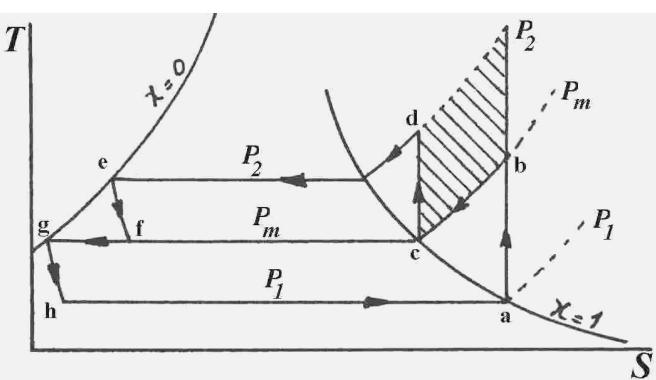
de donde:

$$\text{cef} + 1 = \frac{\dot{Q}_2 + \dot{Q}_3}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} \Rightarrow \text{cef} = \frac{\dot{Q}_2 + \dot{Q}_3}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} - 1 \quad (10-17)$$

Ahora, si queremos que el ciclo frigorífico sea más eficaz debemos buscar las condiciones que aumentan el valor del cef. Asumiendo que la carga de calor  $\dot{Q}_2$  eliminada en el condensador es constante, esto se consigue de dos maneras: aumentando el valor de  $\dot{Q}_3$  todo lo que sea posible o disminuyendo la suma de trabajo consumido por ambas etapas todo lo que se pueda. Esto solo se consigue si el punto 3 y el punto 7 coinciden, porque entonces el área de trabajo ahorrado es máxima, y también lo es el calor  $\dot{Q}_3$ , teniendo en cuenta que no se puede enfriar el gas por debajo de la condición que corresponde al estado saturado.

El ciclo que describe esta disposición es el que se observa a la izquierda. El trabajo ahorrado equivale a la superficie rayada. El sistema se describe en el siguiente croquis.

El ciclo que describe esta disposición es el que se observa a la izquierda. El trabajo ahorrado equivale a la superficie rayada. El sistema se describe en el siguiente croquis.



El análisis del proceso sigue lineamientos muy similares a los que se usaron en el caso anterior. Nótese que debido al hecho de que ambas etapas del compresor manejan distintos caudales de masa es difícil que tengan la misma potencia. En la práctica se deben instalar dos compresores distintos, que manejan diferentes relaciones de compresión, distintos caudales de masa, y por supuesto tienen potencias distintas. El calor absorbido por unidad de masa de fluido frigorífico en la cámara fría o evaporador es:

$$q_1 = h_h - h_a \quad (10-18)$$

La potencia frigorífica de la cámara fría es conocida. Se puede expresar como lo hicimos antes.

$$\dot{Q}_l = \dot{m}_l q_l$$

En consecuencia, es fácil determinar el caudal de masa  $\dot{m}_l$ :

$$\dot{m}_l = \frac{\dot{Q}_l}{q_l} = \frac{\dot{Q}_l}{h_h - h_a} \quad (10-19)$$

El intercambio de energía por unidad de tiempo en el condensador se puede evaluar de la siguiente manera.

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}_2 q_2$$

donde:

$$q_2 = h_d - h_e$$

Puesto que no conocemos la magnitud del caudal de masa  $\dot{m}_2$ , será necesario calcularlo.

Para ello podemos hacer un balance de energía en el separador de líquido que se alimenta con la mezcla que sale de la válvula expansora 2. La mezcla de líquido y vapor que entra al separador en la condición f está en equilibrio con el vapor que sale en la condición c y con el líquido que sale en la condición h.

En consecuencia:

$$\dot{m}_2 h_f = \dot{m}_l h_g + (\dot{m}_2 - \dot{m}_l) h_c \quad (10-20)$$

Reordenando:

$$\dot{m}_2 h_f - \dot{m}_2 h_c = \dot{m}_l h_g - \dot{m}_l h_c$$

Reagrupando y despejando  $\dot{m}_2$ :

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_l \frac{h_c - h_g}{h_c - h_f} \quad (10-21)$$

Continuamos el análisis observando que la condición c es todavía desconocida, y que la expresión para  $\dot{m}_2$  que acabamos de deducir depende de  $h_c$ . Por otra parte, volviendo a la expresión que obtuvimos antes para  $\dot{m}_l$  notamos que depende de  $h_h$  pero como el punto h se deduce del g, estamos en las mismas.

Se pueden tomar dos caminos para superar este inconveniente. El primero es adoptar la presión intermedia  $P_m$  en forma arbitraria con lo que automáticamente queda fijada la temperatura de equilibrio. El otro camino es aceptar la hipótesis de igualdad de trabajos por etapa; tal como se deduce en el apartado 4.2.4 del capítulo 4 debe ser:

$$P_m = \sqrt{P_l \times P_2} \quad (10-22)$$

Puesto que la temperatura  $T_3$  se corresponde con la presión  $P_m$  en el equilibrio, se pueden obtener fácilmente las condiciones c y d, de las cuales se deducen las condiciones e y f; también se pueden obtener las condiciones g y h.

Suponiendo que se imponga la condición de que los trabajos por etapa sean iguales, entonces se debe cumplir una relación ya deducida anteriormente.

La potencia de la etapa de baja presión es:

$$\dot{W}_B = \dot{m}_l (h_b - h_a) \quad (10-23)$$

La potencia de la etapa de alta presión es:

$$\dot{W}_A = \dot{m}_2 (h_d - h_c) \quad (10-24)$$

De estos datos es fácil calcular el coeficiente de eficiencia frigorífica de la siguiente ecuación.

$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_l}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} \quad (10-25)$$

El calor extraído del gas en el enfriador se calculará tomando la diferencia de entalpías de la corriente de vapor recalentado que sale de la primera etapa de compresión de caudal  $\dot{m}_1$  que pasa por el enfriador intermedio.

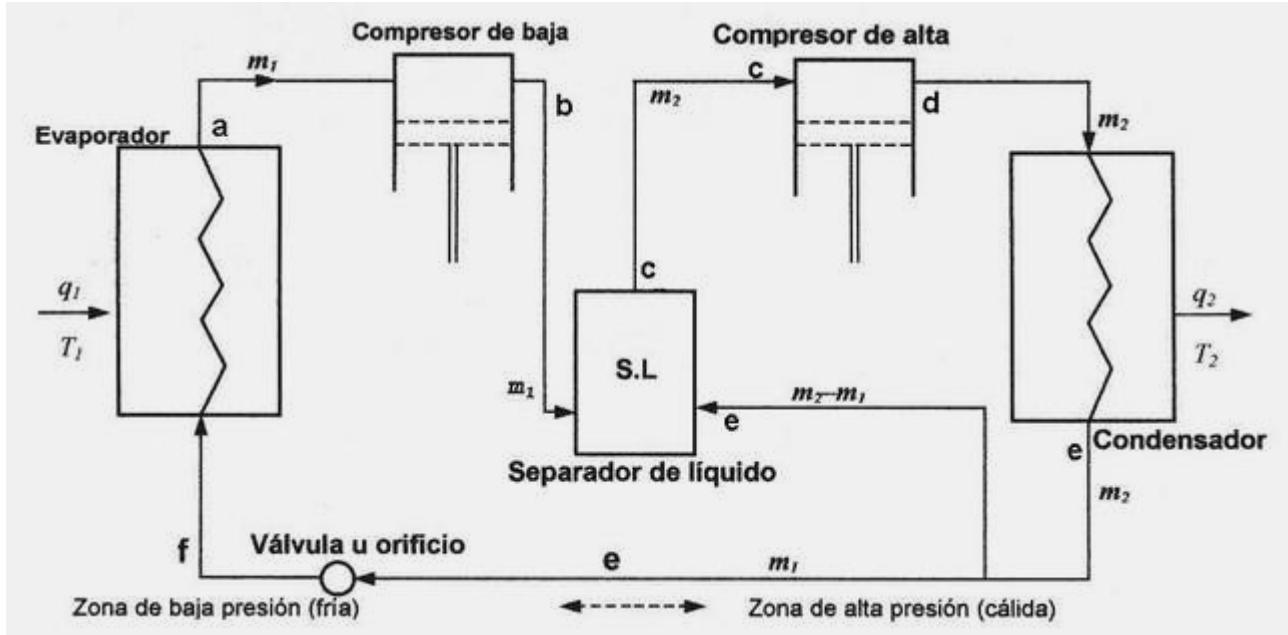
$$\dot{Q}_3 = \dot{m}_1(h_b - h_c) \quad (10-26)$$

#### 10.2.5.3 Refrigeración por compresión en varias etapas a inyección parcial

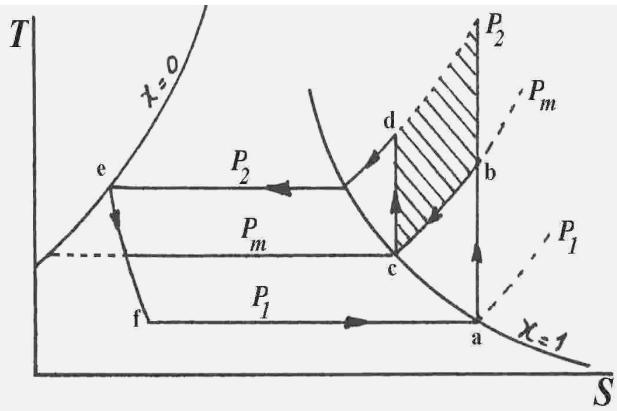
En el apartado anterior se sugiere que un uso mas eficaz del fluido frigorífico pasa por la disminución del papel que juega el enfriador intermedio, aprovechando el hecho de que el fluido frigorífico sale de la válvula de expansión a una temperatura mucho mas baja que la ambiente. Esta afirmación por supuesto sólo es válida en climas templados o cálidos, ya que en climas muy fríos puede suceder que el aire atmosférico se encuentre a temperaturas por debajo del cero centígrado, pero no es normal instalar un equipo frigorífico que opera a temperaturas de cámara fría comparables con la ambiente. En efecto, ¿qué sentido tendría construir un equipo frigorífico si la temperatura ambiente es igual o menor que la de la cámara fría?

Avanzando un paso mas allá en nuestro razonamiento, el fluido frigorífico se podría usar para enfriar la corriente que sale de la primera etapa del compresor eliminando por completo el enfriador intermedio. Con esta disposición tendríamos un equipo mas compacto y sencillo, que por supuesto tiene menor costo inicial y operativo. Esta disposición es llamada a *inyección*. Se conocen dos variantes: la disposición a inyección parcial y la disposición a inyección total.

En la disposición a inyección parcial se produce la mezcla de una parte del líquido proveniente del condensador que recibe el vapor de la etapa de alta presión con el vapor caliente que proviene de la etapa de baja presión. El resto del líquido proveniente del condensador se envía a la válvula de expansión, de la que sale la mezcla de líquido y vapor que va al evaporador situado en la cámara fría. El esquema se observa a continuación.



Como se puede apreciar en el croquis, de la totalidad del caudal de masa del fluido de trabajo sólo una parte circula por la válvula. Llamamos  $\dot{m}_1$  a esta corriente. Puesto que la válvula sólo es atravesada por una parte del caudal (que llamamos  $\dot{m}_2$ ) que pasa por el condensador, se deduce que  $\dot{m}_2$  debe ser mayor que  $\dot{m}_1$ . Esto significa en otras palabras que los dos compresores, el de baja y el de alta presión, no manejan el mismo caudal, ya que el caudal  $\dot{m}_1$  que atraviesa el compresor de baja presión es menor que el caudal  $\dot{m}_2$ . En consecuencia, el compresor no puede funcionar como un compresor en dos etapas tal como se describe en el apartado 4.2.4 del capítulo 4 sino que en realidad se trata de dos compresores independientes.



sabe cuánto calor hay que extraer en la cámara fría.

Llamaremos  $\dot{Q}_2$  a la carga frigorífica. Resulta evidente que:

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}_1 (h_a - h_f) \Rightarrow \dot{m}_1 = \frac{\dot{Q}_2}{h_a - h_f} \quad (10-27)$$

Para obtener el caudal de masa  $\dot{m}_2$  se debe plantear un balance de energía en la vasija de media presión, recipiente mezclador o separador de líquido. El balance es el siguiente.

$$\dot{m}_1 h_b + (\dot{m}_2 - \dot{m}_1) h_f = \dot{m}_2 h_c$$

En consecuencia, reordenando y despejando obtenemos:

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_1 \frac{h_b - h_f}{h_c - h_f} \quad (10-28)$$

Analizando esta expresión vemos claramente que para poderla resolver es necesario conocer las temperaturas de operación  $T_1$  y  $T_2$  del evaporador y del condensador y también la temperatura de la vasija de media presión, o en su defecto la presión intermedia  $P_m$  lo que es lo mismo, ya que la vasija de media presión contiene líquido en equilibrio con su vapor. A partir de los valores calculados de caudales es posible encontrar la potencia del compresor de baja presión, la potencia del compresor de alta presión y el calor intercambiado por unidad de tiempo en el evaporador. La potencia del compresor de baja presión es:

$$\dot{W}_B = \dot{m}_1 (h_b - h_a) \quad (10-29)$$

La potencia del compresor de alta presión es:

$$\dot{W}_A = \dot{m}_2 (h_d - h_c) \quad (10-30)$$

El calor cedido por unidad de tiempo en el condensador es:

$$\dot{Q}_1 = \dot{m}_2 (h_d - h_e) \quad (10-31)$$

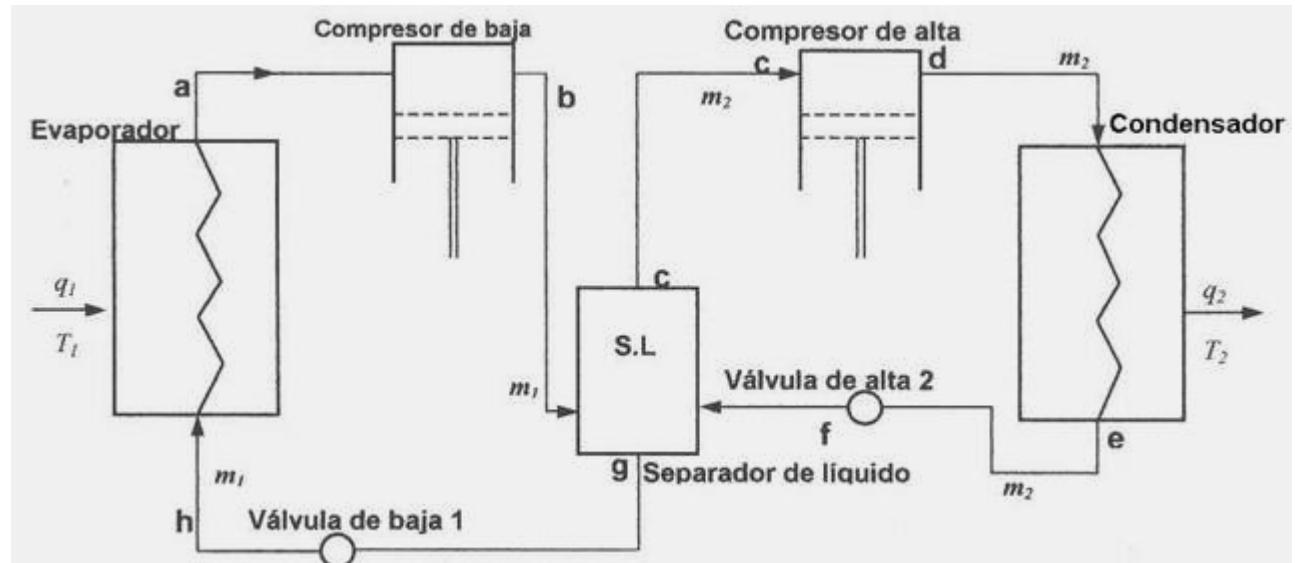
El coeficiente de eficiencia frigorífica será entonces:

$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} \quad (10-32)$$

#### 10.2.5.4 Refrigeración por compresión en varias etapas a inyección total

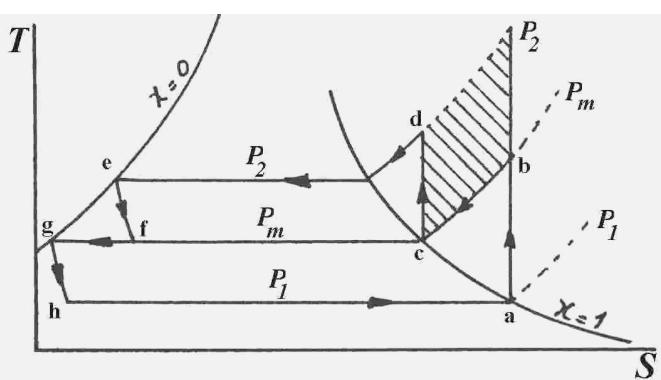
A diferencia de lo que sucede en la disposición de inyección parcial, en la disposición de inyección total el líquido que se envía al evaporador se extrae de la vasija de media presión, que actúa en su doble función de separar el vapor y el líquido y como mezclador de las corrientes que provienen del cilindro de baja y del cilindro de alta. Esta disposición es mas eficiente que la de inyección parcial, y resulta preferible, por lo que es mas usada.

El esquema es el siguiente:



De un análisis del esquema del equipo se deduce que también en este caso el caudal que atraviesa ambas etapas es distinto por lo que los tamaños de los compresores y sus consumos de energía serán distintos. Para poder resolver el ciclo se necesitará conocer las temperaturas operativas del evaporador  $T_1$  y del condensador  $T_2$ , y la temperatura de la vasija de media presión, o en su defecto la presión intermedia  $P_m$ , por las mismas razones que hemos explicado en el caso del ciclo de inyección parcial.

El ciclo que describe la disposición de inyección total es el siguiente.



sola etapa necesario para obtener la presión  $P_2$ . El análisis del ciclo es similar al que se hace en el apartado anterior. El calor absorbido por el fluido en el evaporador por unidad de masa es:

$$q_2 = h_h - h_a \quad (10-33)$$

El calor cedido en el condensador por unidad de masa es:

$$q_1 = h_d - h_e \quad (10-34)$$

La potencia frigorífica por unidad de tiempo  $\dot{Q}_2$  de la instalación es un dato, y de la relación deducida anteriormente se obtiene el caudal de masa que circula por el evaporador  $\dot{m}_1$ :

$$\dot{m}_1 = \frac{\dot{Q}_2}{h_a - h_g} \quad (10-35)$$

Para obtener el caudal de masa  $\dot{m}_2$  se plantea un balance de energía en la vasija de media presión:

$$\dot{m}_1 h_b + \dot{m}_2 h_f = \dot{m}_2 h_c + \dot{m}_1 h_g$$

Reordenando y despejando se obtiene:

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_1 \frac{h_b - h_g}{h_c - h_f} \quad (10-36)$$

Entonces es posible calcular: la potencia del compresor de baja presión, la potencia del compresor de alta presión y el calor absorbido por unidad de tiempo en el evaporador. La potencia del compresor de baja presión es:

$$\dot{W}_B = \dot{m}_1 (h_b - h_a) \quad (10-37)$$

La potencia del compresor de alta presión es:

$$\dot{W}_A = \dot{m}_2 (h_d - h_c) \quad (10-38)$$

El calor cedido por unidad de tiempo en el condensador es:

$$\dot{Q}_l = \dot{m}_2 (h_d - h_e) \quad (10-39)$$

El coeficiente de eficiencia frigorífica será entonces:

$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_l}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} \quad (10-40)$$

#### Ejemplo 10.6 Cálculo de un equipo frigorífico.

Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere eliminar 100000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente caliente) es de  $25^{\circ}\text{C}$ . El ciclo funciona según el esquema de inyección total. Determinar la potencia del compresor, el caudal de masa de fluido refrigerante que circula por unidad de tiempo y el coeficiente de efecto frigorífico. Como en el ejemplo 4, se subenfría el fluido desde  $25^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del separador-mezclador es de  $0^{\circ}\text{C}$ .

#### Solución

El problema es el mismo del ejemplo 2. La carga de calor a eliminar en unidades SI equivale a 116300 J/seg. Las temperaturas absolutas son: temperatura de salida del condensador =  $298\text{ K}$ ; temperatura operativa del evaporador =  $263\text{ K}$ . La temperatura de subenfriamiento del líquido es de  $293\text{ K}$  (desde  $25^{\circ}\text{C}$  como en el ejemplo 4) y la temperatura del separador-mezclador es de  $273\text{ K}$ . Hay dos etapas de compresión, sin enfriamiento intermedio ya que se trata de un ciclo de inyección total.

En el diagrama de propiedades termodinámicas del HFC-134a que encontramos en el Apéndice al final de este capítulo se ubican los puntos siguientes: **1** al ingreso a la primera etapa del compresor; **2** a la salida de la primera etapa del compresor e ingreso al separador o vasija de media presión; **3** a la entrada a la segunda etapa del compresor (vapor que sale del separador); **4** a la salida de la segunda etapa del compresor y entrada al condensador de donde sale subenfriado en la condición **5** que es la de ingreso a la válvula expansora de alta presión, y **6** a la salida de la válvula expansora de alta presión e ingreso al separador. En el circuito de baja presión tenemos líquido en la condición **7** que sale del separador e ingresa a la válvula expansora de baja presión de donde sale con la condición **8** que es también la de entrada al evaporador.

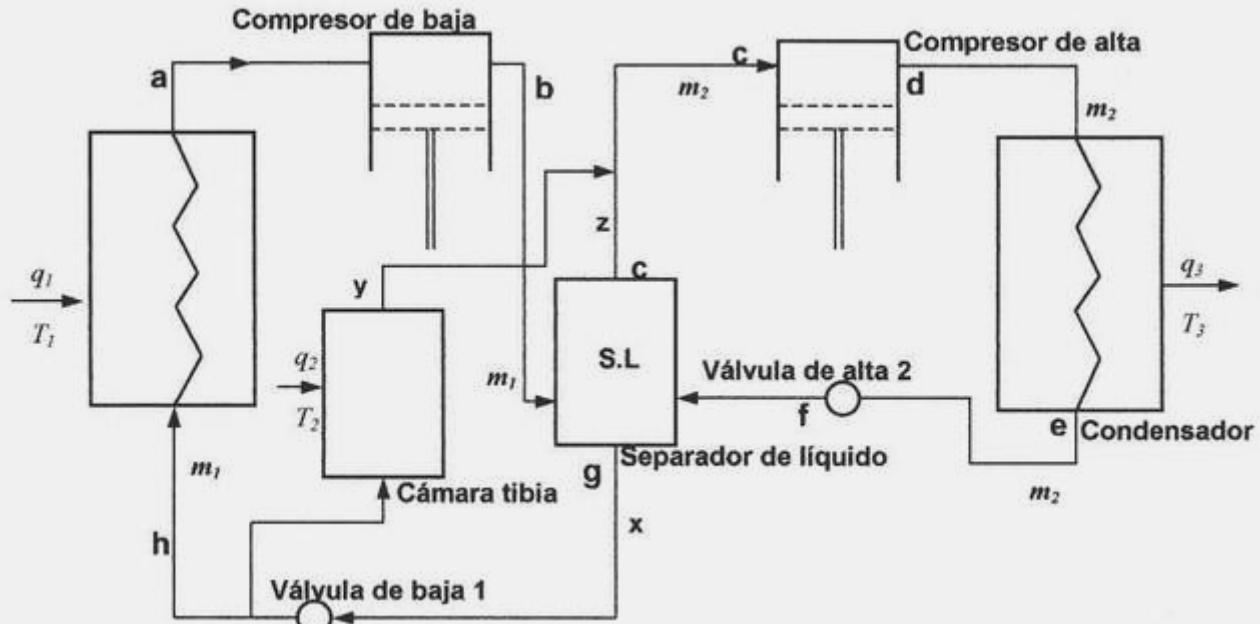
Las propiedades de interés para el cálculo en esos puntos son las siguientes.

Punto	Temperatura [°K]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
<b>1</b>	263	200601	392866	100
<b>2</b>	275	292925	400431.1	100
<b>3</b>	273	292925	398803	100
<b>4</b>	301	666063	415526.6	100
<b>5</b>	298	666063	234634	0
<b>5'</b>	293	572259	227526	0
<b>6</b>	273	292925	227526	13.846
<b>7</b>	273	292925	200000	0
<b>8</b>	263	200601	200000	6.446

Calculamos la potencia requerida del compresor, obteniendo 4.6 KW para la 1<sup>ra</sup> etapa y 11.8 KW para la 2<sup>da</sup>. La cantidad de calor extraído en el condensador es 127672.3 J/seg. El coeficiente de efecto frigorífico cef vale 7.097. El caudal de masa que circula por la 1<sup>ra</sup> etapa es 0.603 Kg/seg y el que circula por la 2<sup>da</sup> etapa es 0.706 Kg/seg. Nótese que el coeficiente de efecto frigorífico tiene un valor más alto que el que le correspondería al equipo si este tuviese una sola etapa sin inyección total, como vemos comparando este valor con el que se obtiene en el ejemplo 2. Sin embargo es menor al que obtenemos en el ejemplo 3.

### 10.2.5.5 Refrigeración por compresión en varias etapas a distintas temperaturas

En instalaciones frigoríficas grandes que tienen dos o más cámaras frías a distintas temperaturas se suele usar una disposición con dos compresores y dos evaporadores, o más si es necesario. Supongamos tener un equipo que opera con dos temperaturas distintas. Los compresores funcionan a distintas presiones, por lo que los seguiremos llamando compresor de alta y compresor de baja. La disposición física resulta análoga pero no igual a la de los casos anteriores, como vemos en el siguiente croquis.



El diagrama  $T-S$  del ciclo es igual al del apartado anterior. Las diferencias en el sistema provienen del hecho de que tenemos tres corrientes que no conocemos relacionadas con la vasija de media presión. Llamaremos  $\dot{x}$ ,  $\dot{y}$ ,  $\dot{z}$ , a estas corrientes. La resolución de las incógnitas en este caso depende de un planteo de los balances de masa y energía en el sistema. Las variables que tenemos se pueden clasificar según su naturaleza en las tres categorías siguientes.

a) Potencia de los compresores:  $\dot{W}_A$  y  $\dot{W}_B$ .

b) Energías intercambiadas entre el sistema y el medio como calor:  $\dot{Q}_1$ ,  $\dot{Q}_2$  y  $\dot{Q}_3$ .

c) Caudales de masa:  $\dot{m}_1$ ,  $\dot{m}_2$ ,  $\dot{x}$ ,  $\dot{y}$ ,  $\dot{z}$ .

De estas variables podemos considerar incógnitas todas menos dos:  $\dot{Q}_1$  y  $\dot{Q}_2$  que se conocen puesto que son las frigorías absorbidas por el equipo en ambas cámaras.

El análisis del ciclo se puede hacer en la siguiente forma. La potencia frigorífica por unidad de tiempo en cada una de las cámaras es un dato, de modo que podemos plantear para la temperatura  $T_1$  la siguiente ecuación.

$$q_1 = h_a - h_h \quad (10-41)$$

La potencia frigorífica por unidad de tiempo a la temperatura  $T_1$  es:

$$\dot{Q}_1 = \dot{m}_1 q_1 \Rightarrow \dot{m}_1 = \frac{\dot{Q}_1}{h_a - h_h} \quad (10-42)$$

De modo análogo para la temperatura  $T_2$  podemos plantear:

$$q_2 = h_c - h_g \quad (10-43)$$

Puesto que la potencia frigorífica por unidad de tiempo a la temperatura  $T_2$  es también un dato, resulta:

$$\dot{Q}_2 = \dot{y} q_2 \Rightarrow \dot{y} = \frac{\dot{Q}_2}{h_c - h_g} \quad (10-44)$$

En consecuencia, tenemos dos variables que podemos calcular. Quedan como incógnitas todos los caudales de masa, el calor que se disipa en el condensador y las potencias consumidas por los dos compresores. Para plantear los balances de masa identificamos dos nudos en los que confluyen corrientes; el nudo 1 corresponde al punto de llegada de la corriente  $\dot{x}$ , que se divide en dos:  $\dot{m}_1$  e  $\dot{y}$ . El nudo 2 corresponde al

punto de llegada de las corrientes  $\dot{z}$  e  $\dot{y}$ , que sumadas dan como resultado la corriente  $\dot{m}_2$ . En consecuencia, los balances de masa son:

Para el nudo 1:

$$\dot{x} = \dot{m}_1 + \dot{y} \quad (10-45)$$

Puesto que tanto  $\dot{m}_1$  como  $\dot{y}$  son conocidos,  $\dot{x}$  se puede calcular.

Para el nudo 2:

$$\dot{m}_2 = \dot{y} + \dot{z} \quad (10-46)$$

Además para la vasija de media presión:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{x} + \dot{z} \quad (10-47)$$

El balance de energía en la vasija es:

$$\dot{m}_1 h_b + \dot{m}_2 h_f = \dot{x} h_g + \dot{z} h_c \quad (10-48)$$

Puesto que conocemos  $\dot{m}_1$  e  $\dot{y}$  conviene poner todas las demás variables en función de las conocidas.

De la ecuación de balance de masas para el nodo 2 se deduce:

$$\dot{m}_1 h_b + \dot{m}_2 h_f = (\dot{m}_1 + \dot{y})h_g + (\dot{m}_2 - \dot{y})h_c \quad (10-49)$$

Despejando  $\dot{m}_2$  resulta:

$$\dot{m}_2 = \frac{\dot{m}_1 \times h_b + \dot{y} \times h_c - (\dot{m}_1 + \dot{y})h_g}{h_c - h_f} \quad (10-50)$$

Por último, la incógnita  $\dot{z}$  se puede calcular fácilmente:

$$\dot{z} = \dot{m}_2 - \dot{y} \quad (10-51)$$

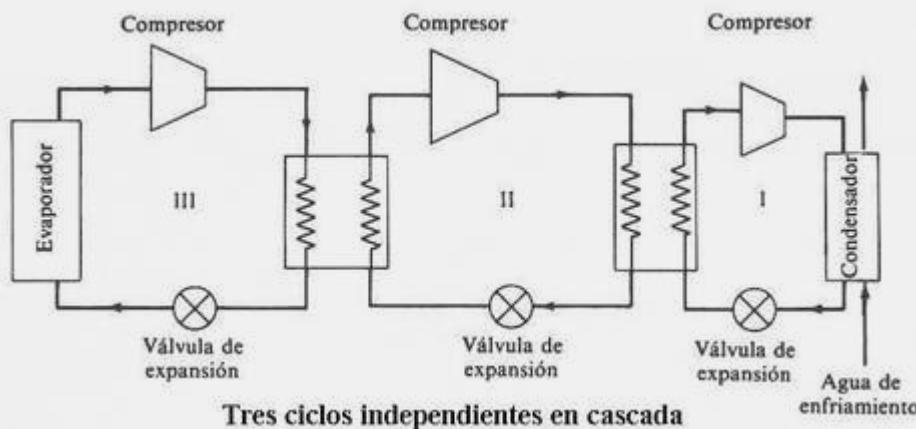
El coeficiente de eficiencia frigorífica es:

$$\text{cef} = \frac{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2}{\dot{W}_A + \dot{W}_B} \quad (10-52)$$

### 10.2.6 Refrigeración por compresión en cascada

Debido a la necesidad de obtener temperaturas muy bajas se han diseñado sistemas cuyo desempeño supera al de los ciclos frigoríficos comunes por compresión de un solo fluido. Un ejemplo es el proceso de licuación del aire, que requiere temperaturas bajísimas. Otro ejemplo lo encontramos en el uso de propano y otros hidrocarburos líquidos en la industria petroquímica. A este conjunto de procesos se los denomina "procesos criogénicos". El vocablo *criogénico* está en realidad mal elegido, porque proviene del griego *kryós* que significa frío, lo que no nos dice nada. Por lo general el término se aplica al conjunto de sistemas destinados a producir muy bajas temperaturas.

El examen de las propiedades termodinámicas de los refrigerantes comunes demuestra que no es posible obtener temperaturas menores a  $-185^{\circ}\text{C}$  en un solo ciclo de compresión, y mucho menos de absorción. Prácticamente cualquier fluido frigorífico que no se congele en el evaporador por efecto de la muy baja temperatura se encontraría por encima del punto crítico en el condensador, y no podría ser condensado, de modo que es imposible obtener temperaturas muy bajas con un ciclo que funcione con un solo fluido.



La solución pasa por una disposición en cascada, en la que cada ciclo toma calor del anterior, de modo que el último produce la menor temperatura.

El croquis muestra tres ciclos en cascada, donde la menor temperatura se obtiene en el evaporador del ciclo III, mientras el ciclo I tiene su mayor temperatura en el condensador enfriado con agua.

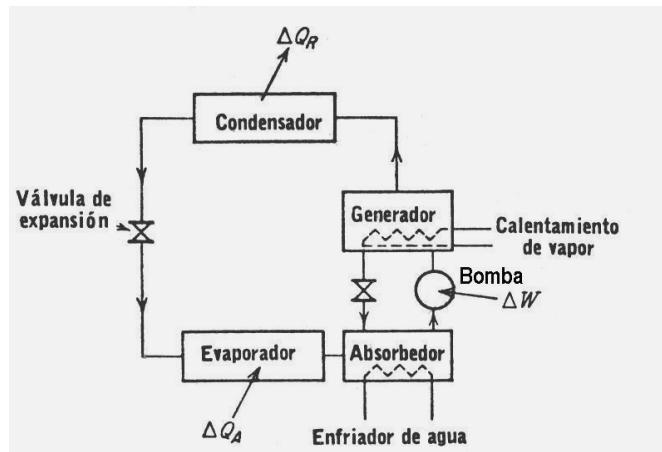
El evaporador del ciclo I es el condensador del II, el evaporador del II es el condensador del III, y así sucesivamente. De esta manera el ciclo III está descargando calor en el ciclo II, y el ciclo II descarga calor en el

ciclo I, que descarga calor al medio. En teoría es posible enganchar tantos ciclos en cascada como se quiera, pero en la práctica existen limitaciones de variada índole. Por este motivo, la mayor parte de estos sistemas opera con dos o tres ciclos en cadena. En un sistema de tres ciclos el fluido frigorífico del ciclo I debería tener su punto de ebullición a una temperatura aproximadamente la mitad entre la temperatura del agua de enfriamiento y la del evaporador del ciclo II. El fluido frigorífico del ciclo II debería tener su punto de ebullición a una temperatura del orden de la tercera parte de la diferencia entre la temperatura del agua de enfriamiento y la del evaporador del ciclo III. La temperatura del evaporador del ciclo III está fijada por el valor que se quiere obtener en la cámara fría. Por ejemplo, una combinación de fluidos que funciona muy bien es la siguiente: propano en el ciclo I, etileno en el ciclo II y metano en el ciclo III.

### 10.3 Refrigeración por absorción

Ya se ha mencionado que el trabajo consumido para impulsar un líquido es mucho menor del que se necesita para comprimir un gas. La refrigeración por absorción toma partido de esta ventaja haciendo innecesario el compresor. Esto significa un ahorro considerable de costo, tanto inicial como operativo. El precio que se debe pagar por esta mejora es una disminución del rango de temperaturas que se pueden alcanzar.

En el método de refrigeración por absorción se reemplaza el compresor por un par de equipos: el *generador* y el *absorbedor*. Al igual que en el método por compresión, refrigerante pasa del condensador a la válvula de expansión y de allí al evaporador, donde toma calor de la cámara fría. Pero en el sistema de refrigeración por absorción el vapor que proviene del evaporador, en vez de ir al compresor es absorbido en el *absorbedor*. Este es un recipiente en el que se pone en contacto el vapor con una solución diluida o débil del fluido refrigerante, formando una solución líquida más concentrada o fuerte que se bombea al generador en el cual reina una presión más elevada. En el generador se calienta la solución y el vapor así producido pasa al condensador donde se enfriá, mientras que la solución débil que resulta de la evaporación del fluido refrigerante pasa al *absorbedor*. En el siguiente croquis vemos un esquema del ciclo de absorción.



Si se compara este esquema con el del apartado 10.2 resulta fácil comprobar que la única diferencia entre ambos reside en el reemplazo del compresor por el generador y el *absorbedor*.

Si bien la cantidad de energía que se ahorra por la ausencia del compresor es importante, existe un consumo bastante grande de energía térmica en el generador que compensa esta ganancia. Además los requerimientos de enfriamiento de los equipos de absorción son mayores que los de compresión y generalmente son más voluminosos y complicados, a pesar de tener menos partes móviles. Debido al consumo de energía térmica sólo se justifica económicamente el uso de equipos de absorción cuando se dispone de energía abundante y barata, como ser calor residual de proceso o que proviene de un sistema generador de potencia, como veremos en el apartado 11.9.3 del capítulo 11.

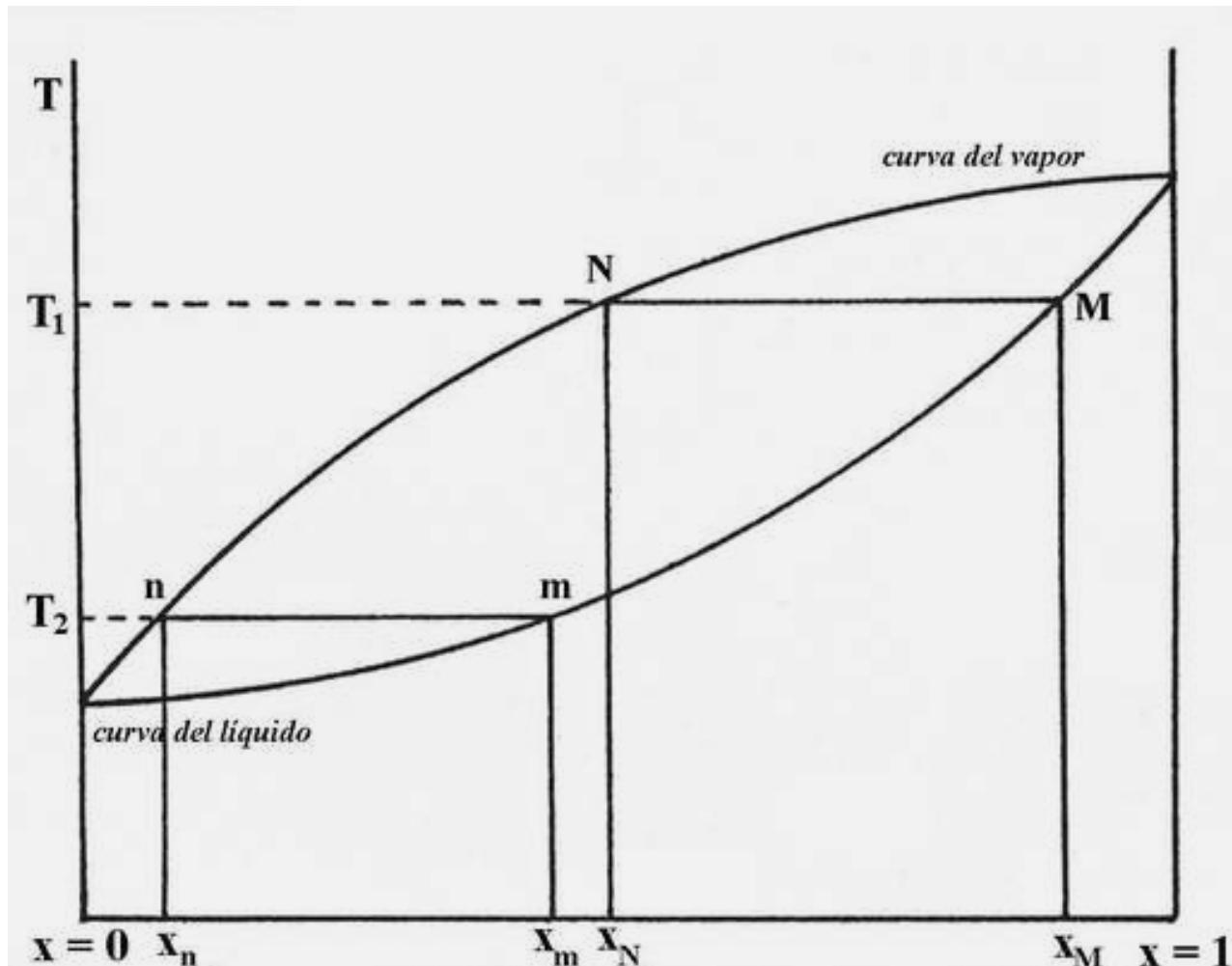
Existen dos sustancias usadas comercialmente para equipos de refrigeración por absorción: el amoníaco y el bromuro de litio. En el primer caso el fluido frigorífico es el amoníaco y en el segundo es el vapor de agua. Ambas forman soluciones binarias con el agua. La más ventajosa es la de agua-bromuro de litio, aunque el amoníaco es más barato, porque tiene un alto calor de vaporización y una pequeña presión de vapor, permitiendo así usar equipos más livianos y baratos, porque las paredes metálicas de los recipientes y tuberías pueden ser más delgadas que si se usa amoníaco. Además y a diferencia del amoníaco el bromuro de litio no es inflamable ni tóxico. Como su solución acuosa no es volátil no requiere rectificación, es decir, no hay que purificar la sustancia de trabajo por destilación.

La refrigeración por absorción es más limitada que la refrigeración por compresión en cuanto a las temperaturas mínimas que permite alcanzar. El amoníaco permite alcanzar temperaturas de 60 °C bajo cero, y el

bromuro de litio una temperatura mínima de sólo 5 °C, por debajo de la cual se debe usar refrigeración por compresión.

Por lo general se enfriá un fluido intermediario usado como fluido frío para intercambiar calor en distintos sectores del proceso donde haga falta. Existen varios fluidos apropiados para este fin, como las salmueras o soluciones salinas. El equipo frigorífico enfriá al fluido intermediario y este se envía al proceso.

El nombre de refrigeración por absorción se usa por tradición pero no es el correcto, ya que se debiera llamar refrigeración por disolución. Se basa en las propiedades de las soluciones binarias. A diferencia de las sustancias puras, las soluciones tienen la propiedad de disolver el vapor de una composición con el líquido de otra composición distinta. En el diagrama temperatura-concentración que vemos a continuación, donde se grafica la temperatura y la fracción molar, observamos que a una temperatura determinada coexisten vapor mas rico en el componente mas volátil con líquido rico en el componente menos volátil.

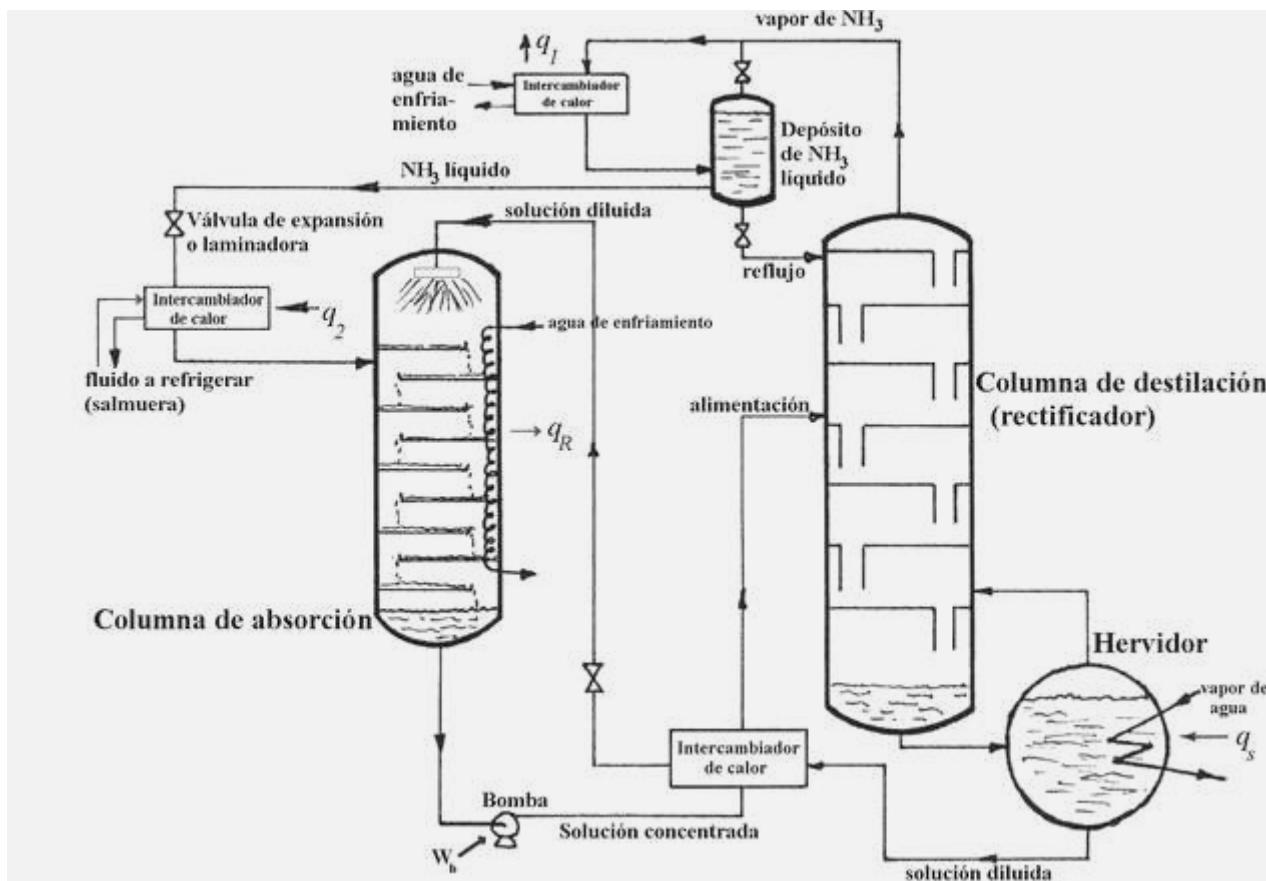


Por ejemplo a la temperatura  $T_1$  tenemos vapor de composición  $x_N$  en equilibrio con líquido de composición  $x_M$ . A la temperatura  $T_2$  tenemos líquido de composición  $x_m$  en equilibrio con vapor de composición  $x_n$ .

Si de alguna manera ponemos en contacto vapor de composición  $x_n$  con líquido de composición  $x_M$ , con respecto al cual el vapor está sobre enfriado (porque  $T_2$  es menor que  $T_1$ ) es evidente que el vapor se condensará. En principio el vapor y el líquido intercambian calor, es decir el vapor se calienta y el líquido se enfriá (se entiende que a la misma presión) hasta una temperatura intermedia entre  $T_1$  y  $T_2$ , a la que corresponde una composición intermedia entre  $x_m$  y  $x_N$ . Esto equivale a la compresión en el sistema por compresión, es decir, pasar el fluido de trabajo del estado de vapor al estado líquido.

### 10.3.1 Equipos que funcionan con amoníaco

Para comprender el funcionamiento de un equipo de absorción en el que el gas es amoníaco, nos referiremos al esquema que se observa a continuación.



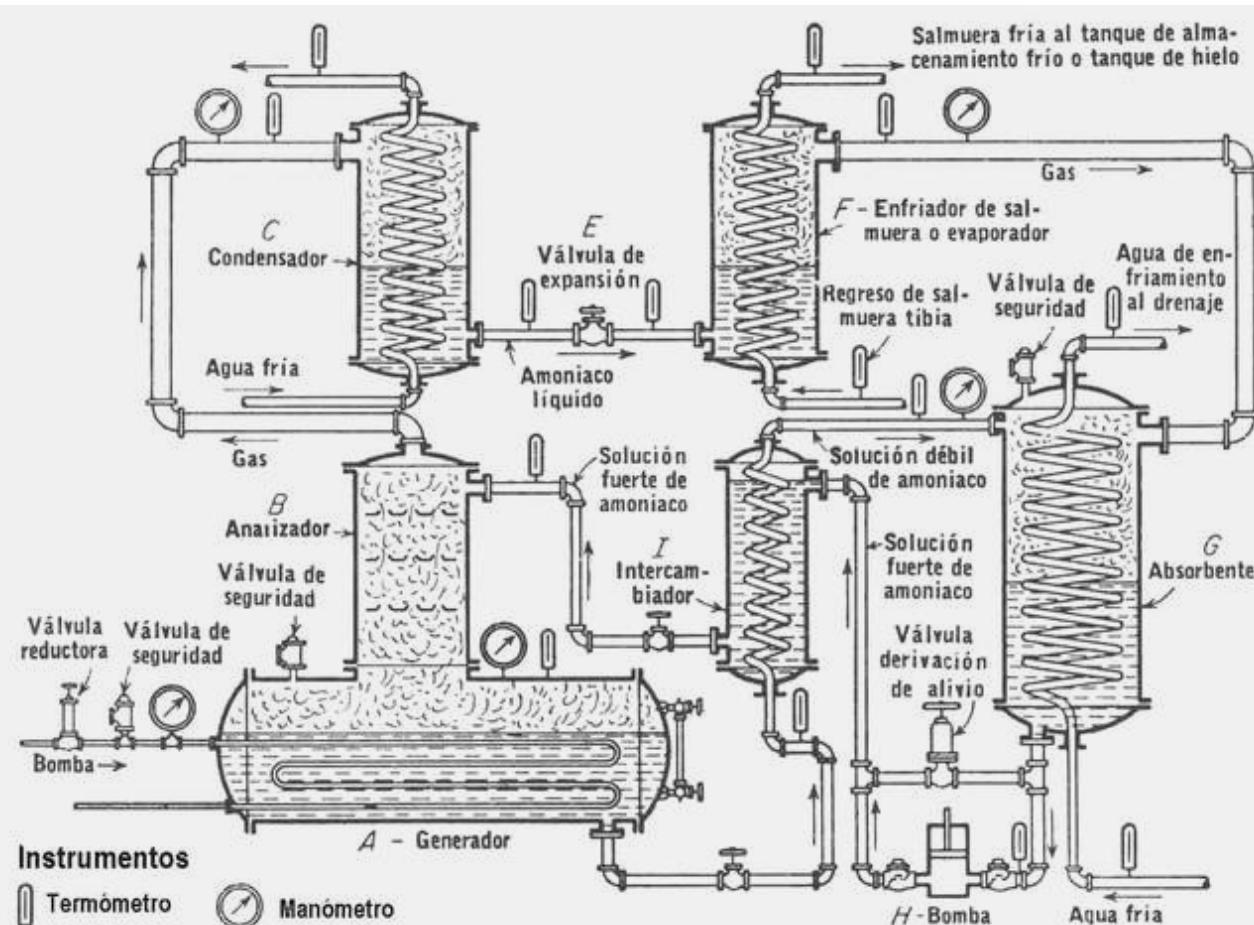
En este croquis se describe en forma muy esquemática y resumida una instalación industrial de refrigeración por absorción. En equipos mas pequeños el absorbedor y el rectificador no tienen la estructura que vemos en el croquis, ya que por razones de espacio deben ser mucho mas chicos.

El equipo funciona enfriando el fluido intermedio para proceso (entra calor  $q_2$  al sistema) con lo que se calienta y evapora el  $\text{NH}_3$  que pasa al absorbedor, donde se disuelve en una solución diluida de  $\text{NH}_3$  y es enfriado con agua (sale calor  $q_R$ ). La temperatura del líquido que entra al absorbedor es comparativamente baja (80 a 90 °F, de 27 a 32 °C) pero aumenta debido a que la disolución del amoníaco gaseoso libera calor, por eso es necesario enfriarlo. La solución concentrada que resulta se impulsa con una bomba (se entrega trabajo  $-W_B$ ) y se calienta por intercambio de calor con la solución diluida caliente que viene del hervidor del generador. Así la solución concentrada ingresa al generador donde la fracción de fondos, rica en agua y pobre en  $\text{NH}_3$  (solución diluida) se extrae para ir a alimentar el rociador del absorbedor previo calentamiento en el hervidor (entra calor  $q_S$ ) hasta alcanzar unos 200 a 300 °F o sea de 93 a 149 °C.

De la cabeza del generador sale  $\text{NH}_3$  casi puro que se enfriá en un condensador (sale calor  $q_I$ ), se almacena en un depósito (separador de líquido) del cual sale el  $\text{NH}_3$  líquido que se expande en el estrangulamiento y enfriá el fluido intermedio mientras otra parte refluye a la columna o rectificador. Como fluido intermedio se puede usar una solución acuosa de una sal inorgánica, así como fluidos térmicos patentados: Dowtherm y marcas similares.

El simple esquema que vemos mas arriba no se suele usar en instalaciones reales por motivos de espacio y eficiencia. El generador suele tener incorporado el hervidor en una sola unidad, de modo que resulta un equipo híbrido cuya parte de destilación se conoce como analizador. Se han diseñado varias disposiciones que dan buenos resultados en la práctica, con diferencias menores entre sí, que responden mas o menos a la estructura que vemos en el esquema anterior.

El siguiente croquis describe una estructura bastante representativa de la mayor parte de los equipos de absorción que usan amoníaco como fluido frigorífico.



La salmuera que sirve para enfriar entra al evaporador *F* donde se enfriá, produciendo la evaporación del amoníaco, que pasa como gas al absorbéedor *G*. La solución fuerte (concentrada) que produce el absorbéedor pasa por la bomba *H* que la impulsa a través de un intercambiador de calor *I* donde es enfriada por la solución débil que se dirige al absorbéedor. Luego, la solución fuerte entra al “analiador” *B* donde se calienta con vapor u otro fluido cálido. De la parte superior (tope) del “analiador” sale amoníaco gaseoso, mientras que de la parte inferior se obtiene solución débil o diluida. El gas que abandona el “analiador” está formado casi exclusivamente por amoníaco con algo de vapor de agua y tiene una presión considerablemente mayor como consecuencia de la expansión que sufre durante la evaporación. Esta presión no puede ir en dirección aguas arriba porque se lo impide la bomba, que además tiene instalada en su descarga una válvula anti retorno, de modo que se descarga aguas abajo hacia el condensador *C*, donde se enfriá el gas a presión suficientemente elevada como para que lique. Luego es impulsado por esa presión a través de la válvula de expansión *E* y sufre una expansión isentálpica. La mezcla líquido-vapor que resulta de esa expansión pasa al evaporador *F* donde se reinicia el ciclo.

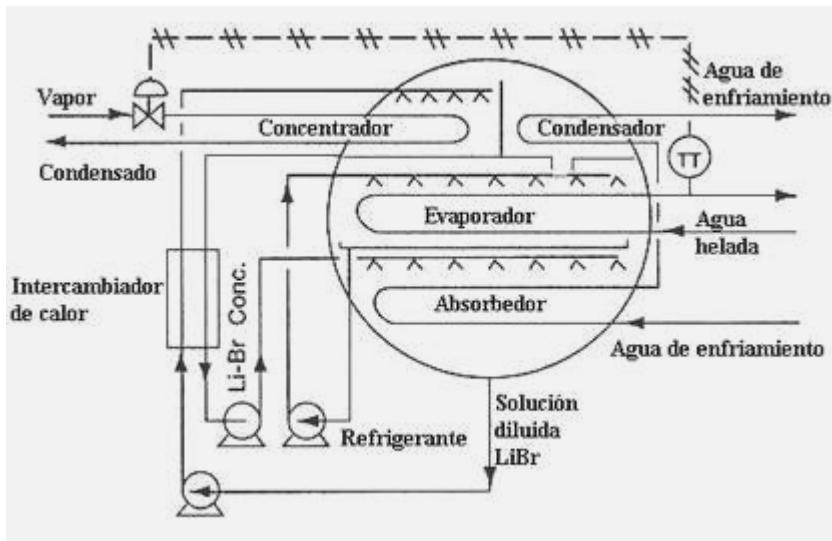
El cálculo se debe realizar en base a balances de masa y energía por equipo obteniendo un sistema de ecuaciones con ayuda del diagrama de entalpía-concentración del  $\text{NH}_3$  que se puede encontrar en casi todos los textos.

Como ya hemos explicado, a pesar de las ventajas del bromuro de litio, en instalaciones frigoríficas de muy bajas temperaturas el amoníaco es el fluido de trabajo más usado porque permite alcanzar temperaturas mínimas mucho menores.

### 10.3.2 Equipos que funcionan con bromuro de litio

En instalaciones frigoríficas en las que la temperatura mínima está por encima de 0 °C y se quiere usar un ciclo de absorción es muy frecuente encontrar equipos de bromuro de litio, debido a las ventajas que se mencionan más arriba. Además, como las soluciones de bromuro de litio no son volátiles a diferencia de lo que ocurre con las soluciones de amoníaco, no se requiere rectificación. Por ese motivo los equipos de absorción a bromuro de litio son mucho más compactos que los de amoníaco.

Los equipos de refrigeración por absorción a bromuro de litio se clasifican en equipos de una o dos etapas, comúnmente denominados de simple y doble efecto. El equipo de una etapa es el más común y se describe a continuación.



°C. En cambio los equipos de doble efecto usan vapor de media presión o agua a unos 175 °C. Las cuatro secciones básicas de un equipo de absorción se dividen en dos: un volumen llamado de "alta presión" y otro de "baja presión", a pesar de que ambos operan al vacío. El concentrador y el condensador forman la zona de "alta presión" mientras que el evaporador y el absorbéedor forman la zona de "baja presión". El agua caliente o el vapor fluyen a través de los tubos del concentrador y producen la evaporación del agua de la solución diluida por ebullición al vacío. El vapor de agua liberado de la solución diluida pasa del concentrador al condensador, donde se condensa por acción del agua de enfriamiento. El condensador opera a unos 32 °C. El agua así condensada cae en una bandeja y se envía a la sección del evaporador a través de un orificio reductor de presión, en el que sufre una expansión estrangulada. Como consecuencia del hecho de que la presión de operación en la zona del evaporador es menor (del orden de 7 milibares) y del efecto de Joule-Thomson la temperatura de esta sección es también menor: del orden de unos 3 °C. El calor que se necesita para el flasheo (evaporación parcial) del agua lo proporciona el agua helada que ingresa al equipo, por lo que esta se enfria. El vapor de agua que se produce en la zona del evaporador pasa entonces al absorbéedor donde es absorbido por la solución concentrada de LiBr. Durante el proceso de absorción el líquido se calienta, debido al calor de disolución negativo de las soluciones concentradas de LiBr. El calor liberado en el absorbéedor es eliminado del sistema por una corriente de agua de enfriamiento. La solución concentrada de LiBr que se pulveriza sobre los tubos del absorbéedor toma el vapor de agua, y se diluye. Esta solución diluida es entonces bombeada al concentrador donde se completa el ciclo. Nótese que el fluido refrigerante en definitiva es el vapor de agua. Todo el proceso viene regulado por la temperatura del agua helada. En el croquis se observa el controlador de temperatura, que acciona la válvula de admisión de vapor por medio de una línea de aire comprimido. Al abrir la válvula de admisión de vapor cuando la temperatura del agua aumenta se incrementa la potencia frigorífica del equipo, dentro de límites razonables.

#### 10.4 Comparación entre la refrigeración por compresión y por absorción

Podemos dar valores indicativos de capacidad pero teniendo en cuenta que los fabricantes se pueden apartar de esos valores en magnitudes variables. La capacidad de los equipos frigoríficos se mide en toneladas de refrigeración (TR) o KW de refrigeración (KWR), siendo 1 TR = 3.517 KWR.

Las capacidades típicas de equipos de absorción son: para equipos de una etapa: de 300 a 6000 KWR. Para equipos de dos etapas: de 300 a 8800 KWR. Las capacidades de los equipos de compresión varían según el tipo de compresor. Para compresores herméticos y semi herméticos: de 280 a 3600 KWR. Para compresores alternativos de pistón: de 280 a 1500 KWR. Para compresores centrífugos de una etapa: de 280 a 7000 KWR. Para compresores centrífugos de dos etapas: de 280 a 35000 KWR.

A los efectos de comparar el desempeño del ciclo de absorción con el de compresión conviene tener algún parámetro de comparación como el **cef**. Pero en el ciclo de absorción no se puede calcular el **cef** porque no se consume trabajo sino calor, de modo que reemplazando el trabajo por el calor consumido, y despreciando el trabajo consumido en la bomba de recirculación  $-W_B$  y los calores de enfriamiento  $q_I$  y  $q_R$  obtenemos el **coeficiente de aprovechamiento del calor** que definimos así.

$$\text{cac} = \frac{q_2}{q_s} \quad (10-53)$$

La absorción se produce en un recipiente herméticamente cerrado, del que se evaca todo el aire. En consecuencia, la presión en el recipiente es la presión de vapor de la solución a la temperatura operativa. Lo que esto significa en otros términos es que se puede regular la temperatura operativa del sistema a través de la presión. La presión en la sección del concentrador y del condensador es del orden de 0.1 atm y en la sección de evaporación y absorción es del orden de 0.01 atm.

Para el calentamiento se suele usar vapor de baja presión (alrededor de 1 bar) o agua caliente a unos 130

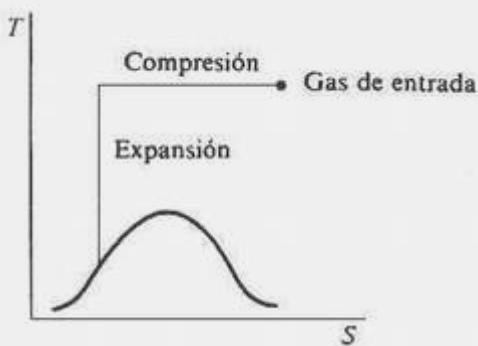
El valor típico del **cac** varía según la cantidad de etapas o efectos del ciclo de absorción, y es independiente del fluido de trabajo; en otras palabras, no depende de que se use amoníaco o bromuro de litio. Valores característicos son los que se consignan a continuación.

Para sistemas de absorción de una etapa: de 0.6 a 0.8. Para sistemas de absorción de dos etapas: de 0.9 a 1.2. Pero los ciclos de refrigeración por compresión tienen valores de **cef** muy superiores, del orden de 4 a 6. La pregunta que surge es entonces: si la diferencia en rendimiento es tan enormemente superior para los sistemas de refrigeración por compresión ¿cuál es la razón de que se sigan usando los sistemas por absorción?. Lo cierto es que en la mayor parte de las instalaciones frigoríficas grandes se usan ciclos por compresión, no sólo por razones de costos operativos sino por otras ventajas inherentes a los sistemas por compresión. No obstante, cuando existen cantidades considerables de calor excedente que de otro modo se desperdiciaría, los ciclos de absorción constituyen una elección atractiva. En el próximo capítulo volveremos sobre esta cuestión.

## 10.5 Licuación de gases

La necesidad de licuar el aire para obtener nitrógeno destinado a la elaboración de ácido nítrico (que en esa época se obtenía del nitrato natural orgánico) impulsó numerosas investigaciones en las últimas décadas del siglo XIX. Como es sabido, el aire es una mezcla compuesta principalmente de nitrógeno y oxígeno, con otros gases en menor proporción. Puesto que el nitrógeno es el componente menos volátil ( $T_b = 77.4 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ) mientras el oxígeno tiene un punto normal de ebullición mayor ( $T_b = 90.2 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ) el problema principal era licuar el aire para poder separar sus componentes por destilación. El método más antiguo es el de Pictet (1887) que se basa en el concepto de refrigeración en cascada que estudiamos en el apartado **10.2.6**.

El proceso consta de cuatro ciclos en cascada que producen aire líquido en su punto más frío. Para la primera etapa se usaba amoníaco como agente frigorífico, para la segunda etileno, para la tercera oxígeno y para la cuarta el propio aire líquido. Si se pretende separar los componentes más raros, como helio y neón, se debe implementar un proceso de no menos de cinco a seis etapas. El proceso puede producir aire líquido pero no es apto para una explotación industrial económica si se compara con los procesos posteriores, básicamente debido a la complejidad del proceso.



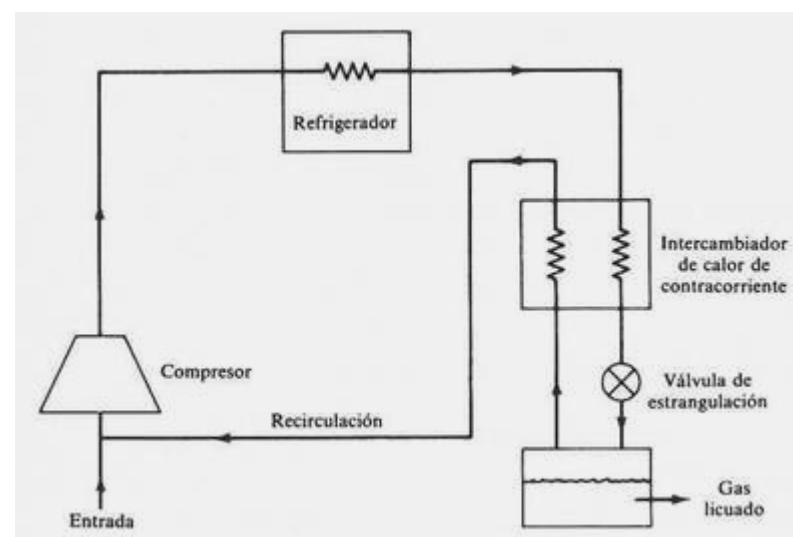
Una experiencia más fructífera desde el punto de vista económico es la del francés Georges Claude a comienzos del siglo XX. El proceso Claude se aplica al aire y consiste en una compresión isotérmica hasta alcanzar una presión muy elevada, seguida de una expansión isentrópica con producción de trabajo hasta una temperatura lo suficientemente baja como para que el aire se condense. El diagrama muestra el proceso Claude. Si bien es el más eficiente desde el punto de vista termodinámico (ya que la expansión adiabática es más eficiente que la isentálpica) es difícil de aplicar en la práctica. El proceso Claude es antieconómico a escala industrial porque requiere presiones tan altas que los costos de compresión resultan demasiado elevados. El problema fue resuelto por el

alemán Carl von Linde, también a comienzos del siglo XX. El proceso Linde es una aplicación del concepto de aprovechamiento de la capacidad de refrigeración del propio fluido frigorífico frío que examinamos en los apartados **10.2.5.3** y **10.2.5.4**. El esquema muestra la estructura del proceso Linde.

En síntesis el proceso Linde toma el gas (por ejemplo aire) y lo comprime en un compresor de múltiples etapas con enfriamiento intermedio.

Luego se enfriá mediante un equipo frigorífico antes del enfriamiento profundo que se hace a contracorriente con el gas frío proveniente de la vasija de separación líquido-vapor.

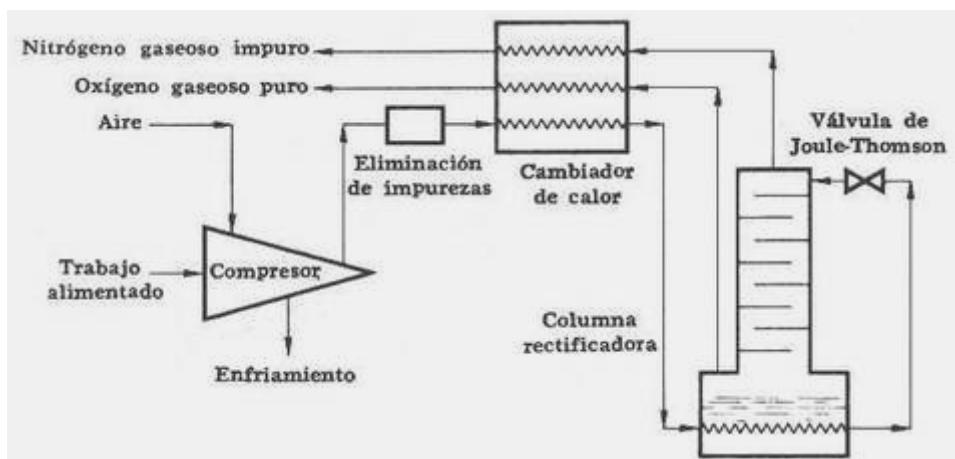
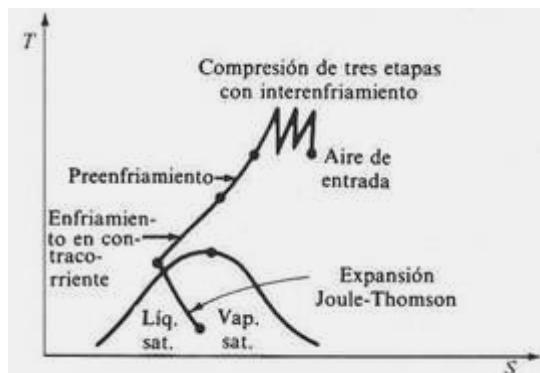
Este viene de una expansión de Joule-



Thomson en la válvula de estrangulación y luego del intercambio de calor se mezcla con el aire fresco que ingresa al compresor, con el objeto de enfriarlo un poco antes de la compresión.

El croquis adjunto muestra el diagrama  $T-S$  del proceso. Nótese que el enfriamiento a contracorriente prepara el camino para el proceso de expansión estrangulada o de Joule-Thomson.

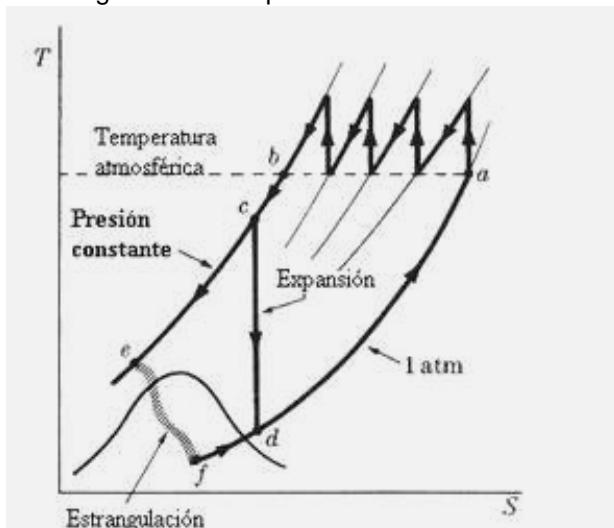
Es esencial que el enfriamiento a contracorriente lleve la temperatura cerca o por debajo del valor crítico, para que la expansión estrangulada alcance la zona de coexistencia de fases en una condición lo mas a la izquierda posible, para que la proporción de líquido sea elevada.



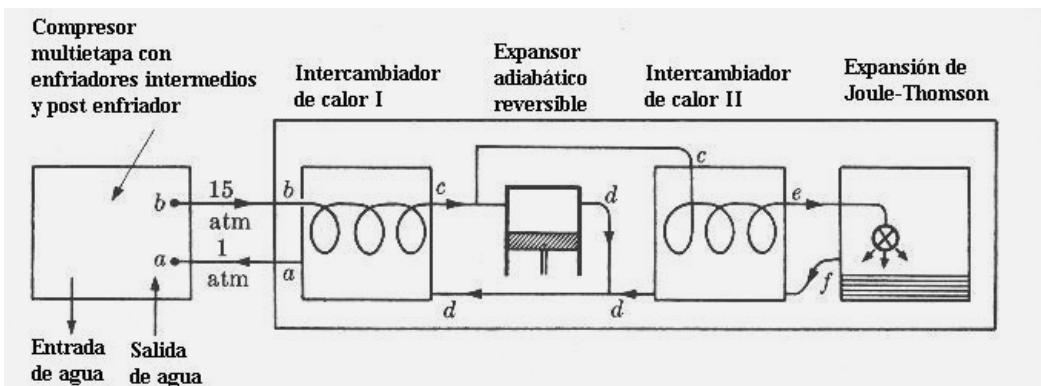
ntrógeno y oxígeno a partir del aire. El equipo de la extrema derecha es la columna rectificadora. Note que no requiere consumo de energía, ya que el hervidor se sustituye por una serpentina donde el aire relativamente caliente que ingresa a la torre entrega su calor al aire líquido y produce la ebullición. La salida de topo (parte superior) está enriquecida en el componente más volátil, es decir, nitrógeno impurificado con algo de oxígeno mientras que el producto de cola tiene oxígeno con algo de nitrógeno. Se puede obtener mayor pureza con una rectificación posterior.

Se han desarrollado muchas variantes del proceso Linde. Una de ellas, conocida como proceso de Linde-Collins emplea un expulsor isentrópico donde se enfriá una parte del gas, que intercambia calor con el gas que sale del compresor, enfriándolo algo antes de pasar por otro intercambiador de calor.

En este se enfriá mas aún, por intercambio de calor con el gas que sale muy frío de la vasija de separación líquido-vapor. A continuación un diagrama  $T-S$  del proceso.



Todo el proceso (muy simplificado) se puede apreciar en el siguiente croquis.



El punto *a* corresponde a la entrada de gas al sistema. Este sufre una compresión hasta el estado *b* donde ingresa al intercambiador de calor **I**, donde se enfriá hasta el estado *c*. Una parte de la corriente de aire se expande en forma isentrópica hasta la condición *d*, mientras otra parte pasa directamente al intercambiador de calor **II**. La parte que se expande se enfriá mucho, y se usa para enfriar el gas que sale del compresor, volviendo a la succión del mismo en la condición *a*. En tanto, la parte que se envía al intercambiador de calor **II** se enfriá por intercambio de calor con el gas que sale de la vasija de separación líquido-vapor. La fracción licuada se extrae en una corriente que no está indicada en el croquis.

Es posible calcular la fracción licuada *x* mediante un balance de energía. Si analizamos el proceso haciendo caso omiso del compresor, y nos limitamos a la porción recuadrada de la derecha, notamos que la misma no intercambia trabajo mecánico ni calor con el medio, porque la expansión en la etapa *c* → *d* no produce trabajo. En consecuencia, todo el proceso ocurre a entalpía constante si se desprecian las energías potencial y cinética. Por lo tanto podemos escribir:

$$h_b = x h_f + (1-x)h_a \Rightarrow x = \frac{h_a - h_b}{h_a - h_f}$$

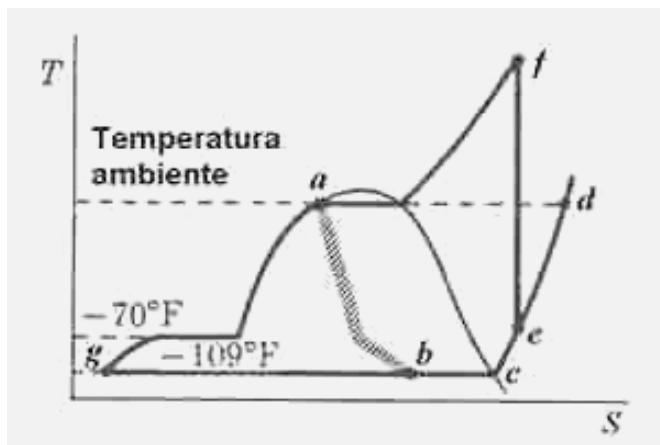
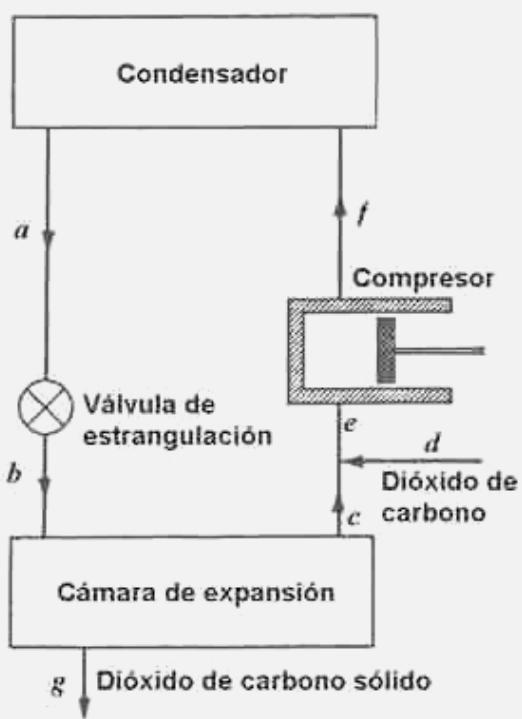
Analizando los factores que condicionan al valor de *x* vemos que depende fundamentalmente de *h<sub>b</sub>* ya que el punto *a* representa la condición atmosférica (que no podemos cambiar), y el punto *f* representa la condición de temperatura de ebullición del gas licuado, que viene fijado por las condiciones del diseño, y de presión operativa de la vasija, que también viene fijada por las condiciones del diseño. Pero puesto que *h<sub>b</sub>* depende de la presión y la temperatura (que es igual a la atmosférica) basta fijar la presión de *b* para determinar la fracción de gas licuado.

Si se analiza detenidamente la expresión anterior, se deduce que el máximo valor de la fracción de gas licuado *x* corresponde al menor valor de *h<sub>b</sub>*.

## 10.6 Producción de dióxido de carbono sólido

El dióxido de carbono o anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) no puede existir a bajas temperaturas (digamos menos de 216 °K o -55 °C) y a presiones moderadamente altas (por caso, mayores de 6 atm) como líquido. La causa de esto la encontramos examinando el diagrama de equilibrio *P-T*. Recordemos que por debajo del punto triple de cualquier sustancia esta no puede existir en estado líquido. La curva de equilibrio es de sublimación, ya que separa los estados sólido y gaseoso. El punto triple del dióxido de carbono está a una temperatura de 216.7 °K y a una presión de 5.1 atm. En consecuencia, cuando se trata de licuar el dióxido de carbono a presión mayor que la del punto triple sólo se logra obtener dióxido de carbono sólido, también llamado nieve carbónica. Por supuesto, a presión normal esta se sublima sin pasar por el estado líquido porque la presión de sublimación es del orden de 5 atm, muy superior a la ambiente. Puesto que en la sublimación se consume energía (el calor latente de sublimación) la temperatura del dióxido de carbono desciende en el instante en que esta comienza, y suponiendo que la masa de dióxido de carbono sólido es grande, baja hasta la temperatura de equilibrio a presión normal, que es 195 °K o -78 °C. Esto significa que el dióxido de carbono sólido se puede usar como refrigerante sacrificable, puesto que el gas sublimado se pierde en la atmósfera. Comparado con el hielo presenta ventajas claras, porque el calor de fusión del hielo es casi un 60% mas bajo que el calor de sublimación del dióxido de carbono sólido.

La fabricación del dióxido de carbono sólido se basa en los mismos principios de compresión, enfriamiento y expansión de Joule-Thomson que se aplican a la licuación de gases. En forma sumamente esquemática, el proceso se puede representar de la siguiente manera.

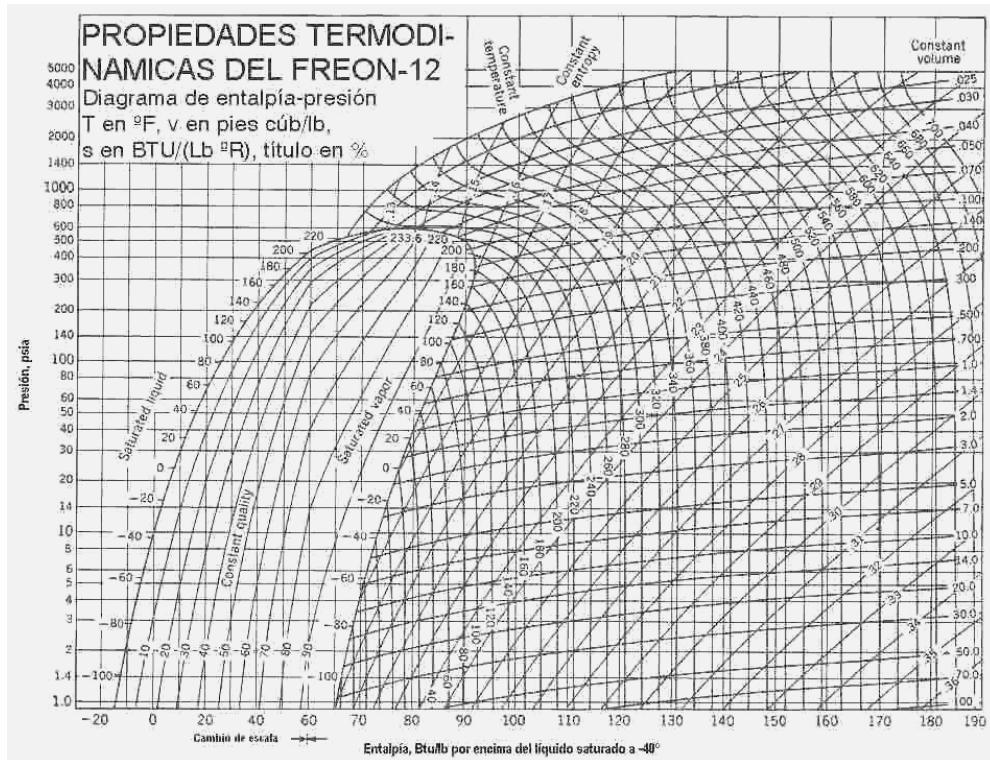


El dióxido de carbono que ingresa a temperatura ambiente en la condición *d* se mezcla con el dióxido de carbono saturado seco que sale de la cámara de expansión, dando como resultado de la mezcla la condición *e*. Este gas entra al compresor, de donde sale con la condición *f*. Pasa al condensador donde es enfriado hasta la temperatura ambiente (condición *a*) y pasa por la válvula de estrangulación donde sufre una expansión de Joule-Thomson que lo lleva hasta la condición *b* a mucha menor temperatura, de donde pasa a la cámara de expansión (que también sirve para separar el sólido del gas) donde se separa gas con la condición *c* y sólido con la condición *g*.

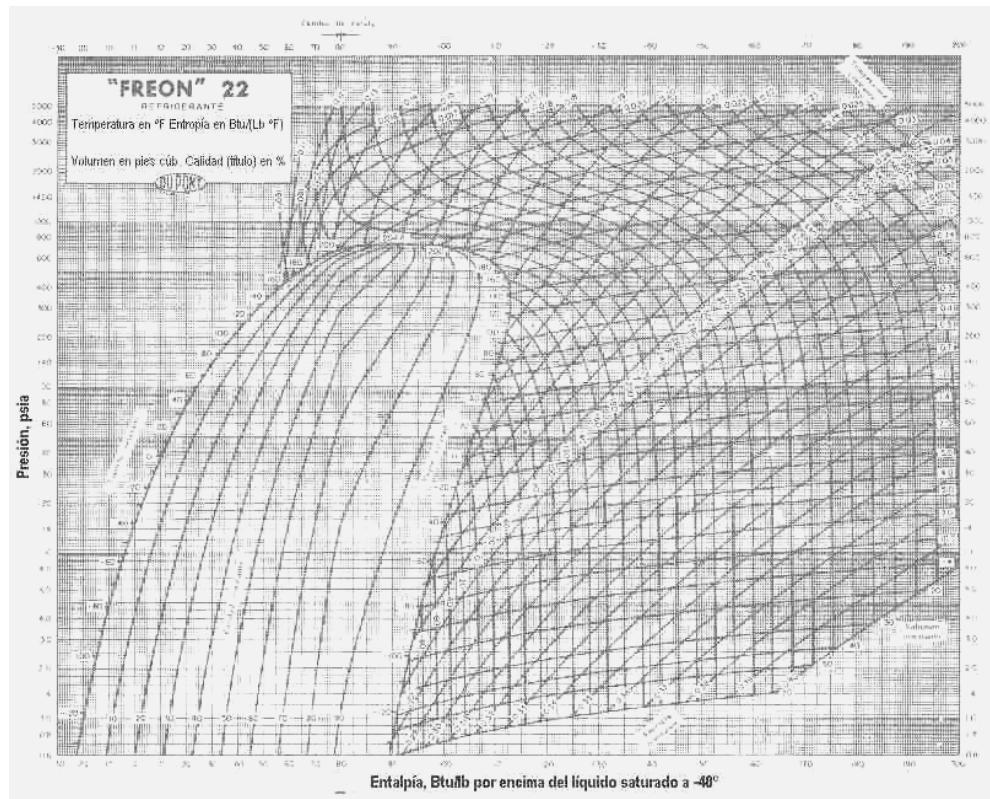
En la práctica esta disposición resulta antieconómica porque la energía consumida es grande (alrededor de 320 KWH por tonelada). Introduciendo enfriadores intermedios en el compresor y dividiendo la etapa de expansión en varios pasos (usando múltiples válvulas y cámaras de expansión) se puede reducir el costo a la mitad. Aunque esto complica y encarece tanto el costo inicial del equipo como su mantenimiento, se compensa ampliamente por la reducción de costo de producción, particularmente en cantidad. Notamos la similitud de este enfoque con el del ciclo de Rankine regenerativo o con el ciclo de Brayton regenerativo. La razón de que se produzca una disminución tan drástica de costo operativo es que disminuimos fuertemente las irreversibilidades del proceso, que están concentradas en las etapas de compresión politrópica y de expansión isentálpica.

## APENDICE

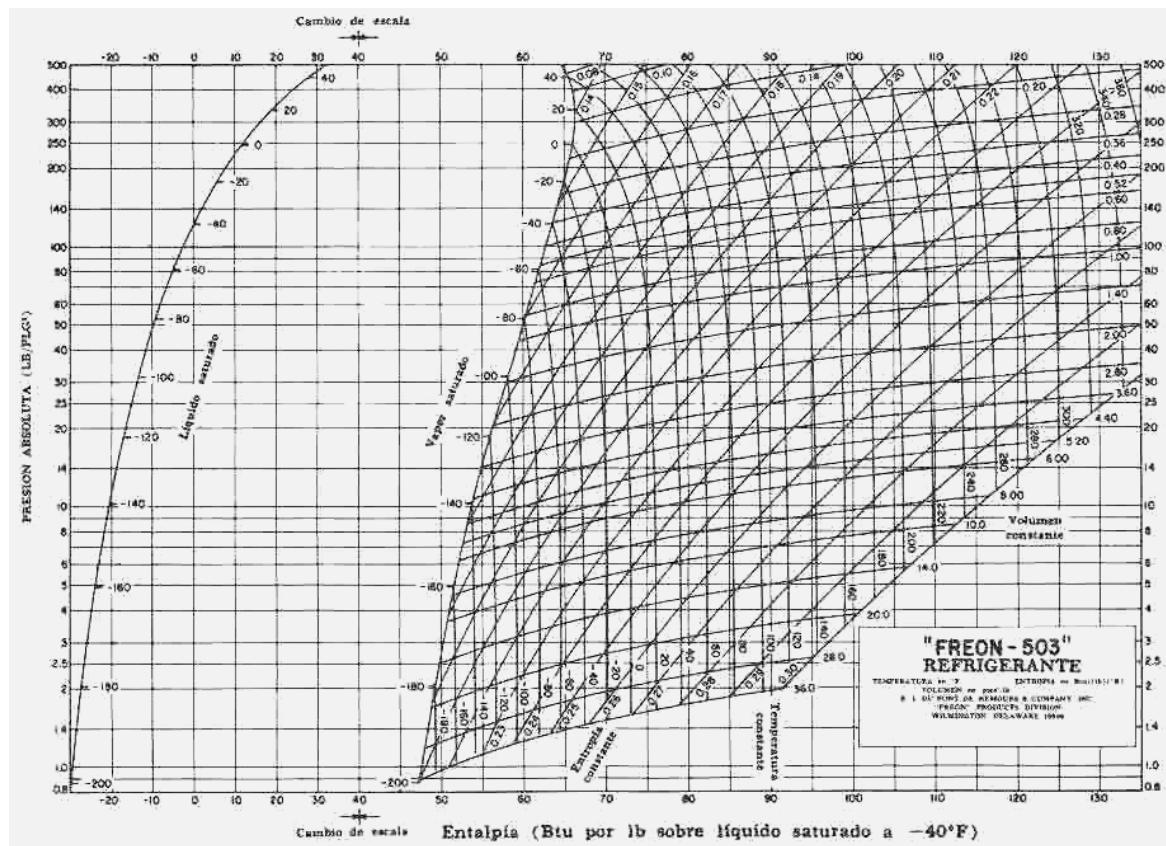
### DIAGRAMA H-P DEL FREON-12



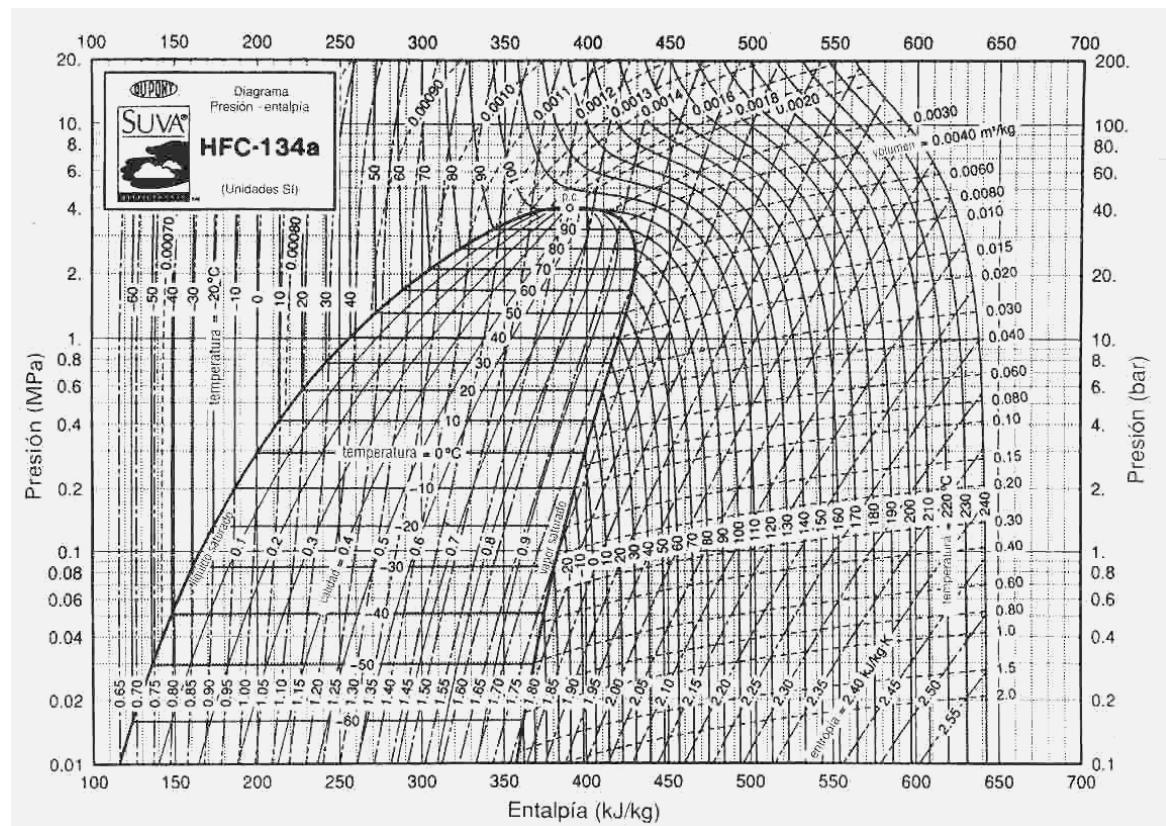
### DIAGRAMA H-P DEL FREON-22



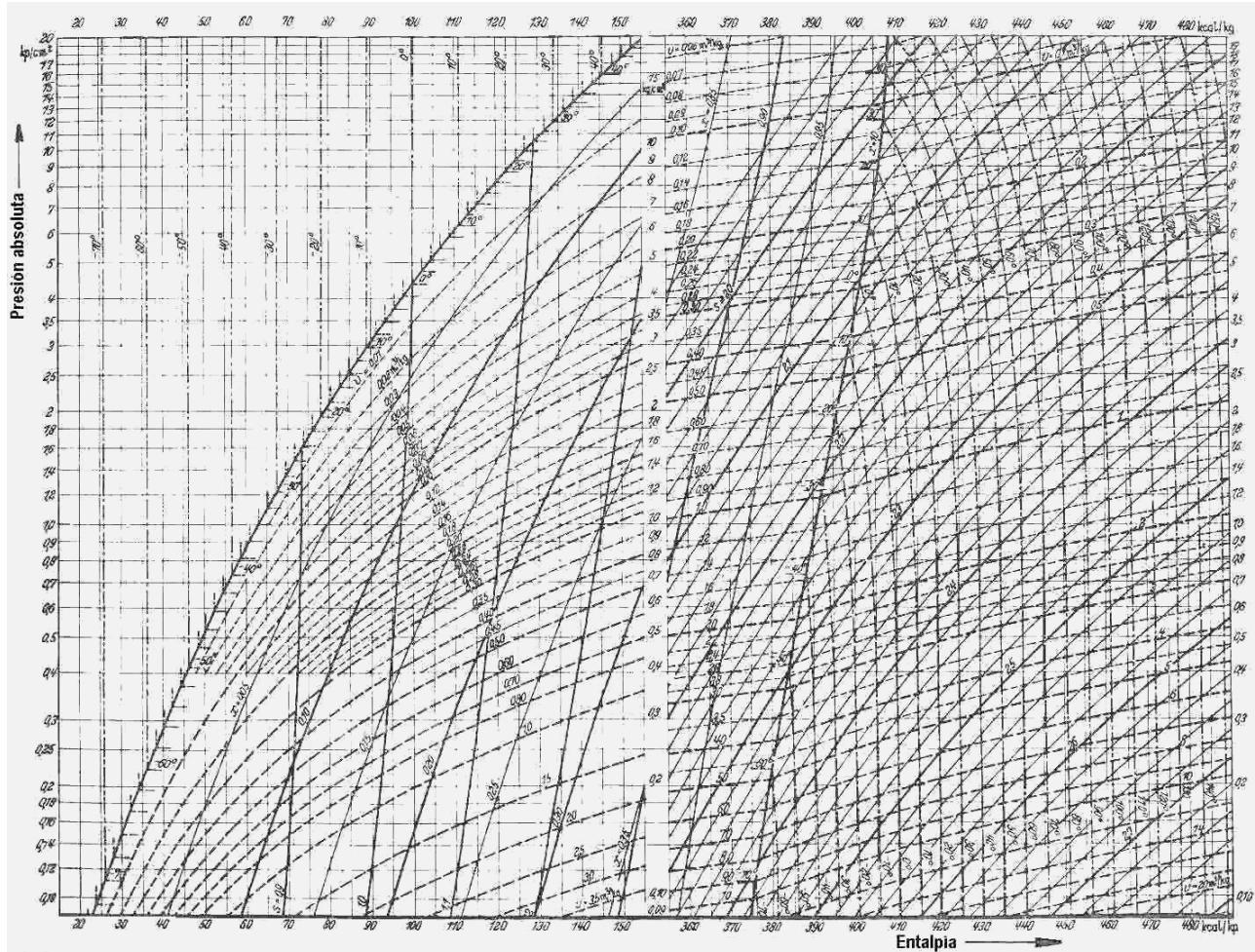
## DIAGRAMA H-P DEL FREON-503



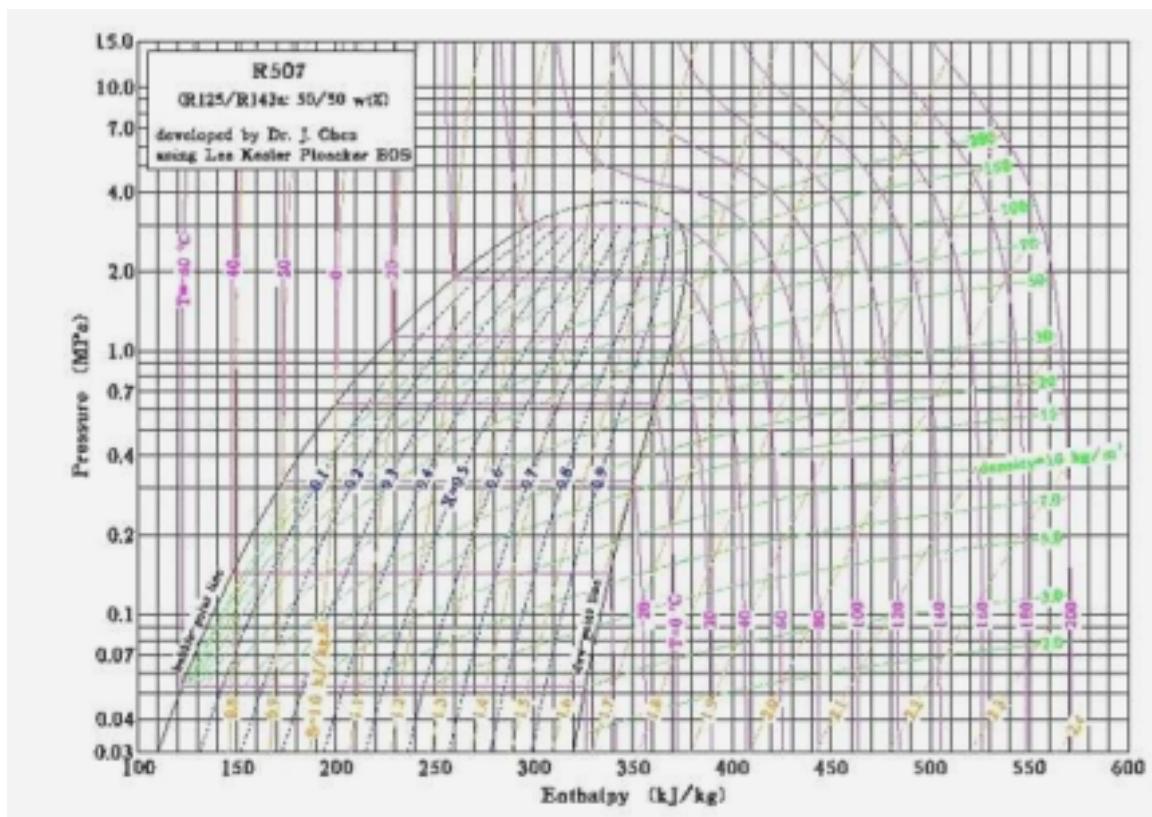
## DIAGRAMA H-P DEL HFC-134a



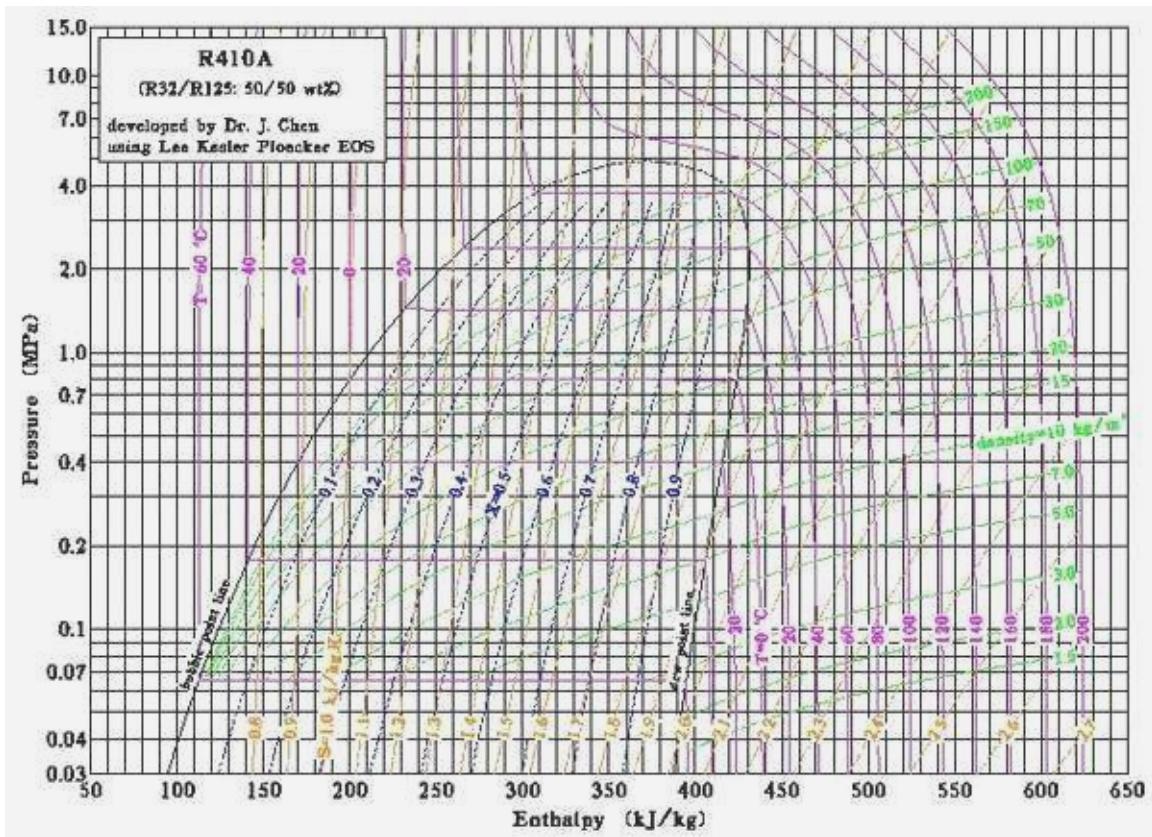
## DIAGRAMA H-P DEL R-717 (AMONIACO)



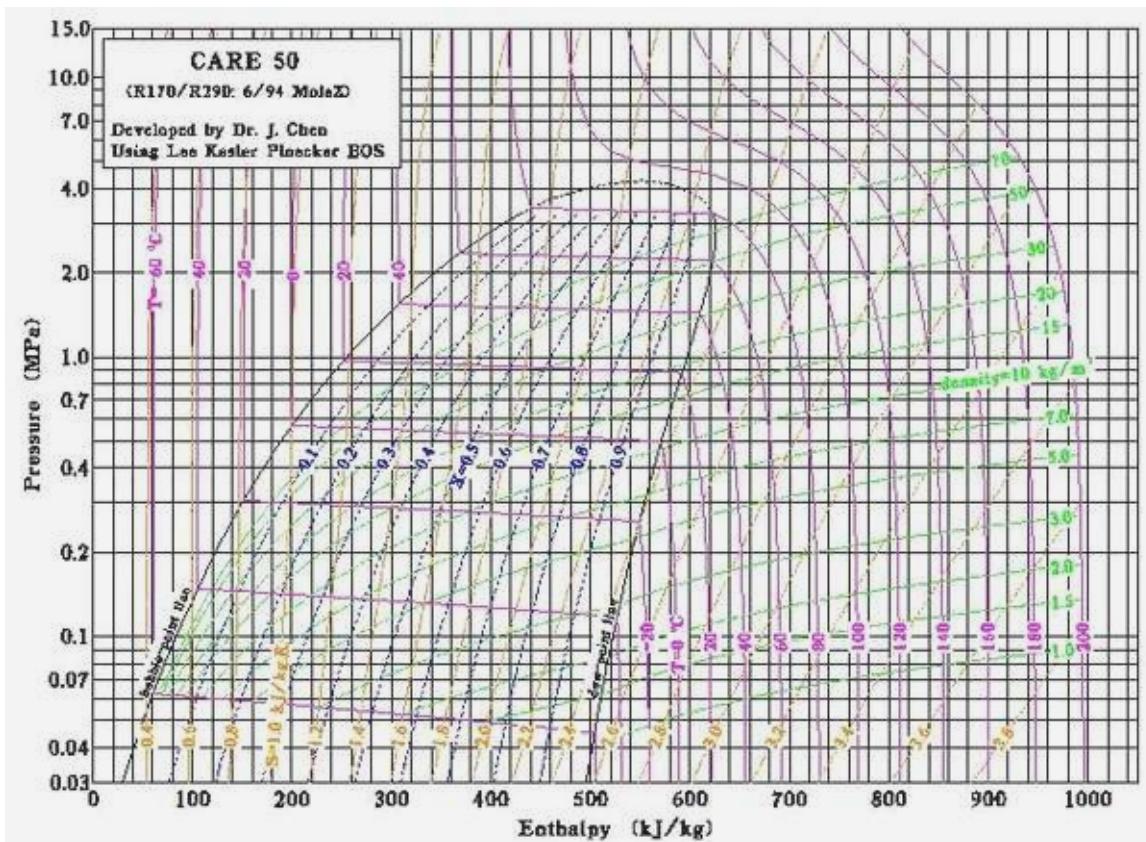
## DIAGRAMA H-P DEL R-507



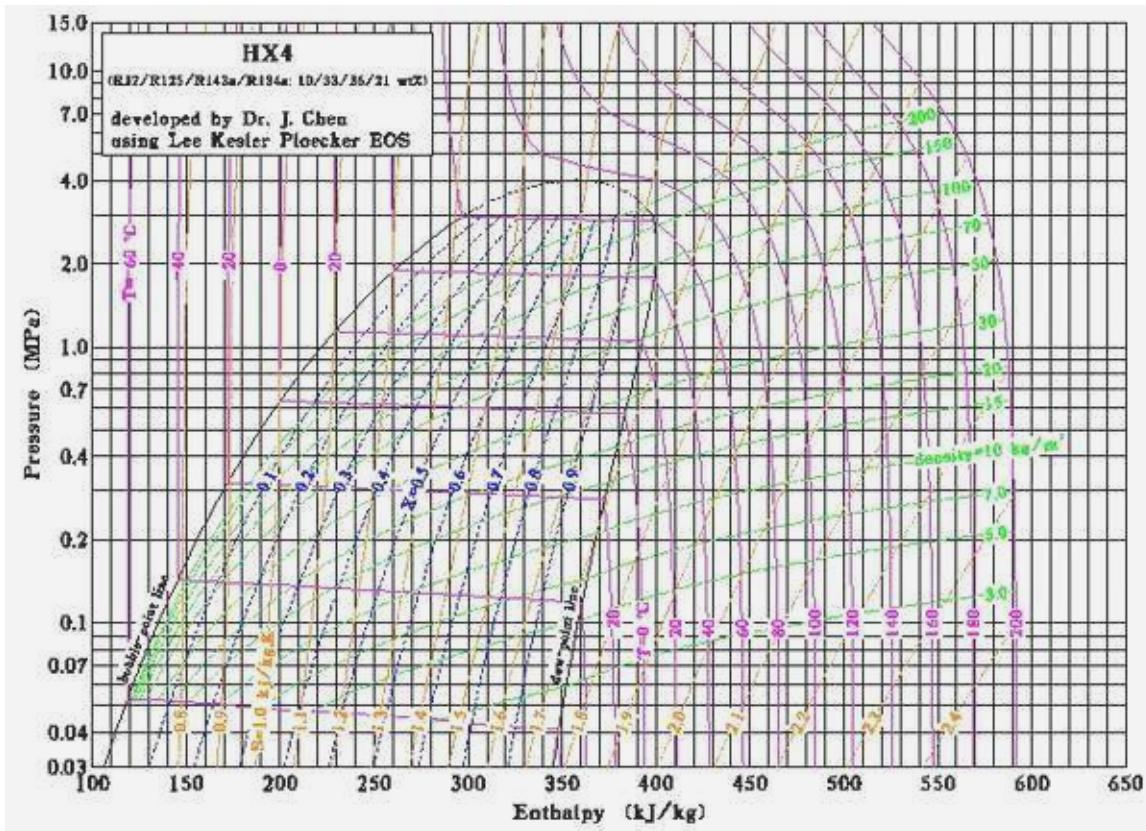
## DIAGRAMA H-P DEL R-410A



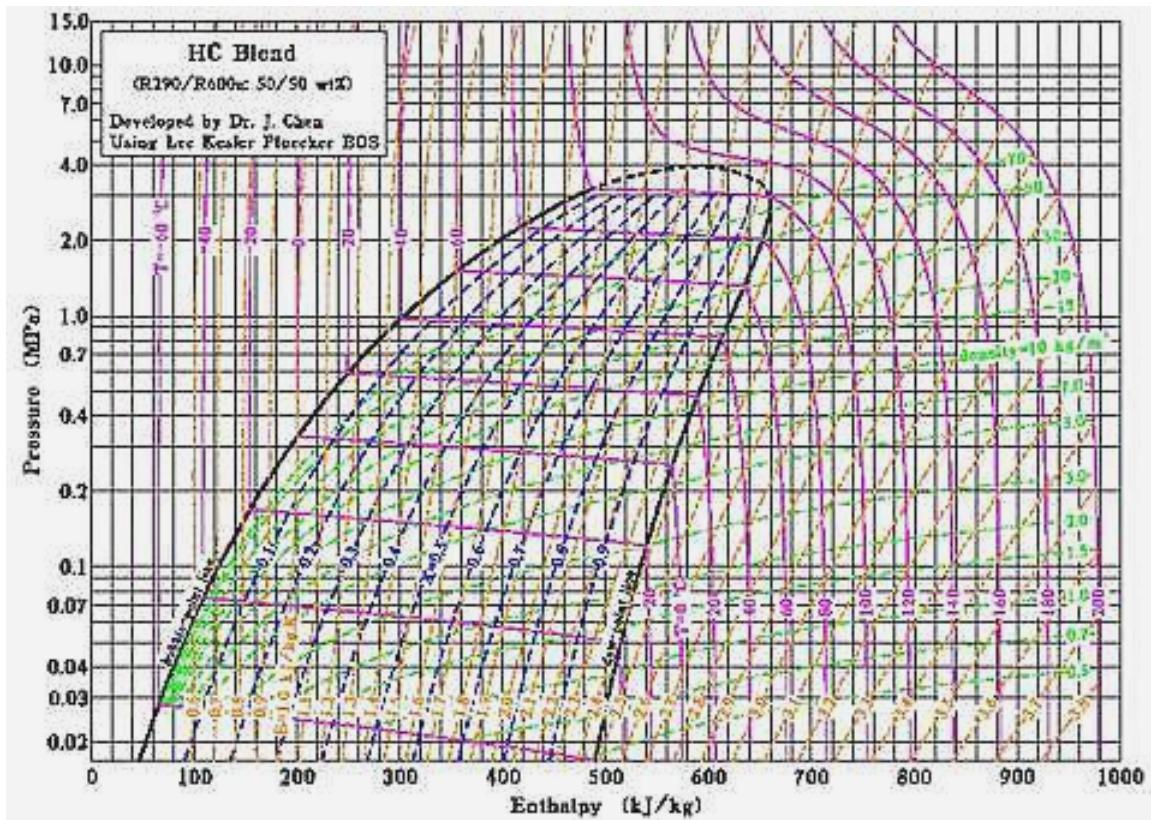
## DIAGRAMA H-P DEL CARE 50



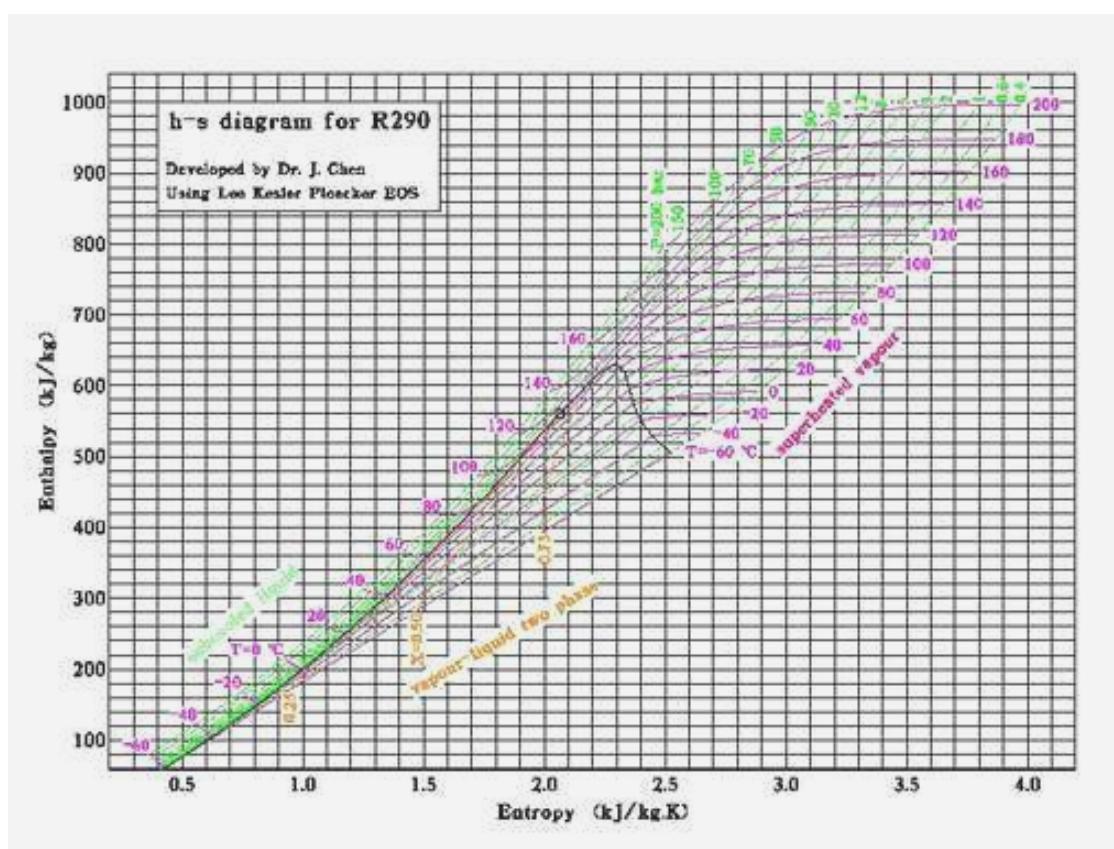
## DIAGRAMA H-P DEL HX4



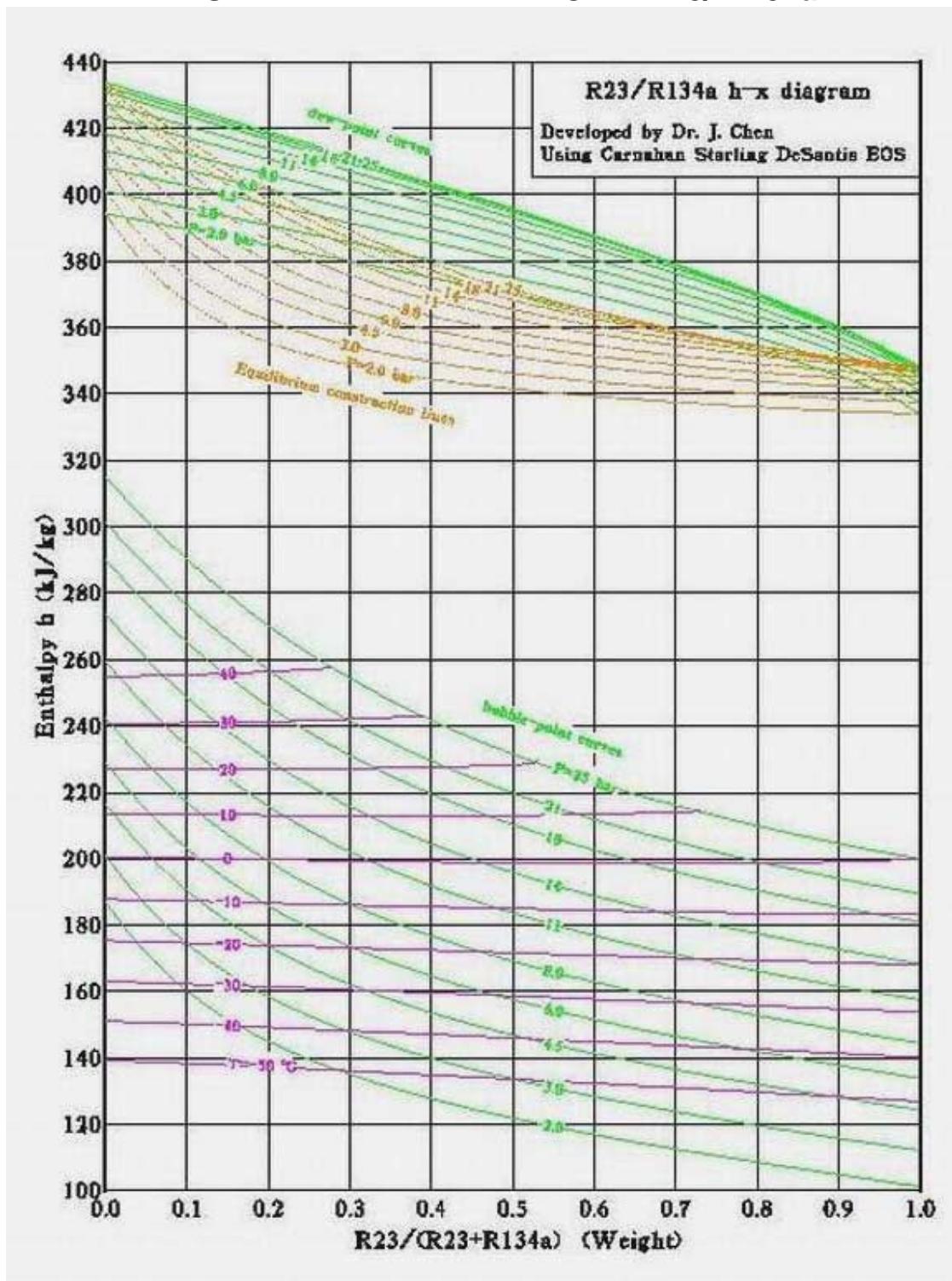
### DIAGRAMA H-P DEL MHC 50



### DIAGRAMA H-S DEL R-290



### DIAGRAMA $H-x$ DE LA MEZCLA R-23/R-134a



## BIBLIOGRAFIA

- “*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*” – Smith y Van Ness.
- “*Termodinámica*” – V. M. Faires.
- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “*Principios de los Procesos Químicos*” Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.

# CAPITULO 11

## CICLOS DE GAS

Los ciclos de gas se caracterizan porque, a diferencia de los ciclos de vapor, el fluido de trabajo no experimenta cambios de fase. Se implementan en motores que pueden ser de combustión interna o externa, según donde ocurra esta. Cuando se produce en el interior del recinto de expansión se dice que es interna.

### **11.1 Los motores de combustión interna**

En época tan temprana como el año 1816 un sacerdote inglés llamado Stirling ocupó mucho tiempo y esfuerzo en experimentar con un motor de combustión externa que usaba aire. Su fracaso, a pesar de su inegable ingenio y habilidad mecánica, se debió principalmente a los rudimentarios elementos e inadecuados materiales con que contaba. Actualmente, versiones modificadas del motor de aire Stirling funcionan con altos rendimientos.

En 1856 el francés Beau de Rochas sugiere y discute un ciclo de motor de combustión interna pero no lo construye. Recién en 1860 aparece el primer motor de combustión interna de cierto éxito comercial, pero duró poco debido a la aparición de una máquina a pistón libre debida a Otto y Langen desarrollada en 1867 cuyo rendimiento era superior. Posteriormente en 1876 aparece el motor “silencioso” de ciclo Otto, cuya denominación se justificaba no porque fuera precisamente insonoro, sino porque comparado con el diseño de pistón libre era menos ruidoso.

Un poco antes el ingeniero sueco (posteriormente nacionalizado norteamericano) Ericsson construyó en Inglaterra un motor de aire de combustión externa que no tuvo aceptación debido a la falta de materiales capaces de resistir eficazmente las altas temperaturas desarrolladas, y eso fue el fin del motor de gas de combustión externa por un tiempo. Hoy despierta interés por su baja contaminación y mejor rendimiento.

En todo el resto del siglo XIX hasta la aparición del motor Diesel no se habló más de motores de combustión interna. A partir de la aparición del motor Diesel la máquina de vapor estuvo condenada a desaparecer. Si la segunda mitad del siglo XVIII y todo el siglo XIX son la era del vapor y del carbón, el siglo XX es la era del motor de combustión interna y del petróleo, que origina la agudización de la lucha por el predominio económico y político cuya crisis se evidencia en la cadena de conflictos armados desde 1914 en adelante.

Las razones del éxito del motor de combustión interna sobre la máquina de vapor son varias: la máquina de vapor como planta de potencia portable es más grande por ser más ineficaz, ya que requiere una cámara de combustión desde donde se transfiere calor al agua que se vaporiza y luego se transporta a la cámara de expansión donde se realiza trabajo útil. El motor de combustión interna, en cambio, tiene estos dos elementos sintetizados en uno solo ya que el combustible al quemarse constituye el fluido de trabajo. La combustión se realiza en el mismo recinto donde ocurre la expansión, eliminando la transferencia de calor, con su carácter fuertemente irreversible y por lo tanto nefasto para el rendimiento.

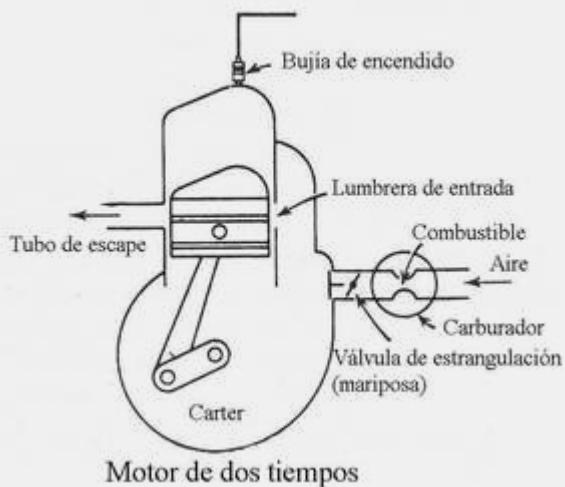
Esto, aunque parezca tener solo un interés teórico, resulta de la mayor importancia práctica. Por ejemplo, una máquina alternativa de vapor es demasiado voluminosa para ser portátil, ya que pesa en promedio unos cincuenta kilos por caballo de potencia generada. Semejante peso no podría ser soportado por ningún vehículo aéreo, de modo que no es posible construir aviones o helicópteros impulsados por vapor. Tampoco es posible tener embarcaciones chicas de vapor, digamos por caso una piragua a motor.

En la actualidad hay dos versiones de motor de combustión interna, que responden a grandes rasgos a las características originales de los motores Otto y Diesel, pero también hay muchos diseños intermedios que están, por decirlo así, en la frontera entre ambas categorías, por ejemplo los motores de ciclo Otto con inyección de combustible.

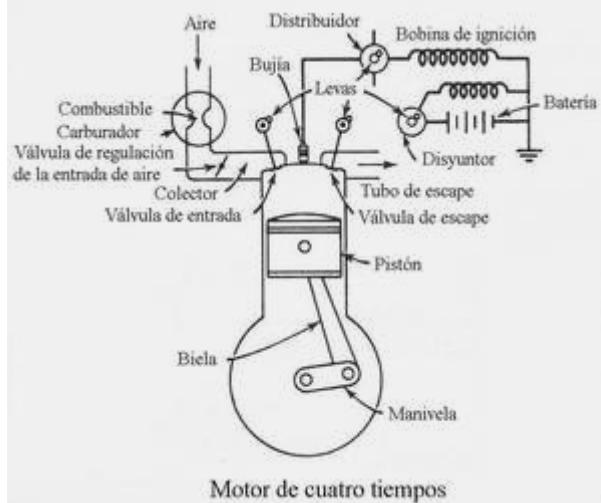
Existe también un ciclo debido a Brayton, un norteamericano que construyó un motor con dos pistones alrededor de 1873, pero siguiendo un ciclo ya sugerido por Joule, por lo que también se lo denomina ciclo Joule. El motor de Brayton era muy inferior al Otto, que lo desplazó, pero actualmente se emplea el ciclo Brayton en plantas de energía eléctrica a turbina de gas, y en vehículos terrestres y aviones, pero no con pistones sino con turbina, razón por la cual también se lo denomina ciclo de turbina de gas. Lo trataremos más adelante ya que tal como está implementado actualmente es un ciclo de combustión interna. Ahora trataremos las dos clases principales de ciclo de combustión interna alternativos: el tipo Otto o de encendido a chispa y el tipo Diesel o de auto ignición.

## 11.2 Descripción de los ciclos de encendido a chispa

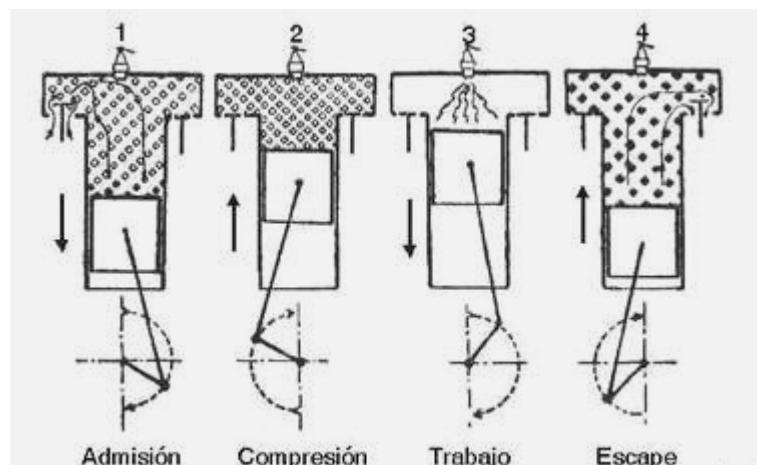
Habitualmente se pueden encontrar dos versiones: de dos y cuatro "tiempos". Se denomina *tiempos* a los desplazamientos del pistón que se requieren para completar un ciclo. Veamos primero el motor de dos tiempos.



cia del motor comparado al de cuatro tiempos porque da una embolada de potencia por cada revolución. Pero como no tiene válvulas de escape es imposible impedir las pérdidas de mezcla fresca en la etapa de admisión cuando esta desplaza a los gases exhaustos, lo que inevitablemente hace bajar el rendimiento del combustible y causa el típico olor de estos motores. No obstante, es un motor barato y sencillo, pequeño e ideal para vehículos livianos. Veamos ahora el motor de cuatro tiempos.



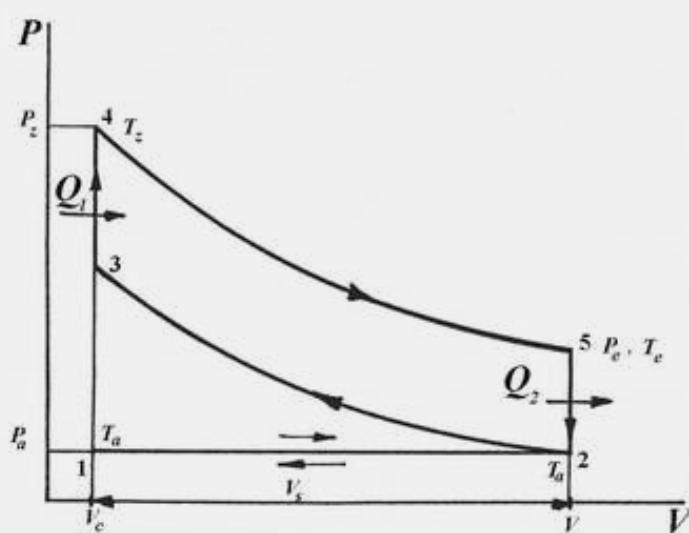
escape cuya posición viene determinada por un mecanismo de sincronización (árbol de levas) y así se completa el ciclo. El siguiente croquis muestra los tiempos de un motor de encendido a chispa.



En el motor de dos tiempos la mezcla ingresa al cilindro a través de las lumbreras de admisión. Una vez producida la chispa ocurre la ignición de la mezcla de vapor de combustible y aire (comburente) y simultáneamente la expansión de los gases (tiempo de expansión o embolada de potencia). Finalizada esta, se produce la admisión de la mezcla que desaloja los gases exhaustos, debido a que en el cárter el pistón al bajar durante el tiempo de expansión comprime algo los gases frescos lo que los fuerza a entrar cuando se abren las lumbreras de admisión. Note que la forma trapezoidal de la culata facilita la expulsión. Luego se inicia el tiempo de compresión. El pistón sube tapando las lumbreras de admisión y escape y lleva la mezcla fresca a la presión adecuada para la explosión. Durante este tiempo el pistón produce al subir una depresión en el cárter y absorbe mezcla fresca del carburador. El motor de dos tiempos tiene una elevada relación de peso sobre la potencia del motor comparado al de cuatro tiempos porque da una embolada de potencia por cada revolución. Pero como no tiene válvulas de escape es imposible impedir las pérdidas de mezcla fresca en la etapa de admisión cuando esta desplaza a los gases exhaustos, lo que inevitablemente hace bajar el rendimiento del combustible y causa el típico olor de estos motores. No obstante, es un motor barato y sencillo, pequeño e ideal para vehículos livianos. Veamos ahora el motor de cuatro tiempos.

El motor de cuatro tiempos tiene los siguientes movimientos: en el *tiempo de aspiración* el pistón se desplaza hacia abajo con la válvula de admisión abierta y la de escape cerrada. Luego se invierte la dirección y comienza el *tiempo de compresión*; un poco antes de llegar al punto muerto inferior se cierra la válvula de admisión y la de escape permanece cerrada, quedando así durante el *tiempo o carrera de compresión*. Un poco antes del punto muerto superior se produce la ignición (salta la chispa, en un instante determinado por el distribuidor de acuerdo a la velocidad del motor) y comienza el *tiempo de expansión*. Al aproximarse el pistón al punto muerto inferior se abre la válvula de escape y se iguala la presión con la externa. Es entonces cuando se inicia la *etapa o tiempo de expulsión* al retornar el pistón hacia el punto muerto superior evacuando los gases exhaustos a través de la válvula de escape cuya posición viene determinada por un mecanismo de sincronización (árbol de levas) y así se completa el ciclo. El siguiente croquis muestra los tiempos de un motor de encendido a chispa.

La potencia y velocidad se regulan con una válvula estranguladora tipo mariposa ubicada en el carburador. Los motores modernos de ciclo Otto usan inyección directa de combustible en cada cilindro, lo que elimina el carburador. La mezcla se produce en el propio cilindro, característica que comparten con los motores Diesel.



Las válvulas de admisión y escape están comandadas por levas solidarias al cigüeñal, al igual que el disyuntor (llamado "platino") y el distribuidor. Estos últimos son los encargados de producir pulsos de corriente eléctrica (cuyo voltaje es elevado por una bobina) que producen la chispa, y de dirigirla a las distintas bujías, que son los electrodos entre los que salta la chispa que inflama la mezcla. A la izquierda vemos un esquema del ciclo Otto ideal de cuatro tiempos.

La aspiración de la mezcla de aire y combustible ocurre de 1 a 2 en forma isobárica e isotérmica.

$V_c$  = volumen inicial de la cámara de combustión.

$V_s$  = volumen de una embolada o cilindrada.

$V = V_c + V_s$  = volumen total.

De 2 a 3 ocurre la compresión que suponemos adiabática. En realidad es polítrópica con exponente  $k = 1.34$  a 1.35 dependiendo de la mezcla. De 3 a 4 se produce la compresión a volumen constante. En 3 se produce el encendido e ingresa calor  $Q_1$  como consecuencia de la combustión. De 4 a 5 se produce la expansión que es la única embolada de potencia del ciclo (una en cuatro); la suponemos también adiabática. En 5 se abre la válvula de escape y de 5 a 2 a 1 sale (espontáneamente de 5 a 2 y por acción del pistón de 2 a 1) el gas quemado exhausto. De 2 a 3 tenemos:

$$P_a V^{\gamma} = P_c V_c^{\gamma} \Rightarrow P_c = P_a \left( \frac{V}{V_c} \right)^{\gamma} \quad (11-1)$$

$$T_c V_c^{\gamma-1} = T_a V^{\gamma-1} \Rightarrow T_c = T_a \left( \frac{V}{V_c} \right)^{\gamma-1} \quad (11-2)$$

*Advertencia:* no confundir  $T_c$  con la temperatura crítica. En este caso solo se refiere a la temperatura del punto 3. De 3 a 4 tenemos:

$$Q_1 = Cv(T_z - T_c) \quad (11-3)$$

De 4 a 5 tenemos:

$$P_z V_c^k = P_e V^k \Rightarrow P_e = P_z \left( \frac{V_c}{V} \right)^k \quad (11-4)$$

$$T_e V^{k-1} = T_z V_c^{k-1} \Rightarrow T_e = T_z \left( \frac{V_c}{V} \right)^{k-1} \quad (11-5)$$

De 5 a 2 tenemos:

$$Q_2 = Cv(T_e - T_a) \quad (11-6)$$

El rendimiento termodinámico del ciclo viene dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (11-7)$$

siendo:

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (11-8)$$

De las ecuaciones (11-3) y (11-6) tenemos:

$$\eta = \frac{Cv(T_z - T_c) - Cv(T_e - T_a)}{Cv(T_z - T_c)} = \frac{(T_z - T_c) - (T_e - T_a)}{T_z - T_c} = 1 - \frac{T_e - T_a}{T_z - T_c} \quad (11-9)$$

Pero de la ecuación (11-2):

$$T_c = T_a \left( \frac{V}{V_c} \right)^{\gamma-1}$$

y de la ecuación (11-5):

$$T_e = T_z \left( \frac{V_c}{V} \right)^{k-1} = \frac{T_z}{\left( \frac{V}{V_c} \right)^{k-1}}$$

Llamando  $r$  al cociente  $\left( \frac{V}{V_c} \right)$  (relación de compresión volumétrica) y suponiendo  $\gamma = k$ :

$$\eta = 1 - \frac{T_z / r^{k-1} - T_a}{T_z - T_a r^{k-1}} = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \frac{T_z - r^{k-1} T_a}{T_z - T_a r^{k-1}} = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \quad (11-10)$$

De la ecuación (11-10) se deduce que para el ciclo Otto de cuatro tiempos el rendimiento sólo depende de la relación de compresión volumétrica y del coeficiente polítrópico de la curva de expansión. Para muchos motores  $r$  varía de 5 a 7; en motores de auto se tienen relaciones aún mayores. Tomando  $k$  de 1.3 a 1.4 se pueden calcular valores de rendimiento que no superan 0.55. Estos valores no son muy altos y en la realidad son aún menores, pero constituyen una mejora enorme sobre los rendimientos de ciclos de vapor que en vehículos raramente superan el 15%.

### Ejemplo 11.1 Cálculo del rendimiento de un motor ciclo Otto.

En un motor de ciclo Otto la temperatura de la mezcla de aire-combustible es de 28 °C y la temperatura al final de la compresión es de 290 °C. Asumiendo  $k = 1.4$  determinar  $r$  y el rendimiento.

Solución

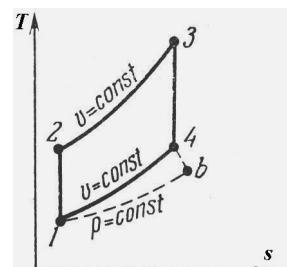
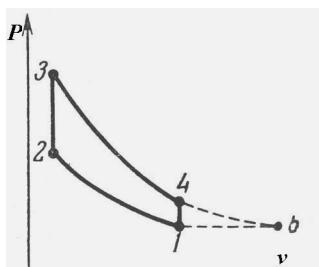
Refiriéndonos a la figura anterior y empleando la misma notación:

$$\frac{T_c}{T_a} = r^{k-1}; \quad T_c = 273 + 290 = 563 \text{ °K}; \quad T_a = 273 + 28 = 301 \text{ °K}$$

$$r = \left( \frac{T_c}{T_a} \right)^{\frac{1}{k-1}} = \left( \frac{563}{301} \right)^{\frac{1}{1.4-1}} = 4.785$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} = 1 - \frac{1}{4.785^{0.4}} = 0.465 \quad \eta = 46.5 \%$$

El diagrama anterior se debe considerar ideal, porque se ha trazado suponiendo que existe un intercambio de calor perfecto entre el aire que ingresa al motor y los humos de escape. En la práctica esto no es fácil de implementar. Significa una complicación porque se debe hacer pasar los humos por un intercambiador en el que se enfrián entregando calor al aire atmosférico que ingresa. Para que el intercambio de calor sea perfecto se necesitaría un intercambiador de superficie infinita, lo que por supuesto es imposible. En la mayoría de los casos (y particularmente en los motores de vehículos) el tamaño del intercambiador está seriamente limitado por las exigencias de espacio y peso, de modo que en la mayor parte de los vehículos simplemente no existe. En estos casos el aire entra al motor con su temperatura normal, y el humo de escape se enfria en una expansión que podemos considerar adiabática ya que ocurre con gran rapidez. Es posible calcular la temperatura media que alcanzan los gases de escape de un motor de combustión interna de encendido a chispa eléctrica analizando esta evolución adiabática. Para ello, consideremos el siguiente croquis.



En la práctica el proceso de 4 a 1 no existe, sino que se producen dos evoluciones: de 4 a  $b$  y de  $b$  a 1. La evolución de 4 a  $b$  es la salida de los gases de escape que se expanden en forma adiabática (pero no isen-

trópica) hasta la presión atmosférica, y la evolución de  $b$  a 1 es la de enfriamiento isobárico hasta la temperatura atmosférica. En el diagrama de la derecha observamos las mismas evoluciones representadas en el par de ejes  $T-S$ . La temperatura de salida a la atmósfera es la que corresponde al punto  $b$  que llamamos  $t_b$ . ¿Cuál será el valor de esta temperatura?. Para responder a esta pregunta es necesario representar cuantitativamente la evolución de 4 a  $b$ . Para ello asumiremos ciertas simplificaciones, como ser comportamiento de gas ideal y evolución adiabática. Si bien reconocemos el carácter de aproximado que tendrá entonces el cálculo, el error cometido no será demasiado grande porque en la condición 4 la presión no es demasiado grande en tanto que la temperatura es bastante mayor que la atmosférica, de modo que la hipótesis de comportamiento ideal se puede sostener sin dificultades. En cuanto a la hipótesis de evolución adiabática, la expansión es rápida y se puede asumir que sucede de esa forma.

Puesto que es una evolución adiabática podemos plantear por el Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos la siguiente igualdad.

$$u_4 - u_b = P_b(v_b - v_4)$$

Pero puesto que la presión  $P_b$  es igual a la presión atmosférica  $P_l$  y dado que el volumen  $v_4$  es igual al volumen  $v_l$  tenemos la siguiente igualdad equivalente a la anterior.

$$u_4 - u_b = P_l(v_b - v_l)$$

Dado que el gas se comporta idealmente, esta igualdad se puede reducir a la siguiente

$$\begin{aligned} Cv(T_4 - T_b) &= R(T_b - T_l) \Rightarrow \frac{R}{\gamma - 1}(T_4 - T_b) = R(T_b - T_l) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{T_4}{\gamma - 1} - \frac{T_b}{\gamma - 1} = T_b - T_l \Rightarrow T_b \left( 1 + \frac{1}{\gamma - 1} \right) = T_l + \frac{T_4}{\gamma - 1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\gamma T_b}{\gamma - 1} = T_l + \frac{T_4}{\gamma - 1} \Rightarrow T_b = T_l \frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{T_4}{\gamma} = \frac{T_4}{\gamma} \left[ 1 + (\gamma - 1) \frac{T_l}{T_4} \right] \end{aligned}$$

Esta relación permite calcular la temperatura de los humos a la salida del escape. Eventualmente, como ya hemos dicho, estos gases se mezclan con la atmósfera y pierden temperatura hasta enfriarse por completo.

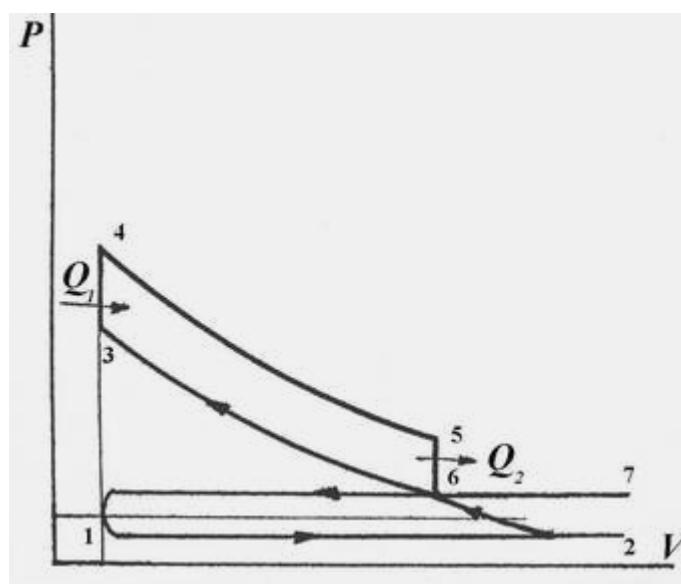
### Ejemplo 11.2 Cálculo de la temperatura de escape de los humos.

Determinar la temperatura media de los humos a la salida del escape de un motor de combustión interna que funciona según el ciclo Otto si la temperatura del aire al entrar al cilindro es  $t_l = 50^\circ\text{C}$  y al salir del cilindro es  $t_4 = 675^\circ\text{C}$ . Suponer que el exponente adiabático de los humos es igual al del aire, es decir, 1.4.

#### Solución

Aplicando la ecuación anterior tenemos el siguiente valor.

$$T_b = T_l \frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{T_4}{\gamma} = \frac{T_4}{\gamma} \left[ 1 + (\gamma - 1) \frac{T_l}{T_4} \right] = \frac{948}{1.4} \left[ 1 + 0.4 \frac{323}{948} \right] = 769 \text{ } ^\circ\text{K} \Rightarrow t_b = 486 \text{ } ^\circ\text{C}$$



El ciclo ideal del motor Otto de dos tiempos se puede sintetizar como sigue.

La admisión (y expulsión simultánea de los gases residuales) ocurre de 7 a 2.

De 2 a 3 se produce la compresión adiabática y de 3 a 4 la combustión; de 4 a 5 se produce la expansión adiabática y en 5 se alcanza la lumbre de escape; el gas residual escapa de 5 a 6 a volumen constante.

El pistón sigue bajando hasta el punto muerto inferior 7, y la mezcla fresca desaloja los gases residuales hasta 1 y llena el cilindro hasta 2, momento en el que se cierra la lumbre de admisión.

En realidad se cierra algo después y se desperdicia algo de mezcla.

### 11.3 Descripción de los ciclos de autoencendido o autoignición

Este tipo de motor fue inventado por Diesel, quien tenía el propósito de emplear como combustible carbón pulverizado, pero al experimentarlo encontró dificultades causadas por la ceniza que deterioraba los cilindros, por lo que pasó al combustible líquido.

En los motores de ignición por chispa eléctrica, si se usa combustible de mala calidad o si el motor está muy desgastado o, como se suele decir, desajustado o "desinflado" (es decir que pasa aceite lubricante a la cámara de combustión) se producen depósitos de carbón en la parte superior del cilindro que se ponen al rojo a poco de andar, lo que origina la combustión antes de saltar la chispa, de modo que el encendido queda avanzado. Esto ocurre especialmente en motores de alta relación de compresión en los que la ignición ocurre a los 5/8 aproximadamente del recorrido de compresión, lo que origina desincronización entre los cilindros, tensiones en el cigüeñal, pérdida de potencia y notable disminución del rendimiento. Externamente se percibe golpeteo, una vibración anormal, "pistoneo", y no para el motor con el corte de corriente eléctrica sino que continúa andando un rato.

El combustible de un motor de encendido por chispa eléctrica debe entonces ser muy resistente a la autoignición. La capacidad de resistencia a la autoignición se mide por el índice de octano. Cuanto mayor es el índice de octano de un combustible tanto mejor se comporta en un motor de encendido eléctrico, en particular los motores modernos de elevada relación de compresión y alta velocidad que requieren un combustible de mayor octanaje que los motores más grandes y lentos, de ahí la nafta "especial" o "super".

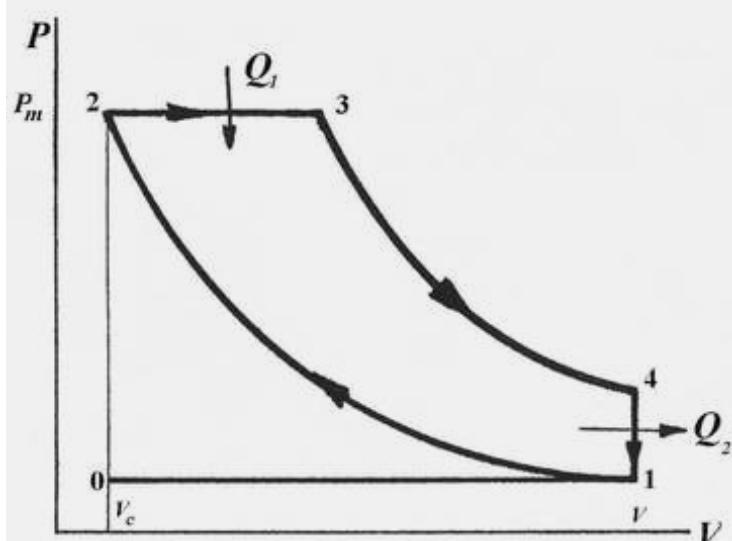
Esta característica debe ser totalmente la opuesta en un combustible para motores de autoignición en los que la facilidad de encenderse espontáneamente por compresión es esencial. Esto se mide por el índice de cetano y cuanto mayor sea éste tanto mayor es el rendimiento y mejor el funcionamiento de un motor de autoencendido.

#### 11.3.1 Ciclo Diesel

En el ciclo Diesel se inyecta el combustible a elevada presión en el cilindro mediante una bomba inyectora. El aire ingresa sin mezclar, puro. En general los motores de ciclo Diesel puro suelen ser de dos tiempos, debido a que en esta versión se obtiene una embolada de potencia por cada revolución, mientras que en el de cuatro tiempos se produce una embolada de potencia por cada dos revoluciones, lo que obliga a duplicar la cantidad de cilindros y bombas para la misma potencia.

En este tipo de motores la velocidad y potencia se controlan variando la cantidad de combustible inyectado, generalmente variando la carrera de la bomba inyectora cuando ésta es lineal, o estrangulando el paso de combustible cuando es rotativa. En algunas versiones (versión "turbo") se usa un compresor para facilitar el barrido de gases exhaustos, precalentando el aire y comprimiéndolo antes de ingresar al cilindro, lo que aumenta el rendimiento.

Existen infinidad de diseños diferentes de culatas del cilindro y tapa de cilindro, algunos con huecos donde incide el chorro del combustible ("célula de combustión"), resistencias auxiliares de precalentamiento, y otras variantes que dependen del tamaño y la potencia del motor. Veamos el ciclo Diesel.



Por ser la evolución 4 a 1 a volumen constante es:

$$Q_2 = Cv(T_4 - T_1)$$

De 0 a 1 se produce la aspiración de aire. En 1 se cierra la lumbrera de admisión en la versión de dos tiempos (o la válvula de admisión en la versión de cuatro tiempos) y comienza la compresión del aire hasta 2. Por tratarse de aire se puede usar  $\gamma = 1.4$ . En 2 se inyecta el combustible que a esa elevada temperatura se inflama espontáneamente. La combustión ocurre a presión constante. Por lo tanto:

$$Q_1 = Cp(T_3 - T_2)$$

De 2 a 3 se mueve el pistón aumentando el volumen de la cámara. En 3 se quemó todo el combustible y comienza la embolada de potencia con una expansión que suponemos adiabática. En 4 se produce la apertura de la válvula (o lumbrera) de escape perdiéndose en los gases de escape calor  $Q_2$ . Por ser la evolución 4 a 1 a volumen

En el ciclo Diesel además de la relación de compresión volumétrica  $\mathbf{r}_l = \left( \frac{V_1}{V_c} \right)$  definiremos la relación de combustión  $\mathbf{r}_2 = \left( \frac{V_3}{V_2} \right)$  y también la relación de expansión  $\mathbf{r}_3 = \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$ . El significado de  $\mathbf{r}_l$  es claro y no requiere mayor explicación. La relación de combustión  $\mathbf{r}_2$  nos da la influencia en el ciclo del aumento de volumen debido a la combustión y  $\mathbf{r}_3$  el efecto en el ciclo de la embolada de potencia. Se ha de observar que:

$$\mathbf{r}_l = \mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3$$

El rendimiento del ciclo se puede calcular de la ecuación (11-7):

$$\eta = \frac{W}{Q_l}$$

El trabajo se obtiene admitiendo que no se consume trabajo en la admisión 0 a 1 y que tampoco hay pérdidas en el escape 1 a 0. Entre 1 y 2 se consume trabajo, de modo que se lo debe restar del obtenido entre 2 y 4.

De 2 a 3 se realiza trabajo a presión constante  $P_m$ :

$$W_{2 \rightarrow 3} = P_m(V_3 - V_2)$$

De 1 a 2 y de 3 a 4 la evolución es adiabática. Por el Primer Principio para sistemas cerrados:

$$Q = \Delta U + W = 0 \Rightarrow -\Delta U = W \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1; \quad W_{3 \rightarrow 4} = U_3 - U_4$$

El calor producido por combustión de 3 a 2 lo calculamos por la diferencia de entalpías:

$$Q_l = H_3 - H_2$$

Para  $n$  moles de gas:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{(U_3 - U_4) + P_m(V_3 - V_2) - (U_2 - U_1)}{H_3 - H_2} = \frac{n(u'_3 - u'_4) + nR'(T_3 - T_2) - n(u'_2 - u'_1)}{n(h'_3 - h'_2)} = \\ &= \frac{Cv'(T_3 - T_4) + R'(T_3 - T_2) - Cv'(T_2 - T_1)}{Cp'(T_3 - T_2)} = \frac{(Cv' + R')(T_3 - T_2) - Cv'(T_4 - T_1)}{Cp'(T_3 - T_2)} = \\ &= \frac{Cv' + R'}{Cp'} - \frac{Cv'}{Cp'} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \end{aligned}$$

Pero si:  $R' = Cp' - Cv' \Rightarrow Cp' = Cv' + R'$  y además  $\gamma = \frac{Cp'}{Cv'}$  por lo tanto:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Por estar 1 y 2 y 3 y 4 sobre curvas adiabáticas, para la evolución 1→2 es:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left( \frac{V}{V_c} \right)^{\gamma-1} = T_1 \times \mathbf{r}_l^{\gamma-1}$$

Para la evolución 3→4 es:

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = T_3 \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left( \frac{1}{\mathbf{r}_3} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left( \frac{\mathbf{r}_2}{\mathbf{r}_l} \right)^{\gamma-1}$$

Además los puntos 2 y 3 se hallan sobre una isobara, en consecuencia:

$$P_m V_2 = nR'T_2 \quad y \quad P_m V_3 = nR'T_3 \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow T_3 = T_2 \frac{V_3}{V_2} = T_2 \times \mathbf{r}_2$$

Por otra parte:

$$T_2 = T_1 \times \mathbf{r}_l^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_2 \times \mathbf{r}_2 = T_1 \times \mathbf{r}_l^{\gamma-1} \times \mathbf{r}_2$$

En consecuencia:

$$T_4 = T_3 \left( \frac{\mathbf{r}_2}{\mathbf{r}_l} \right)^{\gamma-1} = T_1 \times \mathbf{r}_l^{\gamma-1} \times \mathbf{r}_2 \left( \frac{\mathbf{r}_2}{\mathbf{r}_l} \right)^{\gamma-1} = T_1 \times \mathbf{r}_2^\gamma$$

Resumiendo y volviendo a la expresión anterior del rendimiento:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1 r_2^\gamma - T_1}{T_1 r_1^{\gamma-1} r_2 - T_1 r_1^{\gamma-1}}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{r_1^{\gamma-1}} \frac{r_2^\gamma - 1}{\gamma(r_2 - 1)} \quad (11-11)$$

Como se ve, el rendimiento teórico de un ciclo Diesel ideal depende no sólo de la relación de compresión volumétrica  $r_1$  y de  $\gamma$ , sino también de  $r_2$ , que es una medida indirecta del tiempo que dura la presión máxima de combustión  $P_m$ . Los valores de  $r_1$  varían entre 13 y 18 para muchos motores, y  $r_2$  suele ser de 2 a 5. De tal modo, admitiendo que  $\gamma = 1.4$  se obtienen valores del rendimiento ideal que están entre 0.49 y 0.62. Mucho mayores, claro está, que en el ciclo Otto. En la práctica los valores del rendimiento real son algo menores que los citados.

### Ejemplo 11.3 Cálculo del rendimiento de un motor ciclo Diesel.

Determinar el rendimiento teórico de un ciclo Diesel que opera con una presión máxima de 40 Kg/cm<sup>2</sup> y una presión de entrada de 1 Kg/cm<sup>2</sup>. La temperatura de ingreso es 50 °C y la relación de compresión volumétrica  $r_1 = 13.34$ . La combustión aporta 400 cal.

Solución

$$\frac{T_2 P_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_1 P_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = T_1 P_1 \Rightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 323 \left[ 40^{\frac{0.4}{1.4}} \right] = 926.7 \text{ °K} \Rightarrow t_2 = 654 \text{ °C}$$

Estimamos un valor medio para  $C_p$  y  $C_v$  entre  $T_1$  y  $T_2$ .  $C_p = 0.291$ ;  $C_v = 0.208$ .

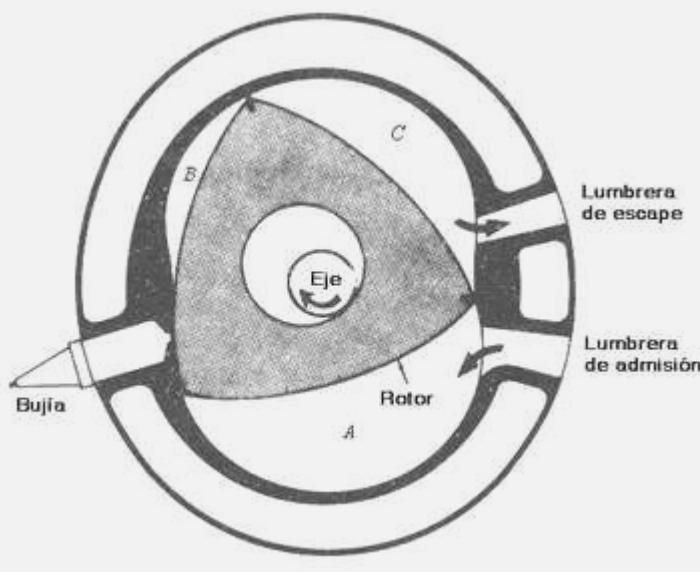
$$Q_1 = C_p(T_3 - T_2) \Rightarrow T_3 = T_2 + \frac{Q_1}{C_p} = 927 + \frac{400}{0.291} = 2301 \text{ °K}$$

$$\frac{V_3}{V_2} = r_2 = \frac{T_3}{T_2} = \frac{2301}{927} = 2.48 \quad \gamma = \frac{0.291}{0.208} = 1.4$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{1.4} \frac{2.48^{1.4} - 1}{13.34^{0.4} (2.48 - 1)} = 0.56 \quad (\eta = 56\%)$$

### 11.4 El motor Wankel

Tanto el motor de combustión interna de encendido a chispa (ciclo Otto) como el de autoencendido (ciclo Diesel) tienen un inconveniente fundamental. Como son motores que funcionan por medio de pistones, no hay otra forma de obtener movimiento rotativo en el eje del motor que convertir el movimiento lineal de los pistones en movimiento circular. Esto exige un complicado sistema de biela y cigüeñal, lo que significa entre otras cosas mayor complejidad mecánica, vencer la inercia en el cambio de dirección del movimiento alternativo de los pistones, y mayor peso. Como en definitiva todo esto se traduce en mayor peso, la potencia del motor por unidad de peso se ve considerablemente reducida. En el motor de dos tiempos esto no es tan serio como en el de cuatro tiempos, pero no obstante sigue siendo una de los mayores defectos de este tipo de motor. El motor Wankel (1954) es rotativo, por lo que no tiene este inconveniente. No tiene pistones, válvulas, cigüeñal, manivelas ni bielas, sino un rotor triangular equilátero llamado pistón rotatorio, aunque la denominación es engañosa porque no es un pistón. Este se encuentra montado en posición ligeramente excéntrica en una caja de forma epicicloidal. Esta disposición permite que se formen tres cavidades de volumen variable entre el rotor y la caja, como vemos en el croquis.



Las cavidades, identificadas como  $A$ ,  $B$  y  $C$ , cumplen la función de los movimientos del pistón o "tiempos" de los motores alternativos.

De tal modo los cuatro eventos principales del motor se hacen sin movimientos lineales, lo que elimina una cantidad importante de componentes. Durante el tiempo de admisión la cavidad *A* se llena con la mezcla de aire y combustible, que ingresa por la lumbreña de admisión. Como el eje gira en el sentido de las agujas del reloj, la cavidad *A* se achica, y la mezcla se comprime. Al llegar a la bujía salta la chispa, y se produce la combustión. Luego continúa su evolución, esta vez de expansión porque el espacio libre se agranda. En ese punto ocupa la posición que rotulamos *B*. Luego continúa girando hasta que se conecta con la lumbreña de escape en la posición *C*. Los detalles mecánicos son complicados, y no tienen interés para la Termodinámica. No obstante, es en los detalles mecánicos donde reside el mayor atractivo de este motor. Un motor lineal típico puede tener algo así como 350 a 400 partes móviles, dependiendo del diseño. Por comparación, un motor Wankel de potencia similar tiene 150 partes móviles.

## **11.5 Comparación entre automotores y motores industriales**

Los grandes motores industriales se diferencian de los motores usados en vehículos automóviles en varios aspectos. Por supuesto, la diferencia principal proviene de que ambos están diseñados para fines distintos, y de ahí se desprenden todas las demás. Los motores destinados a ser usados en vehículos (autos, motos, camiones, locomotoras, embarcaciones y aviones) tienen que funcionar en una amplia variedad de regímenes de marcha, por lo que por regla general tienen una velocidad máxima mucho más alta que los industriales. Estos últimos normalmente están destinados a funcionar a menor cantidad de vueltas por segundo, y con una potencia generalmente mayor. Esto permite diseñarlos con mayor detalle por lo que suelen tener rendimientos mayores, del orden del 35%, en tanto que los motores más rápidos y pequeños no suelen alcanzar esos valores. Además son constructivamente más robustos lo que se refleja en el mantenimiento. Un motor de auto, por ejemplo, tiene un tiempo medio de uso entre reparaciones del orden de 2000 a 5000 horas promedio, en tanto que un motor industrial puede funcionar durante 30000 horas como mínimo antes de requerir mantenimiento. Esto se debe también a que los motores industriales son más lentos y tienen menos desgaste. Al ser más lentos pueden usar combustibles más pesados y baratos. En contraste, por supuesto el costo de un motor industrial es mayor, del orden de cinco veces por HP de potencia al freno, y los costos y tiempos de mantenimiento son también proporcionalmente mayores.

## **11.6 Ciclo Brayton o Joule. Turbina de gas**

Como ya hemos dicho, el ciclo Brayton se ha implementado en turbinas para impulsar vehículos y para instalaciones fijas de energía eléctrica. La principal ventaja que presenta el ciclo Brayton es que se puede implementar en una máquina de movimiento rotativo, eliminando las desventajas de los motores alternativos.

### **11.6.1 Descripción de la turbina de gas**

La turbina de gas está constituida esencialmente por un turbocompresor y una turbina montados sobre un mismo eje. La turbina recibe gas caliente a alta velocidad y a presión y convierte la energía térmica, cinética y de presión del gas en energía cinética de las paletas o alabes, que al girar impulsan el eje a gran velocidad. Las pérdidas de calor se pueden despreciar, por lo que suponemos que la evolución es adiabática. Por el Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos tenemos:

$$\Delta h + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = \sum q - w_0 \quad \text{pero} \quad \sum q = 0 \quad y \quad \Delta z = 0 \Rightarrow w_0 = -\Delta h - \frac{\Delta V^2}{2 g_c}$$

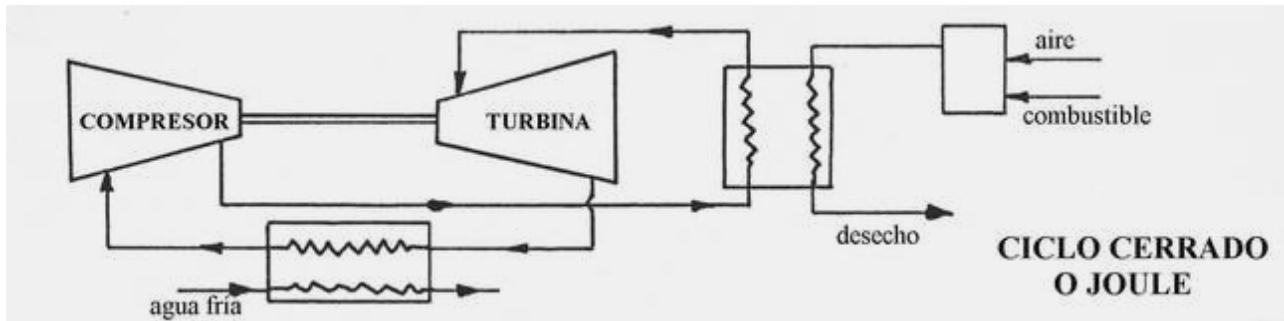
$$w_0 = h_1 - h_2 + \frac{V_1^2 - V_2^2}{2 g_c}$$

Si no hay diferencia de velocidades, o sea si sólo se aprovecha la energía térmica y de presión, es:

$$w_0 = h_1 - h_2$$

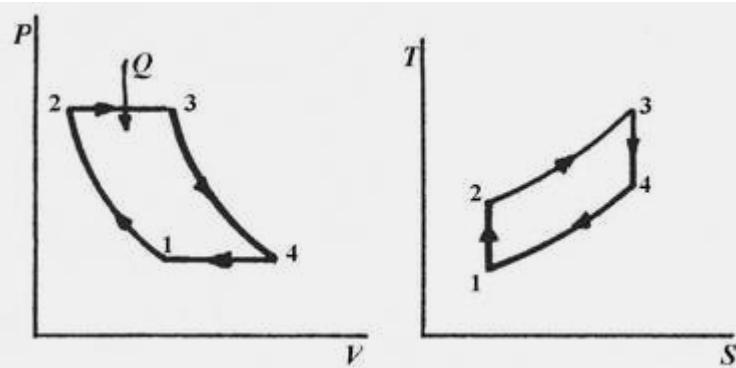
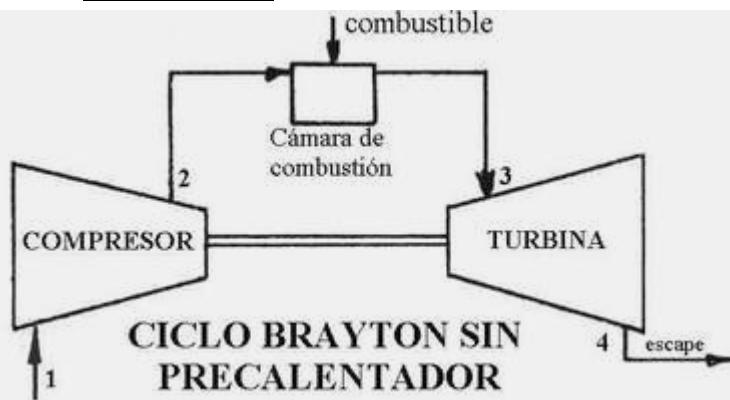
Existen dos versiones de ciclo de turbina de gas. Cuando el gas exhausto (humo) se envía al medio ambiente se está ante el ciclo abierto o Brayton. En este ciclo el turbocompresor toma aire atmosférico, lo comprime y lo envía a una cámara donde se inyecta gas natural y se produce la combustión, que genera un aumento de presión y temperatura que se aprovecha en la turbina, de donde se envía el gas a un precalentador que sirve para precalentar el aire que sale del compresor.

Si los gases de combustión fuesen corrosivos, contaminantes o radiactivos o pudiesen perjudicar a la turbina, se debe usar un fluido de trabajo (generalmente aire) que circula por el compresor y la turbina; es calentado por intercambio de calor con el gas caliente que viene de la cámara de combustión, va a la turbina, a la salida de esta se enfriá en el precalentador, va al compresor y retorna al precalentador. Este es el ciclo cerrado o ciclo Joule. Ambos son idénticos desde el punto de vista de las transformaciones que sufre el fluido de trabajo.



Existe también un sistema llamado turbina libre en el que el compresor es movido por una turbina auxiliar; la potencia útil se obtiene en otra turbina, montada sobre un eje independiente. Los gases de la combustión van primero a la turbina auxiliar y luego a la de potencia. Así el compresor puede funcionar a plena capacidad aunque la turbina de potencia esté parada. Esto significa poder acelerar la turbina de potencia a pleno en poco tiempo, con un gasto de combustible mayor que en los sistemas convencionales. Este sistema se usa en los aviones.

### 11.6.2 Ciclo Brayton



La compresión 1-2 y la expansión 3-4 se pueden considerar adiabáticas e isentrópicas. De 2 a 3 el gas sufre una evolución a presión constante. De 4 a 1 hay una evolución que en el ciclo abierto es imaginaria y en el ciclo cerrado ocurre en el intercambiador enfriador. Este tipo de ciclo también se llama "de presión constante" porque las evoluciones de combustión y escape se producen a presión constante. El rendimiento térmico ideal de una turbina de gas es la relación entre el trabajo neto entregado y el poder calorífico del combustible.

La turbina debe usar elevadas relaciones de aire a combustible en el ciclo abierto para diluir al máximo los gases de combustión que pueden perjudicarla. Normalmente se usa más de cuatro veces la cantidad teórica necesaria de aire, de modo que el error cometido al considerar a la mezcla como aire puro es pequeño.

El trabajo neto es la diferencia (trabajo en la turbina – trabajo del compresor):

$$W_s = W_t - W_c = (H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)$$

Si no hay regeneración:

$$Q = H_3 - H_2$$

El rendimiento es:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W_s}{Q} = \frac{(H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)}{H_3 - H_2} = \frac{(H_3 - H_2) - (H_4 - H_1)}{H_3 - H_2} = \\ &= 1 - \frac{H_4 - H_1}{H_3 - H_2} = 1 - \frac{C_p(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} \end{aligned}$$

Si el  $C_p$  varía poco con la temperatura:

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Como los puntos 1 y 2 y los puntos 3 y 4 están sobre dos adiabáticas es:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{P_3}{P_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore T_4 = T_3 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad T_1 = T_2 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_3 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_2 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_3 - T_2} = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

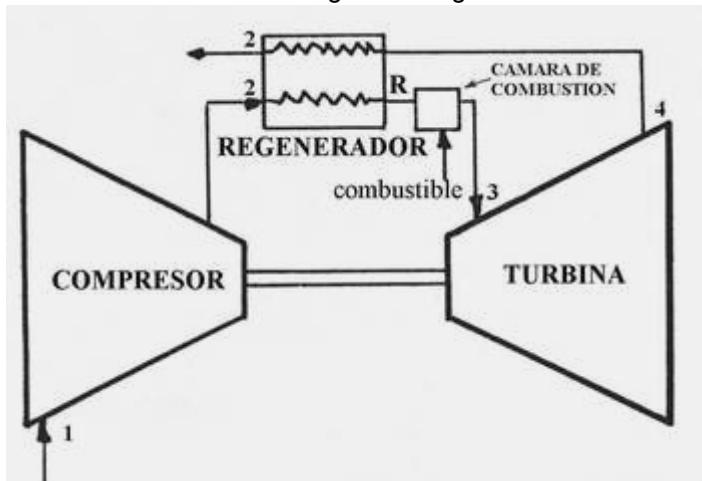
$$\boxed{\eta = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

(11-12)

Este es el rendimiento ideal del ciclo Brayton sin regeneración. Nótese que no depende de la temperatura. A medida aumenta  $P_2/P_1$  también aumenta  $\eta$ .

### 11.6.3 Turbina de gas regenerativa

En el caso de la turbina de gas con regeneración la situación cambia totalmente.



En principio el uso de regeneración (es decir precalentamiento del aire que sale del compresor e ingresa a la cámara de combustión) se justifica para aumentar el rendimiento térmico del ciclo por disminución de la irreversibilidad termodinámica y aprovechamiento del calor residual que de otro modo se pierde, de modo análogo a como ocurre en los ciclos de vapor. Se supone que el calor suministrado al aire en el precalentador o regenerador se intercambia con una eficiencia del 100% llevándolo del estado 2 al estado R. Por su parte el gas de salida de la turbina se enfriá desde  $T_4$  hasta  $T_2$ . Por lo tanto el calor recibido por el aire que sale del compresor es el total ( $H_3 - H_2$ ) menos el aportado por el recuperador de calor

que es  $(H_4 - H_2)$ , lo que nos da el calor que entrega el combustible.

$$q = (H_3 - H_2) - (H_4 - H_2) = H_3 - H_4$$

En consecuencia el rendimiento ideal con regeneración es:

$$\eta_{IR} = \frac{(H_3 - H_4) - (H_2 - H_1)}{H_3 - H_4} = 1 - \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_4} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4}$$

Esto es válido asumiendo que  $C_p$  no varía con  $T$ . Pero por las razones antes comentadas:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad T_4 = T_3 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{Llamando } x \text{ a } \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \text{ es:}$$

$$\eta_{IR} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4} = 1 - \frac{T_1 x - T_1}{T_3 - \frac{T_3}{x}} = 1 - \frac{T_1(x-1)}{T_3 \left( 1 - \frac{1}{x} \right)} = 1 - \frac{T_1}{T_3} x$$

$$\boxed{\therefore \eta_{IR} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

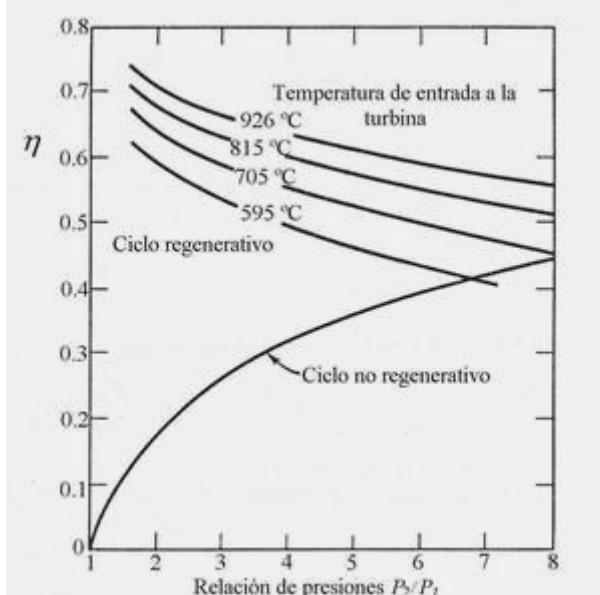
(11-13)

Comparando las ecuaciones (11-12) y (11-13) que proporcionan los rendimientos ideales del ciclo sin y con regeneración vemos que el efecto del aumento de la relación de presiones  $P_2/P_1$  en el ciclo no regenerativo es aumentar el rendimiento.

En cambio en el ciclo regenerativo este disminuye con el aumento de esa relación, pero en cambio aumenta con la temperatura de entrada a la turbina  $T_3$ . Esto tiene una gran importancia práctica ya que permite mejores rendimientos con menor presión máxima  $P_2$ . Como el compresor resta potencia a la turbina, esto significa que una menor presión de salida del compresor  $P_2$  es beneficiosa. Dada una relación de presiones baja, para un valor alto de  $T_3$  resulta un rendimiento regenerativo  $\eta_{IR}$  mucho mayor al no regenerativo  $\eta$ .

#### 11.6.4 Características de funcionamiento del ciclo regenerativo real

En la figura siguiente vemos las curvas de rendimiento en función de la relación de presiones  $P_2/P_1$  tanto para el ciclo no regenerativo como para el ciclo regenerativo, en forma de curvas paramétricas. Cada una de ellas corresponde a un valor distinto de la temperatura de entrada a la turbina  $T_3$ .



Todas estas curvas se basan en una temperatura del aire atmosférico  $t_1 = 21^\circ\text{C}$ .

El rendimiento indicado del compresor se define como la relación del incremento de entalpía ideal isentrópico dividido por el incremento de entalpía real.

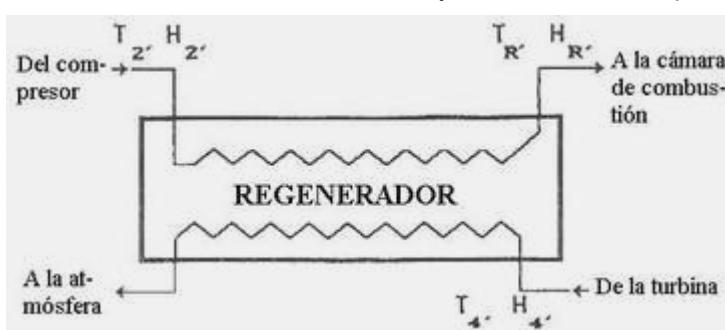
$$\eta_C = \frac{(H_2 - H_{r'})_S}{H_{2'} - H_{r'}} \quad (11-14)$$

Los términos que llevan prima representan las condiciones reales. El subíndice S indica entropía constante. Son valores habituales de rendimiento  $75\% < \eta_C < 85\%$ .

El rendimiento de la turbina se define como la relación de la disminución de entalpía que se encuentra en la realidad sobre la disminución isentrópica ideal de entalpía.

$$\eta_T = \frac{H_{3'} - H_{4'}}{(H_2 - H_{r'})_S} \quad (11-15)$$

Existen pérdidas por rozamiento de turbina y compresor, que se engloban en un rendimiento mecánico que suele ser alto, del orden del 96-98% y se define como la potencia real al freno sobre la ideal.



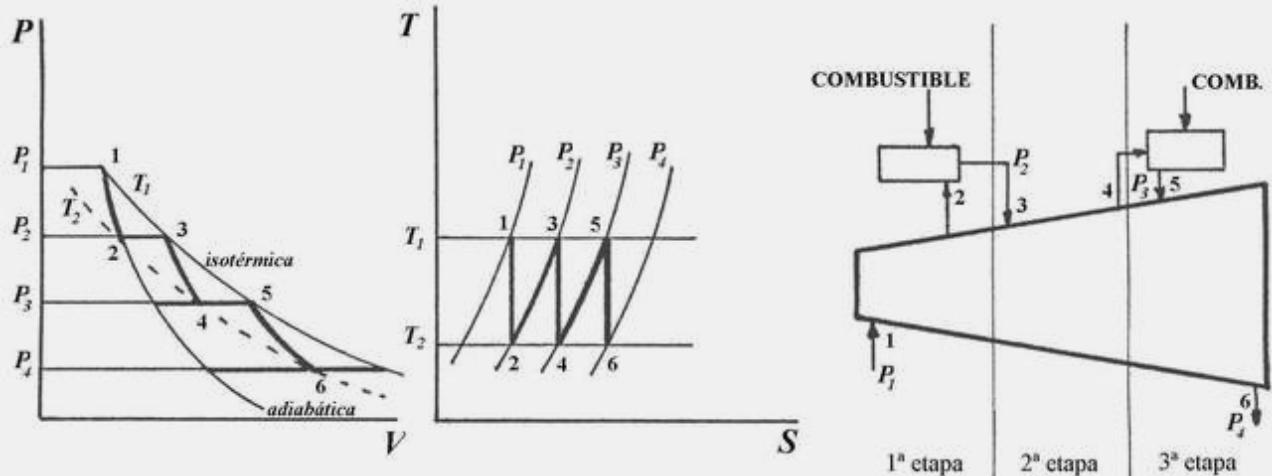
La combustión nunca es completa a pesar del enorme exceso de aire, y además en la cámara de combustión se pierde algo de calor; el rendimiento de la combustión suele ser del 95%. En el regenerador el intercambio de calor tampoco es un 100% eficiente. Hay un salto de temperatura en el regenerador, dado por la diferencia entre la temperatura del aire que entra en el regenerador proveniente de la turbina,  $T_4$  y la temperatura del aire que sale del regenerador proveniente del compresor,  $T_{R'}$ . El rendimiento del

regenerador viene dado por el cociente del incremento de entalpía del aire del compresor (frío) sobre el incremento total de entalpía que tendría el gas caliente (proveniente de la turbina) si se enfriase hasta la temperatura  $T_2$ .

$$\eta_R = \frac{H_{R'} - H_{z'}}{H_{4'} - H_{z'}} \quad (11-16)$$

### 11.6.5 Enfriamiento y combustión por etapas en turbinas de gas

Ya se ha comentado cuando se trató la compresión de gases que es mejor usar enfriamiento intermedio del gas. Esto se hace en el turbocompresor con lo que se consigue aumentar el rendimiento de la compresión.



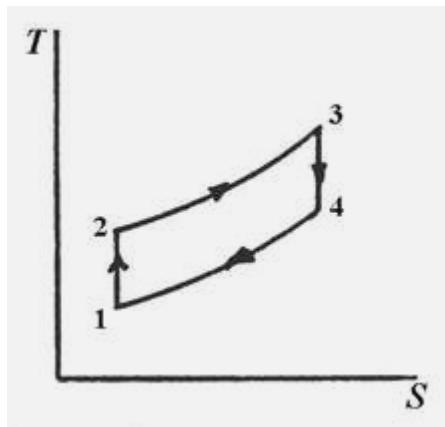
También se puede aumentar el rendimiento de la expansión en la turbina quemando el gas por etapas, de modo análogo al recalentamiento regenerativo usado en el ciclo Rankine de vapor. Una turbina grande en una central termoeléctrica puede tener hasta 15 quemadores ubicados a lo largo de la turbina. La combustión por etapas se hace porque no se puede hacer en forma perfectamente isotérmica. Ello implicaría realizar la combustión en el interior mismo de la turbina, lo que por diversas razones no es conveniente. Igualmente el enfriamiento intermedio del gas en el compresor lleva a una condición que se aproxima escalonadamente a una isotermia. La combinación de ambos efectos mejora el rendimiento global del sistema. Veamos con un ejemplo como influyen ambos efectos sobre el rendimiento en la práctica.

#### Ejemplo 11.4 Cálculo de una turbina de gas ciclo Brayton.

Se tiene una turbina de gas en la que ingresa aire a  $60^{\circ}\text{F}$  y 14.7 psia al turbocompresor, que tiene una relación de compresión de 5. El aire entra a la turbina a  $1500^{\circ}\text{F}$  y se expande hasta la presión atmosférica. Determinar el cociente  $W_t/W_c$  y el rendimiento para las siguientes condiciones: a) reversible isentrópica; b) con una eficiencia del compresor de 0.83 y un rendimiento de la turbina de 0.92; c) en las condiciones del punto anterior se introduce además un regenerador con un rendimiento de 0.65; d) y además de lo anterior un interenfriador del aire en el compresor que toma al aire a 35 psia y lo enfriá hasta  $60^{\circ}\text{F}$ ; f) ambos dos, el interenfriador del compresor y el regenerador están en funcionamiento, en las mismas condiciones impuestas para puntos anteriores.

Solución

a)



$$t_1 = 60^{\circ}\text{F}; T_1 = 60 + 460 = 520^{\circ}\text{R}$$

$$t_{3'} = 1500^{\circ}\text{F} \quad T_{3'} = 1960^{\circ}\text{R} \quad r = \frac{P_2}{P_1} = 5$$

$$P_1 = P_4 = 14.696 \text{ Lb}_f/\text{plg}^2$$

$$P_2 = P_3 = 5P_1 = 73.5 \text{ psia.}$$

$$T_2 = T_3 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 520 \times 5^{0.4/1.4} = 824^{\circ}\text{R}$$

$$T_4 = T_3 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1960 \left( \frac{1}{5} \right)^{0.4/1.4} = 1238^{\circ}\text{R}$$

$$w_t = Cp(T_3 - T_4) = 0.24(1960 - 1238) = 173 \text{ BTU/lb.}$$

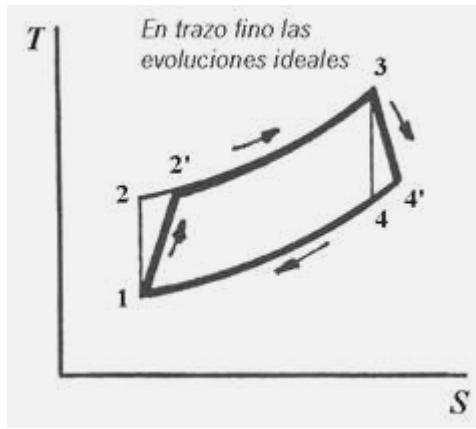
$$w_c = Cp(T_2 - T_1) = 0.24(824 - 520) = 73 \text{ BTU/lb.}$$

$$\frac{w_t}{w_c} = \frac{173}{73} = 2.37$$

$$q = Cp(T_3 - T_2) = 0.24(1960 - 824) = 272 \text{ BTU/lb.}$$

$$\eta_l = \frac{w_t - w_c}{q} = \frac{173 - 73}{272} = 0.37 \quad \text{o también} \quad \eta_l = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 - \left( \frac{1}{5} \right)^{\frac{0.4}{1.4}} = 0.37$$

b)



Teniendo en cuenta las eficiencias:

$$\eta_C = \frac{(h_2 - h_{1'})_S}{h_{2'} - h_{1'}} = \frac{Cp(T_2 - T_{1'})_S}{Cp(T_{2'} - T_{1'})} = \frac{T_2 - T_{1'}}{T_{2'} - T_{1'}}$$

$$\therefore T_{2'} = \frac{T_2 - T_{1'}}{\eta_C} + T_{1'} = 520 + \frac{824 - 520}{0.83} = 886 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

$$\eta_T = \frac{h_{3'} - h_{4'}}{(h_{3'} - h_{1'})_S} = \frac{Cp(T_{3'} - T_{4'})}{Cp(T_{3'} - T_{1'})_S} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_{4'} = T_{3'} - \eta_T (T_{3'} - T_{1'})_S = 1960 - 0.92(1960 - 1238) = 1296 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

$$w_t = Cp(T_{3'} - T_{4'}) = 0.24(1960 - 1296) = 159 \text{ BTU/lb.}$$

$$w_c = Cp(T_{2'} - T_{1'}) = 0.24(886 - 520) = 88 \text{ BTU/lb.}$$

$$q = Cp(T_{3'} - T_{2'}) = 0.24(1960 - 886) = 258 \text{ BTU/lb.}$$

$$\frac{w_t}{w_c} = \frac{159}{88} = 1.307$$

$$\eta_l = \frac{w_t - w_c}{q} = \frac{159 - 88}{258} = 0.28 \text{ (comparar con apartado a)}$$

c) Según la definición dada antes de la eficiencia del recuperador de calor:

$$\eta_R = \frac{h_{R'} - h_{2'}}{h_{4'} - h_{2'}} = \frac{Cp(T_{R'} - T_{2'})}{Cp(T_{4'} - T_{2'})} = \frac{T_{R'} - T_{2'}}{T_{4'} - T_{2'}} \Rightarrow T_{R'} = T_{2'} + \eta_R (T_{4'} - T_{2'}) =$$

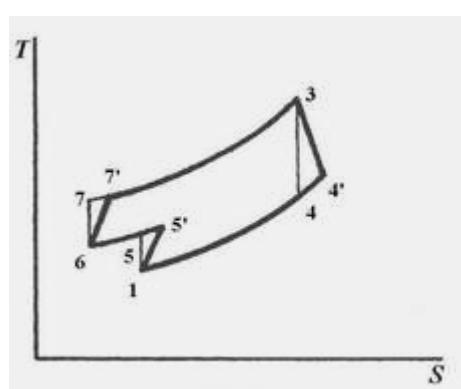
$$= 886 + 0.65(1296 - 886) = 1152 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

El calor agregado o sea el producido por la combustión es el incremento total de entalpía de 2 a 3 menos el incremento del regenerador, o sea:

$$q = h_{3'} - h_{2'} - (h_{R'} - h_{2'}) = Cp(T_{3'} - T_{R'}) = 0.24(1960 - 1152) = 194 \text{ BTU/lb.}$$

$$\eta_l = \frac{w_t - w_c}{q} = \frac{159 - 88}{194} = 0.37 \text{ (comparar con a y con b)}$$

d)



$$P_5 = P_5' = P_6 = 35 \text{ psia} \quad P_3 = P_7 = P_{7'} = 75.7 \text{ Lb}_f/\text{plg}^2$$

$$T_5 = T_1 \left( \frac{P_5}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 520 \left( \frac{35}{15} \right)^{\frac{0.4}{1.4}} = 666 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

$$T_{5'} = T_{1'} + \frac{T_5 - T_1}{\eta_C} = 520 + \frac{666 - 520}{0.83} = 696 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

$$t_6 = 60 \text{ }^{\circ}\text{F}; \quad T_6 = 520 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

$$T_7 = T_6 \left( \frac{P_2}{P_5} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 520 \left( \frac{75.7}{35} \right)^{\frac{0.4}{1.4}} = 643 \text{ }^{\circ}\text{R}$$

$$T_{7'} = T_6 + \frac{T_7 - T_6}{\eta_C} = 520 + \frac{843 - 520}{0.83} = 668 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$T_R' = T_{7'} + \eta_R(T_{4'} - T_{7'}) = 668 + 0.65(1296 - 668) = 1076 \text{ } ^\circ\text{R}$$

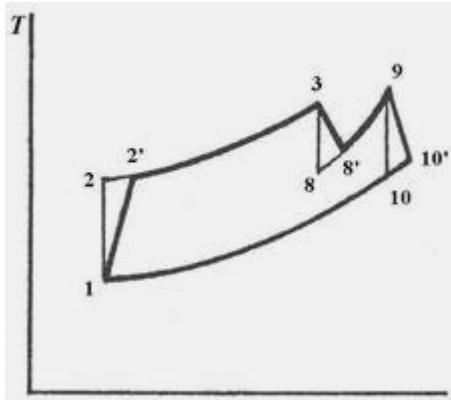
$$w_c = h_{5'} - h_{4'} + h_{7'} - h_6 = Cp(T_{5'} - T_{4'}) + (T_{7'} - T_6) = 0.24(696 - 520 + 668 - 520) = 78 \text{ BTU/lb}$$

$w_t$  no cambia respecto de  $c$ )

$$\frac{w_t}{w_c} = \frac{159}{78} = 2.04$$

$$\eta_I = \frac{w_t - w_c}{q} = \frac{159 - 88}{212} = 0.38 \text{ (comparar con a, b)}$$

e)



$$P_8 = P_{8'} = 35 \text{ psia} \quad P_{10} = P_{10'} = P_l = 14.696 \text{ psia}$$

$$T_8 = T_3 \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1960 \left( \frac{35}{15} \right)^{\frac{0.4}{1.4}} = 1586 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$T_{8'} = T_3 - \eta_T(T_{3'} - T_8) = 1960 - 0.92(1960 - 1530) = 1616 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$T_{10} = T_9 \left( \frac{P_l}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1960 \left( \frac{15}{35} \right)^{\frac{0.4}{1.4}} = 1530 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$T_{10'} = T_9 - \eta_T(T_9 - T_{10}) = 1960 - 0.92(1960 - 1530) = 1327 \text{ } ^\circ\text{R}$$

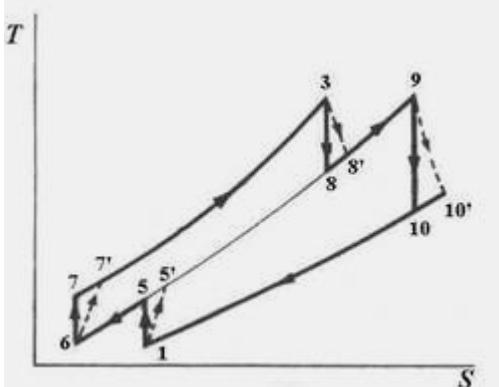
$$T_R' = T_{2'} + \eta_R(T_{10'} - T_{2'}) = 886 + 0.65(1564 - 886) = 1327 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$w_t = h_3 - h_{8'} + h_9 - h_{10'} = Cp(T_3 - T_{8'} + T_9 - T_{10'}) = 0.24(1960 - 1616 + 1960 - 1564) = 178 \text{ BTU/lb} \quad \therefore \frac{w_t}{w_c} = \frac{178}{88} = 2.02$$

$$q = h_3 - h_{R'} + h_9 - h_{8'} = Cp(T_3 - T_{R'} + T_9 - T_{8'}) = 0.24(1960 - 1327 + 1960 - 1616) = 234.5 \text{ BTU/lb} \Rightarrow$$

$$\eta = \frac{w_t - w_c}{q} = \frac{178 - 88}{234.5} = 0.38$$

f) Ahora, la situación mas cercana al ciclo real.



Se usarán los resultados parciales obtenidos anteriormente para los casos d) y e), es decir:

$$T_7 = 643 \text{ } ^\circ\text{R}, T_{7'} = 668 \text{ } ^\circ\text{R}, T_8 = 1586 \text{ } ^\circ\text{R}, T_{8'} = 1616 \text{ } ^\circ\text{R}, T_{10} = 1530 \text{ } ^\circ\text{R}, T_{10'} = 1564 \text{ } ^\circ\text{R}, w_t = 178 \text{ BTU/lb}, w_c = 78 \text{ BTU/lb}.$$

$$T_R' = T_{7'} + \eta_R(T_{10'} - T_{7'}) = 668 + 0.65(1564 - 668) = T_{R'} = 1250 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$\frac{w_t}{w_c} = \frac{178}{78} = 2.28$$

$$q = h_3 - h_{R'} + h_9 - h_{8'} = Cp(T_3 - T_{R'} + T_9 - T_{8'}) = 0.24(1960 - 1250 + 1960 - 1616) = 253 \text{ BTU/lb}$$

$$\eta = \frac{w_t - w_c}{q} = \frac{178 - 88}{253} = 0.40$$

Estos cálculos usando entalpías aproximadas no se pueden considerar exactos. Un cálculo mas preciso se debe hacer estimando las entalpías por métodos mas exactos. Por ejemplo, se pueden usar funciones interpoladoras basadas en las tablas de entalpías del aire.

### 11.6.6 Causas del éxito de las turbinas de gas

En los últimos años se han eliminado muchas centrales de vapor destinadas a la producción de energía eléctrica y se han reemplazado por turbinas de gas o por ciclos combinados Rankine-Brayton. La causa de este fenómeno es económica. Los rendimientos del ciclo Brayton son sensiblemente superiores a los del ciclo Rankine de vapor de agua. La causa reside en el hecho de que el ciclo Brayton opera a temperaturas mayores que el Rankine. Recordemos la ecuación (5-20) del apartado 5.10.2 en el capítulo 5.

$$W_{máx} = Q \frac{T - T_o}{T}$$

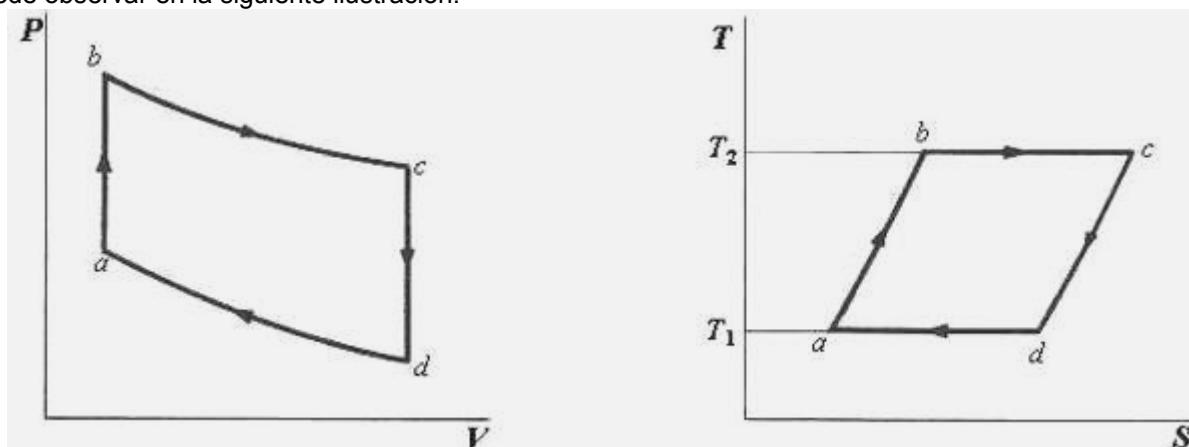
En esta ecuación  $W_{\max}$  representa el trabajo teórico máximo que puede realizar un ciclo de potencia reversible que opera entre las temperaturas extremas  $T$  y  $T_0$ , siendo  $T$  la temperatura máxima y  $T_0$  la temperatura del medio ambiente, intercambiando calor  $Q$  con el medio ambiente. Es evidente que cuanto mayor sea el valor de la temperatura máxima  $T$  tanto mayor será  $W_{\max}$ .

Por otra parte, en el ciclo Brayton no hay intercambio de calor, porque a diferencia del ciclo Rankine de vapor, que es una máquina de combustión externa, la turbina de gas es una máquina de combustión interna y no hay intercambio de calor entre los gases calientes de la combustión y el fluido de trabajo. El único intercambio de calor ocurre en el regenerador, pero esto es *después* de que el fluido de trabajo haya producido la mayor parte del trabajo útil en la turbina. Esto elimina una de las mayores causas de irreversibilidad que es el intercambio de calor, como vimos en el apartado 5.9.3 del capítulo 5.

Puesto que constantemente se experimenta con nuevos revestimientos de turbina que permitirían operar con temperaturas aún mayores, es de esperar que la brecha que separa los rendimientos de ambos ciclos se agrande más en el futuro. Además de estos argumentos de orden puramente termodinámico existen otras ventajas en el uso de turbinas de gas. El hecho de que la turbina sea un motor rotativo la hace muy atractiva para usarla como fuente de potencia en vehículos, por las mismas razones expuestas en el apartado 11.4. La relación de compresión (cociente de presiones) del compresor (y en consecuencia de la turbina) suele variar de 10 a 15. De la ecuación (11-13) se deduce que el rendimiento mejora con el aumento de la temperatura operativa y de la relación de compresión.

## 11.7 El ciclo Stirling

Este ciclo está formado por dos evoluciones isócoras y dos evoluciones isotérmicas. La forma del ciclo se puede observar en la siguiente ilustración.



El fluido de trabajo experimenta una compresión isócora en la etapa  $a \rightarrow b$  en la que ingresa calor  $Q_{ab}$ . La etapa  $b \rightarrow c$  es una expansión isotérmica durante la cual ingresa otra cantidad de calor  $Q_{bc}$  al sistema, que toma de la fuente cálida a temperatura  $T_2$ . Luego tenemos una expansión isócora en la etapa  $c \rightarrow d$  durante la cual el sistema cede calor  $Q_{cd}$ , seguida por la etapa  $d \rightarrow a$  de compresión isotérmica en la que sale calor del sistema a la fuente fría a temperatura  $T_1$ .

Operativamente esto se puede conseguir de la siguiente manera. Es necesario contar con un intercambiador de calor reversible (regenerador) capaz de tomar y ceder calor. Este regenerador tiene que absorber todo el calor  $Q_{cd}$  y entregarlo al sistema en la etapa  $a \rightarrow b$  de modo que:  $Q_{cd} = Q_{ab}$ . Es importante notar que el regenerador no es la fuente fría ni la fuente cálida. Desde el punto de vista constructivo, la fuente fría es la atmósfera y la fuente cálida es la cámara de combustión.

Vale la pena hacer notar que el motor Stirling es un motor de combustión externa, en el que el gas de trabajo (aire) no experimenta cambio de composición.

La clave del funcionamiento exitoso de este motor está en el regenerador. En la época en que Stirling lo puso a prueba, el recuperador no tenía suficiente resistencia mecánica a los cambios cíclicos de temperaturas extremas, y se deterioraba rápidamente. Con modernos materiales cerámicos de alta resistencia y baja inercia térmica, el motor Stirling desarrolla rendimientos muy superiores a los que se pueden obtener en el ciclo Otto y Diesel. Veamos porqué.

El rendimiento del ciclo se obtiene como siempre dividiendo el trabajo obtenido sobre el calor consumido. El ciclo produce trabajo en dos etapas: la expansión isotérmica  $b \rightarrow c$  y la expansión isócora  $c \rightarrow d$ . Consume trabajo durante las otras dos etapas: la compresión isotérmica  $d \rightarrow a$  y la compresión isócora  $a \rightarrow b$ .

Se supone que el trabajo que se consume en la compresión isócora  $a \rightarrow b$  es igual al que se produce durante la expansión isócora  $c \rightarrow d$ . En consecuencia, el trabajo neto producido por el ciclo es:

$$W_n = W_{bc} + W_{cd} - W_{da} - W_{ab} = W_{bc} - W_{da}$$

En cuanto al calor consumido, es la suma de dos magnitudes: el calor que ingresa en la compresión isócora  $a \rightarrow b$  y el que ingresa en la expansión isotérmica  $b \rightarrow c$ . Entonces el calor que ingresa resulta ser:

$$Q = Q_{ab} + Q_{bc}$$

Pero si hay una regeneración ideal, todo el calor que ingresa en la etapa  $a \rightarrow b$  lo provee el regenerador que se calienta durante la etapa  $c \rightarrow d$ , por lo tanto el calor  $Q_{ab}$  no debe ser tenido en cuenta. Desde el punto de vista neto, no es realmente calor ingresante, sino calor que está contenido en el motor y pasa del gas al regenerador y vuelve de nuevo del regenerador al gas.

Por lo tanto, el rendimiento es:

$$\eta = \frac{W_n}{Q} = \frac{W_{bc} - W_{da}}{Q_{ab} + Q_{bc}} = \frac{W_{bc} - W_{da}}{Q_{bc}} = \frac{R'T_2 \ln \frac{V_c}{V_b} - R'T_1 \ln \frac{V_d}{V_a}}{R'T_2 \ln \frac{V_c}{V_b}}$$

Pero puesto que  $V_c = V_d$  y  $V_b = V_a$  tenemos por último:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (11-17)$$

Sorprendentemente, este es el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente.

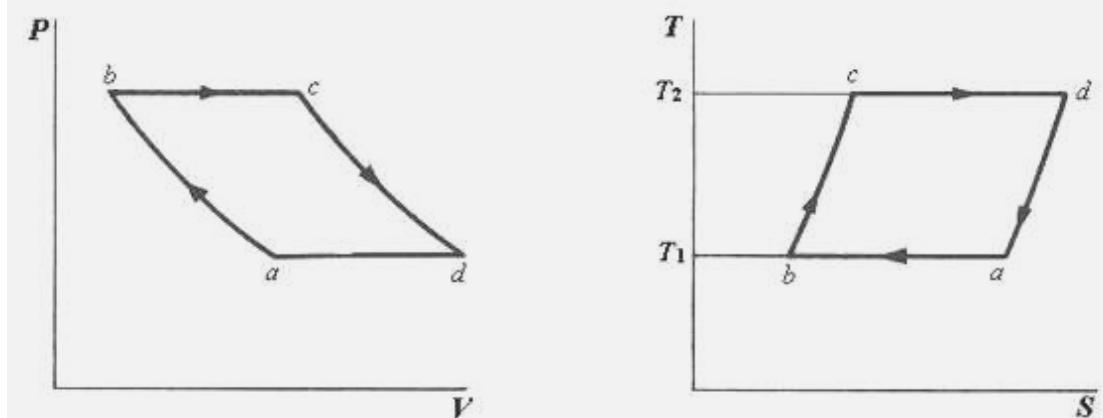
La razón de este asombroso resultado es que al asumir las idealizaciones que se admitieron previamente, como la existencia de regeneración ideal, lo que hemos hecho en esencia es suponer que el ciclo de Stirling es idealmente reversible, de modo que no resulta absurdo el resultado, porque en definitiva es lo que se supone también en el ciclo de Carnot.

El ciclo Stirling tiene la ventaja de requerir una menor cantidad de trabajo de compresión que el ciclo de Carnot, ya que en este la compresión es isotérmica y adiabática mientras que en el ciclo Stirling es isotérmica e isócora. Al haber una etapa de compresión isócora los cambios de volumen son menores, y por lo tanto también es más pequeña la relación de compresión.

El principal inconveniente de este ciclo reside en las operaciones isotérmicas. Es sabido que conseguir una evolución isotérmica es difícil en la práctica. Se puede obtener una aproximación que es "casi" isotérmica por medio de recalentadores, haciendo el intercambio de calor a bajos gradientes térmicos y con otros recursos parecidos, pero todo ello complica el motor constructiva y operativamente. Por otra parte, los procesos isócoros también son complicados de realizar en la práctica. Un proceso a volumen constante implica una evolución casi estática, es decir, sumamente lenta. Esto conspira contra el funcionamiento de un motor de alto desempeño. No obstante, diversas versiones experimentales modificadas se prueban constantemente en busca de superar estos problemas. La causa de que se gasten recursos en esa tarea es que el rendimiento teórico del motor Stirling es muy elevado.

## 11.8 El ciclo Ericsson

Este ciclo está formado por dos evoluciones isobáricas y dos isotérmicas. En ese aspecto difiere del ciclo Brayton en que reemplaza la compresión y la expansión adiabática reversible (isentrópica) por una compresión y expansión isotérmicas. La forma del ciclo se puede observar en la siguiente ilustración.



En la etapa  $a \rightarrow b$  se produce la compresión isotérmica en la cual sale calor del sistema. La etapa  $b \rightarrow c$  es la expansión isobárica, durante la cual ingresa calor  $Q_{bc}$  al sistema. Luego tenemos una expansión isotérmica en la etapa  $c \rightarrow d$  durante la cual también ingresa calor  $Q_{cd}$  al sistema, y por último una compresión isobárica en la etapa  $d \rightarrow a$ , durante la cual sale calor del sistema. Llamaremos  $Q_I$  al calor total que ingresa al sistema; es evidente que:  $Q_I = Q_{bc} + Q_{cd}$

El rendimiento del ciclo Ericsson se puede calcular fácilmente como es habitual.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{W_{bc} + W_{cd} - W_{da} - W_{ab}}{Q_{bc} + Q_{cd}}$$

Pero por las mismas razones que en el apartado anterior, es fácil ver que:

$$W_{bc} = W_{da}$$

Entonces se obtiene:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{W_{bc} - W_{ab}}{Q_{bc} + Q_{cd}}$$

Pero si hay una regeneración ideal, el calor que ingresa en la etapa  $b \rightarrow c$  lo provee el regenerador de modo que, igual a como hicimos en el apartado anterior y por las mismas razones, el rendimiento se puede expresar:

$$\eta = \frac{W_{bc} - W_{ab}}{Q_{cd}} = \frac{R'T_2 \ln \frac{P_c}{P_d} - R'T_1 \ln \frac{P_b}{P_a}}{R'T_2 \ln \frac{P_c}{P_d}}$$

Puesto que  $P_c = P_b$  y  $P_d = P_a$  tenemos simplificando:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (11-18)$$

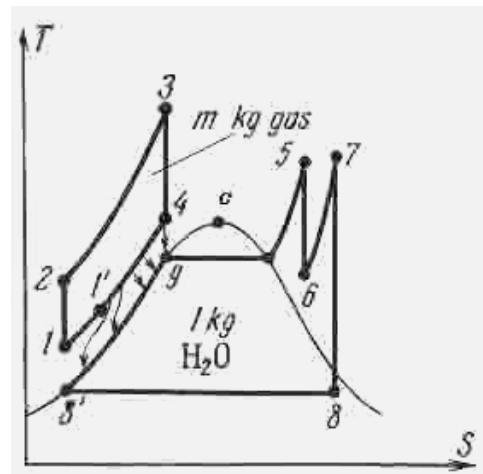
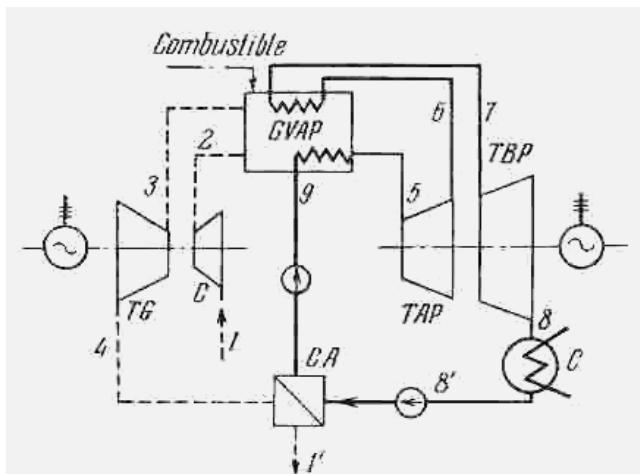
Nuevamente obtenemos el rendimiento del ciclo de Carnot, debido a las simplificaciones e idealizaciones usadas al deducirlo. De hecho, cuando usamos regeneración en el ciclo de Brayton lo que estamos intentando es aproximarnos al ciclo de Ericsson. La cantidad de etapas de regeneración y de enfriamiento intermedio depende de un balance económico entre el costo de capital incrementado y el costo operativo que disminuye a medida que aumenta la cantidad de etapas.

## 11.9 Cogeneración

Se denomina cogeneración a las disposiciones en las que se usa la energía sobrante de un sistema para operar otros sistemas distintos. La cogeneración es lo que se emplea en el ciclo binario de mercurio y agua que se estudió en el capítulo 9, apartado 9.7. Otra acepción comúnmente usada del término es en aquellas aplicaciones en las que se ahorra energía combinando dos funciones: la generación de electricidad y el calentamiento de procesos. Esta aplicación se denomina también aprovechamiento de energía de tope, y ya se ha estudiado en el apartado 9.5 del capítulo 9. Otra aplicación es la que estudiamos aquí, donde se trata el aprovechamiento de la energía residual que tienen los gases calientes de salida de una turbina de gas. A esta forma también se la llama aprovechamiento de energía de fondo. Se pueden concebir tanto en teoría como en la práctica muchos sistemas combinados de este tipo. Nosotros estudiaremos solo tres, sin pretender con ello agotar las posibles aplicaciones.

### 11.9.1 Cogeneración combinando ciclos de gas y vapor de agua

Una de las combinaciones más eficaces es la que reúne la turbina de gas del ciclo Brayton con el ciclo de vapor de Rankine. La principal ventaja de este sistema combinado es que permite aprovechar el calor residual de los gases de escape de la turbina de gas, que salen a elevadas temperaturas (típica: unos 700 °K) para precalentar el agua y generar vapor saturado. Posteriormente el vapor se recalienta en la misma cámara de combustión usada para el ciclo de gas. El proceso se puede visualizar en el esquema siguiente.



El aire entra en el estado **1** al compresor **C**, donde es llevado al estado **2** al cual entra al horno del generador de vapor de alta presión **GVAP**, sale en el estado **3** para entrar a la turbina de gas, de la cual sale en la condición **4**. Entonces el aire de salida de la turbina entra al calentador de agua **CA** de donde se desecha a la atmósfera en el estado **1'**. Durante el intercambio de calor que se produce, el gas entrega calor al agua lo que se simboliza en el diagrama *T-S* con una serie de flechas desde el ciclo Brayton hacia el ciclo de Rankine. Este es el circuito del gas. Alrededor del 25% de la energía del combustible se transforma en trabajo de eje en la turbina de gas, un 55% sale en los gases de escape, y un 20% se pierde por fricción. Del 55% que sale por el escape de la turbina de gas, un 50% se aprovecha en el calentador de agua **CA** en tanto que el 5% restante se pierde.

En cuanto al agua, esta sale del calentador de agua **CA** en condición de líquido saturado al punto de ebullición, pasa al generador de vapor de alta presión **GVAP** donde se vaporiza y recalienta, y entra en el estado **5** a la turbina de alta presión **TAP** donde se expande isentrópicamente hasta el estado **6**. Luego se envía al recalentador del cual sale al estado **7** con el cual entra a la turbina de baja presión **TBP** donde se expande en forma isentrópica hasta el estado **8**. A continuación pasa al condensador **C** que lleva el agua hasta el estado **8'** al cual entra al calentador de agua **CA**.

Pensemos en un sistema en el que por cada Kg de agua que circula por el circuito del agua hay una cantidad de masa **m** de gas que circula por el circuito del gas.

Para obtener el valor de **m** es necesario hacer el balance de energía del calentador de agua **CA**.

$$m(h_4 - h_{l'}) = 1(h_9 - h_{8'}) \Rightarrow m = \frac{h_9 - h_{8'}}{h_4 - h_{l'}} \quad (11-19)$$

El aumento de entalpía que sufre el agua se puede calcular a partir del calor específico, es decir:

$$h_4 - h_{l'} = Cp'(T_4 - T_{l'})$$

El trabajo producido por el ciclo Brayton es:

$$W_{TG} = m(h_3 - h_4)$$

El trabajo neto producido por el ciclo de gas, se obtiene restando el trabajo consumido en el compresor.

$$W_B = W_{TG} - W_C = m(h_3 - h_4) - m(h_2 - h_{l'})$$

El trabajo producido por el ciclo de Rankine (despreciando el trabajo de bombeo) es para 1 Kg de agua:

$$W_R = (h_5 - h_6) + (h_7 - h_8)$$

El consumo de energía en forma de calor del sistema es la suma del calor usado para el gas y el calor usado para el recalentamiento del vapor. El primero es:

$$Q_G = m(h_3 - h_2)$$

El segundo es la suma del calor consumido en la etapa **9→5** y el calor consumido en la etapa **6→7**:

$$Q_V = (h_5 - h_9) + (h_7 - h_6)$$

Entonces el calor total consumido por el sistema es:

$$Q_I = Q_G + Q_V = m(h_3 - h_2) + (h_5 - h_9) + (h_7 - h_6)$$

El rendimiento térmico ideal del ciclo combinado es:

$$\eta = \frac{W_B + W_R}{Q_I} = \frac{m(h_3 - h_4) - m(h_2 - h_{l'}) + (h_5 - h_6) + (h_7 - h_8)}{m(h_3 - h_2) + (h_5 - h_9) + (h_7 - h_6)} \quad (11-20)$$

### Ejemplo 11.5 Cálculo de una instalación de ciclo combinado gas-vapor.

Una instalación de cogeneración a ciclo combinado vapor-gas se caracteriza por los parámetros que figuran en los datos mas abajo, donde los subíndices se refieren a la figura anterior. Calcular el rendimiento térmico y la relación con respecto al rendimiento del ciclo de Carnot equivalente. Suponer que el intercambio térmico, la compresión y la expansión son ideales.

#### Datos

- Del gas:  $P_1 = 1 \times 10^5$  Pa;  $t_1 = 20^\circ\text{C}$ ;  $t_3 = 800^\circ\text{C}$ ;  $t_{l'} = 120^\circ\text{C}$ ; la relación de compresión en el compresor es  $r = P_2/P_1 = 8$ ;  $Cp' = 1.005 \text{ KJ/(Kg }^\circ\text{K)}$ .
- Del vapor de agua:  $P_5 = 13 \times 10^6$  Pa;  $t_5 = 565^\circ\text{C}$ ;  $P_6 = P_7 = 30 \text{ bar} = 3 \times 10^6$  Pa;  $t_7 = 565^\circ\text{C}$ ;  $P_8 = 0.03 \text{ bar} = 3000$  Pa;  $h_9 = 1532 \text{ KJ/Kg}$ ;  $h_{8'} = 101 \text{ KJ/Kg}$ ;  $h_5 = 3506 \text{ KJ/Kg}$ ;  $h_6 = 3061 \text{ KJ/Kg}$ ;  $h_7 = 3604 \text{ KJ/Kg}$ ;  $h_8 = 2200 \text{ KJ/Kg}$ .

#### Solución

Haremos las mismas suposiciones que en el ejemplo anterior. Es decir, supondremos que las entalpías se pueden calcular por medio del calor específico a presión constante, y además que  $Cp$  es constante. Lo primero que calculamos son las temperaturas desconocidas del ciclo de gas.

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 293.8 \times 8^{\frac{0.4}{1.4}} = 531 \text{ °K}$$

$$T_4 = T_3 \frac{T_1}{T_2} = 1073 \frac{293}{531} = 592 \text{ °K}$$

Ahora calculamos la masa de gas que circula por el sistema. Aplicando la ecuación (11-19) tenemos:

$$m = \frac{h_9 - h_{8'}}{h_4 - h_{1'}} = \frac{h_9 - h_{8'}}{C_p'(T_4 - T_{1'})} = \frac{1532 - 101}{1.005(592 - 393)} = 7.153 \frac{\text{Kg gas}}{\text{Kg agua}}$$

Estamos entonces en condiciones de calcular el rendimiento térmico. De la ecuación (11-20) tenemos:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W_B + W_R}{Q_1} = \frac{m(h_3 - h_4) - m(h_2 - h_1) + (h_5 - h_6) + (h_7 - h_8)}{m(h_3 - h_2) + (h_5 - h_9) + (h_7 - h_6)} = \\ &= \frac{m[Cp(T_3 - h_4) - Cp(T_2 - T_1)] + (h_5 - h_6) + (h_7 - h_8)}{m \times Cp(T_3 - T_2) + (h_5 - h_9) + (h_7 - h_6)} = \\ &= \frac{7.153[1.005(1073 - 592) - 1.005(531 - 293)] + (3506 - 3061) + (3604 - 2200)}{7.153 \times 1.005(1073 - 531) + (3506 - 1532) + (3604 - 3061)} = 0.561 \end{aligned}$$

Vale la pena observar que en el apartado 9.3 del capítulo 9 vimos las diversas formas usadas para aumentar el rendimiento del ciclo de vapor, llegando a la conclusión de que no era económicamente posible sobrepasar el techo de 0.50. Aquí vemos como influye un aprovechamiento mas completo y racional de la energía en el rendimiento del sistema. El rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es:

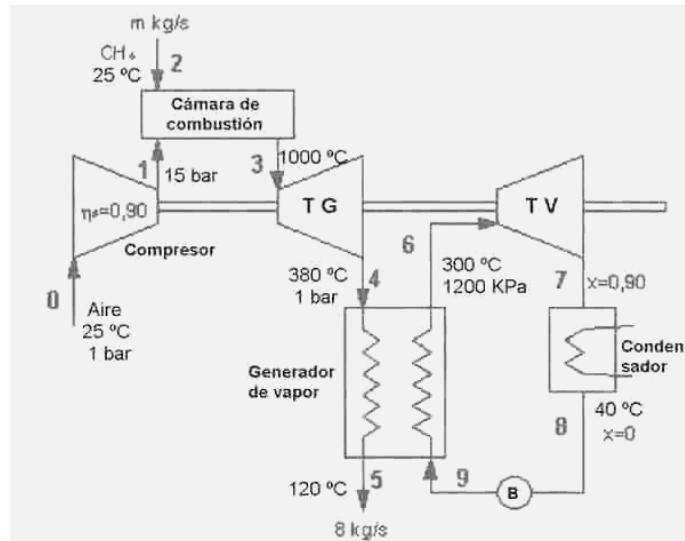
$$\eta_C = \frac{T_3 - T_8}{T_3} = 1 - \frac{T_8}{T_3} = 1 - \frac{297}{1093} = 0.723$$

La relación de rendimiento ideal al rendimiento de Carnot es:

$$\frac{\eta}{\eta_C} = 0.78$$

#### Ejemplo 11.6 Cálculo de una instalación de ciclo combinado gas-vapor.

En el croquis vemos el diagrama de un ciclo combinado gas-vapor (ciclo Brayton – ciclo Rankine) que consume gas natural (metano) como combustible. El ciclo opera de la siguiente manera: se comprime adiabáticamente aire del ambiente (condición 0), desde  $T_0 = 25 \text{ °C}$  y  $P_0 = 1 \text{ bar}$  hasta 15 bar (condición 1), con un rendimiento isentrópico de 0,90. El aire comprimido se mezcla en la cámara de combustión con el combustible (condición 2); la mezcla aire/combustible tiene un gran exceso de aire. La combustión puede suponerse adiabática e isobárica. Los productos de combustión (condición 3) salen de la cámara de combustión a  $1000 \text{ °C}$  con un caudal de 8 Kg/seg, y se expanden en una turbina adiabática hasta 1 bar y  $380 \text{ °C}$  (condición 4). Para aprovechar su elevado poder calorífico residual, antes de verter los humos a la atmósfera, alimentan el generador de vapor de un ciclo de Rankine, saliendo a la condición 5 a  $120 \text{ °C}$ .



El generador de vapor produce vapor a 1200 KPa y 300 °C (condición 6), que se expande en una turbina adiabática hasta la presión del condensador con un título de 0.90 (condición 7); sale del condensador como líquido saturado a 40 °C, condición 8. Se desprecia el trabajo de la bomba.

Datos y suposiciones:

- No hay pérdidas de presión ni de calor en ningún punto del sistema.
- La combustión del metano es total debido al gran exceso de aire.
- Se considera el aire como gas ideal, con  $C_p = 1.00 \text{ KJ/(Kg}^{\circ}\text{K)}$ ,  $\gamma = 1.4$ .
- Se supone que los humos de combustión son también un gas ideal, con  $C_p = 1.05 \text{ KJ/(Kg}^{\circ}\text{K)}$  y  $R = 0.35 \text{ KJ/(Kg}^{\circ}\text{K)}$ .
- El poder calorífico inferior del metano es  $\text{PCI} = 50140 \text{ KJ/Kg}$ .

Calcular:

1. Potencia disponible en los gases de escape (es decir su exergía, en unidades de energía por unidad de tiempo) en las condiciones de entrada al generador de vapor.
2. Temperatura de entrada del aire en la cámara de combustión.
3. Relación de masa aire/combustible en la cámara de combustión.
4. Caudal mísico de agua en el ciclo de Rankine.
5. Potencia neta obtenida en la instalación (KW).
6. Rendimiento térmico de la instalación en función del PCI del metano y rendimiento exergético del ciclo de Rankine en función de la exergía del gas de escape de la turbina de gas.
7. Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor.

Solución

1. Cálculo de la exergía en el punto 4.

$$\begin{aligned}\Delta B_4 &= \Delta H_4 - T_0 \Delta S_4 = \dot{m}_{\text{gas}} [(h_4 - h_0) - T_0 (s_4 - s_0)] = \\ &= \dot{m}_{\text{gas}} \left[ Cp(T_4 - T_0) - T_0 \left( Cp \times \ln \frac{T_4}{T_0} - R \times \ln \frac{P_4}{P_0} \right) \right] = \\ &= 8 \left[ 1.05(380 - 25) - 298 \left( 1.05 \times \ln \frac{653}{298} - 0.35 \times \ln \frac{1}{1} \right) \right] = 1018.3 \text{ KW}\end{aligned}$$

2. Cálculo de la temperatura en el punto 1.

Teniendo en cuenta que el compresor es adiabático irreversible, primero se calcula la temperatura del punto 1s que corresponde a la posición de un punto asumiendo evolución isentrópica, o sea adiabática reversible, con la ecuación de un proceso adiabático ideal ( $PV^\gamma = \text{cte}$ ) o con la ecuación de la variación de entropía entre 0 y 1s asumiendo que esta es nula. De la ecuación (5-32):

$$\begin{aligned}\Delta s &= Cp \times \ln \frac{T_{ls}}{T_0} - R \times \ln \frac{P_{ls}}{P_0} = 0 \Rightarrow 1 \times \ln \frac{T_{ls}}{298} - \frac{2}{7} \times \ln \frac{15}{1} = 0 \Rightarrow 1 \times \ln \frac{T_{ls}}{298} = \frac{2}{7} \times \ln \frac{15}{1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow T_{ls} = 298 e^{\frac{2 \ln 15}{7}} = 646 \text{ }^{\circ}\text{K}\end{aligned}$$

Puesto que conocemos el rendimiento isentrópico del compresor podemos calcular la temperatura real del punto 1. De la ecuación (11-14) tenemos:

$$\begin{aligned}\eta_C &= \frac{(H_1 - H_0)_s}{H_1 - H_0} = \frac{h_{ls} - h_0}{h_1 - h_0} = \frac{Cp(T_{ls} - T_0)}{Cp(T_1 - T_0)} = 0.9 \Rightarrow T_1 = \frac{T_{ls} - T_0}{0.9} + T_0 = \\ &= \frac{646 - 298}{0.9} + 298 = 684.7 \text{ }^{\circ}\text{K}\end{aligned}$$

3. Cálculo de la relación de masa aire/combustible.

Como la cámara de combustión es adiabática, la temperatura de salida de los gases será la temperatura adiabática de llama. Podemos suponer sin cometer gran error que esta es igual a la temperatura de salida de los gases.

Aplicando la ecuación (9-42) deducida en el capítulo 9 tenemos:

$$-\dot{m}_{\text{comb}} \times \text{PCI} + \dot{m}_p C_p p (T^* - T_0) - \dot{m}_{\text{aire}} C_p \text{aire} (T_e - T_0) = 0$$

Reemplazando valores:

$$-\dot{m}_{\text{comb}} \times 50140 + 8 \times 1.05(1000 - 25) - (8 - \dot{m}_{\text{comb}}) 1(684.7 - 298) = 0 \Rightarrow \dot{m}_{\text{comb}} = 0.1024 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

En consecuencia:  $\dot{m}_{aire} = 8 - \dot{m}_{comb} = 8 - 0.1024 = 7.8976 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$

$$\text{Entonces la relación mísica aire/combustible es: RAC} = \frac{7.8976}{0.1024} = 77.125 \frac{\text{Kg aire}}{\text{Kg comb}}$$

4. Cálculo del caudal de agua.

En el generador de vapor el agua se calienta a expensas del calor que entregan los humos de salida de la turbina de gas. El balance de energía es:

$$\dot{m}_{gas}(h_4 - h_5) = \dot{m}_{agua}(h_6 - h_9) = \dot{m}_{agua}(h_6 - h_8) \text{ (por despreciar el trabajo de la bomba)}$$

De las tablas de vapor obtenemos  $h_8 = 167.45 \text{ KJ/Kg}$ . Igualmente, para el punto 6:  $P_6 = 1200 \text{ KPa}$  y  $t_6 = 300^\circ\text{C}$  de donde resulta  $h_6 = 3046.9 \text{ KJ/Kg}$ . Sustituyendo en la expresión anterior tenemos:

$$8 \times 1.05(380 - 120) = \dot{m}_{agua}(3046.9 - 167.45) \Rightarrow \dot{m}_{agua} = 0.76 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

5. Cálculo de la potencia neta obtenida en la instalación.

La potencia neta es la suma del trabajo neto producido (por unidad de tiempo) por la turbina de gas y por la turbina de vapor, al que hay que restar el consumido por el compresor. Las propiedades del estado 7 se obtienen de las tablas de vapor:  $h_7 = 2333.71 \text{ KJ/Kg}$ .

$$\begin{aligned} \dot{W}_n &= \dot{W}_{6-7} + \dot{W}_{3-4} - \dot{W}_{0-1} = \dot{m}_{agua}(h_6 - h_7) + \dot{m}_{gas}(h_3 - h_4) - \dot{m}_{aire}(h_1 - h_0) = \\ &= 0.76(3046.9 - 2333.71) + 8 \times 1.05(1000 - 380) - 7.8976 \times 1(684.7 - 298) = \\ &= 2696.26 \text{ KJ/seg} \end{aligned}$$

6. Cálculo del rendimiento térmico de la instalación.

El rendimiento es el cociente de la potencia producida sobre el calor generado.

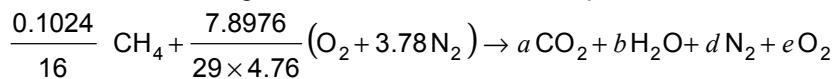
$$\eta = \frac{\dot{W}_n}{\dot{m}_{comb} \times \text{PCI}} = \frac{2696.26}{0.1024 \times 50140} = 0.525 \text{ (52.5 %)}$$

El rendimiento exergético se obtiene dividiendo el trabajo producido en la turbina por la exergía disponible en la misma.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{6-7}}{\Delta B_4} = \frac{0.76(3046.9 - 2333.71)}{1018.3} = 0.532 \text{ (53.2 %)}$$

7. Cálculo de la temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor.

La temperatura de rocío no es otra que la temperatura de saturación para la presión parcial del vapor de agua de la mezcla. Por lo tanto, primero hay que calcular cual es la presión parcial del agua en la mezcla de los gases de salida. Para ello se plantea la reacción teórica:



Ajustando los coeficientes estequiométricos para cada una de las sustancias se obtiene:

$$a = 6.4 \times 10^{-3}; b = 0.0128; d = 0.21512; e = 0.0444.$$

De la ley de Dalton se sabe que la presión parcial de un gas en una mezcla de gases ideales es igual al producto de la fracción molar (número de moles de esa sustancia sobre número de moles totales) por la presión total de la mezcla:

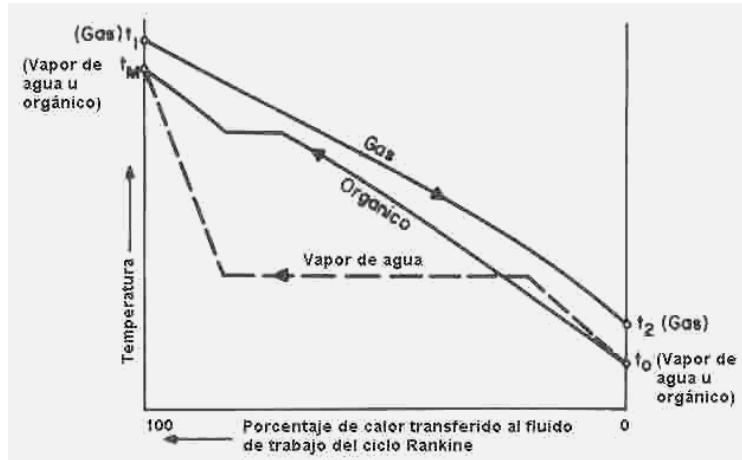
$$P_{H2O} = \frac{n_{H2O}}{N} P = \frac{0.0128}{0.0064 + 0.0128 + 0.044} 100 = 4.6 \text{ KPa}$$

Una alternativa usada en muchos casos de plantas industriales es el uso del vapor generado no para producir energía eléctrica sino para calefacción. Ya tratamos esta cuestión en el apartado 9.5 del capítulo 9.

En los casos en los que las temperaturas de calefacción son demasiado altas para usar vapor como medio calefactor, se pueden usar los gases de escape de la turbina. Otros usos para los gases de escape de la turbina son para secado y para ciclos de refrigeración. Esta última alternativa se denomina trigeneración y se estudia en el apartado 11.9.3.

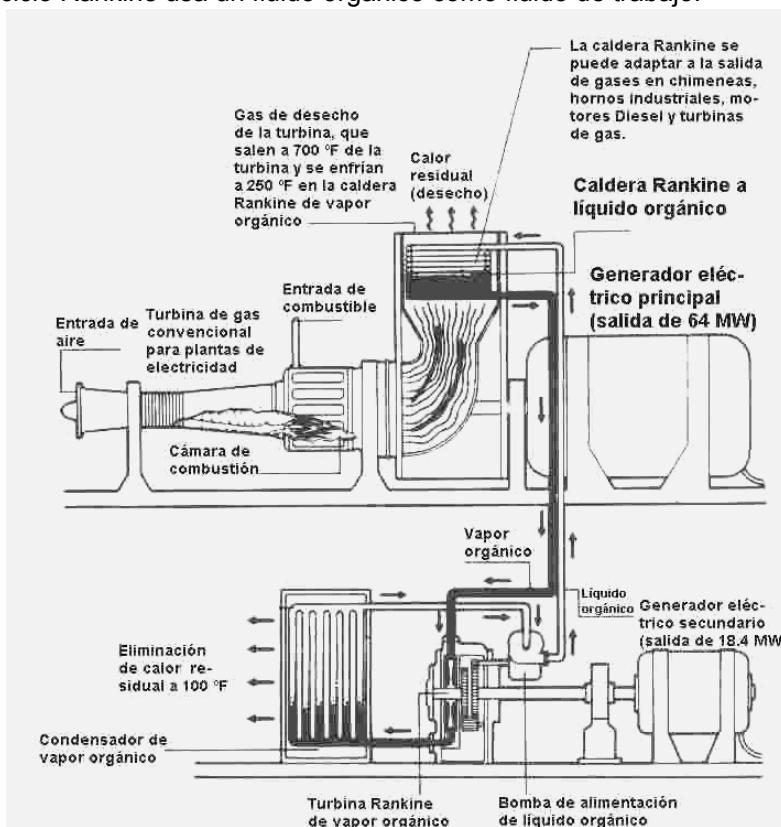
### 11.9.2 Cogeneración con ciclos de gas y vapores orgánicos

En el apartado anterior estudiamos los sistemas basados en el vapor de agua como fluido de trabajo. En los últimos tiempos se ha experimentado mucho con fluidos orgánicos, que presentan algunas ventajas sobre el vapor de agua para generar energía eléctrica. Debido a que los fluidos orgánicos usados para estos fines tienen un calor latente de vaporización comparativamente pequeño, la tasa de generación de vapor que se obtiene es mucho mayor que si se usase vapor de agua. Se han propuesto ciclos combinados que usan butano, isobutano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular. La siguiente gráfica muestra el perfil de temperaturas del vapor de agua y de un líquido orgánico en función del porcentaje de calor transferido, mostrando también la curva de variación de temperatura del gas de salida de la turbina a medida que se enfriá.



Como es posible observar, la curva de variación de temperatura del fluido orgánico se aproxima mas a la curva del gas. Esto significa en definitiva un intercambio de calor con menores gradientes de temperatura, lo que disminuye la irreversibilidad del intercambio de calor, que como ya sabemos es la causa principal del bajo rendimiento que se obtiene en el ciclo Rankine con vapor de agua.

La principal aplicación de los fluidos orgánicos es en aquellos casos en los que la cantidad de energía disponible como desecho es pequeña, como en la salida de los gases de una turbina de gas, salida de gases de hornos y casos similares. El siguiente croquis muestra una instalación de ciclo combinado Rankine-Brayton en la que el ciclo Rankine usa un fluido orgánico como fluido de trabajo.



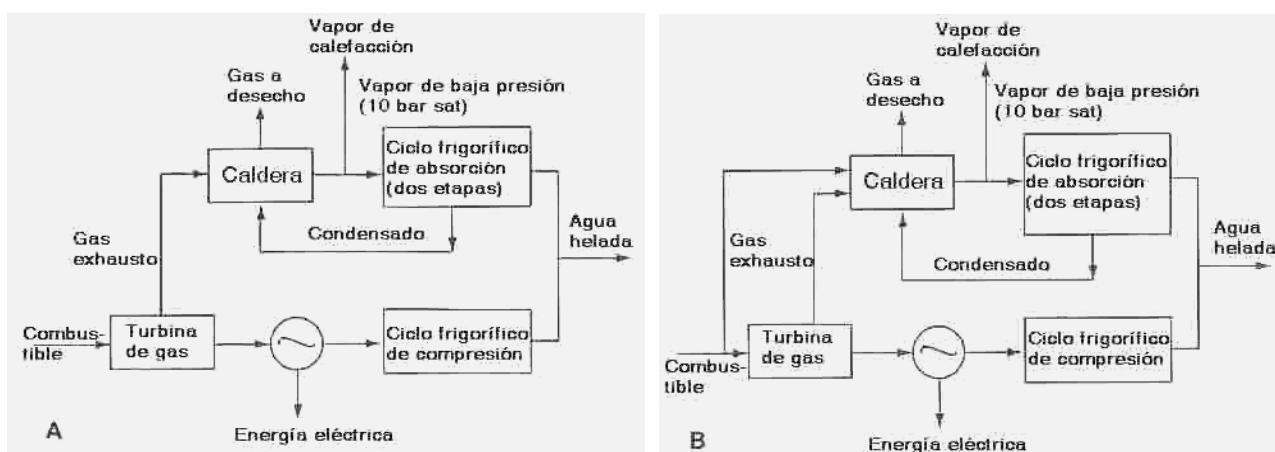
La eficiencia combinada de un sistema de este tipo ronda el 47%.

### 11.9.3 Trigeneración

Se denomina trigeneración a cualquier sistema destinado a producir energía eléctrica, vapor para calefacción y ahorro de energía aprovechando calor excedente en un ciclo frigorífico. Otra interpretación que se le suele dar al término se refiere a las configuraciones en las que se produce energía eléctrica, refrigeración y se aprovecha un cierto excedente de potencia generada. Las posibles aplicaciones de la trigeneración son mas limitadas que las que ofrece la cogeneración, debido a que sólo se puede usar en industrias o procesos en los que se necesite usar refrigeración. No obstante, hay varios casos en los que esto es posible.

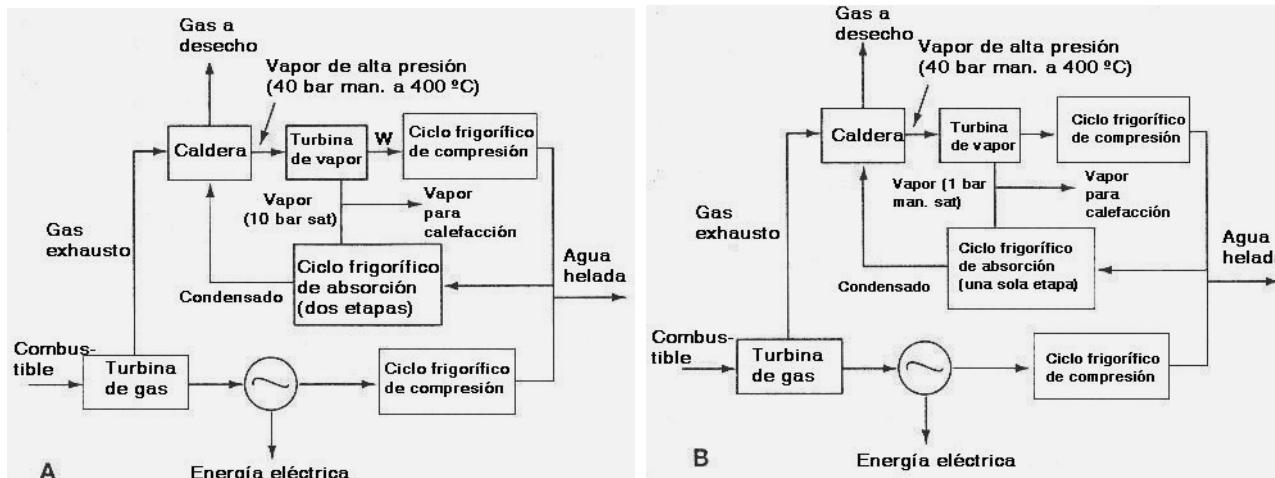
Existen diferentes configuraciones que habitualmente se asocian con la trigeneración. Posiblemente la mas habitual sea aquella en la que se usa la siguiente combinación de equipos: turbina de gas para producir electricidad, generación de vapor para calefacción y refrigeración. Sin entrar en un amplio análisis que por su nivel de especialización excede nuestro propósito, nos concentraremos en las configuraciones mas frecuentes.

Empezaremos por una configuración destinada a producir vapor de calefacción de baja presión (150 psig), energía eléctrica y refrigeración. Tenemos dos opciones representadas en el croquis A por un sistema sin



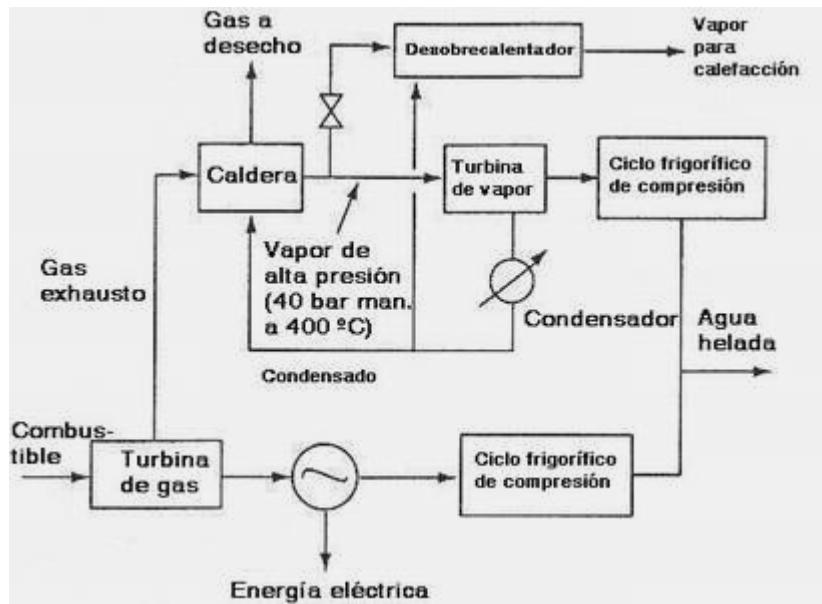
post combustión, y en el B por un sistema con post combustión. En ambos casos parte de la energía eléctrica producida se usa para operar un ciclo frigorífico por compresión. Parte del vapor de baja presión también se usa en el ciclo frigorífico por absorción.

Alternativamente, en muchas aplicaciones se necesita vapor de alta presión (600 psig y 400 °C) que se produce en conjunto con energía eléctrica y refrigeración.



Nuevamente tenemos dos opciones, para producir vapor de alta presión, energía eléctrica y refrigeración. El vapor se usa para mover una turbina del tipo a contrapresión que impulsa el compresor de un ciclo frigorífico de compresión. En la opción A el ciclo frigorífico de absorción es de dos etapas y el vapor de calefacción se entrega a 10 bar manométricos mientras que en la opción B es de una sola etapa y el vapor de calefacción se entrega a 1 bar manométrico.

Otra alternativa es usar el vapor producido por la caldera para impulsar una turbina que proporciona potencia a un ciclo frigorífico de compresión, en tanto que el vapor de calefacción se enfriá y expande en un desobrecalentador. Esta disposición se observa en el esquema siguiente.



El análisis termodinámico de todos los sistemas de trigeneración se basa en el concepto de eficiencia del sistema. Esta es, como se recordará, el cociente de lo que se obtiene sobre lo gastado. Es posible conocer el calor producido por la combustión, que representa lo gastado; llamemos  $Q_1$  a esa magnitud. En cuanto a lo producido, consiste en la suma de tres magnitudes.

1. El trabajo entregado al generador eléctrico, que llamaremos  $E$ .
2. El calor recuperado en la generación de vapor para calefacción, que llamaremos  $Q_2$ .
3. El calor extraído en el o los distintos ciclos frigoríficos, si los hubiese, que llamaremos  $Q_3$ .

Entonces el rendimiento del sistema se define de la siguiente manera.

$$\eta = \frac{E + Q_2 + Q_3}{Q_1} \quad (11-21)$$

## 11.10 Ciclos de propulsión a reacción

En el ciclo de propulsión a reacción se trata de impulsar una máquina voladora (que puede ser un avión o un misil) mediante un sistema basado en reemplazar el trabajo de eje que produce un motor por el empuje de la energía cinética adquirida por los gases en el escape. Esta proviene de la energía química contenida en el combustible que se transforma en energía térmica y mecánica por efecto de la combustión, la que a su vez se convierte en energía cinética por expansión en una tobera. Los gases calientes que despiden la tobera producen una reacción que actúa en la misma recta sobre la que se desplaza el aparato, pero cuya dirección es opuesta a la del movimiento del mismo. Si en un período de tiempo  $\Delta\tau$  se produce una masa de gas  $m_g$  como consecuencia de la combustión, esta se acelera desde una velocidad  $V_g = 0$  en la cámara de combustión hasta una velocidad  $V_g = V_g$  en la salida de la tobera. Por lo tanto la aceleración media que experimenta la masa de gas es:

$$a_g = V_g / \Delta\tau$$

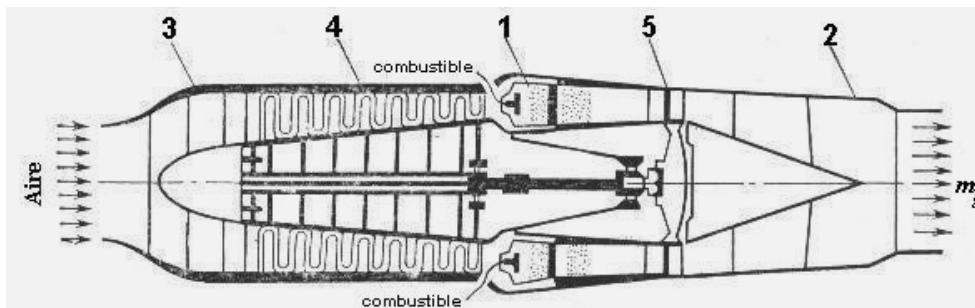
De acuerdo a la 1<sup>ra</sup> ley de Newton, la fuerza reactiva que hace el gas sobre el vehículo será:

$$F_g = m_g \times a_g = \frac{m_g \times V_g}{\Delta\tau} = \dot{m}_g \times V_g$$

Los motores de reacción se clasifican en dos categorías: los motores cohete y los motores de chorro. Los motores cohete llevan consigo el combustible y el comburente u oxidante requerido para la combustión, de modo que pueden operar fuera de la atmósfera porque no necesitan quemar el oxígeno atmosférico. Se usan en los misiles que impulsan cargas útiles fuera de los límites de la atmósfera, como astronaves, satélites y cargas militares. En cambio los motores de chorro sólo llevan el combustible, y dependen del oxígeno atmosférico para su funcionamiento.

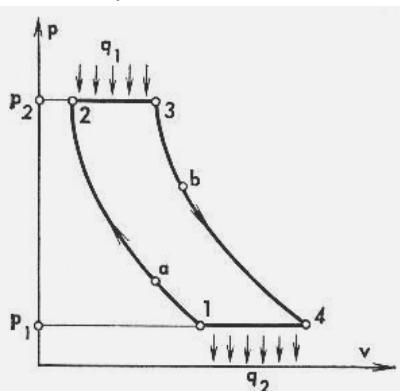
### 11.10.1 Ciclo de los motores de chorro

Los motores de chorro se puede clasificar en motores con compresor y motores sin compresor. Los motores de chorro con compresor tienen una turbina que se alimenta con los gases procedentes de la cámara de combustión, adonde llega el aire impulsado por el compresor. Este tipo de motor también se denomina de *turborreactor*.



El combustible líquido que proviene de los tanques situados fuera del motor (y no indicados en el croquis) se mezcla con el aire impulsado y comprimido por el compresor en la cámara de combustión. El único objeto del compresor es Enriquecer la concentración de oxígeno en la mezcla que entra a la cámara de combustión, ya que de otro modo el aparato no podría funcionar bien en zonas de gran altitud, donde la cantidad de oxígeno disponible en la atmósfera es menor.

El movimiento del vehículo es de derecha a izquierda, de modo que el aire entra por la toma de la izquierda, forzado a través del difusor 3 donde es tomado por el compresor 4. Este puede ser axial o centrífugo, según la altura a la que debe funcionar. En grandes alturas se emplea un compresor centrífugo. El aire se mezcla con el combustible e ingresa a la cámara de combustión 1 donde sufre una expansión que le permite impulsar la turbina de gas 5 cuya única función consiste en suministrar la potencia necesaria para el funcionamiento del compresor. Luego la masa de gases escapa por la tobera 2.

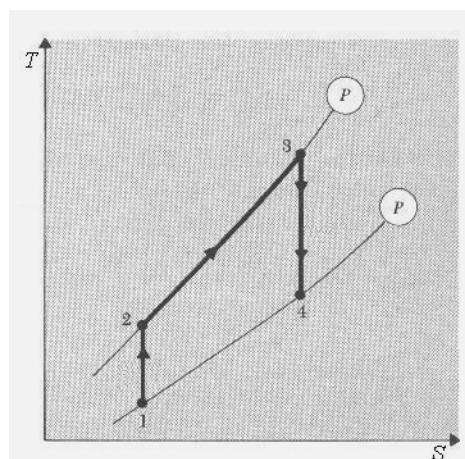


El ciclo del motor de chorro de turborreactor se puede seguir en el gráfico  $P-v$  de la izquierda. La compresión del aire atmosférico, que se encuentra en la condición que corresponde al punto 1, se produce en parte en el difusor (desde el punto 1 hasta el punto a) y en parte en el compresor (desde el punto a hasta el punto 2), entre la presión atmosférica  $P_1$  y la presión  $P_2$  siguiendo la evolución adiabática 1→2. En ese momento se mezcla con el combustible, y la mezcla ingresa en la cámara de combustión donde se quema siguiendo la evolución isobárica 2→3. Ingresan calor  $q_1$  al sistema. A continuación los gases se expanden en forma adiabática; esto pasa en parte en la turbina y en parte en la tobera, según la evolución 3→4. Esta evolución se puede considerar compuesta de dos partes. De 3 hasta b se produce la expansión en la turbina, y desde b hasta 4 se produce la expansión en la tobera.

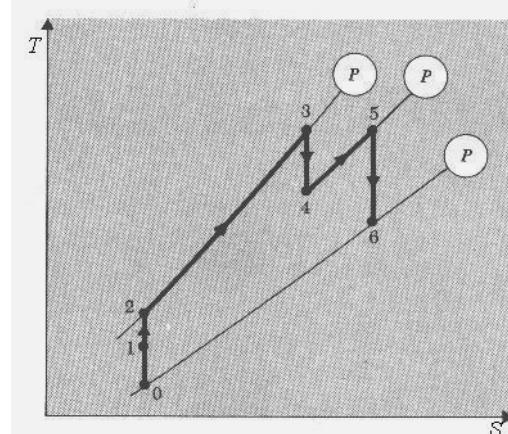
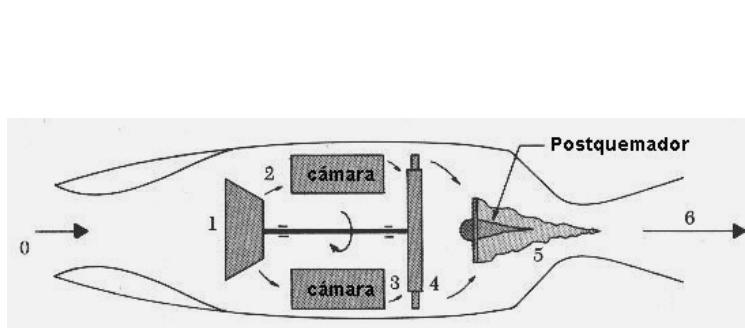
La evolución 4→1 representa una etapa en realidad ficticia, puesto que los gases se mezclan con la atmósfera y retornan en forma irreversible a la presión normal atmosférica. Esta etapa se supone que transcurre en forma isobárica, y durante ella se entrega calor residual  $q_2$  a la atmósfera.

Si comparamos el diagrama del ciclo de turborreactor con el diagrama de la turbina de gas (ciclo Brayton) que vemos en el apartado 11.6.2 notamos que son iguales. Esto no nos debe extrañar, puesto que si se consideran las operaciones que integran ambos ciclos, se verifica que son las mismas. En consecuencia todas las relaciones que se deducen para la turbina de gas de ciclo Brayton son válidas para el caso que nos ocupa en este momento.

El diagrama  $T-S$  que representa el ciclo se puede observar a la derecha.

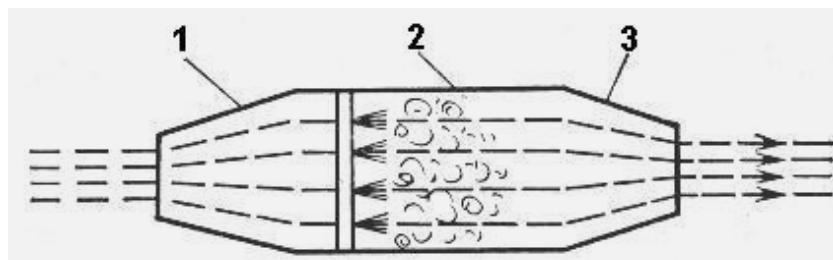


Una variante de uso militar es el motor a turbina de gas con post quemador. Este no es mas que un recalentador de gases, que tiene la misión de expandir mas el gas que acaba de pasar por la turbina. De tal modo el trabajo producido por la turbina se usa solamente para impulsar el compresor, mientras que el empuje adicional proporcionado por el post quemador produce mayores velocidades de las que se podrían alcanzar con una turbina. El siguiente croquis muestra un motor turborreactor con post quemador.



Como hemos explicado, en los motores de chorro sin compresor se reemplaza el compresor por la acción compresiva producida por el avance del vehículo. Este produce la deceleración del aire que irrumpen en el difusor. Es evidente que para poder funcionar necesitan una concentración mínima de oxígeno, lo que significa que no pueden operar en atmósferas muy enrarecidas.

Los motores de chorro sin compresor se dividen en dos clases, denominados *estatorreactores* y *pulsorreactores*. Los mas usados en la actualidad son los primeros. El esquema siguiente muestra un estatorreactor.



El aire se comprime en el difusor 1 hasta alcanzar la presión necesaria para que se produzca la combustión en la cámara 2. Los gases son impulsados y acelerados en la tobera 3 de donde salen a gran velocidad. El ciclo sigue siendo el de Brayton, ya que sólo se ha reemplazado el compresor por una compresión estática en el difusor. Sin embargo, no existen ni el compresor ni la turbina. En lugar de la turbina, la expansión se hace en la tobera 3.

Si analizamos el rendimiento del ciclo Brayton tal como se expresa en la ecuación (11-12) vemos que depende de la relación de presiones  $P_2/P_1$ :

$$\eta = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (11-12)$$

De modo que cuanto mayor sea  $P_1$  tanto mayor será el rendimiento. ¿Qué significa esto en términos de capacidad de empuje del motor?. Puesto que la presión a la entrada del difusor depende de la velocidad del vehículo, cuanto mayor sea esta tanto mayor será la presión y esto mejora el rendimiento y el empuje.

Puesto que la ecuación de la evolución adiabática es:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Se deduce que:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (11-22)$$

Esto nos dice que cuanto mas frío sea el aire atmosférico tanto mayor será el empuje. Esto tiene una gran importancia práctica, pues el aire mas frío se encuentra a mayor altura. La razón de que el aire mas frío proporcione un mayor rendimiento es que cuanto mas frío se encuentra menos energía se requiere para

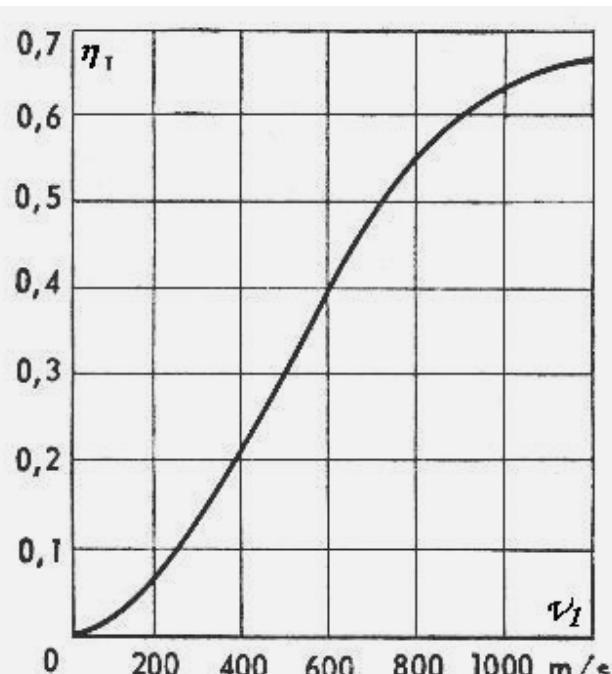
comprimirlo. En consecuencia, tanto el estatorreactor como el turborreactor son más eficientes a mayores alturas.

Es posible obtener una expresión para el rendimiento en función de la velocidad de vuelo, de la siguiente forma. Llamando  $V_2$  a la velocidad del aire a la entrada de la cámara de combustión y  $V_1$  a la velocidad del vehículo, de un balance de energía aplicado al aire tenemos la siguiente igualdad.

$$\Delta \left[ h + \frac{V^2}{2} \right] \dot{m} = 0 \Rightarrow \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} = h_1 - h_2 = Cp(T_1 - T_2) \Rightarrow T_1 - T_2 = \frac{V_2^2 - V_1^2}{2Cp}$$

En consecuencia:

$$T_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{V_2^2 - V_1^2}{2Cp} \Rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2^2 - V_1^2}{2CpT_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{V_2^2 - V_1^2}{2CpT_1} = 1 + \frac{V_1^2 - V_2^2}{2CpT_1}$$



$$\text{Y finalmente: } \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{1 + \frac{V_1^2 - V_2^2}{2CpT_1}}$$

De esta igualdad, y de las ecuaciones (11-12) y (11-22) se deduce inmediatamente:

$$\eta = 1 - \frac{1}{1 + \frac{V_1^2 - V_2^2}{2CpT_1}} = \frac{1}{1 + \frac{2CpT_1}{V_1^2 - V_2^2}}$$

Puesto que la velocidad del aire a la entrada de la cámara de combustión es mucho menor que la velocidad del vehículo, despreciando  $V_2$  frente a  $V_1$  tenemos:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{2CpT_1}{V_1^2}} \quad (11-23)$$

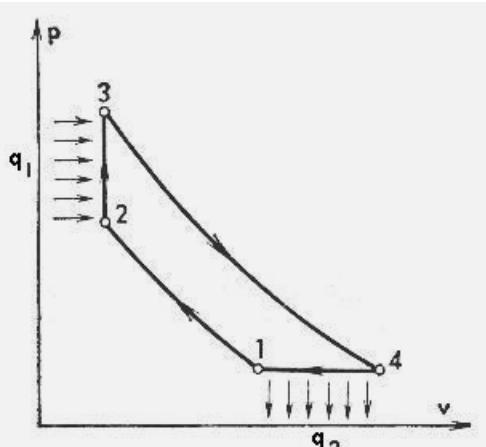
La ecuación (11-23) permite construir la gráfica de rendimiento que se observa a la izquierda.

Es interesante observar que cuando el vehículo está parado, el aire no entra en la cámara de combustión y por lo tanto no hay empuje, es decir, el motor no funciona. Para el arranque es necesario contar con un medio independiente de propulsión, como un cohete auxiliar de despegue.

El pulsorreactor es un sistema de impulsión por descarga intermitente de gases de combustión. Se usó durante la Segunda Guerra Mundial para bombardear Londres con la bomba V1 alemana.

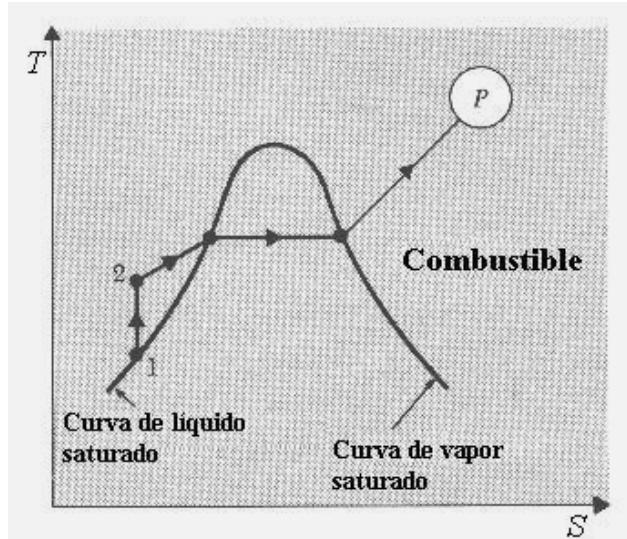
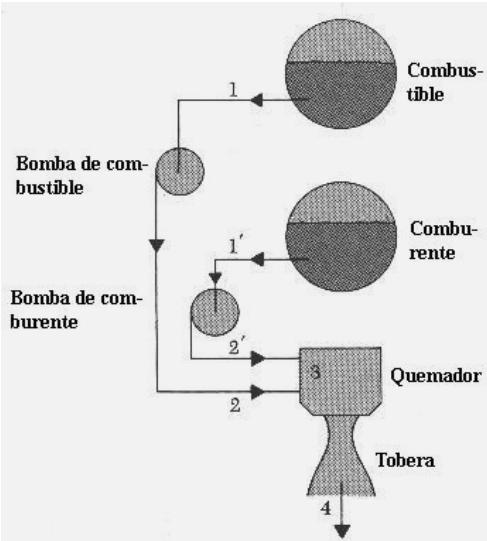
En este diseño la combustión se realiza en una cámara separada de la entrada y salida de gases. El objetivo de esta modificación consiste en estabilizar la combustión, ya que los diseños previos no conseguían evitar que la combustión se interrumpiera, con lo que el misil caía sin alcanzar su objetivo. Puesto que la combustión en el pulsorreactor se hace con la cámara aislada del resto del circuito, esta ocurre a volumen constante. A la izquierda se observa el diagrama  $P-v$  del ciclo de un pulsorreactor.

Se puede demostrar que el rendimiento térmico de un ciclo como este, en el que la combustión ocurre a volumen constante, es mayor que el de un ciclo en el que la combustión ocurre a presión constante. Sin embargo, el pulsorreactor ha caído en desuso debido a la mayor complejidad de su diseño comparado con el estatorreactor.

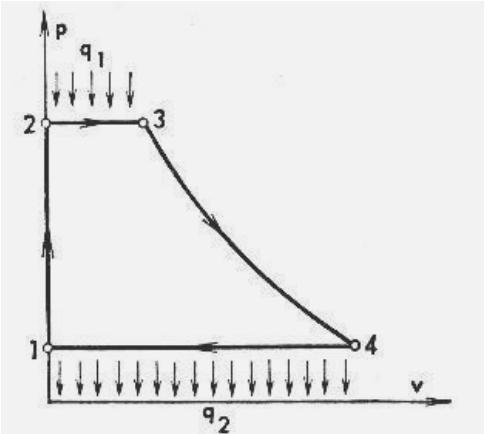


### 11.10.2 Ciclo de los motores cohete

Los motores cohete pueden ser de combustible líquido o de combustible sólido. Ambos, combustible y comburente (oxidante) se cargan en el cohete. De este modo el cohete no necesita usar el oxígeno atmosférico y puede operar en el vacío. A continuación vemos un croquis que muestra la disposición de las partes componentes de un cohete a combustible líquido.



En el diagrama de la derecha se muestran las evoluciones que sufre el combustible. En el tanque está al estado líquido en equilibrio con su vapor, por tratarse generalmente de una sustancia volátil. Es impulsado al estado líquido por la bomba de combustible, y en el quemador se vaporiza. Se mezcla con el comburente, y se produce la combustión a presión constante. La evolución posterior en la tobera no se representa en el diagrama. Corresponde a una recta vertical (isentrópica) que disminuye la presión hasta la atmosférica. El diagrama  $P-v$  que corresponde al ciclo ideal se observa a continuación.

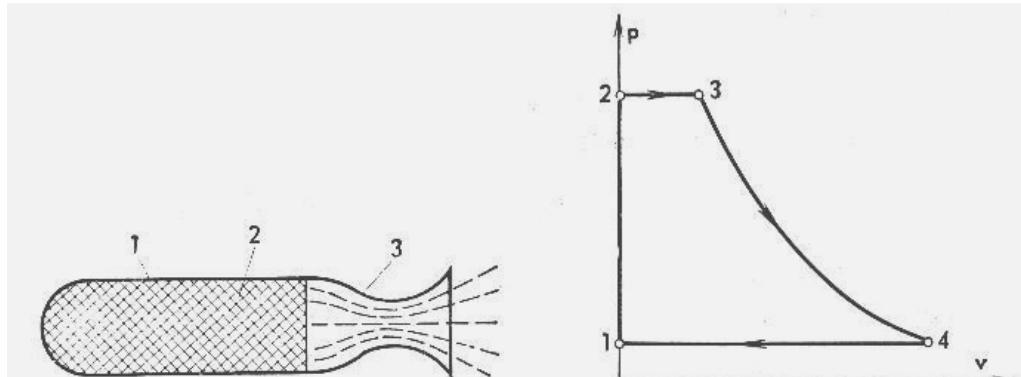


El combustible y el comburente son tomados por las respectivas bombas inyectoras a la presión  $P_1$  que tienen en el interior de los tanques y aumentan su presión hasta el valor  $P_2$  por efecto de las bombas. Como en esa evolución las bombas comprimen líquidos, la evolución  $1 \rightarrow 2$  se puede considerar prácticamente isocórica.

Luego se mezclan e ingresan a la cámara de combustión o quemador a la presión  $P_2$ . En el punto 2 se produce la combustión que resulta en la liberación de una cantidad de calor  $q_1$ , y en el punto 3 los gases pasan a la tobera, donde sufren una expansión adiabática reversible (es decir isentrópica) hasta alcanzar la presión exterior. La evolución  $4 \rightarrow 1$  corresponde a la mezcla irreversible de los gases con la atmósfera. En esta evolución el sistema disipa calor  $q_2$ .

Los cohetes de combustible sólido tienen muchas ventajas sobre los de combustible líquido. Al no tener compartimentos separados, el combustible y el comburente no se tienen que bombar lo que simplifica el sistema. Por otro lado, la principal desventaja de los cohetes de combustible sólido consiste en lo difícil que resulta controlar la combustión y lograr que sea gradual y no explosiva. Esto quedó dramáticamente ilustrado en los diversos accidentes que se han producido en lanzamientos de muchos cohetes que explotaron en vuelo como consecuencia de fallas de los sistemas de control de la combustión.

El esquema muestra un cohete de combustible sólido en el que la mezcla de combustible y comburente en el depósito 1 se quema en la zona de combustión 2 (que progresan de derecha a izquierda) produciendo gases que se expanden en la tobera 3. A la derecha vemos el diagrama  $P-v$  del proceso que sufre el gas.



Supongamos que el motor funciona en la atmósfera. La presión  $P_1$  será entonces la atmosférica. Al iniciarse la combustión la presión aumenta bruscamente desde el valor  $P_1$  hasta  $P_2$  que es el valor máximo que soporta el recipiente del motor. Esta puede ser del orden de varias decenas hasta varios centenares de atmósferas. Como el empuje es proporcional al área encerrada por el ciclo, cuanto más alta sea la presión máxima tanto mayor será el rendimiento del motor. Esta elevación de presión es casi instantánea, de modo que se puede considerar que ocurre a volumen constante. Los gases pasan luego a la tobera en una evolución que es prácticamente isobárica desde 2 a 3. En la tobera sufren una expansión que podemos considerar adiabática e idealmente reversible (es decir isentrópica) desde 3 a 4. En la etapa 4→1 el gas pasa a la atmósfera con la cual se mezcla y como consecuencia se enfriá.

Independientemente de la naturaleza del combustible, el rendimiento de un motor cohete se puede calcular en función de las cantidades de calor  $q_1$  y  $q_2$ . Es evidente que la energía que proporciona el empuje debe ser igual a la diferencia de ambas cantidades de calor, por lo tanto:

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1} \quad (11-24)$$

La cantidad de calor  $q_1$  se puede calcular fácilmente:  $q_1 = h_3 - h_1$

Por otra parte, es claro que:  $q_2 = h_4 - h_1$

En consecuencia, resulta:

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2} = \frac{h_3 - h_2 - (h_4 - h_1)}{h_3 - h_2} = \frac{h_3 - h_4 - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2}$$

La diferencia de entalpías ( $h_2 - h_1$ ) se puede despreciar frente a la diferencia ( $h_3 - h_4$ ) que es mucho mayor, de modo que en definitiva tenemos:

$$\eta \approx \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2}$$

Pero por otra parte la diferencia de entalpías ( $h_3 - h_4$ ) se transforma en energía cinética por unidad de masa de gases expulsados  $V^2/2$  de manera que se obtiene:

$$\eta \approx \frac{V^2}{2(h_3 - h_2)} \quad (11-24')$$

En la práctica, debido a las altas velocidades de escape de los gases, la evolución en la tobera no es isentrópica. Por razones aerodinámicas, resulta imposible evitar el despegue de la capa límite lo que produce disipación turbulenta de energía cinética, con la pérdida consiguiente de empuje útil.

Debido a su escasa masa inerte un motor cohete tiene una capacidad de impulsión muy elevada. Fueron usados por ejemplo para proporcionar empuje extra en el despegue de aviones en pistas muy cortas, como las de los primeros portaaviones, que eran barcos mucho más pequeños que los actuales.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Thermodynamics*” – Lee y Sears.
- “*Termodinámica*” – V. M. Faires.
- “*Principios de los Procesos Químicos*”. Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.

# CAPITULO 12

## AIRE HUMEDO

### 12.1 Humedad

El aire es una mezcla de nitrógeno, oxígeno y vapor de agua. El aire seco es la parte de la mezcla compuesta solamente por nitrógeno y oxígeno, y el vapor de agua es lo que se denomina humedad. Existen dos estados extremos del aire atmosférico: el aire seco en el que no hay absolutamente nada de vapor de agua, y el aire saturado de humedad en el que la mezcla contiene todo el vapor de agua que puede absorber el aire seco a esa temperatura. El aire saturado seco puede absorber mas vapor de agua si se lo calienta, y condensa agua líquida en forma de gotitas si se lo enfriá. Esto es lo que causa las nieblas, que son suspensiones de gotitas que absorben partículas de polvo o humo (*smog*) impidiendo su sedimentación. Cuando la condensación ocurre sobre una superficie sólida en cambio origina el rocío. Por eso se suele denominar punto de rocío a la temperatura a la que se condensa un vapor.

Hay dos formas de expresar la humedad: como humedad *absoluta* y como humedad *relativa*.

#### 12.1.1 Humedad absoluta

Es la relación entre la masa de vapor de agua y la de aire seco que hay en el aire húmedo.

Se suele expresar en  $\frac{\text{Kg agua}}{\text{Kg aire seco}}$  o  $\frac{\text{g agua}}{\text{Kg aire seco}}$ .

$$H = \frac{m_v}{m_a} \quad (12-1)$$

Donde:  $H$  = humedad absoluta;  $m_v$  = masa de vapor;  $m_a$  = masa de aire seco. También se puede expresar la masa como número de moles, con lo que tenemos la humedad absoluta molar.

$$H_m = \frac{n_v}{n_a} \quad (12-2)$$

Puesto que:  $n_v = \frac{m_v}{PM_v} = \frac{m_v}{18}$  y  $n_a = \frac{m_a}{PM_a} = \frac{m_a}{29}$  tenemos:

$$H_m = \frac{m_v}{m_a} \frac{29}{18} \Rightarrow H_m = \frac{29}{18} H \quad (12-3)$$

#### 12.1.2 Humedad relativa

Se define como la masa de vapor que contiene una masa de aire seco a una cierta temperatura sobre la que tendría a la misma temperatura si estuviese saturado. Se suele expresar en forma porcentual. La razón por la cual siempre se refiere a masa de aire seco es que en todos los procesos de humidificación, deshumidificación, enfriamiento, calentamiento, etc. la masa de aire seco es invariante o sea constante.

El aire está saturado cuando el agua líquida está en equilibrio con el vapor a esa temperatura y presión. Es decir, la presión o tensión de vapor del líquido (que es la tendencia al escape de las moléculas de la superficie del líquido y no se debe confundir con la presión parcial del vapor) es igual a la presión parcial del vapor en la mezcla aire-vapor de agua. A la presión atmosférica la mezcla de aire seco y vapor de agua se comporta como ideal y se pueden aplicar las leyes de Dalton y de los gases ideales.

$$P_{aire} = x_a \times P = \frac{n_a}{N} \times 1 \text{ ata} \Rightarrow n_a = \frac{P_{aire} \times N}{P} \quad \text{donde } N = n_a + n_v$$

$$P_{agua} = x_v \times P = \frac{n_v}{N} \times 1 \text{ ata} \Rightarrow n_v = \frac{P_{agua} \times N}{P}$$

$$H_m = \frac{n_v}{n_a} = \frac{P_v}{P_a} \quad P_v + P_a = P \Rightarrow P_a = P - P_v$$

$$\therefore H = \frac{18}{29} H_m = \frac{18}{29} \frac{P_v}{P - P_v} \Rightarrow H = 0.62 \frac{P_v}{P - P_v} \quad (12-4)$$

Si admitimos en lo sucesivo que el subíndice  $s$  indica la condición de saturación la humedad relativa se puede escribir:

$$\varphi = \frac{H}{H_s} = \frac{m_v}{m_{vs}} = \frac{n_v}{n_{vs}} = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad (12-5)$$

De donde se deduce:

$$P_v = \varphi \times P_{vs} \quad (12-5')$$

De aquí podemos encontrar de inmediato la presión parcial de vapor si se conoce la humedad relativa, ya que  $P_{vs}$  se puede obtener fácilmente de una tabla de propiedades del vapor saturado para la temperatura en cuestión. También la podemos obtener a partir de una de las varias ecuaciones propuestas en el apartado 8.8 del capítulo 8. La siguiente ecuación tipo Antoine propuesta por Wexler (*J. Res. Nat. Bur. Stand.* 80A (1976), 775-785) permite calcular la presión del vapor saturado en mbar en función de la temperatura en °C.

$$\ln P_{vs} = 19.016 - \frac{4064.95}{t + 236.25} \quad (12-5'')$$

Esta ecuación es válida en el rango de temperaturas  $0.01^\circ\text{C} < t < 70^\circ\text{C}$  y la siguiente es válida en el rango  $-50^\circ\text{C} < t < 0.01^\circ\text{C}$ :

$$\ln \frac{P_{vs}}{611.657} = 22.509 \left( 1 - \frac{273.16}{t} \right) \quad (12-5''')$$

$P_{vs}$  está en Pa y  $t$  en °C.

## 12.2 Volumen específico

La base del cálculo de todos los procesos de acondicionamiento de aire es, como ya dijimos, la masa de aire seco porque es lo único que permanece constante a través de todas las operaciones. Es también la base del volumen específico, que en lo sucesivo se entiende como volumen por unidad de masa de aire seco. Aplicando la ley de gases ideales para mezclas siendo  $N$  es el número total de moles tenemos:

$$PV = NR'T = (n_v + n_a)R'T = R'T \left( \frac{m_v}{PM_v} + \frac{m_a}{PM_a} \right) \quad (\text{m}_v \text{ y } \text{m}_a \text{ en Kg})$$

Si  $m_a = 1 \text{ Kg}$ , dividiendo por  $m_a$  resulta:  $m_v/m_a = H$  (en [Kg agua]/[Kg aire seco]).

$$PV = R'T \left( \frac{m_v}{PM_v} + \frac{m_a}{PM_a} \right) \Rightarrow v = \frac{R'T}{P} \left( \frac{H}{PM_v} + \frac{1}{PM_a} \right) \quad (12-6)$$

Nótese que el volumen específico *aumenta* con la humedad, es decir el aire húmedo tiene menor densidad que el aire seco. Por eso las nubes están normalmente tan altas en la atmósfera.

## 12.3 Temperatura de saturación adiabática. Entalpía y calor específico

Podemos definir la entalpía de una mezcla de aire y vapor de agua en función de una temperatura de referencia,  $T_0$ . El calor latente de evaporación del agua vale  $\lambda_0 = 595 \text{ Kcal/Kg}$ . Supongamos tener una masa de agua  $m_v$  a la temperatura  $T_0$  de referencia a la que su entalpía se fija arbitrariamente como cero. Normalmente se toma la temperatura de referencia  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ . Se requieren:  $(m_v \lambda_0) \text{ Kcal}$  para evaporarla.

Supongamos ahora tener una masa de aire seco  $m_a$  que se calienta desde  $T_0$  hasta  $T$  mediante una cantidad de calor:

$$Q_a = C_p a m_a (T - T_0)$$

Para elevar la temperatura del vapor desde  $T_0$  hasta  $T$  se necesita una cantidad de calor:

$$Q_v = C_p v m_v (T - T_0)$$

Por lo tanto si mezclamos la masa de aire seco y la de vapor a la temperatura  $T$  en forma isentrópica e isentálpica tenemos aire húmedo cuyo contenido de calor a la temperatura  $T$  será la suma de todas las cantidades de calor aportadas desde la temperatura  $T_0$  (a la cual la entalpía se fija como cero) hasta la temperatura  $T$ . Llaremos  $H$  a esa cantidad de calor, que no es otra cosa que la entalpía del aire húmedo a la temperatura  $T$ .

$$H = m_v \lambda_0 + Cp_v m_v(T - T_0) + Cp_a m_a(T - T_0)$$

Dividiendo por  $m_a$  obtenemos el contenido de calor de la masa de aire húmedo a la temperatura  $T$ , que definimos como su entalpía a esa temperatura.

$$\begin{aligned} h &= \frac{m_v}{m_a} \lambda_0 + \frac{m_v}{m_a} Cp_v(T - T_0) + Cp_a(T - T_0) = \\ h &= H \lambda_0 + [H Cp_v + Cp_a](T - T_0) \end{aligned} \quad (12-7)$$

La expresión:

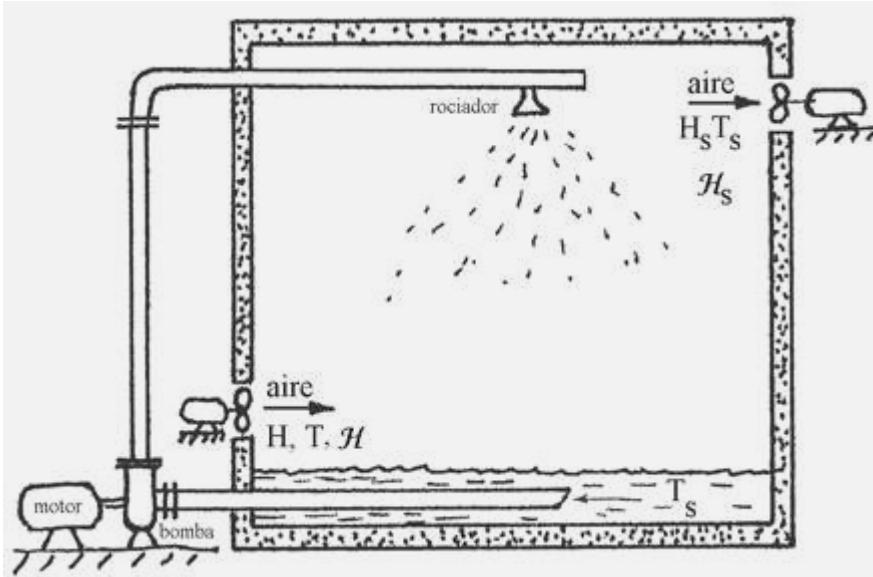
$$C = H Cp_v + Cp_a$$

se suele llamar calor específico del aire húmedo.

Siendo:  $Cp_a = 0.24$      $Cp_v = 0.46$  resulta:

$$C = 0.24 + 0.46 H \quad (12-8)$$

$$h = \lambda H + C(T - T_0) \quad (12-9)$$

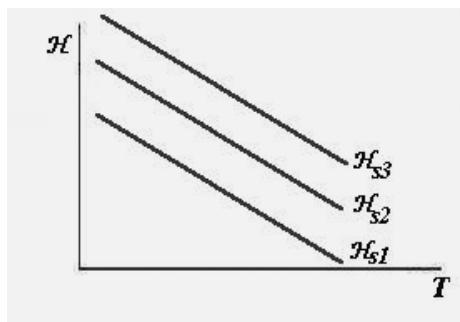


Supongamos tener una cámara aislada adiabáticamente en la que se inyecta agua que está a la temperatura  $T_s$  por medio de un rociador que la pulveriza en finísimas gotitas para facilitar su evaporación.  $T_s$  es la temperatura de saturación del aire, a la que la presión parcial del vapor del aire húmedo es igual a la presión de vapor del agua líquida, es decir no habrá variación de temperatura del agua porque está en equilibrio con el aire a la humedad de saturación  $H_s$ . Dicho en otras palabras, el calor que se requiere para evaporar el agua que incrementa la humedad del aire desde el valor  $H$  de entrada hasta el valor  $H_s$

de salida lo suministra el propio aire al enfriarse desde la temperatura  $T$  de entrada hasta la temperatura  $T_s$  de salida. Queda claro entonces que  $T > T_s$ . Despreciando el trabajo de la bomba y de los ventiladores, la cámara no recibe ni entrega calor por ser adiabática, por lo tanto la entalpía del aire que entra es igual a la del aire que sale. Tomando una temperatura de referencia  $T_0 = T_s$ , tenemos aplicando la ecuación (12-9) y por ser un proceso adiabático:

$$\begin{aligned} \left[ \begin{array}{l} \text{Entalpía del} \\ \text{aire} \\ \text{que sale} \end{array} \right] &= \left[ \begin{array}{l} \text{Entalpía del} \\ \text{aire} \\ \text{que entra} \end{array} \right] \\ \lambda_s H_s + C(T_s - T_s) &= \lambda_s H + C(T - T_s) \\ \therefore \lambda_s (H_s - H) &= C(T_s - T) \Rightarrow H - H_s = -\frac{C}{\lambda_s}(T - T_s) \end{aligned} \quad (12-10)$$

En un gráfico  $T-H$  la ecuación (12-10) es la ecuación de una recta con pendiente negativa, como vemos en la siguiente figura.



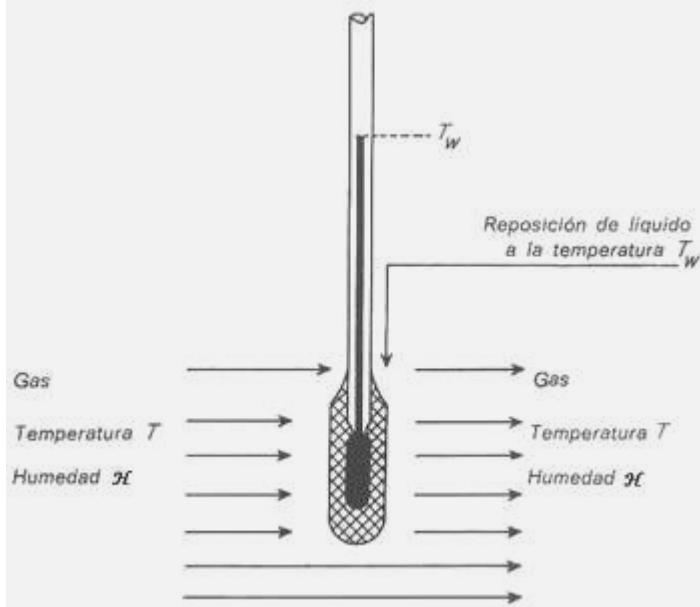
En general, para la mayoría de las aplicaciones prácticas se puede tomar para el cálculo de entalpías:

$$h_a = 0.24 t \quad h_v = H(0.46t + 595)$$

$$h_{\text{aire húmedo}} = h_a + h_v = 0.24 t + H(0.46t + 595) \quad (12-11)$$

Esta es la ecuación de una recta de pendiente negativa en el gráfico  $T-H$ .

## 12.4 Temperatura de bulbo seco y temperatura de bulbo húmedo



El termómetro de bulbo húmedo es un simple termómetro de mercurio rodeado con tela, algodón o esponja en su parte inferior (bulbo) empapada de agua y colocado en una corriente de aire: se lo hace girar al extremo de un hilo, o se coloca frente a un ventilador. En el momento de la lectura el termómetro *debe estar húmedo*. Después de algunos segundos de exposición a la corriente el líquido alcanza la temperatura de bulbo húmedo, que es la que marca el termómetro. Por supuesto, esta temperatura es menor que la que marca un termómetro seco porque la corriente de aire seca el agua del bulbo, que al evaporarse toma una cantidad de calor dada por su calor latente de evaporación, y quien entrega ese calor es el bulbo del termómetro, que se enfria. El fenómeno de evaporación es relativamente simple, pero intervienen en él varios mecanismos que complican algo el análisis.

Por un lado tenemos un proceso de transferencia de masa que es la evaporación en sí, ya que el agua pasa de la zona del bulbo a la masa de aire. Podemos decir que el vapor de agua pasa desde una zona inmediata al bulbo, de pequeño espesor, que llamamos película donde el aire se encuentra prácticamente estancado, hacia la masa de aire en movimiento. En la película se puede suponer que el aire está saturado de humedad. La fuerza impulsora de esta transferencia de masa es la diferencia de presiones de vapor entre la película, cuya presión parcial de vapor denominaremos  $P_w$  y la presión parcial de vapor del aire,  $P_v$ . En la película, como el aire está saturado, la presión parcial de vapor es igual a la presión de vapor del agua a la temperatura de la película, que consideramos igual a la que marca el termómetro de bulbo húmedo. Evidentemente  $P_w > P_v$  puesto que el agua se evapora. Existirá una resistencia a la transferencia de masa que dependerá del espesor de la película, de la constante de difusión del vapor en el aire y de otras características del sistema que englobamos en un coeficiente de conductividad de transporte de materia que llamamos  $k_g$ . Por otro lado también tenemos un fenómeno de transporte de calor que ocurre en forma simultánea, desde el seno del aire que está a mayor temperatura hacia el bulbo que está mas frío. Aquí tenemos una analogía entre ambos fenómenos de transporte, porque la mayor resistencia al intercambio de calor la ofrece la película, siendo la fuerza impulsora la diferencia de temperatura entre la película (cuya temperatura llamamos  $t_w$ ) y el aire que está a una temperatura  $t$ . La resistencia de la película depende de varios factores propios del sistema, tales como la conductividad térmica del aire, velocidad del mismo, etc. que englobamos en un coeficiente de conductividad superficial de calor  $h_c$ . El calor necesario para producir la evaporación por hora y por  $m^2$  de superficie será igual al calor latente multiplicado por la evaporación horaria en Kg por  $m^2$  de superficie.

La ecuación, con sus unidades entre corchetes, es:

$$\dot{Q} \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{hora} \times \text{m}^2} \right] = \dot{W} \left[ \frac{\text{Kg}}{\text{hora} \times \text{m}^2} \right] \times \lambda \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \right] \quad (12-12)$$

Este calor proviene del enfriamiento del aire que rodea al bulbo una vez que el bulbo se ha enfriado y se llega al equilibrio a la temperatura mas baja que puede alcanzar, que es  $t_w$ .

Puesto que existe un intercambio de calor entre el bulbo y el aire que lo rodea, considerando el fenómeno desde el punto de vista del intercambio de calor tenemos:

$$\dot{Q} \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{hora} \times \text{m}^2} \right] = h_c \left[ \frac{\text{Kcal}}{\text{hora} \times \text{m}^2 \times {}^\circ\text{C}} \right] \times (t - t_w) [{}^\circ\text{C}] \quad (12-13)$$

Donde:  $h_c$  es el coeficiente de intercambio de calor superficial que gobierna la película que rodea al bulbo,  $t$  es la temperatura del aire (temperatura de bulbo seco) y  $t_w$  es la temperatura de bulbo húmedo que marca el termómetro húmedo.

También se puede analizar el fenómeno desde el punto de vista de la difusión de vapor de agua desde el bulbo húmedo al seno del aire que lo rodea. Entonces la cantidad de agua que se evapora por hora y por unidad de superficie viene dada por:

$$\dot{W} \left[ \frac{\text{Kg}}{\text{hora} \times \text{m}^2} \right] = k_g \left[ \frac{\text{Kmoles}}{\text{hora} \times \text{m}^2 \times \text{atmosfera}} \right] \times PM_v \left[ \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} \right] \times (P_w - P_v) \quad (12-14)$$

$PM_v = 18$  (es el peso molecular del vapor) y el resto de los símbolos son conocidos. Reemplazando  $\dot{W}$  de la ecuación (12-14) en la ecuación (12-12) e igualando con la ecuación (12-13) resulta:

$$\lambda \times k_g \times PM_v \times (P_w - P_v) = h_c (t - t_w) \Rightarrow P_w - P_v = \frac{h_c}{\lambda k_g PM_v} (t - t_w) \quad (12-15)$$

En el caso de las mezclas de aire y vapor de agua el factor multiplicador de la diferencia de temperaturas vale:

$$\frac{h_c}{\lambda k_g PM_v} = 0.5 \frac{\text{mm Hg}}{\text{°C}}$$

La ecuación de Carrier es generalmente considerada más exacta que la (12-15). La ecuación de Carrier es la siguiente.

$$P_w = P_v - \frac{P_a - P_v}{2755 - 1.28 \times t_w} (t - t_w) \quad (12-15')$$

$P_a$  es la presión atmosférica, o la presión total a la que se encuentra sometido la masa de aire húmedo. Las unidades usadas para esta ecuación son británicas. Las temperaturas se expresan en °F, y las presiones en psia. Esta es una ecuación en parte racional y en parte empírica, a la que se le han incorporado correcciones para tomar en cuenta el efecto de la radiación y de la conducción producida en el termómetro. En la realidad las diferencias entre ambas ecuaciones no son significativas para los fines prácticos.

En la práctica,  $t_w$  y la temperatura de saturación adiabática difieren tan poco que se pueden considerar iguales, de modo que todo lo dicho para la saturación adiabática vale aquí, es decir que en un gráfico  $T-H$  las gráficas de las isotermas de bulbo húmedo constante son rectas a pendiente negativa, y a temperatura húmeda constante corresponde entalpía constante.

### Ejemplo 12.1 Cálculo de la humedad y del punto de rocío del aire húmedo.

Una masa de aire a 760 mm Hg y a una temperatura de bulbo seco de 30 °C tiene una temperatura de bulbo húmedo de 17.5 °C. Hallar la humedad absoluta, la humedad relativa y el punto de rocío, es decir la temperatura a la que enfriando a humedad constante comienza a condensar la humedad.

Solución

De la ecuación (12-15):  $P_v = P_w - 0.5(t - t_w)$

Nuestro problema es hallar la presión de vapor  $P_w$  que corresponde a la temperatura de bulbo húmedo  $t_w = 17.5$  °C. En una tabla de propiedades del vapor de agua saturado tal como la que encontramos al final del capítulo 3:

$t$ [°C]	$P_v$ [Kg/cm²]
...	...
15	0.017376
20	0.023830
...	...

Por lo tanto, interpolando linealmente tenemos para  $t_w = 17.5$  °C:  $P_w = \frac{0.01737 + 0.02383}{2} = 0.0206$  Kg/cm²

$1 \text{ Kg/cm}^2 = 760 \text{ mm Hg} \Rightarrow \frac{0.0206 \times 760}{1.033} = 15.13 \text{ mm Hg}$ . De la ecuación anterior:

$$P_v = 15.13 - 0.5(30 - 17.5) = 8.88 \text{ mm Hg}$$

Por lo tanto, de la ecuación (12-4):  $H = 0.62 \frac{P_v}{P - P_v} = 0.62 \frac{8.88}{769 - 8.88} = 0.00733 [\text{Kg agua}/[\text{Kg aire seco}]$

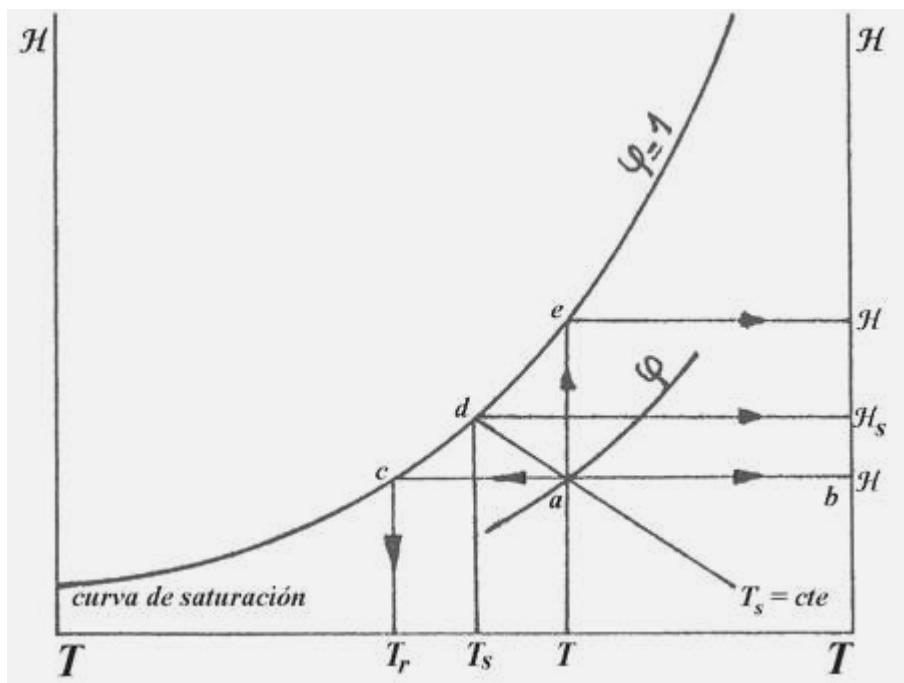
En la misma tabla de propiedades del vapor saturado encontramos a 30 °C (temperatura de bulbo seco)

$$\text{una presión de vapor saturado equivalente a } 31.8 \text{ mm Hg. } \varphi = \frac{P_v}{P_{v_s}} = \frac{8.88}{31.8} = 0.28 \quad (\text{equivale a } 28\%)$$

Por último, en la tabla de presiones de vapor hallamos que la temperatura a la cual la tensión de vapor es 8.9 mm Hg es 10 °C, por lo tanto enfriando la masa de aire hasta 10 °C comenzará a condensar vapor porque a esa temperatura la presión de vapor de 8.9 mm Hg corresponde al estado saturado, o sea que 10 °C es el punto de rocío.

## 12.5 Diagrama de temperatura-humedad o carta psicrométrica

No vamos a hacer una descripción detallada de cómo se construye la carta psicrométrica, lo que se puede encontrar en algunos textos, sino que vamos a describir cómo usarla.



Dada la temperatura de bulbo seco del aire  $T$  y la temperatura de bulbo húmedo  $T_s$ , se busca  $T_s$  en la escala horizontal de temperaturas y se traza una línea vertical hasta cortar a la curva de humedad relativa  $\varphi = 1$  (100%) donde en la mayoría de las cartas también hay una escala de  $T_s$  y luego se continúa paralelamente a las rectas oblicuas, que son isotermas de bulbo húmedo, hasta cortar una vertical que pasa por  $T$ .

En ese punto se halla por interpolación la curva que corresponde a la humedad relativa  $\varphi$  (punto  $a$  del croquis) y todas las demás propiedades, ya que el punto  $a$  es el que describe el estado del sistema, que viene determinado por los parámetros  $T$  y  $T_s$ .

Siguiendo con una horizontal desde  $a$  hasta cortar el eje vertical se halla la humedad absoluta  $H$ . Si partiendo de  $a$  enfriamos el vapor a humedad constante se llega al punto  $c$  que representa el punto de rocío del aire húmedo sobre la curva de saturación ( $\varphi = 1$ ) y verticalmente se halla la temperatura del punto de rocío  $T_r$ . Siguiendo la línea de saturación adiabática (isotermia húmeda) desde  $a$  se llega a la curva de saturación en  $d$ , y sobre la vertical que pasa por  $d$  tenemos  $T_s$ , que podemos determinar cuando la condición  $a$  viene dada por  $T$  y  $\varphi$ . Si se satura el aire de humedad a temperatura constante, es decir se sigue una vertical que pasa por  $a$  (lo que en la práctica no es usual) se llega a la curva de saturación en  $e$  de donde se puede determinar la humedad absoluta de saturación a temperatura de bulbo seco  $T$  constante buscándola sobre la horizontal que pasa por  $e$ .

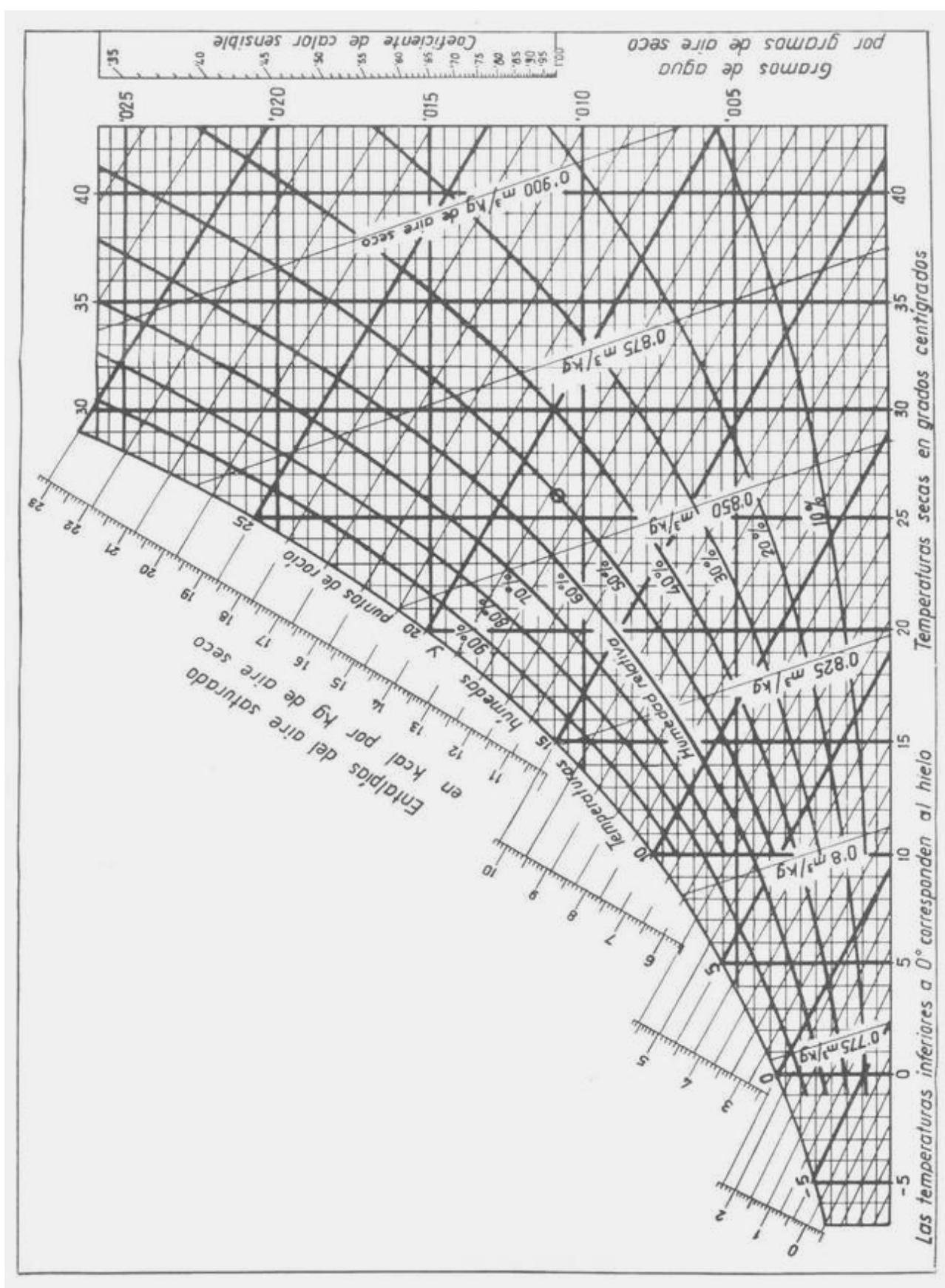
Existe una cierta variación entre distintas curvas publicadas. En la mayoría de ellas las curvas de volumen húmedo son rectas oblicuas de mucha mayor pendiente que la de las isotermas húmedas. Los valores de entalpias suelen estar sobre una escala auxiliar o directamente sobre la curva de saturación.

También hay cartas con escalas suplementarias como la curva de confort, el coeficiente de calor sensible, etc. Estos diagramas se usan para cálculos de acondicionamiento de aire. Alternativamente, se puede obtener software capaz de presentar en pantalla la carta psicrométrica y que simplifica los cálculos que involucran aire húmedo. A continuación se observa un diagrama de temperatura-humedad del aire a presión normal.

En esta carta psicrométrica se observan dos escalas importantes para cálculos de acondicionamiento de aire. Una es la escala de entalpias del aire húmedo saturado que podemos ver en las rectas perpendiculares a las rectas de temperatura de bulbo húmedo constante, que se encuentran por encima de la curva de saturación.

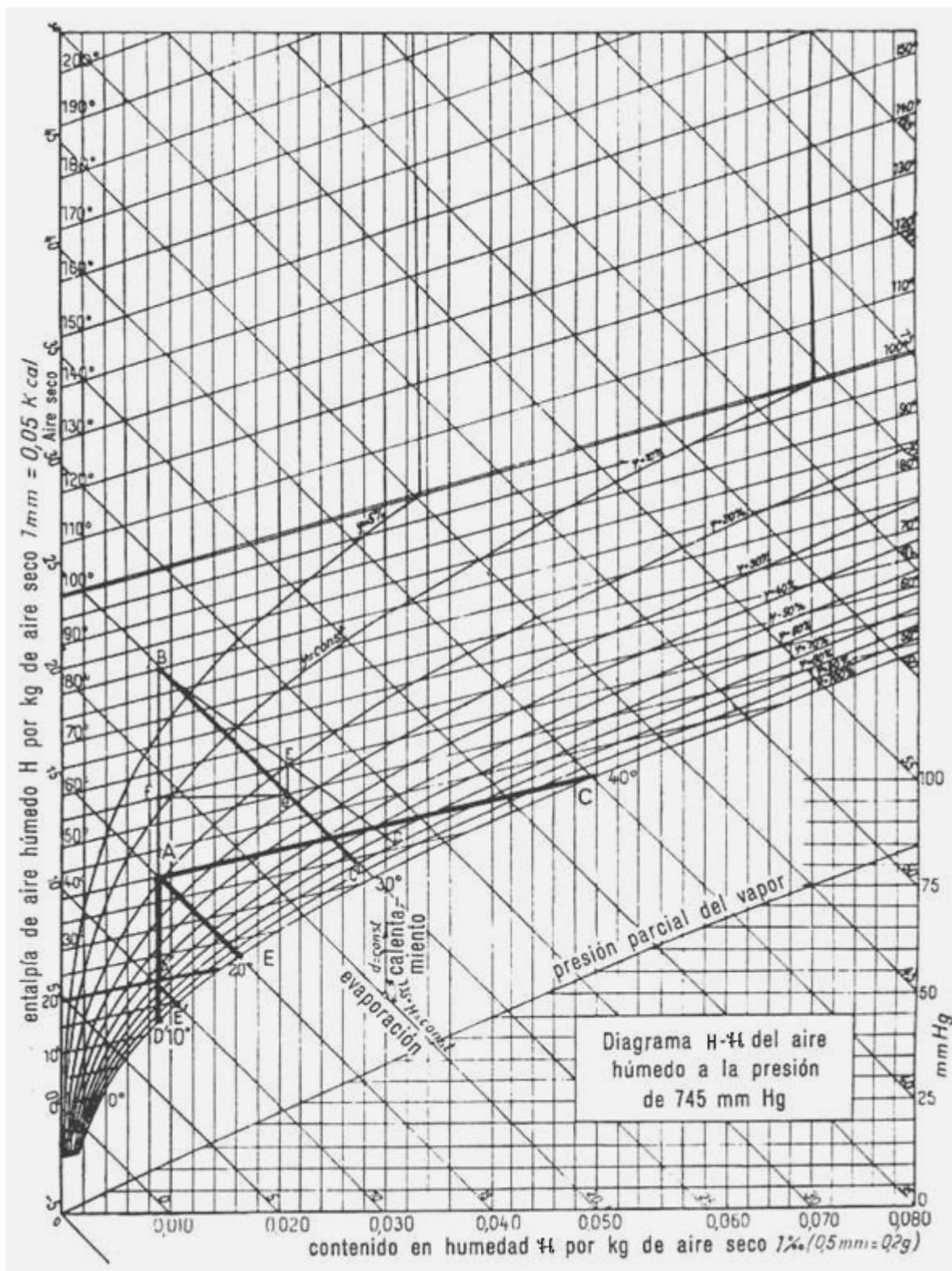
La otra es la escala de coeficiente de calor sensible situada a la derecha del diagrama. El uso de esta escala se explicará mas adelante; véase el apartado 12.7.2.2.

## CARTA PSICROMÉTRICA



## 12.6 Diagrama entalpía-humedad

Si el diagrama entalpía-humedad se construye manteniendo un ángulo de  $90^\circ$  entre los ejes, las curvas que representan a las isotermas resultan muy cercanas y el diagrama desmerece mucho en apreciación hasta ser inútil. Por eso es costumbre construirlo de modo que la apreciación sea mayor. Una de las formas acostumbradas es de modo que la isoterma de  $0^\circ\text{C}$  quede aproximadamente horizontal en vez de tener una pronunciada pendiente, con lo que las isentálpicas resultan con una inclinación del orden de  $135^\circ$  con respecto al eje vertical. Las isotermas no son exactamente paralelas, y las zonas de humedad relativa constante vienen representadas por curvas.



El gráfico que ilustramos aquí está preparado para una presión atmosférica de 745 mm Hg, pero se puede usar con confianza para un rango de presiones atmosféricas de  $745 \pm 20$  mm Hg, ya que las diferencias son insignificantes en cálculos reales. Por ejemplo a 745 mm Hg la temperatura de ebullición del agua es 99.4 °C, lo que constituye una diferencia despreciable con 100 °C a 760 mm Hg para todos los efectos prácticos. En el diagrama se representa un punto **A** a partir del cual obtenemos por enfriamiento a humedad constante el punto **D** que corresponde al punto de rocío. Si humedecemos el aire desde **A** a entalpía constante (humidificación a saturación adiabática) se obtiene en la intersección con la curva de saturación el punto **E** que nos indica la máxima humedad obtenible por este método. Es obvio que **C** tiene mayor humedad absoluta que **E**, pero a costa de mayor gasto de energía que viene dado por su mayor entalpía, equivalente a 35 Kcal/Kg de aire seco en exceso en **C** con respecto a **E**.

## **12.7 Acondicionamiento de aire**

Es el proceso de tratamiento de aire que controla la temperatura, la humedad, la limpieza y cualquier otra propiedad relacionada con la calidad del aire en una vivienda o local. Si se controla sólo la temperatura máxima, se habla de acondicionamiento de verano o refrigeración. Cuando se controla únicamente la temperatura mínima, se trata de acondicionamiento de invierno o calefacción. Los parámetros usados para definir la calidad del aire acondicionado son los llamados parámetros de confort. Los más importantes son la temperatura y la humedad. En nuestro país, la temperatura de confort recomendada para el verano se sitúa en 25 °C, con un margen habitual de 1 °C. La temperatura de confort recomendada para invierno es de 20 °C, y suele variar entre 18 y 21 °C según el uso que se da al local. Además podemos citar la velocidad del aire al abandonar el equipo y entrar al recinto, y la limpieza del aire.

La humedad del aire también debe ser controlada. Cuando la humedad del aire es muy baja se resecan las mucosas de las vías respiratorias y el sudor se evapora demasiado rápidamente lo que causa una desagradable sensación de frío. Por el contrario una humedad excesiva dificulta la evaporación del sudor dando una sensación pegajosa. También puede llegar a producir condensación sobre las paredes o el piso. Los valores entre los que puede oscilar la humedad relativa están entre el 30 y el 65%. Este parámetro sufre variaciones mayores debido a que en distintas épocas del año se debe ajustar a las necesidades del confort, y a que sus valores normales varían ampliamente con el clima local.

Otra variable importante es el movimiento del aire. El aire de una habitación nunca está completamente quieto. Por la presencia de personas en movimiento y por los efectos térmicos, no se puede hablar casi nunca de aire en reposo. El movimiento es necesario para renovar el aire, y lo produce el ventilador del equipo. Debe tener suficiente fuerza como para remover el aire estancado que se puede acumular en los rincones y puntos de estancamiento del local. No debe ser tan intenso sin embargo como para que llegue a molestar a las personas situadas cerca de las bocas de salida de aire acondicionado. Por ese motivo, las bocas de salida se suelen ubicar a cierta altura.

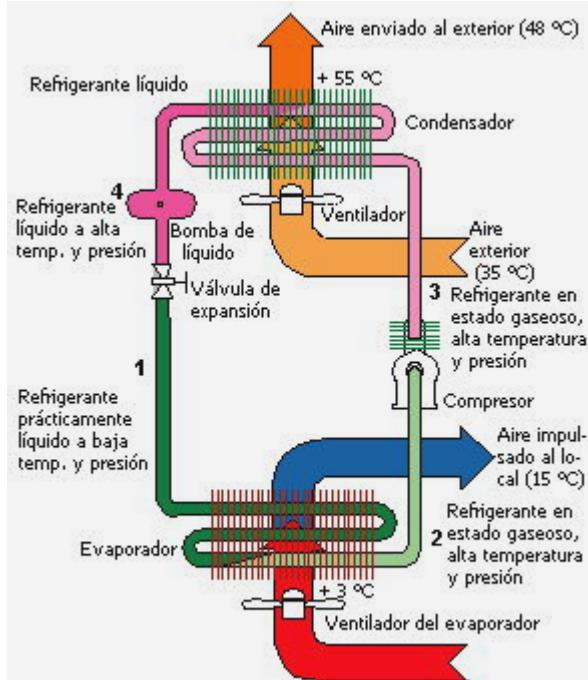
La limpieza y renovación del aire acondicionado es necesaria porque los seres humanos consumen oxígeno del aire y exhalan anhídrido carbónico, vapor de agua, microorganismos, y "aromas corporales". El polvo que siempre podemos encontrar en el aire que respiramos constituye otro punto importante de la calidad del aire, así como el humo en los locales que pueden tener fuentes de humo como sahumerios, hornos, cocinas etc. Por estas razones, se impone la renovación del aire y su limpieza o la necesidad de filtrarlo cuando sea necesario. Por otra parte, una razón de peso suficiente para justificar la filtración del aire es la necesidad de eliminar el polvo atmosférico para evitar que se acumule sobre las superficies de los equipos de intercambio de calor que integran el sistema de acondicionamiento. Como es obvio, los filtros se deben limpiar periódicamente. En los equipos de cierto tamaño se puede usar un sistema de lavado con corriente de agua o aceite en vez de filtros. Este sistema tiene la ventaja de no requerir un mantenimiento tan frecuente.

### Componentes principales del equipo de acondicionamiento de aire

El equipo de acondicionamiento de aire se encarga de producir frío o calor y de impulsar el aire tratado al interior de la vivienda o local. Generalmente, los acondicionadores de aire funcionan según un ciclo frigorífico similar al de los frigoríficos y congeladores domésticos. Al igual que estos electrodomésticos, los equipos de acondicionamiento poseen cuatro componentes principales:

- Evaporador.
- Compresor.
- Condensador.
- Válvula de expansión.

Todos estos componentes aparecen ensamblados en el esquema del circuito frigorífico que vemos a continuación.



El ciclo que sigue el fluido frigorífico se inicia en el estado líquido a baja temperatura (1). Este se usa para enfriar el aire del exterior (corriente roja, se supone a una temperatura máxima de 35–40 °C) o del local en el evaporador, que está a unos 3 °C. El aire así enfriado (corriente azul) ingresa al local a una temperatura cercana a los 15 °C.

En el evaporador se evapora el fluido frigorífico que pasa como gas (2) al compresor. Toma calor del aire, que se enfriá.

Como consecuencia del aumento de presión que experimenta en el compresor (3), el gas se calienta, de modo que pasa al condensador (que está operando a unos 55 °C) donde es enfriado (corriente amarilla) por el aire que proviene del exterior.

El líquido que sale del condensador es impulsado por una bomba (4) a través de la válvula de expansión, donde sufre una evolución isentálpica que produce un considerable enfriamiento produciendo líquido a la condición 1.

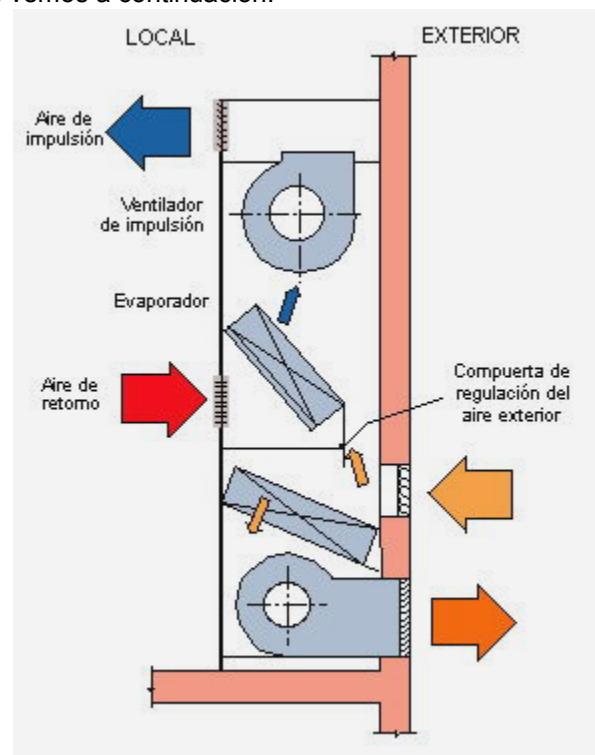
La disposición física del aparato suele ser similar a la que vemos a continuación.

En este croquis el local al que ingresa el aire acondicionado está situado a la izquierda de la pared en color amarillo, y el medio ambiente exterior está situado a la derecha de la misma.

Se supone que una parte del aire del local (aire de retorno, corriente roja) se recircula nuevamente al mismo luego de haber sido enfriado en el evaporador, volviendo como aire de impulsión.

Debido a la necesidad de renovar el aire en parte, se admite aire externo (corriente amarilla) en una proporción fijada por la compuerta de regulación del aire exterior.

Parte del mismo se usa para enfriar el fluido refrigerante en el condensador y es enviado al exterior (flecha roja), mientras que la otra parte, que no pasa por el evaporador (flecha amarilla más pequeña) se mezcla con el aire de retorno.

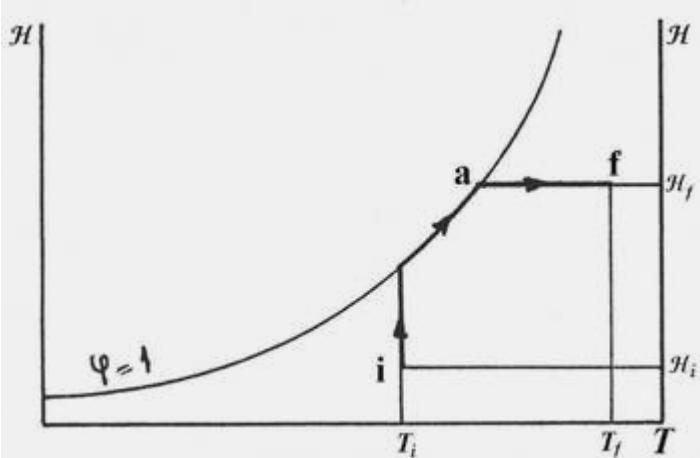


El acondicionamiento de aire se usa no solo para el confort humano sino también industrialmente para materiales que se deben almacenar en condiciones controladas de humedad y temperatura: semillas, cueros, textiles, papel, tabaco, drogas, componentes electrónicos, etc. A veces se usa como paso previo al secado intensivo, y en casos tales como el secado de materiales inflamables o explosivos o que se descomponen a bajas temperaturas, el aire seco y a temperatura controlada es el medio ideal para obtener un secado de alta seguridad. El acondicionamiento de aire es un proceso que tiene por fin obtener aire de una "condición" determinada, o sea con una humedad y temperatura seca prefijada, a partir de aire atmosférico. Esto puede requerir humidificación o des humidificación, según sea necesario, que puede ocurrir con calentamiento o enfriamiento.

### 12.7.1 Humidificación

La humidificación se realiza por medio del contacto del aire con agua líquida a fin de llevarlo a la humedad absoluta requerida. Hay mas de una forma de obtenerla, cada una de ellas adecuada a ciertas situaciones, y con ventajas y desventajas.

#### 12.7.1.1 Humidificación por saturación no adiabática

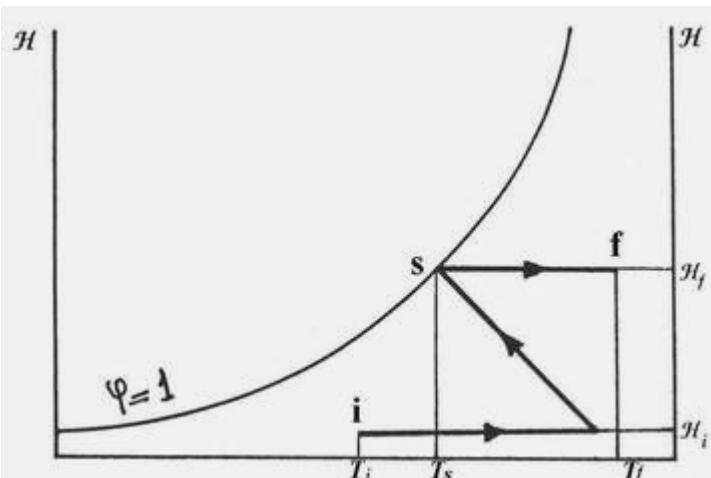


de este método reside en que solo se requiere controlar la temperatura del agua que se ha de poner en contacto con el aire para el cual la humedad absoluta de equilibrio del aire sea la deseada. Esta temperatura del agua es superior a la de saturación adiabática que pasa por la condición inicial ( $T_i, H_i$ ) de modo que el agua entrega algo de calor al aire, que luego se puede seguir calentando aún más hasta la temperatura de bulbo seco final  $T_f$ . El calor suplementario se puede obtener de la diferencia de entalpía:

$$h_f - h_a$$

El aire se calienta hasta la temperatura  $T_a$  por contacto directo con el agua caliente, y adquiere humedad desde  $H_i$  hasta  $H_f$ . La ventaja

#### 12.7.1.2 Humidificación por saturación adiabática

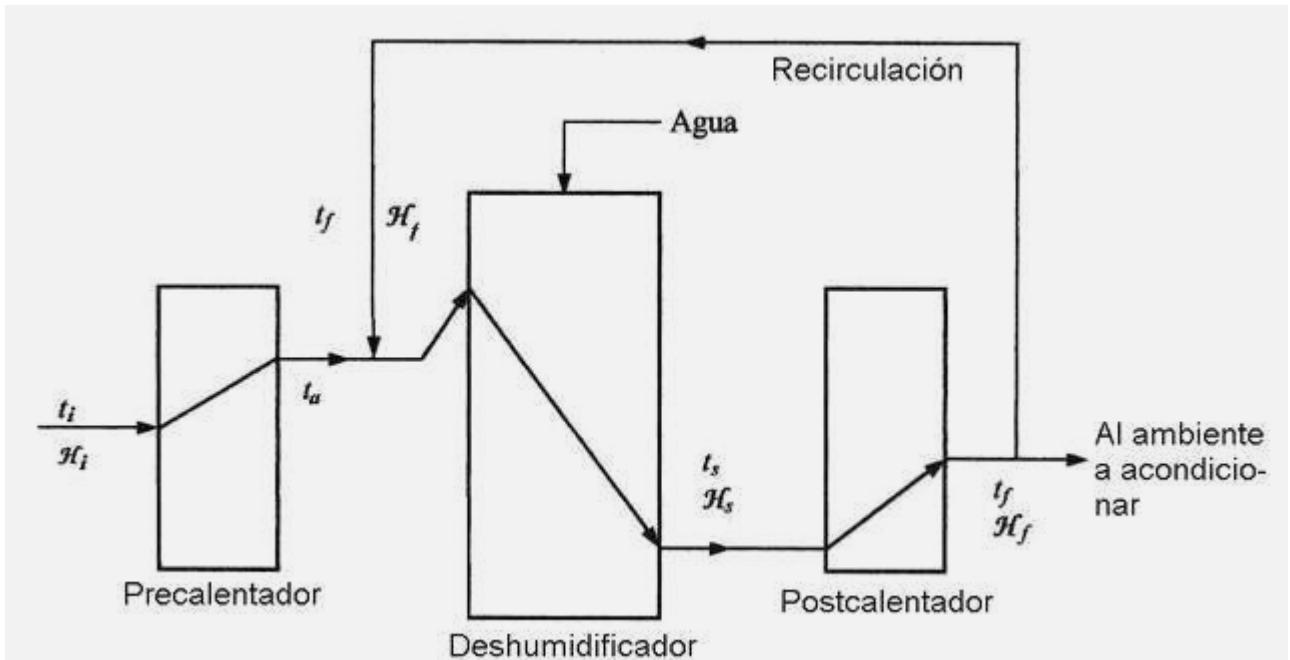


En este método se calienta el agua hasta la temperatura de bulbo húmedo (o sea de saturación adiabática)  $T_s$  que corresponde a la humedad absoluta final  $H_f$ . Esta evolución se representa en el croquis por el trazo horizontal inferior de la Z invertida.

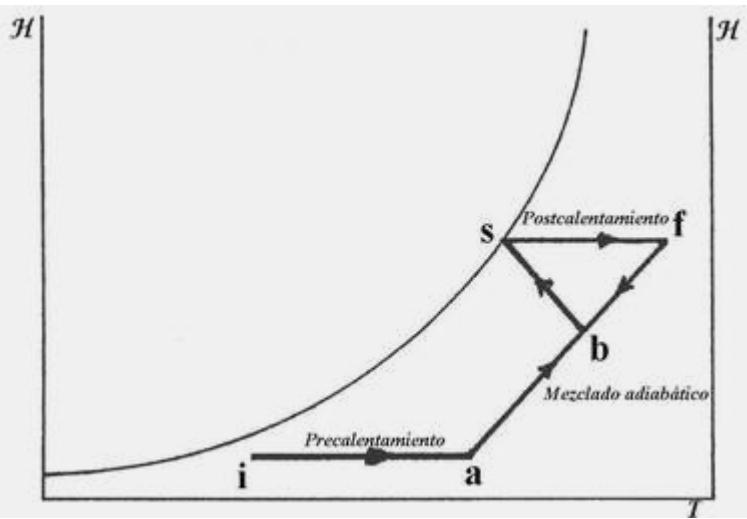
En esta condición se lo pone en contacto con agua a la temperatura de saturación adiabática  $T_s$ ; durante este contacto el aire absorbe humedad y se enfriá ya que su temperatura de bulbo seco desciende hasta  $T_s$ . Posteriormente se calienta el aire (de ser necesario) hasta llegar a la temperatura final deseada  $T_f$ .

#### 12.7.1.3 Humidificación con mezcla o recirculación

En varias aplicaciones industriales se tira el aire ya usado para evitar acumulación de vapores riesgosos o por otros motivos. No obstante, esto implica un desperdicio de dinero que se debe evitar cuando sea posible. En acondicionamiento de ambientes para personas también es necesario renovar el aire viciado, pero resulta deseable mezclar una cantidad de aire ambiente con el que se introduce fresco; a esto se lo denomina recirculación. A continuación un croquis de las operaciones en este tipo de proceso.



El criterio a seguir con respecto al porcentaje de aire que recirculará depende de un análisis pormenorizado de cada caso. Por ejemplo en un secado de pinturas o plásticos se suele evaporar un solvente inflamable. En este caso el porcentaje de recirculación permitido debe ser tal que diluya los vapores de solvente a la salida de modo que no haya riesgo de explosión. En otros casos, el porcentaje de aire recirculado puede ser considerable. En un cine, donde está prohibido fumar y la actividad física de la concurrencia es reducida, el porcentaje de recirculación puede ser mucho mayor que en una sala de fiestas o de baile.



El diagrama del proceso que corresponde al croquis anterior se observa a la izquierda. El aire externo ingresa al estado **i**, se precalienta desde **i** hasta **a**, donde se mezcla adiabáticamente con aire recirculado del local, y la mezcla se debe realizar de **a** a **b** y de **f** a **b**. Luego el aire mezclado se satura adiabáticamente desde **b** a **s**, donde se calienta hasta **f**. El análisis del proceso de mezcla de dos masas de aire húmedo en forma adiabática es simple. Debido a que ocurre en condiciones de temperatura y presión casi iguales, la mezcla ocurre en forma prácticamente isentrópica siendo las composiciones de ambas masas tan parecidas que el calor de mezcla es despreciable.

Por lo tanto las propiedades de la mezcla se pueden obtener sumando las propiedades de cada componente, ya que se comporta como un proceso de mezcla ideal. Así, si se mezclan  $\dot{m}_1$  Kg/hr de aire externo con una temperatura de bulbo seco  $T_1$ , una humedad absoluta  $H_1$  y una entalpía  $h_1$  con la corriente  $\dot{m}_2$  Kg/hr de aire recirculado que tiene una temperatura  $T_2$ , humedad  $H_2$  y entalpía  $h_2$ , resultan de la mezcla  $\dot{m}_m$  Kg/hr de aire mezclado con temperatura  $T_m$ , humedad  $H_m$  y entalpía  $h_m$  de modo que:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_m \quad (12-16)$$

$$T_m = \frac{\dot{m}_1 \times T_1 + \dot{m}_2 \times T_2}{\dot{m}_m} \quad (12-17)$$

$$H_m = \frac{\dot{m}_1 \times H_1 + \dot{m}_2 \times H_2}{\dot{m}_m} \quad (12-18)$$

$$h_m = \frac{\dot{m}_1 \times h_1 + \dot{m}_2 \times h_2}{\dot{m}_m} \quad (12-19)$$

De las ecuaciones (12-16) y (12-18) tenemos:

$$\begin{aligned} H_m &= \frac{\dot{m}_1 \times H_1 + \dot{m}_2 \times H_2}{\dot{m}_m} = \frac{\dot{m}_1 \times H_1 + \dot{m}_2 \times H_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \dot{m}_1 \times H_m + \dot{m}_2 \times H_m = \dot{m}_1 \times H_1 + \dot{m}_2 \times H_2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \dot{m}_1(H_m - H_1) = \dot{m}_2(H_2 - H_m) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_2} = \frac{H_2 - H_m}{H_m - H_1} \end{aligned}$$

Por otra parte, de las ecuaciones (12-16) y (12-19) tenemos:

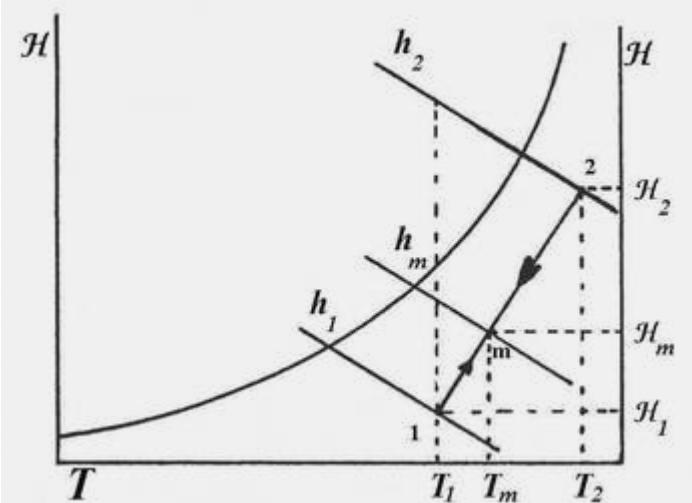
$$\begin{aligned} h_m &= \frac{\dot{m}_1 \times h_1 + \dot{m}_2 \times h_2}{\dot{m}_m} = \frac{\dot{m}_1 \times h_1 + \dot{m}_2 \times h_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \dot{m}_1 \times h_m + \dot{m}_2 \times h_m = \dot{m}_1 \times h_1 + \dot{m}_2 \times h_2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \dot{m}_1(h_m - h_1) = \dot{m}_2(h_2 - h_m) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_2} = \frac{h_2 - h_m}{h_m - h_1} \end{aligned}$$

En el esquema se observa que  $(h_2 - h_m)$  es la distancia  $\overline{2m}$ ,  $(h_m - h_1)$  es la distancia  $\overline{m1}$ , y que el cociente:

$$\frac{\overline{2m}}{\overline{m1}} = \frac{H_2 - H_m}{H_m - H_1}$$

Esto es por el teorema de Thales de las rectas paralelas. Estas relaciones facilitan el cálculo gráfico mediante el diagrama psicrométrico. Igualmente:

$$\frac{\overline{2m}}{\overline{m1}} = \frac{T_2 - T_m}{T_m - T_1}$$



### Ejemplo 12.2 Cálculo de una instalación de aire acondicionado.

Debemos hacer el acondicionamiento del suministro de aire de una sala de baile en Bariloche. Los estudios de confort realizados demuestran que la mayoría de las personas están bien en invierno (la época de mayor uso de la sala) con una temperatura de 21 °C (bulbo seco) y una humedad relativa de 30%. Un estudio minucioso del local demuestra que las pérdidas de calor por paredes (según orientación), aberturas, piso y techo son del orden de las 22700 Kcal/hr. Despreciamos el aporte realizado por calor animal e iluminación. El aire externo está a 18 °C bajo cero y tiene alrededor del 80% de humedad relativa. Dar toda la información pertinente obtenible sobre la instalación.

#### Solución

Del diagrama psicrométrico, si el aire del local está a 21 °C y a 30% de humedad relativa obtenemos una entalpía de 8.05 Kcal/Kg y una humedad absoluta de 4.75 gramos de agua por Kg de aire seco. Como el local pierde calor constantemente, el aire deberá entrar a mayor temperatura que la que reina en el interior, para suplir las pérdidas. Fijamos las condiciones de ingreso del aire al local como:  $t = 38$  °C,  $H = 4.75$  gramos de agua por Kg de aire seco,  $h = 12.2$  Kcal/Kg aire. La temperatura se fija en forma arbitraria, teniendo en cuenta que el aire ingresante no esté tan caliente como para incomodar a las personas que se ubiquen

frente a una salida de aire. Puesto que el aire ingresante debe reponer la pérdida de calor del local, y se enfria desde una entalpía de entrada  $h = 12.2 \text{ Kcal/Kg}$  hasta  $h = 8.05 \text{ Kcal/Kg}$  de ambiente, el peso de aire seco que se debe introducir (que consideramos igual al peso de aire húmedo, ya que la diferencia es insignificante) debe ser:

$$\frac{\frac{22700}{\text{hora}} \text{ Kcal}}{(12.2 - 8.05) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg aire seco}}} = 5470 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} \text{ de aire a } 38^\circ\text{C y con } H = 4.7$$

Podemos estimar el volumen de aire que debe ingresar al local: en la carta psicrométrica, el volumen específico está entre la recta de  $0.875 \text{ m}^3/\text{Kg}$  y la de  $0.9 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Midiendo con regla en forma perpendicular a las rectas de volumen específico vemos que están separadas  $36.5 \text{ mm}$  mientras que desde la recta de  $0.875 \text{ m}^3/\text{Kg}$  al punto considerado hay una distancia de  $11.5 \text{ mm}$ . Por lo tanto:

$$\frac{v - 0.875}{0.9 - 0.875} = \frac{11.5}{36.5} \Rightarrow v = 0.875 + \frac{11.5}{36.5} (0.9 - 0.875) = 0.883 \text{ m}^3/\text{Kg}.$$

También podemos calcular el volumen específico por medio de la EGI:

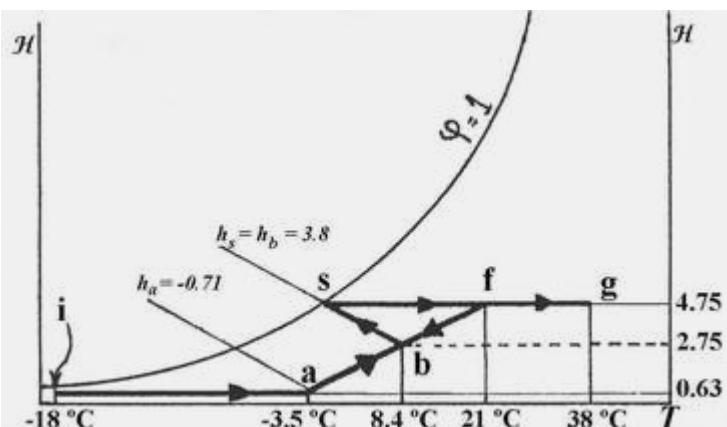
$$v = \frac{R' T}{P} \left( \frac{H}{18} + \frac{1}{29} \right) = 0.886 \text{ m}^3/\text{Kg}.$$

Por ello el caudal que debe ingresar al local es:

$$0.883 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} \times 5470 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} = 4830 \frac{\text{m}^3}{\text{hora}}.$$

Vamos a estimar ahora la cantidad de aire que se debe tomar del exterior. No hay que confundirla con el valor anterior. Los  $4830 \text{ m}^3/\text{hora}$  de aire ingresante se componen de una parte de aire externo y de otra de aire recirculado. La experiencia aconseja renovar el aire a razón de  $0.14$  a  $0.2 \text{ m}^3/\text{min}$  para ocupantes no fumadores y de  $0.7$  a  $1.15 \text{ m}^3/\text{min}$  para ocupantes fumadores. Considerando que se trata de una sala de baile y que el consumo de tabaco se da con mayor intensidad en actividades sociales pasivas, tomamos un valor medio:  $0.4 \text{ m}^3/\text{min}$  por persona. Estimando que el local al tope da para unas  $80$  personas, tenemos:

$$0.4 \frac{\text{m}^3}{\text{min} \times \text{persona}} \times (80 \text{ personas}) \times 60 \frac{\text{min}}{\text{hora}} = 1920 \frac{\text{m}^3}{\text{hora}}$$



Nuestro problema reside ahora en localizar la condición inicial  $i$ .

Como la gráfica no llega hasta  $-18^\circ\text{C}$  debemos necesariamente extrapolar la curva de humedad relativa de  $80\%$ , emplear una carta de mayor alcance o usar un programa de rango extendido.

Extrapolando estimamos que a  $-18^\circ\text{C}$  la curva determina una humedad absoluta  $H_i = 0.63$ . Por lo tanto:

$$v_i = 0.082(273 - 18) \left( \frac{6.3 \times 10^{-4}}{18} + \frac{1}{29} \right) = 0.722 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

En consecuencia la cantidad de aire exterior que se debe ingresar es:

$$\frac{1920 \frac{\text{m}^3}{\text{hora}}}{0.722 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}} = 2550 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} \text{ de aire externo}$$

Entonces, si sabemos que al local ingresan 5470 Kg/hr de aire, de los cuales 2550 Kg/hr son de aire externo, la cantidad que recirculará la obtenemos restando ambas cantidades:  $5470 - 2550 = 2920$  Kg/hr de aire a recircular. Ahora el aire externo se debe precalentar desde **i** hasta **a**. Se conoce la posición de **f** pero no la de **a** ni la de **b**. Conocemos la humedad de **a** que es la de **i**.

$$H_b = \frac{\dot{m}_1 \times H_i + \dot{m}_2 \times H_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} = \frac{2550 \times 0.63 + 2920 \times 4.75}{2550 + 2920} = 2.33 \frac{\text{g agua}}{\text{Kg aire seco}}$$

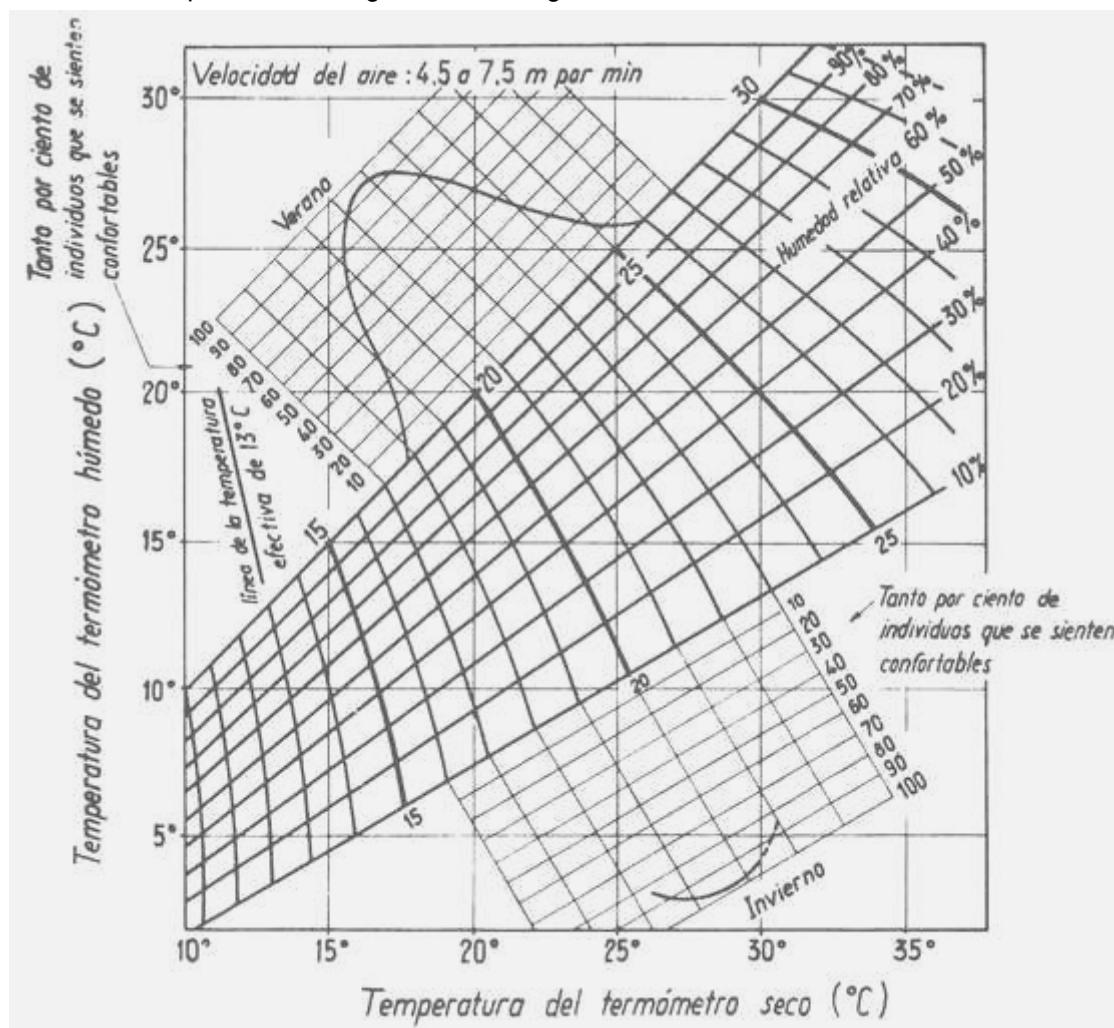
Además la mezcla se debe saturar adiabáticamente desde **b** hasta el punto de rocío correspondiente a **f**, o sea el punto **s**. Gráficamente hallamos el punto **s** que está ubicado a una temperatura de  $3.2^\circ\text{C}$  y cuya entalpía es también la de **b**:  $h_s = h_b = 3.8$  (Kcal/Kg.a.s). Con este dato hallamos la entalpía del punto **a**.

$$h_b = \frac{\dot{m}_1 \times h_a + \dot{m}_2 \times h_f}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \Rightarrow h_a = \frac{h_b(\dot{m}_1 + \dot{m}_2) - \dot{m}_2 \times h_f}{\dot{m}_1} = \frac{3.8 \times 5470 - 2920 \times 8.05}{2550} = -1.07 \text{ Kcal/Kg.}$$

Ahora es fácil determinar el punto **a** puesto que conocemos su humedad absoluta y su entalpía. Hallamos gráficamente la posición de **a** que corresponde a  $-8^\circ\text{C}$  con una entalpía  $h_a = -1.07$  Kcal/Kg y una humedad absoluta  $H_a = 0.63$  (g agua)/(Kg aire seco). Con esta información es posible calcular el calor necesario en precalentador, y luego el calor de postcalentador, requerimiento de agua del saturador, etc.

### 12.7.2 Deshumidificación

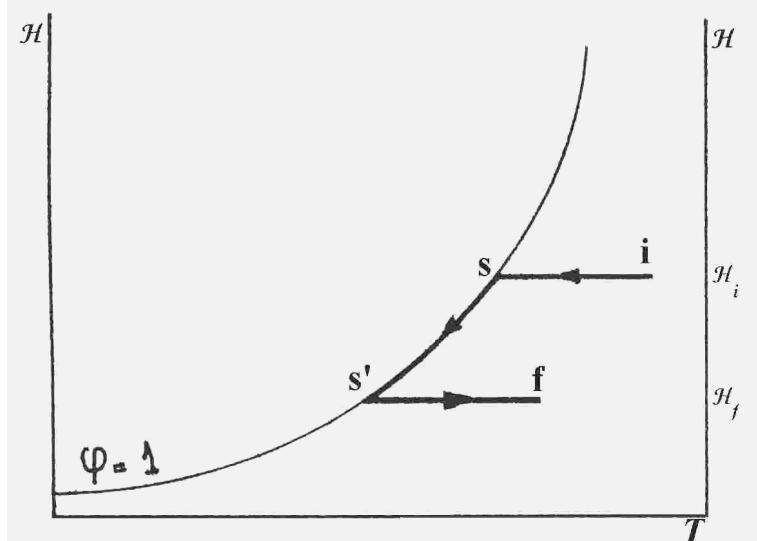
Es una operación necesaria en el acondicionamiento en climas cálidos y húmedos. Se puede lograr de dos maneras: por enfriamiento mediante un intercambiador de calor (deshumidificación con superficie de enfriamiento) o por contacto directo del aire con agua previamente enfriada. Así como la humidificación casi siempre viene acompañada de calentamiento, la deshumidificación se asocia con enfriamiento. En verano la mayoría de las personas está más cómoda con temperaturas del orden de  $25^\circ\text{C}$  y humedades del orden del 50% aunque según el diagrama de confort que se acompaña también pueden estar confortables a temperaturas del orden de  $24^\circ\text{C}$  y humedades relativas del orden de 70%. La elección se hace en función de la estructura de costos operativos. La siguiente es una gráfica de confort.



Se deben hacer algunas observaciones con respecto a esta gráfica. En primer término la curva para invierno sólo es válida en recintos calentados por convección y no se debe usar para recintos calentados con estufas radiantes. En segundo término, se ha obtenido con sujetos experimentales caucásicos en los Estados Unidos, y su aplicación a personas cuya contextura física sea muy diferente puede dar resultados dudosos. Por último, la curva para el verano solo se aplica a personas que han alcanzado a estar en el recinto un período de tiempo suficiente como para habituarse al ambiente acondicionado.

#### **12.7.2.1 Deshumidificación por intercambiador enfriador**

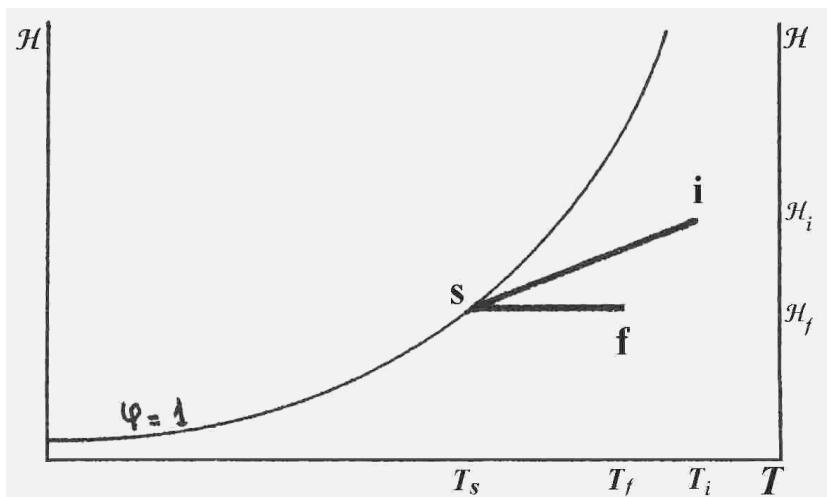
En este sistema el aire externo se pone en contacto con un intercambiador de calor (generalmente de tubos aletados) por el que circula un refrigerante, que lo enfria a humedad constante desde  $i$  hasta  $s$ .



Allí se comienza a eliminar la humedad que condensa en el intercambiador y lleva la condición del aire hasta  $s'$ . Desde  $s'$  se calienta hasta la condición  $f$  de ser preciso.

Otras veces, cuando se desea mantener una temperatura acondicionada a valores inferiores a la temperatura ambiente, se envía el aire al interior con la condición  $s'$  a fin de mantener baja la temperatura. Este es el tipo de evolución que produce un acondicionador de aire doméstico.

#### **12.7.2.2 Deshumidificación por contacto directo**



En este proceso el aire se pone en contacto con agua enfriada a temperatura algo menor que  $T_s$  que se pulveriza para que al tomar contacto con el aire lo enfríe, lo que produce la condensación de humedad desde  $H_i$  hasta  $H_f$ , en  $s$ . Luego, de ser necesario se recalienta el aire hasta  $f$ , o sino si se desea que el aire entre frío al local para compensar el calor generado en el mismo, se ingresa con la condición  $s$ . Este proceso es algo más difícil de controlar que el anterior, pero más económico en su operación.

El cálculo de las operaciones de deshumidificación es algo más

complejo que el de las de humidificación. Sin embargo el aire de recirculación (o sea el que se toma del local para reciclar) no complica los cálculos ya que es más fácil de controlar. Para simplificar los cálculos se emplea un parámetro llamado coeficiente de calor sensible ( $ccs$ ). El coeficiente de calor sensible se define como el cociente del calor sensible producido o liberado en el interior del local dividido por el calor total (calor sensible más calor latente). Se denomina calor sensible al calor producido o liberado sin tomar en cuenta la humedad. El calor latente es el proveniente de la humedad liberada en el interior del local. Salvo los casos excepcionales como ser talleres donde se libera vapor el calor latente y el sensible provienen de los propios ocupantes del local. Se puede estimar mediante una tabla.

$$ccs = \frac{\text{calor sensible}}{\text{calor total}} = \frac{0.24(t_r - t_a)}{h_r - h_a} \quad (12-20)$$

Donde:  $t_r$  = temperatura del local;  $t_a$  = temperatura del aire que ingresa al local;  $h_r$  = entalpía del aire húmedo del local;  $h_a$  = entalpía del aire que ingresa al local.

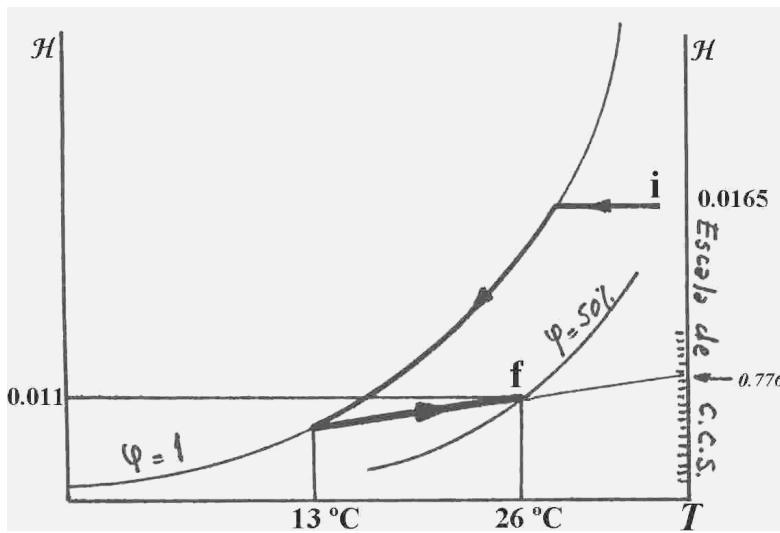
Clase de actividad	Clase de local	Calor producido por los ocupantes			
		Calor total Adultos	Calor total hombres	Calor sensible	Calor latente cálculo
		Kcal/hr	Kcal/hr	Kcal/hr	Kcal/hr
Sentados, en reposo	Teatros, tarde	95	80	45	35
	Teatros, noche	95	85	48	37
Sentados, trabajo muy ligero	Despachos, hoteles, viviendas	115	100	48	52
Trabajo moderado	Idem anterior	120	115	50	65
De pie, trabajo ligero o andando despacio	Almacenes y negocios minoristas	140	115	50	65
Andando, sentados, o andando despacio	Farmacias, bancos	140	125	50	75
Trabajo sedentario	Restaurantes	125	140	55	85
Trabajo en mesa	Talleres de montaje	200	190	55	135
Danza suave	Salones de baile	225	215	60	155
Marcha a 5 KPH o trabajo algo pesado	Fábricas	250	250	75	175
Juego de bowling o trabajos pesados	Gimnasios	375	365	115	250
	Fábricas				

El coeficiente de calor sensible es útil cuando se desea hallar el punto de rocío del equipo enfriador por contacto directo con agua o por enfriamiento por intercambiador enfriador en casos en que se introduce el aire al local tal como sale del deshumectador, sin recalentamiento.

### Ejemplo 12.3 Cálculo de una instalación de aire acondicionado.

En un local destinado a soldadura el sindicato ha entablado demanda judicial para declarar insalubres las tareas que allí se realizan y exigir el pago de un suplemento por calorías. Se considera mas económico acondicionar el local. Un cómputo preliminar arroja 20000 Kcal/hr de calor sensible producido y 5750 Kcal /hr de calor latente. Se dispone en verano y en los días mas agobiantes de aire externo a 35 °C de bulbo seco, 25 °C de bulbo húmedo, con entalpía  $h_i = 18.6$  Kcal/Kg y humedad  $H_i = 0.0165$  Kg agua/Kg a.s.

#### Solución



Elegimos en la gráfica de confort una condición del local dada por:

$t = 26^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 0\%$ ,  $h_f = 12.95$  Kcal/Kg,  $H_f = 0.011$  (Kg agua)/(Kg a.s).

El coeficiente de calor sensible vale:

$$ccs = \frac{20000}{25756} = 0.776.$$

Uniendo  $f$  en el gráfico psicrométrico con el valor 0.776 en la escala de  $ccs$  y prolongando dicha línea hasta cortar la curva de saturación en el punto  $s$  encontramos el punto de rocío del equipo (es decir, su temperatura deberá ser inferior a 13 °C de bulbo seco) para que el aire entre al local con una temperatura tal que produzca la condición deseada en su interior.

### 12.7.3 Bomba de calor

Ya hemos comparado un equipo frigorífico con una bomba de calor, que extrae calor de la fuente fría y lo vuelve en la fuente cálida. El término "bomba de calor" también se usa para referirse a lo que comúnmente se conoce como equipo de aire acondicionado central, es decir un equipo que permite refrigerar, humidificar, deshumidificar y calefaccionar un recinto. Desde nuestro punto de vista actual, que tiene que ver más con la función de refrigeración y calefacción, nos ocuparemos exclusivamente de estos dos aspectos, dejando de lado el estudio de los aspectos que tienen que ver con el acondicionamiento de la humedad del aire.

En términos sencillos, una máquina frigorífica es una máquina térmica que funciona como extractor de calor de la fuente fría, en este caso un recinto, volcándolo en el exterior. Si la máquina fuese invertible, podría funcionar tomando calor del exterior y enviarlo al interior del recinto, funcionando como calefactor. Esta simple idea es la base de los sistemas integrados de aire acondicionado. Sin embargo, el uso de este tipo de sistemas depende mucho de la fuente de energía disponible para su funcionamiento, que en la inmensa mayoría de los casos es eléctrica. Si la máquina está funcionando en invierno como calefactor, el consumo de energía eléctrica para calefacción se hace antieconómico comparado con la combustión. En efecto, la electricidad que se usa para hacer funcionar el equipo proviene de una fuente termoeléctrica, nucleoeléctrica o hidroeléctrica. Suponiendo que tenga origen termoeléctrico, resulta ridículo quemar combustible en la usina generadora, producir electricidad con un sistema cuyo rendimiento nunca puede ser del 100% para luego usar esa electricidad en la calefacción. Es mucho más eficiente (y en consecuencia más barato) quemarlo directamente en el equipo calefactor, perdiendo menos energía útil. Se puede argumentar que la energía puede tener otro origen, como ser nucleoeléctrica o hidroeléctrica. Sin embargo, para poder disponer de ella es preciso transportarla. Las pérdidas de energía en tránsito pueden ser considerables, dependiendo de la distancia, y de cualquier modo siempre hay que pagar el costo de la infraestructura de transporte y distribución y de su mantenimiento, más el beneficio del transportista. Por lo general, se considera poco apropiado usar un equipo de acondicionamiento integral (es decir, refrigerador-calefactor) cuando los requerimientos son escasos. Por ejemplo, resulta mucho más barato en costo inicial y operativo instalar un acondicionador que sólo refrigerá y deshumidifica para el verano, con una estufa de gas para el invierno, cuando se trata de una o dos habitaciones. En general, un equipo de estas características sólo se justifica en el caso de ambientes muy grandes, viviendas completas o instalaciones comerciales. El siguiente croquis representa el circuito de una bomba de calor funcionando como calefactor.

D.B = temperatura de bulbo seco

W.B = temperatura de bulbo húmedo

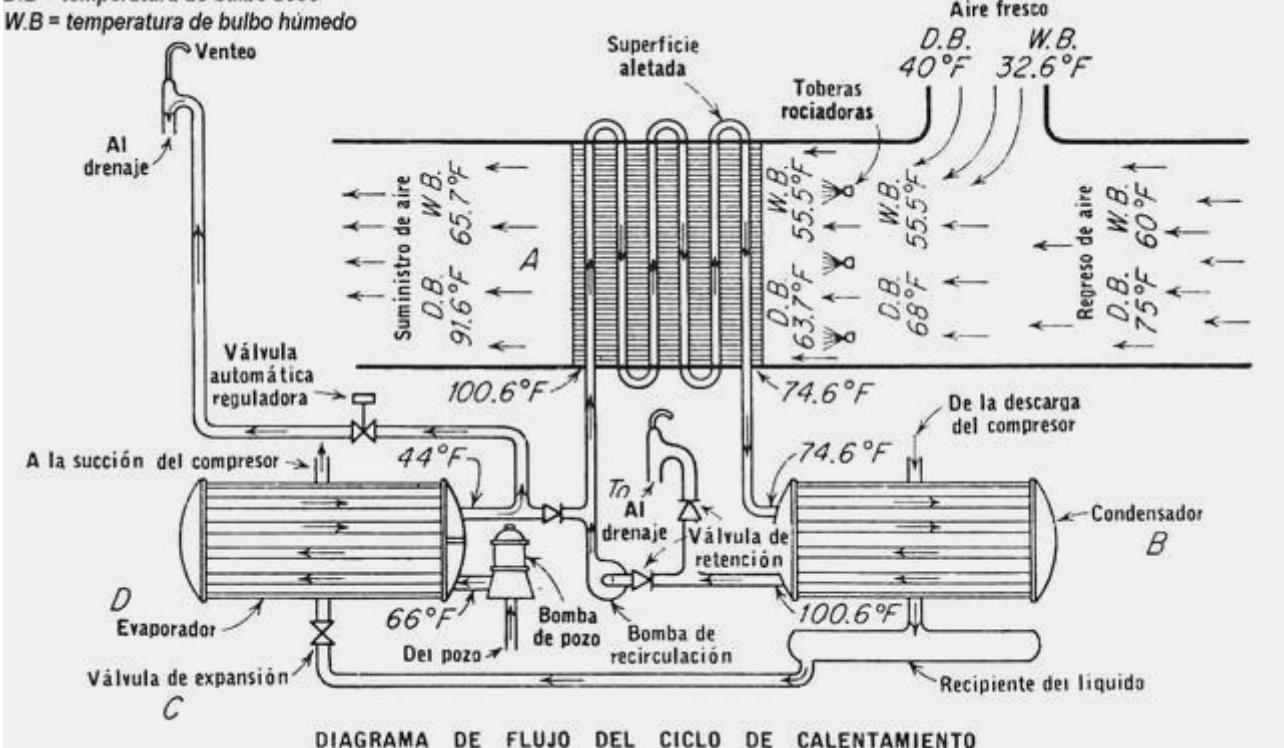
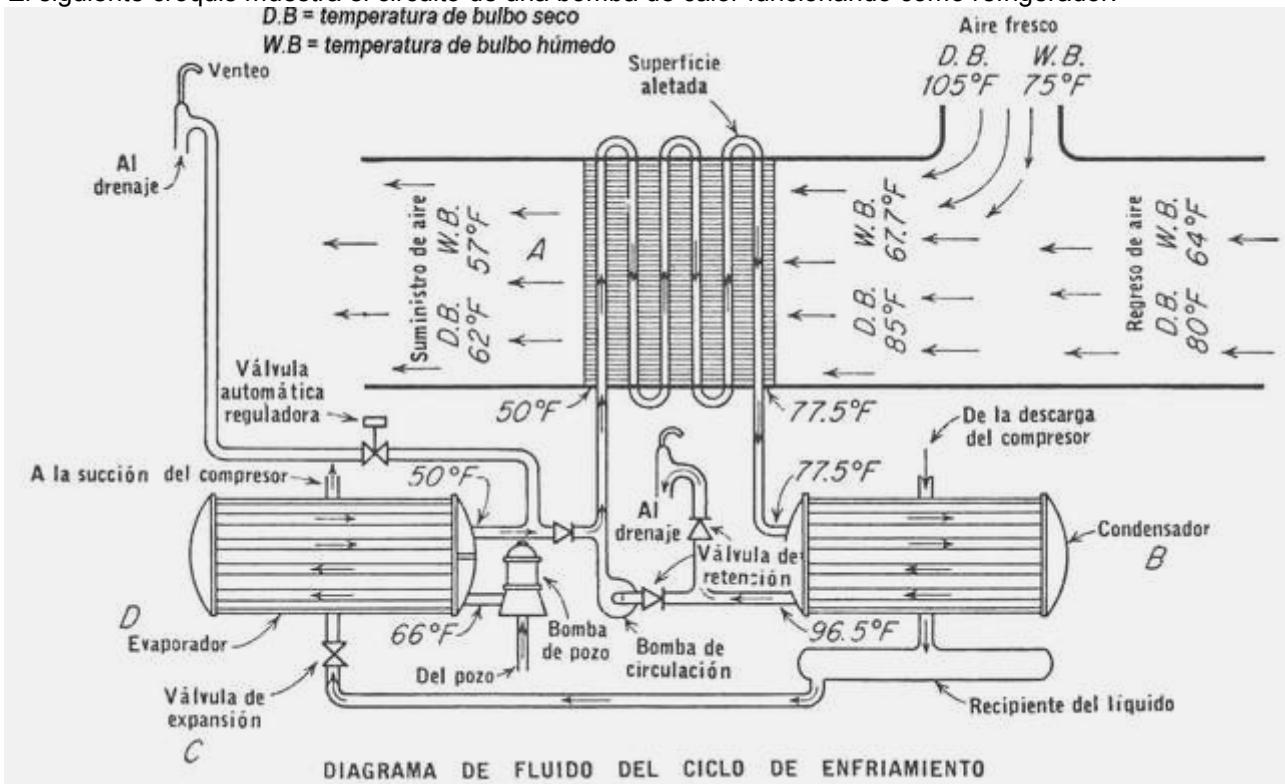


DIAGRAMA DE FLUJO DEL CICLO DE CALENTAMIENTO

El aire del local entra por el ramal superior derecho y se mezcla con el aire fresco externo. La corriente de aire pasa entonces por la serpentina de calentamiento A, donde se calienta por intercambio de calor con agua, luego de haber recibido un rociado de agua para humedecerlo. Esta operación es necesaria porque por lo general el aire muy frío se encuentra considerablemente seco, de modo que si no se humedeciera resultaría incomodo. El agua pasa entonces al condensador B, donde recibe calor del gas caliente que

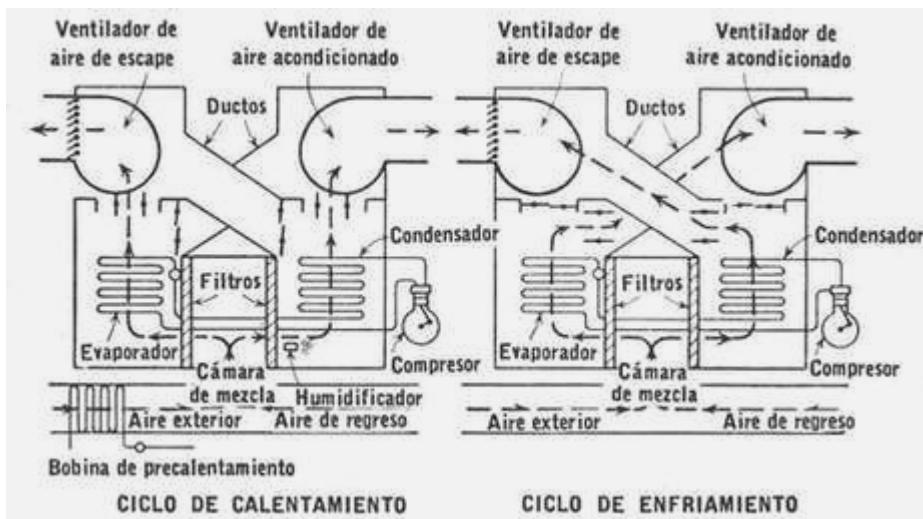
sale del compresor (no indicado en el esquema) y lo enfriá. El circuito del refrigerante es: compresor, condensador, válvula de expansión y evaporador, de donde retorna al compresor. El evaporador es abastecido con agua de pozo.

El siguiente croquis muestra el circuito de una bomba de calor funcionando como refrigerador.



En el ciclo de enfriamiento, el agua de enfriamiento del evaporador se enfriá porque entrega calor al fluido frigorífico que se evapora y entra fría al intercambiador de calor, donde enfriá al aire. Luego pasa al condensador donde vuelve a calentarse antes de cerrar el circuito.

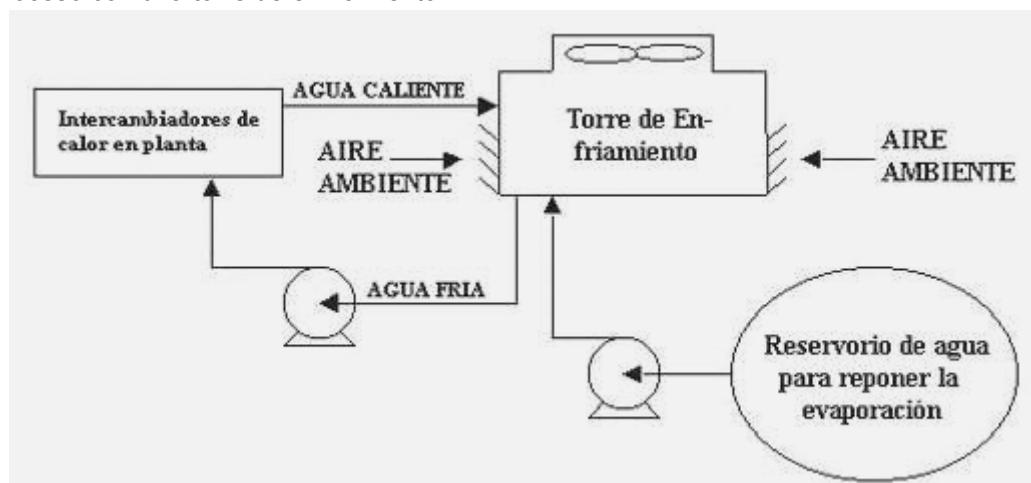
Este sistema, basado en agua, tiene el inconveniente de que depende del agua de pozo como fuente de agua a temperatura constante. En los climas comparativamente benignos en los que los inviernos no son muy crudos se puede usar un sistema basado en aire, que no tiene este inconveniente, eliminando el costo adicional del pozo de agua. En un sistema basado en aire se usa el aire atmosférico como fuente de calor y para enfriar el condensador. El ciclo frigorífico es mas sencillo y el costo operativo es menor, ya que se evita el costo de bombeo del agua de pozo. El siguiente croquis muestra un sistema basado en aire.



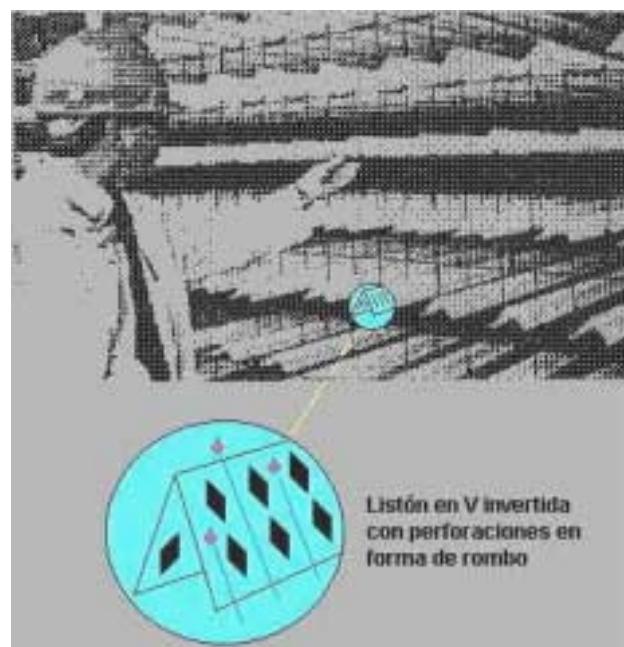
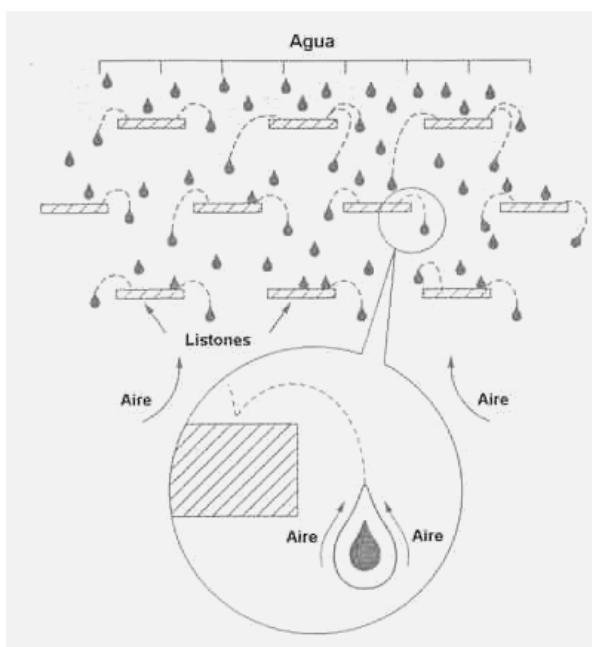
El equipo funciona de modo similar al mostrado en el apartado 12.7. En climas muy fríos se pueden tener serios problemas de funcionamiento originados por la formación de escarcha en los tubos del evaporador, sin contar con el hecho de que la capacidad requerida para caleamiento resulta mucho mayor que para enfriamiento.

## 12.8 Torres de enfriamiento

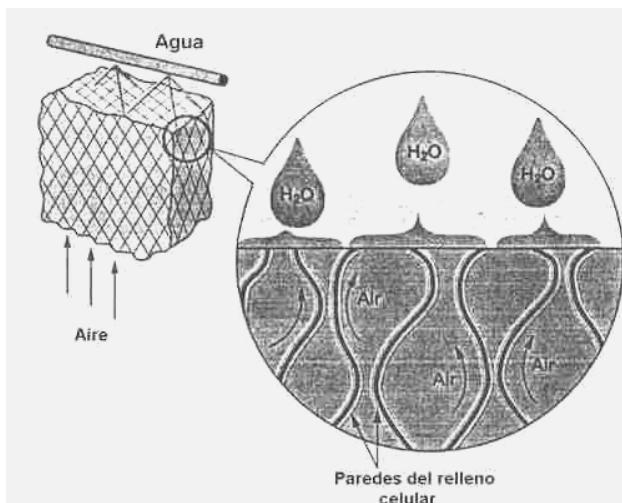
Las torres de enfriamiento son equipos usados para enfriar agua. En muchísimas industrias el agua empleada para enfriar otros fluidos se trata químicamente para prevenir la corrosión de los equipos y la formación de incrustaciones. El agua así tratada es demasiado cara para desecharla, por lo que se recicla, pero como se usa para enfriamiento el agua se calienta y es necesario enfriarla para que se pueda volver a usar. Existen varios tipos de torres de enfriamiento, con distintos detalles constructivos, pero todas funcionan según el mismo principio. El agua caliente proveniente de la planta se bombea a la torre donde se distribuye en el relleno, que produce gotitas o una fina película de agua. Se pone en contacto con aire atmosférico, y una pequeña parte del agua se evapora. Al evaporarse toma calor latente del líquido, que se enfriá. El aire sale de la torre con un mayor contenido de humedad que el ambiente. Idealmente, debiera salir saturado, pero en la práctica sale *casi* saturado. Se suele considerar que aproximadamente del 80% al 90% del enfriamiento que se obtiene en la torre se debe a la transferencia de calor latente (o sea por evaporación) y el 10 a 20% por transferencia de calor sensible. El siguiente croquis muestra un sistema de enfriamiento de agua de proceso con una torre de enfriamiento.



La operación eficaz de la torre depende de que haya un íntimo contacto entre el agua y el aire. El relleno desempeña aquí un papel importante al distribuir el agua en forma pareja y uniforme, hacer que se desplace siguiendo un camino sinuoso, y conseguir que se forme una película de gran superficie o disminuir el tamaño de las gotas. Las torres antiguas suelen tener un relleno formado por listones planos de madera o fibrocemento. Posteriormente se introdujo el listón con forma de V invertida para finalmente aparecer el relleno conformado, que es el que se usa actualmente. El croquis de la izquierda muestra la distribución de agua que produce el relleno de listones. A la derecha se observa el relleno en V.



A medida que van envejeciendo, se sacan de servicio los rellenos de diseño viejo y se instalan rellenos celulares conformados. Hay varios diseños, en la siguiente figura mostramos uno.

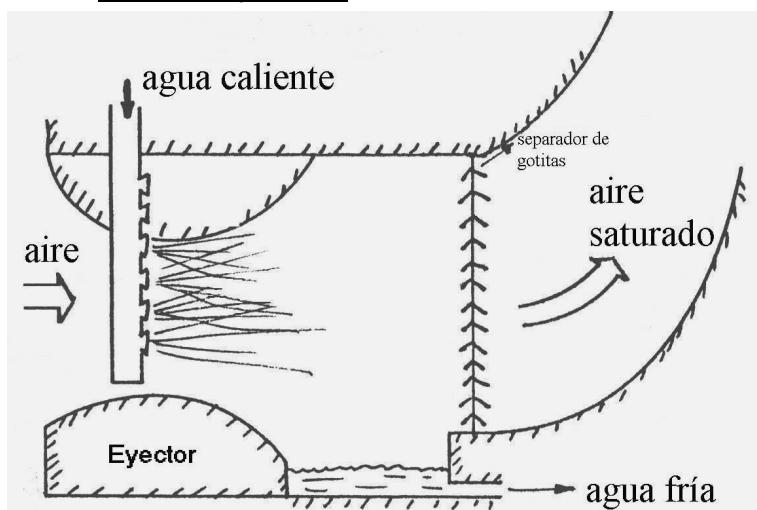


Los rellenos de tipo celular funcionan mejor que los de listones porque distribuyen el agua en forma de película con una superficie mucho mayor que la de las gotas formadas con los rellenos de listones. Como el intercambio de calor y de masa que tiene lugar durante la evaporación es un fenómeno controlado por la superficie, al aumentar la superficie de contacto con el uso de rellenos celulares se consigue un enfriamiento más rápido y eficiente. Como prueba de ello, si tenemos dos torres de igual capacidad, es decir que manejan caudales iguales con el mismo enfriamiento, la pérdida de carga que presenta la torre con relleno de listones es más de un 50% mayor que en la torre con relleno celular.

El material usado para el relleno celular depende de la temperatura operativa de la torre. En las torres en las que la temperatura operativa no excede los 55 °C se usa el PVC, pero por encima de esta temperatura y hasta los 71 °C se recomienda el CPVC o PVC clorado; por encima de 71 °C se debe usar el polipropileno. Como la mayoría de los solventes orgánicos son sumamente destructivos para los rellenos plásticos, se deben extremar las precauciones para evitar el ingreso de corrientes de agua contaminadas con solventes a las torres equipadas con rellenos plásticos. Aunque hay una variedad de polipropileno resistente a la mayoría de los solventes, el costo se eleva tanto que resulta prohibitivo.

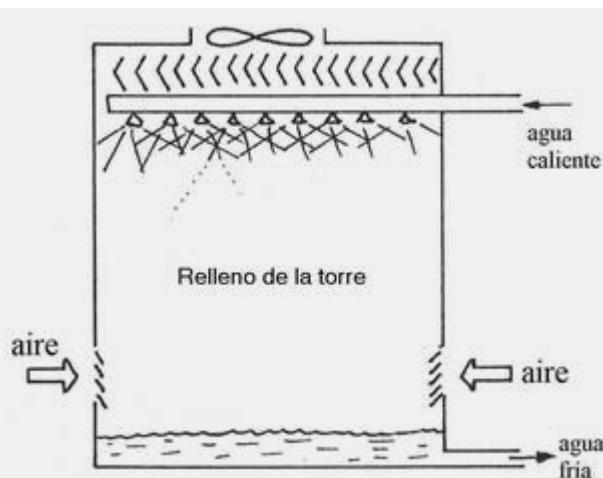
Se debe tener en cuenta que hay muchas formas de relleno celular. No todos los tipos son tan eficientes como dicen sus fabricantes, ya que la experiencia demuestra que algunos tienen peor comportamiento que los rellenos de listones en V con aberturas romboidales. Al parecer los listones en V con aberturas romboidales forman película y gotitas, lo que produciría una combinación que funciona mejor. No se debe suponer que un relleno nuevo tiene que ser por fuerza mejor nada más que por ser nuevo. Si el fabricante no es capaz de sustentar sus afirmaciones con referencias reales y comprobables en la práctica industrial, tenga en cuenta que el comportamiento en laboratorio o planta piloto no siempre es el mismo que a escala completa. A continuación veremos los tipos principales de torre de enfriamiento.

### 12.8.1 Torres a eyección



Se basan para funcionar en el principio del tubo Venturi. Esto evita el costo del impulsor de aire que produce su movimiento. Este equipo no tiene relleno distribuidor de flujo de aire y agua y por ello ofrece menor resistencia al flujo de aire, pero el agua se debe bombear a presión, mientras en otros tipos no. No son muy comunes en nuestro medio. Tienen la ventaja de no requerir limpieza tan a menudo como los otros tipos. Debido al hecho de que no tienen partes móviles, carecen de problemas de ruido y vibración. Además, al no contener relleno, no es necesario limpiarlo, lo que reduce considerablemente los gastos de mantenimiento.

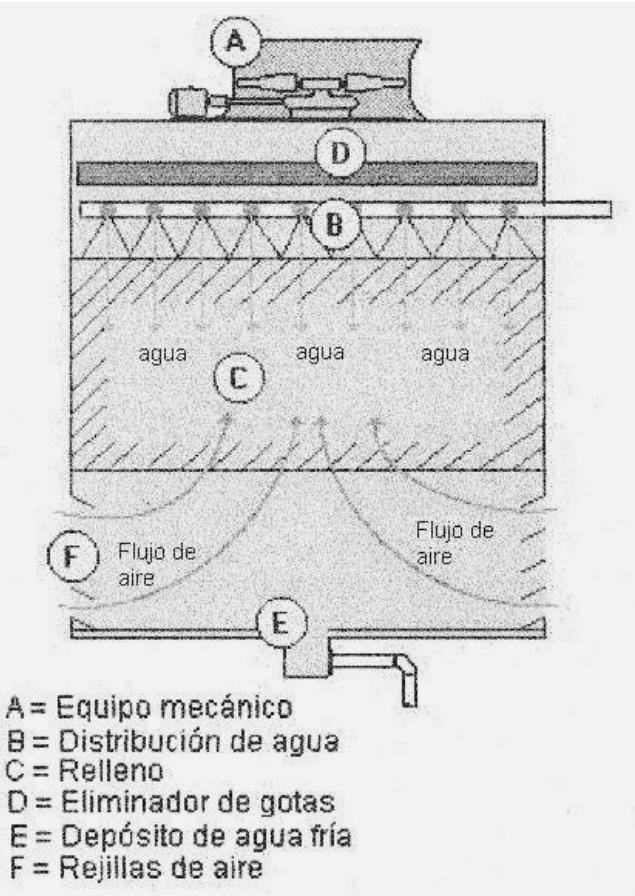
## 12.8.2 Torres de tiro forzado



Normalmente una torre está integrada por varias unidades como las que vemos en el croquis, llamadas células. Estas células o celdas se pueden añadir o quitar de servicio según sea necesario. Operan en paralelo.

### 12.8.2.1 Torres de tiro forzado a contracorriente

La denominación proviene del hecho de que el aire se mueve de abajo hacia arriba, mientras que el agua desciende a lo largo de la torre.



Este tipo de torre, muy común en nuestro país, tiene en su interior un relleno de listones de madera (o en los modelos más nuevos, de plástico) cruzados de modo de formar un zig-zag en sentido vertical. También se pueden encontrar rellenos de tipo celular conformados en plástico con formas más complejas. Como ya hemos explicado, la función del relleno es aumentar el tiempo y el área de contacto entre el aire y el agua. En este tipo de torre son usuales velocidades de aire de 60 a 120 m/min y requieren alrededor de 10 m/min de aire por tonelada de agua de capacidad. Pueden ser verticales y horizontales; en general el tipo vertical se ve más en torres grandes (más de 300 toneladas de capacidad). Son comparativamente pequeñas y más baratas en costo inicial pero el costo de funcionamiento es mayor que en las torres atmosféricas, debido a que estas no usan ventiladores.

Las torres a contracorriente usan un sistema de distribución del agua caliente que consiste en una serie de toberas o picos que producen un fino spray para distribuir el agua en todo el relleno. Estos picos de agua se deben inspeccionar y a veces hay que limpiarlos lo que no es tarea fácil debido a la ubicación de los mismos. Debido a que la presión que impulsa el agua a través de las toberas o picos depende del caudal, la calidad de la distribución se ve afectada por los cambios de caudal de agua caliente.

La principal ventaja de esta disposición de flujos es el hecho de que el agua que entra a su máxima temperatura se pone en contacto con el aire más húmedo, y a medida que se enfria encuentra a su paso aire más seco, lo que produce una alta tasa promedio de transferencia de masa y de calor en la evaporación.

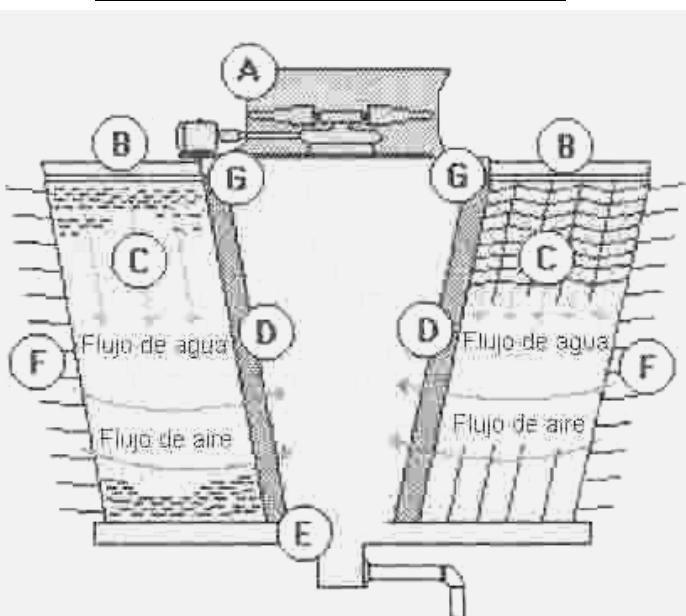
Las torres a contracorriente son por lo general más altas y delgadas que las torres a flujo cruzado por lo que ocupan una superficie algo menor. Como contrapartida, la bomba tiene que elevar el agua a una altura mayor con mayor presión que en las torres a flujo cruzado, que son más bajas. Un error bastante común en el diseño y operación de este tipo de torres consiste en usar bombas de condensado demasiado chicas. Esto produ-

ce un flujo de agua desigual, con la consecuencia de que la torre no funciona bien. Además como cada célula tiene una tubería propia para elevar el agua, aumenta el costo inicial. También se debe considerar como una desventaja el hecho de que el aire debe atravesar un espesor de relleno mayor lo que produce una mayor resistencia, y como consecuencia el ventilador debe ser más potente y costoso que en el tipo de flujo cruzado. Esto significa un mayor costo inicial y operativo de la torre. Por otra parte, el hecho de que el es-

peso de relleno atravesado sea mayor puede producir mala distribución de flujos. Por lo común las torres de contracorriente que usan relleno de tipo celular tienen menor altura para el mismo volumen de torre que las que usan rellenos de listones. Esto permite disminuir algo los costos de bombeo.

Las ventajas que presentan las torres a contracorriente son las siguientes. a) Gracias a su altura pueden acomodar mejor diferencias de temperatura mayores (rango o intervalo), lo que redunda en menor aproximación. Esta ventaja proviene de que en definitiva son termodinámicamente mas eficientes. b) Debido a que las gotitas son mas pequeñas, el intercambio de calor con el aire es mas eficaz

#### **12.8.2.2 Torres de tiro forzado a flujo cruzado**



- A = Equipamiento mecánico
- B = Distribución de agua
- C = Relleno
- D = Eliminadores de gotas
- E = Pileta de agua fría
- F = Registros de entrada de aire
- G = Área de distribución

Por supuesto, las torres a flujo cruzado tienen un sistema de distribución de aire y de agua totalmente distinto al de las torres a contracorriente. El agua caliente se distribuye bajando por gravedad, alimentada a través de orificios que tiene la bandeja **B** situada en la parte superior de la torre, como vemos en el croquis. El flujo de aire también es distinto, porque en este tipo de torre el aire se mueve en dirección horizontal hacia el sector central, atravesando el relleno. La bomba que impulsa el agua en este tipo de torre tiene menor consumo de energía, porque en las de contracorriente se pierden 5 o 6 psig en vencer la resistencia que le ofrecen los picos pulverizadores, que no existen en la torre a flujo cruzado. En consecuencia la bomba que requiere una torre de flujo cruzado es mas chica y mas económica. Los costos operativos son también menores.

Las ventajas que presentan las torres a flujo cruzado si se las compara con las de contracorriente son las siguientes. a) la menor demanda de energía de bombeo; b) menor pérdida de agua por arrastre; c) menor recirculación, es decir que el aire sigue un camino mas directo; d) como el espesor de relleno que atraviesa el aire es menor, la circulación en volumen por HP de ventilador instalado es mayor; e) debido a su mayor diámetro es posible usar ventiladores mas grandes, por lo que se necesita menor cantidad de celdas

para el mismo tamaño de torre; f) tienen menor costo operativo debido a la menor demanda de energía. g) tienen menor costo de mantenimiento, porque no hay picos pulverizadores de difícil acceso que se obstruyan o que haya que cambiar.

La principal desventaja que trae aparejado el flujo de aire horizontal se presenta en climas muy fríos porque al tener mayor cantidad de aberturas de entrada de aire y con mayor superficie se hace mas difícil controlarlas e impedir que se obstruyan con hielo. Además, son algo mas susceptibles a la contaminación con algas y bacterias debido a que la base es mucho mas ancha y como el reservorio receptor de agua está en la base tiene mayor superficie de contacto con el aire, que es donde se produce la contaminación adicional, ya que el tiempo de residencia en el relleno es mas o menos el mismo en los dos tipos, de contracorriente y de flujo cruzado.

#### **12.8.2.3 Comparación entre las torres de tiro forzado a contracorriente y a flujo cruzado**

Las torres de tiro forzado a contracorriente y a flujo cruzado presentan ventajas y desventajas inherentes a sus respectivas disposiciones de distribución de aire y de agua. En cada aplicación encontramos que una u otra configuración presenta ventajas que la hacen mas efectiva y menos costosa.

Las torres de tiro forzado a flujo cruzado se deben preferir cuando son importantes las siguientes limitaciones y criterios específicos.

- Para minimizar el costo de bombeo de agua.
- Para minimizar el costo inicial de impulsor y tuberías.

- Para minimizar el costo total operativo.
- Cuando esperamos una gran variación de caudal de agua.
- Cuando deseamos tener menos problemas de mantenimiento.

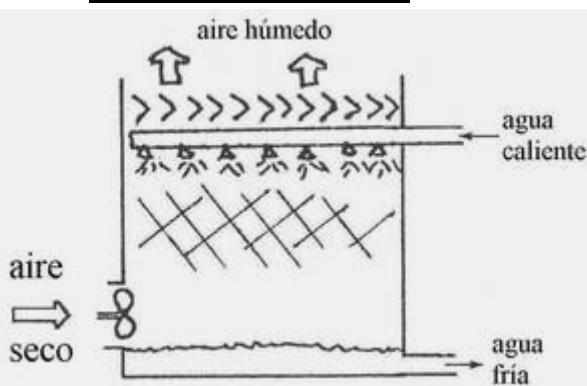
Las torres de tiro forzado a contracorriente se deben preferir cuando son importantes las siguientes limitaciones y criterios específicos.

- Cuando existe poco o ningún espacio disponible al pie de la torre, o la altura está limitada.
- Cuando es probable que por bajas temperaturas se puedan congelar los ingresos de aire.
- Cuando el sistema de impulsión se debe diseñar con alta presión de descarga por alguna razón.

Nunca se debe reemplazar una torre ya existente de flujo cruzado por otra a contracorriente sin una evaluación de la capacidad disponible de bombeo instalada.

Además de las razones ya expuestas en este apartado, también se deben tener en cuenta los comentarios que hemos hecho antes sobre la mayor eficiencia termodinámica de las torres de contracorriente comparadas con las de flujo cruzado.

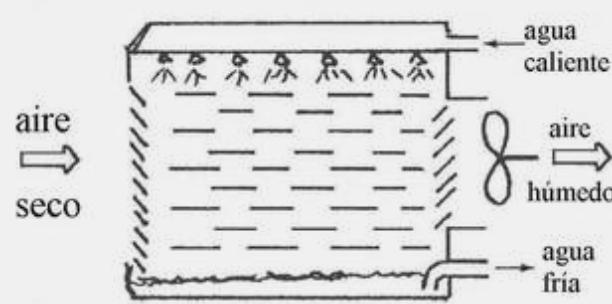
### 12.8.3 Torres de tiro inducido



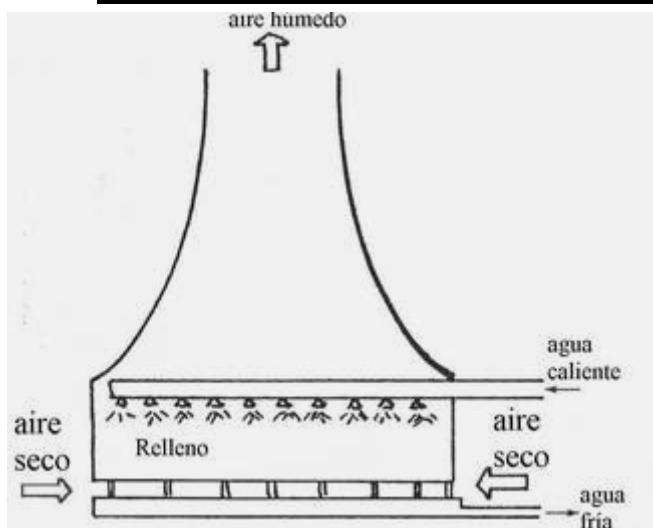
do vertical, vale decir, tiene entrada y salida de aire por el costado como vemos en el croquis a la derecha. Esta disposición no es tan eficaz como la de flujo cruzado vertical porque el tiempo de contacto es menor, pero tiene en cambio la ventaja de poder operar con ayuda del viento si se orienta adecuadamente en dirección normal a los vientos dominantes.

Este tipo de torre es similar a la anterior pero su eficacia es un poco mayor porque produce una distribución más uniforme del aire en el interior del relleno cuyo diseño es el mismo que se usa en el tipo de tiro forzado. Además tiene menor pérdida por arrastre de gotitas de agua por el ventilador.

En una variante de este tipo el flujo de aire y agua es cruzado en sentido horizontal en vez de serlo en sentido



### 12.8.4 Torres a termocirculación o a tiro natural



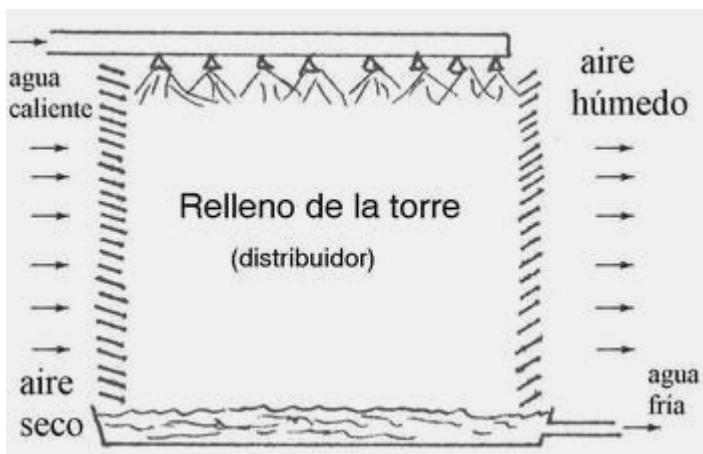
Es fácil ver en la ecuación (12-6) que el volumen específico del aire húmedo aumenta con la humedad, es decir que un aire seco tendrá mayor densidad que un aire húmedo, y cuanto más húmedo está el aire, menor densidad tiene; esto también se puede verificar en el diagrama psicrométrico. Por lo tanto el aire cálido y húmedo tiende a ascender mientras el aire frío y seco tiende a descender, por lo que el aire frío y seco que entra por la parte inferior desplaza al aire cálido y húmedo hacia arriba, estableciéndose un tiraje natural como el de una chimenea. El perfil de la parte superior, o chimenea, es hiperbólico.

Este tipo de torre tiene costos iniciales elevados por lo que solo se usan para caudales grandes de agua, pero su costo de operación es más bajo que todos los otros tipos de torre.

Son bastante sensibles a los vientos variables o en rachas, que afectan algo su capacidad, pero menos que las de tipo atmosférico. Las torres de tiro natural suelen ser *muy* grandes: alrededor de 150 m de altura, con unos 120 m de diámetro en la base. Por ese motivo solo resultan económicamente útiles cuando el caudal de agua a enfriar es realmente grande, del orden de 45000 m<sup>3</sup>/hora o superior. Por lo general sólo se usan en grandes plantas de generación de electricidad, de otro modo no justifican la inversión inicial.

rachas, que afectan algo su capacidad, pero menos que las de tipo atmosférico. Las torres de tiro natural suelen ser *muy* grandes: alrededor de 150 m de altura, con unos 120 m de diámetro en la base. Por ese motivo solo resultan económicamente útiles cuando el caudal de agua a enfriar es realmente grande, del orden de 45000 m<sup>3</sup>/hora o superior. Por lo general sólo se usan en grandes plantas de generación de electricidad, de otro modo no justifican la inversión inicial.

### 12.8.5 Torres a dispersión o atmosféricas



Este tipo es muy económico de operar, aunque su costo inicial es mayor que la de tipo tiro inducido o forzado.

Son largas, los vientos dominantes toman a la torre de costado y la atraviesan. Son necesarios vientos mayores de 5 KPH con funcionamiento óptimo a velocidades del orden de 8 a 9 KPH o mayores.

Requieren grandes espacios despejados de obstáculos para su instalación y funcionamiento adecuado, ya que cualquier cosa que obstruya el viento afecta seriamente su operación.

### 12.8.6 Lagunas y piletas de enfriamiento

En ciertos casos en los que las exigencias del servicio demandan el enfriamiento de cantidades muy grandes de agua, puede ser necesario instalar piletas de enfriamiento, debido a que resulta más económico que instalar una gran cantidad de torres. Cuando la cantidad de agua es realmente muy grande o cuando existe una laguna natural aprovechable, es preferible usar una laguna de enfriamiento, que en definitiva no es más que una pileta de grandes dimensiones. De no existir se puede inundar una zona adecuada, excavando de ser necesario. Para ello basta construir un dique de tierra de 1.8 a 3 m de altura, en una zona donde el suelo sea fácil de impermeabilizar para evitar la filtración de las sales de cromo que contiene el agua como consecuencia del tratamiento anticorrosión. Por lo general basta revestirla con membrana plástica enterrada, sellada herméticamente para formar una superficie continua que contiene el agua. El film de PVC de 5 micras funciona muy bien. Para lograr una buena circulación del agua conviene que el piso sea lo más regular que sea posible, de lo contrario se forman cortocircuitos en vez de haber una corriente pareja. La superficie requerida de laguna es casi independiente de su profundidad. Por lo común basta tener una profundidad superior a 0.9 m. Como dijimos se debe evitar la canalización para que el flujo sea uniforme.

Las lagunas o estanques de enfriamiento funcionan por la combinación de transferencia de calor hacia la atmósfera por tres mecanismos: evaporación, conducción y convección. Además el agua recibe calor del sol por radiación. En condiciones normales el equilibrio que se alcanza iguala el calor entregado y recibido.

Para lograr que el agua se enfríe hasta la temperatura de bulbo húmedo del aire, que sería la temperatura mínima teórica de equilibrio, se necesitaría una laguna de superficie infinita (es decir muy grande) con un espesor mínimo (por ejemplo del orden de unos pocos milímetros) o un caudal de agua infinitamente pequeño. Como esto es impráctico, la diferencia entre las temperaturas de salida del agua y la temperatura de bulbo húmedo del aire atmosférico (aproximación) suele ser del orden de 3 a 4 °F (1.7 a 2.2 °C) para lagunas con un tiempo de residencia de unas ocho horas. El tiempo de residencia se define como el cociente entre el volumen de agua que contiene la laguna y el caudal, o sea el tiempo que tarda en llenarse. Para un tiempo de residencia de 24 horas la temperatura del agua a la salida varía alrededor de 1 °C con respecto al promedio lo que es prácticamente una temperatura constante. Esto se debe a que la mayor evaporación durante el día (debida al calentamiento solar) se compensa con la menor temperatura nocturna. Asumiendo un tiempo de residencia de 24 horas la variación de temperatura del agua a la salida es de 1 °C con respecto al promedio para una profundidad media de 1.5 m y de 1.7 °C para una profundidad media de 0.9 m.

El principal inconveniente que plantean los estanques de enfriamiento es la contaminación del agua ya que al ser estructuras abiertas están más expuestas a la suciedad arrastrada por el viento. Otro inconveniente puede ser el congelamiento de la superficie, pero sólo en climas muy fríos o con temperaturas bajo cero. Por otra parte pueden causar nieblas en días húmedos porque, a diferencia de las torres que emiten un penacho de vapor hacia arriba, los estanques de enfriamiento producen masas de aire húmedo saturado que se desplazan a ras del suelo. Esto puede ser un inconveniente porque puede plantear problemas de seguridad para la circulación de vehículos en las cercanías. Por supuesto, el espacio que demanda un estanque de enfriamiento es mucho mayor que el requerido para la instalación de un grupo de torres de capacidad equivalente, pero su costo es muchísimo menor.

El rendimiento de una laguna de enfriamiento se puede mejorar mucho si se pulveriza el agua mediante un sistema de rociado como el que se usa en las torres de enfriamiento. Este tipo se conoce como laguna de rociado, y se suele usar cuando la superficie útil para la instalación de la laguna o pileta es escasa. Por supuesto, su instalación y operación resulta más costosa, ya que se debe implementar un sistema de rociado y suministrarle energía.

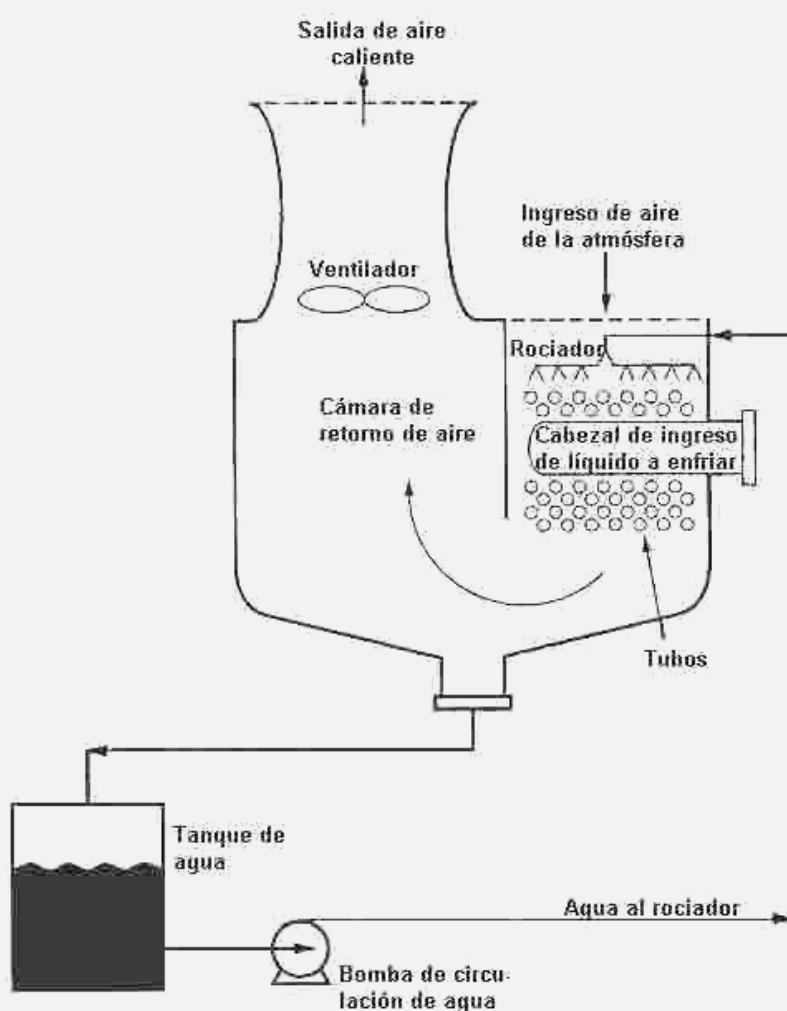
El estanque de enfriamiento de rociado funciona pulverizando el agua mediante chorros dirigidos verticalmente hacia arriba, impulsados por varias bombas centrífugas. Los chorros son emitidos por boquillas de aspersión que producen un chorro abierto en abanico o de forma cónica, para que las gotitas sean pequeñas y tengan un tiempo de caída mayor, a fin de proveer una superficie mayor y un tiempo de contacto con el aire más prolongado. Cuando la pileta funciona en condiciones óptimas, el agua alcanza una temperatura ligeramente superior a la de saturación adiabática del aire ambiente. La gran ventaja de esta disposición es el costo menor de capital inicial, ya que la pileta es una estructura más económica que la torre. Para funcionar bien necesita estar situada en una posición tal que no haya obstáculos que paren el viento y en un lugar donde el viento sea constante y de regular intensidad.

### 12.8.7 Torres a circuito cerrado

La principal diferencia entre las torres a circuito cerrado y las torres comunes y piletas está en el hecho de que en una torre a circuito cerrado no hay contacto alguno entre el aire ambiente y el agua a enfriar.

En las torres a circuito cerrado el agua que se enfria circula por el interior de un banco de tubos lisos de modo que no existe ninguna posibilidad de que se evapore el agua que circula por el interior de los tubos, por eso se las llama de circuito cerrado. Esto elimina por completo las mermas por evaporación y arrastre. Además, debido a que no tiene contacto con el aire atmosférico, no existe ninguna posibilidad de contaminación del agua por efecto del polvillo y esto impide la formación de algas o bacterias. Este puede ser un factor muy importante en el costo si el agua puede tener contacto aunque sea accidental con materiales sensibles a la contaminación biológica.

Por otra parte, las torres convencionales están específicamente diseñadas para enfriar agua. En cambio las torres de enfriamiento a circuito cerrado se pueden usar para enfriar cualquier líquido, incluyendo sustancias volátiles, inflamables, tóxicas o peligrosas.



La estructura de las torres a circuito cerrado se ilustra en la figura. El agua usada para enfriar en este tipo de torres puede ser agua cruda sin tratar porque al no tener contacto con otros equipos que no sean la propia torre no tiene que estar tratada con anticorrosivos ni biocidas. Si se está dispuesto a pagar el precio de paradas frecuentes para limpiar la torre, puede ser agua sucia, barrosa o salada. En este último caso se deben tomar precauciones al elegir los materiales para evitar la corrosión de los elementos claves de la torre.

Las torres a circuito cerrado (también llamadas de superficie húmeda) operan por transferencia de calor sensible y/o de calor latente. En el primer caso el agua del rociador no se evapora, sino que funciona como un medio de intercambio de calor. Toma calor de los tubos y lo transfiere al aire, de modo que al pasar por los tubos se calienta, va al tanque en donde es tomado por la bomba que la impulsa por el rociador, en el rociador se divide en finas gotas y se enfriá, transfiriendo su calor al aire. Este sale con la misma humedad que la ambiente. En el segundo caso el agua se evapora, como consecuencia se enfriá y el aire sale con mayor humedad que la ambiente. Una interesante característica de estas torres es que en lugares donde hay acceso fácil y barato al agua de enfriamiento a

evapora, como consecuencia se enfriá y el aire sale con mayor humedad que la ambiente. Una interesante característica de estas torres es que en lugares donde hay acceso fácil y barato al agua de enfriamiento a

baja temperatura se pueden obtener temperaturas unos pocos grados por encima de la del agua. Si el agua está sucia o tiene alto contenido de sales, no se aconseja enfriar fluidos cuya temperatura excede los 55 °C porque la evaporación de la película de agua que recubre los tubos puede producir sarro y depósitos salinos. Estos igualmente se producirán a la larga, a menos que el agua usada tenga una calidad excepcional. Los depósitos y suciedad externa en los tubos son perjudiciales porque disminuyen el flujo de calor. Para resolver este problema se puede usar limpieza mecánica, química o una combinación de las dos.

### 12.8.8 Teoría de las torres de enfriamiento

Antes de iniciar el análisis de la teoría básica conviene definir algunos términos comunes en el campo del cálculo, selección y operación de torres de enfriamiento. Los siguientes términos se usan con gran frecuencia.

Rango o intervalo: diferencia entre las temperaturas de entrada y salida del agua a la torre.  $R = (T_1 - T_2)$ .

Aproximación: es la diferencia entre la temperatura de salida del agua de la torre y la temperatura de bulbo húmedo del aire atmosférico.  $\Delta t = (T_2 - T_w)$ .

El transporte simultáneo de masa y energía a través de la película que rodea a las gotitas de agua en contacto con el aire en el interior de una torre de enfriamiento ya fue estudiado en el apartado 12.4. Entonces planteamos la ecuación (12-13) para el flujo de energía como calor y la ecuación (12-14) para el flujo de masa. Se ha desarrollado una ecuación conocida como ecuación de Merkel para representar el flujo de energía como calor. La forma de la ecuación de Merkel es la siguiente.

$$\frac{K a V}{L} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{h_w - h_a} \quad (12-21)$$

Donde:  $K$  = coeficiente de transferencia de masa [Lb agua/(hora pie<sup>2</sup>)];

$a$  = área de contacto dividida por el volumen de la torre [pie<sup>-1</sup>];

$V$  = volumen activo por unidad de superficie de relleno de la torre [pie];

$L$  = caudal superficial de agua [Lb agua/((hora pie<sup>2</sup>)].

El grupo de la izquierda del igual en la ecuación de Merkel es adimensional, y constituye una característica propia de cada torre. Nótese además que el término de la derecha se expresa en función de las propiedades termodinámicas del agua y del aire y es independiente de las dimensiones y del tipo de torre.

Las otras variables de la ecuación de Merkel son:

$T$  = temperatura del agua [°F];

$T_1$  = temperatura de entrada a la torre del agua caliente [°F];

$T_2$  = temperatura de salida de la torre del agua fría [°F];

$T$  = temperatura del agua en el interior de la torre (es la variable de integración) [°F];

$h_w$  = entalpía del aire húmedo a la temperatura  $T$  [Btu/Lb];

$h_a$  = entalpía del aire húmedo a la temperatura de bulbo húmedo del aire atmosférico [Btu/Lb].

La ecuación de Merkel se puede deducir de la siguiente manera. Puesto que la operación de una torre de enfriamiento (sea cual fuere su mecanismo de tiraje) se basa en la evaporación del agua, debemos plantear en forma simultánea las ecuaciones de balance de materia en la transferencia de masa y de balance de energía. Planteando la ecuación de balance de materia en la transferencia de masa tenemos:

$$G dH = k_g \times H \times a \times PM_v (H_i - H) dZ$$

Donde:  $k_g$  es el coeficiente de conductividad de transporte de materia,  $G$  es el caudal de masa de aire,  $Z$  es la altura de la torre,  $a$  es el área específica (área de contacto dividida por el volumen de la torre),  $PM_v$  es el peso molecular del vapor = 18,  $H_i$  es la humedad del aire en equilibrio con el agua en la interfase, mientras que  $H$  es la humedad del aire a la temperatura ambiente de bulbo húmedo.

La ecuación de balance de energía es:

$$G \times C \times dT_g = h_c \times a (T_i - T_g)$$

Donde:  $T_g$  es la temperatura del aire húmedo en contacto con el agua en la interfase,  $C$  es el calor específico del aire húmedo definido en la ecuación (12-8), y  $T_i$  es la temperatura del agua en la interfase.

Multiplicando la primera ecuación por el calor latente de vaporización  $\lambda$  y sumando el resultado a la segunda tenemos lo siguiente.

$$G(C \times dT_g + \lambda \times dH) = k_g \times a \times H \times PM_v \left[ \frac{h_c}{k_g \times H \times PM_v} (T_i - T_g) + \lambda (H_i - H) \right] dZ$$

Se puede deducir que el calor específico del aire húmedo es igual al grupo que figura en el término de la derecha multiplicando a la diferencia de temperaturas en la ecuación anterior, es decir:

$$\frac{h_c}{k_g \times H \times PM_v} = C$$

En consecuencia, la última ecuación se puede escribir:

$$G(C \times dT_g + \lambda \times dH) = k_g \times a \times H \times PM_v [C \times T_i + \lambda \times H_i - (C \times T_g + \lambda \times H)] dZ$$

En la práctica la temperatura de la interfase  $T_i$  es igual a la temperatura del agua  $T$ . También podemos reemplazar la humedad de la interfase  $H_i$  por la humedad del aire en equilibrio con el agua  $H$ . Estas suposiciones son casi exactamente ciertas porque la resistencia que ofrece el agua tanto a la transferencia de masa como a la de calor es despreciable comparada con la que hace el aire. De tal modo, la última ecuación se puede escribir:

$$G(C \times dT_g + \lambda \times dH) = k_g \times a \times H \times PM_v [C \times T_i + \lambda \times H - (C \times T_g + \lambda \times H)] dZ$$

En esta última ecuación la cantidad entre corchetes es casi exactamente igual a la diferencia de entalpías del aire entre el aire saturado a la temperatura  $T$  del agua y el aire a la temperatura de bulbo húmedo del aire atmosférico. Reemplazando en la ecuación estas dos variables nos queda:

$$G(C \times dT_g + \lambda \times dH) = k_g \times a \times H \times PM_v (h_w - h_a) dZ$$

El balance de entalpías nos proporciona la siguiente ecuación.

$$C \times L \times T = G \times C \times dT_g + G \times \lambda \times dH$$

Si combinamos estas dos últimas ecuaciones obtenemos:

$$C \times G \times dT = k_g \times a \times H \times PM_v (h_w - h_a) dZ$$

Reordenando e integrando:

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{h_w - h_a} = \frac{k_g \times a}{L} \times \int_0^L \frac{PM_v \times H}{C} dZ$$

La integral de la derecha tiene las unidades de una longitud, y generalmente se interpreta como el volumen de relleno activo por unidad de superficie de relleno de la torre, y se simboliza con la letra  $V$ , de modo que lo que nos queda es lo siguiente.

$$\frac{K a V}{L} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{h_w - h_a}$$

Esta relación es la (12-21) y se conoce como ecuación de Merkel. Una forma algo distinta de esta ecuación se puede encontrar en el libro de D. Q. Kern, "Procesos de Transferencia de Calor", capítulo 17, especialmente en el ejemplo 17.2.

Esta ecuación integral se puede resolver por varios métodos. Uno muy usado en Cálculo Numérico es el de Chebyshev. La siguiente expresión permite calcular la ecuación de Merkel con la fórmula de Chebyshev de cuatro puntos. Véase el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry sección 12.

$$\frac{K a V}{L} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{h_w - h_a} \cong \frac{T_1 - T_2}{4} \left( \frac{1}{\Delta h_1} + \frac{1}{\Delta h_2} + \frac{1}{\Delta h_3} + \frac{1}{\Delta h_4} \right)$$

Donde:  $\Delta h_1$  = valor de la diferencia  $(h_w - h_a)$  a la temperatura  $T = T_2 + 0.1(T_1 - T_2)$ ;

$\Delta h_2$  = valor de la diferencia  $(h_w - h_a)$  a la temperatura  $T = T_2 + 0.4(T_1 - T_2)$ ;

$\Delta h_3$  = valor de la diferencia  $(h_w - h_a)$  a la temperatura  $T = T_1 - 0.4(T_1 - T_2)$ ;

$\Delta h_4$  = valor de la diferencia  $(h_w - h_a)$  a la temperatura  $T = T_1 - 0.1(T_1 - T_2)$ .

Planteando un balance de energía y despreciando las pérdidas, se deduce que en el interior de la torre toda la energía entregada por el agua en forma de calor debe ser absorbida por el aire. En consecuencia:

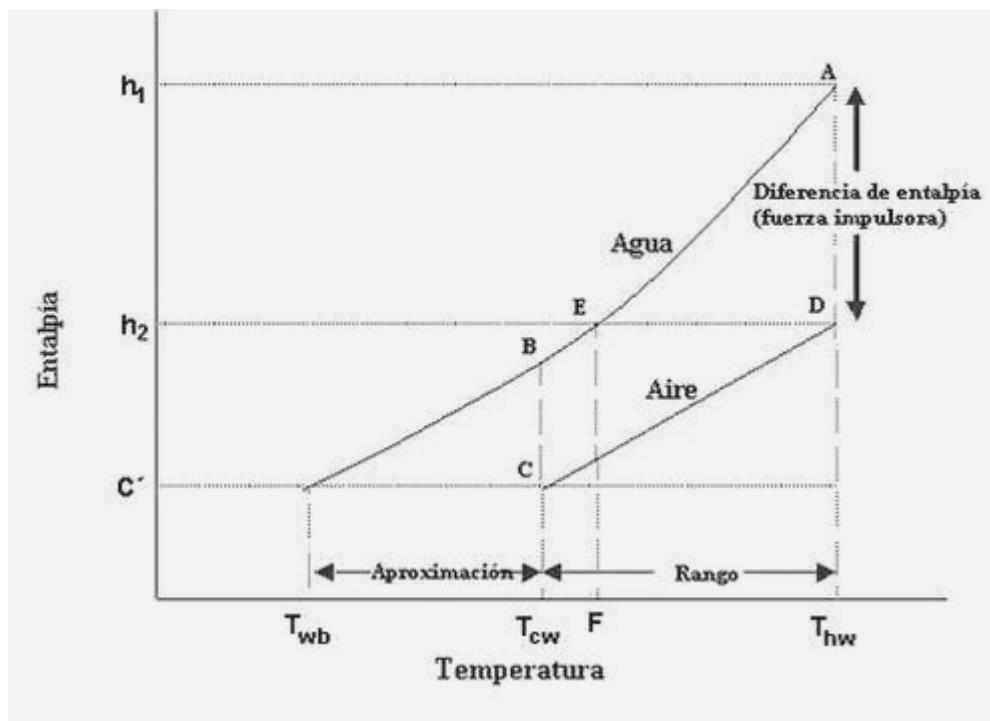
$$L \times Cp_{agua} (T_1 - T_2) = G(h_2 - h_1) \Rightarrow \frac{L}{G} = \frac{h_2 - h_1}{Cp_{agua} (T_1 - T_2)}$$

Donde:  $G$  = caudal superficial de aire [ $\text{Lb aire}/(\text{hora pie}^2)$ ];

$h_2$  = entalpía del aire húmedo a la temperatura  $T_2$  [ $\text{Btu/Lb}$ ];

$h_1$  = entalpía del aire húmedo a la temperatura  $T_1$  [ $\text{Btu/Lb}$ ].

Es claro que en esta relación el cociente  $L/G$  representa la pendiente de la curva de operación del aire en la torre en un diagrama entalpía-temperatura. La siguiente figura muestra un diagrama de esta clase.



El significado de las leyendas en esta figura es el siguiente.

$C'$  = entalpía del aire que ingresa a la torre, medida a la temperatura de bulbo húmedo  $T_w$ ;

BC = diferencia de entalpías al comienzo del proceso de enfriamiento (fuerza impulsora inicial);

CD = recta de operación del aire, cuya pendiente es igual al cociente  $L/G$ ;

DE y EF = segmentos auxiliares que muestran como, proyectando el punto de salida del aire sobre la curva del agua y bajando hasta el eje horizontal, se encuentra la temperatura de bulbo húmedo de salida del aire;

$T_{cw}$  = temperatura de bulbo húmedo de entrada del aire;

$T_{hw}$  = temperatura de bulbo húmedo de salida del aire.

La curva de operación del agua (curva AB) se especifica por las temperaturas de entrada y salida del agua en la torre, que en general hemos llamado  $T_1$  y  $T_2$ .

Es interesante observar que la ecuación (12-21) nos da el área encerrada entre la curva de saturación o del agua y la recta de operación. Esta área es la delimitada por los puntos ABCD. Representa la capacidad para la transferencia de calor del agua al aire. Evidentemente para maximizar esta área sólo podemos aumentar la diferencia de entalpías del aire y del agua, puesto que las temperaturas extremas vienen fijadas por las condiciones del proceso. Otra observación que se desprende de la figura es que puesto que la fuerza impulsora es la diferencia de entalpía resulta preferible la disposición de flujos a contracorrientes. En esta disposición a la entrada el aire mas frío se encuentra en contacto con el agua mas fría, obteniendo la máxima diferencia de entalpías y por lo tanto un intercambio de calor mas eficaz.

¿Qué efectos tiene una variación en la cantidad de agua a enfriar o en su temperatura? Si por ejemplo aumenta la temperatura del agua, se alarga la recta de operación, es decir, la posición del punto D se desplaza hacia la derecha, debido al aumento en  $T_{hw}$ . También se desplazan hacia la derecha los valores de las temperaturas de entrada y salida del agua a la torre. Esto hace aumentar el rango y la aproximación. El aumento que se verifica en el valor de la integral de la ecuación (12-21) es del orden del 2% por cada 10 °F de aumento de temperatura del agua por encima de 100 °F.

#### Ejemplo 12.4 Cálculo de los parámetros de diseño de una torre de enfriamiento.

Determinar el valor del grupo adimensional de la izquierda de la ecuación de Merkel necesario para producir en una torre un enfriamiento del agua desde 105 °F hasta 85 °F. La temperatura de bulbo húmedo es de 78 °F y la relación  $L/G$  vale 0.97.

Solución

De acuerdo a la notación que usamos en la ecuación de Merkel tenemos los siguientes datos.

$T_1 = 105$  °F;  $T_2 = 85$  °F; en condiciones ambientales la entalpía es  $h_a = 41.58$  Btu/Lb.

La humedad del aire a la salida de la torre se puede calcular en base a la ecuación de balance de energía. En efecto:

$$\frac{L}{G} = \frac{h_2 - h_1}{T_1 - T_2} \Rightarrow h_2 = \frac{L}{G}(T_1 - T_2) + h_1 = 0.97(105 - 85) + 41.58 = 60.98 \text{ BTU/Lb}$$

Esta ecuación se puede usar para calcular la entalpía del aire a cualquier temperatura conociendo la relación de caudales  $L/G$ , la temperatura y la entalpía del aire a la entrada. Es una relación lineal.

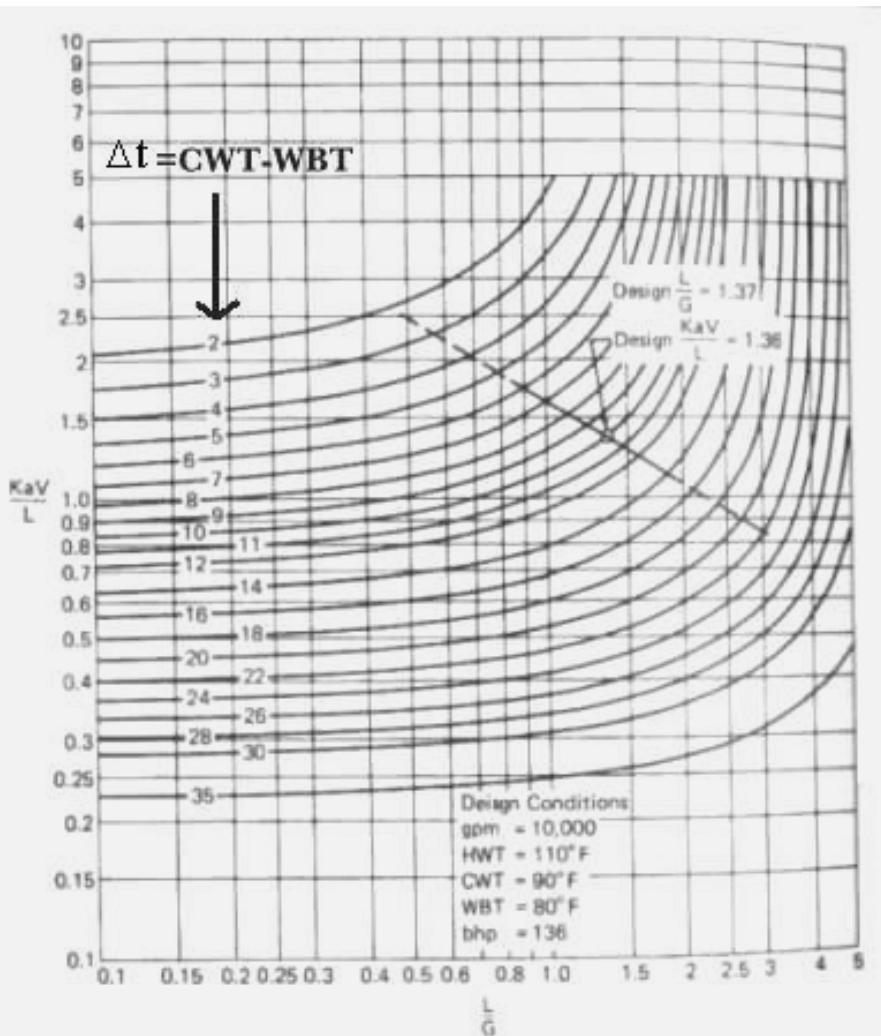
Ahora es necesario evaluar los términos de la solución por el método de Chebyshev. En la siguiente tabla se resumen los resultados parciales.

$T^{\circ}\text{F}$	$h_w$	$h_a$	$h_w - h_a$	$1/\Delta h$
85	49.43	41.58		
87	51.93	41.52	$\Delta h_1 = 8.41$	0.119
93	60.25	49.34	$\Delta h_2 = 10.91$	0.092
97	66.55	53.22	$\Delta h_3 = 13.33$	0.075
103	77.34	59.04	$\Delta h_4 = 18.30$	0.055
105	81.34	60.98		0.341

Entonces obtenemos:

$$\frac{K a V}{L} \cong \frac{T_1 - T_2}{4} \left( \frac{1}{\Delta h_1} + \frac{1}{\Delta h_2} + \frac{1}{\Delta h_3} + \frac{1}{\Delta h_4} \right) = \frac{105 - 85}{4} \cdot 0.341 = 1.71$$

Muchos analistas no resuelven la ecuación (12-21) sino que recurren a las curvas que se encuentran en el libro "Blue Book" del Cooling Tower Institute, de la que damos una muestra en la siguiente figura. Figuras similares se obtienen directamente de los fabricantes de torres de enfriamiento.



En la figura vemos el grupo  $(K a V/L)$  en función de la pendiente de la recta de operación y de la diferencia de temperaturas  $\Delta t$ , es decir de la aproximación. El gráfico permite obtener el valor del grupo  $(K a V/L)$ . De estas figuras se pueden deducir tres conclusiones importantes. En primer lugar, el valor del grupo  $(K a V/L)$  es comparativamente insensible a cambios de la temperatura de bulbo húmedo del aire atmosférico, porque

también se verifica una variación concomitante de la temperatura de salida del agua es decir que la aproximación permanece casi constante. En segundo lugar, un cambio del rango tampoco cambia en magnitud apreciable el valor del grupo ( $K_a V/L$ ). Por último, una modificación del valor de  $L/G$  produce inmediatamente un cambio muy marcado en el valor del grupo ( $K_a V/L$ ). Esto es muy importante, porque nos indica que el parámetro clave del equipo es el valor del cociente  $L/G$ . En la mayoría de los equipos comerciales este valor está alrededor de 1.

La línea recta que se observa en la figura anterior se construye tomando un cociente  $L/G$  constante, manteniendo constante el caudal de aire  $G$  y variando el caudal de agua  $L$ . La pendiente de esta recta depende del tipo de relleno de la torre, pero a menudo se puede suponer igual a -0.6.

Si se observa el punto de diseño para la torre que se trata en la figura, notamos que para los parámetros de diseño elegidos, la aproximación es de 10 °F. Por ejemplo, si la temperatura de bulbo húmedo en la zona en la que está instalada la torre es de 67 °F en promedio, el usuario podrá esperar que el agua salga de la torre a una temperatura no inferior de 77 °F.

Los pasos a seguir para la selección de la torre son los siguientes.

1. Defina las variables clave del agua: caudal y temperaturas de entrada y salida.
2. Seleccione una configuración apta para manejar esta situación en las peores condiciones (verano).
3. Seleccione el tamaño de torre en función de las siguientes variables: rango, caudal de agua, temperatura de bulbo húmedo, velocidad del aire y altura de la torre.

Para poder cumplir con el tercer paso de la selección de la torre deberá responder a las siguientes preguntas.

- a. ¿Cuál es la temperatura de bulbo húmedo mas elevada que se puede presentar en ese lugar?.
- b. ¿Cuál es la aproximación que desea obtener?. Ponga valores sensatos. No puede esperar una aproximación menor de 5 °F, o sea unos 3 °C. Tenga también en cuenta los costos: cuanto menor sea la aproximación tanto mas grande tiene que ser la torre, porque la aproximación tiende a cero con la superficie tendiendo a infinito.
- c. ¿Cuál es el caudal y el rango o intervalo del agua?. Esto determina la cantidad de calor que debe eliminarse en la torre por evaporación. También determina el caudal de aire, para lo que es conveniente fijar un valor del cociente  $L/G$  que se pueda alcanzar con una torre comercialmente disponible a un costo razonable. Los valores típicos del cociente  $L/G$  en torres comerciales van desde 0.75 hasta 1.5.

Acto seguido busque en los catálogos de fabricantes de torres de enfriamiento una unidad *standard* que cumpla con los requisitos de operación obtenidos. Para ello debe encontrar un tipo de relleno con un valor del grupo ( $K_a V/L$ ) que coincida con el valor del grupo ( $K_a V/L$ ) previamente calculado. En el catálogo del fabricante se encuentran los valores de cociente  $L/G$  de las torres que corresponden a ese tipo de relleno, así como sus dimensiones en función del caudal de agua y del rango.

Puede comprobar la exactitud de sus estimaciones solicitando al proveedor una selección basada en los mismos datos. Esto de paso le sirve para asegurarse de que el proveedor no recomiende una torre inadecuada.

La siguiente tabla se puede usar como guía para la altura de la torre.

Aproximación (°F)	Rango (°F)	Altura (pies)
15-20	25-35	15-20
10-15	25-35	25-30
5-10	25-35	35-40

Un error común a muchos ingenieros que se encuentran con este tema por primera vez es consecuencia del aspecto "casero" que tiene la selección de una torre de enfriamiento. Como se basa mucho en criterios empíricos, algunos se sienten tentados a buscar métodos de cálculo mas rigurosos, basados en las correlaciones desarrolladas para calcular torres de relleno, como la de Shulmann. Esto es un grave error. Las torres de relleno y las de enfriamiento difieren en mas de un aspecto, pero la cuestión central es que las torres de relleno se basan en maximizar el intercambio de masa por medio de la superficie útil de la torre. En cambio las torres de enfriamiento se basan en maximizar el intercambio de masa por medio de la velocidad del aire y de los altos tiempos de contacto; esta es la causa de que sean tan voluminosas. Por eso el comportamiento de las torres de relleno es tan sensible a los cambios de tipo de relleno, mientras que una torre de enfriamiento con relleno de listones en V no difiere tanto en su comportamiento de la misma torre con relleno de listones planos. Por eso también un cambio en la relación  $L/G$  causa una variación inmediata e importante en el valor del grupo adimensional ( $K_a V/L$ ) como ya hemos recalcado en el comentario que sigue al gráfico anterior.

### 12.8.9 Operación de las torres de enfriamiento

Todas las torres de enfriamiento operan por evaporación del agua en forma de finas gotas o películas que empapan el relleno de la torre. La evaporación depende de la temperatura de bulbo húmedo, que siempre es menor que la temperatura de bulbo seco, excepto si el aire está saturado, en cuyo caso son iguales y la torre prácticamente no puede operar a menos que el aire atmosférico esté a temperatura muy baja. Por lo tanto, es posible enfriar el agua aún si su temperatura es menor que la del aire, siempre que el aire esté seco. En la práctica, por lo común el aire generalmente está más frío que el agua. Cuando no es así el funcionamiento de la torre se pone pesado. En verano es muy difícil conseguir que la temperatura del agua que abandona la torre sea menor de 30 °C. Normalmente se puede esperar que el aire salga de la torre con una humedad relativa del orden del 90 al 92%. La temperatura del agua fría a la salida de la torre es 2 o 3 °C mayor que la de bulbo húmedo, aunque una torre nueva o recién limpia puede alcanzar una diferencia menor de 1.2 °C si ha sido bien elegida. A medida que se va ensuciando por efecto del polvo atmosférico y crecimiento de algas va perdiendo eficacia. La diferencia de temperaturas de entrada y salida del agua (llamada rango o intervalo) suele ser del orden de 10 °C aunque puede ser mayor. Por lo general la torre se diseña y construye asumiendo que esa diferencia de temperaturas (el intervalo) es del orden de 15 °F (8.3 °C). El volumen de relleno (y por lo tanto el tamaño de la torre) depende de esa diferencia según lo indica la siguiente tabla.

<b>Intervalo °F (°C)</b>	5(2.8)	15(8.3)	25(13.9)
<b>Volumen relativo</b>	2.4	1.0	0.55

Las pérdidas por evaporación son del orden de 2% por cada 15 °C de intervalo. En las torres de tiro forzado hay pérdidas por arrastre del ventilador del orden de 0.2 a 0.5%, y en las torres de tiro inducido se pierde entre el 0.1 y 0.2%. Estas dos pérdidas sumadas, si no se compensan producirían con el tiempo un aumento de concentración de sales que se debe prevenir. Para tal fin se suele agregar un 2.5 a 3% del caudal circulante en forma de agua tratada fresca, en concepto de reposición.

La reposición se puede estimar mediante la siguiente relación.

$$\text{Reposición} = 0.00085 \times (\text{Caudal de agua})(T_1 - T_2)$$

El caudal de agua y la reposición están expresados en gpm. Las temperaturas son de entrada y salida del agua en °F. La reposición se puede hacer en forma continua o discontinua. Si se reponen las pérdidas en forma discontinua, la duración del ciclo de operación entre dos reposiciones sucesivas se puede calcular en función de la concentración tolerable de sales (generalmente expresadas como cloruros) en el agua.

Las torres de enfriamiento generalmente operan a temperaturas medias del orden de algo menos de 40 °C. A esas temperaturas ocurren fenómenos indeseables. Esta temperatura facilita la proliferación de bacterias (en particular las que usan el Fe<sup>++</sup> en su metabolismo), hongos y algas, que originan crecimientos en el relleno, llegando a obstruir los espacios entre listones. La mayor parte de los rellenos celulares son más sensibles a la obstrucción que los de listones. Esto no se puede evitar porque el aire atmosférico contiene esporas de todo tipo, pero se pueden aminorar sus efectos agregando biocidas que retardan el crecimiento de bacterias y algas.

El cálculo completo de las dimensiones de una torre de enfriamiento es un tema complejo cuya extensión excede este tratamiento. Nos limitaremos a estudiar su operación, cosa que podemos hacer fácilmente mediante balances de masa y energía.

El funcionamiento de una torre es aproximadamente adiabático, de modo que el calor entregado por el agua al enfriarse se emplea totalmente en evaporar parte del agua e incrementar la entalpía del aire.

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\text{agua}} (t_e - t_s) = \dot{m}_{\text{ev}} \times \lambda_m + \dot{m}_{\text{aire}} (h_s - h_a) \quad (12-22)$$

Donde:  $\dot{Q}$  = calor intercambiado, [Kcal/hr];  $\dot{m}_{\text{agua}}$  = caudal masico del agua que ingresa a la torre, [Kg/hr];

$t_e, t_s$  = temperaturas de entrada y salida del agua, [°C];

$\dot{m}_{\text{ev}}$  = caudal de agua evaporada [Kg/hr].

$$\lambda_m = \text{calor latente de evaporación a la temperatura media } t_m = \frac{t_e + t_s}{2};$$

$\dot{m}_{\text{aire}}$  = caudal de aire, [Kg/hr];  $h_s, h_a$  = entalpías de salida y entrada del aire, [Kcal/Kg].

El agua que se evapora se incorpora al aire como humedad, de modo que se puede plantear el siguiente balance de masa para el agua:

$$\dot{m}_{\text{ev}} = \dot{m}_{\text{aire}} (H_s - H_a) \quad (12-23)$$

Donde:  $H_s$  = humedad de salida del aire (Kg agua)/(Kg a.s.).

$H_a$  = humedad del aire atmosférico, o de entrada (Kg agua)/(Kg a.s.).

**Ejemplo 12.5 Cálculo de los parámetros operativos de una torre de enfriamiento.**

Se trata de enfriar de 55 °C a 30 °C el agua tratada de una planta. El aire ambiente se encuentra a una temperatura promedio de 25 °C y a una humedad relativa de 60%. El consumo de aire es tal que abandona la torre en estado saturado a 40 °C. Determinar el consumo de aire y el consumo de agua evaporada.

Solución

Mediante una tabla de propiedades del vapor saturado encontramos las siguientes propiedades:

$t$ (°C)	entalpía de vapor	entalpía de líquido	$\varphi$	$H$	entalpía de aire húmedo
25	608.2	25	0.6	0.012	13
40	614	40	1	0.049	40

Nos planteamos la ecuación (12-22) observando que se trata de una ecuación con tres incógnitas:  $\dot{m}_{\text{agua}}$ ,  $\dot{m}_{\text{ev}}$  y  $\dot{m}_{\text{aire}}$  ya que los otros elementos de la misma son datos o deducibles de los datos. Podemos dividir la (12-22) por  $\dot{m}_{\text{agua}}$  y de esa manera podríamos resolver por unidad de masa de agua circulando por la torre. Entonces los resultados los podemos multiplicar luego por el caudal de agua circulante para esta torre en particular y según la demanda de agua funcionará mas o menos bien dentro de límites razonables. Quedan dos incógnitas:  $\dot{m}_{\text{ev}}$  y  $\dot{m}_{\text{aire}}$ . El primero se puede estimar de la variación de humedad del aire, ya que al evaporarse el agua se incorpora al aire como humedad. Entonces planteamos la (12-23):

$$\dot{m}_{\text{ev}} = \dot{m}_{\text{aire}} (H_s - H_a)$$

El calor latente  $\lambda_m$  se puede obtener de la semisuma o promedio de las diferencias de entalpías de vapor y líquido para las dos temperaturas:

$$\text{A } 25 \text{ °C } \lambda_1 = 608.2 - 25 = 583.2 \quad \text{A } 40 \text{ °C } \lambda_2 = 614 - 40 = 574$$

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = \frac{583.2 + 574}{2} = 578.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Entonces, resolviendo la (12-22):

$$\begin{aligned} t_e - t_s &= \frac{\dot{m}_{\text{ev}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} \lambda_m + \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} (h_e - h_s) = \frac{\dot{m}_{\text{aire}} (H_s - H_e)}{\dot{m}_{\text{agua}}} \lambda_m + \frac{\dot{m}_{\text{aire}} (h_e - h_s)}{\dot{m}_{\text{agua}}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow 55 - 30 = \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} (0.049 - 0.012) 578.6 + \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} (40 - 13) \Rightarrow \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} = 0.563 \frac{\text{Kg aire}}{\text{Kg agua}} \end{aligned}$$

Por otra parte:

$$\frac{\dot{m}_{\text{ev}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} = \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{\text{agua}}} (H_s - H_e) = 0.563 (0.049 - 0.012) = 0.021 \frac{\text{Kg agua evaporada}}{\text{Kg de agua circulante}}$$

Estos resultados son lo mejor que podemos obtener, para el tipo de problema que tenemos entre manos, puesto que la cantidad de incógnitas supera a la cantidad de relaciones que se pueden plantear. Si conocemos la cantidad de agua a enfriar podemos resolver el problema en forma completa.

La operación de una torre de enfriamiento de tiro mecánico se puede controlar mediante la velocidad del ventilador. El diámetro del ventilador por supuesto también influye, pero no es una variable que se pueda modificar con facilidad y eso limita la utilidad que puede tener como medio de control. En algunas instalaciones se prefiere usar ventiladores de velocidad constante, variando en cambio la inclinación de las paleas. Esto es mecánicamente un poco mas complicado, y requiere mas mantenimiento. En cambio, tienen la ventaja de que no pueden funcionar nunca a velocidades críticas. Se denomina velocidad crítica de un sistema rotativo a los valores de velocidad en los que se presentan fenómenos de vibración fuerte. En los sistemas que usan variación de velocidad, existe el peligro de que alguna velocidad coincida con la crítica.

Otra forma interesante de dar flexibilidad a una instalación es agregar o quitar células de servicio, cosa que por supuesto sólo es posible cuando existen varias células en paralelo.

Las torres de enfriamiento de tiro mecánico son relativamente inmunes a los efectos de las variaciones de intensidad y dirección del viento, siempre que sean normales. Los vientos muy intensos pueden afectar seriamente el desempeño de la torre, por lo que se recomienda protegerla de modo tal que no se puedan colar ráfagas en la descarga. Otro factor que se debe tener en cuenta en la operación de estos equipos es que cuando se disponen varias células en una batería se debe evitar que la descarga de una de ellas pueda ser absorbida por otra. Esto es particularmente probable que suceda cuando están situadas a distintas alturas, porque entonces la célula superior puede estar succionando aire húmedo de la descarga de una cé-

Iula inferior. Si no existe ninguna forma de colocarlas al mismo nivel, se recomienda construir una chimenea en la descarga de las inferiores para que el aire húmedo no pueda ser absorbido por las superiores.

#### **12.8.10 Cálculo de la superficie de lagunas y piletas de enfriamiento**

La superficie del estanque o laguna de enfriamiento se puede calcular mediante la siguiente ecuación ("Operaciones Básicas de la Ingeniería Química", G. G. Brown y otros) que proporciona la cantidad de agua evaporada por unidad de tiempo con el aire en calma.

$$w = 167.5 + 0.183 \frac{T_1 + T_2}{2} (P^* - P) + 3.25(P^* - P) \quad (12-24)$$

En esta ecuación  $w$  representa la tasa de evaporación de agua por unidad de superficie, en gr/(hr m<sup>2</sup>);  $T_1$  es la temperatura de entrada al estanque (°C);  $T_2$  es la temperatura de salida del estanque (°C);  $P^*$  es la presión de vapor del agua a la temperatura media  $(T_1 + T_2)/2$  en mm de Hg;  $P$  es la presión de vapor del agua a la temperatura de bulbo húmedo en mm de Hg.

Por otra parte, como resulta obvio, la masa de agua que se evapora en la pileta es la responsable de la mayor parte del enfriamiento. La masa de agua evaporada en la pileta se puede calcular de la siguiente manera. El calor latente de evaporación del agua es el cociente del calor disipado por unidad de tiempo y la masa de agua evaporada, de donde se puede obtener esta última. Se puede calcular el calor disipado el caudal  $L$  de agua que circula por la pileta a partir del descenso de temperatura ( $T_1 - T_2$ ). Es decir:

$$\dot{Q} = L \times C_p_{\text{agua}} (T_1 - T_2) \quad \lambda_m = \frac{\dot{Q}}{\dot{W}} \Rightarrow \dot{Q} = \lambda_m \times \dot{W} \quad \text{Igualando y despejando} \quad \dot{W} = \frac{L \times C_p_{\text{agua}} (T_1 - T_2)}{\lambda_m}$$

Por último, la tasa de evaporación de agua por unidad de superficie  $w$  se puede calcular como el cociente de la masa de agua que se evapora sobre la superficie de la pileta. De esta relación es fácil obtener la superficie de la pileta.

$$w = \frac{\dot{W}}{a} \Rightarrow a = \frac{\dot{W}}{w}$$

El rendimiento de una laguna de enfriamiento se puede mejorar mucho si se pulveriza el agua mediante un sistema de rociado como el que se usa en las torres de enfriamiento. Este tipo se conoce como laguna de rocío, y se suele usar cuando la superficie útil para la instalación de la laguna o pileta es escasa. Por supuesto, su instalación y operación resulta mas costosa, ya que se debe implementar un sistema de rociado y suministrarle energía.

El diseño físico, dimensiones y condiciones de operación de las lagunas de rocío varían enormemente y es difícil desarrollar una teoría que comprenda todos los factores en juego. Lo que se suele hacer para diseñar una laguna de rocío es basarse en datos empíricos de lagunas en funcionamiento con buen desempeño. La tabla 12-3 del "Manual del Ingeniero Químico" de Perry sección 12. proporciona una guía para el diseño.

## 12.9 Efectos de la variación de presión sobre el aire húmedo

La variación de la presión a la que se encuentra sometida una masa de aire húmedo es un evento que nunca ocurre durante las operaciones de acondicionamiento, como ya hemos explicado anteriormente. No obstante, se usa en algunos procesos de secado y por supuesto es una consecuencia inevitable (de hecho, deseada) de la compresión del aire atmosférico.

Cuando decimos que varía la presión nos referimos a un aumento o disminución de la presión total de la mezcla, en el sentido en que esta se define en el apartado 2.3.1 del capítulo 2. Por lo general sólo tiene interés práctico el aumento de presión, ya que la disminución de presión no se da con tanta frecuencia.

La variación de la presión total puede ocurrir por tres causas.

1. En el caso de la compresión del aire atmosférico, el aumento de la presión se debe a la acción mecánica que ocurre en el interior del compresor a masa total constante. Es decir, ingresa una cierta masa de aire atmosférico al compresor y sale la misma masa del mismo.
2. El otro caso de interés práctico es la inyección de una cierta masa de un gas inerte seco (que puede ser aire) a una masa de aire húmedo a volumen constante, lo que aumenta la presión.
3. Por último, la presión puede disminuir por una expansión a masa constante de la mezcla de un vapor con un gas inerte. Como ejemplo, esto es lo sucede en una aeronave cuya cabina se despresuriza en forma súbita.

### 12.9.1 Efecto de la compresión sobre la presión de vapor del aire húmedo

En este apartado analizaremos el caso general, en el que se altera la presión de vapor del agua por el efecto de la variación de la presión. Esta variación puede ser un aumento o una disminución. Como se deduce en el apartado 7.3 del capítulo 7 la condición de equilibrio de fases en un sistema de varios componentes se puede describir en términos de la ecuación (7-18) que establece que los potenciales químicos de los distintos componentes en las distintas fases deben ser iguales. De lo contrario, el sistema no está en equilibrio. En este caso tenemos para el componente vapor y líquido la siguiente igualdad.

$$\mu'_l = \mu'_v$$

En esta igualdad  $\mu'_l$  representa el potencial químico molar de la fase líquida, y  $\mu'_v$ , representa el potencial químico molar de la fase vapor. De acuerdo a la definición de potencial químico estudiada en el apartado 7.2 del capítulo 7 sabemos que:

$$\mu'_l = \left( \frac{\partial G'}{\partial n_l} \right)_{P,T,n}$$

Luego cada uno de los potenciales químicos es una función de la presión, de la temperatura y de la composición. Si esta última permanece constante, sólo dependen de la presión y de la temperatura. De ello se deduce que el potencial químico de la fase vapor dependerá solamente de la temperatura y de la presión de vapor. Igualmente, el potencial químico de la fase líquida sólo depende de la temperatura y de la presión total. Es decir:

$$\mu'_l = f(P, T) \quad \mu'_v = f(P_v, T)$$

Supongamos que se aumenta la cantidad de gas inerte, por ejemplo inyectando gas en el recinto a temperatura y volumen constantes. Si se alcanza un nuevo estado de equilibrio, los potenciales químicos de este nuevo estado deberán ser iguales, y tenemos:

$$\mu'_l = \mu'_v \Rightarrow d(\mu'_l) = d(\mu'_v) \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu'_l}{\partial P} \right)_T dP = \left( \frac{\partial \mu'_v}{\partial P} \right)_T dP_v$$

Pero dado que el potencial químico molar de cada una de las especies químicas presentes sólo depende de la presión y la temperatura, tenemos:

$$\left( \frac{\partial \mu'_l}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial g'_l}{\partial P} \right)_T \quad \left( \frac{\partial \mu'_v}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial g'_v}{\partial P} \right)_T$$

Como se deduce en el apartado 6.4 del capítulo 6 (relaciones de Maxwell) de la ecuación (6-17) se obtiene:

$$\left( \frac{\partial g'_l}{\partial P} \right)_T = v'_l \quad \left( \frac{\partial g'_v}{\partial P} \right)_T = v'_v$$

De ello resulta:

$$v'_l dP = v'_v dP_v \Rightarrow$$

$$dP_v = \frac{v'_l}{v'_v} dP \quad (12-25)$$

¿Cuál es el significado de esta igualdad?. O mejor dicho: ¿de qué manera nos puede ayudar a comprender mejor el comportamiento de una mezcla de un gas inerte con un vapor cuando se varía la presión del gas inerte?. En primer lugar, observamos que relaciona dos incrementos de modo que como ambos volúmenes molares son positivos, el signo del incremento de la presión del vapor está determinado por el signo del incremento de la presión del gas inerte. Es decir que si uno aumenta también lo hace el otro, y si uno disminuye también disminuye el otro. Puesto que el volumen molar del líquido *siempre* es menor que el del vapor, la variación de la presión parcial del vapor es siempre menor que la variación de la presión total de la mezcla. Por otra parte, la magnitud del cambio en la presión del vapor depende (para una variación determinada de la presión del gas inerte) de las magnitudes relativas de los volúmenes molares. Si el volumen molar del vapor es muy grande en comparación con el volumen molar del líquido, como sucede a temperaturas y presiones bajas y moderadas, el cambio de la presión del vapor será muy pequeño comparado con el cambio de la presión del gas inerte. En cambio para condiciones muy alejadas de las normales, cuando la presión del gas inerte es muy elevada, el cociente de los volúmenes molares se aproxima mas a 1 y el incremento de la presión parcial del vapor es considerable.

Si expresamos el volumen de vapor por medio de la ecuación de gas ideal, el error que se comete no es muy grande para presiones bajas y moderadas. Entonces tenemos, de la última relación:

$$v'_v dP_v = v'_l dP \Rightarrow \frac{R'T}{P} dP_v = v'_l dP$$

Integrando:

$$R'T \ln \frac{P_{v2}}{P_{vl}} = v'_l (P_2 - P_l) \Rightarrow$$

$$\frac{P_{v2}}{P_{vl}} = e^{\frac{v'_l (P_2 - P_l)}{R'T}} \quad (12-26)$$

Cabe acotar que estas ecuaciones no sólo son válidas para el aire húmedo, sino también para cualquier líquido en equilibrio con su vapor al cual se le añade un gas inerte, puesto que en la deducción anterior no se especifica ninguna restricción o condición limitante. Son pues totalmente generales.

### Ejemplo 12.6 Cálculo del efecto de la compresión sobre el aire húmedo.

Un recipiente contiene aire húmedo saturado en equilibrio con agua líquida a 60 °F. La presión inicial de vapor es la de equilibrio, que según una tabla de vapor es a esa temperatura igual a 0.256 psia. El volumen específico molar del agua líquida a esa temperatura es 0.288 pies<sup>3</sup>/mol. La presión se eleva hasta una atmósfera. Calcular la presión de vapor.

#### Solución

De acuerdo a la ecuación (12-26) tenemos:

$$\frac{v'_l (P_2 - P_l)}{R'T} = \frac{0.288 \times 144 (14.7 - 0.256)}{1545 \times 520} = 7.456 \times 10^{-4} \Rightarrow \frac{P_{v2}}{P_{vl}} = e^{\frac{v'_l (P_2 - P_l)}{R'T}} = e^{7.456 \times 10^{-4}} = 1.0007458$$

Por lo tanto:  $P_{v2} = 1.0007458 \times 0.256 = 0.25619$  lo que equivale a un aumento menor al 0.1%.

### 12.9.2 Efecto de la compresión sobre la humedad del aire

Cuando se comprime aire húmedo la humedad absoluta varía. Analicemos una compresión isotérmica, o lo que es lo mismo desde el punto de vista del estado final (aunque no de la energía consumida) una politrópica seguida de un enfriamiento de la mezcla vapor-gas hasta su temperatura inicial. Como acabamos de ver en el apartado anterior, una variación de la presión total de una mezcla de vapor y gas inerte produce una variación menor y del mismo signo de la presión parcial del vapor. En el caso que nos ocupa, se produce un aumento de la presión total. Esto significa de acuerdo a la ecuación (12-25) que el vapor sufre un incremento en su presión parcial. Nos interesa determinar de qué manera influye esto en la humedad de la mezcla. Asumiendo que la mezcla cumple con la ley de Dalton (véase el apartado 2.3.1.1 del capítulo 2) se tiene:

$$P = P_g + P_v \Rightarrow P_g = P - P_v$$

Si pensamos que como consecuencia del aumento de presión total el incremento de la presión parcial del vapor es menor que el incremento de presión total, se deduce por imperio de la ecuación (12-4) que se pro-

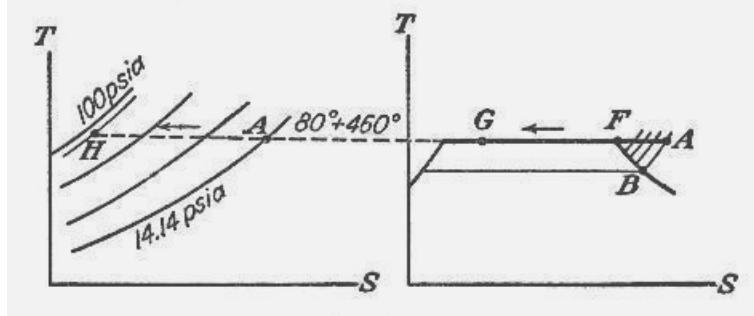
duce una disminución de la humedad. En efecto, planteando la humedad antes y después de la compresión tenemos:

$$H_i = 0.62 \frac{P_{vi}}{P_i - P_{vi}} \quad H_f = 0.62 \frac{P_{vf}}{P_f - P_{vf}}$$

Puesto que la diferencia  $(P_f - P_{vf})$  es mucho mayor que la diferencia  $(P_i - P_{vi})$  tenemos como consecuencia de la compresión una *disminución* de la humedad absoluta. A causa de esta disminución se condensa la diferencia de humedad entre ambos estados. En compresores de varias etapas, para impedir la entrada de agua líquida en la siguiente etapa es necesario intercalar un separador que puede ser de tipo ciclón (centrífugo) o de malla de alambre entre el enfriador y la siguiente etapa.

#### Ejemplo 12.7 Cálculo del efecto de la compresión sobre el aire húmedo.

Se comprime aire atmosférico, originalmente a una temperatura de bulbo seco de 80 °F, con una temperatura de bulbo húmedo de 70 °F y a una presión de 14.45 psia, en forma isotérmica, hasta una presión final de 100 psia. En realidad, como ya explicamos da lo mismo que la compresión no sea isotérmica, siempre y cuando al final de la misma se lleve en forma isobárica la masa de aire a la temperatura inicial de 80 °F. La evolución que sufre el aire húmedo se representa en dos diagramas *T-S* como se puede observar en el siguiente croquis. A la izquierda vemos el diagrama *T-S* del aire seco y a la derecha el diagrama *T-S* del vapor de agua. Calcular el agua que se condensa y la temperatura final.



#### Solución

En primer lugar veamos el diagrama del aire en la figura de la izquierda. El estado inicial corresponde al punto *A* (aire atmosférico) y al final de la evolución tenemos el estado *H*. En el diagrama de la derecha vemos la evolución del vapor de agua, que partiendo del estado *A* se desplaza hacia la izquierda hasta que llega al punto *F* sobre la curva de puntos de rocío. Una parte del vapor de agua se condensa, y la compresión prosigue hasta el estado final *G*. La masa de humedad que se condensa en la compresión se puede calcular fácilmente. La presión de vapor del aire atmosférico se determina en forma analítica o mediante tablas de vapor saturado, y es:  $P_v = 0.3108$  psia. Entonces la presión parcial del aire vale:  $14.45 - 0.3108 = 14.1392$  psia. Esta es la presión parcial inicial (estado *A*) del vapor presente en aire atmosférico. De la ecuación (12-4) se calcula la humedad absoluta en el estado *A*:

$$H = 0.62 \frac{P_v}{P - P_v} = 0.62 \frac{0.3108}{14.45 - 0.3108} = 0.62 \frac{0.3108}{14.1392} = 0.01363 \frac{\text{Lb agua}}{\text{Lb aire seco}}$$

Después de la compresión, en el estado final el aire se encuentra saturado. La presión de vapor de saturación que le corresponde es  $P_{vs} = 0.5069$  psia. En estas condiciones, la humedad absoluta es:

$$H = 0.62 \frac{P_v}{P - P_{vs}} = 0.62 \frac{0.5069}{100 - 0.5069} = 0.62 \frac{0.5069}{99.4931} = 0.00316 \frac{\text{Lb agua}}{\text{Lb aire seco}}$$

En consecuencia, ha habido una considerable disminución de humedad. La humedad al final de la compresión es sólo el 23% de la humedad original, y el 77% restante se condensa durante el proceso. En una compresión adiabática el estado del vapor de agua y del aire no necesitan calcularse por separado si se considera al aire húmedo como una mezcla ideal. La constante particular de la mezcla de aire y vapor de agua se calcula mediante la ecuación (2-63) del apartado 2.3.1.2 del capítulo 2.

$$R = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^C m_i R_i = \frac{0.01363 \times 85.7 + 1 \times 53.34}{0.01363 + 1} = 53.775 \frac{\text{Lb}_f \times \text{pie}}{\text{Lb} \cdot ^\circ\text{R}}$$

De igual forma calculamos el calor específico a presión constante con una forma modificada de la (2-58):

$$Cp_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^c m_i \times Cp_i = \frac{0.01363 \times 0.46 + 1 \times 0.24}{0.01363 + 1} = 0.243 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^\circ\text{R}}$$

$$Cp_m - Cv_m = R_m \Rightarrow Cv_m = Cp_m - R_m = 0.243 - \frac{53.775}{778} = 0.1738 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^\circ\text{R}}$$

A partir de este valor y del  $Cp_m$  se puede calcular el exponente adiabático  $\gamma$ :  $\gamma = \frac{Cp_m}{Cv_m} = \frac{0.243}{0.1738} = 1.398$

Cabe observar que este valor es prácticamente idéntico al que le corresponde al aire seco.

La temperatura final de la compresión adiabática se obtiene de la ecuación (4-9') apartado 4.1.4 capítulo 4:

$$T_i P_i^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_f P_f^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Rightarrow T_f = T_i \left( \frac{P_f}{P_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 540 \left( \frac{100}{1} \right)^{\frac{1.398-1}{1.398}} = 540 \left( \frac{100}{14.45} \right)^{0.2847} = 937 \text{ } ^\circ\text{R}$$

Esto equivale a unos 477 °F. En estas condiciones el vapor claro está se encuentra recalentado.

¿Qué conclusiones podemos extraer de los conceptos que se han explicado en este apartado?. Hemos establecido algunos hechos relevantes relacionados con la compresión del aire húmedo. En primer lugar, el aumento de presión produce un aumento de la presión del vapor. En segundo lugar, podemos deducir que la temperatura del punto de rocío también aumenta, puesto que la misma depende directamente de la presión de vapor.

En una compresión real multietapa, como las que estudiamos en el apartado 4.2.4 del capítulo 4, se produce una compresión aproximadamente adiabática, a la salida de la cual tenemos aire húmedo que contiene su vapor al estado recalentado. Posteriormente viene un enfriador intermedio, que funciona a la presión de salida de la primera etapa. Este enfriá el aire hasta una temperatura del orden de la atmosférica o, en todo caso, mucho menor a la de salida de la primera etapa. Como consecuencia, se produce la condensación de la humedad excedente, porque el aire comprimido tiene una capacidad de contener humedad mucho menor que el aire atmosférico. Esta humedad se debe separar a la salida del enfriamiento para evitar que ingrese a la segunda etapa del compresor, ya que lo podría perjudicar. En cada etapa posterior se produce un salto de presión y un enfriamiento, y en cada una de ellas se condensa mas humedad que se debe separar.

Como consecuencia de este proceso, el aire comprimido está mucho mas seco que el aire atmosférico, es decir, contiene mucho menos humedad *absoluta*. Esto no quiere decir claro está que su humedad relativa sea *baja*, ya que puede estar incluso saturado con un contenido de agua mucho menor que el aire atmosférico.

Como dijimos antes en el apartado 12.9, si se inyecta una cierta masa de un gas inerte a una masa de aire húmedo se produce una modificación del contenido de humedad. Desde el punto de vista práctico, da lo mismo que la evolución de compresión sea a masa total constante o por inyección de aire seco, es decir, a volumen constante. En el último caso es evidente que la compresión ocurre con una disminución de la humedad absoluta del aire. En efecto, de la definición dada por la ecuación (12-1) tenemos:

$$H = \frac{m_v}{m_a}$$

Está claro que si inyectamos aire seco en la mezcla manteniendo constante la masa de vapor la humedad absoluta disminuye. En cuanto a la humedad relativa, tenemos el efecto de dos factores separados. En primer lugar tenemos el efecto de la compresión, que como acabamos de ver produce una saturación debido a la disminución de la capacidad de contener humedad. Por otro lado el ingreso de una masa de aire seco contrarresta ese efecto. No se pueden extraer conclusiones genéricas por lo que habrá que analizar cada caso en forma individual, pero en general la influencia del primer factor será menor y como consecuencia la humedad relativa disminuye.

### 12.9.3 Efecto de la expansión sobre la humedad del aire

La frecuencia de aparición en la práctica de los fenómenos que involucran una expansión de aire húmedo es muchísimo menor que la de los fenómenos de compresión. Imaginemos una situación concreta como la expansión de aire húmedo para enfriar un recinto, digamos por ejemplo un vehículo espacial. Sean las condiciones originales de presión, volumen específico y temperatura  $P_0$ ,  $v_0$  y  $T_0$ , que corresponden aproximadamente a las condiciones atmosféricas normales. Para enfriar el vehículo se deja escapar algo de aire al espacio exterior (en una expansión libre, es decir, contra una presión nula) hasta que la presión baja a un valor  $P_1$ . Si la diferencia de presiones no es muy grande, podemos usar la ecuación de gases ideales sin cometer un error excesivo.

$$\frac{P_0 v_0}{T_0} = \frac{P_1 v_1}{T_1}$$

Suponiendo que la variación de presión no es demasiado grande, podemos considerar al volumen específico como constante, si bien cometiendo un pequeño error. En ese caso, lo que resulta se suele llamar ley de Charles-Gay-Lussac y tiene la siguiente forma.

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1} \Rightarrow T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0}$$

Como se ve claramente de esta relación, la disminución de presión trae como consecuencia una disminución de temperatura. Admitiendo que esta simplificación sea suficientemente exacta para nuestros fines, queda por determinar el efecto que tiene esta disminución de presión y temperatura sobre la humedad del aire. Como la presión disminuye, podemos esperar que el efecto producido sea el inverso del que se verificaba durante la compresión isotérmica (ver apartado 12.9.2) es decir que la humedad debiera aumentar. Pero como también disminuye la temperatura, y dado que la presión de vapor del agua es más sensible a las variaciones de temperatura que a las variaciones de presión, lo que resulta es un aumento de la humedad relativa. Si se continúa la disminución de presión y de temperatura se produce la condensación de parte del vapor de agua presente en el aire, es decir, se forma una niebla. Eventualmente, cuando el descenso de temperatura hace que ésta baje a menos de 0 °C, las gotitas de agua se congelen. Estas deducciones están de acuerdo con las observaciones experimentales hechas por astronautas en actividad extra vehicular.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Termodinámica*” – Holman.
- “*Termodinámica técnica*” – R. Vichnievsky.
- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “*Procesos de Transferencia de Calor*” – D. Q. Kern.
- “*Cooling Tower Institute Blue Book*” – Cooling Tower Institute.
- “*Operaciones Básicas de la Ingeniería Química*” – G. G. Brown y otros

# CAPITULO 13

## FLUJO DE FLUIDOS

### 13.1 Introducción

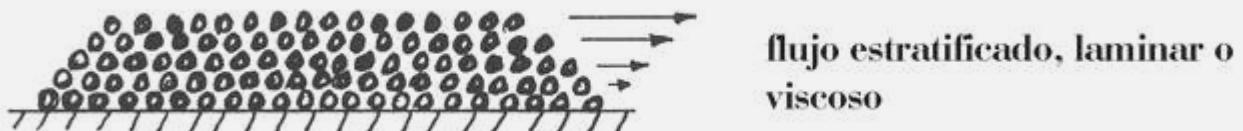
En este capítulo nos ocuparemos de un tema de la Termodinámica que también es tratado por la Mecánica de los Fluidos y la Hidráulica. Se trata de aplicar un enfoque termodinámico a un problema que trasciende los límites de nuestra materia. No nos extenderemos en la justificación rigurosa de los elementos teóricos que tomaremos “prestados” de la Mecánica de los Fluidos, limitándonos a una exposición de esos elementos, cuya justificación detallada se debe buscar en los textos especializados.

Durante toda la discusión que encaramos en este capítulo supondremos que el flujo ocurre en régimen estable o permanente, en los términos definidos en el capítulo 3.

#### 13.1.1 Efecto de la viscosidad en el flujo de fluidos

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia de un fluido a ponerse en movimiento. Se puede considerar a nivel microscópico como efecto de las fuerzas de atracción intermoleculares. Matemáticamente se define (y también se puede medir físicamente) por el esfuerzo cortante requerido para producir una cierta velocidad respecto de una superficie sólida en reposo. Esta definición operativa conduce a la analogía con un factor de rozamiento entre el fluido y la superficie sólida, pero dicha analogía es sólo un aspecto engañoso del problema ya que como dijimos la viscosidad está ligada a fuerzas de atracción entre partículas y por lo tanto su efecto se manifiesta aún en ausencia de superficies sólidas o en zonas muy alejadas de las mismas; por ejemplo es la que produce los torbellinos y vientos en la atmósfera a distancias enormes de la causa que los origina.

Cuando un fluido que está en contacto con una superficie sólida se pone en movimiento sufre un retardo debido a la viscosidad que se puede considerar similar a un rozamiento. Las que están en contacto con la pared están en reposo; las partículas inmediatamente cercanas tienen velocidad casi nula, y a medida que nos alejamos de la pared la velocidad crece. En las inmediaciones de la superficie la forma de flujo está organizada siguiendo los contornos de la superficie, y las partículas siguen un esquema ordenado deslizándose en láminas o capas con movimiento uniforme y velocidad igual para todas las partículas que pertenecen a una misma capa, es decir, las velocidades se distribuyen en niveles isocinéticos a distancias fijas e iguales de la superficie. Esta pauta de flujo se denomina flujo laminar o viscoso por ser característica de los fluidos muy viscosos como la miel o el aceite. Si representamos las partículas como esferas la situación es análoga a la siguiente:

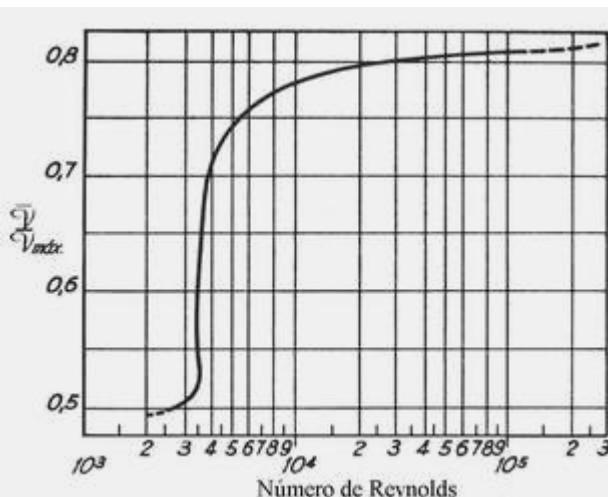


Cuando nos alejamos de la superficie, algunas partículas son arrancadas de la lámina externa debido a la existencia de elevados esfuerzos cortantes, produciéndose perturbaciones en la pauta ordenada, pequeños vórtices o torbellinos, es decir, minúsculas zonas donde el movimiento es desordenado porque en lugar de deslizarse suavemente sobre la capa inferior, las partículas “saltan”.

Un poco mas lejos los torbellinos son abundantes. Si llamamos  $V_{max}$  a la mayor de todas las velocidades

que tiene el fluido y  $\bar{V}$  es la velocidad media, dada por la expresión  $\bar{V} = Q/A$  (o sea caudal volumétrico

sobre sección transversal del conducto) entonces el cociente  $(\bar{V}/V_{max})$  nos da una medida de cómo está organizado el flujo en toda la gama de velocidades.



Si se estudia como varía este cociente con el número de Reynolds  $\left( N_{Re} = \frac{D V \rho}{\mu} \right)$  se observa que para un valor del número de Reynolds  $< 2500$  el cociente  $\left( \frac{\bar{V}}{V_{max}} \right)$  es menor de 0.5. Para valores del  $N_{Re}$  en el orden de 2500 se nota una variación muy brusca del cociente de velocidades, que salta de menos de 0.5 a mas de 0.7 y a  $N_{Re} > 10^4$  el cociente de velocidades es mayor de 0.8. Esto se describe diciendo que hay dos regímenes de flujo, uno laminar a  $N_{Re} < 2000$  donde la velocidad media  $\bar{V}$  es aproximadamente el 50% de la máxima, y otro turbulento a  $N_{Re} >> 2000$  donde la velocidad media es del orden del 80% de la máxima, o mas.

La ilustración muestra la variación del cociente adimensional de velocidades en función del número de Reynolds.

El régimen laminar se caracteriza por un perfil parabólico de velocidades, sin torbellinos. El régimen turbulento que rige a  $N_{Re} >> 2000$  se caracteriza por la presencia masiva de torbellinos que emparejan el perfil de velocidades. Esto se puede observar en el croquis, que representa un corte de una tubería mostrando los distintos regímenes.



En resumen: en la zona laminar ( $N_{Re} < 2000$ ) el flujo es estratificado, las moléculas se mueven en filetes o capas de velocidad constante. En régimen turbulento el flujo es desordenado, el perfil de velocidades mas parejo, excepto en una zona inmediata a la pared denominada zona laminar que es la capa en la que las velocidades son menores del 1% de la velocidad media. Esta capa es responsable de la mayor parte de la resistencia a los fenómenos de transporte de cantidad de movimiento, de masa y de calor.

### ¿Qué es el número de Reynolds?

El número de Reynolds es un número adimensional proporcional al cociente  $\frac{\text{fuerzas dinámicas}}{\text{fuerzas viscosas}}$ . El nume-

rador del número de Reynolds depende de la velocidad promedio del fluido y por lo tanto tiene una estrecha relación con la energía cinética. En consecuencia, podemos afirmar que está ligado a las fuerzas dinámicas que se ponen en juego como consecuencia del movimiento. El denominador es la viscosidad de la cual dependen las fuerzas de resistencia que se *oponen* al movimiento. Los fenómenos dinámicos de los fluidos se pueden visualizar como situaciones complejas en las que hay un balance entre las fuerzas dinámicas que producen el movimiento (o que resultan del mismo) y las fuerzas viscosas que se oponen al movimiento.

#### **13.1.2 Conductos cerrados**

En este apartado estudiaremos el flujo en conductos cerrados totalmente llenos. En ciertos textos se suele identificar a los conductos cerrados totalmente llenos como "conductos bajo presión", pero esta designación no parece apropiada porque limita el campo de estudio a las tuberías que están sujetas a presiones distintas de la atmosférica, cuando en realidad las técnicas que vamos a desarrollar son igualmente aplicables a sistemas que operan bajo cualquier presión. Es probable que esta denominación se derive del hecho de que se suele usar tubería capaz de soportar presión porque es más robusta, ya que la tubería incapaz de soportar presiones tiene paredes muy finas. Estas tuberías no resultarían aplicables por su debilidad estructural. Sería imposible instalarlas porque son demasiado frágiles.

Como vemos, casi sin quererlo hemos comenzado a referirnos a los conductos cerrados como tuberías, que normalmente es un término reservado para designar los conductos de sección circular. Sin embargo, los conceptos que desarrollamos en este apartado se pueden aplicar a conductos cerrados de cualquier sección transversal. Lo que sucede es que la tubería de sección circular es mas barata y se usa mas frecuentemente que cualquier otra forma de conducto. La tubería mas usada para una gran diversidad de aplicaciones es la de acero común al carbono, que en general se fabrica siguiendo la norma ANSI B36.19 en lo referente a diámetros y espesores. En los textos de Mecánica de los Fluidos y el "Manual del Ingeniero Químico" se reproducen las tablas de diámetros usados para tubería comercial de acero común e inoxidable. Estas tablas hacen referencia a la calidad o "Schedule". Esto se suele traducir como "lista" o "calibre". Es una medida del espesor de pared y por lo tanto de la resistencia estructural que tiene el tubo a la corrosión y a la presión. De menor a mayor espesor, el calibre o Schedule es: 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, XS y XXS. Los dos últimos calibres corresponden a las clases extra fuerte y doble extra fuerte que son las de mayor espesor. La tubería de acero inoxidable se obtiene en los calibres: 5S, 10S, 40S y 80S. La tubería con costura soldada por soldadura eléctrica, por fusión o sin costura es normalmente satisfactoria para la inmensa mayoría de los servicios. En los casos en que se transportan fluidos no corrosivos con presiones de hasta 400 psig (27 atmósferas técnicas manométricas) con tuberías de 4" de diámetro o mas, en el 90% de los casos se puede especificar Schedule 40 sin inconvenientes. Por eso el tubo de calibre 40 es el mas abundante y fácil de obtener en diversos tamaños. Para tubería de 3" de diámetro o menos es mas práctico especificar lista 80. El espesor adicional de pared con respecto al calibre 40 proveerá una mayor vida útil, y permitirá ahorrar capital en el largo plazo. Esta salvaguarda se suele tomar porque si se usara lista 40 para diámetros pequeños, el espesor de pared resultaría insuficiente para resistir golpes, machucones o pinchaduras. En lo sucesivo, nos referiremos a la tubería de acero que responde a esas características como tubería standard. El intervalo de números de lista va de 10 a 160, en sentido creciente de espesor de pared, y por lo tanto de resistencia a la presión. Por convención, todos los calibres de tubo de un determinado tamaño nominal tienen el mismo diámetro externo, de donde se deduce que para un cierto diámetro nominal los calibres mas grandes tienen un diámetro interno mas pequeño. Los distintos calibres no tienen la misma cantidad de diámetros nominales disponibles, por causa de los métodos de fabricación. Las dos series mas completas, es decir que tienen mayor cantidad de tamaños de tubo, son la 40 y la 80. Los tubos de número de lista mayores son mas caros debido a su mayor peso por unidad de longitud.

## 13.2 Flujo incompresible con fricción

En esta unidad estudiaremos los fundamentos teóricos del flujo de fluidos incompresibles con fricción. Se considera fluidos incompresibles a todos los líquidos y a los gases cuya densidad no varía apreciablemente a consecuencia del flujo.

### 13.2.1 Ecuación de Darcy-Weisbach

Para estudiar el modelo matemático que rige el flujo de fluidos incompresibles con fricción debemos emplear el Análisis Dimensional. No podemos hacer mas que rozar el tema, que requiere mucho espacio para tratarlo seriamente, de modo que nos limitaremos a explicar brevemente que el Análisis Dimensional es una herramienta teórica que permite construir un modelo matemático a partir de las variables que intervienen en un fenómeno físico. Este modelo se debe ajustar en base a datos experimentales para hallar expresiones matemáticas operativas que permitan calcular. Las dos técnicas mas usadas en Análisis Dimensional son el método algebraico y el teorema de Pi o de Buckingham. Aquí usaremos una forma simplificada del teorema de Pi para deducir la forma de la ecuación de Darcy-Weisbach. El teorema de Buckingham establece que en un modelo matemático de un sistema físico se pueden agrupar cierto número de variables en números adimensionales (es decir, cuyas dimensiones o unidades se cancelan mutuamente) siendo el número de grupos adimensionales igual al número de variables que intervienen en el fenómeno menos el número de dimensiones (o sea unidades básicas fundamentales) usadas para expresarlas. Las constantes dimensionales se cuentan entre las variables. Nuestro problema consiste en lo siguiente: dado un fluido incompresible que fluye por un conducto cerrado que suponemos en principio circular, de diámetro uniforme  $D$  y de longitud  $L$ , se produce una pérdida de presión estática  $\Delta P$  que deseamos evaluar. Las características del conducto son: diámetro  $D$ , longitud  $L$ , rugosidad superficial  $\varepsilon$  (o sea la altura promedio de las imperfecciones de la superficie del conducto). Las características del fluido son: viscosidad  $\mu$ , densidad  $\rho$ , velocidad  $V$ , y además tomamos una constante dimensional  $g_c$  para convertir de Newton a Kg fuerza. Esto sólo es necesario si se usa un sistema de unidades no racionales, pero innecesario en el Sistema Internacional. Véase el capítulo 1, apartado 1.5. Todas las variables son descriptibles mediante una base dimensional compuesta por tres unidades fundamentales que son: longitud (L), fuerza (F) y tiempo ( $\tau$ ). Entonces podemos construir una ecuación dimensional mediante una función  $\Phi$  que desconocemos.

$$\Phi(\Delta P, D, \mu, \rho, L, V, g_c, k) = 1 \quad \text{donde: } k = \frac{\varepsilon}{D} \quad (13-1)$$

Hay tres magnitudes físicas fundamentales en la base y siete variables. Por lo tanto el número de grupos adimensionales que se pueden formar es:  $7 - 3 = 4$ . Vamos a ver como formamos los grupos adimensionales. Usamos el signo igual en el sentido puramente dimensional, es decir, que “=” simboliza que las unidades de lo que está situado a su izquierda son las mismas que las de lo que está situado a su derecha.

$$\begin{aligned} \Delta P = \frac{F}{L^2} \Rightarrow F = \Delta P \times L & \quad g_c = \frac{ML}{F \tau^2} \Rightarrow F = \frac{M L}{\tau^2 g_c} \\ \rho = \frac{M}{L^3} \Rightarrow M = \rho \times L^3 & \quad V = \frac{L}{\tau} \Rightarrow \tau^2 = \frac{L^2}{V^2} \\ \therefore \Delta P \times L^2 = \frac{\rho L^3 L}{L^2} = \frac{\rho L^3 V^2}{g_c} \Rightarrow \boxed{\Pi_1 = \frac{\Delta P g_c}{\rho V^2}} & \quad (\text{número de Euler}) \end{aligned} \quad (13-2)$$

$$\boxed{\Pi_2 = \frac{D V \rho}{\mu}} \quad (\text{número de Reynolds}) \quad (13-3)$$

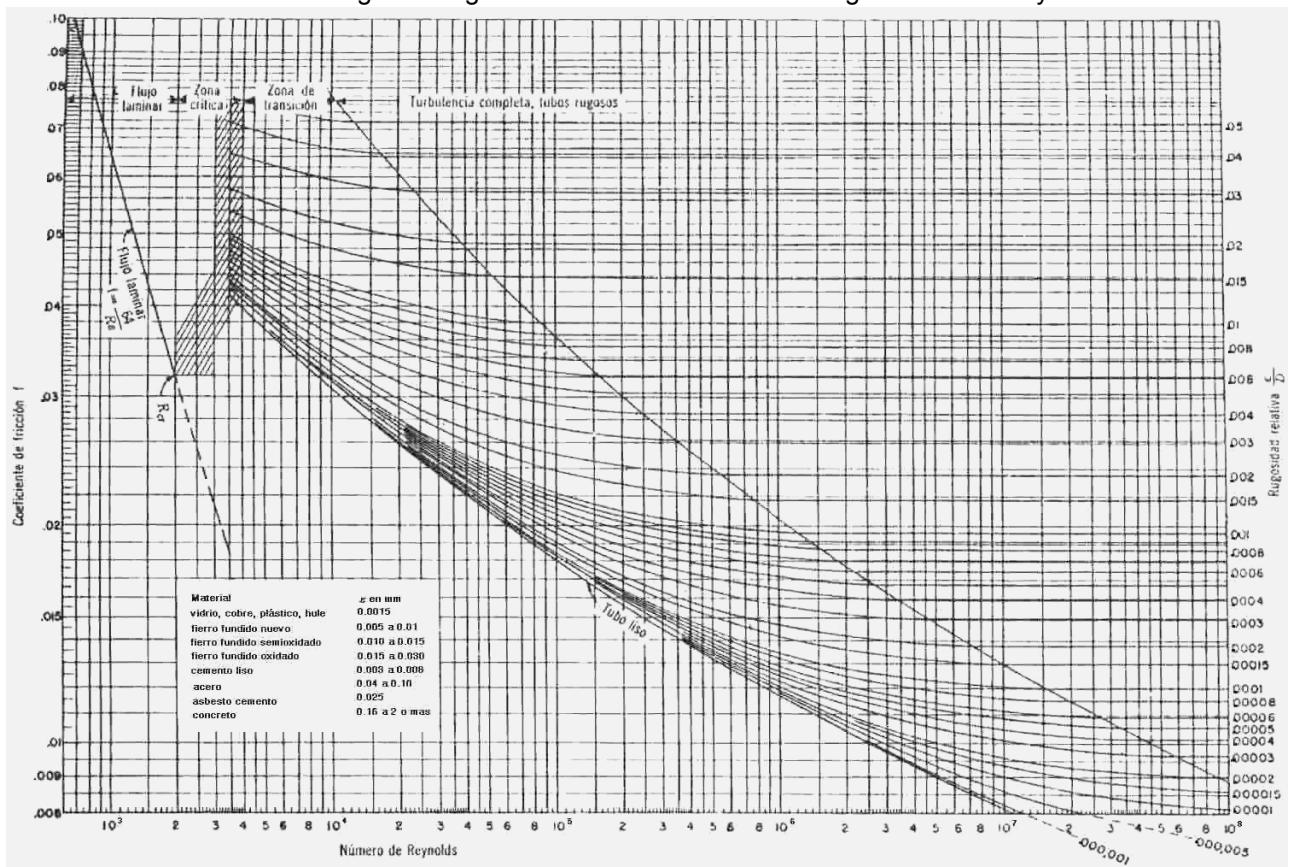
$$\Pi_3 = \frac{L}{D} \quad (13-4) \quad \Pi_4 = k = \frac{\varepsilon}{D} \quad (13-5)$$

Entonces la función se puede escribir luego de alguna transformación:

$$\begin{aligned} \Phi \left( \frac{D V \rho}{\mu}, \frac{\Delta P g_c}{\rho V^2}, \frac{L}{D}, \frac{\varepsilon}{D} \right) = 1 \Rightarrow \frac{\Delta P g_c}{\rho V^2} = \Phi_1 \left( \frac{D V \rho}{\mu}, \frac{L}{D}, \frac{\varepsilon}{D} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\Delta P}{\rho} = 2 \frac{V^2}{2 g_c} \Phi_1 \left( \frac{D V \rho}{\mu}, \frac{L}{D}, \frac{\varepsilon}{D} \right) \Rightarrow \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{L}{D} \frac{V^2}{2 g_c} \Phi_2 \left( \frac{D V \rho}{\mu}, \frac{\varepsilon}{D} \right) \end{aligned}$$

Tomando un factor de “fricción”  $f = \Phi_2 \left( \frac{D V \rho}{\mu}, \frac{\varepsilon}{D} \right)$  tenemos:  $\boxed{\Delta P = f \rho \frac{L}{D} \frac{V^2}{2 g_c}}$  (13-6)

$f$  es el llamado “factor de fricción” que se puede obtener de la gráfica de Moody que está en todos los textos de Mecánica de Fluidos. La siguiente figura es la forma mas usada del gráfico de Moody.



También se puede calcular por medio de funciones obtenidas por métodos de ajuste no lineal. La mejor fórmula es la de S.W. Churchill (*Chemical Engineering*, nov. 7, 1977 pág. 91-92) apta tanto para régimen laminar o turbulento.

$$f = \left\{ \left( \frac{8}{N_{Re}} \right)^{12} + \left[ \left( \frac{37530}{N_{Re}} \right)^{16} + \left( -2.457 \times \ln \left[ \left( \frac{7}{N_{Re}} \right)^{0.9} + \frac{0.27 \times \varepsilon}{D} \right]^{16} \right]^{-1.5} \right]^{1/12} \right\} \quad (13-7)$$

Alternativamente, se puede usar la siguiente fórmula sólo para régimen laminar:

$$f = \frac{64}{N_{Re}} \quad (13-7')$$

Para régimen turbulento, se puede usar la fórmula de Colebrook y White:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \times \log_{10} \left[ \frac{\varepsilon}{3.7 \times D} + \frac{2.51}{N_{Re} \sqrt{f}} \right] \quad (13-7'')$$

También para régimen turbulento da muy buenos resultados la fórmula de Moody que tiene la ventaja sobre la anterior de no exigir cálculos iterativos:

$$f = 0.0055 \left[ 1 + \left( 20000 \frac{\varepsilon}{D} + \frac{10^6}{N_{Re}} \right)^{1/3} \right] \quad (13-7''')$$

El factor  $f$  también se puede estimar por medio de la gráfica de Moody que da valores muy similares a los que proporciona la ecuación (13-7''').

### Ejemplo 13.1 Cálculo de la pérdida de carga de una tubería recta.

Determinar la pérdida de carga en 300 m de tubería de acero galvanizado de 15 cm de diámetro en la que fluyen 50 litros/seg de agua a 15 °C.

Datos

$$1) \text{ del fluido: } \rho = 10^3 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}, \quad v = 1.14 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}}$$

$$2) \text{ de la tubería: adoptamos } \varepsilon = 0.015 \text{ cm} \Rightarrow \frac{\varepsilon}{D} = \frac{0.015}{15} = 1 \times 10^{-3}$$

Solución

$$\text{Cálculo de } V: \quad V = \frac{Q}{A} = \frac{4Q}{\pi D^2} = 2.83 \frac{\text{m}}{\text{seg}} \Rightarrow N_{Re} = \frac{D \cdot V}{v} = \frac{0.15 \times 2.83}{10^{-3}} = 37200$$

De la gráfica de Moody:  $f = 0.021$

$$\text{De la ecuación de Darcy: } h_f = f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g} = 0.021 \frac{300}{0.15} \frac{2.83^2}{2 \times 9.8} = 17 \text{ m}$$

### 13.2.2 Conductos de sección no circular

Si bien hemos deducido la ecuación de Darcy para conductos de sección circular, se puede aplicar a casos en que la sección tiene otra forma mediante el concepto de diámetro equivalente. Se define el diámetro equivalente por:

$$D_e = 4 \frac{\text{Área transversal de flujo}}{\text{Perímetro mojado}} \quad (13-8)$$

Así para un conducto circular de diámetro uniforme totalmente lleno el diámetro equivalente resulta:

$$D_e = 4 \frac{\pi D^2}{4\pi D} = D$$

Este método no es exacto para secciones de forma muy compleja, especialmente en la zona de régimen laminar, pero se puede aplicar sin inconvenientes en secciones simples tales como rectángulos, cuadrados etc.

En el caso de conductos rectangulares en la zona laminar los valores de pérdida de carga obtenidos basándose en el diámetro equivalente se deben corregir multiplicando por:

$$0.9 + 0.6 \left( \frac{a-b}{a+b} \right) \quad \text{donde } a \text{ y } b \text{ son lados del rectángulo, } a > b.$$

Los valores calculados de diámetro equivalente dan mejores resultados en régimen laminar si se los multiplica por 1.25, con la excepción de los conductos rectangulares en los que conviene usar la corrección anterior. No se requiere corrección para régimen turbulento.

### Ejemplo 13.2 Cálculo del diámetro equivalente de tuberías de diversas formas.

Hallar las expresiones para calcular el diámetro equivalente de los siguientes conductos totalmente llenos: a) circular de diámetro  $D$ ; b) cuadrado de lado  $L$ ; c) anular de diámetros  $D_1$  y  $D_2$ , siendo  $D_1 < D_2$ ; d) rectangular de lados  $a$  y  $b$ , siendo  $a > b$ .

#### Solución

Por definición  $D_e = 4A/P$ . Aplicamos esta fórmula a cada caso.

$$\text{a)} D_e = 4 \frac{\pi D^2 / 4}{\pi D} = D$$

$$\text{b)} D_e = 4 \frac{L^2}{4L} = L$$

$$\text{c)} D_e = 4 \frac{\pi D_2^2 / 4 - \pi D_1^2 / 4}{\pi D_2 + \pi D_1} = \frac{D_2^2 - D_1^2}{D_2 + D_1} = D_2 - D_1$$

$$\text{d)} D_e = 4 \frac{ab}{2(a+b)} = \frac{2ab}{a+b}$$

### **13.2.3 Resistencias producidas por accesorios**

La influencia de accidentes en tuberías (codos, reducciones de sección, válvulas y otros accesorios) se toma en cuenta asignando una longitud equivalente de tubería recta a cada accidente, según tabulaciones realizadas en base a datos experimentales que se pueden consultar en manuales y textos. La longitud equivalente sería la longitud de tubería recta que produciría la misma caída de presión que un accesorio si se lo reemplaza por tubería. Por lo tanto, en el término  $L$  quedan englobados no sólo la longitud real de tubería sino la suma de longitud real y todas las longitudes equivalentes a accesorios. La longitud  $L$  corresponde a la suma de la longitud real de tubo recto  $L_t$  mas la longitud equivalente a los accesorios  $L_e$ . La pérdida de carga por efecto de los accesorios y del tubo recto (sin accesorios) es:

$$\frac{\Delta P}{\rho} = f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g_c} = f \frac{L_t + L_e}{D} \frac{V^2}{2g_c}$$

Otra forma de evaluar la influencia de accidentes en tuberías es por medio del método de las "cargas de velocidad". El método de las cargas de velocidad consiste en asignar a cada accesorio un valor  $k$  tal que al multiplicarlo por la carga de velocidad circulante por la tubería sea igual a la pérdida de carga debida al accesorio.

Luego se suman todos los valores para el conjunto de accesorios presentes en la tubería.

Una carga de velocidad se define como la energía cinética por unidad de masa circulante, es decir:

$$\frac{V^2}{2g_c}$$

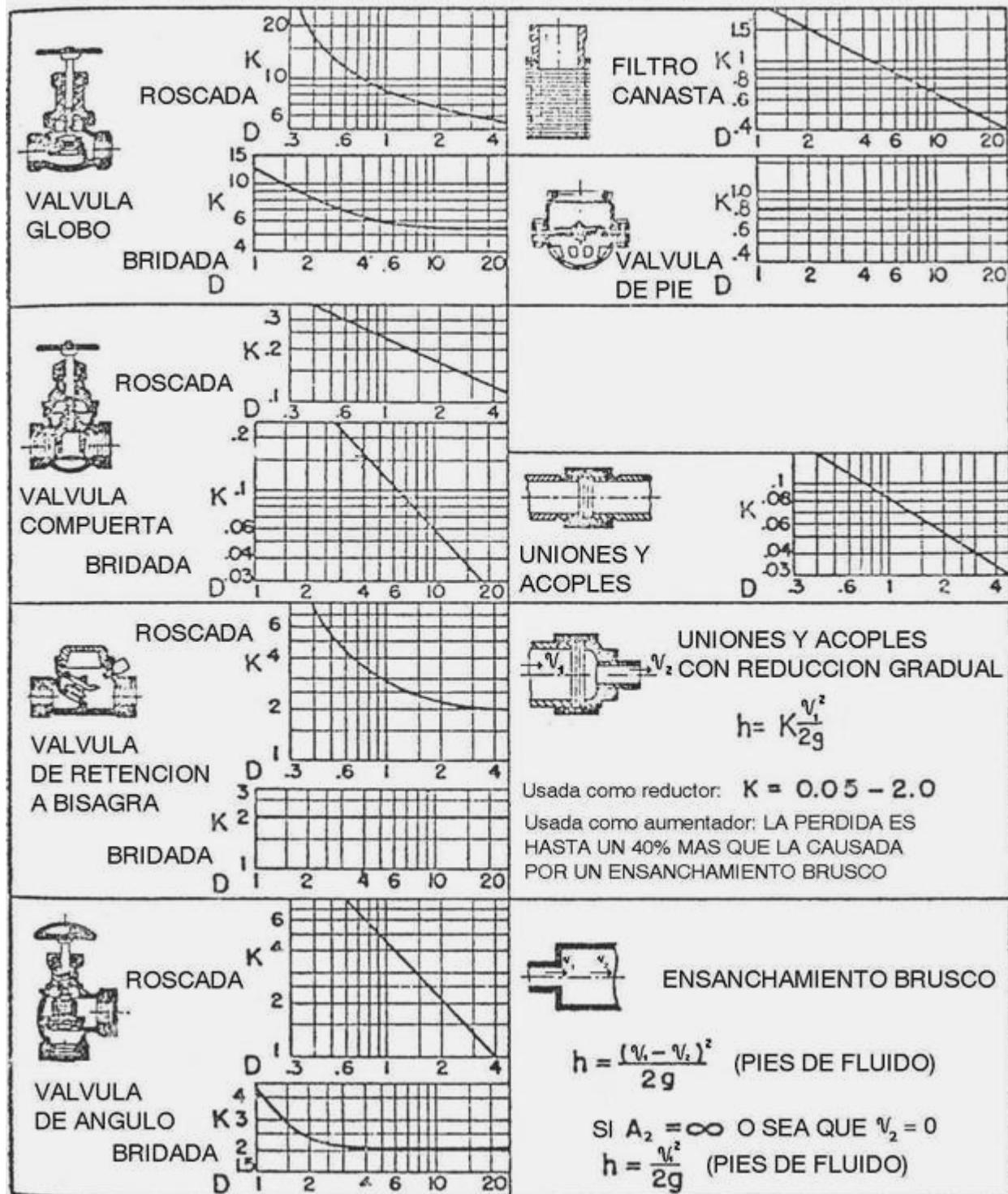
Entonces la pérdida de carga del conjunto de accesorios mas tubería recta es:

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{V^2}{2g_c} \sum k + f \frac{L_t}{D} \frac{V^2}{2g_c} = \left[ \frac{f L_t}{D} + \sum k \right] \frac{V^2}{2g_c}$$

Adjuntamos varias gráficas que permiten calcular pérdidas secundarias.

Las gráficas del *Hydraulics Institute* para el método de las cargas de velocidad son generalmente aceptadas como suficientemente exactas para la mayor parte de los cálculos de ingeniería.

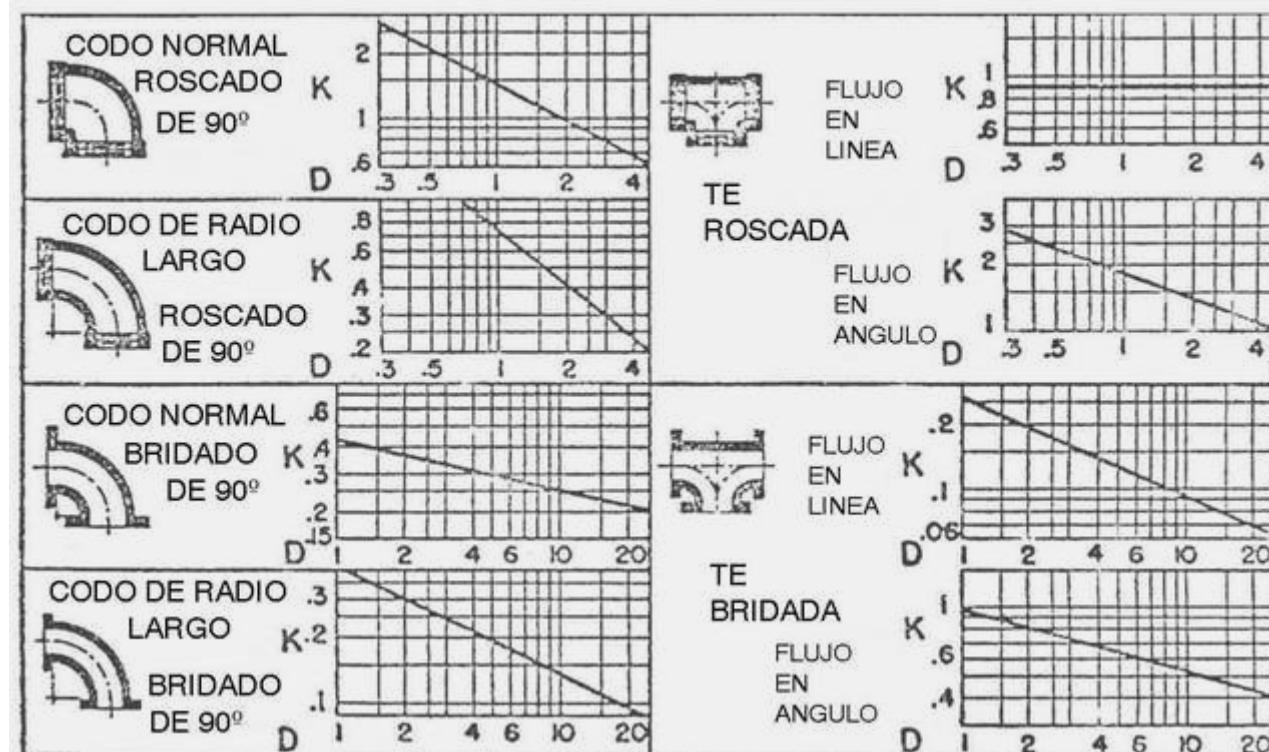
### COEFICIENTES DE RESISTENCIA PARA VALVULAS, UNIONES Y ACOPLES



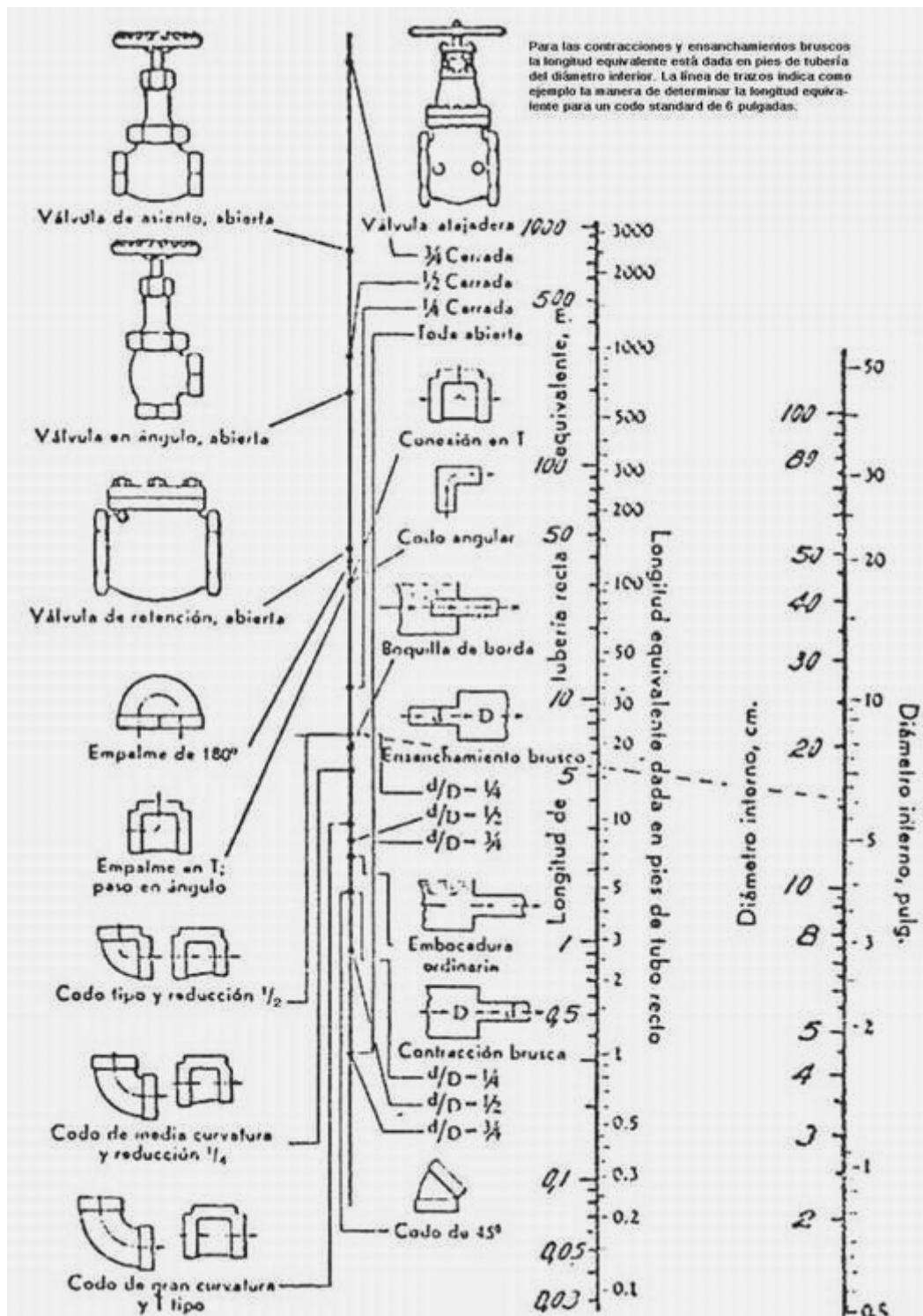
## COEFICIENTES DE RESISTENCIA PARA ENTRADAS, CODOS y CURVAS

	ENTRADA O REDUCTOR ABOCINADO $K = 0.05$		CODO NORMAL ROSCADO DE $45^\circ$
	ENTRADA DE BORDES A ESCUADRA $K = 0.5$		CODO DE RADIO LARGO DE $45^\circ$
	ENTRADA PROYECTADA HACIA ADENTRO $K = 1.0$		CURVA DE RETORNO ROSCADA
NOTA: K DISMINUYE CON EL ESPESOR DE TUBO Y PARA BORDES REDONDEADOS			 CURVA DE RETORNO BRIDADA

## COEFICIENTES DE RESISTENCIA PARA CODOS Y TES



La gráfica de Crane Co. para cálculo de longitudes equivalentes se continúa usando aún hoy. Se observa en la página siguiente en forma de nomograma.



Cabe aclarar que tanto en el caso del nomograma de Crane como en el de los datos del *Hydraulics Institute* los diámetros están en pulgadas, y son nominales. En teoría, ambos métodos debieran dar resultados comparables. Igualando las dos ecuaciones se deduce:

$$f \frac{L_t + L_e}{D} \frac{V^2}{2g_c} = \left[ \frac{f L_t}{D} + \sum k \right] \frac{V^2}{2g_c}$$

de donde:

$$f \frac{L_t + L_e}{D} = \left[ \frac{f L_t}{D} + \sum k \right] \Rightarrow f \frac{L_e}{D} = \sum k \Rightarrow L_e = \frac{D \sum k}{f}$$

Sin embargo proporcionan resultados diferentes.

De acuerdo a Hooper (*Chemical Engineering*, August 24, 1981, pág. 96-100) el método siguiente describe con mayor exactitud el comportamiento de accesorios.

$$K = \frac{K_1}{N_{Re}} + K_2 \left( 1 + \frac{1}{D} \right)$$

donde:  $N_{Re}$  = número de Reynolds.

$D$  = diámetro de tubo (en pulgadas).

$K_1, K_2$  = coeficientes dados en tablas.

Los valores de  $K_1$  y  $K_2$  se pueden obtener de la siguiente tabla.

TIPO DE ACCIDENTE	$K_1$	$K_2$
<b>VÁLVULAS</b>		
<i>Válvulas de compuerta, esférica, de robinete</i>		
Tamaño de línea completa, $\beta = 1.0$	300	0.10
Tamaño reducido, $\beta = 0.90$	500	0.15
Globo, standard	1500	4.00
Globo, tipo Y o ángulo	1000	2.00
Diaphragma, tipo atajadera	1000	2.00
Mariposa	800	0.25
<i>Válvulas de retención</i>		
De tipo vertical (asiento de elevar)	2000	10.00
De tipo charnela (asiento pivotante)	1500	1.50
De tipo disco giratorio	1000	0.50
<b>TE</b>		
Usada como codo → $\overline{T}$		
↓		
Standard, roscadas	500	0.70
Largo radio $R/D = 1.5$ , roscadas	800	0.40
Standard, bridadas o soldadas	800	0.80
Para enchufar	1000	1.00
Usada como tubo → $\overline{T}$ →		
Roscadas	200	0.10
Bridadas o soldadas	150	0.50
Para enchufar	100	0.00
<b>CODOS</b>		
<i>Codos de 90°</i>		
Standard $R/D = 1$ , roscado	800	0.40
Standard $R/D = 1$ , bridado o soldado	800	0.25
De largo radio, $R/D = 1.5$ , cualquier tipo	800	0.20
<i>Codos de 90° soldados hechos con tubo recto (<math>R/D = 1.5</math>)</i>		
Una soldadura (ángulo de 90°)	1000	1.15
Dos soldaduras (ángulo de 45°)	800	0.35
Tres soldaduras (ángulo de 30°)	800	0.30
Cuatro soldaduras (ángulo de 22.5°)	800	0.27
Seis soldaduras (ángulo de 18°)	800	0.25
<i>Codos de 45°</i>		
Standard $R/D = 1$ , todos los tipos	500	0.20
Largo radio $R/D = 1.5$ , todos los tipos	500	0.15
Soldado, 1 soldadura, 45°	500	0.25
Soldado, 2 soldaduras, 22.5°	500	0.15
<i>Codos de 180°</i>		
Standard $R/D = 1$ , roscados	1000	0.60
Standard $R/D = 1$ , bridados o soldados	1000	0.35
Largo radio $R/D = 1.5$ , todos los tipos	1000	0.30

Nota:  $R/D$  = relación del radio de curvatura de codo o curva al diámetro de tubo.

Son excepciones los siguientes casos: reducciones de sección, ensanchamientos de sección y orificios. En este caso, Hooper (*Chemical Engineering* November 7 1988, pág. 89-92) recomienda el siguiente método.

**1–Reducciones de sección de tubería.**

1.a–Reducción brusca o cuadrada

$$K = \left( 1.2 + \frac{160}{N_{Re1}} \right) (\beta^4 - 1) \quad (\text{Para } N_{Re1} \leq 2500)$$

$$K = (0.6 + 0.8f)(\beta^2 - 1)\beta^2 \quad (\text{Para } N_{Re1} > 2500)$$

1.b–Reducción abocinada o en ángulo ( $\theta$  = ángulo de convergencia)

$$K = \left( 1.2 + \frac{160}{N_{Re1}} \right) (\beta^4 - 1) \sqrt{1.6 \times \operatorname{sen}(\theta/2)} \quad (\text{Para } 0^\circ \leq \theta \leq 45^\circ)$$

$$K = \left( 1.2 + \frac{160}{N_{Re1}} \right) (\beta^4 - 1) \sqrt{\operatorname{sen}(\theta/2)} \quad (\text{Para } 45^\circ \leq \theta \leq 180^\circ)$$

1.c–Reducción abocinada redondeada

$$K = \left( 0.1 + \frac{50}{N_{Re1}} \right) (\beta^4 - 1)$$

Nota: (en todos los casos  $N_{Re1}$  se refiere al número de Reynolds calculado en base al diámetro mayor).
$$\beta = \frac{D_1}{D_2}$$
 (relación de diámetro *mayor a menor*);  $f$  es el factor de fricción de la ecuación de Darcy.
**2–Orificios.**

2.a–Orificio de paredes finas

$$K = \left( 2.72 + \beta^2 \left[ \frac{120}{N_{Re1}} - 1 \right] \right) (1 - \beta^2) (\beta^4 - 1) \quad (\text{Para } N_{Re1} \leq 2500)$$

$$K = \left( 2.72 + \beta^2 \left[ \frac{4000}{N_{Re1}} - 1 \right] \right) (1 - \beta^2) (\beta^4 - 1) \quad (\text{Para } N_{Re1} > 2500)$$

2.b–Orificio de paredes gruesas

$$K = \left( 2.72 + \beta^2 \left[ \frac{120}{N_{Re1}} - 1 \right] \right) (1 - \beta^2) (\beta^4 - 1) \left[ 0.584 + \frac{0.0936}{\left( \frac{L}{D_2} \right)^{1.5} + 0.225} \right]$$

Nota:  $\beta = \frac{D_1}{D_2}$  (relación de diámetro mayor a menor);  $L$  = longitud de pared del orificio grueso. Válido para  $L/D_2 < 5$ , caso contrario analizar como reducción y ensanchamiento.**3–Ensanchamientos de sección de tubería.**

3.a–Ensanchamiento brusco o cuadrado

$$K = 2(1 - \beta^4) \quad (\text{Para } N_{Re1} \leq 4000)$$

$$K = (1 + 0.8f)(1 - \beta^2)^2 \quad (\text{Para } N_{Re1} > 4000)$$

3.b–Ensanchamiento abocinado o en ángulo

$$K = 2(1 - \beta^4)C \quad (\text{Para } N_{Re1} \leq 4000)$$

$$K = (1 + 0.8f)(1 - \beta^2)^2 C \quad (\text{Para } N_{Re1} > 4000)$$

$$C = 1 \quad \text{Para } \theta > 45^\circ$$

$$C = 2.6 \times \operatorname{sen}(\theta/2) \quad \text{Para } \theta \leq 45^\circ$$

3.c–Ensanchamiento abocinado redondeado

$$K = 2(1 - \beta^4) \quad (\text{Para } N_{Re1} \leq 4000)$$

$$K = (1 + 0.8f)(1 - \beta^2)^2 \quad (\text{Para } N_{Re1} > 4000)$$

**Ejemplo 13.3 Cálculo de la pérdida de carga debida a accesorios.**

Calcular la pérdida de carga de un tramo de tubería de 1000 m de longitud, 30 cm de diámetro, que transporta agua a 15 °C con una velocidad de 1.5 m/seg. La tubería tiene los siguientes accesorios: una válvula de asiento abierta, 4 codos de 90° de media curvatura y una T recorrida en paso directo. La tubería es de acero comercial lista 40.

**Datos**

$$1) \text{ del fluido: } \rho = 10^3 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \quad v = 1.14 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}}$$

$$2) \text{ de la tubería: adoptamos } \epsilon = 0.009 \text{ m} \Rightarrow \frac{\epsilon}{D} = \frac{0.009}{0.3} = 3 \times 10^{-4}$$

**Solución**

$$a) \text{ cálculo del número de Reynolds. } N_{Re} = \frac{D V}{v} = \frac{0.3 \times 1.5}{1.14 \times 10^{-6}} = 395000$$

Calculamos por la ecuación (13-7")  $f = 0.0167$

b) cálculo por el método de longitudes equivalentes. Con el nomograma obtenemos:

1 válvula de asiento abierta, c/u 106 m      106 m

4 codos de 90° de media curvatura, c/u 8.5 m      34 m

1 T paso directo, c/u 7 m      7 m

$$\text{TOTAL } \sum l_e = 147 \text{ m}$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = f \frac{L_t}{D} \frac{V^2}{2g_c} + f \frac{L_e}{D} \frac{V^2}{2g_c} = 0.0167 \frac{1000}{0.3} \frac{1.5^2}{2 \times 9.8} + 0.0167 \frac{147}{0.3} \frac{1.5^2}{2 \times 9.8} =$$

$$= 6.39 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}} + 0.94 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}}$$

$$\text{Por lo tanto: } \Delta P \text{ de tubería recta} = 0.639 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}; \quad \Delta P \text{ de accesorios} = 0.094 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}$$

c) cálculo por el método de las cargas de velocidad. De las gráficas obtenemos:

1 válvula de asiento abierta, c/u 0.2      0.2

4 codos de 90° de media curvatura, c/u 0.6      2.4

1 T paso directo, c/u 0.46      0.46

$$\text{TOTAL } \sum k = 3.06$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g_c} + \sum k \frac{V^2}{2g_c} = 6.39 + 3.06 \frac{1.5^2}{2 \times 9.8} = 6.39 + 0.35$$

$$\text{Por lo tanto: } \Delta P \text{ de tubería recta} = 0.639 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}; \quad \Delta P \text{ de accesorios} = 0.035 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}$$

La diferencia entre los resultados de ambos métodos es importante.

$$d) \text{ cálculo por el método de Hooper. } K = \frac{K_1}{N_{Re}} + K_2 \left( 1 + \frac{1}{D} \right)$$

Puesto que  $D$  tiene que estar en pulgadas, tenemos:  $D = 30/2.54 = 11.81"$

De las tablas obtenemos:

Accesorio	$K_1$	$K_2$	$K$	Total
-----------	-------	-------	-----	-------

válvula de asiento abierta	1500	4.00	4.34	4.34
----------------------------	------	------	------	------

codos de 90° de media curvatura	800	0.25	0.273	1.09
---------------------------------	-----	------	-------	------

T paso directo	800	0.80	0.87	0.87
----------------	-----	------	------	------

$$\text{TOTAL } \sum k = 6.3$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g_c} + \sum k \frac{V^2}{2g_c} = 6.39 + 6.3 \frac{1.5^2}{2 \times 9.8} = 6.39 + 0.72$$

$$\text{Por lo tanto: } \Delta P \text{ de tubería recta} = 0.639 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}; \quad \Delta P \text{ de accesorios} = 0.072 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}$$

Este resultado (que consideramos el mas exacto) muestra que los métodos mas antiguos dan resultados erráticos. Si bien la diferencia en este caso es pequeña porque los accesorios son pocos en una tubería de 1 kilómetro, en casos de tuberías llenas de accesorios la diferencia es significativa.

Las resistencias ofrecidas por accesorios en la zona laminar se deben corregir ya que los valores de longitud equivalente tabulados corresponden en su totalidad a experiencias realizadas primordialmente en la zona turbulenta. Por lo general no se suele proyectar tuberías para que funcionen en régimen laminar, pero en ciertos casos esto no se puede evitar, como cuando hay que transportar un líquido muy viscoso.

Walker, Lewis, McAdams y Gilliland ("Principles of Chemical Engineering" McGraw-Hill, 1937 pág. 85-86) recomiendan usar la siguiente corrección:

$$L_l = \frac{N_{Re}}{1000} L_t$$

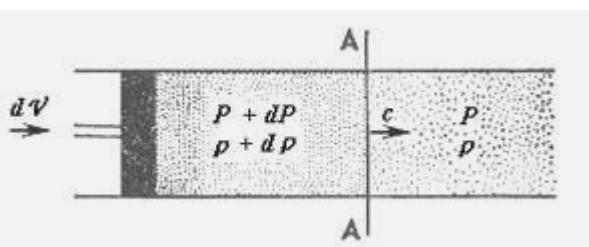
Donde:  $L_l$  es la longitud equivalente para  $N_{Re} > 1000$  (turbulento);

$L_l$  es la longitud equivalente para  $N_{Re} < 1000$  (laminar).

### 13.3 Velocidad del sonido en fluidos compresibles. Número de Mach

La velocidad del sonido es la velocidad con que se propagan en un medio continuo las pequeñas variaciones en su densidad que produce una perturbación. Se consideran pequeñas perturbaciones a aquellas cuya amplitud, es decir la magnitud de la desviación local de la presión con respecto a la velocidad media, es minúscula.

Sea una perturbación que se propaga en un fluido compresible en reposo, gas o líquido. Si bien los líquidos son muy poco compresibles, tienen una compresibilidad que se manifiesta en que son capaces de transmitir el sonido. Esta perturbación es producida por un émbolo que en un instante se mueve muy rápidamente con una velocidad  $dV$ , como un diafragma al que se golpea con el dedo. Esto produce una compresión en la capa de fluido que está en contacto directo con el émbolo, que transmite su presión a la capa siguiente y así sucesivamente, produciéndose un frente de onda que se mueve con celeridad  $c$ .



Supongamos que en un instante  $d\tau$  el frente de onda llegó hasta la posición indicada como A en el croquis. Por delante del frente de onda (a su derecha) el fluido no está perturbado, tiene una presión  $P$  y una densidad  $\rho$ . Por detrás el fluido tiene una presión  $P + dP$  y una densidad  $\rho + dp$ , y se mueve con una velocidad  $dV$  hacia la derecha. Es muy importante distinguir la velocidad del frente de onda ( $c$ ) que se debe a un mecanismo de propagación por compresión y descompresión, de la velocidad de las moléculas aceleradas por el pistón, que no puede exceder a la velocidad del propio pistón ( $dV$ ). La masa de fluido no perturbado contenido en el espacio recorrido por el frente de onda en el instante  $d\tau$  viene dada por la sección A del conducto, la densidad no perturbada  $\rho$  y la velocidad  $c$  del frente:

$$dM_n = c d\tau \rho A$$

O sea, espacio recorrido por el frente multiplicado por densidad por sección.

La masa de fluido perturbado que la sección deja atrás en su movimiento en el tiempo  $d\tau$  será también densidad del medio perturbado por velocidad del frente respecto del medio por sección por tiempo; pero como el medio perturbado se mueve hacia la derecha con una velocidad  $dV$  la velocidad del frente respecto al medio no es  $c$  sino  $(c - dV)$  de donde resulta:

$$dM_p = (\rho + dp) A (c - dV) d\tau$$

Ahora bien, como la cantidad de masa contenida en el volumen que queda entre el pistón y el frente de onda es única, debe ser:  $dM_n = dM_p$  o sea:

$$\rho A c d\tau = (\rho + dp) A (c - dV) d\tau \Rightarrow \rho c = (\rho + dp)(c - dV) \quad (13-9)$$

En esta ecuación tenemos dos incógnitas:  $V$  y  $c$ . Para resolverlas necesitamos otra ecuación que esté en función de  $V$  y  $c$ . Esta ecuación es la de conservación de la cantidad de movimiento dada en función del impulso y la variación de la cantidad de movimiento, es decir, la variación de la cantidad de movimiento de un cuerpo de masa  $M$  es igual al impulso que recibe bajo la acción de una fuerza  $F$ .

En el tiempo  $d\tau$  la velocidad de la masa no perturbada de fluido  $dM_n$  varía desde cero hasta  $dV$ . Por lo tanto, la variación de la cantidad de movimiento de esta masa es:  $dM_n dV$ .

En cuanto a la fuerza que actúa sobre esta masa es igual al producto del área transversal del tubo A por la diferencia de presiones entre derecha e izquierda de la sección considerada, es decir  $dP$ . Por lo tanto el impulso de la fuerza será:  $A dP d\tau$ .

Por lo tanto igualando:

$$A dP d\tau = dM_n dV = \rho A c d\tau dV \Rightarrow dP = \rho c dV \quad (13-10)$$

Operando con la ecuación (13-9):

$$\rho c = (\rho + d\rho)(c - dV) = \rho c - \rho dV + c d\rho - d\rho dV \Rightarrow c d\rho - \rho dV - d\rho dV = 0$$

$$\text{Pero de la ecuación (13-10): } \rho dV = \frac{dP}{c} \Rightarrow c d\rho - \frac{dP}{c} - d\rho dV = 0 \therefore c^2 d\rho - dP - c d\rho dV = 0$$

Despreciando ( $d\rho dV$ ) por ser un diferencial de segundo orden tenemos:

$$dP = c^2 d\rho \Rightarrow c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}} \quad (13-11)$$

Esta ecuación tiene un gran interés histórico porque fue usada en 1687 por Isaac Newton para calcular la velocidad del sonido en los gases. Newton supuso que la transmisión del sonido ocurría isotérmicamente, entonces empleó la ley de Boyle y Mariotte (1666):

$$PV = K.$$

$$\text{De ella se deduce: } PV = \frac{P}{\rho} = K \Rightarrow P = \rho \times K \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = K = \frac{P}{\rho}$$

Ahora, los valores calculados por Newton eran un 20% menores que los medidos en la realidad, lo que increíblemente indujo al gran Isaac Newton a falsear sus resultados experimentales para que se ajustaran con su teoría, en uno de los casos mas antiguos de deshonestidad científica de los que se tenga noticia. Laplace interpretó este hecho como una falla del razonamiento de Newton, ya que como las ondas de presión viajan muy rápido, no dan tiempo a establecer intercambio de calor con el medio, de modo que la derivada se debería calcular para un proceso adiabático, es decir:

$$c = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S} \quad (*)$$

Considerando ahora un proceso adiabático tenemos:

$$\begin{aligned} PV^\gamma &= \frac{P}{\rho^\gamma} = \text{constante} \Rightarrow P = \rho^\gamma \times \text{constante} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = \gamma \rho^{\gamma-1} \times \text{constante} = \gamma \rho^{\gamma-1} \times \frac{P}{\rho^\gamma} = \frac{\gamma P}{\rho} \end{aligned}$$

Por una cuestión de unidades, para poder usar el sistema de unidades "usuales" escribimos la ecuación (\*):

$$c = \sqrt{g_c \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S} \quad (**)$$

Para un gas ideal es:

$$\rho = \frac{PM}{R' T}$$

donde  $PM$  es el peso molecular.

Entonces tenemos reemplazando arriba:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma g_c R' T}{PM}} \quad (13-12)$$

El número de Mach es el cociente de la velocidad con que se mueve un fluido respecto de un sistema en reposo (o la velocidad con que se mueve un objeto en el seno de un fluido en reposo) dividida por la velocidad del sonido en ese fluido. Por lo tanto, el número de Mach es:

$$N_M = \frac{V}{c} = \frac{V}{\sqrt{\gamma g_c R T}} \quad (13-13)$$

### 13.4 Flujo compresible sin fricción

Estudiaremos ahora el flujo compresible de gases y vapores sin fricción. Sea un sistema integrado por un conducto de sección transversal uniforme por el que circula un gas o vapor. La circulación se produce como consecuencia de la diferencia de presiones que hay en el interior del conducto. Como sabemos, los fluidos se desplazan desde los sectores de mayor presión hacia los de menor presión, una evolución que en el caso de fluidos compresibles siempre viene acompañada de una expansión. El gas o vapor se expande a medida que avanza por el conducto, disminuyendo su densidad (y aumentando su volumen específico) desde la entrada a la salida del conducto. A medida que se expande, aumenta su velocidad porque se ve acelerado por el efecto de la fuerza resultante de la diferencia de presiones, o si se quiere se ve "empujado" por la mayor presión que tiene a sus espaldas a medida que avanza.

Ahora, la pregunta clave es la siguiente. Si el gas o vapor está sujeto a una aceleración constante que proporciona la diferencia de presiones, en un conducto suficientemente largo podría teóricamente alcanzar cualquier velocidad. Llevando este razonamiento al límite, si el conducto fuese infinitamente largo podría llegar a tener una velocidad infinita. Sin embargo, sabemos por la Teoría de la Relatividad que la velocidad de la luz es la máxima alcanzable en la práctica, así que ese razonamiento hace agua. Resulta evidente que debe haber una velocidad máxima mucho menor, y en consecuencia, finita.

La Termodinámica proporciona una explicación a esta paradoja. Sabemos que la velocidad del sonido en un medio es la velocidad con que se propaga una perturbación en ese medio, como hemos visto en el apartado anterior. Además, agregaremos que la velocidad del sonido es la velocidad *máxima* con la que se puede desplazar una perturbación en ese medio, porque si suponemos que se puede desplazar con una velocidad mayor, esa sería la velocidad del sonido. Mas adelante demostraremos que la velocidad del sonido es la máxima velocidad que puede alcanzar el gas o vapor en una expansión libre. En estas condiciones, de acuerdo a la ecuación (13-13) el número de Mach vale uno.

En la práctica, dado que la viscosidad de los gases y vapores es muy pequeña comparada con la viscosidad de los líquidos, la hipótesis de flujo sin fricción no es descabellada para muchas condiciones reales. Por ejemplo, puede describir bastante exactamente el flujo real de gases en condiciones tales que el efecto de la fricción sea despreciable si se lo compara con el de la expansión. Esto es lo que sucede en el caso de tener tramos cortos de tubería o cuando el diámetro del conducto es grande o el gas circula a baja velocidad.

Podemos usar dos hipótesis o modelos básicos para representar el flujo compresible sin fricción. La primera hipótesis es suponer que el flujo es isotérmico, y la segunda es suponer que es adiabático. Ambas representan condiciones límite o idealizaciones. En la realidad probablemente las condiciones de flujo están en una situación intermedia entre ambos modelos ideales, con variaciones de temperatura moderadas y algo de transporte de calor a través de las paredes del conducto.

#### 13.4.1 Flujo isotérmico compresible sin fricción

La situación real que mas se aproxima al modelo ideal de transporte de gases o vapores sin fricción en condiciones isotérmicas es el flujo a bajas velocidades y en tramos largos. Al ser a baja velocidad, el gas tiene tiempo de intercambiar calor con el medio, a menos que el conducto se encuentre muy bien aislado.

De la ecuación del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos tenemos (ecuación (4-13) de Bernoulli) del apartado 4.2.1 del capítulo 4:

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = - \sum w_0$$

Para nuestras condiciones, el trabajo distinto del de expansión vale cero. Asimismo, por tratarse de gases o vapores la diferencia de energía potencial se puede despreciar. En consecuencia, la ecuación (4-13) queda reducida a la siguiente.

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} = 0$$

Expresando la ecuación anterior en forma diferencial y recordando que  $1/\rho = v$  se obtiene:

$$v dP + \frac{dV^2}{2 g_c} = 0$$

Observamos que en la ecuación anterior se mantiene la homogeneidad dimensional. En efecto, si se usa un sistema racional de unidades como el SIMELA, entonces  $g_c$  vale 1 sin unidades por lo que obtenemos para el segundo sumando de la ecuación anterior las unidades  $(\text{m}/\text{seg})^2$ . Esto es lo mismo que las unidades  $(\text{Nw}\times\text{m})/\text{Kg}$ , que se obtienen del primer sumando. Analizando las unidades del primer sumando tenemos:

$$[v dP] = [v][dP] = \frac{m^3}{Kg} \frac{\text{Newtons}}{m^2} = \frac{m^3}{Kg} \frac{Kg \frac{m}{\text{seg}^2}}{m^2} = \frac{m^2}{\text{seg}^2}$$

Si usamos un sistema de unidades "usuales" es:  $g_c = 9.8 \frac{\text{Kg} \times \text{m}}{\text{Kg}_f \times \text{seg}^2}$

Entonces se deduce:  $\left[ \frac{V^2}{g_c} \right] = \frac{\frac{m^2}{\text{seg}^2}}{\frac{\text{Kg} \times \text{m}}{\text{Kg}_f \times \text{seg}^2}} = \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}}$  que son unidades de trabajo por unidad de masa.

Además tenemos:  $[v dP] = \frac{m^3}{Kg} \frac{\text{Kg}_f}{m^2} = \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{Kg}$

Retornando al análisis de la ecuación anterior, tomamos el primer término que es:

$$v dP = d(Pv) - P dv$$

Asumiendo que el gas se comporta como un gas ideal, tenemos de la EGI:

$$P v = R T$$

En consecuencia, para una evolución isotérmica:  $P = \frac{R T}{v} \Rightarrow dP = -\frac{R T}{v^2} dv \quad y \quad v dP = -\frac{R T}{v} dv$

Por lo tanto, reemplazando en la anterior obtenemos:

$$\frac{dV^2}{2 g_c} - R T \frac{dv}{v} = 0$$

Reordenando:  $dV^2 = 2 g_c R T \frac{dv}{v}$

$$\text{Integrando: } \int_1^2 dV^2 = 2 g_c R T \int_1^2 \frac{dv}{v} \Rightarrow V_2^2 - V_1^2 = 2 g_c R T \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Esta expresión se puede modificar para expresar la diferencia de los cuadrados de las velocidades en función del cociente de presiones en vez del cociente de volúmenes. Recordando que de la EGI es:

$$\frac{P_1 v_1}{T} = \frac{P_2 v_2}{T} \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

De esta manera:

$$V_2^2 - V_1^2 = 2 g_c R T \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (13-14)$$

Esta ecuación permite calcular la velocidad en cualquier punto, siempre que se conozca la presión en ese punto y la presión y la velocidad en otro punto de referencia. Por lo general se conocen las condiciones de entrada o de salida del fluido y en ciertos casos incluso ambas. Por lo tanto normalmente se puede aplicar esta ecuación sin dificultad. Volvemos a recalcar que el límite de velocidad que se puede alcanzar en la práctica es la velocidad del sonido para el gas o vapor en cuestión a la temperatura constante de flujo, calculada por la ecuación (13-12).

Observemos atentamente la ecuación (13-14). Tiene un aspecto familiar. Despierta un eco en la memoria. Si retrocedemos hasta el capítulo 4, encontramos en el apartado 4.1.3 la ecuación (4-6) que permite calcular el trabajo desarrollado o consumido por una evolución isotérmica ideal en un sistema cerrado. Reproducimos la ecuación (4-6) por comodidad y la comparamos con la (13-14), notando el parecido.

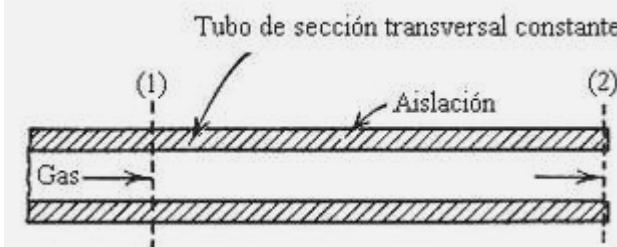
$$W_{1 \rightarrow 2} = n R' T_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4-6)$$

$$\frac{V_2^2 - V_1^2}{2 g_c} = R T \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (13-14)$$

Esta semejanza no es casual, ya que el primer término de la ecuación (13-14) tiene unidades de energía sobre unidades de masa, y representa la variación de energía cinética (por unidad de masa circulante) que se produce en el gas a lo largo de un cierto trayecto, como consecuencia de la expansión isotérmica. Es lógico que esta variación de energía sea igual al trabajo mecánico de expansión en condiciones isotérmicas, puesto que en definitiva el sistema aumenta su contenido de energía cinética a expensas de su contenido de energía de presión que disminuye, y este aumento se puede interpretar como una expansión que se realiza en la boca de salida del conducto. Esta energía se recupera si el gas se mueve contra una presión aguas abajo. Por ejemplo, imaginemos que el gas circula en condiciones isotérmicas y sin fricción por un conducto que desemboca en un recipiente cerrado lleno con el mismo gas. Está claro que el movimiento del gas en el conducto produce una compresión del gas que contiene el recinto de descarga. Como el gas en el recipiente está en reposo, toda la energía cinética se gasta en vencer la fuerza elástica del gas contenido en el recipiente, por eso es igual al trabajo isotérmico de compresión.

### 13.4.2 Flujo adiabático compresible sin fricción

Supongamos tener un conducto de sección transversal constante por el que circula un gas de propiedades conocidas. El conducto se encuentra aislado, de modo que podemos asumir el modelo de flujo adiabático sin fricción. El siguiente croquis muestra las condiciones, con las fronteras 1 y 2 del sistema.



Como la evolución es adiabática podemos aplicar las ecuaciones (4-9') deducidas en el capítulo 4, apartado 4.1.4. Esto no significa que la evolución sea isentrópica. En efecto, aunque es adiabática se produce generación de entropía en el sistema porque este sufre una evolución irreversible, y por lo tanto ocurre con aumento de entropía.

Aplicando la ecuación (3-12) del apartado 3.5.2 del capítulo 3 (Primer Principio de la Termodinámica) obtenemos para flujo adiabático, despreciando el efecto de la energía potencial y en ausencia de trabajo mecánico:

$$\Delta h + \frac{\Delta V^2}{2g_c} = 0 \Rightarrow h_2 - h_1 + \frac{V_2^2}{2g_c} - \frac{V_1^2}{2g_c} = 0$$

Además, de la ecuación de continuidad (3-10) del apartado 3.5.1 del capítulo 3 obtenemos:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \Rightarrow (\rho \times V \times A)_1 = (\rho \times V \times A)_2$$

Pero como el conducto tiene sección transversal constante, obtenemos simplificando:

$$\frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2} = \text{constante} \Rightarrow V_2 = V_1 \frac{v_1}{v_2}$$

Además, asumiendo comportamiento de gas ideal:

$$h_2 - h_1 = Cp(T_2 - T_1)$$

Reemplazando estas relaciones en el balance de energía obtenemos:

$$Cp(T_2 - T_1) + \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 \frac{V_1^2}{2g_c} - \frac{V_1^2}{2g_c} = 0$$

Por otra parte, asumiendo comportamiento de gas ideal tenemos

$$\frac{P_2 v_2}{T_2} = \frac{P_1 v_1}{T_1}$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación anterior y despejando  $P_2$  se obtiene:

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{V_1}{\sqrt{V_1^2 + 2g_c Cp(T_1 - T_2)}} \quad (13-15)$$

Esta ecuación se puede usar para representar la evolución a lo largo de la tubería conocidas las condiciones de presión y temperatura en un punto. Por ejemplo, si conocemos la presión y temperatura en la condición 1 podemos dar valores a  $T_2$  lo que permite calcular  $P_2$ .

No obstante, el modelo no está completo porque se basa solamente en el Primer Principio de la Termodinámica. Para poder obtener una imagen más realista conviene incluir el Segundo Principio, dado que como ya hemos dicho la expansión no es isentrópica. La variación de entropía (asumiendo condición de gas ideal y evolución reversible) se rige por la ecuación (5-28) del apartado 5.11, capítulo 5.

$$ds' = Cp' \frac{dT}{T} - R' \frac{dP}{P} \quad (4-28)$$

Integrando para las condiciones extremas 1 y 2:

$$s_2 - s_1 = Cp \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (13-16)$$

Las ecuaciones (13-15) y (13-16) se pueden resolver en forma simultánea dando valores a  $T_2$  como se explicó precedentemente. Puesto que la evolución 1→2 es espontánea e irreversible, los valores de la variación de entropía ( $s_2 - s_1$ ) que se obtienen son crecientes a medida que disminuye  $P_2$ . La curva que se obtiene alcanza un máximo y luego comienza a disminuir, lo que indica una situación irreal porque la entropía no puede disminuir en una evolución espontánea. Por lo tanto la evolución que realmente tiene lugar en la práctica viene representada por los valores de presión que van desde  $P_1$  hasta la presión correspondiente al máximo de la curva. Llamaremos  $P_m$  a esta presión. Esto significa que independientemente de la presión que reina aguas debajo de la sección del conducto que corresponde a este máximo, la presión no puede ser menor que  $P_m$  porque esto produciría una *disminución* de entropía. Como sabemos, por ser la evolución un proceso espontáneo e irreversible, sólo puede progresar produciendo un *aumento* de entropía. De esto se deduce que cualquier presión menor que  $P_m$  no puede existir en la realidad, o dicho de otra manera,  $P_m$  es la menor presión que se puede alcanzar por expansión del gas en el interior de la tubería.

#### **Ejemplo 13.4 Cálculo de la presión de descarga de un gas en flujo adiabático sin fricción.**

Por un tubo largo de diámetro constante circula aire en condiciones aproximadamente adiabáticas. Las condiciones de presión, temperatura y velocidad en la sección 1 son conocidas:  $P_1 = 7.031 \text{ Kg/cm}^2$ ,  $T_1 = 21.1^\circ\text{C}$ ,  $V_1 = 91.4 \text{ m/seg}$ . El tubo descarga a la presión atmosférica. Determinar la presión real de descarga.

#### Datos

$$Cp = 0.241 \text{ Kcal/(Kg } ^\circ\text{C)}$$

$$R = 29.27 \frac{\text{Kg}_f \text{ m}}{\text{°K Kg}}$$

#### Solución

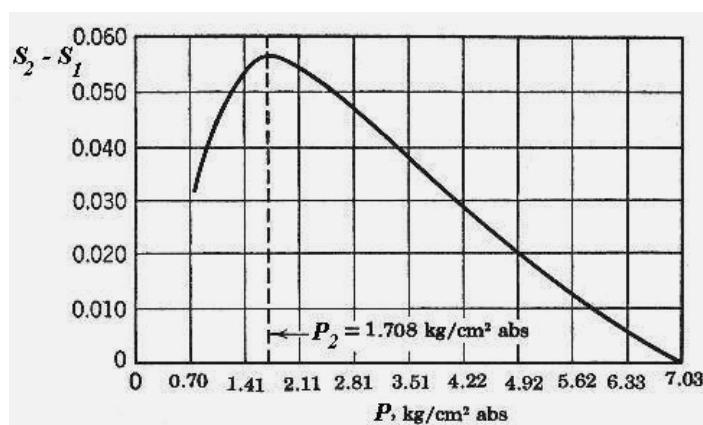
La velocidad  $V_1$  en las condiciones de entrada es un dato, por lo que de la ecuación (13-15):

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{V_1}{\sqrt{V_1^2 + 2 g_c Cp(T_1 - T_2)}}$$

Dando valores a  $T_2$  se calculan los valores de  $P_2$  correspondientes.

$$\text{De la ecuación (13-16): } s_2 - s_1 = Cp \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0.241 \ln \frac{T_2}{T_1} - 29.27 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Con los valores de  $T_2$  y de  $P_2$  calculados antes se obtienen los valores de la diferencia de entropía. Se construye una gráfica en la que se representa esta diferencia en función de la presión, como se observa a continuación.



El máximo de la curva de diferencia de entropías corresponde a una presión  $P_2 = 1.708 \text{ Kg/cm}^2$ , a la que se tiene una temperatura de  $245^\circ\text{K}$  ( $-28^\circ\text{C}$ ) y una velocidad de  $313.9 \text{ m/seg}$ .

¿Qué conclusiones se pueden extraer de este resultado?. Veamos qué nos dice la teoría con respecto al proceso de expansión libre. Afirmamos sin demostrarlo que la máxima velocidad que puede alcanzar un gas o vapor que se expande libremente en un conducto es la sónica. Veamos si esto es cierto. Calculamos la velocidad del sonido mediante la ecuación (13-12).

$$c = \sqrt{\frac{\gamma g_c R' T}{PM}} = \sqrt{1.4 \times 9.81 \times 29.27 \times 245} = 313.8 \text{ m/seg}$$

En consecuencia, comprobamos que la velocidad que corresponde al punto de máxima entropía es la sónica.

### 13.5 Flujo compresible con fricción

Estudiaremos ahora el flujo compresible para gases y vapores con fricción, es decir cuando se manifiestan los efectos de la viscosidad.

#### 13.5.1 Flujo compresible isotérmico con fricción a baja velocidad

A menudo el transporte de gases y vapores se puede hacer a baja velocidad que requiere pequeñas diferencias de presión para su impulsión. En general, un fluido compresible se puede suponer que se comporta como incompresible cuando:

- a) La pérdida de presión  $\Delta P = P_1 - P_2$  es menor que alrededor del 10% de la presión de entrada  $P_1$ . En este caso se puede aplicar la ecuación de Darcy usando la densidad medida en las condiciones de entrada  $P_1$  o de salida  $P_2$ , cualquiera sea la conocida, con resultados razonables.
- b) La pérdida de presión  $\Delta P = P_1 - P_2$  es mayor que el 10% pero menor que el 40% de la presión de entrada  $P_1$ . Entonces se puede aplicar la ecuación de Darcy usando la densidad promedio entre las condiciones de entrada y de salida con buenos resultados, según lo aconsejado por Crane ("Flow of Fluids", Crane Technical Paper 410).

Estos criterios son sólidos y razonables pero tienen el inconveniente de requerir una estimación previa de  $\Delta P$ , lo que difícilmente signifique una ganancia en términos de simplicidad. Es preferible emplear un criterio debido a A. H. Shapiro ("The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow", Ronald Press Co, 1953): El error cometido al no tener en cuenta el efecto de las variaciones de densidad en el cálculo de  $\Delta P$  para fluidos compresibles es del orden de la cuarta parte del cuadrado del número de Mach.

$$\varepsilon = \frac{N_M^2}{4} \quad (13-17)$$

Según vimos, el número de Mach es el cociente de la velocidad con que se mueve un fluido respecto de un sistema en reposo (o la velocidad con que se mueve un objeto en el seno de un fluido en reposo) dividida por la velocidad del sonido en ese fluido.

#### Ejemplo 13.5 Cálculo del error cometido al despreciar la compresibilidad.

Estimar la velocidad de transporte de aire a  $21^\circ\text{C}$  que produce un error del 10% si se considera el flujo como incompresible.

Datos

$$\gamma = 1.4 \quad T = 294 \text{ } ^\circ\text{K} \quad PM = 29 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$$

Solución

Cálculo de  $c$ :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma g_c R' T}{PM}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 9.81 \times 847.8 \times 294}{29}} = 343 \text{ m/seg}$$

$$0.1 = \frac{N_M^2}{4} \Rightarrow N_M = 0.63246 \Rightarrow V = c \times N_M = 343 \times 0.63246 = 218 \text{ m/seg}$$

Normalmente esta velocidad está completamente fuera de lo acostumbrado de modo que se puede usar la ecuación de Darcy y estamos dentro de un error menor del 10% en el cálculo de  $\Delta P$ .

Por lo común en la práctica industrial los fluidos se transportan con  $N_M < 0.7$  de modo que el error cometido es del orden de  $0.7^2/4 = 12\%$  como máximo.

En el apartado siguiente estudiaremos el flujo isotérmico y adiabático de gases y vapores en conductos de sección uniforme con fricción, cuando la velocidad es suficientemente alta como para que el error al considerarlo incompresible no sea tolerable.

### 13.5.2 Flujo compresible isotérmico con fricción

Vamos a tratar aquí el caso de flujo isotérmico de gases que corresponde aproximadamente a la situación que sucede en la realidad en el transporte de gases y vapores en tuberías largas no aisladas térmicamente, donde la longitud de la tubería garantiza intercambio de calor y flujo isotérmico, o bien en tramos cortos de tuberías perfectamente aisladas donde la temperatura es uniforme en toda su longitud.

De la ecuación del Primer Principio para sistemas abiertos tenemos (ecuación (4-13) o ecuación de Bernoulli) del apartado 4.2.1 del capítulo 4, Consecuencias y Aplicaciones del Primer Principio:

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta V^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} \Delta z = -\sum w_0$$

Pero por ser  $\rho = 1/v$  tenemos, pasando a notación diferencial:

$$v dP + \frac{dV^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} dz + \delta w_0 = 0$$

El término  $\delta w_0$  se desglosa en dos, uno que represente el trabajo “de fricción” necesario para que el fluido pueda vencer las resistencias causadas por la viscosidad y otro trabajo que pueda estar presente. Si no existe trabajo distinto del “de fricción” entonces  $\delta w_0 = \delta w_f$ . Por otra parte, el efecto de las diferencias de altura es despreciable en los gases, de modo que la ecuación anterior se puede escribir:

$$v dP + \frac{dV^2}{2 g_c} + \delta w_f = 0 \quad (13-18)$$

Pero por la ecuación de Darcy-Weisbach:

$$\delta w_f = f \frac{V^2}{2 g_c D_e} dL$$

Nota: Observemos que en las dos ecuaciones anteriores se mantiene la homogeneidad dimensional. En efecto, si se usa un sistema racional de unidades como el SIMELA, entonces  $g_c$  vale 1 sin unidades, por lo que obtenemos para cada término de la ecuación (13-18) las unidades  $(m/\text{seg})^2$  que es lo mismo que  $(\text{Nw}\times\text{m})/\text{Kg}$ , dado que cada término se expresa como energía por unidad de masa circulante:

$$\frac{\text{Newtons}\times\text{m}}{\text{Kg}} = \frac{\text{Kg}\times\text{m}}{\text{seg}^2} \frac{\text{m}}{\text{Kg}} = \frac{\text{m}^2}{\text{seg}^2}$$

Estas también son las unidades de  $\delta w_f$  que nos da la ecuación de Darcy-Weisbach.

Por otra parte, si empleamos un sistema de unidades “usuales” resulta ser:

$$g_c = 9.8 \frac{\text{Kg}\times\text{m}}{\text{Kg}_f \times \text{seg}^2}$$

En consecuencia:

$$[\delta w_f] = \frac{\text{m}^2 \times \text{Kg}_f \times \text{seg}^2}{\text{seg}^2 \times \text{Kg} \times \text{m}} = \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg}}$$

Retomando el razonamiento anterior recordemos que:

$$v dP = d(Pv) - P dv$$

Por otra parte, de la ecuación de continuidad (3-10) del apartado 3.5.1 del capítulo 3 que establece el principio de conservación de la masa (es decir, toda la masa que ingresa por un extremo de la tubería debe necesariamente salir por el otro extremo, puesto que la masa no se crea ni se destruye en su interior ni, en régimen estable, tampoco se acumula):

$$\boxed{\rho \times V \times A = \dot{m}}$$

Donde:  $\dot{m}$  = caudal de masa;  $[\dot{m}] = \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$

$A$  = área de flujo, transversal al mismo;  $[A] = \text{m}^2$

$\rho$  = densidad;  $[\rho] = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$

Definimos la masa velocidad o masa velocidad superficial como:

$$G = \rho \times V = \frac{\dot{m}}{A} \quad (13-19)$$

Donde:  $G$  = masa velocidad;  $[G] = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^2 \text{ seg}}$

$$\rho = \text{densidad}; [\rho] = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$A$  = área de flujo, transversal al mismo;  $[A] = \text{m}^2$ .

Si el conducto es uniforme (es decir, tiene diámetro constante) el área de flujo es constante. Si  $A$  es constante entonces  $G$  es constante porque  $\dot{m}$  es constante en régimen estable. En consecuencia:

$$V = \frac{G}{\rho} = G v \Rightarrow V^2 = G^2 v^2 \Rightarrow dV^2 = G^2 dv^2 = 2 G^2 v dv$$

Reemplazando en la ecuación (13-18):

$$\frac{G^2 v dv}{g_c} + d(Pv) - P dv + f \frac{G^2 v^2}{2 g_c D_e} dL = 0$$

Pero esto se puede escribir también de la siguiente manera:

$$\frac{G^2 v dv}{g_c} + d(Pv) - P v \frac{dv}{v} + f \frac{G^2 v^2}{2 g_c D_e} dL = 0$$

Para un gas real:

$$P v = Z R T$$

de modo que:

$$\frac{G^2}{g_c} v dv + d(ZRT) - ZRT \frac{dv}{v} + f \frac{G^2 v^2}{2 g_c D_e} dL = 0$$

Para flujo isotérmico y si no varía demasiado la presión es:

$$Z R T = \text{constante}.$$

Entonces:

$$\frac{G^2}{g_c} v dv - ZRT \frac{dv}{v} + f \frac{G^2 v^2}{2 g_c D_e} dL = 0$$

Dividiendo todo por  $v^2$  resulta:

$$\frac{G^2}{g_c} \frac{dv}{v} - ZRT \frac{dv}{v^3} + f \frac{G^2}{2 g_c D_e} dL = 0$$

Integrando para una longitud  $L$  entre los valores extremos del volumen específico  $v_1$  y  $v_2$  obtenemos:

$$\frac{G^2}{g_c} \ln \frac{v_2}{v_1} + \frac{ZRT}{2v_1^2} \left[ \frac{v_1^2}{v_2^2} - 1 \right] + \frac{f G^2}{2 g_c D_e} L = 0$$

Pero si:

$$v_1 \equiv v_2 \Rightarrow Z_1 \equiv Z_2 \Rightarrow P_1 v_1 = P_2 v_2 \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

Por lo tanto:

$$\frac{G^2}{g_c} \ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{ZRT}{2v_1^2} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^2 \right] + \frac{f G^2}{2 g_c D_e} L = 0$$

Puesto que:  $G = V_1 \rho_1$

$$\frac{V_1^2 \rho_1^2}{g_c} \ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{ZRT}{2v_1^2} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^2 \right] + \frac{f V_1^2 \rho_1^2}{2 g_c D_e} L = 0$$

Pero como  $\rho_1 = 1/v_1$  tenemos:

$$\frac{V_1^2}{v_1^2 g_c} \ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{ZRT}{2v_1^2} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^2 \right] + \frac{f V_1^2}{2 g_c v_1^2 D_e} \frac{L}{D_e} = 0$$

Multiplicando por  $v_1^2$  resulta:

$$\begin{aligned} \frac{V_1^2}{g_c} \ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{ZRT}{2} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^2 \right] + \frac{f V_1^2}{2 g_c} \frac{L}{D_e} &= 0 \\ \therefore \frac{ZRT}{2} \left[ \frac{P_1^2 - P_2^2}{P_1^2} \right] &= \frac{f V_1^2}{2 g_c} \frac{L}{D_e} + \frac{2 V_1^2}{g_c} \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}$$

$$\text{De donde, multiplicando por 2: } ZRT \left[ \frac{P_1^2 - P_2^2}{P_1^2} \right] = \frac{f V_1^2}{g_c} \frac{L}{D_e} + \frac{2 V_1^2}{g_c} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{Pero: } ZRT = P_1 v_1 = \frac{P_1}{\rho_1} \Rightarrow \left[ \frac{P_1^2 - P_2^2}{P_1 \rho_1} \right] = \frac{f V_1^2}{g_c} \frac{L}{D_e} + \frac{2 V_1^2}{g_c} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

y en definitiva:

$$P_1^2 - P_2^2 = \frac{P_1 \rho_1 V_1^2}{g_c} \left[ \frac{f L}{D_e} + 2 \ln \frac{P_1}{P_2} \right] \quad (13-20)$$

Esta ecuación se puede simplificar mucho para tuberías largas (de mas de 60 metros de largo) o cuando la relación de presiones es relativamente pequeña (por ejemplo, ambas presiones no difieren entre sí mas de un 10-15%) obteniendo al despreciar el logaritmo:

$$P_1^2 - P_2^2 = \frac{P_1 \rho_1 V_1^2}{g_c} \frac{f L}{D_e} \quad (13-21)$$

de donde se puede despejar cualquiera de las incógnitas.

La solución de la ecuación (13-20) se debe encarar por un método de aproximaciones sucesivas. Una técnica que generalmente funciona bien es estimar a partir de una presión (por ejemplo supongamos conocida  $P_1$ ) la otra presión de la ecuación (13-21) lo que proporciona un valor inicial de  $P_2$ , que se usa en la ecuación (13-20) para calcular un segundo valor, y así se continúa en forma recursiva.

### Ejemplo 13.6 Cálculo de la pérdida de carga de un flujo isotérmico compresible con fricción.

Una tubería nueva de fundición de 10 cm de diámetro transporta 0.34 Kg/seg de aire seco a 32 °C en condiciones aproximadamente isotérmicas con una presión de entrada de 3.5 Kg/cm<sup>2</sup>. El tubo tiene 540 m de longitud. Calcular la presión a la salida.

$$\text{Datos} \quad \mu = 18.62 \times 10^{-6} \frac{\text{Kg}}{\text{m seg}} \quad \frac{\varepsilon}{D} = 9 \times 10^{-4} \quad R = 28.3 \frac{\text{Kg}_f \times \text{m}}{\text{Kg} \times {}^\circ\text{K}}$$

#### Solución

Si tratamos de resolver este problema desconociendo la densidad del aire es necesario elaborar un poco las ecuaciones usadas. Por ejemplo, en el caso del número de Reynolds tenemos:

$$N_{Re} = \frac{D V \rho}{\mu} = \frac{D \dot{m}/A}{\mu} = \frac{D \dot{m}}{\mu A} = \frac{4 D \dot{m}}{\mu \pi D^2} = \frac{4 \dot{m}}{\mu \pi D} = \frac{4 \times 0.34}{18.62 \times 10^{-5} \times 3.14 \times 0.1} = 23250$$

$$f = 55 \times 10^{-4} \left[ 1 + \left( 20000 \frac{\varepsilon}{D} + \frac{10^6}{N_{Re}} \right)^{1/3} \right] = 0.0247$$

Calcularemos usando la ecuación (13-21) como primera aproximación para luego usar su resultado en afinar la puntería mediante la ecuación (13-20). Despejando:

$$P_2^2 = P_1^2 - \frac{P_1 \rho_1 V_1^2}{g_c} \frac{f L}{D_e}$$

$$\text{Pero: } P_l = \frac{RT}{v_l} = \rho_l RT \Rightarrow P_l \rho_l V_l^2 = RT \rho_l^2 V_l^2 = RT \left[ \frac{\dot{m}}{A} \right]^2 = RT \frac{16 \dot{m}^2}{\pi^2 D^4}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} P_2^2 &= P_l^2 - RT \frac{16 \dot{m}^2}{\pi^2 D^4 g_c} \frac{f L}{D_e} = (3.5 \times 10^4)^2 - \frac{16 \times 0.34^2}{3.14^2 \times 0.1^4 \times 9.8} \frac{0.0247 \times 540}{0.1} = \\ &= 1.225 \times 10^9 \frac{\text{Kg}_f^2}{\text{m}^4} \Rightarrow P_2 = 3.49996 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \end{aligned}$$

Ahora recalculemos mediante la ecuación (13-20):

$$P_l^2 - P_2^2 = \frac{P_l \rho_l V_l^2}{g_c} \left[ \frac{f L}{D_e} + 2 \ln \frac{P_l}{P_2} \right]$$

Comparando  $\frac{f L}{D_e}$  y  $2 \ln \frac{P_l}{P_2}$  tenemos:

$$\frac{f L}{D_e} = \frac{0.021 \times 540}{0.1} = 133.76 \quad 2 \ln \frac{P_l}{P_2} = 2 \times \ln \frac{3.5}{3.49996} = 2.28 \times 10^{-5}$$

Dado que el término logarítmico es despreciable no vale la pena tenerlo en cuenta. Por otro lado puesto que la diferencia de presión  $P_l - P_2 = 3.5 - 3.49996 = 0.00004$  es menos del 10% de  $P_l$  se deduce que se hubiese podido suponer flujo incompresible sin cometer un error excesivo. El error se puede estimar a través del número de Mach. Para ello necesitamos calcular  $V$ .

De la ecuación de continuidad:

$$V = \frac{\dot{m}}{\rho A} \quad \text{y de la ecuación de gas ideal} \quad \rho = \frac{P}{RT} \Rightarrow V = \frac{4 \dot{m} RT}{P \pi D^2}$$

$$V = \frac{4 \times 0.34 \times 28.3 \times 305}{3.5 \times 10^4 \times 3.14 \times 0.1^2} = 10.676 \frac{\text{m}}{\text{seg}}$$

Por otro lado la velocidad del sonido es:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma g_c R' T}{P M}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 9.8 \times 847.8 \times 305}{29}} = 349.8 \frac{\text{m}}{\text{seg}} \quad y \quad N_M = \frac{V}{c} = \frac{11}{350} = 0.03$$

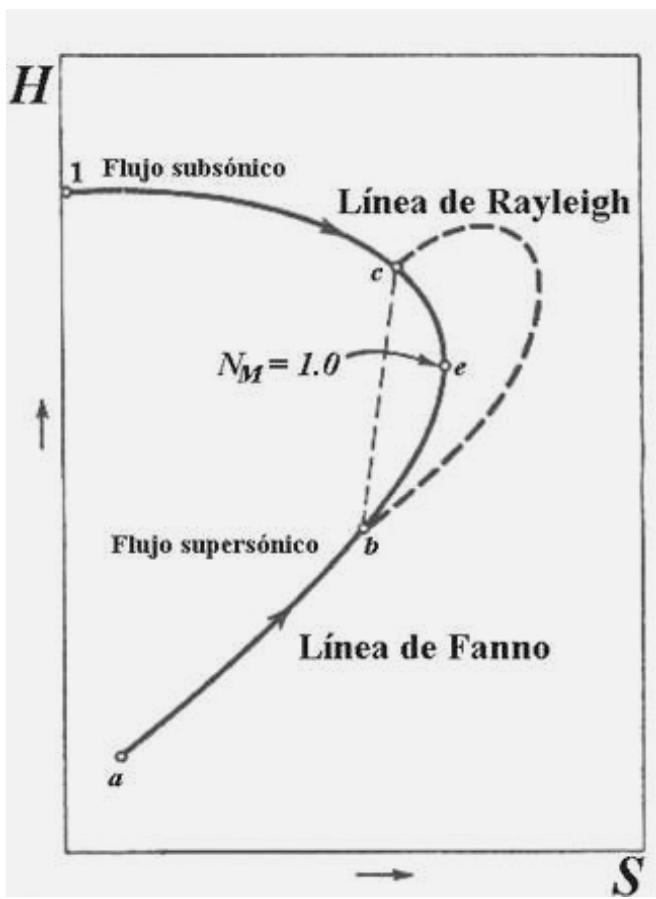
Por ser el error  $= N_M^2/4$  es: error  $= 0.03^2/4 = 0.02\%$ . Esto confirma que podemos usar la ecuación de Darcy ya que el gas se comporta como un fluido incompresible.

De la ecuación de Darcy:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{\rho} &= \frac{P_l - P_2}{\rho} = f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g_c} \Rightarrow P_2 = P_l - \rho f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g_c} = P_l - \left[ \frac{\dot{m}}{A} \right]^2 \frac{f L}{D P_l} \frac{1}{2g_c} \Rightarrow \\ &\Rightarrow P_2 = P_l - \frac{8 \dot{m}^2 f L R T}{\pi^2 D^5 g_c P_l} = 3.5 \times 10^4 - \frac{8 \times 0.34^2 \times 0.025 \times 540 \times 28.3 \times 305}{3.14^2 \times 0.1^5 \times 9.8 \times (3.5 \times 10^4)} = \\ &= 3.2 \times 10^4 \frac{\text{Kg}_f}{\text{m}^2} = 3.2 \frac{\text{Kg}_f}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

Ambos resultados son muy parecidos, pero por supuesto no son iguales. Nunca podrán ser iguales porque las estructuras de las ecuaciones usadas para calcularlos son diferentes.

### 13.5.3 Flujo adiabático compresible con fricción en conductos uniformes



El flujo adiabático de fluidos compresibles en conductos uniformes se rige por el Primer Principio de la Termodinámica, la ecuación de continuidad o principio de conservación de la masa, la ecuación de la energía mecánica con rozamiento, el Segundo Principio de la Termodinámica y el número de Mach.

Si incorporamos estos elementos en las ecuaciones que definen las variables de entalpía y entropía, después de algunas transformaciones estamos en condiciones de describir la evolución del fluido en un diagrama  $H$ - $S$ . La curva así descrita se denomina *curva de Fanno* y depende de las condiciones de entrada al conducto (condición 1) y del caudal másico. Si el fluido ingresa al conducto en las condiciones iniciales 1 su estado sigue la línea de Fanno (ver croquis). Esta es una curva experimental que también se puede obtener por cálculo. El efecto es el de una expansión porque el gas a medida que avanza lo hace desde zonas de mayor presión hacia zonas de menor presión, y lógicamente su velocidad aumenta así como su volumen específico. Desde otro punto de vista el efecto del rozamiento es análogo al que produciría una disminución de sección del conducto.

Este progreso a lo largo del conducto es espontáneo y como todos los procesos espontáneos ocurre con aumento de entropía. El aumento de velocidad continúa hasta llegar al límite establecido por la velocidad del sonido. Esta es la máxima velocidad que puede alcanzar una perturbación espontánea en el seno de un fluido. Si una onda se pudiera mover a una velocidad mayor que la del sonido, entonces su velocidad sería la del sonido y esto es un contrasentido, o bien no puede ser un proceso espontáneo.

Por lo tanto el proceso sigue la curva de Fanno desde 1 hasta  $e$  donde el número de Mach vale uno y la velocidad del fluido es la máxima que puede alcanzar espontáneamente. Un incremento mayor de velocidad no puede ocurrir espontáneamente pues ello supondría una *disminución* de la entropía. Supongamos ahora que en el conducto introducimos una reducción de sección (boquilla o tobera) en un punto del diagrama ubicado en la condición  $a$ . Esta reducción de sección produce un aumento de velocidad no espontáneo en virtud de la ecuación de continuidad y la condición  $a$  resulta supersónica. El fluido tiende a evolucionar espontáneamente con aumento de entropía sobre la curva de Fanno hasta  $e$ . Esta evolución ocurre con aumento en la presión, densidad y temperatura y disminución de velocidad. Una vez en  $e$ , una disminución mayor de velocidad requeriría una disminución de entropía que no puede ocurrir espontáneamente.

En otra disposición física, supongamos ahora que en el conducto quito la boquilla de la entrada (que llevaba el fluido hasta la condición  $a$ ) y la coloco en un punto del medio de modo que al llegar a ella el fluido tenga la condición  $c$ . Nuevamente aumenta la velocidad en forma no espontánea llevando el fluido a un régimen supersónico, de  $c$  a  $b$ . Desde  $b$  tiende al flujo subsónico es decir con disminución de energía cinética (que se emplea en aumentar la entropía) pero si en  $b$  hay flujo supersónico y en  $e$  hay número de Mach uno, el retorno a la condición  $c$  implica un salto energético que se manifiesta como perturbación turbulenta de carácter disipativo denominada onda de choque, que es responsable de la disipación de energía cinética. Esta perturbación es estacionaria, es decir, se encuentra impedida de avanzar aguas abajo pues el gas ha alcanzado la máxima velocidad, ni aguas arriba donde el número de Mach sería mayor. Esta perturbación actúa como una barrera, ya que si por cualquier medio disminuimos la presión aguas abajo de la tobera esto no origina ninguna modificación del flujo porque la variación de presión no se puede propagar aguas arriba a velocidad mayor que la sónica. La evolución que sufre el fluido en la onda de choque viene representada por la curva de Rayleigh.

Esta evolución no respeta las condiciones de adiabaticidad, excepto en el punto  $b$  donde la curva de Rayleigh corta a la de Fanno. Por lo tanto los cambios entre  $b$  y  $c$  representados por la curva de Rayleigh ocurren *con intercambio de calor*. La curva de Rayleigh disipa la energía dada por la diferencia de entalpías entre ambos puntos mediante un efecto de compresiones y expansiones súbitas que caracterizan la situación

esbozada y son muy violentas. Como esta situación constituye una efectiva barrera, se dice que el fluido está estrangulado y a las propiedades del gas en ese estado se las llama críticas por ser especialmente importantes en el flujo adiabático, aunque nada tienen que ver con el estado del punto crítico.

Esto tiene especial importancia en el vuelo supersónico, en el diseño de toberas y en el transporte de fluidos a muy alta velocidad. Si se transporta un fluido en un conducto uniforme, la expansión tiene lugar en forma espontánea como explicamos, siguiendo la línea de Fanno hasta alcanzar la velocidad sónica. La longitud de tubería recta necesaria para que en el extremo o boca de salida se produzca flujo sónico se llama longitud crítica, y en la boca se produce el flujo estrangulado o crítico con una onda de choque instalada en ese punto. Esto no es grave, porque una onda de choque instalada en la salida de la tubería disipa su energía en el medio ambiente, a menos que la tubería descargue en un recipiente. En cambio si la onda de choque está confinada dentro de la tubería el efecto es perjudicial. Si se excede la longitud crítica (se alarga el tubo) las condiciones de flujo empeoran con vibraciones que perjudican a la tubería y que se deben evitar. Igualmente, cualquier aumento de presión a la entrada (o disminución de presión a la salida) se traduce en un aumento de intensidad de los efectos disipativos, y la energía de presión aplicada se desperdicia totalmente. También si se ingresa el fluido en condiciones de flujo supersónico por medio de una tobera (por ejemplo condición *a*) el fluido sigue la curva de Fanno hasta *e*, pero si se excede la longitud crítica inevitablemente ocurre la condición estrangulada.

Por todo lo expuesto, es importantísimo calcular la longitud crítica de tubo, o sea la longitud a la que se presenta estrangulación. Una variante es el cálculo del diámetro crítico, cuando la longitud viene fijada. Hay varias aproximaciones a este problema. Una de las mas efectivas es la expuesta por Irving H. Shames - "Mecánica de los Fluidos". Otra es la usada por Houghen, Watson y Ragatz - "Principios de los Procesos Químicos", tomo II, Termodinámica. Vamos a exponer aquí una forma modificada de este último tratamiento.

## Fundamentos

### 13.5.3.1 Primer Principio

$$\frac{dV^2}{2g_c} + du + d(Pv) + \frac{g}{g_c} dz - dw - dq = 0 \quad (13-22)$$

Para los gases en los que no hay otro trabajo que el de circulación, en flujo adiabático y despreciando la contribución de la energía potencial:

$$du + d(Pv) = dh = -\frac{dV^2}{2g_c}$$

Introduciendo la masa velocidad superficial:

$$G = \rho \times V \Rightarrow V = \frac{G}{\rho} = G \times v$$

$$\therefore dh = -\frac{d(Gv)^2}{2g_c} = -G^2 \frac{vdv}{2g_c} \quad (13-23)$$

Pero por otra parte:

$$dh = Cp dT = \frac{R\gamma}{\gamma-1} dT = \frac{\gamma}{\gamma-1} d(ZRT)$$

Observe que en este último paso está implícita la suposición que *Z* es constante.

Si *Z* = 1 (gas ideal) entonces:

$$dh = \frac{\gamma}{\gamma-1} d(Pv) \quad (13-24)$$

(Esto último significa aceptar la hipótesis de gas ideal).

Igualando (13-23) y (13-24):

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} d(Pv) = -G^2 \frac{vdv}{2g_c}$$

$$\therefore d(Pv) + \frac{\gamma-1}{\gamma} G^2 \frac{vdv}{2g_c} = 0 \quad (13-25)$$

Integrando:

$$P_1 v_1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v_1^2}{2 g_c} = P_2 v_2 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v_2^2}{2 g_c} = Pv + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v^2}{2 g_c} = \text{constante} \quad (13-25')$$

$$\therefore Pv = P_1 v_1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v_1^2}{2 g_c} - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v^2}{2 g_c} \quad (13-25'')$$

De la ecuación (13-25''):

$$\begin{aligned} \frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} &= \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2}{2 g_c P_1 v_1} \left( v_1^2 - v_2^2 \right) = \\ \frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} &= 1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v_1^2}{2 g_c P_1 v_1} \left[ 1 - \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (13-26)$$

### 13.5.3.2 Número de Mach

$$N_M = \frac{V}{\sqrt{\gamma g_c R T}} = \frac{G v}{\sqrt{\gamma g_c R T}} \Rightarrow N_{MI}^2 = \frac{G^2 v_1^2}{\gamma g_c R T_1}$$

Pero si:

$P_1 v_1 = RT_1$  (asumiendo  $Z = 1$ , gas ideal) entonces:

$$N_{MI}^2 = \frac{G^2 v_1^2}{\gamma g_c P_1 v_1} \quad (13-27)$$

Reemplazando (13-27) en (13-26) tenemos:

$$\frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} = \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} N_{MI}^2 \left[ 1 - \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 \right] \quad (13-28)$$

### 13.5.3.3 Ecuación de la energía mecánica con rozamiento

No es otra cosa en realidad que la ecuación del Primer Principio donde se toma en cuenta que la energía degradada por "fricción" (englobando en este término a los efectos disipativos viscosos) se disipa en forma de calor, o sea:

$$\delta w_f = \delta q_I = du + P dv \Rightarrow du = \delta w_f - P dv$$

Reemplazando  $du$  en la expresión del Primer Principio tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dV^2}{2 g_c} + du + d(Pv) &= 0 \Rightarrow \frac{dV^2}{2 g_c} + \delta w_f - Pdv + Pdv + vdP = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{dV^2}{2 g_c} + vdP + \delta w_f = 0 \end{aligned}$$

Recordemos que:

$$V = Gv \Rightarrow dV^2 = d(Gv)^2 = G^2 d(v^2) = 2G^2 dv$$

Pero además:

$$\begin{aligned} \delta w_f &= f \frac{G^2 v^2}{2 g_c D_e} dL \quad (\text{de la ecuación de Darcy}) \\ \therefore vdP + \frac{G^2 dv^2}{2 g_c} + f \frac{G^2 v^2}{2 g_c D_e} dL &= 0 \end{aligned} \quad (13-29)$$

Pero:

$$vdP = d(Pv) - Pdv = d(Pv) - Pv \frac{dv}{v}$$

$$\therefore \frac{G^2}{2g_c} dv^2 + d(Pv) - Pv \frac{dv}{v} + f \frac{G^2 v^2}{2g_c D_e} dL = 0$$

De la ecuación (13-25) tenemos:

$$\begin{aligned} d(Pv) &= -\frac{\gamma-1}{\gamma} G^2 \frac{dv^2}{g_c} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{G^2 v dv}{g_c} - \frac{\gamma-1}{\gamma} G^2 \frac{dv^2}{g_c} + f \frac{G^2 v^2}{2g_c D_e} dL - Pv \frac{dv}{v} = 0 \end{aligned}$$

Reemplazando  $Pv$  de la ecuación (13-25') en la anterior queda:

$$\frac{G^2}{g_c} v dv - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2}{g_c} v dv + f \frac{G^2 v^2}{2g_c D_e} dL - P_I v_I \frac{dv}{v} - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v_I^2}{2g_c} \frac{dv}{v} + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{G^2 v_I^2}{2g_c} \frac{dv}{v} = 0$$

Multiplicando por:  $\frac{2\gamma g_c}{G^2 v^2}$  y reagrupando:

$$2 \frac{dv}{v} - \left[ \frac{2\gamma g_c P_I v_I}{G^2} + (\gamma-1) v_I^2 \right] \frac{dv}{v^3} + (\gamma-1) \frac{dv}{v} + \frac{\gamma f}{D_e} dL = 0$$

Integrando entre  $v_I$  y  $v_2$  y (asumiendo que  $f$  es constante) entre 0 y  $L$ :

$$2 \int_{v_I}^{v^2} \frac{dv}{v} - \left[ \frac{2\gamma g_c P_I v_I}{G^2} + (\gamma-1) v_I^2 \right] \int_{v_I}^{v^2} \frac{dv}{v^3} + (\gamma-1) \int_{v_I}^{v^2} \frac{dv}{v} + \frac{\gamma f}{D_e} \int_0^L dL = 0$$

Resolviendo las integrales:

$$2 \ln \frac{v_2}{v_I} + \frac{1}{2} \left[ \frac{2\gamma g_c P_I v_I}{G^2} + (\gamma-1) v_I^2 \right] \left( \frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_I^2} \right) + (\gamma-1) \ln \frac{v_2}{v_I} + \frac{\gamma f}{D_e} L = 0$$

De donde:

$$\frac{f L}{D_e} = \frac{1}{2\gamma} \left[ \frac{2\gamma g_c P_I v_I}{G^2 v_I^2} + (\gamma-1) \left( \frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_I^2} \right) \right] + \frac{\gamma-1}{2\gamma} \ln \left( \frac{v_2}{v_I} \right)^2$$

Reemplazando de la ecuación (13-27)  $N_{MI}^2$  en la anterior:

$$\frac{f L}{D_e} = \frac{1}{2\gamma} \left[ \frac{2}{N_{MI}^2} + \gamma - 1 \right] \left( \frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_I^2} \right) + \frac{\gamma-1}{2\gamma} \ln \left( \frac{v_2}{v_I} \right)^2 \quad (13-30)$$

Retomando el número de Mach por un momento y recordando que de la ecuación (13-27):

$$N_M = \frac{Gv}{\sqrt{\gamma g_c RT}} \Rightarrow G = \frac{N_M \sqrt{\gamma g_c RT}}{v} = \text{constante}$$

$$\frac{N_{MI} \sqrt{\gamma g_c RT_I}}{v_I} = \frac{N_{M2} \sqrt{\gamma g_c RT_2}}{v_2} \Rightarrow N_{MI} \frac{\sqrt{T_I}}{RT_I} = N_{M2} \frac{\sqrt{T_2}}{RT_2} \Rightarrow$$

$$N_{M2} = N_{MI} \left( \frac{T_2}{T_I} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_I}{P_2} \quad (13-31)$$

Por otra parte, de la definición de masa velocidad:

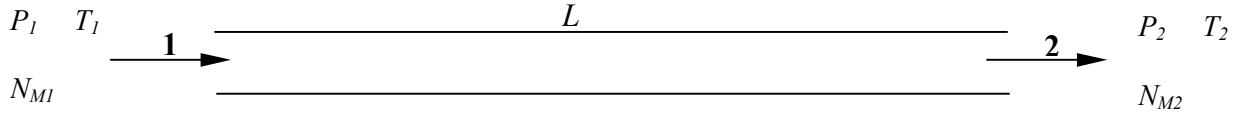
$$G = \rho \times V = \frac{V}{v} = \text{constante}$$

$$\therefore \frac{V_I}{v_I} = \frac{V_2}{v_2} \Rightarrow V_2 = V_I \frac{v_2}{v_I} = V_I \frac{RT_2}{P_2} \frac{P_I}{RT_I} = V_I \frac{T_2}{T_I} \frac{P_I}{P_2}$$

$$\therefore V_2 = N_{MI} \sqrt{\gamma g_c R T_1} \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} \quad (13-32)$$

### 13.5.3.4 Desarrollo

Apoyándonos en los fundamentos expuestos vamos a abordar el cálculo de la longitud crítica de un conductor así como las condiciones críticas que ocurren en flujo estrangulado. Sea esa longitud  $L$ . El siguiente croquis muestra el problema.



$$\text{De la ecuación (13-31): } N_{M2} = N_{MI} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_1}{P_2} = 1 \Rightarrow N_{MI} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_2}{P_1}$$

De la ecuación (13-26):

$$\begin{aligned} \frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} &= \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2 v_1}{T_1 v_2} \Rightarrow N_{MI} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{T_2 v_1}{T_1 v_2} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{v_1}{v_2} \\ \therefore N_{MI}^2 &= \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (13-33)$$

y también:

$$N_{MI}^2 = \frac{T_2 v_1}{T_1 v_2} \frac{v_1}{v_2} = \frac{P_2}{P_1} \frac{v_1}{v_2} \quad (13-34)$$

Reemplazando  $N_{MI}^2$  de la ecuación anterior en la ecuación (13-28) y denominando  $Y$  a  $\left( \frac{v_1}{v_2} \right)^2$  por razones de comodidad y economía en la notación tenemos la (13-28) escrita de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} &= 1 + \frac{\gamma - 1}{2} N_{MI}^2 \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{v_1}{v_2} \left\{ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} N_{MI}^2 \left[ 1 - \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 \right] \right\} \\ \frac{P_2}{P_1} &= \sqrt{Y} \left\{ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \frac{P_2}{P_1} \frac{v_1}{v_2} \left[ 1 - \frac{1}{Y} \right] \right\} = \sqrt{Y} \left\{ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \frac{P_2}{P_1} \sqrt{Y} \left[ 1 - \frac{1}{Y} \right] \right\} = \\ &= \sqrt{Y} + \frac{\gamma - 1}{2} \frac{P_2}{P_1} Y \frac{Y - 1}{Y} = \sqrt{Y} + \frac{\gamma - 1}{2} \frac{P_2}{P_1} (Y - 1) \end{aligned}$$

En consecuencia:

$$\frac{P_2}{P_1} \left[ 1 - \frac{\gamma - 1}{2} (Y - 1) \right] = \sqrt{Y} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{\sqrt{Y}}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} (1 - Y)} \quad (13-35)$$

De modo análogo, reemplazando  $N_{MI}^2$  de la ecuación (13-34) en la ecuación (13-30) es:

$$\frac{fL}{D_e} = \frac{1}{2\gamma} \left[ \frac{2}{N_{MI}^2} + \gamma - 1 \left( \frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_1^2} \right) + \frac{\gamma - 1}{2\gamma} \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 \right] = \left( \frac{1}{\gamma \frac{P_2}{P_1} \sqrt{Y}} + \frac{\gamma - 1}{2\gamma} \right) (1 - Y) + \frac{\gamma + 1}{2\gamma} \ln Y =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{P_1}{P_2 \gamma \sqrt{Y}} (1-Y) - \frac{\gamma-1}{2\gamma} (1-Y) + \frac{\gamma+1}{2\gamma} \ln Y \Rightarrow \\
 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} &= \frac{\frac{fL}{D_e} \gamma \sqrt{Y}}{1-Y} - \frac{\gamma-1}{2} \sqrt{Y} - \frac{(\gamma+1)\sqrt{Y}}{2(1-Y)} \ln Y
 \end{aligned}$$

de ello se deduce:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{\frac{\frac{fL}{D_e} \gamma \sqrt{Y}}{1-Y} - \frac{\gamma-1}{2} \sqrt{Y} - \frac{(\gamma+1)\sqrt{Y}}{2(1-Y)} \ln Y}$$

También de la ecuación (13-35):

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\sqrt{Y}}{1 + \frac{\gamma-1}{2}(1-Y)}$$

Igualando con la anterior tenemos:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\frac{\frac{fL}{D_e} \gamma \sqrt{Y}}{1-Y} - \frac{\gamma-1}{2} \sqrt{Y} - \frac{(\gamma+1)\sqrt{Y}}{2(1-Y)} \ln Y} &= \frac{\sqrt{Y}}{1 + \frac{\gamma-1}{2}(1-Y)} \\
 \therefore \frac{1}{\frac{\frac{fL}{D_e} \gamma}{1-Y} - \frac{\gamma-1}{2} - \frac{\gamma+1}{2} \frac{\ln Y}{1-Y}} &= \frac{Y}{1 + \frac{\gamma-1}{2}(1-Y)}
 \end{aligned}$$

Reordenando obtenemos:

$$Y = \frac{1 + \frac{\gamma-1}{2}(1-Y)}{\frac{\frac{fL}{D_e} \gamma}{1-Y} - \frac{\gamma-1}{2} - \frac{\gamma+1}{2} \frac{\ln Y}{1-Y}} \quad (13-36)$$

Esta ecuación se puede resolver numéricamente mediante métodos conocidos obteniendo  $Y$  que se usa en la ecuación (13-35) para calcular la relación de presiones, resultando de inmediato de la ecuación (13-26):

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{1}{\sqrt{Y}} \quad (13-26')$$

Sin embargo, esto tiene la limitación de requerir el conocimiento previo del valor de  $L$ . Puede no ser así en ciertos casos y puede en cambio conocerse o fijarse  $P_2$  pero entonces no se puede usar la ecuación (13-36) ya que los métodos de resolución numérica divergen porque el factor de la derecha de la última ecuación presenta un cero que singulariza la función cuando aparece como divisor lo que se hace muy difícil de manejar. Intentando buscar una solución a este problema, continuamos el desarrollo.

Despejando  $N_{MI}^2$  de la ecuación (13-30) tenemos:

$$N_{MI}^2 = \frac{1}{\frac{\frac{fL}{D_e} \gamma - \frac{\gamma+1}{2} \ln Y}{1-Y} - \frac{\gamma-1}{2}} \quad (13-37)$$

Por otro lado, de la (13-28):

$$N_{MI}^2 = \frac{\frac{P_2}{P_1} \sqrt{Y} - Y}{\frac{\gamma - 1}{2}(Y - 1)} \quad (13-38)$$

Igualando ambas y reordenando:

$$\frac{\frac{1}{fL} \gamma - \frac{\gamma + 1}{2} \ln Y}{\frac{D_e}{1 - Y} - \frac{\gamma - 1}{2}} - \frac{\frac{P_2}{P_1} \sqrt{Y} - Y}{\frac{\gamma - 1}{2}(Y - 1)} = 0 \quad (13-39)$$

Esta ecuación es de la forma:  $f(Y) - g(Y) = 0$ . El algoritmo modificado de aproximaciones sucesivas a emplear es el siguiente:

$$Y'' = Y' + \frac{f(Y) - g(Y)}{K} \quad \text{con } K \text{ de 2 a 5}$$

Esta metodología permite obtener fácil y rápidamente la solución  $Y$ .

### Ejemplo 13.7 Cálculo de la pérdida de carga de un flujo adiabático compresible con fricción.

En un conducto circular de diámetro uniforme de 2 pulgadas y 20 pies de longitud ingresa aire a temperatura  $t_1 = 300^\circ F$ . La presión de salida es  $P_2 = 1$  atm.

Estimamos el factor de "fricción"  $f = 0.02$ . Calcular:

- 1) La relación límite de presiones.
- 2) La presión máxima de entrada que no cause estrangulación.
- 3) La velocidad mísica máxima.
- 4) El número de Mach de entrada máximo  $N_{MI}$ .
- 5) La velocidad lineal  $V$  a la salida con un 50% de la caída máxima admisible de presión.
- 6) La velocidad mísica,  $N_{MI}$  y  $N_{M2}$  en las mismas condiciones que 5.

#### Solución

- 1) De la ecuación (13-36):

$$Y = \frac{\frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2}(1 - Y)}{fL} \gamma - \frac{\gamma - 1}{2} - \frac{\gamma + 1}{2} \ln Y}{\frac{D_e}{1 - Y} - \frac{\gamma - 1}{2}}$$

Puesto que:

$$\frac{fL}{D_e} = \frac{0.02 \times 20}{2/12} = 2.4 \quad y \quad \gamma = 1.4 \quad \text{tenemos } \frac{\gamma - 1}{2} = 0.2 \quad y \quad \frac{\gamma + 1}{2} = 1.2$$

$$\text{Por lo tanto: } Y = \frac{1 + 0.2(1 - Y)}{3.36 - 1.2 \times \ln Y} \Rightarrow Y = 0.1816266$$

De la ecuación (13-35):

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\sqrt{Y}}{1 + \frac{\gamma - 1}{2}(1 - Y)} = 0.36623356$$

$$2) \quad P_1 = \frac{P_2}{0.366} = 40.14 \text{ psia}$$

- 3) De la ecuación (13-26):

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{1}{\sqrt{Y}} = 0.8593467 \Rightarrow T_2 = 653.1^\circ R.$$

$$v_1 = \frac{R T_1}{P_1} = \frac{10.731 \frac{\text{psia pie}^3}{\text{Lbmol } ^\circ\text{R}} 760 \text{ } ^\circ\text{R}}{29 \frac{\text{Lb}}{\text{Lbmol}} 40.14 \text{ psia}} = 7 \frac{\text{pie}^3}{\text{Lb}} \Rightarrow v_2 = \frac{v_1}{\sqrt{Y}} = 16.44 \frac{\text{pie}^3}{\text{Lb}}$$

$$N_{M2} = \frac{G v_2}{\sqrt{\gamma g_c R T_2}} = 1 \Rightarrow G = \frac{\sqrt{\gamma g_c R T_2}}{v_2} = \sqrt{\frac{1.4 \times 32.2 \times 1542 \times 653}{29}} = 75.969 \frac{\text{Lb}}{\text{pie}^2 \text{ seg}}$$

4) De la ecuación (13-31):

$$N_{MI} = N_{M2} \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_2}{P_1} = 0.395069$$

o, también de la ecuación (13-27):

$$N_{MI} = \frac{G v_1}{\sqrt{\gamma g_c R T_1}} = 0.395068$$

5) Llamamos  $P'_1$  a la presión a la entrada con el 50% de la caída máxima de presión. Entonces:

$$P'_1 = \frac{40.14 - 14.7}{2} + 14.7 = 27.42 \text{ psia} \Rightarrow \frac{P_2}{P'_1} = \frac{14.7}{27.42} = 0.536124$$

Resolviendo la ecuación (13-39) obtenemos:

$$Y = 0.325978.$$

De la ecuación (13-37) o de la (13-38) obtenemos:  $N_{MI} = 0.384029$ .

De la ecuación (13-26):

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{1}{\sqrt{Y}} = 713.65 \text{ } ^\circ\text{R}.$$

De la ecuación (13-31):

$$V_2 = N_{MI} \sqrt{\gamma g_c R T_1} \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{1.4 \times 32.2 \times 1542 \times 760}{29}} \frac{0.939012}{0.536124} = 907.84 \frac{\text{pies}}{\text{seg}}$$

$$6) G = \frac{V_2}{v_2} = \frac{V_2}{\frac{R T_1}{P'_1} \frac{1}{\sqrt{Y}}} = \frac{907.84}{\frac{10.731 \times 760}{29 \times 27.419}} = 0.57094 = 50.53 \frac{\text{Lb}}{\text{pie}^2 \text{ seg}}$$

De la ecuación (13-31):

$$N_{MI} = N_{M2} \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P'_1}{P_2} = 0.694$$

### 13.6 Flujo de fluidos compresibles a través de toberas

Se analiza con apoyo de la ecuación de energía mecánica con rozamiento.

$$v dP + \frac{dV^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} dz + \delta w_f + \delta q = 0 \quad (13-40)$$

En un gas el término de energía potencial es despreciable. Si además suponemos flujo adiabático  $\delta q = 0$ . Para diseños adecuados se consigue que el trabajo de "fricción" sea también despreciable. Por lo tanto:

$$\int \frac{dV^2}{2 g_c} = - \int v dP \Rightarrow V_2^2 - V_1^2 = 2 g_c \int_{P_2}^{P_1} v dP = 2 g_c v (P_1 - P_2) \quad (13-41)$$

La hipótesis de flujo adiabático es sólida y se apoya en el hecho de que el recorrido de una tobera generalmente es tan corto que no permite el flujo de energía. A menudo la velocidad en la entrada es muy pequeña comparada con la velocidad en la garganta, por lo que se puede despreciar resultando:

$$V_2 = \sqrt{2 g_c v \Delta P} \quad (13-41')$$

Alternativamente, analizando el flujo isentrópico de gases a partir del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos es:

$$\int v dP = -\Delta H_s \Rightarrow V_2 = \sqrt{2 g_c (H_1 - H_2)_s + V_1^2} \quad (13-42)$$

Por otra parte sabemos que:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - \frac{R'}{PM}} \Rightarrow \gamma C_p - \frac{\gamma R'}{PM} = C_p \Rightarrow C_p = \frac{\gamma R'}{PM(\gamma - 1)} \quad (13-43)$$

$$\text{Además: } H_1 - H_2 = C_p(T_1 - T_2) = C_p \left[ 1 - \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (13-44)$$

Pero de la ecuación de la evolución adiabática sabemos que:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (13-45)$$

$$\text{y además: } \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1}$$

de donde, combinando (13-42), (13-43), (13-44) y (13-45) resulta:

$$V_2 = \sqrt{\frac{2 \gamma g_c R' T_1}{PM(\gamma - 1)} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \right] + V_1^2} \quad (13-46)$$

Es importante notar que si el gas se expande en el vacío es  $P_2 = 0$  de donde resulta que la velocidad máxima en la garganta de la tobera es:

$$V_{2máx} = \sqrt{\frac{2 \gamma g_c R' T_1}{PM(\gamma - 1)} + V_1^2} \quad (13-47)$$

De esto se deduce que la velocidad máxima que puede alcanzar un gas en la garganta de la tobera es sólo función de su temperatura de entrada y de  $C_p$  y su peso molecular, es decir, del tipo de gas. Puesto que la velocidad máxima es inversamente proporcional al peso molecular del gas, es evidente que los gases más livianos alcanzan velocidades mayores que los más pesados. Es interesante observar que si comparamos la ecuación (13-47) con la ecuación (13-12) se deduce que para una relación de presiones muy pequeña (o lo que es lo mismo, cuando  $P_2$  es mucho mayor que  $P_1$ ) la velocidad es superior a la sónica. Esto se deduce de las curvas de Fanno y de Rayleigh, pero conviene confirmarlo en forma analítica.

Para deducir la forma de una tobera imaginemos que recibe gas de un recipiente grande a una presión elevada y uniforme  $P_1$  y lo entrega a otro recipiente a baja presión  $P_2$ . A la entrada la velocidad de flujo es despreciable o muy pequeña porque el gas en el recipiente grande está estancado. A medida que ocurre la expansión y la velocidad aumenta es obvio que la sección de la tobera se debe reducir, o sea debe ser convergente como un embudo. Pero a medida que la expansión prosigue, pequeñas disminuciones de presión producen incrementos relativamente grandes de volumen por lo que se necesita un área transversal creciente o sea una sección divergente, y entre ambas está la garganta. Esta tobera fue ideada por De Laval para su turbina de vapor y la práctica ha demostrado que no existe otro diseño mejor.

### 13.6.1 Velocidad crítica y relación crítica de presiones en toberas

En la ecuación (13-46), y considerando la ecuación de la evolución adiabática (13-45):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Si reemplazamos esta última ecuación en la (13-46) tenemos:

$$\frac{V_2^2 - V_1^2}{2 g_c} = \frac{\gamma R' T_1}{PM(\gamma - 1)} \left[ 1 - \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (13-48)$$

De la ecuación de continuidad es evidente que:  $\dot{m} = \frac{A \times V}{v}$

Donde:  $\dot{m}$  es el caudal másico  $\left[\frac{\text{Kg}}{\text{seg}}\right]$ ,  $A$  = área transversal  $[\text{m}^2]$ ,  $v$  = volumen específico  $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}\right]$ .

Por lo tanto:

$$v = \frac{A \times V}{\dot{m}}$$

Teniendo esto en cuenta, la ecuación (13-48) se convierte en:

$$\frac{V_2^2 - V_1^2}{2 g_c} = \frac{\gamma R' T_i}{PM(\gamma - 1)} \left[ 1 - \left( \frac{A_1 V_1}{A_2 V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (13-48')$$

Llamando  $C$  a  $\frac{PM(\gamma - 1)}{2\gamma g_c R' T_i}$  y despejando el área de la garganta  $A_2$ :

$$A_2 = \frac{A_1 V_1}{V_2} \left[ 1 - C(V_2^2 - V_1^2) \right]^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Para obtener la velocidad en la garganta es necesario pensar en la garganta como punto de mínima sección por lo que será necesario encontrar el mínimo de  $A_2$  expresado como función de  $V_2$ . Para ello es preciso derivar:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_2}{\partial V_2} &= \frac{-2C A_1 V_1}{1-\gamma} [1 - C(V_2^2 - V_1^2)]^{\frac{1}{1-\gamma}} - \frac{A_1 V_1}{V_2^2} [1 - C(V_2^2 - V_1^2)]^{\frac{1}{1-\gamma}} = 0 \\ &\Rightarrow \frac{2C A_1 V_1}{1-\gamma} [1 - C(V_2^2 - V_1^2)]^{\frac{1}{1-\gamma}} = -\frac{A_1 V_1}{V_2^2} [1 - C(V_2^2 - V_1^2)]^{\frac{1}{1-\gamma}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{2C V_2^2}{1-\gamma} [1 - C(V_2^2 - V_1^2)]^{\frac{1}{1-\gamma}} = -1 \Rightarrow \frac{2C V_2^2}{1-\gamma} = C(V_2^2 - V_1^2) - 1 \end{aligned}$$

Despreciando la velocidad de entrada  $V_1$ , empleando el subíndice  $g$  para la condición que impera en la garganta (es decir llamando  $V_g$  a  $V_2$ ) y el subíndice  $i$  para la condición de entrada tenemos:

$$\begin{aligned} V_g^2 &= \frac{1-\gamma}{2C} C(V_g^2 - 1) \Rightarrow V_g^2 \left( 1 - \frac{C(\gamma-1)}{2C} \right) = \frac{\gamma-1}{2C} \Rightarrow \\ &\Rightarrow V_g^2 \left( \frac{2-1+\gamma}{2} \right) = \frac{\gamma-1}{2C} \Rightarrow V_g^2 = \frac{\gamma-1}{2C} \frac{2}{\gamma+1} = \frac{\gamma-1}{C(\gamma+1)} \\ V_g^2 &= \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \frac{2\gamma g_c R' T_i}{PM(\gamma-1)} = \frac{2\gamma g_c R' T_i}{PM(\gamma+1)} \Rightarrow V_g = \sqrt{\frac{2\gamma g_c R' T_i}{PM(\gamma+1)}} \quad (13-49) \end{aligned}$$

Esta ecuación merece una consideración cuidadosa ya que se ve que para un gas ideal, en la expansión isentrópica en una tobera la velocidad en la garganta sólo depende de la temperatura de entrada del gas, el  $C_p$  y el peso molecular del gas y es constante e independiente de las presiones.

Como generalmente es posible conocer las condiciones en la entrada, llamando  $P_i$ ,  $T_i$  y  $v_i$  a las propiedades en la entrada tenemos de la ecuación (13-49):

$$\frac{V_g^2 PM}{2 g_c \gamma R' T_i} = \frac{1}{\gamma+1} \quad (13-50)$$

Reemplazando en la ecuación (13-46) y substituyendo los subíndices  $1$  y  $2$  por  $i$  y  $g$  respectivamente obtenemos despreciando la velocidad de entrada:

$$\frac{1}{\gamma+1} = \frac{1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_g}{P_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] = \frac{1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{v_i}{v_g} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{1}{\gamma-1} \left[ 1 - \frac{T_g}{T_i} \right] \quad (13-51)$$

$$\therefore \frac{\gamma-1}{\gamma+1} = 1 - \left( \frac{P_g}{P_i} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow \frac{P_g}{P_i} = \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (13-52)$$

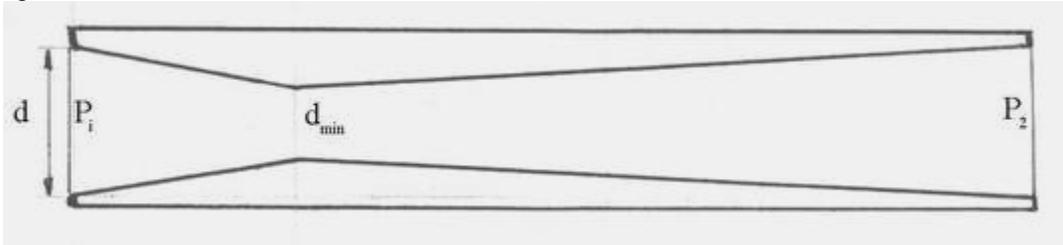
$$\frac{\gamma-1}{\gamma+1} = 1 - \left( \frac{v_i}{v_g} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{v_i}{v_g} = \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (13-53)$$

$$\frac{\gamma-1}{\gamma+1} = 1 - \frac{T_g}{T_i} \Rightarrow \frac{T_g}{T_i} = \frac{2}{\gamma+1} \quad (13-54)$$

Nótese que la ecuación (13-52) nos proporciona la relación *mínima* de presiones, obtenida a partir de la ecuación (13-49) que nos da la velocidad máxima. Se la llama relación *crítica* de presiones. No depende de la temperatura y de la presión en la entrada. Sólo depende de  $C_p$  y  $C_v$ , es propia de cada gas.

Lo mismo ocurre con las demás relaciones críticas (13-52) a (13-54). El término mínimo aquí se emplea en el sentido de la sección mínima de la garganta. Si se reemplaza  $T_i$  tal como resulta de calcular por la ecuación (13-54) en la ecuación (13-49) se observa que la velocidad en la garganta es precisamente la velocidad sónica, lo que nos indica que en estas condiciones de flujo límite máximo el flujo es sónico. Esto no impide superar la velocidad sónica en el interior de una tobera, como ya hemos explicado.

La tobera De Laval con una presión  $P_i$  en la zona de entrada a la boquilla convergente se puede esquematizar del siguiente modo.



Veamos los números que obtenemos para gases y vapor de agua.

$$\text{vapor saturado } \gamma = 1.135 \rightarrow P_{min} = 0.577 P_i \qquad V_g = 3.227 \sqrt{P_i v_i} \quad (*)$$

$$\text{vapor recalentado } \gamma = 1.3 \rightarrow P_{min} = 0.545 P_i \qquad V_g = 3.345 \sqrt{P_i v_i}$$

$$\text{aire y gases biatómicos } \gamma = 1.4 \rightarrow P_{min} = 0.527 P_i \qquad V_g = 3.387 \sqrt{P_i v_i}$$

Por lo tanto, cuando la presión  $P_2$  es menor de la mitad de la presión inicial  $P_i$ , la tobera de De Laval está funcionando estrangulada.

Esta discusión está enfocada desde el punto de vista ideal pero si tenemos en cuenta el rozamiento en la ecuación (13-49) la velocidad verdadera tiene entre un 3 y un 6% menos que la teórica así que hay que afectar por un factor de corrección de 0.94 a 0.97 dependiendo del diseño y la calidad de la terminación.

Notemos también que comparando la ecuación (13-49) y la ecuación (\*) para vapor saturado la velocidad en la garganta se acerca peligrosamente a la velocidad sónica para pequeñas variaciones de  $P_i$ , lo que por suerte no ocurre con valores de  $\gamma$  mayores de 1.135. De todos modos no es normal usar vapor saturado en una boquilla cinética, y en el peor de los casos el título nunca es menor del 80% en una turbina valor para el cual el vapor está casi exhausto y la presión de entrada asegura no alcanzar la velocidad sónica.

Para distintas relaciones de presiones se puede calcular la relación de secciones  $A_2/A_{min}$  en función de  $\gamma$ . Así por ejemplo para vapor saturado ( $\gamma = 1.135$ ) es:

$P_i/P_2$	1.732	2	4	6	8	10	20	50	80	100
$A_2/A_{min}$	1	1.015	1.349	1.716	2.069	2.436	3.966	7.9	1.55	13.8

Para vapor recalentado ( $\gamma = 1.3$ ):

$P_i/P_2$	1.832	10	20	50	100
$A_2/A_{min}$	1	2.075	3.214	5.958	9.68

La experiencia demuestra que para velocidades no muy superiores a la velocidad crítica (por ejemplo 600-700 m/seg para el vapor) las pérdidas de la expansión libre son pequeñas por lo que la forma del difusor

puede ser poco o nada divergente (podría muy bien ser un tubo recto) y la diferencia en rendimiento con respecto a una tobera divergente es despreciable. En el caso del vapor de agua el ángulo de divergencia se puede fijar entre 5 y 10° dependiendo la elección del grado de pérdida por fricción que se está dispuesto a tolerar.

### Ejemplo 13.8 Cálculo de las dimensiones de una tobera de De Laval.

Determinar las dimensiones de una tobera de De Laval que sea capaz de transportar 360 Kg/hr de vapor entre las presiones de 10 Kg/cm<sup>2</sup> y 0.1 Kg/cm<sup>2</sup>, suponiendo que circula vapor saturado seco.

Solución

En una tabla de vapor encontramos para el vapor saturado seco  $v = 0.194 \text{ m}^3/\text{Kg}$ .

$$\text{De la ecuación (*) tenemos: } V_g = 3.227 \sqrt{P_i v_i} = 3.227 \sqrt{10^5 \times 0.194} = 453 \text{ m/seg}$$

$$\text{De la ecuación (13-53): } v_g = v_i \left( \frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} = 0.194 \left( \frac{1 + 1.135}{2} \right)^{\frac{1}{0.135}} = 0.315 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

En la sección de salida tenemos por la ecuación (13-46) despreciando  $V_1$ :

$$V_2 = \sqrt{\frac{2 \gamma g_c P_l v_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]} = \sqrt{\frac{2 \times 1.135 \times 9.8 \times 10^5 \times 0.194}{0.135} \left[ 1 - \left( \frac{0.1}{10} \right)^{\frac{0.135}{1.135}} \right]} =$$

$$V_2 = 1161 \text{ m/seg}$$

$$\text{De la ecuación de la evolución adiabática tenemos: } v_2 = v_{tu} \left( \frac{P_l}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0.194 \left( \frac{10}{.1} \right)^{\frac{1}{1.135}} = 11.21 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

$$\text{En la garganta: } A_g = \frac{\dot{m} \times v_g}{V_g} = \frac{360 \text{ Kg}}{3600 \text{ seg}} \times \frac{0.315 \text{ m}^3}{\text{Kg}} = 6.95 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$\text{El diámetro de garganta es: } D_g = \sqrt{\frac{4}{\pi} A_g} = \sqrt{\frac{4}{3.14} 69.53} = 9.4 \text{ mm}$$

$$\text{A la salida: } A_2 = \frac{\dot{m} \times v_2}{V_2} = \frac{0.1 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} \times 11.21 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}}{1161 \frac{\text{m}}{\text{seg}}} = 9.655 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\text{El diámetro es: } D_2 = \sqrt{\frac{4}{\pi} A_2} = \sqrt{\frac{4}{3.14} 965} = 3.5 \text{ mm}$$

Si el ángulo de la sección divergente es  $\alpha$  tenemos que la longitud es:

$$L = \frac{D_2 - D_g}{2 \tan \alpha}$$

$$\text{Asumiendo } \alpha = 10^\circ \text{ tenemos: } L = \frac{35.06 - 9.4}{2 \tan 10^\circ} = 72.8 \text{ mm}$$

### 13.7 Salida de gas por un orificio de un recipiente

Existen dos casos de interés práctico en este problema: cuando la relación de presiones es moderada y cuando es elevada. Veamos el primer caso.

El tanque es grande, contiene gas en condiciones  $P_l$ ,  $T_l$  con volumen específico  $v_l$  y podemos suponer que la salida de gas no afecta a la presión  $P_l$  que suponemos constante.

Despreciando la velocidad en el interior del tanque (donde el gas está estancado) respecto de la de salida, aplicamos la ecuación (13-46) despreciando el efecto de la velocidad inicial, que por ser la que corresponde al interior del recipiente se puede considerar nula.

$$V = \sqrt{\frac{2\gamma g_c R' T_l}{PM(\gamma-1)} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

El caudal másico es:

$$\dot{m} = \frac{A \times V}{v_2} \quad (13-55)$$

Donde:  $A$  es la sección del orificio, y  $v_2$  es el volumen específico en las condiciones de salida. Pero, por la ecuación de la evolución adiabática es:

$$v_2 = v_l \left( \frac{P_l}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\therefore \dot{m} = \frac{A \times V}{v_l} \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (13-55')$$

Reemplazando  $V$  tenemos:

$$\dot{m} = \frac{A}{v_l} \sqrt{\frac{2\gamma g_c P_l v_l}{PM(\gamma-1)} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\boxed{\dot{m} = A \sqrt{\frac{2\gamma g_c P_l}{v_l PM(\gamma-1)} \left[ \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} \right]}} \quad (13-56)$$

Como ya observamos anteriormente en el apartado 13.6, el caudal másico máximo para un valor determinado de la relación de presiones se obtiene cuando el peso molecular es menor. En otras palabras, los gases mas livianos se escapan con mayor facilidad por un orificio practicado en la pared de un recipiente de presión. Esto explica la "fuga" de gases muy livianos (hidrógeno, helio) a través de paredes metálicas delgadas. También explica la penetración de los gases en el interior de la estructura del metal.

Ahora nos detenemos a examinar el comportamiento de  $\dot{m}$  dado por la ecuación (13-56) en función de la relación de presiones  $\Pi = P_2/P_l$ . Es obvio que cuando  $\Pi = 0$  es  $\dot{m} = 0$  porque la expresión se anula. ¿Qué significa que  $\Pi = 0$ ? Sólo caben dos posibilidades: puede ser  $P_2 = 0$  (expansión en el vacío) o  $P_l = \infty$ . Esta última posibilidad no tiene sentido físico, porque no puede haber presión infinita en el tanque, pero existe una situación aproximada para la que  $\Pi \approx 0$  que es cuando  $P_l \gg P_2$ . El caso de expansión en el vacío es muy raro, ocurre muy de vez en cuando. El caso de  $P_l \gg P_2$  es mas común y tiene mayor interés.

Si  $\Pi = 1$  también tenemos  $\dot{m} = 0$  porque cuando las presiones son iguales no hay flujo, pero esta situación es trivial y carece de interés práctico. De modo que  $\dot{m} = 0$  para  $\Pi = 0$  y para  $\Pi = 1$  por lo que debe tener un máximo entre ambos, ya que sabemos que no se anula para puntos intermedios. En esto encontramos una discrepancia entre las curvas de tipo experimental y teórico. Entre el máximo (que llamaremos  $\dot{m}_{Máx}$ ) y le corresponde a una relación de presiones  $\Pi_{Máx}$  y  $\Pi = 1$  la curva debiera descender pero los valores experimentales demuestran que  $\dot{m}$  permanece constante e igual a  $\dot{m}_{Máx}$ .

La única explicación teórica a este hecho es que cuando  $\Pi$  toma el valor crítico  $\Pi_c$  el flujo está estrangulado y es inútil reducir la presión en la salida o aumentar la presión en el tanque porque ello no incrementa el valor de caudal másico. La relación crítica de presiones  $\Pi_c$  es aquella para la cual  $\dot{m} = \dot{m}_{Máx}$ . Ahora tiene interés determinar cuando ocurre que  $\dot{m} = \dot{m}_{Máx}$ . En la ecuación (13-56) se ve que siendo  $P_l$  y  $v_l$  constantes, el caudal másico se hace máximo cuando la diferencia:

$$\left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left( \frac{P_2}{P_l} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}$$

adoptó el valor máximo.

Por lo tanto, derivando:

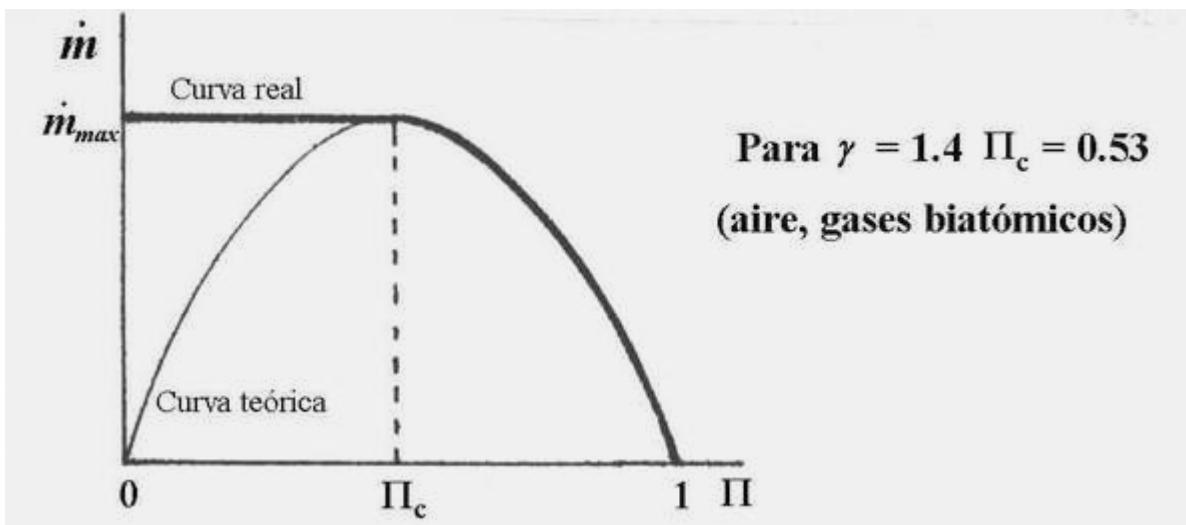
$$\frac{\partial}{\partial \Pi} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} \right] = 0$$

$$\therefore \frac{2}{\gamma} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)_c^{\frac{2}{\gamma}-1} - \frac{\gamma+1}{\gamma} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)_c^{\frac{\gamma+1}{\gamma}-1} = 0 \Rightarrow 2 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)_c^{\frac{2-\gamma}{\gamma}} = (\gamma+1) \left( \frac{P_2}{P_1} \right)_c^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\therefore \left( \frac{P_2}{P_1} \right)_c^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{\gamma+1}{2} \Rightarrow \left( \frac{P_2}{P_1} \right)_c = \left( \frac{\gamma+1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \Rightarrow \left( \frac{P_1}{P_2} \right)_c = \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

Esta última ecuación no es otra que la (13-52), lo que nos indica que el flujo máximo es sónico, o estrangulado. Cualquier valor menor que el crítico de la relación de presiones no producirá aumento de caudal, porque el caudal que corresponde al flujo sónico es siempre el máximo posible.

La curva real de  $\dot{m}$  en función de la relación de presiones  $\Pi$  es la que vemos a continuación.



¿Porqué se puede superar la velocidad sónica en una tobera pero no en un orificio?. La explicación está en los efectos disipativos. La tobera permite acomodar gradualmente la corriente de modo que los cambios de dirección se producen sin transiciones bruscas. En cambio en un orificio la transición es brusca y el cambio de dirección se produce en forma súbita, lo que genera mucha turbulencia extra, además de la que normalmente existe. Este es un efecto disipativo adicional que no está presente en la tobera. La turbulencia es un fenómeno irreversible y disipa energía que de otro modo se manifestaría como energía cinética. Dicho en otras palabras, la turbulencia adicional producida por un orificio frena el flujo y produce una condición estrangulada parecida a la que se alcanza en la expansión libre en un conducto de sección uniforme como lo describe la curva de Fanno.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Flujo de fluidos para Ingenieros Químicos*” – F. A. Holland.
- “*Flow of Fluids through Valves, Fittings and Pipe*” – Crane Technical Paper No. 410, New York, 1991.
- “*Principios de los Procesos Químicos*” Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- “*Termodinámica Técnica*” – C. García.
- “*Termodinámica para Ingenieros*” – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- “*Termodinámica*” – V. M. Faires.

# CAPITULO 14

## INTERCAMBIO DE CALOR POR CONDUCCION

### 14.0 Introducción. Modos de transmisión del calor

El calor es una forma de transferir energía que se manifiesta por causa de la diferencia de temperatura. Imaginemos una fuente de calor en un día muy frío. Si tenemos frío nos colocamos ante ella de frente o de espaldas, pero muy raramente de perfil, porque intuitivamente sabemos que el calor que recibimos es directamente proporcional a la superficie expuesta. El calor emitido por radiación es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia a la fuente y directamente proporcional a la superficie que la recibe, por eso si tenemos mucho frío tratamos de acercarnos lo más posible a la fuente. Pequeñas diferencias de temperatura de la fuente influyen mucho en la cantidad de calor recibida, por lo que intuimos que depende de la temperatura elevada a una potencia grande, mayor que uno.

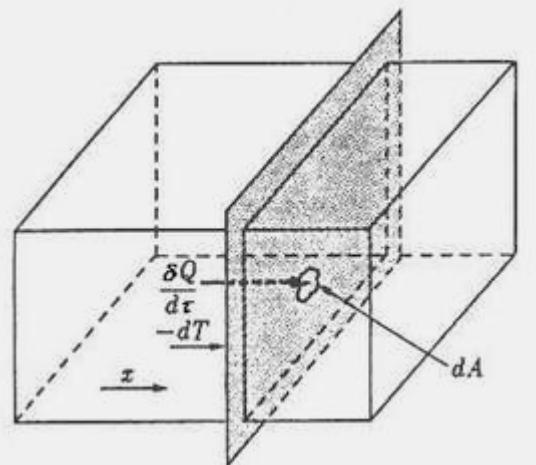
Parte de la energía de la fuente es absorbida por el aire que la rodea, que al calentarse se dilata, esto es, disminuye su densidad. Por lo tanto recibe un empuje del aire frío que lo rodea mayor que su propio peso, y asciende. Este proceso se llama convección. Por eso los ambientes altos son más fríos que los de techo bajo. Si el movimiento del fluido se ayuda con medios mecánicos se dice que hay convección forzada y cuando el origen del movimiento es la acción gravitatoria pura se denomina convección natural.

Además todas las sustancias que están en contacto con la fuente caliente tienen una energía de vibración mayor en las moléculas que están expuestas a la fuente o en contacto con ella que en las moléculas más alejadas. Esta energía, asociada en los gases y líquidos a modos translacionales, se puede transferir por choque entre partículas. A este modo de transferir calor se lo llama conducción.

### 14.1 Transmisión del calor por conducción

En todos los procesos de transporte (flujo de calor, electricidad, fluidos, etc.) se encuentra que la cantidad de lo que fluye es directamente proporcional a la diferencia de potencial e inversamente proporcional a la resistencia. Esta diferencia de potencial en el caso de flujo de electricidad es la diferencia de potencial eléctrico, en el caso de flujo de fluidos es la diferencia de presiones, y en el de flujo de calor es la diferencia de temperaturas. En cuanto a la resistencia, en el caso de la electricidad es la resistencia eléctrica. En el de flujo de fluidos la origina la viscosidad del fluido, las características del conducto y la formación de torbellinos. En el caso de flujo de calor se debe a la rigidez de las moléculas que obstaculiza la vibración o a presencia de huecos en el material. En todos los casos se puede plantear la ecuación generalizada:

$$\text{Intensidad de Flujo} = \frac{\text{Potencial}}{\text{Resistencia}} \quad (14-1)$$



En 1822 Fourier estudió los fenómenos de transferencia de calor y estableció su conocida ecuación:

$$\boxed{\frac{\partial Q}{\partial t} = k A \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (14-2)$$

Donde:  $Q$  = calor transmitido por conducción;

$x$  = espesor de material;

$A$  = área normal al flujo calórico;

$k$  = conductividad térmica del material;

$t$  = tiempo;

$T$  = temperatura

En forma abreviada, usaremos la siguiente notación:

$$\dot{q} = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad \text{De este modo la ecuación de Fourier queda:}$$

$$\dot{q} = k A \frac{\partial T}{\partial x}$$

## 14.2 Tipos de régimen

Se distinguen dos tipos de régimen de flujo de calor.

- Si  $\dot{q}$  es constante se dice que el régimen es estable, estacionario o permanente.
- Si  $\dot{q}$  es variable con el tiempo decimos que el régimen es transitorio.

En la mayoría de los casos de interés práctico se alcanza el régimen estable si se espera un cierto período de tiempo, y nosotros vamos a asumir régimen estable salvo que aclaremos expresamente lo contrario.

En general, las situaciones de transferencia de calor en régimen transitorio son algo mas complicadas que las de régimen estable y se analizarán mas adelante en detalle. Tienen importancia en el arranque y parada de equipos, así como en todos los casos en que se presentan variaciones importantes y relativamente bruscas en las condiciones de operación.

¿Cómo podemos usar la ecuación de Fourier (14-2) para deducir qué condiciones producen el régimen transitorio de flujo de calor?. Para razonar sobre la base de la ecuación (14-2) es necesario comprender que en esencia propone un modelo en el que la intensidad de flujo de energía en forma de calor se calcula en función de tres términos básicos: la conductividad térmica del material, el área disponible para el flujo y el gradiente térmico. Cualquier variación de alguno de estos elementos produce un cambio en la intensidad del flujo de calor. Pero si tenemos un sistema dado, tanto la conductividad térmica del material como el área de intercambio de calor son parámetros dimensionales y constructivos que no pueden variar de manera que el único término variable con las condiciones operativas es el gradiente térmico  $\partial T / \partial x$ . En consecuencia, si la distribución de temperaturas es uniforme e invariable con el tiempo, el flujo será estable, en tanto que si la distribución de temperaturas es variable con el tiempo, el flujo será transitorio.

### 14.2.1 Régimen estable, permanente o estacionario

$$\dot{q} = k A \frac{\partial T}{\partial L} \quad (14-3)$$

Usamos la notación  $\dot{q}$  para identificar la cantidad de calor transferida por unidad de tiempo.

$$\dot{q} = \frac{\partial Q}{\partial t} = \text{constante}$$

### 14.2.2 Régimen transitorio

En régimen transitorio el flujo calórico depende del tiempo, es decir que en distintos momentos tendrá un valor diferente. En general:

$$\dot{q} = \varphi(\tau)$$

Para poder evaluar el flujo calórico será preciso conocer la forma de la función matemática  $\varphi$ .

El régimen transitorio de transmisión de calor por conducción se presenta con menor frecuencia que el régimen permanente, por las mismas razones invocadas para el régimen transitorio de flujo de energía que se estudió en el capítulo 3. Véase la discusión sobre el particular en el apartado 3.5.3.

## 14.3 Conductividad térmica

De la ecuación (14-3) se deduce:

$$k = \frac{\dot{q}}{A \frac{\partial T}{\partial L}} \Rightarrow [k] = \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr} \frac{\text{°C}}{\text{m}}} = \frac{\text{Kcal}}{\text{mhr} \text{°C}}$$

Los valores de  $k$  se pueden obtener en los textos especializados o se pueden estimar.

Generalmente  $k$  varía linealmente con la temperatura en los sólidos, de modo que resulta válida la interpolación lineal. En los sólidos  $k$  es independiente de la presión. En los líquidos  $k$  depende de la presión pero muy poco; varía en forma no lineal con la temperatura pero en pequeños intervalos se admite la interpolación lineal, aunque se aconseja la polinómica.

En los gases  $k$  varía bastante con la presión y la temperatura. Uno de los problemas mas importantes de la transferencia de calor es la estimación de la conductividad térmica de gases. Existen muchos métodos, y ninguno es sencillo. La conductividad térmica presiones para gases puros no polares y polares se puede estimar por métodos que se explican en detalle en la bibliografía especializada, y que por razones de espacio no podemos tratar aquí. Nos limitaremos a comentar únicamente la estimación del número de Prandtl.

### 14.3.1 Estimación del número de Prandtl

Los números de Prandtl son importantes para estimar coeficientes de transmisión del calor por conducción y convección. Para los gases el número de Prandtl es prácticamente independiente de la temperatura porque tanto  $C_p$  como  $\mu$  y  $k$  aumentan con la temperatura del mismo modo, o casi. También es casi independiente de la presión, para presiones bajas y moderadas. Esto permite hacer estimaciones muy rápidas de conductividad térmica. El número de Prandtl se define de la siguiente manera:

$$N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k} \quad (14-4)$$

A continuación damos una tabla de los números de Prandtl más comunes a 100 °C y 1 atm.

Gas	$N_{Pr}$	Gas	$N_{Pr}$	Gas	$N_{Pr}$
aire	0.74	$C_2H_4$	0.83	$N_2$	0.74
$NH_3$	0.78	$H_2$	0.74	$O_2$	0.74
$SO_2$	0.80	$CH_4$	0.79	$SH_2$	0.77
$CO_2$	0.84	CO	0.74	$H_2O$	0.78

En la teoría de Eucken para gases a baja densidad es posible obtener la siguiente fórmula que permite calcular el número de Prandtl para cualquier temperatura y a baja presión, partiendo de datos experimentales o estimados de  $C_p^{\circ}$  a la misma temperatura.

$$N_{Pr} = \frac{C_p'^{\circ}}{C_p'^{\circ} + 2.48} \quad (14-5)$$

$C_p^{\circ}$  debe estar en Kcal/(Kmol °K). También se puede emplear la siguiente fórmula:

$$N_{Pr} = \frac{4}{9 - \frac{5}{\gamma}} \quad (14-5')$$

Cualquiera de las dos fórmulas da resultados coincidentes con los experimentales (tabla anterior) para gases "casi ideales" como el aire,  $N_2$  u  $O_2$  pero sus resultados difieren algo para gases polares o asociados ( $NH_3$ , vapor de  $H_2O$ , etc.). Se puede esperar que este valor no varíe mucho con un aumento moderado de presión.

Para gases polares es preferible adoptar un valor de  $N_{Pr} = 0.86$  ya que no responden a la teoría de Eucken, que idealiza moléculas al considerarlas no polares. Para gases puros a alta presión esta fórmula es poco confiable, y es preferible estimar por separado cada componente del  $N_{Pr}$  y calcularlo como producto de los valores individuales, dado que en particular para moléculas complejas es difícil estimar bien el valor exacto de  $N_{Pr}$  dado que el  $C_p$  varía mucho más que las otras variables con la presión. Igual procedimiento se debe adoptar para mezclas de gases, estimando cada propiedad para la mezcla y luego a partir de ellas el  $N_{Pr}$ .

### 14.3.2 Estimación de conductividades térmicas de mezclas líquidas

Las reglas dadas por Kern permiten obtener algún valor, aunque se deberá preferir un valor experimental siempre que sea posible.

- a) Mezclas o soluciones de líquidos miscibles (una sola fase)

Se puede usar la suposición (a veces razonable) de que la conductividad térmica es aditiva. Por ejemplo, para una mezcla de dos componentes A y B tenemos:

$$k_m = \frac{k_A \times \%A}{100} + \frac{k_B \times \%B}{100} \quad (14-6)$$

- b) Dispersiones coloidales

Emplear 0.9 veces la conductividad térmica del líquido dispersor.

- c) Emulsiones de líquidos en líquidos

Emplear 0.9 veces la conductividad térmica del líquido que rodea a las gotas.

- d) Soluciones salinas

Emplear 0.9 veces la conductividad térmica del agua, siempre que la concentración no sea mayor del 3%.

## 14.4 Flujo por conducción en régimen permanente

Se denomina régimen permanente o estacionario al que ocurre cuando en la ecuación de Fourier la cantidad de calor no varía con el tiempo, es decir cuando  $\dot{q}$  no es una función del tiempo. Dicho en otros términos, cuando la temperatura de un punto cualquiera de la masa atravesada por el flujo calórico no varía con el tiempo, lo que permite suponer un  $k$  constante. Lo opuesto al régimen permanente o estacionario es el régimen transitorio: es el caso de un cuerpo que está siendo calentado y cuya temperatura no se ha estabilizado aún. Cuando su temperatura no cambia con el tiempo se encuentra en régimen permanente.

### 14.4.1 Resistencia a la conducción en paredes compuestas

La frecuencia con que aparecen fenómenos de intercambio de calor a través de paredes compuestas por dos o mas materiales distintos justifica el tratamiento en detalle de esta cuestión. Solo nos ocuparemos de las geometrías mas simples.

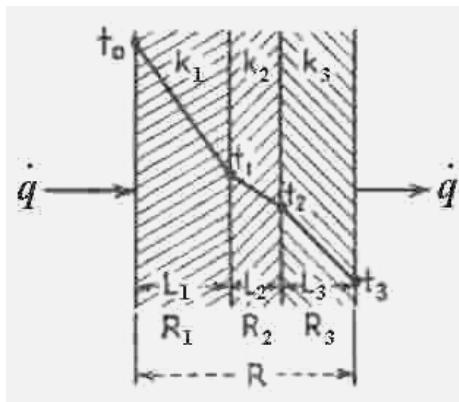
#### 14.4.1.1 Paredes planas compuestas

Combinando las ecuaciones (14-1) y (14-3):

$$\text{Intensidad de Flujo} = \frac{\text{Potencial}}{\text{Resistencia}} \quad \dot{q} = k A \frac{\partial T}{\partial L}$$

obtenemos:

$$\dot{q} = \frac{\Delta T}{L} \quad (14-3')$$



Comparando las ecuaciones (14-3') y (14-1) vemos que son análogas. Puesto que la intensidad de flujo es en nuestro caso el flujo de calor por unidad de tiempo, es evidente que  $\Delta T$  representa el potencial y la resistencia será:

$$R = \frac{L}{k A} \quad (14-7)$$

Como la transmisión de calor ocurre en estado estacionario no hay acumulación de calor en ninguna parte del sistema: por todas las paredes circula la misma cantidad de calor por unidad de tiempo. En consecuencia:

$$\dot{q} = k_1 A \frac{t_0 - t_1}{L_1} = k_2 A \frac{t_1 - t_2}{L_2} = k_3 A \frac{t_2 - t_3}{L_3} = k_c A \frac{t_0 - t_3}{L}$$

Donde  $k_c$  es el coeficiente combinado de la pared y:  $L = L_1 + L_2 + L_3$

Despejando las respectivas diferencias de temperatura obtenemos:

$$t_0 - t_1 = \frac{\dot{q} \times L_1}{k_1 \times A}; \quad t_1 - t_2 = \frac{\dot{q} \times L_2}{k_2 \times A}; \quad t_2 - t_3 = \frac{\dot{q} \times L_3}{k_3 \times A}; \quad t_0 - t_3 = \frac{\dot{q} \times L}{k_c \times A}$$

Sumando las tres primeras diferencias de temperatura, el resultado es igual a la última. En efecto:

$$t_0 - t_1 + t_1 - t_2 + t_2 - t_3 = t_0 - t_3$$

$$\text{Pero por otra parte también es: } t_0 - t_3 = \frac{\dot{q} \times L}{k_c \times A} = \frac{\dot{q}}{A} \left( \frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2} + \frac{L_3}{k_3} \right)$$

$$\therefore \frac{L}{k_c} = \frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2} + \frac{L_3}{k_3} \quad (14-8)$$

En consecuencia se deduce fácilmente que:

$$\dot{q} = \frac{A(t_0 - t_3)}{\frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2} + \frac{L_3}{k_3}} \quad (14-9)$$

Reordenando:

$$\dot{q} \left( \frac{L_1}{k_1 A} + \frac{L_2}{k_2 A} + \frac{L_3}{k_3 A} \right) = \dot{q} \frac{L}{k_c A}$$

Denominaremos "resistencias" a los sumandos de la relación anterior.

$$R_1 = \frac{L_1}{k_1 A}; \quad R_2 = \frac{L_2}{k_2 A}; \quad R_3 = \frac{L_3}{k_3 A}; \quad R_t = \frac{L}{k_c A}$$

tenemos:

$$R_t = R_1 + R_2 + R_3$$

#### **Ejemplo 14.1 Cálculo de la pérdida de calor por conducción, pared plana compuesta.**

La pared de un horno está compuesta de tres capas de ladrillo. La interior es de 8 pulgadas de refractario con un  $k = 0.68 \text{ BTU}/(\text{pie hr } ^\circ\text{F})$ , la segunda de 4" de ladrillo aislante ( $k = 0.15$ ) y la última y externa es de 6" de ladrillo común con  $k = 0.40$ . El horno opera a  $1600 \text{ } ^\circ\text{F}$  y la pared externa permanece a  $125 \text{ } ^\circ\text{F}$ . ¿Cuánto calor se pierde por conducción por pie cuadrado de superficie y cuáles son las temperaturas de las interfa- ses de cada capa?.

Solución

- a) Cálculo de las resistencias por pie cuadrado de superficie.

$$\text{Para refractario } R_1 = \frac{L_1}{k_1 A} = \frac{8/12}{0.68 \times 1} = 0.98 \frac{\text{ }^\circ\text{F hr}}{\text{BTU}}$$

$$\text{Para aislante } R_2 = \frac{L_2}{k_2 A} = \frac{4/12}{0.15 \times 1} = 2.22 \frac{\text{ }^\circ\text{F hr}}{\text{BTU}}$$

$$\text{Para ladrillo común } R_3 = \frac{L_3}{k_3 A} = \frac{6/12}{0.40 \times 1} = 1.25 \frac{\text{ }^\circ\text{F hr}}{\text{BTU}}$$

$$\text{Resistencia total} = R_1 + R_2 + R_3 = R_t = 4.45 \frac{\text{ }^\circ\text{F hr}}{\text{BTU}}$$

- b) Cálculo del calor perdido por conducción

$$\dot{q} = \frac{\Delta t}{R_t} = \frac{1600 - 125}{4.45} = 332 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2}$$

- c) Cálculo de las temperaturas de las interfa- ses

$$\text{Para refractario: } \Delta t = 1600 - T_1 = \dot{q} \times R_1 = 332 \times 0.98 = 325 \text{ } ^\circ\text{F} \quad \therefore T_1 = 1600 - 325 = 1275 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\text{Para aislante: } \Delta t = 1275 - T_2 = \dot{q} \times R_2 = 332 \times 2.22 = 738 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\therefore T_2 = 1275 - 738 = 537 \text{ } ^\circ\text{F}$$

- d) Comprobación

$$\text{Para ladrillo vulgar: } \Delta t = 537 - T_3 = \dot{q} \times R_3 = 332 \times 1.25 = 415 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\therefore T_3 = 537 - 415 = 122 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Como la temperatura real en la cara externa es por dato  $125 \text{ } ^\circ\text{F}$ , hay una pequeña diferencia atribuible a error por redondeo, que no es relevante.

#### **14.4.1.2 Paredes planas compuestas con grandes diferencias de temperatura**

En el apartado anterior tratamos la cuestión de la conducción de calor en régimen estacionario para pare- des compuestas considerando constantes la conductividad térmica que, estrictamente, es variable y depen- de de la temperatura.

Normalmente en casos de diferencias de temperaturas no tan pequeñas como para considerar constante el  $k$  pero no tan grandes como para justificar un tratamiento riguroso, se puede tomar un valor medio, pero en casos extremos hay que tomar en cuenta la variación de  $k$  con la temperatura.

Sea un elemento de pared de espesor uniforme, compuesto por un solo material. Si el espesor de pared  $L_i$  no es demasiado grande, y las temperaturas de las interfa- ses que limitan el elemento de pared  $t_i$  y  $t_{i+1}$  no di- fieren mucho entre sí entonces la temperatura media  $\bar{t}$  obtenida por interpolación lineal, es decir:

$$\bar{t} = \frac{t_i + t_{i+1}}{2} \text{ no se aparta gran cosa de la temperatura media verdadera del elemento de pared.}$$

Vamos a suponer que  $k$  varía linealmente con la temperatura. Nuevamente, el hecho de que  $\Delta t$  sea pequeño para el elemento nos autoriza a hacer una aproximación lineal sin cometer por ello un gran error. Esto nos permite corregir los estimados de temperatura  $y$ , mediante un procedimiento de aproximaciones sucesivas, obtenemos mayor exactitud. La ecuación lineal es:

$$k = a + b \times t \quad (14-10)$$

Veamos ahora cómo obtener las temperaturas medias de cada elemento de pared. De la ecuación (14-2):

$$\frac{\dot{q}}{A} = \frac{t_0 - t_1}{\frac{L_1}{k_1}} = \frac{t_1 - t_2}{\frac{L_2}{k_2}} = \dots = \frac{t_{n-1} - t_n}{\frac{L_n}{k_n}} \quad (a)$$

De la ecuación (14-9):

$$\frac{\dot{q}}{A} = \frac{t_0 - t_n}{\sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \quad (b)$$

Por lo tanto, de las ecuaciones (a) y (b) podemos construir una sucesión:

$$\begin{aligned} t_1 &= t_0 - \frac{\dot{q}}{A} \frac{L_1}{k_1} = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{\sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \frac{L_1}{k_1} = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{\frac{k_1}{L_1} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \\ t_2 &= t_1 - \frac{\dot{q}}{A} \frac{L_2}{k_2} = t_1 - \frac{t_0 - t_n}{\sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \frac{L_2}{k_2} = t_1 - \frac{t_0 - t_n}{\frac{k_2}{L_2} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \\ &\dots \\ t_j &= t_{j-1} - \frac{t_0 - t_n}{\sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \frac{L_j}{k_j} = t_{j-1} - \frac{t_0 - t_n}{\frac{k_j}{L_j} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \text{ para cualquier } j / 0 < j < n \end{aligned} \quad (14-11)$$

Luego es fácil calcular las temperaturas medias:

$$\bar{t}_1 = \frac{t_0 + t_1}{2}; \bar{t}_2 = \frac{t_1 + t_2}{2}; \dots \bar{t}_j = \frac{t_{j-1} + t_j}{2}$$

Pero:

$$\begin{aligned} \bar{t}_1 &= \frac{t_0 + t_1}{2} = \frac{1}{2} \left[ t_0 + t_0 - \frac{t_0 - t_n}{\frac{k_1}{L_1} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \right] = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{\frac{2k_1}{L_1} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \\ \bar{t}_2 &= \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{1}{2} \left[ t_1 + t_1 - \frac{t_0 - t_n}{\frac{k_2}{L_2} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \right] = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{\frac{2k_2}{L_2} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \end{aligned}$$

Y, generalizando es:

$$\bar{t}_j = t_{j-1} - \frac{t_0 - t_n}{\frac{2k_j}{L_j} \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{k_i}} \text{ para cualquier } j / 1 < j \leq n$$

donde:  $L_1, L_2, L_3, \dots, L_n$  son los espesores de materiales 1, 2, 3, ..., n, cuyas conductividades son  $k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$ . Ahora, una vez estimadas las temperaturas medias, es inmediato obtener los coeficientes k:

$$k_1 = a_1 + b_1 \times t_1;$$

$$k_2 = a_2 + b_2 \times t_2;$$

.....

$$k_n = a_n + b_n \times t_n$$

Estos valores se usarán para corregir el calor total intercambiado por unidad de área  $\dot{q}/A$  porque su magnitud afecta el calor que atraviesa la pared, y por ende a las temperaturas intermedias de cada interfase entre dos materiales sucesivos, de modo que el cálculo es iterativo y finaliza cuando se obtienen dos valores sucesivos de  $\dot{q}/A$  que no difieran significativamente.

#### **14.4.1.3 Aire: el mejor aislante**

El ejemplo siguiente demuestra que si no hay problemas de resistencia de materiales o estructurales que impidan dejar espacios vacíos el aire es un aislante muy efectivo.

#### **Ejemplo 14.2 Cálculo de la pérdida de calor por conducción, pared compuesta con capa de aire.**

Si en el ejemplo anterior se deja un espacio de 1/4" (0.635 cm) y las otras dimensiones permanecen inalteradas, la solución se modifica como sigue.

##### Solución

En una tabla de un libro especializado tenemos un dato de k para el aire a 572 °F:  $k = 0.265 \text{ BTU}/(\text{pie hr } ^\circ\text{F})$ . Como esa temperatura se acerca a la que hay en la interfase ladrillo aislante-ladrillo común, ubicamos allí el espacio de aire.

La resistencia adicional que ofrece el aire por pie cuadrado de superficie es:

$$R_{aire} = \frac{L}{k A} = \frac{0.25}{0.265 \times 1} = 0.79 \frac{^\circ\text{F hr}}{\text{BTU}}$$

Por ello la resistencia total ahora es:

$$R_t = R_1 + R_2 + R_3 + R_{aire} = 4.45 + 0.79 = 5.24 \frac{^\circ\text{F hr}}{\text{BTU}}$$

$$\therefore \dot{q} = \frac{\Delta t}{R_t} = \frac{1600 - 125}{5.24} = 281 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2}$$

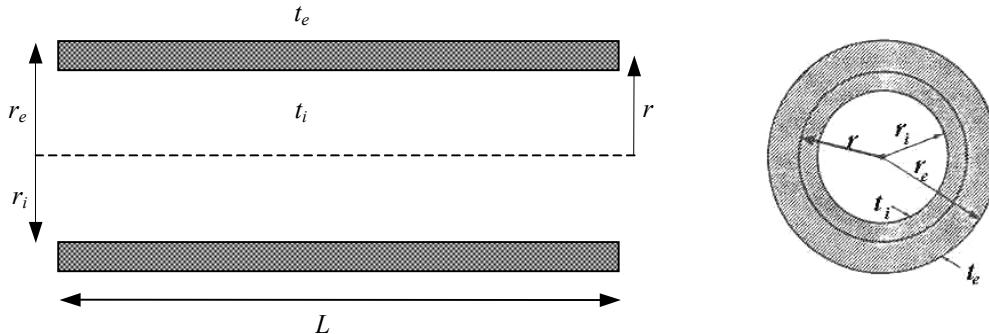
Comparando las cifras: una pared compuesta de 18" (45.7 cm) de espesor de ladrillo grueso, sólido, pesado y caro deja pasar 332 BTU/hora por pie cuadrado de superficie, mientras el agregado de 1/4" (0.635 cm) de aire que no cuesta nada ha reducido la pérdida en un 15%. Esto es así porque el aire retenido entre dos capas de aislante está estancado; si estuviese en libertad de movimiento tendría posibilidad de escapar y transmitir su calor al medio ambiente, lo que en lugar de reducir las pérdidas las aumentaría. Este hecho se usa en los aislantes porosos, como la lana de vidrio, el telgopor y otros que contienen poros e infinidad de pequeñas cámaras de aire que aumentan las cualidades aislantes, aunque a expensas de la resistencia mecánica de estos materiales, que tampoco son aptos para resistir altas temperaturas. Una alternativa usada antes era el asbesto, que consiste en largas fibras de una sustancia mineral que puede aplicarse sola o combinada con otras, pero que hoy está en desuso por ser una sustancia cancerígena. Otro ejemplo es la magnesia al 85%, que es una mezcla de 85% de  $\text{CO}_3\text{Mg}$  y 15% de asbesto, se puede aplicar como un cemento y para temperaturas del orden de 260 °C es ideal por su bajo costo y fácil aplicación. En la actualidad se reemplaza el asbesto por otros materiales dado que el asbesto es cancerígeno, aunque el aislante retiene su nombre de magnesia al 85%.

#### 14.4.2 Resistencia a la conducción en tubos

En el caso de tubos la ecuación de Fourier se plantea desarrollando el área de flujo de calor. Aquí el área es el perímetro de la circunferencia media del tubo. Se entiende por circunferencia media aquella que pasa por un punto equidistante de los radios exterior  $r_e$  e interior  $r_i$ . Sea este radio medio  $r$ .

El gradiente de temperatura se expresa en función del radio de la circunferencia media del tubo ya que el flujo de calor será perpendicular al eje longitudinal del tubo. En el siguiente croquis se muestra un corte transversal de un tubo. El flujo de calor se produce por efecto de la diferencia de temperaturas entre el interior del tubo  $t_i$  y el exterior  $t_e$ . No nos interesa cual es la mayor temperatura, ni el sentido del flujo calórico. Este se puede escribir:

$$\dot{q} = 2\pi L k \left( -\frac{\partial t}{\partial r} \right)$$



Dividiendo por  $L$ :

$$\dot{q}_L = 2\pi k \left( -\frac{\partial t}{\partial r} \right) \quad (14-12)$$

$\dot{q}_L$  es el calor que fluye a través de las paredes del tubo por unidad de tiempo y por unidad de longitud. La ecuación (14-12) es una ecuación diferencial a variables separables de modo que separando variables resulta:

$$\dot{q}_L \frac{dr}{r} = -2\pi k dt$$

Integrando:

$$\dot{q}_L \int_{r_i}^{r_e} \frac{dr}{r} = -2\pi k \int_{t_i}^{t_e} dt \Rightarrow \dot{q}_L \ln \frac{r_e}{r_i} = 2\pi k(t_i - t_e)$$

Operando:

$$\dot{q}_L = \frac{2\pi k(t_i - t_e)}{\ln \frac{r_e}{r_i}} \quad (14-13)$$

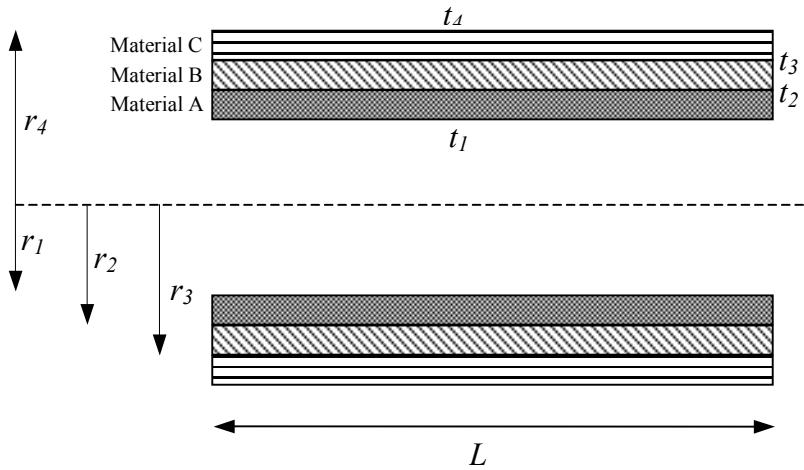
Esta ecuación se debe usar con cuidado cuando los radios interno y externo tienen valores muy parecidos, es decir cuando el espesor de pared es muy pequeño. En estos casos el error aumenta a medida que  $r_i$  tiende a ser igual a  $r_e$ .

En efecto, en la expresión anterior se puede verificar fácilmente que el calor que atraviesa un tubo se hace infinito cuando el espesor de pared tiende a cero, o lo que es lo mismo cuando  $r_e$  tiende a ser igual a  $r_i$ . Esto es absurdo. ¿Porqué debería ser infinito el calor que atraviesa un espesor infinitesimal de material?. A medida que el espesor  $dr$  tiende a cero, también lo hace el incremento de temperatura  $dt$ , de manera que el cociente es finito. Esto sucede por un defecto matemático de la ecuación (14-13), que no describe exactamente la realidad física.

De hecho además en la práctica hay otras razones para que el calor no sea infinito, en primer lugar porque para ello sería necesario que la fuente tuviese una capacidad calórica infinita de emitir energía, y en segundo término porque además de la resistencia por conducción normalmente también existe una resistencia adicional por convección, que limita el flujo de modo que no puede ser infinito. En el próximo capítulo volveremos sobre esta cuestión.

#### 14.4.2.1 Tubos compuestos de varias capas

Supongamos tener un tubo compuesto con varias capas de distintos aislantes tal como se ilustra en el siguiente croquis.



$$\dot{q}_L = \frac{2\pi k_A(t_1 - t_2)}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{2\pi k_B(t_2 - t_3)}{\ln \frac{r_3}{r_2}} = \frac{2\pi k_C(t_3 - t_4)}{\ln \frac{r_4}{r_3}}$$

Como hicimos antes, postulamos un coeficiente de conducción medio para todos los materiales  $k_m$  tal que:

$$\dot{q}_L = \frac{2\pi k_m(t_1 - t_4)}{\ln \frac{r_4}{r_1}} \quad (*)$$

De la primera, segunda y tercera relación obtenemos:

$$t_1 - t_2 = \frac{\dot{q}_L \ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi k_A}; \quad t_2 - t_3 = \frac{\dot{q}_L \ln \frac{r_3}{r_2}}{2\pi k_B}; \quad t_3 - t_4 = \frac{\dot{q}_L \ln \frac{r_4}{r_3}}{2\pi k_C}$$

$$\therefore t_1 - t_2 + t_2 - t_3 + t_3 - t_4 = t_1 - t_4 = \frac{\dot{q}_L}{2\pi} \left( \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{k_A} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{k_B} + \frac{\ln \frac{r_4}{r_3}}{k_C} \right)$$

De la ecuación (\*) despejando la diferencia de temperaturas:

$$t_1 - t_4 = \frac{\dot{q}_L}{2\pi} \frac{\ln \frac{r_4}{r_1}}{k_m} \Rightarrow \frac{\ln \frac{r_4}{r_1}}{k_m} = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{k_A} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{k_B} + \frac{\ln \frac{r_4}{r_3}}{k_C}$$

$$\therefore \dot{q}_L = \frac{2\pi(t_1 - t_4)}{\frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{k_A} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{k_B} + \frac{\ln \frac{r_4}{r_3}}{k_C}} \quad (14-14)$$

Aquí observamos una situación análoga (pero no igual) a la de la pared plana compuesta y el razonamiento es similar: asumiendo régimen permanente de flujo calórico no hay acumulación en ningún punto y las temperaturas no varían con el tiempo.

**Ejemplo 14.3 Cálculo de la pérdida de calor por conducción, tubería compuesta.**

Calcular las pérdidas de calor por pie de longitud en un tubo de 3" de diámetro nominal aislado con 1" de magnesia al 85% si la temperatura de la superficie interna del aislante es 500 °F y la temperatura de la cara externa es 100 °F.

Solución

Para obtener la conductividad térmica del aislante usamos la temperatura media de la aislación, ya que podemos suponer que varía linealmente en un intervalo de temperatura tan pequeño.

$$t_m = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{100 + 500}{2} = 300 \text{ °F}$$

$$\text{De tablas a } 300 \text{ °F: } k = 0.043 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie } ^\circ\text{F}} \Rightarrow \dot{q}_L = \frac{2 \times 3.14 \times 0.043(500 - 100)}{\ln \frac{5.5}{3.5}} = 240 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}}$$

**14.4.3 Esfera hueca**

La esfera es el cuerpo geométrico de mayor relación volumen/  
superficie y por eso es preferible cuando se

trata de minimizar el costo del recipiente, porque tiene el mayor volumen de cualquier figura con el menor costo de material. Además se usa preferentemente cuando se trata de minimizar el área que permite entrar o escapar el calor, por lo que muchos recipientes de transporte de materiales a muy baja temperatura son esféricos. Aplicando la ecuación de Fourier con un razonamiento similar a casos anteriores obtenemos:

$$\dot{q} = \frac{4\pi k(t_i - t_e)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}} \quad (14-15)$$

Donde:  $r_i$  = radio interno;  $r_e$  = radio externo.

Nuevamente encontramos la misma situación que en el apartado 14.4.2. Cuando los dos radios son casi iguales el flujo calórico que atraviesa el muy pequeño espesor de pared es enorme, tiendiendo a infinito a medida que el espesor tiende a cero. Ver la discusión al final del apartado 14.4.2.

**Ejemplo 14.4 Cálculo de la pérdida de calor por conducción, esfera hueca.**

Se desea determinar la conductividad térmica de un material. Para ello se le ha dado forma de esfera hueca, colocando una resistencia eléctrica de calentamiento en su centro y midiendo la temperatura de la superficie con pares termoeléctricos cuando se alcanza el régimen estable. El radio interno de la esfera hueca es  $r_i = 1.12"$ , el radio externo es  $r_e = 3.06"$  y el suministro de energía eléctrica a la resistencia es de 11.1 W.

Se han medido las temperaturas interna ( $t_i = 203 \text{ °F}$ ) y externa  $t_e = 184 \text{ °F}$ .

Determinar: a) la conductividad térmica del material. b) la temperatura en un punto intermedio de la pared.

Solución

a) De la ecuación (14-15) podemos despejar la conductividad térmica.

$$\dot{q} = \frac{4\pi k(t_i - t_e)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}} \Rightarrow k = \frac{\dot{q} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e} \right)}{4\pi(t_i - t_e)} = \frac{11.1 \times 3.413 \left( \frac{12}{1.12} - \frac{12}{3.06} \right)}{4 \times 3.14 (203 - 184)} = 1.08 \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}}$$

b) El valor medio del radio de la esfera es:

$$r_m = \frac{r_i + r_e}{2} = \frac{3.06 + 1.12}{2} = 2.09 \text{ pulg}$$

Planteamos la ecuación (14-15) entre dos puntos, uno situado en la cara interior de la esfera y el otro en el radio medio. Obtenemos:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{4\pi k(t_i - t_m)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_m}} \Rightarrow t_i - t_m = \frac{\dot{q} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_m} \right)}{4\pi k} = \frac{11.1 \times 3.413 \left( \frac{12}{1.12} - \frac{12}{2.09} \right)}{4 \times 3.14 \times 1.08} = 13.8 \text{ } ^\circ\text{F} \Rightarrow \\ &\Rightarrow t_m = 203 - 13.8 = 180.2 \text{ } ^\circ\text{F} \end{aligned}$$

Aquí encontramos una situación novedosa. Cuando pensamos en una pared plana de gran espesor, es obvio que cuanto mayor sea el espesor de la misma tanto menor cantidad de calor la atraviesa. En el límite cuando el espesor tiende a infinito el flujo calórico tiende a cero. Esta noción intuitiva que es correcta para paredes planas resulta equivocada en el caso de una esfera hueca. En la ecuación anterior:

$$\lim_{r_e \rightarrow \infty} \dot{q} = \lim_{r_e \rightarrow \infty} \frac{4\pi k(t_i - t_e)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}} = \frac{4\pi k(t_i - t_e)}{\frac{1}{r_i}} = 4\pi k r_i (t_i - t_e) \quad (14-16)$$

Es decir que en una esfera infinita (cuya pared tiene espesor infinito) el flujo calórico no es cero, sino que depende de las temperaturas externa e interna, del material y del radio interno de la esfera. Esto es así porque a medida que crece el espesor de pared de la esfera aumenta el área externa de modo que el límite no es nulo. Entonces se plantea una incógnita: si un espesor infinito deja pasar un flujo límite finito, ¿cuál es el espesor que se puede usar?. La respuesta requiere un estudio de costos que minimice el costo global resultante de la pérdida de calor y el costo del aislante para cada espesor. El mínimo costo total corresponde al espesor óptimo para ese aislante y esa disposición geométrica en particular.

#### **Ejemplo 14.5 Cálculo de la pérdida de calor por conducción, esfera hueca.**

Calcular la velocidad con la que entra calor a un recipiente esférico de 5" de diámetro que contiene oxígeno líquido, aislado con 1" de espesor de sílice de diatomeas (tierra de Fuller) pulverizada y compactada hasta una densidad de 10 libras/pie<sup>3</sup>, si la superficie interna se debe mantener a -290 °F y la externa está a 50°F. ¿Cuál es la pérdida mínima teórica obtenible con un espesor infinito de aislante?

#### Solución

De tablas a la temperatura media de -120 °F:

$$k = 0.022 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie } ^\circ\text{F}} \Rightarrow \dot{q} = \frac{4\pi \times 0.022(-290 - 50)}{\frac{1}{2.5} - \frac{1}{3.5}} = -820 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

La pérdida mínima teórica obtenible es:  $\dot{q}_{min} = 4\pi \times 0.022 \times 2.5(-290 - 50) = -235 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$

#### **14.4.4 Casos mas complejos de geometría compuesta**

Los casos de formas geométricas compuestas se pueden resolver usando un área media siempre que el espesor  $L$  a atravesar sea constante; la fórmula básica es:

$$\dot{q} = k A_m \frac{\Delta t}{L} \quad (14-17)$$

A continuación trataremos algunos casos sencillos de geometría compuesta.

##### **14.4.4.1 Superficies semiesféricas concéntricas**

Es el caso de los extremos de ciertos recipientes cilíndricos, aunque no se trate de una semiesfera sino de un sector esférico. Los cabezales torisféricos ASME también se pueden tratar de este modo. El área media es:

$$A_m = \sqrt{A_1 \times A_2} \quad (14-18)$$

##### **14.4.4.2 Hornos rectangulares de paredes gruesas**

Se considera que tienen "paredes gruesas" los hornos con espesor de pared superior a la mitad de la arista interior mínima. Este caso no se puede analizar descomponiendo el horno en paredes simples porque las aristas constituyen una gran proporción de la pared y a veces se pierde mas calor en las aristas que en las paredes planas. Sea el horno un paralelepípedo de espesor de pared constante  $x$  y sea  $\sum y$  la suma de todas las aristas internas,  $A_i$  el área interna total,  $A_e$  el área externa total y  $A_m$  el área media. Podemos distinguir varios casos, que resumimos en la tabla de la página siguiente.

Dimensiones relativas de las aristas interiores	$A_m$	Observaciones
Todas las aristas menores que $2x$	$A_m = A_i + 0.542x \sum y + 1.2x^2 \quad (14-19)$	
y mayores que $x/5$		En la $\sum y$ no
Cuatro aristas menores que $x/5$	$A_m = A_i + 0.465x \sum y + 0.35x^2 \quad (14-20)$	se consideran las 4 aristas menores que $x/5$
Ocho aristas menores que $x/5$	$A_m = \frac{2.78x y_{max}}{\log_{10} \frac{A_e}{A_i}} \quad (14-21)$	
Todas las 12 aristas menores que $x/5$	$A_m = 0.79 \sqrt{A_i \times A_e} \quad (14-22)$	

Si el horno no tiene espesor de pared constante se pueden analizar en los dos primeros casos cada una de las paredes por separado. En el primer caso el área media de cada pared es:

$$A_m = A_i + 0.271x \sum y + 0.2x^2 \quad (14-23)$$

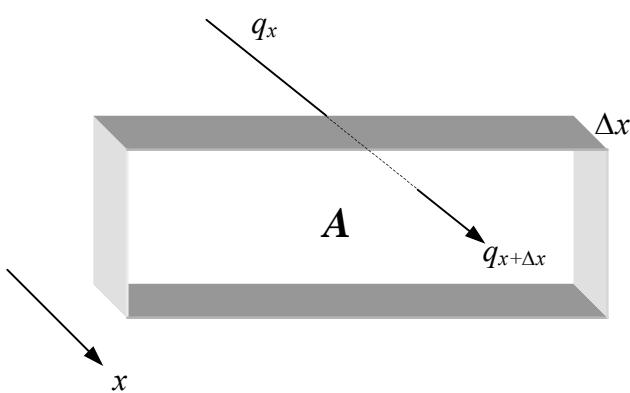
En el segundo caso el área media de cada pared es:

$$A_m = A_i + 0.233x \sum y + 0.06x^2 \quad (14-24)$$

En ambos casos se toma  $\sum y$  como la suma de las cuatro aristas que limitan la pared en cuestión. Cabe aclarar que no es en absoluto normal tener un horno que no tiene espesor de pared constante, ya que la mayor pérdida se da en las paredes de menor espesor. Lo más lógico y habitual es construir hornos de espesor de pared constante.

## 14.5 Conducción del calor en estado transitorio

El estado de régimen transitorio se caracteriza porque la temperatura depende de dos factores: el tiempo y la posición, a diferencia del régimen estacionario o permanente, donde la temperatura sólo depende de la posición. Aquí vamos a analizar un caso simplificado, en función del tiempo y una sola coordenada, con generación interna de calor, para luego extender a tres coordenadas. Supongamos tener un cuerpo prismático de área  $A$  transversal al flujo de calor  $\dot{q}$  (cal/hr) que se orienta según la dirección  $x$ .



El volumen del cuerpo es:

$$V = A \times \Delta x$$

Donde:  $\Delta x$  = espesor del cuerpo;

$A$  = área transversal, medida en la dirección perpendicular al flujo de calor.

El calor que se genera en el interior del cuerpo (por ejemplo por medio de una resistencia eléctrica) a una velocidad de  $W$  cal/(hr m<sup>3</sup>) lo suponemos producido por el cuerpo en su integridad; es decir que  $W$  es una medida de la velocidad con que se produce calor por unidad de volumen de todo el cuerpo, que suponemos isotrópico a tal efecto.

Si el flujo calórico es  $\dot{q}_x$  al ingresar al cuerpo y

sale del mismo en una magnitud  $\dot{q}_{x+\Delta x}$  es obvio que la diferencia entre el calor que sale  $\dot{q}_{x+\Delta x}$  y el ingrediente  $\dot{q}_x$  en un tiempo  $\Delta\tau$  es:

$$\int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} (\dot{q}_{x+\Delta x} - \dot{q}_x) d\tau \quad (14-25)$$

Recordemos que el teorema del valor medio del cálculo integral (Cauchy) es:

$$\int_a^b f(x) dx = (b-a)f(\xi) \quad \text{con } \xi \in (a,b) \text{ o sea } a < \xi < b$$

Por lo tanto, aplicando el teorema del valor medio la integral (14-25) queda:

$$\int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} (\dot{q}_{x+\Delta x} - \dot{q}_x) d\tau = [\dot{q}_{x+\Delta x} - \dot{q}_x]_{\bar{\tau}} \Delta\tau \quad (14-26)$$

Se recordará que la función  $\dot{q}$  debe estar evaluada en un instante  $\bar{\tau}$  perteneciente al intervalo abierto  $(\tau, \tau+\Delta\tau)$ .

Aplicando el mismo teorema del valor medio, la variación de energía interna específica del volumen considerado durante el tiempo  $\Delta\tau$  es:

$$\int_x^{x+\Delta x} [(\rho \times u)_{\tau+\Delta\tau} - (\rho \times u)_{\tau}] A dx = [(\rho \times u)_{\tau+\Delta\tau} - (\rho \times u)_{\bar{x}}]_{\bar{x}} A dx \quad (14-27)$$

Donde  $(\rho \times u)$  = energía interna específica por densidad = energía interna por unidad de volumen. Aquí  $\bar{x}$  es un valor que pertenece al intervalo abierto  $(x, x+\Delta x)$ .

Por otra parte el calor producido internamente dentro del cuerpo en el instante  $\Delta\tau$  es:

$$Q_i = W A \Delta x \Delta\tau \quad (14-28)$$

Por último, el Primer Principio de la Termodinámica nos dice que la energía que llega al cuerpo menos la energía que sale del cuerpo mas toda la energía que se genera internamente debe ser igual a la variación de energía interna, de donde:

$$[\dot{q}_{x+\Delta x} - \dot{q}_x]_{\bar{\tau}} \Delta\tau + W A \Delta x \Delta\tau = [(\rho \times u)_{\tau+\Delta\tau} - (\rho \times u)_{\bar{x}}]_{\bar{x}} A \Delta x \quad (14-29)$$

Pero recordemos que el teorema del valor medio del cálculo diferencial (Cauchy) establece que:

$$\frac{f(b) - f(a)}{b - a} = f'(\zeta) \quad \text{con } \zeta \in (a, b)$$

De esto se deduce:

$$\frac{[\dot{q}_{x+\Delta x} - \dot{q}_x]_{\bar{\tau}}}{\Delta x} = \left( \frac{\partial \dot{q}}{\partial x} \right)_{\bar{x}, \bar{\tau}}$$

Es decir:

$$\dot{q}_{x+\Delta x} - \dot{q}_x = \left( \frac{\partial \dot{q}}{\partial x} \right)_{\bar{x}, \bar{\tau}} \Delta x$$

De modo similar se puede deducir que:

$$(\rho \times u)_{\tau+\Delta\tau, \bar{x}} - (\rho \times u)_{\tau, \bar{x}} = \left( \frac{\partial (\rho \times u)}{\partial x} \right)_{\bar{x}, \bar{\tau}} \Delta\tau$$

Reemplazando en la ecuación (14-29) tenemos:

$$\left( \frac{\partial \dot{q}}{\partial x} \right)_{\bar{x}, \bar{\tau}} \Delta x \Delta\tau + W A \Delta x \Delta\tau = \left( \frac{\partial (\rho \times u)}{\partial x} \right)_{\bar{x}, \bar{\tau}} A \Delta x \Delta\tau$$

Si  $\Delta x \rightarrow 0$  entonces  $\bar{x}' \rightarrow \bar{x}$ ; si  $\Delta\tau \rightarrow 0$  entonces  $\bar{\tau}' \rightarrow \bar{\tau}$  y ambos tienden a  $x$  y  $\tau$ .

Por lo tanto:

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial x} + W A = \frac{\partial (\rho \times u)}{\partial x} A$$

Pero por la ecuación de Fourier:

$$\dot{q} = k A \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_t \quad \text{y además} \quad u = Cv t$$

En esta expresión nos apartamos algo de la notación usada en la ecuación (14-3) poniendo el gradiente de temperaturas respecto al espesor a tiempo constante.

Pero como vimos en el apartado 3.7.3 del capítulo 3 los calores específicos a presión y a volumen constante de un sólido no son muy diferentes, de modo que podemos considerar  $Cv = Cp = C$  de donde:

$$u = C t$$

En consecuencia:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ k A \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_t \right] + W A = \frac{\partial(\rho \times C \times t)}{\partial x} A$$

Dividiendo por  $A$ :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ k \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_t \right] + W = \frac{\partial(\rho \times C \times t)}{\partial x} \quad (14-30)$$

En el caso de que la variación de temperatura no sea demasiado grande o tomando valores medios se puede sacar  $\rho$ ,  $C$  y  $k$  fuera de las derivadas:

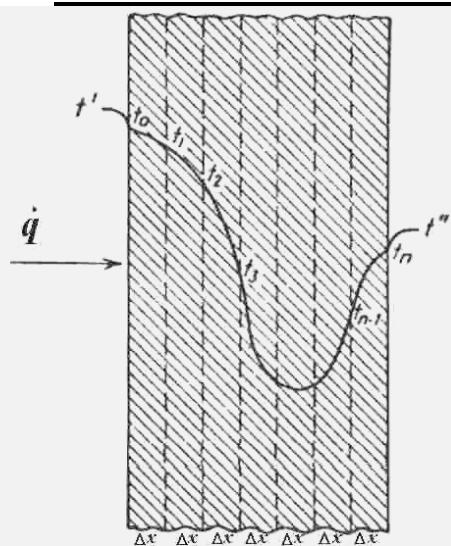
$$k \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + W = \rho C \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad (14-31)$$

La extensión al sistema de tres coordenadas es inmediata y ocurre naturalmente:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{W}{k} = \frac{\rho C}{k} \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad (14-32)$$

La ecuación (14-32) se denomina ecuación diferencial de Laplace y ha sido muy estudiada. Se puede resolver por métodos analíticos o numéricos; para configuraciones especialmente complejas se han usado con éxito modelos eléctricos construidos con papel conductor. En las aplicaciones de ingeniería son muy comunes las situaciones en un solo eje y menos habituales las que requieren dos o tres ejes. Vamos a estudiar un método de cálculo para paredes planas (un solo eje) que pese a su antigüedad (E. Schmidt 1924) tiene gran utilidad práctica por su simplicidad que se presta para el cálculo a mano y también es muy fácil de programar.

#### 14.5.1 Método numérico de Schmidt



Sea un cuerpo plano. Se divide en  $n$  láminas iguales de espesor  $\Delta x$  cada una. Se prefiere que  $n$  sea grande. El error tiende a cero para  $n$  tendiendo a infinito, aunque se debe tener en cuenta también que si  $\Delta x$  es demasiado pequeño hay errores de redondeo que hacen que la solución numérica se aparte de la real para  $n$  muy grande. La discusión de este problema escapa a nuestro propósito y a los límites de este tratamiento pero aclararemos que a medida que  $n$  se hace mas grande (o  $\Delta x$  mas pequeño) el error disminuye hasta que a partir de un punto comienza a crecer, y sigue haciéndolo cada vez mas. El valor de  $n$  para el cual el error es mínimo es el óptimo y depende de varios factores, entre ellos las características del algoritmo de cálculo, del lenguaje compilador usado y del equipo.

$t'$  = temperatura del lado cálido

$t''$  = temperatura del lado frío

Se suponen constantes  $C$ ,  $k$  y  $\rho$ .

Si observamos la figura de la izquierda se impone una reflexión. La curva descendente de temperaturas desde  $t'$  hasta  $t_3$  es compatible con la hipótesis de conducción del calor porque la resistencia del cuerpo la hace disminuir en forma constante. Pero a partir de ahí se encuentra un mínimo de temperatura y luego comienza a crecer, lo que sólo se puede deber a la presencia de una fuente de calor en el interior del cuerpo. Sin embargo, en lo sucesivo supondremos que no se genera calor en el interior del cuerpo, sino que existe conducción pura.

Si tomamos la (14-31) dividiendo por  $k$ :

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + W = \frac{\rho C}{k} \frac{\partial t}{\partial \tau}$$

Pero en este caso  $W=0$  (es decir, hay conducción pura), por lo tanto:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{\rho C}{k} \frac{\partial t}{\partial \tau}$$

¿Cuál será el  $\Delta\tau$  para el cual  $\Delta t = 1$ ? Reemplazando el operador derivada por diferencias finitas hacia adelante tenemos:

$$\frac{\Delta^2 t}{(\Delta x)^2} = \frac{\rho C}{k} \frac{\Delta t}{\Delta \tau} \Rightarrow \Delta \tau = (\Delta x)^2 \frac{\Delta t}{\Delta^2 t} \frac{\rho C}{k}$$

Haciendo:

$$\frac{\Delta t}{\Delta^2 t} = \frac{1}{2}$$

Esto se justifica por razones matemáticas para asegurar la convergencia numérica. Entonces:

$$\Delta \tau = \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\rho C}{k} \quad (14-33)$$

El grupo que tenemos a la derecha es interesante por sus propiedades. Si tomamos la inversa del grupo de la derecha resulta la llamada *difusividad térmica*:

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (14-34)$$

El nombre de  $a$  deriva del hecho de que tiene las mismas unidades que el coeficiente de difusividad de masa. En efecto, el flujo de masa por difusión mutua entre dos especies  $A$  y  $B$  es:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx}$$

Donde:  $N_A$  = cantidad de masa que fluye a lo largo de una distancia  $dx$  por unidad de tiempo y por unidad de superficie de contacto entre ambas especies (moles/(segundo cm<sup>2</sup>));

$C_A$  = concentración molar de la especie A (moles/cm<sup>3</sup>);

$x$  = distancia a lo largo de la cual se produce la difusión (cm);

$D_{AB}$  = coeficiente de difusividad de masa (cm<sup>2</sup>/seg).

Esta ecuación se conoce como ley de Fick de difusión. Comparando la ley de Fick y la ecuación (14-2) de Fourier encontramos analogías provocativas.

Es interesante observar que las unidades de la difusividad térmica también son las mismas que las de la viscosidad cinemática  $\nu$ . En efecto:

$$[a] = \frac{[k]}{[\rho][C_p]} = \frac{\frac{\text{Kcal}}{\text{m seg } ^\circ\text{C}}}{\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \frac{\text{Kcal}}{\text{seg}}} = \frac{\text{m}^2}{\text{seg}} \quad [\nu] = \frac{\text{m}^2}{\text{seg}}$$

Esto se suele interpretar en la teoría de fenómenos de transporte como una analogía entre el transporte de cantidad de movimiento y el transporte de energía en forma de calor. La viscosidad cinemática expresa la capacidad de transporte de cantidad de movimiento, la difusividad térmica expresa la capacidad de transporte de calor, y el coeficiente de difusividad de masa expresa la capacidad de transporte de masa.

Es ahora necesario determinar las temperaturas  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_n$  en intervalos de tiempo  $\Delta\tau, 2\Delta\tau, 3\Delta\tau, \dots$  etc.

Si no se conocen las temperaturas internas de la partición  $t_1, t_2, \dots, t_{n-1}$  se pueden asumir a partir de  $t_0$  y  $t_n$ . Si tampoco se conocen  $t_0$  y  $t_n$  se pueden estimar a partir de  $t'$  y  $t''$  (temperaturas del medio caliente y frío) usando el coeficiente combinado de radiación y convección a partir de una buena estimación de las temperaturas  $t_1$  y  $t_{n-1}$  que deben ser conocidas o estimarse de modo que corresponde en este caso usar un procedimiento iterativo, de aproximaciones sucesivas.

$$t_0 = \frac{h'_t \Delta x t' + k t_1}{k + h'_t \Delta x} \quad (14-35)$$

$$t_n = \frac{h''_t \Delta x t'' + k t_{n-1}}{k + h'_t \Delta x} \quad (14-35')$$

Donde  $h'_t$  y  $h''_t$  son los coeficientes combinados del lado cálido y frío respectivamente. Luego se obtienen las temperaturas internas asumiendo que la distribución se rectifica por una poligonal, es decir aproximar suponiendo que el salto de temperaturas en cada una de las láminas de espesor  $\Delta x$  es lineal.

Entonces:

$$\begin{aligned} t_1^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} &= \frac{t_0^{(\alpha\tau=0)} + t_2^{(\alpha\tau=0)}}{2}; t_2^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} = \frac{t_1^{(\alpha\tau=0)} + t_3^{(\alpha\tau=0)}}{2}; \\ t_3^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} &= \frac{t_2^{(\alpha\tau=0)} + t_4^{(\alpha\tau=0)}}{2}; \dots; t_j^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} = \frac{t_{j-1}^{(\alpha\tau=0)} + t_{j+1}^{(\alpha\tau=0)}}{2} \\ t_1^{(\alpha\tau=2\Delta\tau)} &= \frac{t_0^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} + t_2^{(\alpha\tau=\Delta\tau)}}{2}; t_2^{(\alpha\tau=2\Delta\tau)} = \frac{t_1^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} + t_3^{(\alpha\tau=\Delta\tau)}}{2}; \\ t_3^{(\alpha\tau=2\Delta\tau)} &= \frac{t_2^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} + t_4^{(\alpha\tau=\Delta\tau)}}{2}; \dots; t_j^{(\alpha\tau=2\Delta\tau)} = \frac{t_{j-1}^{(\alpha\tau=\Delta\tau)} + t_{j+1}^{(\alpha\tau=\Delta\tau)}}{2} \end{aligned}$$

Y así sucesivamente. Esto equivale a construir una tabla donde las temperaturas  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_n$  se conocen o se asumen en una suposición razonable para  $\tau = 0$  y los demás valores se determinan en base a esos datos y a datos conocidos de  $t_0$  a distintos tiempos o de  $t_n$  a distintos tiempos o de ambos.

La tabla en cuestión es:

Tiempo	temperaturas						
horas	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	$t_5$	$t_6 \dots$
0	□□	□□	□□	□□	□□	□□	□□
$\Delta\tau$	□□	■■	■■	■■	■■	■■	■■
$2\Delta\tau$	□□	■■	■■	○○	■■	■■	■■
$3\Delta\tau$	□□	■■	■■	■■	■■	■■	■■

Los símbolos "□□" identifican valores conocidos y los "■■" a valores calculados.

El sentido de cálculo es desde las casillas superiores y a los lados hacia abajo y hacia el centro.

Por ejemplo el casillero identificado (○○) tendrá un valor de temperatura dado por:

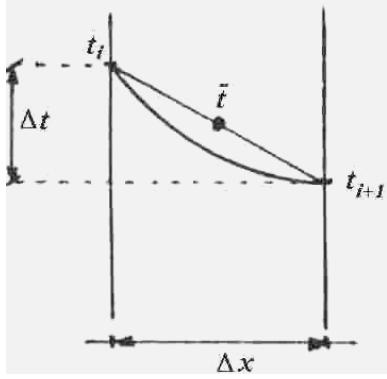
$$t_{3,2\Delta\tau} = \frac{t_{2,\Delta\tau} + t_{4,\Delta\tau}}{2}$$

En general, la fórmula de recurrencia que se debe usar para calcular cualquier temperatura es:

$$i \geq 1, i < n$$

$$t_{i,j\Delta\tau} = \frac{t_{i-1,(j-1)\Delta\tau} + t_{i+1,(j-1)\Delta\tau}}{2} \quad (14-36)$$

$j \geq 1$



En realidad, la suposición de que las propiedades  $C$ ,  $k$  y  $\rho$  se mantienen constantes tiene poco fundamento. Una estimación más exacta debiera tomar en cuenta la variación de estas propiedades con la temperatura, en particular cuando la diferencia de temperaturas entre lado frío y lado cálido es muy grande. En su momento hicimos una reflexión sobre este particular para el caso de paredes planas compuestas en régimen permanente, puesto que cuando se trata este problema se acostumbra suponer constancia de propiedades (apartados 14.4.1.1 y 14.4.1.2). Las dos más sensibles a la temperatura son  $C$  y  $k$ , dado que la densidad es relativamente independiente de la temperatura. Supongamos la lámina que vemos en la figura. La temperatura media  $\bar{t}$  se obtiene por interpolación lineal. Si  $\Delta x$  es muy pequeño y las temperaturas  $t_i$  y  $t_{i+1}$  no difieren mucho entre sí entonces  $\bar{t}$  no se aparta gran cosa de la temperatura media verdadera de la lámina.

Vamos a suponer que  $k$ , por ejemplo, varía linealmente con la temperatura. Nuevamente, el hecho de que  $\Delta t$  sea pequeño para la lámina nos permite hacer una aproximación lineal sin cometer por ello un gran error.

Esto nos permite corregir los estimados de temperatura y mediante un procedimiento de aproximaciones sucesivas obtener mas exactitud. Las ecuaciones lineales son:

$$k = a + bt \quad (14-37)$$

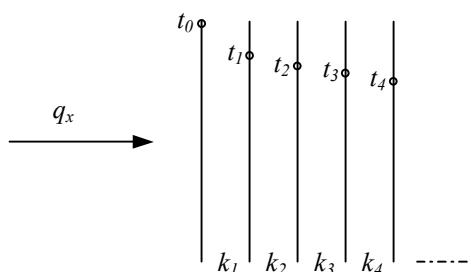
$$C = a' + b't \quad (14-37')$$

Sea un espesor de pared uniforme, compuesto por un solo material. Si está compuesto por mas de uno el tratamiento se modifica un poco dentro de las mismas líneas generales y siguiendo idéntico razonamiento. Lo dividimos en  $n$  láminas de espesor  $\Delta x$ . Como toda la pared estará compuesta de un solo material pero cada lámina tiene una temperatura distinta, y el coeficiente  $k$  depende de la temperatura, asumimos un valor distinto de  $k$  para cada lámina.

En un instante  $\Delta\tau$  suficientemente pequeño suponemos que no hay acumulación de calor en ningún punto, es decir que en ese instante el sistema se comporta en todo sentido como si estuviese en régimen estacionario. O, dicho en otros términos, si el régimen estacionario se caracteriza por la variación de las temperaturas en el tiempo, en un lapso de tiempo suficientemente pequeño las temperaturas no cambian y por ende el régimen transitorio se puede considerar como una infinita sucesión de una gran cantidad de estados de régimen estacionario, todos diferentes entre sí.

De la ecuación (14-2):

$$\frac{\dot{q}}{A} = \frac{t_0 - t_1}{\Delta x} = \frac{t_1 - t_2}{\Delta x} = \dots = \frac{t_{n-1} - t_n}{\Delta x} \quad (a)$$



De la ecuación (14-9):

$$\frac{\dot{q}}{A} = \frac{t_0 - t_n}{\Delta x \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \quad (b)$$

Por lo tanto, de las ecuaciones (a) y (b) podemos construir una sucesión:

$$\begin{aligned} t_1 &= t_0 - \frac{\dot{q}}{A} \frac{k_1}{k_1} = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{\Delta x \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \frac{\Delta x}{k_1} = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{k_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \\ t_2 &= t_1 - \frac{\dot{q}}{A} \frac{k_2}{k_2} = t_1 - \frac{t_0 - t_n}{\Delta x \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \frac{\Delta x}{k_2} = t_1 - \frac{t_0 - t_n}{k_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \\ &\dots \\ t_j &= t_{j-1} - \frac{\dot{q}}{A} \frac{k_j}{k_j} = t_{j-1} - \frac{t_0 - t_n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \frac{L_j}{k_j} = t_{j-1} - \frac{t_0 - t_n}{k_j \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \quad \text{para cualquier } j/0 < j < n \end{aligned} \quad (14-38)$$

Luego es fácil calcular las temperaturas medias:

$$\bar{t}_1 = \frac{t_0 + t_1}{2}; \bar{t}_2 = \frac{t_1 + t_2}{2}; \quad \bar{t}_j = \frac{t_{j-1} + t_j}{2}$$

Pero:

$$\bar{t}_1 = \frac{t_0 + t_1}{2} = \frac{1}{2} \left[ t_0 + t_0 - \frac{t_0 - t_n}{k_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \right] = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{2k_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}}$$

$$\bar{t}_2 = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{1}{2} \left[ t_1 + t_1 - \frac{t_0 - t_n}{k_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \right] = t_0 - \frac{t_0 - t_n}{2k_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}}$$

Y, generalizando para cualquier  $j/1 < j \leq n$  es:

$$\bar{t}_j = t_{j-1} - \frac{t_0 - t_n}{2k_j \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i}} \quad (14-39)$$

Ahora, una vez estimadas las temperaturas medias, es inmediato obtener los coeficientes  $k$ :

$$k_1 = a + b\bar{t}_1; k_2 = a + b\bar{t}_2; \dots; k_n = a + b\bar{t}_n$$

y los valores de  $C$ :

$$C_1 = a' + b'\bar{t}_1; C_2 = a' + b'\bar{t}_2; \dots; C_n = a' + b'\bar{t}_n$$

#### Ejemplo 14.6 Cálculo de la pérdida de calor por conducción, horno en régimen transitorio.

Hay que construir un horno que opera cinco días y se apaga el fin de semana para repararlo. Se calienta eléctricamente y su temperatura de trabajo es 1800 °F (o 980 °C). Se ha estimado que las paredes han de tener un espesor de 9" y se ha suscitado una discusión sobre cual sería el mejor material aislante. Unos dicen que hay que usar ladrillo refractario porque es mas robusto. Otros dice que hay que usar lana de vidrio porque es mejor aislante. Se calcula que en el arranque se tardarían dos horas para llevarlo desde 80 °F (27 °C) hasta la temperatura de trabajo. Para dirimir la cuestión se ha de calcular la pérdida de calor por unidad de superficie con cada material en una semana de trabajo de 120 horas.

#### Datos

Estimando una temperatura media de pared del orden de 1000 °F, para el ladrillo refractario tenemos:

$$k = 0.67 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie } ^\circ\text{F}}, \quad C = 0.29 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^\circ\text{F}}, \quad \rho = 125 \frac{\text{Lb}}{\text{pie}^3}.$$

Para la lana de vidrio es:

$$k = 0.16 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie } ^\circ\text{F}}, \quad C = 0.23 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^\circ\text{F}}, \quad \rho = 38 \frac{\text{Lb}}{\text{pie}^3}.$$

El coeficiente combinado de radiación-convección superficial depende de la temperatura de la superficie y variará bastante. Parece sensato asumir para la superficie externa un valor medio de  $h'' = 3 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2 }^\circ\text{F}$ . El

cómputo de  $h''$  y  $h'$  se verá en detalle en el próximo capítulo.

#### Solución

Nos concentraremos en exponer un esbozo de cálculo no muy elaborado (suponemos constantes las propiedades) para el ladrillo, porque el de la lana es idéntico y nos ocuparía demasiado espacio. Elegimos laminar la pared en cuatro tajadas imaginarias, aunque un número mayor de láminas sería preferible, digamos por ejemplo dieciséis. El cálculo con gran cantidad de tajadas se hace muy laborioso si se hace a mano, de modo que resulta preferible hacer un pequeño programa de computadora. Con cuatro tajadas tenemos:

$$\Delta x = \frac{9}{12} \frac{1}{4} = 0.1875 \text{ pies} \quad \Delta \tau = \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\rho C}{k} = \frac{0.1875^2}{2} \frac{0.29 \times 125}{0.67} = 0.95 \text{ hora}$$

El problema de determinar las temperaturas de la pared lo resolvemos así: en el instante 0 el horno está total y uniformemente frío a 80 °F, y como tarda dos horas y media en alcanzar la temperatura interna uniforme de 1800 °F, durante esas dos y media horas asumimos que  $t_0$  aumenta linealmente. Esta suposición parece razonable porque la superficie interna recibe energía en forma constante. Las temperaturas interiores las obtenemos por interpolación lineal tal como explicamos precedentemente, lo que es fácil porque la temperatura del otro extremo (lado frío) permanece constante e igual a 80 °F (temperatura ambiente).

tiempo [horas]	temperaturas [°F]					Flujo calórico $\dot{q}/A$ [BTU/(pie <sup>2</sup> hr)]
	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	
0.00	80	80	80	80	80	0
0.95	734	80	80	80	80	2340
1.90	1388	407	80	80	80	3510
2.85	1800	734	244	80	80	3810
3.80	1800	1022	407	162	80	2780
4.75	1800	1104	592	244	169	2490
5.70	1800	1196	674	381	243	2160
6.65	1800	1237	789	459	286	2010
7.60	1800	1295	848	538	328	1805
8.55	1800	1324	917	588	356	1700
9.50	1800	1359	956	637	382	1575
$\infty$	1800	--	--	--	475	1185

La temperatura  $t_0$  a las 0.95 horas se obtiene por interpolación lineal, teniendo en cuenta que a las 2.5 horas del arranque el horno tiene una temperatura  $t_0$  uniforme de 1800 °F y suponemos (no tiene porqué ser de otro modo) que esta crece linealmente:

$$t_0 \text{ a } 0.95 \text{ horas} = \frac{1800 - 80}{2.5} \cdot 0.95 + 80 = 734 \text{ °F}$$

Para las primeras 4.75 horas se pueden calcular las temperaturas intermedias por promedio aritmético de las temperaturas precedentes. El valor de  $t_4$  (temperatura de la superficie externa del horno) para ese momento y tiempos sucesivos posteriores se puede obtener de la siguiente igualdad:

$$t_4 = \frac{h_t'' \Delta x t'' + k t_3}{k + h_t' \Delta x}$$

Las intermedias ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ) por promedio aritmético como se explicó. Los valores de  $\dot{q}/A$  que aparecen en la tabla se determinan por aplicación de la ecuación de Fourier, ecuación (14-2), a la primera lámina (flujo que sale del horno). Por ejemplo a las 3.8 horas tenemos:

$$\frac{\dot{q}}{A} = 0.67 \frac{1800 - 1022}{0.1875} = 2780 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2}$$

Para  $\tau = \infty$  se alcanza estado estacionario. Todo el flujo calórico que pasa por la primera lámina sale por la última, por lo tanto si la pared libera calor al medio ambiente a razón de 3 BTU/(hr pie<sup>2</sup> °F) (que es el valor de  $h''_t$ ) es para ese instante:

$$\dot{q} = h_t'' A (1800 - t_4) = 3 \times 1 (1800 - t_4)$$

y también:

$$\dot{q} = k A \frac{1800 - t_4}{L} = 0.67 \times 1 \frac{1800 - t_4}{\frac{9}{12}}$$

por lo tanto operando:

$$t_4 = 475 \text{ °F} \Rightarrow \frac{\dot{q}}{A} = 1185 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2}$$

De igual forma trabajamos para el caso de la lana de vidrio. La pérdida total de calor en cada material a lo largo del período total es:

$$Q = \int \dot{q} dt$$

Dados los valores de las tablas esta integral se puede resolver en forma numérica o gráfica. La dificultad mayor para ello reside en el hecho de que el intervalo de tiempo  $\Delta\tau$  es demasiado grande, lo que a su vez proviene de haber elegido un  $\Delta x$  demasiado grande del cual depende  $\Delta\tau$  por la ecuación (14-33). Si queremos tener mayor exactitud debemos elegir una laminación mucho mas fina, en 12 o 20 tajadas. Para el ladrillo refractario se obtiene  $Q/A = 154,700 \text{ BTU/pie}^2$  y para el material de lana de vidrio  $Q/A = 43,300 \text{ BTU/pie}^2$ , ambos por semana.

Observemos que cuando el horno se está calentando, durante la mitad del primer turno, la pérdida es mucho mayor que en régimen estable lo que se debe a la gran masa del ladrillo refractario que se debe calentar. Esto, que es una desventaja en el arranque y en la parada porque hay que esperar mucho para poder cargar, tiene la ventaja de que cualquier corte de energía eléctrica lo afecta mucho menos que si se emplea lana de vidrio, que tiene menor inercia térmica.

Existen varios programas de cálculo de intercambio de calor por conducción en estado transitorio en varias versiones: para refractarios, para aislamiento térmico, etc.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor*” – Obert y Young.
- “*Procesos de Transferencia de Calor*” – D. Q. Kern.
- “*Transmisión del Calor y sus Aplicaciones*” – H. J. Stoever.
- “*Problemas de Termotransferencia*” – Krasnoschiokov y Sukomiel.
- “*Intercambio de Calor*” – Holman.
- “*Manual de fórmulas y datos esenciales de transferencia de calor para ingenieros*” – H. Y. Wong.

# CAPITULO 15

## INTERCAMBIO DE CALOR POR CONVECCION

### **15.1 Introducción**

Ya hemos visto que el calor se puede transferir por tres mecanismos fundamentales: por conducción, que ya hemos examinado, por convección, que estudiaremos aquí, y por radiación, que estudiaremos mas adelante. Básicamente el mecanismo de convección se basa en la creación de corrientes en el seno de un fluido, por lo que se distingue nítidamente de la conducción, que se puede dar en los fluidos y en los cuerpos rígidos, y de la radiación, que no requiere medio conductor. Las corrientes producidas en el seno del fluido reconocen dos orígenes:

- a) natural, por efecto de la gravedad sobre zonas del fluido que tienen distintas densidades causadas por diferencias de temperatura entre las mismas, es decir cuando las corrientes son causadas por diferencias de energía potencial (flujo por gravedad o termosifón) y
- b) artificial o forzada, cuando las corrientes se originan en diferencias de energía cinética (elemento impulsor: bomba, ventilador). En el primer caso se dice que hay convección natural y en el segundo convección forzada.

En este capítulo nos ocupamos del intercambio de calor sensible por convección. Se denomina transmisión de calor sensible a cualquier proceso en el que el fluido usado para calentar o enfriar no experimenta cambio de fase. Estudiaremos los procesos de intercambio de calor con cambio de fase en el próximo capítulo.

El análisis de los mecanismos de convección es complejo y ante el fracaso de los métodos analíticos clásicos se ha usado el Análisis Dimensional con éxito. No podemos tratar aquí el Análisis Dimensional en profundidad, para lo que se debe recurrir a la literatura, pero superficialmente podemos decir que se trata de una herramienta teórica cuya principal utilidad reside en que permite encontrar la forma del modelo matemático que describe una situación física por medio de la homogeneidad dimensional que atribuimos al modelo en una cierta base dimensional predefinida. Se denomina base a un conjunto de unidades fundamentales que bastan para describir totalmente las variables que intervienen en el modelo. En nuestro caso, la base está integrada por las unidades fundamentales: Fuerza, Longitud, Energía (o Calor), Temperatura y Tiempo, porque elegimos plantear nuestro modelo usando el sistema mixto de unidades usuales. Si elegimos como sistema el SI, la base está integrada por las unidades fundamentales: Masa, Longitud, Temperatura y Tiempo. Toda magnitud que interviene en un problema de transmisión de calor se puede describir en términos de las unidades de la base. (Ver "Termodinámica" de Julio Palacios). El Análisis Dimensional a partir de los trabajos de Bridgman usa mucho los números adimensionales, que son agrupaciones de variables que se combinan entre sí por medio de productos y cocientes de modo que las unidades de las mismas se cancelen mutuamente entre sí, resultando un valor numérico sin unidades.

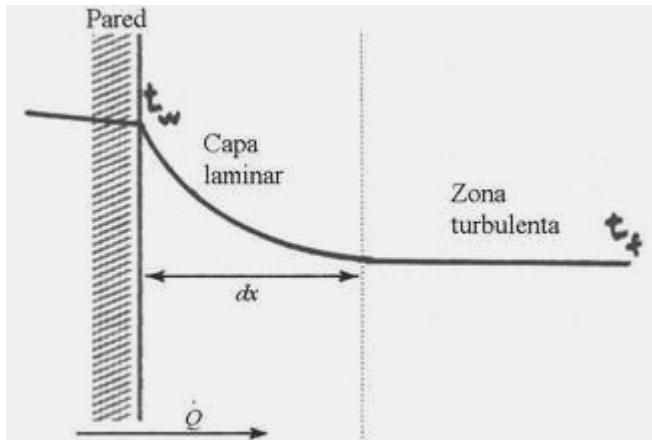
#### **15.1.1 Régimen del flujo**

Se conoce como régimen del flujo a la manera como se mueve el fluido, desde el punto de vista del mayor o menor desorden del flujo. Para visualizar esto, los fumadores pueden hacer el siguiente experimento (y los no fumadores también, reemplazando el cigarrillo por un sahumerio aromático): en una habitación cerrada, sin corrientes de aire, dejar un cigarrillo encendido en reposo durante unos cuantos minutos. Si el aire se encuentra totalmente estancado, se observará que el humo asciende rectamente por espacio de algunos centímetros, para interrumpirse luego la columna en un punto a partir del cual el humo asciende en forma desordenada. En el sector de flujo ordenado en el que el humo se mueve en una columna uniforme, encontramos un gradiente continuo de velocidades desde el centro de la columna (donde la velocidad del ascenso es máxima) hasta la periferia, donde el aire en reposo que rodea la columna tiene velocidad cero. Este se llama régimen de flujo *laminar*.

El sector de flujo desordenado en el que la corriente se desplaza formando torbellinos irregulares se dice que está en régimen de flujo *turbulento*. Estos conceptos ya son familiares, puesto que los tratamos en el capítulo 13.

### 15.1.2 Coeficiente de película

Pensemos por un instante en la situación que ocurre en un proceso de calentamiento de un fluido, de los miles de procesos similares que hay en cualquier industria. Generalmente el calentamiento ocurre desde un medio sólido (que a su vez puede recibir calor de una llama, o de otro fluido cálido, como vapor) hacia el fluido a calentar.



De modo que tenemos una pared sólida, supongamos que limpia, con un cierto grado de rugosidad que depende del material, grado de uso, etc. Luego está la capa laminar que siempre está presente, mas gruesa o mas delgada, y en seguida la zona de turbulencia totalmente desarrollada, que domina en toda la masa del fluido. Es evidente que la mayor resistencia al paso del calor está en la capa laminar, porque el sólido suele ser buen conductor del calor, y en régimen turbulento los torbellinos se encargan de transmitir eficazmente el calor mezclando totalmente el fluido cálido de las cercanías de la pared con el resto. Analizando la cuestión desde el punto de vista de la conducción a través de la capa laminar, es claro que,

aplicando la ecuación de Fourier a la capa de fluido es:

$$\frac{\dot{Q}}{A} = k \frac{dT}{dx} = \frac{k}{dx} dT = h dT \Rightarrow \boxed{\dot{Q} = h A dT} \quad (15-1)$$

El primero en usar la ecuación (15-1) fue Newton en el siglo XVIII, precisamente en 1701. Las unidades de  $h$  son:

$$[h] = \frac{[\text{Energía}]}{[\text{Superficie}][\text{Tiempo}][\text{Temperatura}]} = \frac{[\text{Potencia}]}{[\text{Superficie}][\text{Temperatura}]}$$

Llamamos  $h$  al coeficiente de película del fluido. Se debe evaluar individualmente para cada situación particular por las siguientes razones:

- 1) El valor del coeficiente de conducción  $k$  depende del fluido y de la temperatura media de la capa laminar, que a su vez depende de su espesor;
- 2) El espesor de la capa laminar es extremadamente difícil de estimar.

En efecto, se debe pensar que el espesor de la capa laminar depende de muchos factores: dependerá de la viscosidad del fluido y de su velocidad, puesto que a altas velocidades el espesor es menor que a bajas velocidades; de la rugosidad de la superficie; de su disposición geométrica, es decir, si está horizontal o vertical, y si está vertical de si el fluido corre de arriba hacia abajo, de abajo hacia arriba o cruzado; de si el fluido se calienta o se enfriá, o hiere, o se condensa; en fin, hay muchísimas posibilidades. El problema es muy complejo y escapa al análisis teórico por lo que solamente contamos con correlaciones experimentales que permiten estimar un valor aproximado, en el mejor de los casos, de manera que no se puede pretender una gran exactitud aun contando con datos bibliográficos modernos.

Nuestra principal herramienta para tal fin es el Análisis Dimensional. Provee una base que permite analizar el problema y predecir la forma que tendrá el modelo matemático que lo describe. Posteriormente, apoyándose en ese modelo, es más fácil proyectar los experimentos y procesar la información que permite arribar finalmente a una correlación precisa.

Los números más usados son:

$$\text{Número de Nusselt: } N_{Nu} = \frac{h D}{k} \quad (15-2)$$

$$\text{Número de Prandtl: } N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k} \quad (15-3)$$

$$\text{Número de Reynolds: } N_{Re} = \frac{D V \rho}{\mu} = \frac{D V}{\nu} = \frac{D G}{\mu} = \frac{4 \dot{m}}{\pi \mu D} \quad (15-4)$$

$$\text{Número de Grashof: } N_{Gr} = \frac{D^3 \rho^2 \beta g \Delta T}{\mu^2} = \frac{D^3 \beta g \Delta T}{\nu^2} \quad (15-5)$$

Número de Péclét:  $N_{Pe} = N_{Re} \times N_{Pr} = \frac{DV \rho Cp}{k} = \frac{DV}{a}$  (15-6)

Número de Stanton:  $N_{St} = \frac{N_{Nu}}{N_{Pe}} = \frac{N_{Nu}}{N_{Re} \times N_{Pr}} = \frac{h}{V \rho Cp}$  (15-7)

Número de Graetz:  $N_{Gz} = \frac{\pi}{4} \frac{N_{Pe}}{L/D} = \frac{\pi}{4} \frac{N_{Re} \times N_{Pr}}{L/D} = \frac{\pi D^2 V \rho Cp}{4 k L}$  (15-8)

Número de Rayleigh:  $N_{Ra} = N_{Gr} \times N_{Pr} = \frac{D^3 \beta g \Delta T}{v^2} \frac{Cp \mu}{k} = \frac{D^3 \beta g \Delta T \rho^2 Cp}{\mu k}$  (15-9)

Número de Condensación:  $N_{Co} = \frac{k^3 \rho^2 g \lambda}{D \mu \Delta T}$  (15-10)

Número de transferencia de calor:  $j_H = N_{St} \times N_{Pr}^{2/3} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14}$  (15-11)

Donde:

$V$  = velocidad de flujo  $[V] = [\text{m/seg}]$  o  $[\text{pies/seg}]$

$\rho$  = densidad  $[\rho] = [\text{Kg/m}^3]$  o  $[\text{Lb/pie}^3]$

$h$  = coeficiente pelicular  $[h] = [\text{Kcal}/(\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C})]$  o  $[\text{BTU}/(\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F})]$  o  $[\text{W}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{K})]$

$D$  = diámetro o diámetro equivalente o magnitud longitudinal  $[D] = \text{m}$  o pie

$k$  = coeficiente de conducción  $[k] = [\text{Kcal}/(\text{m hr } ^\circ\text{C})]$  o  $[\text{BTU}/(\text{pie hr } ^\circ\text{F})]$  o  $[\text{W}/(\text{m }^\circ\text{K})]$

$Cp$  = calor específico  $[Cp] = [\text{Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{C})]$  o  $[\text{BTU}/(\text{Lb } ^\circ\text{F})]$  o  $[\text{Joule}/(\text{Kg } ^\circ\text{K})]$

$$G = \text{caudal m\'asico superficial: } G = V \rho = \frac{4 \dot{m}}{\pi D^2} = \frac{4 Q \rho}{\pi D^2}$$

$$[G] = [\text{Kg}/(\text{hr m}^2)] \text{ o } [\text{Lb}/(\text{hr pie}^2)] \text{ o } [\text{Kg}/(\text{seg m}^2)]$$

$\dot{m}$  = caudal m\'asico en  $[\text{Kg/hr}]$  o  $[\text{Lb/hr}]$

$\mu$  = viscosidad din\'amica  $[\mu] = [\text{Kg}/(\text{m seg})]$ ,  $[\text{Lb}/(\text{pie seg})]$  o  $[\text{g}/(\text{cm seg})]$ (poise)

$v$  = viscosidad cinem\'atica  $[v] = [\text{m}^2/\text{seg}]$  o  $[\text{pie}^2/\text{seg}]$  o  $[\text{cm}^2/\text{seg}]$ (stoke)

$$\beta = \text{coeficiente de dilataci\'on t\'ermica: } \beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad [\beta] = [1/^{\circ}\text{C}] \text{ o } [1/^{\circ}\text{F}]$$

$\mu_w$  = viscosidad din\'amica medida a la temperatura de la pared (wall) o en la capa laminar

$$a = \text{difusividad t\'ermica} \quad a = \frac{k}{\rho Cp} \quad [a] = [\text{m}^2/\text{seg}] \text{ o } [\text{pie}^2/\text{seg}] \quad (15-12)$$

(ver tambi\'en ecuaci\'on (13-34)).

$\lambda$  = calor latente de ebullici\'on o condensaci\'on  $[\lambda] = [\text{Kcal/Kg}]$  o  $[\text{BTU/Lb}]$  o  $[\text{KJ/Kg}]$

### ¿Qu\'e significan los n\'umeros de Nusselt, Grashof y Prandtl?

Estos n\'umeros adimensionales tienen una importancia extraordinaria en las aplicaciones pr\'acticas del intercambio de calor. Tratemos de arrojar un poco de luz sobre la naturaleza de estos n\'umeros para intentar aprender un poco sobre el papel que juegan en la descripci\'on de este complejo fen\'omeno.

Vale la pena detenerse a reflexionar un instante sobre el n\'umero de Nusselt para analizar su significado f\'isico. De acuerdo a la definici\'on que acabamos de dar en la ecuaci\'on (15-2), es:

$$N_{Nu} = \frac{h D}{k}$$

Por otra parte, cuando tratamos el coeficiente de pel\'icula lo definimos en la ecuaci\'on (15-1) as\'i:

$$h = \frac{k}{dx}$$

Introduciendo esta igualdad en el n\'umero de Nusselt obtenemos:

$$N_{Nu} = \frac{hD}{k} = \frac{k}{dx} \frac{D}{k} = \frac{D}{dx}$$

De esto se deduce que el número de Nusselt representa un cociente de una dimensión lineal característica de la geometría del sistema (diámetro  $D$  o longitud  $L$ ) sobre el espesor equivalente de la película de fluido en la que se encuentra la mayor resistencia al transporte de energía.

Con respecto al número de Grashof lo podemos comparar con el número de Reynolds que ya hemos tratado en el apartado 13.1.1 del capítulo 13. Como se recordará, en este apartado se plantea el número de Reynolds como una forma de expresar un cociente de dos tipos de fuerzas: en el numerador las fuerzas dinámicas y en el denominador las fuerzas de resistencia que tienen su origen en la viscosidad. El número de Grashof es análogo al de Reynolds, en el sentido de que así como el número de Reynolds representa un valor que caracteriza el comportamiento dinámico de un fluido con respecto a la transferencia de cantidad de movimiento, el número de Grashof caracteriza el comportamiento dinámico de los fluidos con respecto a la transferencia de energía como calor en convección natural.

Tal como se define en la ecuación (15-5) el número de Grashof es:

$$N_{Gr} = \frac{D^3 \rho^2 \beta g \Delta T}{\mu^2}$$

Un examen detenido de esta expresión demuestra que cuando una masa de fluido se calienta experimentando un incremento de su temperatura  $\Delta T$  esto produce una variación en su densidad (en tantos por uno) que se puede computar como el producto ( $\beta \times \Delta T$ ) ya que  $\beta$  es el coeficiente de dilatación térmica. En consecuencia, la aceleración que sufre el fluido como consecuencia de este cambio de su densidad es ( $g \times \beta \times \Delta T$ ) donde  $g$  es la aceleración de la gravedad. Al recorrer el fluido una distancia vertical  $D$  o longitud  $L$  se ve acelerado hasta una velocidad tal que su cuadrado es:

$$V^2 = \beta g \Delta T D$$

Cuando sustituimos esta expresión en la anterior, obtenemos:

$$N_{Gr} = \left( \frac{D \rho V}{\mu} \right)^2$$

Pero si examinamos el término entre paréntesis vemos que no es otro que el número de Reynolds. Esto nos dice a las claras que el número de Grashof cumple el mismo papel con respecto a la transferencia de calor por convección natural que el que cumple el número de Reynolds con respecto a la transferencia de cantidad de movimiento. Desde el punto de vista práctico, podemos ver que valores pequeños del número de Grashof significan capacidades reducidas de transporte de calor por convección natural, puesto que están asociados con viscosidades elevadas o con gradientes térmicos demasiado pequeños para poder transferir cantidades importantes de calor.

El número de Prandtl que fue definido en la ecuación (14-4) del apartado 14.3.1 del capítulo anterior, de acuerdo a la ecuación (15-3) es:

$$N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k}$$

Si dividimos el numerador y denominador por la densidad obtenemos:

$$N_{Pr} = \frac{\cancel{\mu}}{\cancel{\rho}} = \frac{v}{a}$$

El cociente  $\mu/\rho v = a$  (viscosidad cinemática) representa la difusividad de cantidad de movimiento, en tanto que en el numerador encontramos la *difusividad térmica* que se define en la ecuación (14-34) del apartado 14.5.1 del capítulo anterior. En ese apartado se discute en detalle el significado físico de  $a$ . De modo análogo, el cociente  $\mu/\rho$  se puede describir como la capacidad de transporte de cantidad de movimiento.

Desde esta perspectiva, el número de Prandtl representa la capacidad comparativa del fluido para la transferencia simultánea de energía en forma de cantidad de movimiento y de calor. En términos cuantitativos, cuanto más grande sea el número de Prandtl tanto menor cantidad de energía se puede transferir en forma de calor, a menos que se gasten grandes cantidades de energía en incrementar su velocidad porque los valores altos del número de Prandtl se producen cuando el fluido es muy viscoso o cuando su conductividad térmica es muy pequeña.

## 15.2 Convección natural

En el caso de la convección natural se deben tomar en cuenta muchos factores que influyen fundamentalmente en la forma que adopta el movimiento del fluido. Para este caso la mayoría de los coeficientes de película (pero no todos) se pueden predecir por medio de una ecuación de la forma:

$$N_{Nu} = \varphi(N_{Gr})^a (N_{Pr})^b \quad (15-13)$$

Donde  $\varphi$  es una función que depende de la forma, tamaño y disposición de la superficie y  $a$  y  $b$  son reales que también dependen de esos factores. En base a experiencias de laboratorio se han obtenido correlaciones del tipo (15-13), y en casos que no seguían esa forma, se obtuvieron fórmulas empíricas. Hay una gran cantidad de fórmulas, algunas de ellas de gran valor. No podemos por razones de espacio tratarlas a todas, y sólo estudiaremos los casos más comunes.

### 15.2.1 Convección natural dentro de tubos horizontales

Kern y Othmer han corregido la ecuación de Sieder y Tate para flujo laminar. La ecuación de Sieder y Tate para  $N_{Re} < 2100$  es:

$$\begin{aligned} N_{Nu} &= 1.86 \left( N_{Pe} \frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} = 1.86 \left( N_{Re} \times N_{Pr} \frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \Rightarrow \\ \frac{hD}{k} &= 1.86 \left( \frac{4 \dot{m} Cp}{\pi k L} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \end{aligned} \quad (15-14)$$

Al parecer, aun para flujos laminares a bajas velocidades la convección no es natural sino forzada, por lo que la corrección de Kern y Othmer consiste en multiplicar por el factor:

$$\Psi = \frac{2.25 \left( 1 + 0.01 (N_{Gr})^{\frac{1}{3}} \right)}{\log_{10} (N_{Re})} \quad (15-15)$$

Donde  $N_{Gr}$  se evalúa a la temperatura media:  $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$

Siendo  $t_1$  la temperatura de entrada y  $t_2$  la temperatura de salida del fluido frío dentro de tubos horizontales.

Validez: esta fórmula es válida para:  $N_{Re} < 2100$        $\frac{L}{D} > 2$        $\mu > 1$  centipoise

### 15.2.2 Convección natural fuera de haces de tubos

El caso de convección natural en el interior de corazas de intercambiadores de tubo y coraza, que se puede confundir con el que tratamos en el punto anterior no es común. Es una situación excepcional, que se produce a  $N_{Re} < 10$ , y a velocidades tan bajas se puede producir seria deposición de sólidos y gran ensuciamiento. No hay forma segura de estimar coeficientes de película para el caso de convección natural en el interior de corazas.

Se puede usar la ecuación de McAdams:

$$N_{Nu} = \alpha (N_{Gr} \times N_{Pr})^{0.25} \Rightarrow \frac{hD}{k} = \alpha \left[ \frac{D_e^3 \rho_f^2 g \beta \Delta T}{\mu_f^2} \frac{Cp \mu}{k} \right]^{0.25} \quad (15-16)$$

Donde  $D_e$  es el diámetro exterior de tubos.  $\alpha$  es un real que varía desde 0.4 para tubos de pequeño diámetro hasta 0.525 para tubos grandes; todos los parámetros que llevan el subíndice  $f$  se refieren a la película (film) y se deben evaluar a la temperatura de película:

$$t_f = \frac{t_w + t_a}{2}$$

Donde  $t_w$  es la temperatura de pared caliente de haz de tubos (promedio de entrada y salida) y  $t_a$  es la temperatura promedio del fluido a calentar. Otra ecuación empírica que da muy buen resultado para haces de tubos es:

$$h = 116 \left[ \frac{k_f^3 \rho_f^2 Cp_f \beta \Delta T}{\mu'_f d_o} \right]^{0.25} \quad (15-17)$$

Donde  $\mu'_f$  está en centipoises y las otras variables en unidades inglesas. Consultar la bibliografía para mas detalles.

### 15.2.3 Criterio para determinar cuando hay convección natural

En la sección anterior se ha comentado que se ha detectado experimentalmente la existencia de régimen de convección forzada a  $N_{Re}$  tan bajo como 50. Es decir, la existencia de régimen viscoso o laminar no garantiza que la convección sea natural. Aun en régimen laminar pleno (digamos por ejemplo  $N_{Re}$  en la zona de 100 a 1000) puede existir convección forzada cuando el flujo es horizontal y el fluido es poco viscoso. Supongamos para simplificar que tenemos un fluido con temperatura de entrada  $t_f$  y temperatura de salida  $t_{f2}$ , siendo la de salida mayor que la de entrada, fluyendo por el interior de tubos. Es la práctica acostumbrada hacer circular el fluido a calentar por el interior de tubos si es un líquido, porque la viscosidad de la mayoría de los líquidos disminuye con la temperatura, por lo que se favorece el flujo. Supongamos también para simplificar que la temperatura de la pared de tubo es constante e igual a  $t_c$ . Llamamos temperatura media del fluido a:  $t_f = \frac{t_f + t_{f2}}{2}$

$$\text{Denominamos temperatura media a: } t_m = \frac{t_f + t_c}{2}$$

Entonces un criterio seguro para determinar si el fluido se calienta en régimen de convección natural es el siguiente: si el número de Rayleigh (es decir el producto de  $N_{Gr}$  por  $N_{Pr}$ ) calculado a  $t_m$  es mayor de  $8 \times 10^5$  entonces la influencia de la convección libre es decisivamente gravitante. Es decir, si:

$$(N_{Gr} \times N_{Pr})_m > 8 \times 10^5 \quad (15-18)$$

Entonces hay convección libre predominante en el intercambio de calor.

### 15.2.4 Convección natural en fluidos estancados

Cuando el fluido en el cual está sumergido el cuerpo en estudio se encuentra estancado, se puede usar la ecuación de McAdams:

$$(N_{Nu})_f = C(N_{Gr} \times N_{Pr})_f^n \times \left( \frac{N_{Pr f}}{N_{Pr s}} \right)^{0.25} \quad (15-19)$$

Nota: en el caso de tubos,  $N_{Nu}$  y  $N_{Gr}$  se calculan en base al diámetro de tubo  $d$  pero en el caso de pared vertical se calculan en base a la altura de pared  $Z$ . Se encuentran variantes de esta ecuación sin el término correctivo del cociente del número de Prandtl.

Los valores de coeficiente  $C$  y exponente  $n$  son los siguientes:

- Para tubos horizontales únicos:  
 $C = 0.53 \quad n = 0.25$  Validez:  $10^3 < (N_{Gr} \times N_{Pr})_f < 10^9$
- Para tubos verticales únicos:  
 $C = 0.59 \quad n = 0.25$  Validez:  $10^4 < (N_{Gr} \times N_{Pr})_f < 10^9$   
 $C = 0.13 \quad n = 0.333$  Validez:  $10^9 < (N_{Gr} \times N_{Pr})_f < 10^{12}$
- Para pared vertical:  
 $C = 0.75 \quad n = 0.25$  Validez:  $10^3 < (N_{Gr} \times N_{Pr})_f < 10^9$   
 $C = 0.15 \quad n = 0.33$  Validez:  $(N_{Gr} \times N_{Pr})_f \geq 6 \times 10^{10}$

En este caso particular existe buena concordancia entre las distintas fuentes. El subíndice  $f$  indica que las variables se obtienen a la temperatura del fluido. El subíndice  $s$  indica que las variables se obtienen a la temperatura de la superficie. El coeficiente pelicular  $h$  obtenido está basado en las temperaturas del fluido,  $t_f$  y de la superficie,  $t_s$  y así resulta:

$$\dot{q} = h(t_s - t_f)$$

El  $N_{Gr s}$  se calcula a  $t_s$ . Esta ecuación se puede simplificar extraordinariamente para aire, obteniendo así una serie de ecuaciones dimensionales muy conocidas. Así tenemos, para aire solamente:

- Cilindro único horizontal:

$$h = 2.97 \left( \frac{\Delta t}{D} \right)^{0.25} \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{C}, D \text{ en cm}) \quad (15-20)$$

Validez:  $1.27 \text{ cm} \leq D \leq 25.4 \text{ cm}, \quad 2 \leq \Delta t \leq 370 \text{ }^\circ\text{C}$

- Cilindro único vertical:

$$h = 2.84 \left( \frac{\Delta t}{D} \right)^{0.25} \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{C}, D \text{ en cm}) \quad (15-21)$$

Validez:  $0.58 \text{ cm} \leq L \leq 2.64 \text{ m}, \quad 1.27 \leq D \leq 17.5 \text{ cm}$

En medidas inglesas:

- Tubo horizontal:

$$h = 0.25 \left( \frac{\Delta t}{D} \right)^{0.25} \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{F}, D \text{ en pulgadas}) \quad (15-22)$$

Validez:  $10^{-2} < D, \Delta t < 10^3$

$$h = 0.18 (\Delta t)^{0.18} \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{F}) \quad (15-23)$$

Validez:  $10^{-2} < D, \Delta t < 10^3$

- Chapas verticales de 0.27 a 0.37 m<sup>2</sup> de superficie (medidas métricas)

$$h = 1.69 (\Delta t)^{0.25} \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (15-24)$$

- Chapas horizontales con la cara de intercambio hacia arriba (medidas métricas)

$$h = 2.14 (\Delta t)^{0.25} \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (15-25)$$

- Chapas horizontales con la cara de intercambio hacia abajo (medidas métricas)

$$h = 1.13 (\Delta t)^{0.25} \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (15-26)$$

- Superficies verticales pequeñas de hasta 0.60 m. de largo (medidas métricas)

$$h = 1.14 \left( \frac{\Delta t}{H} \right)^{0.25} \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{C}, H \text{ en m}) \quad (15-27)$$

También las siguientes en medidas inglesas:

- Placas verticales

$$h = 0.29 \left( \frac{\Delta t}{H} \right)^{0.25} \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{F}, H \text{ en pies}) \quad (15-28)$$

Validez:  $10^{-2} < H^3 \times \Delta t < 10^3$

$$h = 0.21 \left( \frac{\Delta t}{L} \right)^{0.25} \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{F}, L \text{ en pies}) \quad (15-29)$$

Validez:  $10^{-2} < L^3 \times \Delta t < 10^3$

- Placas horizontales, cuadradas, cara caliente hacia arriba (cara fría hacia abajo)

$$h = 0.27 \left( \frac{\Delta t}{L} \right)^{0.25} \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{F}, L \text{ en pies}) \quad (15-30)$$

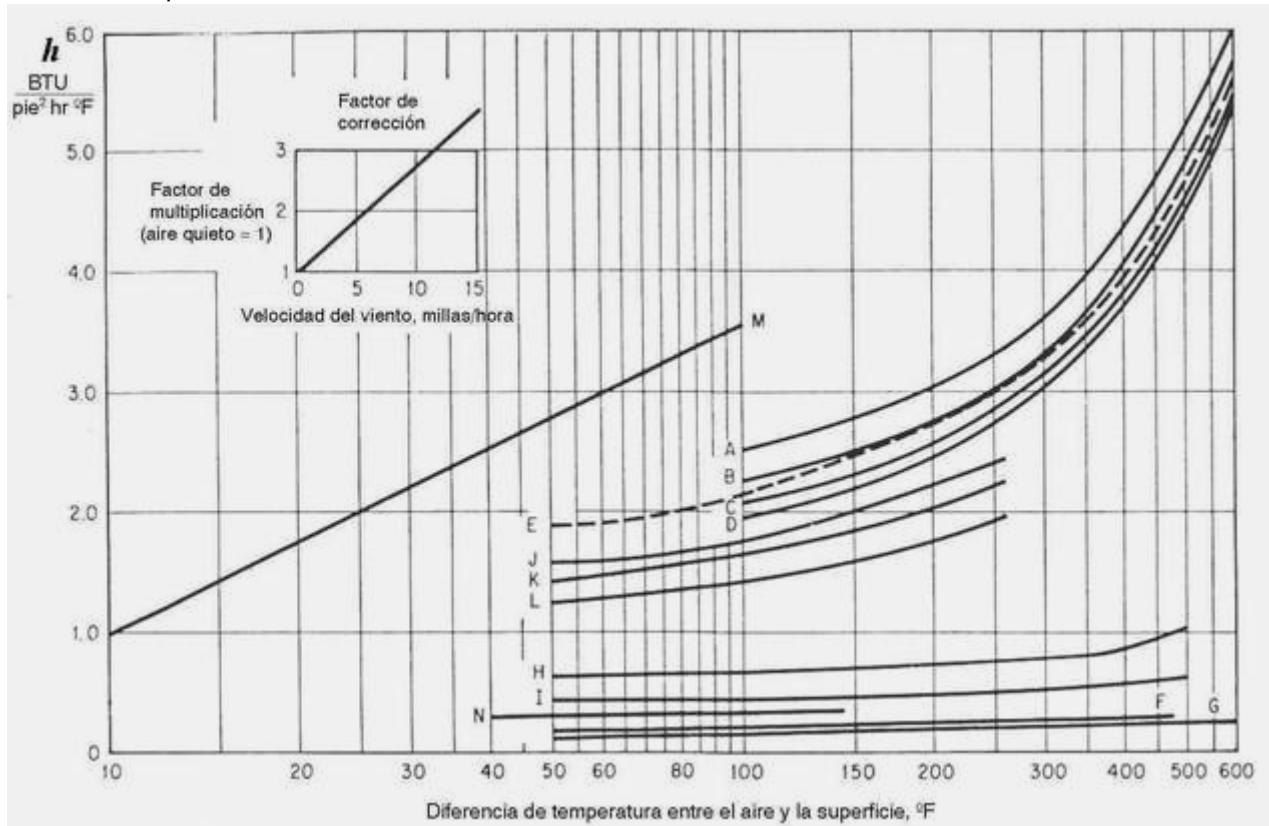
Validez:  $0.1 < L^3 \times \Delta t < 20$

$$h = 0.22 \left( \frac{\Delta t}{L} \right)^{1/3} \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}} \quad (\Delta t \text{ en } ^\circ\text{F}, L \text{ en pies}) \quad (15-31)$$

Validez:  $20 < L^3 \times \Delta t < 30000$

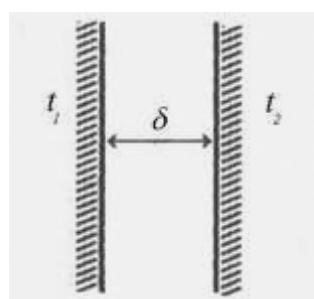
Las ecuaciones anteriores en medidas inglesas dan resultados razonablemente buenos para aire de 100 a 1500 °F y también para CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y gases de salida de hornos.

Otro criterio aplicable a superficies horizontales es usar la ecuación (15-19) usando para el cálculo de  $N_{Nu}$  y  $N_{Gr}$  el lado menor de la placa. Cuando la placa está ubicada con la cara caliente hacia arriba incrementar el valor de  $h$  en un 30%, cuando está con la cara caliente hacia abajo disminuir  $h$  en un 30%. También se puede usar la gráfica que se da a continuación, donde se ha incluido una corrección para la velocidad del aire en millas por hora.



Las distintas curvas de la gráfica hacen referencia a la siguiente tabla.

Curva	Objeto
A	Tubo horizontal desnudo, diámetro de 1"
B	Tubo horizontal desnudo, diámetro de 3"
C	Tubo horizontal desnudo, diámetro de 10"
D	Tubo horizontal desnudo, diámetro $\geq$ 24"
E	Superficie vertical no aislada $>$ de 4 pies <sup>2</sup>
F	Superficie vertical $>$ de 4 pies <sup>2</sup> aislada con 1.5" de magnesia
G	Tubo horizontal, diámetro de 1", aislado con 1.5" de magnesia
H	Tubo horizontal, diámetro de 10", aislado con 1.5" de magnesia
I	Tubo horizontal, diámetro de 6", aislado con 1.5" de magnesia
J	Tubo horizontal de cobre barnizado, diámetro de 0.5"
K	Tubo horizontal de cobre barnizado, diámetro de 1"
L	Tubo horizontal de cobre barnizado, diámetro de 4"
M	Tanque grande de agua no aislado
N	Tanque de 10000 galones de agua, aislado



Otra importante aplicación del análisis de la convección se encuentra en el estudio de los espacios de aire dejados ex profeso en una aislación para aumentar la eficacia del aislante. Se puede obtener el coeficiente modificado de conducción térmica  $k_e$  mediante la siguiente relación:

$$\frac{k_e}{k_f} = 0.18(N_{Gr} \times N_{Pr})^{0.25} \quad (15-32)$$

$k_f$ ,  $N_{Gr}$  y  $N_{Pr}$  se calculan a  $t_f$ . Para el cómputo de  $N_{Gr}$  y  $N_{Nu}$  se debe usar  $\delta$  en lugar de  $D$ . El cálculo del calor intercambiado a través de la capa de aire se calcula con la siguiente ecuación.

$$\dot{q} = \frac{k_e}{\delta} (t_1 - t_2)$$

Esta ecuación se puede aplicar con éxito a fluidos distintos del aire.

### 15.2.5 Pérdidas de calor de una tubería o superficie aislada

Es evidente que cuando estudiamos la aplicación de aislante a un objeto con el propósito de disminuir sus pérdidas de calor no tuvimos en cuenta el efecto de la convección. Sin perjuicio de lo que acabamos de ver, que considera las pérdidas de calor desde objetos al aire por efecto de la convección, en realidad también se debe tener en cuenta el hecho de que el objeto está emitiendo energía por radiación. La magnitud de esta emisión depende de la temperatura de la superficie emisora, y será baja cuando la temperatura sea pequeña. La práctica industrial es emplear un coeficiente combinado de radiación y convección, que llamamos  $h_a$ .

#### 15.2.5.1 Pérdidas por convección y radiación en una tubería aislada

La cantidad de calor perdida en una tubería aislada situada en aire estancado (poco o nada de viento) se calcula por la siguiente ecuación:

$$\dot{q} = \frac{\pi(t_s - t_a)}{\ln \frac{D_l}{D''_s} + \frac{1}{2k_c} + \frac{1}{h_a D_l}} \quad (15-33)$$

Donde:  $t_s$  = temperatura del fluido en la tubería.

$t_a$  = temperatura ambiente del aire.

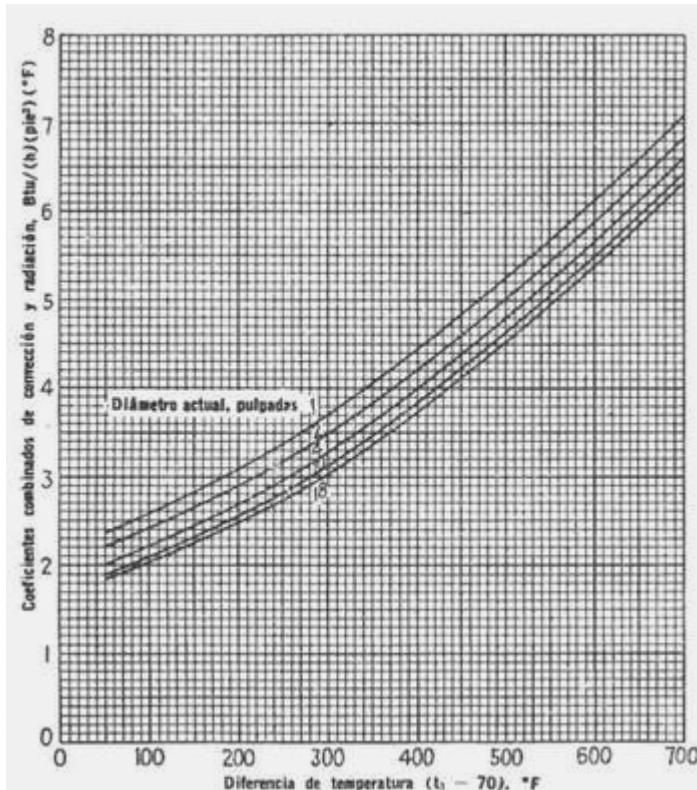
$k_c$  = coeficiente de conductibilidad del aislante.

$D_l$  = diámetro exterior del aislante.

$D''_s$  = diámetro interior del aislante.

$h_a$  = coeficiente combinado de convección-radiación.

El valor del coeficiente combinado  $h_a$  se puede obtener de la siguiente gráfica (D. Q. Kern, "Procesos de Transferencia de Calor").



El valor de  $h_a$  está basado en la suposición de que la temperatura del aire ambiente es 70 °F (21 °C) pero se puede usar bastante bien con temperaturas distintas ya que la influencia de la temperatura del aire en el valor de  $h_a$  no es decisiva. Esta gráfica sólo es válida para tuberías horizontales.

**Ejemplo 15.1 Cálculo de la pérdida de calor por convección en una tubería.**

Un tubo de acero de 2" IPS conduce vapor a 300 °F. Se recubre con 0.5" de lana de vidrio ( $k_c = 0.033$  BTU/(pie hr °F)). El aire está a 70 °F. ¿Cuanto se pierde del calor que transporta el vapor?

**Solución**

Como no conocemos la temperatura de la superficie del aislante que necesitamos para determinar el valor de  $h_a$ , que depende de la diferencia ( $t_l - t_a$ ) siendo  $t_l$  la temperatura de la superficie y  $t_a$  la temperatura del aire, debemos suponer un valor de  $t_l$  y operar por aproximaciones sucesivas. Suponemos para comenzar  $t_l = 150$  °F. De la figura obtenemos para  $t_l - 70 = 80$  °F que  $h_a = 2.25$  BTU/(hr pie<sup>2</sup> °F). La pérdida de calor por pie de longitud de tubo es:

$$\dot{q}_L = \frac{\frac{3.1416(300 - 70)}{ln \frac{3.375}{\frac{2.375}{2 \times 0.0333} + \frac{1}{2.25 \times \frac{3.375}{12}}}}}{hr \text{ pie}} = 105 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}}$$

Hacemos ahora una comprobación para ver si hemos elegido bien  $t_l$ ; con un poco de experiencia  $t_l$  se puede elegir tan cerca del verdadero valor que sólo requiera una pequeña corrección. Para ello calculamos la cantidad de calor que atraviesa el aislante que, lógicamente, debe ser igual a la cantidad de calor que se disipa desde la superficie por radiación y convección.

$$\dot{q}_L = \frac{\frac{2\pi k_c (t_s - t_l)}{ln \frac{D_l}{D''_s}} = 105 = \frac{2 \times 3.1416 \times 0.033(300 - t_l)}{ln \frac{3.375}{2.375}} \Rightarrow t_l = 123.5 \text{ °F}}$$

Es evidente que el valor de 150 (primera suposición) es demasiado alto. Como el método de aproximaciones sucesivas en este caso suele dar una sucesión oscilante, si volviéramos a calcular con  $t_l = 123.5$  °F obtendríamos un nuevo valor de  $t_l$  en la siguiente iteración que resultaría demasiado alto, de modo que asumiremos  $t_l = 125$  °F, con lo que esperamos estar mas cerca. Si  $t_l = 125 \Rightarrow t_l - 70 = 55$  °F. Obtenemos  $h_a = 2.10$  BTU/(hr pie<sup>2</sup> °F).

$$\dot{q}_L = \frac{\frac{3.1416(300 - 70)}{ln \frac{3.375}{\frac{2.375}{2 \times 0.0333} + \frac{1}{2.1 \times \frac{3.375}{12}}}}}{hr \text{ pie}} = 103 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}}$$

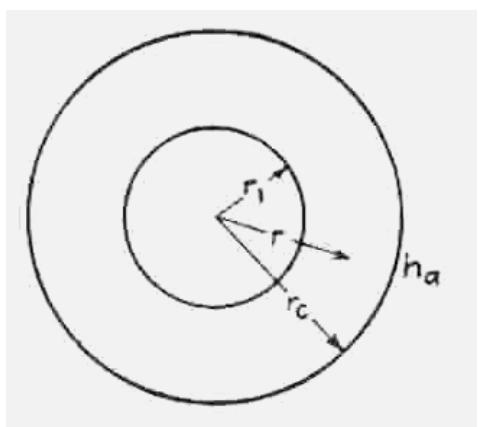
Repetiendo el cálculo de la cantidad de calor que atraviesa el aislante:

$$\dot{q}_L = \frac{\frac{2\pi k_c (t_s - t_l)}{ln \frac{D_l}{D''_s}} = 103 = \frac{2 \times 3.1416 \times 0.033(300 - t_l)}{ln \frac{3.375}{2.375}} \Rightarrow t_l = 125.8 \text{ °F}}$$

El valor de  $t_l$  es muy parecido al supuesto, de modo que no seguimos calculando y aceptamos la pérdida de calor por conducción, radiación y convección combinadas como 103.2 BTU/(hr pie). Nótese de paso que la pérdida de calor no ha cambiado mucho con una variación de  $t_l$  de 150 a 125 °F. Esto es porque  $h_a$  es bajo, comparado con la resistencia del aislante que es el mayor obstáculo que se opone al paso de calor. Dicho en otras palabras, la resistencia limitante mayor es la debida al aislante. Si la pérdida de calor hubiera variado mucho es señal de que el espesor de aislante es insuficiente.

### 15.2.5.2 Radio crítico de una tubería aislada

Si se comienza a agregar aislante a un tubo y se sigue agregando en capas sucesivas, habrá un valor de espesor de aislante para el cual la pérdida de calor es máxima.



Este hecho se puede interpretar así: al aumentar el espesor aumenta también proporcionalmente la superficie emisora, que está disipando el calor que llega a ella por radiación y convección. Para espesores pequeños, la superficie es comparativamente pequeña pero como el aislante deja pasar mucho calor, la temperatura de la superficie es elevada y por lo tanto también lo será el coeficiente combinado  $h_a$ . Al ir agregando espesor, la cantidad de calor transmitida por el aislante por conducción disminuye en relación inversa al espesor de aislante (y por ende al radio de la superficie externa) pero la cantidad de calor disipada por la superficie aumenta en proporción directa al radio de la superficie externa. Si se sigue aumentando el espesor, se llega a un valor tal que el aislante no deja llegar a la superficie todo el calor que esta puede disipar, por lo tanto la pérdida de calor disminuye.

La resistencia debida al aislante por unidad de longitud de tubería es:

$$R_{aisl} = \frac{\ln \frac{r}{r_1}}{2\pi k}$$

La resistencia ofrecida por la capa laminar que rodea a la superficie, a temperatura del aire constante es:

$$R_{aire} = \frac{1}{h_a 2\pi r}$$

La pérdida será máxima cuando la resistencia total (o sea la suma de las dos) sea mínima. La condición de mínimo se obtiene derivando respecto del radio e igualando a cero:

$$\begin{aligned} R &= R_{aisl} + R_{aire} = \frac{\ln \frac{r}{r_1}}{2\pi k} + \frac{1}{h_a 2\pi r} \\ \frac{dR}{dr} &= \frac{1}{2\pi k} d \ln \frac{r}{r_1} + \frac{1}{h_a 2\pi} d \frac{1}{r} = 0 \Rightarrow \frac{1}{2\pi k r} - \frac{1}{h_a 2\pi r^2} = 0 \Rightarrow \\ r &= \frac{k}{h_a} \end{aligned} \quad (15-34)$$

El valor de  $r$  para el cual la pérdida es máxima se llama radio crítico.

Observe que si  $k$  es elevado (aislante de pobres cualidades de aislación) podemos obtener un valor de radio crítico tal que para una tubería dada se necesite un espesor de aislante tan grande que su costo resultaría excesivo.

Lo ideal sería lograr un valor de radio crítico menor que el radio externo de la tubería, con lo cual aseguramos que cualquier espesor de aislante empleado disminuya las pérdidas en lugar de aumentarlas. Esto es obvio que se puede lograr usando un aislante de bajo valor de  $k$ .

### 15.2.5.3 Pérdidas por convección y radiación en superficies aisladas planas

El caso de superficies planas aisladas en aire estancado es similar al que acabamos de ver, donde la superficie emite por radiación y convección. Las pérdidas vienen dadas por:

$$Q = \frac{kA(t_l - t_a)}{L + \frac{k}{h_a}} \quad (15-35)$$

Donde:  $L$  = espesor de la aislación;  $h_a = \varphi(t_s, t_a)$ ;  $t_s$  = temperatura de la superficie;  $t_a$  = temperatura del aire;  $k$  = conductividad térmica de la aislación a su temperatura media (que se puede asumir como el promedio aritmético de  $t_a$  y  $t_l$  siendo  $t_l$  la temperatura de la cara interna de la aislación).

Los otros símbolos tienen el significado habitual.  $h_a$  se obtiene de la siguiente tabla.

Tipo de superficie	Temperatura de la superficie				
	100°F	150°F	200°F	250°F	300°F
	$h_a$ , BTU/(pie <sup>2</sup> hr °F)				
<i>Superficies planas:</i>					
Verticales	1.68	2.07	2.38	2.67	2.95
Horizontales hacia arriba	1.86	2.32	2.66	2.98	3.28
Horizontales hacia abajo	1.46	1.77	2.03	2.29	2.54
<i>Superficies cilíndricas:</i>					
Verticales	1.68	2.07	2.38	2.67	2.95
Horizontales, 2" de diámetro externo	1.98	2.40	2.73	3.03	3.32
Horizontales, 4" de diámetro externo	1.82	2.20	2.51	2.79	3.06
Horizontales, 6" de diámetro externo	1.75	2.10	2.40	2.66	2.93
Horizontales, 8" de diámetro externo	1.69	2.03	2.32	2.58	2.85
Horizontales, 10" de diámetro externo	1.66	1.99	2.27	2.53	2.79
Horizontales, 12" de diámetro externo	1.63	1.95	2.23	2.48	2.74

### Ejemplo 15.2 Cálculo de la pérdida de calor por convección en una superficie plana.

Una superficie vertical de chapa a 500 °F está revestida de 2" de magnesia al 85%. Hallar la pérdida de calor por unidad de superficie horaria al aire.

#### Solución

Supongamos que la temperatura de la superficie del aislante es de 100 °F. Luego la temperatura media del aislante es de 300 °F y a esta temperatura  $k = 0.043$  (unidades inglesas). En la tabla para  $t_s = 100$  °F, tenemos  $h_a = 1.68$ .

Aplicando la ecuación (15-35) tenemos:

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \dot{q} = \frac{0.043(500 - 70)}{2 + \frac{0.043}{12}} = 96.1 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2}$$

Ahora chequeamos la temperatura asumida para la superficie del aislante:

$$\dot{q} = h_a(t_s - t_a) \Rightarrow t_s = t_a + \frac{\dot{q}}{h_a} = 70 + \frac{96.1}{1.68} = 127 \text{ °F}$$

Como el valor asumido y calculado difieren, es necesario corregir el valor asumido. Probamos con  $t_s = 125$  °F. Debemos obtener  $h_a$  de la tabla por interpolación lineal:

$$h_a = \frac{1.68 + 2.07}{2} = 1.88$$

$$\dot{q} = \frac{0.043(500 - 70)}{2 + \frac{0.043}{12}} = 97.5 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}^2}$$

Repetimos el chequeo de  $t_s$ :

$$t_s = t_a + \frac{\dot{q}}{h_a} = 70 + \frac{97.5}{1.88} = 122 \text{ °F}$$

Repetiendo el cálculo con  $t_s = 123$  °F obtenemos  $q = 97$  BTU/(pie<sup>2</sup> hr). Considerando la escasa influencia que tiene el ajuste de valores de  $t_s$  sobre valores de  $q$  podemos dar por terminado el cálculo.

### 15.3 Convección forzada

El análisis dimensional demuestra en este caso que la ecuación que describe el fenómeno tiene la forma:

$$N_{Nu} = \alpha (N_{Re})^a (N_{Pr})^b \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^n \quad (15-36)$$

Donde:  $\alpha$  es un real,  $a$  y  $b$  son reales que dependen de la geometría del sistema y  $n$  es un real que varía sólo cuando se cambia de calentamiento a enfriamiento y prácticamente es independiente de la geometría del sistema. Examinando algunas fórmulas publicadas en distintas épocas observamos que son muy parecidas entre sí.

$$\alpha = 0.024 \quad a = 0.8 \quad b = 0.4 \quad n = 0 \quad (15-36')$$

(Dittus y Boelter, también Sherwood y Petrie, 1930. Calentamiento en el interior de tubos, líquidos, flujo turbulento).

Validez: esta fórmula es válida para:  $10000 < N_{Re} < 120000 \quad 0.7 < N_{Pr} < 120 \quad \frac{L}{D} > 60$

$$\alpha = 0.0225 \quad a = 0.8 \quad b = 0.4 \quad n = 0 \quad (15-36'')$$

(McAdams, 1954).

$$\alpha = 0.0225 \quad a = 0.8 \quad b = 0.3 \quad n = 0 \quad (15-36''')$$

(Dittus y Boelter, enfriamiento de líquidos en tubos horizontales y verticales, 1930).

$$\alpha = 0.023 \quad a = 0.8 \quad b = 1/3 \quad n = 0 \quad (15-36^{iv})$$

(Colburn, enfriamiento o calentamiento de líquidos dentro de tubos, 1933).

$$\alpha = 0.027 \quad a = 0.8 \quad b = 1/3 \quad n = 0.14 \quad (15-37)$$

(Sieder y Tate,  $N_{Re} > 10^4$ , líquidos dentro de tubos, enfriamiento o calentamiento, 1936).

### Ejemplo 15.3 Cálculo del coeficiente de transferencia.

En un condensador de vapor se usan 500000 Lb/hr de agua de enfriamiento que entra al equipo a 70 °F y lo deja a 80 °F. El condensador está construido con cien tubos de 1" de diámetro exterior BWG 18 arreglados en paralelo, de modo que el agua circula dividiéndose corrientes iguales en los cien tubos. Cada tubo tiene 16 pies de largo y el vapor se condensa en el exterior de los mismos. Calcular el coeficiente de transferencia de calor.

Datos

$$D = 0.902". \text{ La temperatura media del agua es: } t_m = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{70 + 80}{2} = 75 \text{ °F}$$

A 75 F las propiedades del agua son:  $\rho = 62.2 \text{ Lb/pie}^3$ ;  $\mu = 2.22 \text{ Lb/(pie hr)}$ ;  $k = 0.352 \text{ BTU(pie hr °F)}$ .

Solución

Lo primero que hay que hacer es calcular el número de Reynolds para determinar el tipo de régimen que tiene el flujo de agua. Para ello debemos calcular la velocidad. De la ecuación de continuidad:

$$\dot{m} = V \rho \Rightarrow V = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{500000 \times 4 \times 144}{100 \times 0.902^2 \times 62.2} = 18100 \frac{\text{pies}}{\text{hr}}$$

$$N_{Re} = \frac{D V \rho}{\mu} = \frac{0.902 \times 18100 \times 62.2}{2.22} = 38100$$

Puesto que supera ampliamente el valor límite de 2000, el régimen es claramente turbulento. En consecuencia se debe usar una ecuación adecuada para régimen turbulento. Para determinar cual se debe usar conviene calcular los parámetros clave para los rangos de validez. Calculamos el número de Prandtl.

$$N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k} = \frac{1 \times 2.22}{0.352} = 6.3 \quad \text{El cociente } L/D \text{ vale: } \frac{L}{D} = \frac{12 \times 16}{0.902} = 212.8 > 60$$

Elegimos la ecuación de Dittus-Boelter ya que los parámetros clave dan dentro del rango de validez. De la ecuación (15-36') tenemos:

$$N_{Nu} = 0.024 (N_{Re})^{0.8} (N_{Pr})^{0.4} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^0 = 0.024 \times 38100^{0.8} \times 6.3^{0.4} = 222 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow h = \frac{N_{Nu} \times k}{D} = \frac{222 \times 0.352 \times 12}{0.902} = 1040 \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr } ^\circ\text{F}}$$

Examinando la literatura rusa encontramos un planteo algo distinto, pero que en el fondo es bastante similar en resultados para la mayoría de los casos prácticos. Así por ejemplo, Mijeiev y Mijeieva ("Fundamentos de la Termodifusión", Moscú, 1973) dan la siguiente fórmula para líquidos en el interior de tuberías y conductos cuyo tratamiento puede racionalizarse mediante el diámetro equivalente, para flujo turbulento.

$$N_{Nuf} = 0.021 (N_{Re})^{0.8} (N_{Pr})^{0.43} \left( \frac{N_{Prf}}{N_{Prw}} \right)^{0.25} \varepsilon_L \quad (15-38)$$

Donde el subíndice  $f$  indica una propiedad o número adimensional integrado por un conjunto de propiedades evaluado a  $t_f = (tf_1 + tf_2)/2$  siendo  $tf_1$  la temperatura de entrada del fluido y  $tf_2$  la temperatura de salida.

El subíndice  $w$  indica que la propiedad o número adimensional está evaluado a la temperatura de pared  $t_w$ ; esta es una temperatura promedio de pared y se puede aproximar también por un promedio aritmético entre temperaturas de extremos. Los cálculos de cantidad de calor son similares a los ya conocidos:

$$\dot{q} = h \times \Delta t_L \quad \Delta t_L = \frac{tf_1 - tf_2}{\ln \frac{t_w - tf_1}{t_w - tf_2}} \quad (15-39)$$

La corrección  $\epsilon_L$  es la prevista para el tramo de estabilización, y para tubos o conductos largos vale uno. Se puede obtener de la siguiente tabla.

$N_{Ref}$	$L/D$								
	1	2	5	10	15	20	30	40	50
$\epsilon_L$									
$1 \times 10^4$	1.65	1.50	1.34	1.23	1.17	1.13	1.07	1.03	1.0
$2 \times 10^4$	1.51	1.40	1.26	1.18	1.13	1.10	1.05	1.02	1.0
$5 \times 10^4$	1.34	1.27	1.18	1.13	1.10	1.08	1.04	1.02	1.0
$1 \times 10^5$	1.28	1.22	1.15	1.10	1.08	1.06	1.03	1.02	1.0

Para  $L/D > 50$   $\epsilon_L$  vale 1 para todos los valores de  $N_{Ref}$ .

Otra ecuación, que se afirma da resultados mas exactos (Petujov y Kirilov, 1958) está basada en una analogía similar a la de Martinelli y es válida para  $N_{Ref} > 10^5$  o  $N_{Prf} > 5$ .

$$N_{Nu_f} = \frac{\frac{f}{8} N_{Ref} N_{Prf}}{12.7 \sqrt{\frac{f}{8} \left[ N_{Prf}^{\frac{2}{3}} - 1 \right] + 1.07}} \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^n \quad (15-40)$$

Donde:

$$f = \frac{1}{[1.821 \times \log_{10}(N_{Ref}) - 1.61]^2} \quad (15-40')$$

$f$  es el coeficiente o factor de fricción para la ecuación de Darcy-Weisbach. La ecuación (15-38) está basada como la anterior en  $\Delta t_L$ . No obstante, es mas fácil e igualmente correcto calcular en base a  $t_f$  y  $t_w$ :

$$\dot{q} = h |t_w - t_f|$$

En cuanto al valor de  $n$ , depende de si hay calentamiento o enfriamiento.

$$n = 0.11 \text{ para calentamiento} \quad n = 0.25 \text{ para enfriamiento.}$$

En la literatura es muy común el uso de la ecuación de Sieder y Tate para el caso de líquidos en el interior de tuberías de equipos industriales. Esta ecuación queda entonces así:

$$\frac{h_i D_i}{k_f} = 0.027 (N_{Re})_f^{0.8} (N_{Pr})_f^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (15-37)$$

El subíndice  $f$  indica que se evalúa a la temperatura  $t_f$  promedio del fluido, y el subíndice  $w$  indica que se evalúa a la temperatura promedio de pared  $t_w$ . La razón de la popularidad y general aceptación de la fórmula de Sieder y Tate reside en dos hechos importantes. El primero es que, a diferencia de otras fórmulas (Colburn, por ejemplo) no se evalúa a temperaturas distintas que la promedio del fluido o promedio de pared, mientras en otras variantes de escasa aceptación era necesario evaluar a una temperatura de película definida por el promedio aritmético de  $t_f$  y  $t_w$ . Esto para fluidos muy viscosos (cortes pesados de petróleo, por ejemplo) es de dudosa eficacia. El segundo es que introduce un término de corrección en forma de cociente de viscosidades, que no se encuentra en otras ecuaciones. La ecuación (15-38) de Mijeiev y Mijeieva introduce dicho término en forma de cociente de números de Prandtl; sin embargo para muchos fluidos de interés industrial el efecto de la variación de temperatura en  $C_p$  y  $k$  es mucho menor que en  $\mu$ , de donde resulta que el cociente de números de Prandtl sigue muy de cerca al cociente de viscosidades en la mayoría de los casos.

### 15.3.1 Convección forzada en régimen laminar

Si bien esta situación tiene poco interés práctico industrial se puede presentar en ciertos casos, particularmente en el intercambio de calor con fluidos muy viscosos. Si el criterio  $(N_{Gr} \times N_{Pr})_m > 8 \times 10^5$  dado por la ecuación (15-18) se cumple y además es  $N_{Re} < 2100$  se puede aplicar la siguiente ecuación.

$$N_{Nu_m} = 1.31 \left( \frac{1}{N_{Pe_m}} \frac{x}{D_e} \right)^{-\frac{1}{3}} \left( 1 + \frac{2}{N_{Pe_m}} \frac{x}{D_e} \right) \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{\frac{1}{6}} \varepsilon \quad (15-41)$$

$$\varepsilon = 0.35 \left( \frac{1}{N_{Re_f}} \frac{x}{D_e} \right)^{-\frac{1}{6}} \left[ 1 + 2.85 \left( \frac{1}{N_{Re_f}} \frac{x}{D_e} \right)^{0.42} \right] \quad (15-41')$$

$\varepsilon$  es una corrección que sólo se aplica si:  $\frac{1}{N_{Re_f}} \frac{x}{D_e} < 0.064$

El número de Péclet, como se sabe, es:  $N_{Pem} = N_{Rem} N_{Prm}$   
 $D_e$  es el diámetro equivalente de tubo. El subíndice  $m$  indica que la propiedad o número adimensional se evalúa a la temperatura media del fluido dada por:

$$t_m = \frac{t_f + t_w}{2}$$

El subíndice  $f$  indica evaluar propiedades a:  $t_f = \frac{tf_1 + tf_2}{2}$  siendo  $tf_1$  y  $tf_2$  las temperaturas de entrada y salida del fluido. El subíndice  $w$  indica evaluar las propiedades a la temperatura de pared  $t_w$ . El valor constante  $t_w$  se debe evaluar en base de aproximaciones sucesivas, puesto que la ecuación (15-41) está fundada en la suposición de flujo de calor uniforme a lo largo del tubo. El esquema de aproximaciones sucesivas funciona así: se inicia el cálculo asumiendo un valor inicial de temperatura de pared  $t_w$ , se estima  $h$  y se calcula el calor intercambiado  $q$  de otra correlación. Como  $q = h(t_w - t_f) \Rightarrow t_w = t_f + q/h$  de donde se puede recalcular  $q$  y así sucesivamente.

Validez: esta fórmula es válida para:

$$N_{Re} < 2300 \quad \frac{1}{N_{Re_f}} \frac{x}{D_e} < 0.04 \quad 0.04 < \frac{\mu_w}{\mu_f} < 1$$

La variable  $x$  es la distancia desde el punto de comienzo del calentamiento hasta el punto o sección del tubo donde se desea evaluar  $h$ . Por lo tanto el coeficiente  $h$  obtenido es puntual y no global, debiendo evaluarse en varios puntos de la longitud a estudiar para así obtener un valor de  $h$  global o balanceado (es decir, promedio). Esto es especialmente útil en el flujo viscoso de fluidos de muy alta viscosidad o cuya viscosidad sea fuertemente dependiente de la temperatura, casos en los que la obtención de coeficientes  $h$  globales está desaconsejada si no es de la manera que acabamos de describir.

### 15.3.2 Convección forzada de agua en el interior de tubos, régimen turbulento

El caso del agua se puede tratar como una ecuación adimensional (excepto la de Sieder y Tate que suele dar resultados pobres) pero lo más común es usar ecuaciones dimensionales, como la siguiente en medidas inglesas (McAdams), derivada de la ecuación (15-36''):

$$h = \frac{150(1+0.011t_f)V^{0.8}}{D^{0.2}} \quad (15-42)$$

Donde:  $h$  está dado en BTU/(pie<sup>2</sup> hr °F),  $D$  en pulgadas,  $V$  en pies/seg,  $t_f$  en °F.

En medidas métricas, la fórmula de McAdams es:

$$h = \frac{3097.02(1+0.0145t_f)V^{0.8}}{D^{0.2}} \quad (15-42')$$

Donde:  $h$  está dado en Kcal/(m<sup>2</sup> hr °C),  $D$  en cm.,  $t_f$  en °C,  $V$  en m/seg.

#### Ejemplo 15.4 Cálculo de la longitud de tubo de un calentador.

Por un tubo de 38 cms. de diámetro circula agua a una velocidad de 9 m/seg. La superficie interior del tubo se mantiene a temperatura uniforme de 90°C. El agua entra a 16°C y sale a 24°C. Determinar la longitud de tubo necesaria para obtener este efecto.

Solución

A efectos comparativos vamos a calcular los coeficientes peliculares  $h$  usando las fórmulas (15-36'), (15-36''), (15-37), (15-38), (15-40) y (15-42'), pero no esperamos obtener con ella una magnitud diferente de la obtenida con la (15-36'') de la cual proviene la (15-42'). Primero recopilamos la información necesaria.

La temperatura media del fluido es:  $t_f = \frac{t_{f1} + t_{f2}}{2} = \frac{16 + 24}{2} = 20^\circ\text{C}$ .

A  $t_f = 20^\circ\text{C}$  tenemos:  $v_f = 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}}$        $\mu_f = 1.003 \times 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{m seg}}$   
 $Cp_f = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$        $k_f = 0.1431 \times 10^{-3} \frac{\text{Kcal}}{\text{m seg}^\circ\text{C}}$

A  $t_w = 50^\circ\text{C}$  tenemos:  $Cp_f = 0.9972 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}}$        $\mu_w = 0.549 \frac{\text{Kg}}{\text{m seg}}$   
 $k_w = 0.1548 \frac{\text{Kcal}}{\text{m seg}^\circ\text{C}}$

Calculamos  $N_{Re_f}$        $N_{Re_f} = \frac{D V}{v} = \frac{9 \times 38 \times 10^{-3}}{10^{-6}} = 3.42 \times 10^5$

Calculamos  $N_{Pr_f}$  y  $N_{Pr_w}$ :

$$N_{Pr_f} = \frac{Cp_f \mu_f}{k_f} = \frac{1 \times 1.003 \times 10^{-3}}{0.1431 \times 10^{-3}} \frac{\text{Kcal} \times \text{Kg}}{\text{Kg}^\circ\text{C} \times \text{m} \times \text{seg} \times \frac{\text{Kcal}}{\text{m} \times \text{seg}^\circ\text{C}}} = 7.01$$

$$N_{Pr_w} = \frac{Cp_w \mu_w}{k_w} = \frac{0.9972 \times 1.003 \times 10^{-3}}{0.1431 \times 10^{-3}} \frac{\text{Kcal} \times \text{Kg}}{\text{Kg}^\circ\text{C} \times \text{m} \times \text{seg} \times \frac{\text{Kcal}}{\text{m} \times \text{seg}^\circ\text{C}}} = 3.53$$

Aplicando la ecuación (15-36') de Dittus-Boelter:

$$N_{Nu_f} = 0.024 (N_{Re_f})^{0.8} (N_{Pr_f})^{0.4} = 0.024 (3.42 \times 10^5)^{0.8} (7.01)^{0.4} = 1398.7$$

$$h_f = \frac{N_{Nu_f} k_f}{D} = \frac{1398.7 \times 0.1431 \times 10^{-3}}{38 \times 10^{-3}} = 5.267 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{seg}^\circ\text{C}} = 18961 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C}}$$

Aplicando la ecuación (15-36'') de McAdams:

$$N_{Nu_f} = 0.0225 (N_{Re})^{0.8} (N_{Pr})^{0.4} = 0.024 (3.42 \times 10^5)^{0.8} (7.01)^{0.4} = 1311.27$$

$$h_f = \frac{N_{Nu_f} k_f}{D} = \frac{1311.27 \times 0.1431 \times 10^{-3}}{38 \times 10^{-3}} = 4.938 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{seg}^\circ\text{C}} = 17776 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C}}$$

Aplicando la ecuación (15-37) de Sieder-Tate:

$$N_{Nu_f} = 0.027 (N_{Re})^{0.8} (N_{Pr})^{0.4} \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0.14} = 0.027 (3.42 \times 10^5)^{0.8} (7.01)^{0.4} \left( \frac{1.003}{0.594} \right)^{0.14} = 1503.6$$

$$h_f = \frac{N_{Nu_f} k_f}{D} = \frac{1503.6 \times 0.1431 \times 10^{-3}}{38 \times 10^{-3}} = 5.66 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{seg}^\circ\text{C}} = 20384 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C}}$$

Observemos que los dos primeros resultados, del mismo orden de magnitud, difieren con el tercero.

Aplicaremos ahora la ecuación (15-38) de Mijeiev y Mijeieva. Nos encontramos con una dificultad: debemos evaluar aunque sea en forma aproximada  $L$  (la longitud del tubo) porque lo necesitamos para estimar la corrección  $\varepsilon_L$ . Para ello usamos el valor de  $h$  de la ecuación anterior. Aplicando un balance aproximado de energía tenemos:

$$Q = h A (t_w - t_f) = h (\pi D L) (t_w - t_f) = \dot{m} Cp_f (t_f - t_{f2})$$

Además:

$$\dot{m} = \frac{\rho \pi D^2 V}{4} \Rightarrow h(\pi D L)(t_w - t_f) = \frac{\rho \pi D^2 V}{4} Cp_f (tf_1 - tf_2) \Rightarrow \\ \Rightarrow L = \frac{\rho V Cp_f (tf_1 - tf_2)}{4h(t_w - t_f)} = \frac{10^3 \times 9 \times 38 \times 10^{-3} (24 - 16)}{4 \times 5.66 (56 - 20)} = 4.03 \text{ m}$$

En consecuencia:

$$\frac{L}{D} = \frac{4.03}{0.038} = 106 > 50 \Rightarrow \varepsilon_L = 1$$

Aplicando ahora la ecuación (15-38) tenemos:

$$N_{Nu,f} = 0.021(N_{Re})^{0.8}(N_{Pr})^{0.43} \left( \frac{N_{Prf}}{N_{Prw}} \right)^{0.25} \quad \varepsilon_L = 0.021(3.42 \times 10^5)^{0.8} (7.01)^{0.4} \left( \frac{7.01}{3.53} \right)^{0.25} = 1540 \\ h_f = \frac{1540 \times 0.1431 \times 10^{-3}}{38 \times 10^{-3}} = 5.799 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{seg}^\circ\text{C}} = 20877.5 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C}}$$

Aplicando la ecuación (15-40'):

$$f = \frac{1}{[1.821 \times \log_{10}(N_{Ref}) - 1.61]^2} = \frac{1}{[1.821 \times \log_{10}(3.42 \times 10^5) - 1.61]^2} = 1.405 \times 10^{-2}$$

Aplicando la ecuación (15-40):

$$N_{Nu,f} = \frac{\frac{f}{8} N_{Ref} N_{Prf}}{12.7 \sqrt{\frac{f}{8} \left[ N_{Prf}^{\frac{2}{3}} - 1 \right] + 1.07}} \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^n = \\ = \frac{\frac{1.405 \times 10^{-2}}{8} 3.42 \times 10^5 \times 7.01}{12.7 \sqrt{\frac{1.405 \times 10^{-2}}{8} \left[ 7.01^{\frac{2}{3}} - 1 \right] + 1.07}} \left( \frac{1.003}{0.594} \right)^{0.11} = 1808.6 \\ h_f = \frac{1808.6 \times 0.1431 \times 10^{-3}}{38 \times 10^{-3}} = 6.81 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{seg}^\circ\text{C}} = 24518 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C}}$$

Aplicamos por último la ecuación (15-42'):

$$h = \frac{3097.02(1 + 0.0145 t_f)V^{0.8}}{D^{0.2}} = \frac{3097.02(1 + 0.0145 \times 20)9^{0.8}}{3.8^{0.2}} = 17741 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{hr}^\circ\text{C}}$$

Como dijéramos, este valor es muy parecido al que proporciona la ecuación (15-36").

Vamos a usar los valores calculados de  $h$  para estimar longitudes. En el caso de las ecuaciones (15-36'), (15-36"), (15-37), (15-40) y (15-42') el cálculo se basa en un balance de energía usando la diferencia de temperaturas medias ( $t_w - t_f$ ).

$$L = \frac{\rho V Cp_f (tf_1 - tf_2)}{4h(t_w - t_f)} = \frac{10^3 \times 9 \times 38 \times 10^{-3} (24 - 16)}{4 \times h \times \Delta t} = \frac{684}{h \Delta t}$$

En el caso de la ecuación (15-38) la diferencia es la media logarítmica, ecuación (15-39).

$$\Delta t_L = \frac{tf_1 - tf_2}{\ln \frac{t_w - tf_1}{t_w - tf_2}} = \frac{24 - 16}{\ln \frac{30 - 16}{30 - 24}} = 29.8$$

Así obtenemos la siguiente serie de valores:

ecuación	(15-36')	(15-36'')	(15-37)	(15-40)	(15-42')
$L$ (m)	4.3	4.6	4	3.96	4.6

#### Discusión

Hemos hecho este cálculo usando varias fórmulas principalmente con fines ilustrativos. Estrictamente la ecuación recomendada en la literatura para agua es la ecuación (15-42'). Además la tendencia es a sobre-dimensionar algo para tomar en cuenta el posible ensuciamiento o incrustación. Si bien suele hacerse previsión de este hecho, siempre cabe la posibilidad de que la previsión no sea suficiente. Por lo tanto es obvio que la elección de longitud debe ser (con un margen del 10%) de 4.65 metros. Toda disminución de velocidad de flujo perjudicará seriamente el intercambio de calor, así como la deposición de sarro o incrustación. Una observación interesante es la dispersión que tienen los valores calculados. Entre el valor mas alto y el mas bajo hay un 30% de diferencia. Esto es un llamado de atención para abandonar nunca la cautela con que se deben tratar los modelos matemáticos en transmisión de calor o en cualquier rama de la ingeniería.

#### 15.3.3 Transmisión del calor por convección forzada en serpentines

Un serpentín es un tubo enroscado siguiendo la envolvente de un cilindro, que se usa ampliamente en la industria por su fácil construcción y mejor comportamiento de termotransferencia con respecto a la tubería recta. Existe acuerdo en la bibliografía respecto a los valores que se deben adoptar. Así Heshke (1925) halló para aire:

$$h_s = h \left[ 1 + 3.5 \frac{d}{d_s} \right]$$

Donde:  $h_s$  es el coeficiente para el serpentín y  $h$  es el coeficiente que tendría la tubería recta, que se puede estimar por cualquiera de los métodos conocidos; " $d$ " es el diámetro de la tubería y " $d_s$ " el diámetro del serpentín, tomado desde el centro de curvatura del mismo hasta el eje de la tubería.

Isachenko, Osipova y Sukomiel ("Procesos de Termotransferencia") afirman que se puede utilizar el coeficiente  $h$  correspondiente a tubería recta sin modificar si se cumple que:

$$\frac{16.4}{\sqrt{\frac{d}{r_s}}} < N_{Re_f} < 18500 \left( \frac{d}{d_s} \right)^{0.28} \quad \text{y} \quad \frac{d}{d_s} \geq 4 \times 10^{-4} \quad \left( \text{siendo } r_s = \frac{d_s}{2} \right)$$

Si por el contrario se verifica:

$$N_{Re_f} > 18500 \left( \frac{d}{d_s} \right)^{0.28} \quad \text{usar} \quad h_s = h \left[ 1 + 3.5 \frac{d}{d_s} \right] \quad (15-43)$$

#### 15.3.4 Convección forzada, gases dentro de tubos

Se recomienda (Kutateladze, "Fundamentos de la Teoría del Intercambio de Calor") la siguiente modificación de la ecuación (15-38):

$$N_{Nuf} = 0.021 (N_{Re})^{0.8} (N_{Pr})^{0.43} \varepsilon_L \varepsilon_g \quad (15-44)$$

Se ha reemplazado el cociente de números de Prandtl por el factor  $\varepsilon_g$ , siendo el resto de los símbolos los mismos que en la ecuación (15-38). El valor de  $\varepsilon_g$  se calcula de la siguiente relación:

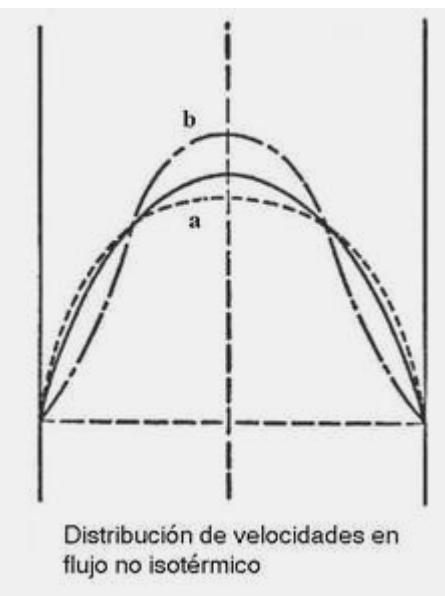
$$\varepsilon_g = 1.27 - 0.27\theta \quad \text{si} \quad 0.5 \leq \theta \leq 1 \quad \theta = \frac{T_w}{T_f} = \frac{t_w + 273}{t_f + 273}$$

$$\varepsilon_g = \theta^{-0.55} \quad \text{si} \quad 1 \leq \theta \leq 3.5$$

La validez de la ecuación (15-44) es la misma de la ecuación (15-38).

## 15.4 Flujo de fluidos con transmisión de calor por convección

En el capítulo 13 se trató el flujo isotérmico de fluidos y el flujo adiabático de fluidos compresibles. Aquí nos ocuparemos del flujo anadiabático y anisotérmico.



Se puede describir cualitativamente el efecto de la transferencia de calor estudiando la ilustración adjunta. El aumento o disminución de temperatura en la pared del tubo respecto del fluido circulante en el tubo afecta la viscosidad lo que distorsiona la curva isotérmica de distribución de velocidades, que aquí vemos como la clásica parábola laminar (curva en línea llena). En los líquidos la viscosidad en general disminuye al aumentar la temperatura, y en los gases aumenta al aumentar la temperatura. La curva **a** muestra el efecto del calentamiento de la pared de tubo sobre un líquido, o del enfriamiento sobre un gas. La curva **b** muestra el efecto del enfriamiento de la pared de tubo sobre un líquido o el calentamiento sobre un gas, mientras que la curva dibujada en línea llena muestra el perfil isotérmico de velocidades en régimen laminar. Se puede observar claramente que la curva **a** se parece más a la distribución turbulenta de velocidades, mientras la curva **b** es la consecuencia del engrosamiento de la capa laminar por efecto del aumento de la viscosidad en las adyacencias de la pared, aumentando así la resistencia al flujo de calor y paralelamente la resistencia al flujo. Por eso la práctica industrial aconseja calentar líquidos o enfriar gases en el interior de tubos, y enfriar líquidos o calentar gases en el exterior de tubos, a menos que haya otros factores importantes en juego.

Todos los métodos de cálculo de la influencia del calentamiento de líquidos (o del enfriamiento de gases) para el interior de tubos se basan en la corrección del factor de fricción  $f$  de la ecuación de Darcy-Weisbach calculado para flujo isotérmico. En los tubos de intercambiadores de calor, que suelen ser de muy baja rugosidad, se puede usar la correlación de Churchill para todo el rango de  $N_{Re}$  desde 0 a  $10^9$  (ver ecuación (13-7) del capítulo 13) pero por lo general es práctica común usar correlaciones más sencillas aunque sólo aptas para tubos lisos. Para flujo laminar isotérmico es, de acuerdo a la ecuación (13-7) del capítulo 13:

$$f = \frac{64}{N_{Re}} \quad \text{para } N_{Re} < 2100 \quad (15-45)$$

Para flujo turbulento ( $N_{Re} \gg 2100$ ) se puede usar la correlación de Drew, Koo y McAdams (*Transactions American Institute of Chemical Engineers*, vol. 28, pág. 56-72, 1932):

$$f = 0.0056 + \frac{0.5}{N_{Re}^{0.32}} \quad (15-46)$$

O la ecuación (15-40'):

$$f = \frac{1}{[1.821 \times \log_{10}(N_{Ref}) - 1.61]^2}$$

Llamando  $f_{tc}$  al factor de fricción con transmisión de calor y  $f$  al factor para el flujo isotérmico calculado mediante las ecuaciones (15-40') o (15-46), existen varias correlaciones útiles.

Cao ("Intercambiadores de Calor", Edigem, Bs.As., 1983, pág. 20) aconseja:

$$f_{tc} = f \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^a \quad (15-47)$$

Donde  $a = -0.14$  para  $N_{Re} \gg 2100$  y  $a = -0.25$  para  $N_{Re} < 2100$  (calentamiento o enfriamiento).

Keevil y McAdams (*Chem. & Met. Eng.* vol 36, pág. 464, 1929) para hidrocarburos y derivados del petróleo en flujo laminar, calentamiento o enfriamiento, aconsejan usar la ecuación (15-45) pero evaluando la viscosidad  $\mu$  a la temperatura:

$$t_\mu = t_f + \frac{t_w - t_f}{4} \quad \text{donde } t_f = \frac{tf_1 + tf_2}{2} \text{ siendo} \begin{cases} tf_1 = \text{temperatura de entrada} \\ tf_2 = \text{temperatura de salida} \end{cases}$$

Para gases en flujo laminar Deissler (*Nat. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note 2410*, julio 1951) para enfriamiento o calentamiento en el interior de tubos, aconsejan usar la ecuación (15-45) pero evaluando la viscosidad a la temperatura  $t_\mu$  dada por:

$$t_\mu = t_f + 0.58(t_w - t_f)$$

En las dos ecuaciones anteriores  $t_f$  es la temperatura media del fluido, y  $t_w$  es la temperatura media de la pared de tubo.

Para flujo turbulento en tubos lisos, muchos líquidos respondieron (Keevil y Deissler concuerdan en sus resultados) al cálculo directo mediante las ecuaciones (15-40') o (15-46) si se evalúa la viscosidad a la temperatura media  $\mu_m$  dada por la siguiente relación:

$$t_m = \frac{t_f + t_w}{2}$$

Esta temperatura se usará tanto en el cálculo del  $N_{Re}$  como en el cómputo de  $f$ .

Otro tratamiento, propuesto por Sieder y Tate (*Ind. Eng. Chem.* vol. 28 pág. 1429, 1936) evalúa el  $N_{Re}$  con la viscosidad  $\mu_f$  calculada a  $t_f$  (temperatura media del fluido), obteniendo  $f$  mediante las fórmulas isotérmicas y luego haciendo:

$$f_{tc} = f \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{-0.14} \quad (15-48)$$

Para aire en tuberías lisas con  $T_w/T_f \leq 2.5$  (Humble, Lowdermilk y Desmon, *Nat. Advisory Comm. Aeronaut. Rept. 1020*, 1951) aconsejan calcular el  $N_{Re}$  del modo siguiente:

$$N'_{Re} = \frac{DV \rho_f v_f}{\mu_f v_m} \quad (15-49)$$

$T_w$  y  $T_f$  son temperaturas absolutas;  $v_m$  se estima a la temperatura:

$$t_m = \frac{t_f + t_w}{2}$$

Posteriormente, se puede usar el valor  $N'_{Re}$  para calcular el factor de fricción  $f$  del modo acostumbrado, para por último obtener  $f_{tc}$  del siguiente modo:

$$f_{tc} = f \frac{T_f}{T_m} \quad (15-50)$$

Petujov y Krasnoschiackov aconsejan usar para flujo laminar de líquidos viscosos la siguiente relación:

$$f_{tc} = f \left( \frac{\mu_w}{\mu_f} \right)^n \quad (15-51)$$

$$\text{Donde: } n = C \left[ N_{PeI} \frac{D}{L} \right]^m \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0.062}$$

$f$  se calcula por la ecuación (15-40').  $N_{PeI}$  es el número de Péclet calculado a  $t_f$ . Los valores de  $C$  y  $m$  son:

$$C = 2.3 \quad m = -0.3 \quad \text{si } N_{PeI} \frac{D}{L} \leq 1500$$

$$C = 0.535 \quad m = -0.1 \quad \text{si } N_{PeI} \frac{D}{L} > 1500$$

Para el régimen turbulento de líquidos viscosos, Petujov y Muchnik aconsejan usar:

$$f_{tc} = f \left( \frac{\mu_w}{\mu_f} \right)^n \quad (15-52)$$

con  $n = 0.14$  para calentamiento, y:

$$n = \frac{0.28}{N_{Prf}^{0.25}} \quad \text{para enfriamiento,} \quad t_f = \frac{tf_1 + tf_2}{2}$$

$$\text{Validez: } 0.3 \leq \frac{\mu_w}{\mu_f} \leq 38 \quad 1.3 \leq N_{Prf} \leq 178$$

Discusión

Las ecuaciones (15-51) y (15-52) son más exactas para líquidos viscosos que las demás, que sólo se pueden usar como aproximaciones. Para líquidos de baja viscosidad o en los que la variación de viscosidad con la temperatura es pequeña la discrepancia es menor. Por ejemplo, tomando los valores extremos de  $N_{Pr}$  para los que es válida la ecuación (15-52) tenemos: para  $N_{Pr} = 1.3$  resulta  $n = 0.26$ , lo que es muy parecido al exponente de la ecuación (15-47) para enfriamiento; en cambio, tomando  $N_{Pr} = 178$  resulta  $n = 0.077$ . Esto nos indica que para fluidos muy viscosos (aceites, cortes de petróleo) resulta conveniente usar las ecuaciones (15-51) y (15-52). Veamos dos ejemplos para ilustración.

**Ejemplo 15.5 Cálculo de la pérdida de presión con transmisión de calor.**

Calcular la pérdida de presión por pie de longitud en una tubería de 1" que transporta aire a una temperatura media de 200 °F a presión atmosférica (14.5 psia) y a una velocidad de 20 pies/seg, con una temperatura media de pared de 800 °F.

Solución

- a) Evidentemente el gas se calienta. Usamos el método aproximado de Humble y otros. Para ello calculamos:

$$t_m = \frac{t_f + t_w}{2} = \frac{800 + 200}{2} = 500. \text{ El empleo de este método está justificado pues } T_w/T_f = 1260/660 < 2.5 \text{ y el flujo es turbulento, como veremos. Obtenemos las propiedades del aire a } t_f, t_m \text{ y } t_w.$$

$$t_f = 200 \quad t_m = 500 \quad t_w = 800$$

$$\mu \frac{\text{lb}}{\text{pie seg}} \quad 0.052 \quad 0.068 \quad 0.081$$

$$\rho \frac{\text{lb}}{\text{pie}^3} \quad 0.061 \quad 0.0413 \quad 0.0315$$

$$v \frac{\text{pie}^2}{\text{seg}} \quad 0.864 \quad 1.63 \quad 2.56$$

$$N_{Re_f} = \frac{D V \rho_f}{\mu_f} = \frac{7.2 \times 10^4 \times 0.0601}{12 \times 0.052} = 6935 > 2100 \text{ (régimen turbulento).}$$

$$N'_{Re} = \frac{D V \rho_f}{\mu_f} \frac{v_f}{v_m} = 6935 \frac{0.864}{1.63} = 3676$$

De la ecuación (15-46):

$$f = 0.0056 + \frac{0.5}{N_{Re}^{0.32}} = 0.0056 + \frac{0.5}{3676^{0.32}} = 0.04175$$

De la ecuación (15-50):

$$f_{tc} = f \frac{T_f}{T_m} = 0.04175 \frac{660}{960} = 0.0287 \Rightarrow \frac{\Delta P}{L} = f \frac{\rho}{D} \frac{V^2}{2g_c} = \\ = 0.0287 \times 12 \times 0.0601 \frac{20^2}{2 \times 32.2} = 0.1286 \frac{\text{lb}_f/\text{pie}^2}{\text{pie}}$$

- b) Por el criterio de las ecuaciones (15-47), (15-48) y (15-52) se tiene:

$$f_{tc} = f \left( \frac{\mu_w}{\mu_f} \right)^{0.14} \quad \text{donde } f \text{ se calcula a partir de } N_{Re_f} \text{ (ecuación (15-46))}$$

$$f = 0.0056 + \frac{0.5}{N_{Re}^{0.32}} = 0.0056 + \frac{0.5}{6935^{0.32}} = 0.0351 \Rightarrow f_{tc} = 0.0351 \left( \frac{0.081}{0.052} \right)^{0.14} = 0.03735 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta P}{L} = f \frac{\rho V^2}{D 2g_c} = 0.03735 \times 12 \times 0.0601 \frac{20^2}{2 \times 32.2} = 0.1673 \frac{\text{lb}_f / \text{pie}^2}{\text{pie}}$$

Como vemos existe una diferencia del orden del 23% entre los dos resultados. En este caso la diferencia no es muy sustancial, pero tampoco se puede despreciar. Tenga en cuenta que se trata de aire, donde las diferencias de viscosidad no son grandes. El siguiente ejemplo demuestra que en el caso de líquidos viscosos la diferencia puede ser muy importante.

### Ejemplo 15.6 Cálculo de la pérdida de presión con transmisión de calor.

Se transportará un aceite de petróleo por un tubo de 8 mm de diámetro y un metro de largo con temperatura media del fluido de 80 °C y temperatura media de pared de 20 °C a una velocidad de 0.6 m/seg. El aceite entra al tubo con una temperatura de 82 °C y sale a 78 °C.

#### Solución

Es evidente que el aceite se enfriá. Determinemos primero el régimen de flujo.

$$N_{Re_f} = \frac{DV\rho_f}{\mu_f} = \frac{8 \times 10^{-3} \text{ m} \times 0.6 \text{ m/seg} \times 858.3 \text{ Kg/m}^3}{3.365 \text{ Kg/(m seg)}} = 122.4 \text{ (régimen laminar)}$$

Como metodología aproximada elegimos la de Keevil y McAdams, que aconsejan medir  $\mu$  a:

$$t_\mu = t_f + \frac{t_w - t_f}{4} = 80 + \frac{20 - 80}{4} = 65 \text{ °C} \Rightarrow \mu = 0.0625 \frac{\text{Kg}}{\text{m seg}}$$

$$N'_{Re} = \frac{DV\rho_f}{\mu_f} \frac{v_f}{v_m} = \frac{0.008 \text{ m} \times 0.6 \text{ m/seg} \times 858.3 \text{ Kg/m}^3}{0.0625 \text{ Kg/(m seg)}} = 66 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow f = \frac{64}{N_{Re}} = \frac{64}{66} = 0.969697$$

Por la ecuación (15-51) a  $t_f = 82$  °C tenemos:

$$N_{Pel} \frac{D}{L} = \frac{DV\rho}{\mu} \frac{Cp}{k} \frac{\mu}{L} = \frac{D^2 V \rho Cp}{k L}$$

A  $t_f = 82$  °C es  $\rho = 857.2$   $Cp = 2338.1$   $k = 0.127$ . Reemplazando:

$$N_{Pel} \frac{D}{L} = \frac{8^2 \times 10^{-6} \times 0.6 \times 857.2 \times 2338.1}{0.127 \times 1} = 606 (< 1500) \Rightarrow C = 2.3 \text{ y } m = -0.3$$

$$\text{Por lo tanto: } n = 2.3(606)^{-0.3} \left( \frac{10026 \times 10^{-4}}{336.5 \times 10^{-4}} \right)^{0.062} = 0.273$$

$$\text{De donde: } f_{tc} = \frac{64}{N_{Re}} \left( \frac{10026 \times 10^{-4}}{336.5 \times 10^{-4}} \right)^{0.273} = 1.32$$

Aquí la discrepancia entre los dos resultados es muy grande, puesto que antes obtuvimos  $f_{tc} = 0.969697$  y ahora tenemos  $f_{tc} = 1.32$  con una diferencia de 70%.

Nuevamente advertimos que este texto no puede ser más que introductorio. No puede pasar inadvertido que resulta imposible realizar una exposición exhaustiva de una cuestión que ha sido tratada por numerosos especialistas, en una bibliografía sumamente extensa. No podríamos hacer un examen detallado de todos estos temas sin caer en la desmesura. La necesaria profundización por parte del lector, posterior a la lectura de este texto, se debe hacer teniendo en cuenta que sólo se puede llegar a conocer íntimamente un tema si se le dedica el tiempo necesario para familiarizarse con todas sus facetas.

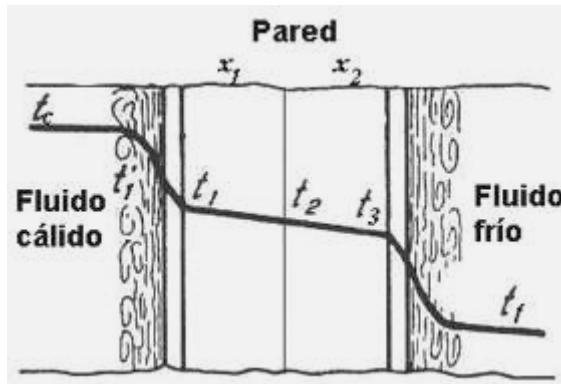
Los ejemplos anteriores nos dejan la enseñanza siguiente: confiar ciegamente en una correlación o una fórmula nos puede conducir a errores importantes que si no se corrigen antes de la etapa de ejecución mecánica o compra de un equipo se manifiestan posteriormente en un funcionamiento ineficaz, defectuoso y antieconómico o lo que es peor el equipo lisa y llanamente no funciona. Esto no pasa solo con correlaciones antiguas sino también con alarmante frecuencia sucede con correlaciones modernas, especialmente

cuando se las utiliza mal ya sea por emplearlas fuera de su rango de validez o para un fin distinto del que se intentó cuando fueron diseñadas.

Nuevamente, el hecho de que los datos se hayan manipulado en computadoras no garantiza absolutamente nada hasta que se haya comprobado su exactitud mediante la drástica prueba de confrontarlos con la realidad. Esta nos depara sorpresas que pueden ser extremadamente desagradables si no se actúa con cautela. Recordemos además que los paquetes de cálculo y simulación por computadora no son la realidad, sólo la simulan. La única virtud de una computadora no es la inteligencia, sino la rapidez.

## 15.5 Transmisión de calor por convección y conducción combinadas

En este punto nos ocuparemos de la presencia conjunta y simultánea de conducción con otro mecanismo de transferencia de calor. Estas combinaciones pueden ser: conducción y radiación o conducción y convección. Esta última tiene mayor interés práctico porque se presenta en muchos equipos en los que dos fluidos intercambian calor separados por una pared sólida a temperaturas moderadas. El problema se puede plantear del siguiente modo. Supongamos tener una pared sólida plana, compuesta de dos materiales distintos. A cada lado de la pared circula un fluido. Supongamos que el fluido cálido está a la izquierda. El calor va desde el fluido cálido hacia la pared, venciendo la resistencia de la película; luego atraviesa la pared por conducción y por último va hacia el fluido frío, venciendo la resistencia de película del mismo.



El croquis representa la situación física. Las temperaturas del fluido cálido y frío son  $t_c$  y  $t_f$ . La temperatura de la cara cálida de la pared es  $t_1$ , la temperatura de la interfase entre ambos materiales es  $t_2$  y la temperatura de la cara fría de la pared es  $t_3$ . Los espesores de ambos materiales son  $x_1$  y  $x_2$ , siendo las conductividades  $k_1$  y  $k_2$ . Los coeficientes de película del fluido cálido y frío son  $h_c$  y  $h_f$ .

El flujo de calor que atraviesa la película del fluido cálido es:

$$\dot{Q} = h_c A_c (t_c - t_1) \quad (a)$$

El mismo flujo de calor atraviesa el material 1 por conducción:

$$\dot{Q} = -k_1 A_1 \frac{dt}{dx} \quad (b)$$

El mismo flujo de calor atraviesa el material 2 por conducción:

$$\dot{Q} = -k_2 A_2 \frac{dt}{dx} \quad (c)$$

Por último este flujo atraviesa la película del fluido frío:

$$\dot{Q} = h_f A_f (t_3 - t_f) \quad (d)$$

Asumiendo conducción en régimen estable, integrando la ecuación (b) obtenemos:

$$\dot{Q} \int_0^{x_1} dx = -k_1 A_1 \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{dx}$$

Haciendo lo mismo con la ecuación (c) obtenemos:

$$\dot{Q} \int_0^{x_2} dx = -k_2 A_2 \int_{t_2}^{t_3} \frac{dt}{dx}$$

De estas relaciones obtenemos:

$$\dot{Q} = \frac{k_1 A_1}{x_1} (t_1 - t_2) \quad \dot{Q} = \frac{k_2 A_2}{x_2} (t_2 - t_3)$$

Pero puesto que el flujo de calor ocurre en régimen estable, no puede haber acumulación de energía por lo que el calor que atraviesa todas las resistencias debe ser el mismo, de donde:

$$\dot{Q} = h_c A_c (t_c - t_1) = \frac{k_1 A_1}{x_1} (t_1 - t_2) = \frac{k_2 A_2}{x_2} (t_2 - t_3) = h_f A_f (t_3 - t_f)$$

Si despejamos la diferencia de temperatura de cada término obtenemos:

$$t_c - t_1 = \dot{Q} \frac{1}{h_c A_c}$$

$$t_1 - t_2 = \dot{Q} \frac{x_1}{k_1 A_1}$$

$$t_2 - t_3 = \dot{Q} \frac{x_2}{k_2 A_2}$$

$$t_3 - t_f = \dot{Q} \frac{1}{h_f A_f}$$

Sumando las diferencias de temperatura en cada etapa:

$$t_c - t_1 + t_1 - t_2 + t_2 - t_3 + t_3 - t_f = t_c - t_f = \dot{Q} \left( \frac{1}{h_c A_c} + \frac{x_1}{k_1 A_1} + \frac{x_2}{k_2 A_2} + \frac{1}{h_f A_f} \right)$$

Por lo tanto:

$$\boxed{\dot{Q} = \frac{t_c - t_f}{\frac{1}{h_c A_c} + \frac{x_1}{k_1 A_1} + \frac{x_2}{k_2 A_2} + \frac{1}{h_f A_f}}} \quad (15-53)$$

### 15.5.1 Coeficiente global de intercambio de calor

Aplicando el concepto que rige para todos los fenómenos de transporte en base a la ecuación que expresa la intensidad del flujo de calor como el cociente del potencial sobre la resistencia tenemos:

$$\text{Intensidad de Flujo} = \frac{\text{Potencial}}{\text{Resistencia}}$$

En este caso: Intensidad de Flujo =  $\dot{Q}$  y Potencial =  $\Delta t = t_c - t_f$ .

Está claro que la resistencia total del sistema es igual a la suma de las resistencias en serie.

$$R = R_c + R_1 + R_2 + R_f = \frac{1}{h_c A_c} + \frac{x_1}{k_1 A_1} + \frac{x_2}{k_2 A_2} + \frac{1}{h_f A_f}$$

Denominando  $\dot{q}$  al flujo calórico por unidad de tiempo y por unidad de superficie y  $U$  a la conductancia o coeficiente global (es decir la inversa de la resistencia) podemos escribir la relación anterior de este modo:

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = U \Delta t \quad (15-54)$$

Comparando las ecuaciones (15-53) y (15-54), por ser  $\Delta t = t_c - t_f$  es obvio que:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c A_c} + \frac{x_1}{k_1 A_1} + \frac{x_2}{k_2 A_2} + \frac{1}{h_f A_f} \quad \text{y} \quad \boxed{U = \frac{1}{\frac{1}{h_c A_c} + \frac{x_1}{k_1 A_1} + \frac{x_2}{k_2 A_2} + \frac{1}{h_f A_f}}} \quad (15-55)$$

### 15.5.2 Coeficiente global para paredes planas

En el caso especial de paredes planas, donde todas las áreas son iguales se tiene la siguiente ecuación mas sencilla.

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{t_c - t_f}{\frac{1}{h_c} + \frac{x_1}{k_1} + \frac{x_2}{k_2} + \frac{1}{h_f}} \quad (15-56)$$

Aplicando el mismo razonamiento anterior resulta inmediatamente la siguiente expresión para el coeficiente global.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{x_1}{k_1} + \frac{x_2}{k_2} + \frac{1}{h_f} \quad \text{y} \quad U = \frac{1}{\frac{1}{h_c} + \frac{x_1}{k_1} + \frac{x_2}{k_2} + \frac{1}{h_f}} \quad (15-57)$$

El cálculo de los coeficientes de película en la ecuación (15-57) es un tema que no hemos tratado, y que estudiaremos detalladamente mas adelante.

### 15.5.3 Coeficiente global para tubos

El caso de las tuberías es distinto, ya que podemos afirmar que las superficies nunca serán iguales. Podemos aplicar la ecuación (15-55) para evaluar el coeficiente global. También se suele usar mucho una simplificación basada en una de las superficies, generalmente la externa.

#### 15.5.3.1 Coeficientes basados en el diámetro externo de tubos

En los tubos, donde las áreas no son iguales, se plantea el siguiente problema.

Para estandarizar el cálculo se acostumbra basar los coeficientes en una sola superficie. Es así que en muchos textos y técnicas de cálculo se basa todo el cálculo en la superficie externa de tubo. Esta práctica se basa en el hecho de que los tubos de condensadores e intercambiadores de calor se fabrican con diámetro externo constante para cada diámetro nominal, variando el diámetro interno (y en consecuencia el espesor) en función del calibre de tubo. Esto implica que la ecuación (15-54) se puede escribir del siguiente modo.

$$\dot{Q} = U A_e \Delta t \quad (15-58)$$

Aquí  $A_e$  es el área o superficie externa de tubo, basada por supuesto en el diámetro externo. En este tipo de técnicas, una vez calculado el coeficiente interno se refiere al diámetro externo haciendo la transformación lineal siguiente.

$$h_{ie} = h_i \frac{A_i}{A_e} = h_i \frac{D_i}{D_e} \quad (15-59)$$

donde  $A_i$  y  $D_i$  son el área y diámetro internos respectivamente.

#### 15.5.3.2 Coeficientes basados en el diámetro interno de tubos

Otros en cambio basan el cálculo en el área interior de tubos. Esta práctica es menos frecuente por las razones antes mencionadas. En este caso, las ecuaciones que describen el coeficiente global son las siguientes.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{x_1}{k_1} \frac{A_i}{A_{m1}} + \frac{x_2}{k_2} \frac{A_i}{A_{m2}} + \frac{1}{h_f} \frac{A_i}{A_{mf}} \quad (15-60)$$

Donde:  $A_i$  es el área interna del tubo,  $A_{m1}$  es el área media del material 1 basada en el área interna,  $A_{m2}$  es el área media del material 2 basada en el área interna y  $A_{mf}$  es el área media del fluido externo también basada en el área interna.

Para tubos lisos, las áreas se pueden reemplazar por los correspondientes diámetros de modo que la ecuación (15-60) se puede escribir:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{x_1}{k_1} \frac{D_i}{D_{m1}} + \frac{x_2}{k_2} \frac{D_i}{D_{m2}} + \frac{1}{h_f} \frac{D_i}{D_{mf}} \quad (15-61)$$

$$D_{m1} = \frac{D_1 - D_i}{\ln \frac{D_1}{D_i}} \quad (15-62)$$

$$D_{m2} = \frac{D_2 - D_i}{\ln \frac{D_2}{D_i}} \quad (15-63)$$

$$D_{mf} = \frac{D_f - D_i}{\ln \frac{D_f}{D_i}} \quad (15-64)$$

## **15.6 Fluidos usados para la transmisión de calor sensible**

La selección del fluido para intercambio de calor depende de varios factores entre los que el mas importante probablemente sea la temperatura de operación. Otros factores importantes son: el costo del fluido, el grado de toxicidad, la inflamabilidad y la estabilidad a la temperatura de operación. También se debe tener en cuenta que el fluido no sea corrosivo para los materiales usados en el sistema, ni produzca incrustación o suciedad que puedan dificultar el intercambio de calor.

Cuando se *calientan* fluidos existen muchas alternativas entre las que podemos citar el agua para el rango de temperaturas de 0 a 100 °C. Por encima de 100 °C la presión operativa es demasiado elevada para un funcionamiento rentable del sistema. Por debajo de 0 °C el agua se congela y si bien se puede operar algunos grados por debajo de 0 °C mediante la adición de sustancias anticongelantes, el costo se incrementa.

Aun teniendo en cuenta estas limitaciones, el agua sigue siendo el fluido de intercambio mas usado para la transferencia de calor sensible. Es una sustancia muy abundante, que no contamina ni es tóxica, y de costo muy bajo. La otra sustancia que comparte estas ventajas es el aire, pero por el hecho de ser un gas y por lo tanto de mucho menor densidad, los costos de impulsión resultan superiores a los del agua. No obstante, en muchos casos en los que el agua no es abundante se usa aire, fundamentalmente para enfriamiento.

Para servicios frigoríficos (a temperaturas inferiores a 0 °C) se suelen usar salmueras, es decir, soluciones acuosas de sales inorgánicas y algunos silicatos orgánicos, que químicamente son ésteres de grupos alquílicos o aromáticos.

Para servicios de altas temperaturas se pueden usar aceites minerales y algunos fluidos sintéticos como el Dowtherm A. En los sistemas que operan a muy altas temperaturas se usan las sales fundidas. Para temperaturas superiores o en los casos en que no se pueden usar sales fundidas se pueden usar metales líquidos.

La inmensa mayoría de los sistemas en los que se intercambia calor sensible funcionan en el rango de temperaturas a las que se puede usar agua. En los servicios de bajas temperaturas se adicionan anticongelantes al agua. Para tal fin se suele usar el metanol que permite operar a temperaturas de hasta -34 °C. Se usan soluciones de metanol en agua en el rango de -20 a -34 °C en el que la solución presenta un coeficiente de película bastante alto. El metanol tiene el inconveniente de ser una sustancia extremadamente tóxica, por lo que no se puede usar en sistemas de la industria alimenticia o farmacéutica. Además el metanol es por supuesto muy inflamable, aunque su solución acuosa no lo es. Alternativamente se suele usar también el etilen glicol, llamado vulgarmente glicol. Su temperatura óptima de operación es de -9 °C aunque su rango operativo es de hasta -34 °C. Forma soluciones acuosas en cualquier proporción.

El cloruro de metileno es una sustancia incombustible (de hecho, se usa para apagar incendios) y de baja toxicidad, pero muy contaminante. Su rango operativo es de -37 a -84 °C pero rara vez se usa a temperaturas inferiores a -73 °C.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor*” – Obert y Young.
- “*Procesos de Transferencia de Calor*” – D. Q. Kern.
- “*Transferencia de Calor*” – McAdams.
- “*Termodinámica*” – Julio Palacios.
- “*Procesos de Termotransferencia*” – Isachenko, Osipova y Sukomiel.
- “*Transmisión del Calor y sus Aplicaciones*” – H. J. Stoever.
- “*Problemas de Termotransferencia*” – Krasnoschiokov y Sukomiel.
- “*Intercambio de Calor*” – Holman.
- “*Manual de fórmulas y datos esenciales de transferencia de calor para ingenieros*” – H. Y. Wong.

# CAPITULO 16

## INTERCAMBIO DE CALOR CON CAMBIO DE FASE

### 16.1 Introducción

Los fenómenos de intercambio de calor con cambio de fase tienen una enorme importancia técnica por la gran cantidad de aplicaciones que encuentran, desde la generación de vapor de agua para calefacción o para generar energía eléctrica hasta los procesos de separación de líquidos por destilación.

Si bien desde el punto de vista científico se estudian tres cambios de fase (el de líquido a vapor, el de sólido a líquido y el de sólido a vapor, también conocido como sublimación) se encuentran numerosos casos en los que aparece el primero mientras que el segundo aparece con menor frecuencia y el tercero prácticamente carece de interés técnico. Nosotros nos concentraremos en el primer caso, que dividiremos en dos fenómenos: la ebullición y la condensación.

### 16.2 Cambios de fase cuando la interfase es curva

Como se ha explicado en el capítulo 7 un cambio de fase se analiza como un proceso en estado de equilibrio de fases. Muchos de los procesos de cambio de fase que tienen interés en Ingeniería se producen con formación de superficies curvas. Por ejemplo la condensación en gotas, y la ebullición nucleada o en burbujas, son fenómenos que tienen lugar por medio de superficies curvas cerradas que separan la fase líquida y vapor. Por ese motivo nos interesamos en el estudio de la Termodinámica de las superficies, esperando poder obtener alguna conclusión útil. El hecho de que la interfase de separación entre las fases en equilibrio sea curva tiene importancia porque en ese caso interviene la tensión superficial. De hecho, esta es la causa de que la superficie sea curva, ya que si no existiese la interfase sería plana. El efecto que tiene la tensión superficial sobre la fase encerrada por la superficie es aumentar su presión. La tensión superficial se manifiesta como una fuerza dirigida hacia el interior de la superficie cerrada, que ejerce una acción compresiva sobre el fluido que contiene. En consecuencia la presión que reina en el interior de la misma es mayor que la presión de equilibrio termodinámica a la temperatura de equilibrio de fases, de modo que su influencia puede ser muy grande. Esta influencia depende del valor de la tensión superficial. En los casos en los que esta es alta, la desviación de las condiciones de equilibrio termodinámico ideal será mayor que cuando la tensión superficial es pequeña.

De la definición de tensión superficial se deduce la siguiente relación para una superficie curva de radios de curvatura  $r_1$  y  $r_2$ :

$$P_l - P_v = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

O, para el caso particular de una superficie curva cerrada sobre sí misma y simétrica (es decir una esfera) que separa la fase líquida y vapor, como es el caso de una gotita de líquido cayendo en el seno de su vapor tenemos para un radio  $r$ :

$$P_l - P_v = \sigma \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2\sigma}{r}$$

Considere una gotita de líquido en equilibrio con su vapor a una cierta temperatura  $T_0$ . Si el radio  $r$  de la gotita fuese infinito (es decir, si la superficie fuese plana) la presión del líquido sería igual a la presión del vapor y esta sería la presión de saturación  $P_0$  que corresponde a la temperatura  $T_0$ . En cambio para la gotita el radio  $r$  es finito y probablemente pequeño; en estas condiciones la presión del líquido es mayor, debido a la fuerza compresiva que ejerce la tensión superficial. Por otra parte, como las fases están en equilibrio, las energías libres de Gibbs de cada fase deberán ser iguales, de modo que, como ya vimos en el apartado 7.2 del capítulo 7 tenemos:

$$g_v = g_l \Rightarrow dg_v = dg_l$$

Pero por otra parte, se deduce de la definición de energía libre de Gibbs que:

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \quad \text{pero} \quad \delta Q = TdS = dH - VdP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dG = dH - dH + VdP - SdT \Rightarrow \text{a } T = \text{constante es } dG = VdP$$

Por lo tanto, para el caso del equilibrio líquido-vapor que tenemos en la esfera resulta:

$$v_v dP_v = v_l dP_l \Rightarrow dP_l = \frac{v_v}{v_l} dP_v \Rightarrow dP_l - dP_v = dP_v \left( \frac{v_v}{v_l} - 1 \right)$$

Pero, por otra parte, diferenciando la ecuación de Laplace también obtenemos:  $dP_l - dP_v = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right)$

$$\text{Igualando ambas expresiones se tiene: } dP_v \left( \frac{v_v}{v_l} - 1 \right) = d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \Rightarrow \frac{dP_v}{d\left(\frac{2\sigma}{r}\right)} = \frac{1}{\frac{v_v}{v_l} - 1}$$

Esta ecuación se puede integrar si se aproxima el volumen del vapor por la EGI, obteniendo finalmente:

$$\frac{P_v}{P_{v0}} = e^{\frac{2\sigma}{\rho_L R T r}}$$

Esta es la llamada ecuación de Kelvin. El significado de los símbolos es el siguiente.  $P_v$  representa la presión parcial del vapor a la temperatura  $T$ , en tanto que  $P_{v0}$  representa la presión parcial del vapor que está en equilibrio con el líquido. El símbolo  $\rho_L$  representa la densidad del líquido a la misma temperatura y  $R$  es la constante de los gases ideales. Los demás símbolos tienen el mismo significado que en ecuaciones anteriores.

¿Qué conclusiones podemos extraer de la ecuación de Kelvin?. Primero, que la presión del vapor en la interfase es distinta de la presión de vapor que correspondería al equilibrio si la superficie fuese plana. Esto no nos debe extrañar, porque si la presión a la que está sometido el líquido es una función de la tensión superficial y del radio de curvatura, la presión parcial del vapor también debe ser función de las mismas variables, ya que el vapor se encuentra en equilibrio con el líquido. Por otra parte a tensión superficial constante la presión del vapor depende fuertemente del radio de curvatura. Por ejemplo, si la gota de líquido es comparativamente grande, la presión de vapor no difiere mayormente de la tensión de vapor del líquido a esa misma temperatura. En cambio para gotas pequeñas (digamos por ejemplo con un radio del orden de 0.1 mm) la presión de vapor es algo menor. En contraste, el efecto del radio de curvatura es mucho mas marcado en la presión del líquido, ya que las diferencias son mucho mayores.

Para comprender el fenómeno hay que recordar que se trata de un equilibrio dinámico en el que las moléculas que se encuentran situadas en la superficie de la gotita la abandonan y vuelven a la superficie constantemente con la misma velocidad, impulsadas por la diferencia de presión que reina entre la superficie, donde la presión es la de vapor del líquido a esa temperatura, y el seno del medio circundante, donde la presión es igual a la presión parcial del vapor. Como ambas son iguales, el líquido y el vapor están en equilibrio, y la cantidad de moléculas que abandonan la gotita es igual a la cantidad de moléculas que retornan. Esta condición es la que se encuentra en una superficie plana, o en una gota de gran diámetro. Pero si la gota tiene un radio muy pequeño, la presión de vapor en las inmediaciones de la superficie de la misma disminuye, y como consecuencia la tendencia de las moléculas de líquido a abandonar la superficie es mayor a la misma temperatura que si la superficie fuese plana. Dado un tiempo suficiente y si la gota es muy pequeña, termina por evaporarse. Esto es lo que sucede en una manguera de jardín que produce una fina niebla. Además hay que tener en cuenta que la evaporación es una operación de transporte, y como cualquier fenómeno de ese tipo depende fuertemente del área expuesta. Cuando se pulveriza el agua en una gran cantidad de gotitas el área aumenta mucho, favoreciendo la evaporación. De ahí que las operaciones de transporte se vean muy favorecidas por una gran subdivisión de las fases en contacto. En consecuencia, aumentar la superficie de contacto tiene un gran interés práctico porque produce equipos mas pequeños, baratos y eficaces.

Ahora esto se presta a confusiones, porque entra en colisión con el concepto clásico. En efecto, la evaporación del líquido pulverizado en pequeñas gotas se produce aunque el medio se encuentre saturado. Por ejemplo, supongamos que tenemos un líquido en equilibrio con su vapor, y se pulveriza una cantidad de líquido en el ambiente gaseoso. La teoría predice que este se vaporizará, y esto ocurre a pesar de que el vapor ya está saturado. La condición que esto genera en el vapor es de equilibrio metaestable. Cuando el vapor se encuentra libre de polvo la condición de equilibrio permanece inalterada, pero la presencia de pequeñas partículas sólidas produce la condensación del vapor en gotitas, que aumentan de tamaño produciendo una niebla. Esta condición ha sido descrita en el apartado 6.5 del capítulo 6.

Una de las maneras de aumentar la superficie de contacto es aumentando la cantidad de núcleos que originan dichas superficies, por ejemplo, aumentando la cantidad de burbujas iniciales en un líquido en ebullición. A este procedimiento se lo conoce como nucleación.

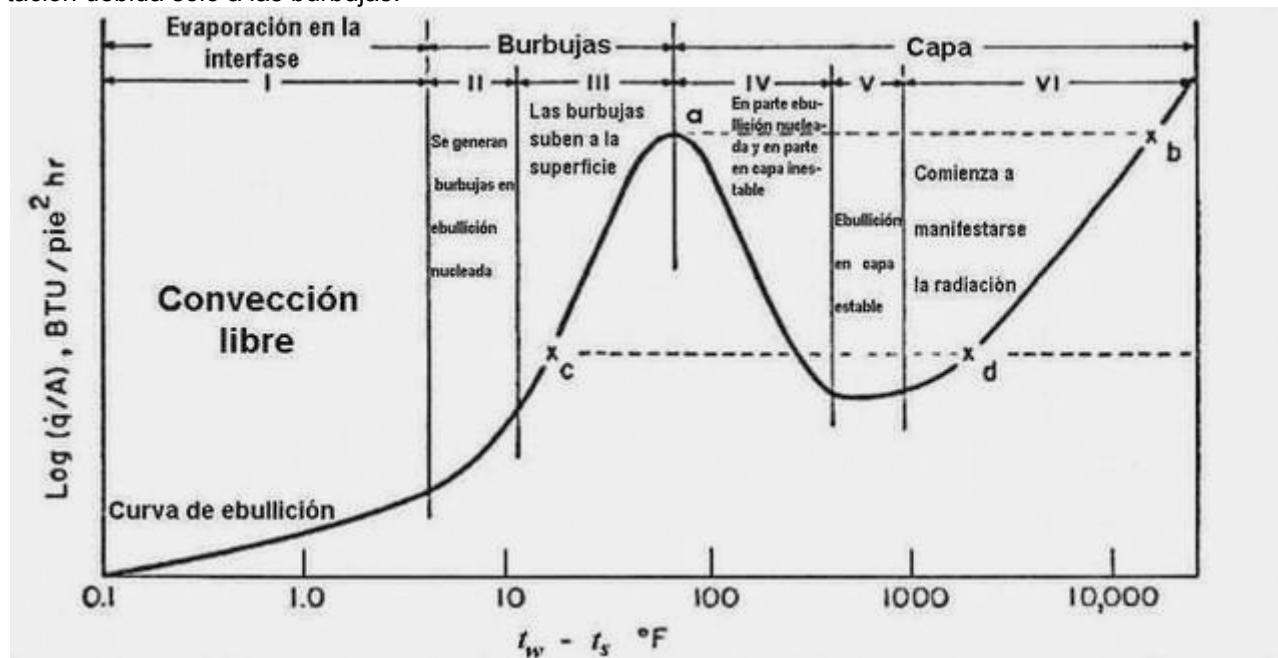
## Nucleación

La nucleación es un fenómeno que se da en el intercambio de calor con cambio de fase, ya sea por ebullición o por condensación. Consiste en el inicio del proceso desde puntos muy claramente localizados llamados núclos, a partir de los cuales se produce el fenómeno en cuestión con mucha mayor intensidad que en el resto de la masa del fluido. Así por ejemplo la ebullición comienza generalmente en los poros o huecos de la superficie calefactora, probablemente originados por la inclusión de minúsculos bolsones de gas incondensable en los mismos. De modo análogo, en el seno de un vapor en condiciones de condensar puede haber partículas microscópicas de sólidos, por ejemplo polvo atmosférico, que actúan como núclos a partir de los cuales se forman las gotitas.

## 16.3 Ebullición

El fenómeno de ebullición es bastante complejo y depende de muchos factores. Entre los mas importantes podemos citar: el grado de rugosidad de la superficie calefactora, la tensión superficial del líquido, el coeficiente de conductividad térmica del vapor, el coeficiente de conductividad térmica del líquido, el grado de agitación, y varios mas que dependen de la geometría del sistema. Podemos distinguir groseramente dos mecanismos para la ebullición: la ebullición particulada o nucleada y la ebullición en capas.

El fenómeno se puede describir en términos de la figura de la siguiente manera: supongamos que para una determinada superficie graficamos el calor intercambiado en ebullición por unidad de superficie en función de la diferencia ( $t_w - t_e$ ) siendo  $t_w$  la temperatura de la pared y  $t_e$  la temperatura de ebullición (o de saturación del líquido) a una presión dada. La gráfica resulta siempre como se observa, para líquidos en reposo o agitación debida sólo a las burbujas.



Como vemos, la curva está dividida en seis zonas. En la zona I el líquido se encuentra sobre calentado pero por efecto de la presión hidrostática no se produce ebullición, habiendo únicamente convección natural que produce evaporación en la superficie libre del líquido. A medida que aumenta la superficie de calefacción (debido a la incapacidad del mecanismo de convección para disipar la energía aplicada a la misma) se entra en la zona II, donde aparecen burbujas que se inician en los poros de la superficie calefactora, que previamente estaban ocupados por gas; estos son los núclos de ebullición, y cuanto mayor cantidad haya en la superficie tanto más eficaz es la ebullición. Estas burbujas al ascender encuentran líquido más frío y son reabsorbidas, produciendo en su ascenso una intensificación de las corrientes convectivas y ayudando a uniformizar la temperatura en toda la masa líquida. En la zona III las burbujas ya no son reabsorbidas por el líquido, uniformemente caliente a temperatura de saturación (ebullición) y rompen la superficie libre del líquido. A este régimen (zona III) se lo denomina de ebullición particulada o nucleada y se caracteriza por el rosario de burbujas desprendidas por los núclos de ebullición. La curva lógicamente asciende porque la disipación de energía desde la superficie calefactora es ayudada por la agitación producida por las burbujas. Pero si aumentamos aún más la cantidad de calor aplicada a la superficie, se origina la fusión de las burbujas en una capa gaseosa que deja muy poca superficie calefactora en contacto con el líquido. Este a su vez está sobre calentado (aunque no en estado de vapor) en las inmediaciones de la capa gaseosa antedicha. Como la capa gaseosa es menos conductora (porque la conductividad térmica de los gases es mucho menor que la de los líquidos) el intercambio de calor se ve seriamente disminuido, y el flujo de calor por

unidad de superficie cae rápidamente. Entre la zona **III** y la zona **IV** hay por lo tanto un máximo o pico (identificado como el punto *a* en la gráfica) que se produce a un  $\Delta t$  crítico que no se debe sobrepasar si no se quiere entrar en la zona **IV**. En la zona **IV** ocurre la formación de una capa gaseosa en condiciones inestables porque aún quedan algunas corrientes convectivas que alcanzan a disipar algo de calor, entonces la capa se forma, se colapsa y se reforma rápidamente, lo que origina vibración y “saltos” de la masa líquida que pueden perjudicar mecánicamente al equipo. Cuando se alcanza un  $\Delta t$  de 400 a 1000 °F el efecto de capa está firmemente establecido y hay ebullición en capa (zona **V**). Por encima de  $\Delta t = 1000$  °F aproximadamente, el gas en la capa está tan sobrecaleantado que existe transmisión de calor por radiación en la capa, lo que hace que la disipación de calor empiece a aumentar nuevamente, pero a un costo excesivo. En efecto, la formación de la capa gaseosa trae aparejada la deposición de sustancias disueltas o en suspensión que se secan y adhieren fuertemente a la superficie calefactora. Como generalmente estos depósitos y adherencias tienen cualidades aislantes de calor, la superficie se recalienta muchísimo y se perjudica. Puede llegar a cambiar su estructura cristalina, o ablandarse el metal.

Lo que es peor, al recalentarse el depósito sólido adherido se dilata, se resquebraja y se desprende, quedando en súbito contacto con el líquido una superficie a muy alta temperatura lo que puede ocasionar una explosión de mayor o menor magnitud cuando la costra desprendida es grande, con el riesgo consecuente. Por todo lo expuesto, es evidente que el régimen de ebullición se debe mantener siempre dentro de la zona **III**, para lo cual es importante determinar el pico y las condiciones críticas.

### 16.3.1 Ebullición nucleada o en burbujas

Se distinguen dos casos de interés práctico. Uno es el de ebullición nucleada en líquidos estancados, donde la agitación operativa proviene exclusivamente de las burbujas y corrientes de convección. El otro es la ebullición nucleada con agitación (generalmente por circulación forzada) que además garantiza la remoción eficaz de calor y nunca excede el pico en condiciones normales de operación.

#### 16.3.1.1 Ebullición nucleada en líquidos estancados

Este caso, que es el que se presenta en la ebullición en grandes recipientes, sea por medio de superficies calefactoras (chaquetas, tubos) o serpentines, se ve influido por varios factores. Veremos los mas importantes.

- ✓ Efecto de la presión El uso de altas presiones favorece el intercambio de calor por ebullición, porque para un valor dado de carga calórica (flujo de calor por unidad de área y tiempo) se requiere menor recalentamiento de la superficie calefactora a altas presiones; es decir, el efecto de la presión es correr la curva de la figura anterior hacia la izquierda. Este hecho experimentalmente comprobado se puede deber a que a mayor presión las burbujas más pequeñas se pueden desprender más fácilmente que a presiones bajas.
- ✓ Efecto de la rugosidad Las superficies pulidas exigen un sobrecaleentamiento mayor que las superficies sin pulir. Esto evidentemente se debe a la cantidad de cavidades activas. Estudiando fotografías de distintas superficies Jakob (*“Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry”* vol. I 1941) descubrió que la carga calórica (flujo de calor por unidad de área y por unidad de tiempo) es proporcional a la cantidad de cavidades activas aunque Staniszewsky (*Heat Trans. Lab. MIT 1959*) dedujo que es proporcional a  $n^m$  donde  $n$  es el número de cavidades y  $m$  es un exponente que vale 1 a baja carga calórica y 0.5 a altas cargas calóricas. Es importante también el efecto del envejecimiento de la superficie, ya que esta es menos eficaz después de un tiempo largo de servicio debido a la deposición de suciedad u oxidación que reduce la cantidad de cavidades activas; este efecto se puede revertir con limpieza periódica.
- ✓ Efecto de los gases disueltos Favorecen ligeramente (pero no en magnitud importante) la transmisión del calor porque las burbujas de gas que se forman antes de la ebullición crean corrientes que ayudan a agitar el líquido. No tienen efecto práctico.
- ✓ Efecto de la geometría del sistema A cargas calóricas altas no tiene ninguna influencia; se observan los mismos comportamientos en superficies planas horizontales, verticales o inclinadas que en serpentines, tubos y alambres de hasta 0.1 mm. de diámetro. A bajos  $\Delta t$ , en cambio, el efecto convectivo influye algo más y como consecuencia, la geometría, pero muy poco.

Una buena correlación para la carga calórica ha sido propuesta por Rohsenow.

$$\frac{Cp_l(t_w - t_s)}{\lambda} = C_{sf} \left[ \left( \frac{\dot{q}}{A} \right)_{eb} \sqrt{\frac{g_c \sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}} \right]^{\frac{1}{3}} N_{Pr,l}^{1.7} \quad (16-1)$$

Donde:  $g_c = 9.8 \text{ [Kg} \times \text{m}/(\text{Kg} \times \text{seg}^2)$ ],  $C_p l$  es el calor específico del líquido,  $\lambda$  es el calor latente,  $\sigma$  es la tensión superficial,  $\rho_l$  y  $\rho_v$  son densidad de líquido y vapor respectivamente y  $N_{Prl}$  está calculado como todos los otros parámetros a  $t_s$ .  $C_{sf}$  viene dado por la tabla siguiente.

Líquido y tipo de superficie	$C_{sf}$
agua – níquel	0.006
agua - platino	0.013
agua - cobre	0.013
agua - bronce	0.006
CCl <sub>4</sub> - cobre	0.013
benceno - cromo	0.010
n-pentano - cromo	0.015
etanol - cromo	0.0027
Isopropanol - cobre	0.0025
CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> 35% - cobre	0.0054
CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> 50% - cobre	0.0027
n-butanol - cobre	0.0030

### Ejemplo 16.1 Cálculo de la carga calórica en ebullición nucleada.

Se sumerge en agua a la presión atmosférica una placa de bronce a 242 °F. Calcular la transferencia de calor por unidad de superficie de la placa.

#### Solución

Usamos la ecuación (16-1). Pero como la obtención de los datos es muy laboriosa y cualquier error en los mismos causa errores muy grandes en el resultado, conviene basarse en datos experimentales aunque sea para una superficie distinta. Podemos obviar los errores en los datos dividiendo entre sí dos resultados de la ecuación (16-1) calculados en las mismas condiciones, con lo que se cancelan todas las variables del líquido, que son iguales.

McAdams da los datos experimentales de  $Q/A$  para la ebullición de agua sobre un alambre de platino a la presión atmosférica. Para esta diferencia de temperatura:  $Q/A = 3 \times 10^5 \text{ Btu}/(\text{hr pie}^2)$ .

Los datos son para la superficie de bronce  $C_{sf} = 0.006$ ; para la de platino tenemos  $C_{sf} = 0.013$ .

Entonces aplicando la ecuación (16-1) a las dos superficies obtenemos:

$$\frac{\left(\frac{\dot{q}}{A}\right)_{\text{aguas bronce}}}{\left(\frac{\dot{q}}{A}\right)_{\text{aguas platino}}} = \left[ \frac{(C_{sf})_{\text{aguas platino}}}{(C_{sf})_{\text{aguas bronce}}} \right]^3 \Rightarrow \left(\frac{\dot{q}}{A}\right)_{\text{aguas bronce}} = \left(\frac{\dot{q}}{A}\right)_{\text{aguas platino}} \left[ \frac{(C_{sf})_{\text{aguas platino}}}{(C_{sf})_{\text{aguas bronce}}} \right]^3 = 3 \times 10^5 \left( \frac{0.013}{0.006} \right)^3 = 3.4 \times 10^6 \frac{\text{BTU}}{\text{pie}^2 \text{ hr}}$$

Otro enfoque del problema es el concepto de coeficiente de película para la ebullición. En este enfoque se usa una ecuación análoga a la que se define para la convección, ver ecuación (15-1) del capítulo 15.

$$\dot{q} = h_e A(t_w - t_s) = h_e A \Delta t \quad (16-2)$$

Guilliland propone:

$$h_e = K \Delta t^{2.4} \quad (16-3)$$

Algunos valores de la constante  $K$  para la presión atmosférica son:

Líquido	$K$	Líquido	$K$
agua	121.6	Metanol	3.9
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 9.6%	81	Kerosén	2.62
CINa 9.1%	73.6	Nafta	1.636
CINa 26%	8.76	CCl <sub>4</sub>	1.29
Glicerina 26%	58	n-butanol	0.492
Sacarosa 25%	18.32		

El efecto de la presión se puede evaluar para el agua y soluciones acuosas multiplicando el coeficiente  $h_e$  evaluado a presión atmosférica por el siguiente factor:

Presión (ata)	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2	4	6	8	10	15
factor	0.62	0.78	0.88	0.94	1	1.16	1.32	1.40	1.46	1.51	1.60

Según Jakob, en el caso de líquidos en ebullición en el interior de tubos el valor de  $h_e$  es 1.25 veces el valor que corresponde a líquidos en ebullición fuera de superficies. Este no constituye exactamente un subcaso de la ebullición de líquidos estancados pero suele considerarse así.

En otro enfoque propuesto por Brown y Marco (*"Introduction to Heat Transfer"*) se han correlacionado los datos en función de la carga calórica.

$$\xi h_e = c + d \frac{\dot{q}}{A} \quad (16-4)$$

$h_e$  en Kcal/(m<sup>2</sup> hr °C),  $\dot{q}/A$  en Kcal/(m<sup>2</sup> hr).

Los coeficientes vienen dados en la siguiente tabla para la presión atmosférica.

Líquido	c	d	Líquido	c	d
Agua	926	0.077	Metanol	487	0.054
amoníaco	926	0.077	CINa 24%	487	0.054
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 10%	610	0.077	CCl <sub>4</sub>	244	0.045
Glicerina 26%	610	0.077	n-butanol	244	0.045
Kerosén	487	0.054	Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	244	0.045

En un tratamiento generalizado Labuntsov (1960) estudió la ebullición de líquidos diversos obteniendo:

$$N_{Nu_e} = 0.125(N_{Re_e})^{0.65}(N_{Pr})^{1/3} \quad (16-5)$$

Validez: para  $N_{Re_e} \geq 0.01$

$$N_{Nu_e} = 0.0625(N_{Re_e})^{0.5}(N_{Pr})^{1/3} \quad (16-6)$$

Validez: para  $N_{Re_e} \leq 0.01$  Los números adimensionales se definen por las siguientes relaciones.

$$N_{Re_e} = \frac{\frac{\dot{q}}{A} \ell_e}{\lambda \rho_v v} \quad N_{Nu_e} = \frac{h_e \ell_e}{k} \quad N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k} = \frac{v}{a}$$

Aquí  $\ell_e$  es una longitud característica dada por la siguiente expresión.  $\ell_e = \frac{C_p \rho_l \sigma T_s}{427(\lambda \rho_v)^2}$  (metros).

$\dot{q}/A$  está en Kcal/(m<sup>2</sup> hr),  $C_p$  en Kcal/(Kg °C),  $\lambda$  en Kcal/Kg,  $\rho_l$  y  $\rho_v$  en Kg/m<sup>3</sup>. Se denomina  $\rho_l$  a la densidad del líquido y  $\rho_v$  a la del vapor. Todos los parámetros se deben estimar a la temperatura de ebullición  $T_s$  (absoluta).

### Ejemplo 16.2 Cálculo del coeficiente de película en ebullición nucleada.

Determinar el coeficiente de transferencia de calor de la ebullición  $h_e$  para la superficie externa de un tubo evaporador de agua cuyo diámetro es  $1.408 \times 10^{-5}$  m cuando la carga calórica es  $Q/A = 2 \times 10^5$  W/m<sup>2</sup> y la presión es  $P = 2 \times 10^5$  Pa.

Solución

Para el agua los valores que corresponden a las variables de las ecuaciones (16-5) y (16-6) son para la condición de saturación a 200 MPa:

$$t_s = 120.2^\circ\text{C} \quad \lambda = 0.686 \text{ W/(m }^\circ\text{C)} \quad N_{Pr} = 1.47.$$

$$\ell_e = 1.408 \times 10^{-5} \text{ m y } \frac{\ell_e}{\lambda \rho_v v} = 2.256 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{W}} \Rightarrow N_{Re_e} = \frac{\frac{\dot{q}}{A} \ell_e}{\lambda \rho_v v} = 2 \times 10^5 \times 2.256 \times 10^{-5} = 4.51$$

Dado que  $N_{Pr} < 7.6$ ,  $P < 1.75 \times 10^7$  Pa y  $10^{-5} < N_{Re_e} < 10^4$  resultan aplicables las ecuaciones (16-5) y (16-6). Puesto que  $N_{Re_e} > 10^{-2}$  corresponde usar la (16-5):

$$N_{Nu_e} = 0.125(N_{Re_e})^{0.65}(N_{Pr})^{1/3} = 0.125 \times 4.51^{0.65} \times 1.47^{1/3} = 0.378$$

En consecuencia:

$$h_e = \frac{N_{Nu_e} \times k}{D} = \frac{0.378 \times 0.686}{1.408 \times 10^{-5}} = 18400 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ hr}}$$

#### 16.3.1.2 Determinación de la carga calórica crítica

Como se ha mencionado antes, es importante determinar la posición del pico ya sea mediante el valor crítico de  $\Delta t$  o mediante el máximo de  $q/A$ . Este valor es del orden de 400000 BTU/(pie<sup>2</sup> hr) para muchos líquidos. Para el agua el  $\Delta t$  crítico es 45 °F pero no hay un valor que se pueda tomar como promedio para todos los líquidos, ya que el  $\Delta t$  crítico varía bastante. Rohsenow y Griffith (1956) han correlacionado el máximo de  $q/A$  mediante la siguiente relación:

$$\left[ \frac{\dot{q}}{A} \right]_{\max} = 143 g^{0.25} \left( \frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0.6} \quad (16-7)$$

Se usan unidades inglesas. Cada término está en pies/hr, donde  $g = 1$  para campo gravitatorio normal, es decir viene expresado en unidades de aceleración (pies/hr<sup>2</sup>).

Labuntsov (1960) realizó un estudio que condujo a la siguiente correlación generalizada:

$$(N_{Re})_{crit} = 68 (N_{Ar_e})^{4/9} N_{Pr}^{1/3} \quad (16-8)$$

Donde:

$$(N_{Re})_{crit} = \frac{\left[ \frac{\dot{q}}{A} \right]_{\max} \ell_e}{\lambda \rho_v v} \quad (16-8')$$

$N_{Ar}$  es un número de Arquímedes modificado dado por la siguiente expresión:

$$N_{Ar_e} = g \frac{\ell_e^3}{v^2} \frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_l} \quad (16-9)$$

Todos los términos se deben evaluar a  $t_s$ . Esta correlación es válida para el intervalo:  $0.86 \leq N_{Pr} \leq 13.1$  y para presiones entre 1 y 185 ata.

### Ejemplo 16.3 Cálculo de la carga calórica crítica en ebullición nucleada.

Calcular la carga calórica crítica del agua a la presión de  $1 \times 10^5$  Pa en ebullición nucleada.

Solución

Para el agua los valores que corresponden a la condición de saturación a 100 MPa (prácticamente la presión atmosférica) son:

$$t_s = 99.6^\circ\text{C}, v = 2.96 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{seg}, N_{Pr} = 1.76, \rho_l = 960 \text{ Kg/m}^3, \rho_v = 0.59 \text{ Kg/m}^3$$

$$\ell_e = \frac{C_p \rho_l \sigma T_s}{427 (\lambda \rho_v)^2} = 5.06 \times 10^{-5} \text{ m} \quad N_{Ar_e} = g \frac{\ell_e^3}{v^2} \frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_l} = 9.81 \frac{(5.06 \times 10^{-5})^3}{(2.96 \times 10^{-5})^2} \frac{960 - 0.59}{960} = 14.4$$

Aplicando la ecuación (16-8) encontramos:

$$(N_{Re})_{crit} = 68 (N_{Ar_e})^{4/9} N_{Pr}^{1/3} = 68 \times 14.4^{4/9} \times 1.76^{1/3} = 184.3$$

De la ecuación (16-8') tenemos:

$$\left[ \frac{\dot{q}}{A} \right]_{\max} = \frac{(N_{Re})_{crit} \lambda \rho_v v}{\ell_e} = 1.41 \times 10^6 \text{ W/m}^2$$

Finalmente, damos una correlación empírica para agua a diversas presiones (medidas inglesas).

$$\left[ \frac{\dot{q}}{A} \right]_{\max} = 480000 (1 + 0.0365 V) (1 + 0.00508 \Delta T_{sc}) (1 + 0.0131 P) \quad (16-10)$$

Las unidades y rango de validez son los siguientes:  $V$  de 5 a 45 pies/seg; subenfriamiento  $\Delta T_{sc}$  de 9 a 135 °F;  $P$  de 25 a 85 psia; diámetro equivalente (que no aparece en la fórmula) de 0.21 a 0.46 pulgadas.

Esta correlación solo es válida para agua dentro de tubos, circulación forzada. El subenfriamiento es una medida de la diferencia de temperatura de ebullición menos temperatura de entrada:  $\Delta T_{sc} = t_s - t_i$  siendo  $t_i$  la temperatura de entrada. Esta correlación coincide con los datos experimentales con un error de ±16%.

### 16.3.2 Ebullición por circulación forzada

Este caso tiene mucho interés práctico, porque los coeficientes obtenidos mejorando la convección por circulación forzada son bastante mayores que sin mejorarla por convección natural.

Rohsenow analiza este fenómeno como el efecto de la suma de dos flujos caloríficos, uno debido a ebullición pura (que debe ser tratado mediante los métodos delineados en el punto anterior) y el otro debido a la convección forzada, que aconseja obtener por la ecuación (15-14) del capítulo 15 si el flujo es laminar, o por la ecuación (15-36") si el flujo es turbulento, pero reemplazando el factor 0.0225 por 0.019 cuando la presión actuante es elevada. Así resulta:

$$\frac{\dot{q}}{A} = \left( \frac{\dot{q}}{A} \right)_{\text{conv}} + \left( \frac{\dot{q}}{A} \right)_{\text{ebull}} \quad (16-11)$$

Donde:

$$\left( \frac{\dot{q}}{A} \right)_{\text{ebull}} = h_e (t_w - t_s) \quad \left( \frac{\dot{q}}{A} \right)_{\text{conv}} = h(t_w - t)$$

El significado de esta notación es el siguiente. El coeficiente  $h$  es el de película para la convección pura, y  $t$  es la temperatura media del líquido. El resto de las variables tiene el significado que ya les hemos adjudicado.

Por su parte Labuntsov aconseja usar las siguientes ecuaciones:

$$h = h_t \quad \text{si } \frac{h_e}{h_t} \leq 0.5 \quad (16-12)$$

$$h = h_e \quad \text{si } \frac{h_e}{h_t} \geq 2 \quad (16-12')$$

$$h = h_t \frac{4h_t + h_e}{5h_t - h_e} \quad \text{si } 0.5 \leq \frac{h_e}{h_t} \leq 2 \quad (16-12'')$$

Donde:  $h$  es el coeficiente pelicular global para el efecto combinado de ebullición y convección,  $h_e$  es el coeficiente pelicular para la ebullición calculado como si se tratase de ebullición estancada, y  $h_t$  es el coeficiente pelicular turbulento de líquido monofásico (no en ebullición) calculado mediante la ecuación (15-38) del capítulo 15 evaluando todos los parámetros a  $t_s$ . Esta fórmula es válida para agua a presiones de 1 a 86 ata, velocidades de 0.2 a 6.7 m/seg y contenido volumétrico de vapor de agua  $\leq 70\%$ .

## 16.4 Condensación

Se pueden distinguir dos mecanismos básicos para la condensación, uno la condensación en forma de gotas y la otra en forma de película. En la condensación en gotas, al ocurrir la condensación se forma un núcleo frío que incorpora mas vapor condensándolo hasta que, si el líquido no moja la pared, se produce el desprendimiento de la gota que cae por peso propio. En el espacio entre gotas la superficie (cuya temperatura  $t_w$  es inferior a la temperatura de saturación  $t_s$ ) intercambia calor con mas eficiencia que la superficie húmeda, por eso los coeficientes de condensación en gotas son de 2 a 20 veces mayores que los de condensación en película. Esta ocurre cuando el líquido moja la pared, entonces las gotas se unen entre sí formando una película que se desliza con un espesor que depende de varios factores y que generalmente se desplaza en régimen laminar. Inevitablemente la resistencia al flujo de calor ofrecida por la película es mucho mayor que la de la superficie desnuda. La condensación en película es por desgracia el mecanismo mas común. El único vapor que se conoce que condensa en gotas es el agua, y eso no siempre, sino en casos especiales. La presencia de polvo en la superficie, así como ciertos contaminantes, parecen promoverla. Algunos fabricantes de equipos producen aparatos con un tratamiento superficial que se supone debe causar la condensación en gotas; sin embargo, la práctica demuestra que el uso lo inactiva ya que su eficacia disminuye en el tiempo. Es por ello que prácticamente siempre se diseñan los condensadores basándose en el mecanismo de condensación en película.

En 1916 el físico alemán Nusselt realizó un análisis basado en un balance de energía y en un balance de momentos para obtener las siguientes ecuaciones:

$$h_c = 0.943 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{D \mu_f \Delta t} \right]^{1/4} \quad (16-13)$$

Donde: el subíndice  $f$  se refiere a propiedades del líquido medidas a la temperatura de película  $t_f$  y el subíndice  $v$  al vapor. Para placas verticales se debe reemplazar  $D$  por la altura  $Z$ .

Para superficies inclinadas un ángulo  $\alpha$  con la horizontal Prandtl obtuvo:

$$h_c = 0.943 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{D \mu_f \Delta t} \sin \alpha \right]^{1/4} \quad (16-14)$$

Para tubos horizontales:

$$h_c = 0.728 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{D \mu_f \Delta t} \right]^{1/4} \quad (16-15)$$

Donde  $D$  es el diámetro exterior del tubo. La temperatura del film  $t_f$  se obtiene suponiendo que la variación de la temperatura de la película es lineal entre  $t_w$ , temperatura de pared, y  $t_v$ , temperatura del vapor, que debe ser igual a  $t_s$ . Por lo tanto:

$$t_f = \frac{t_w + t_s}{2} \quad \Delta t_f = t_f - t_w = \frac{t_s - t_w}{2} \quad \Delta t = t_s - t_w$$

Para haces de tubos horizontales:

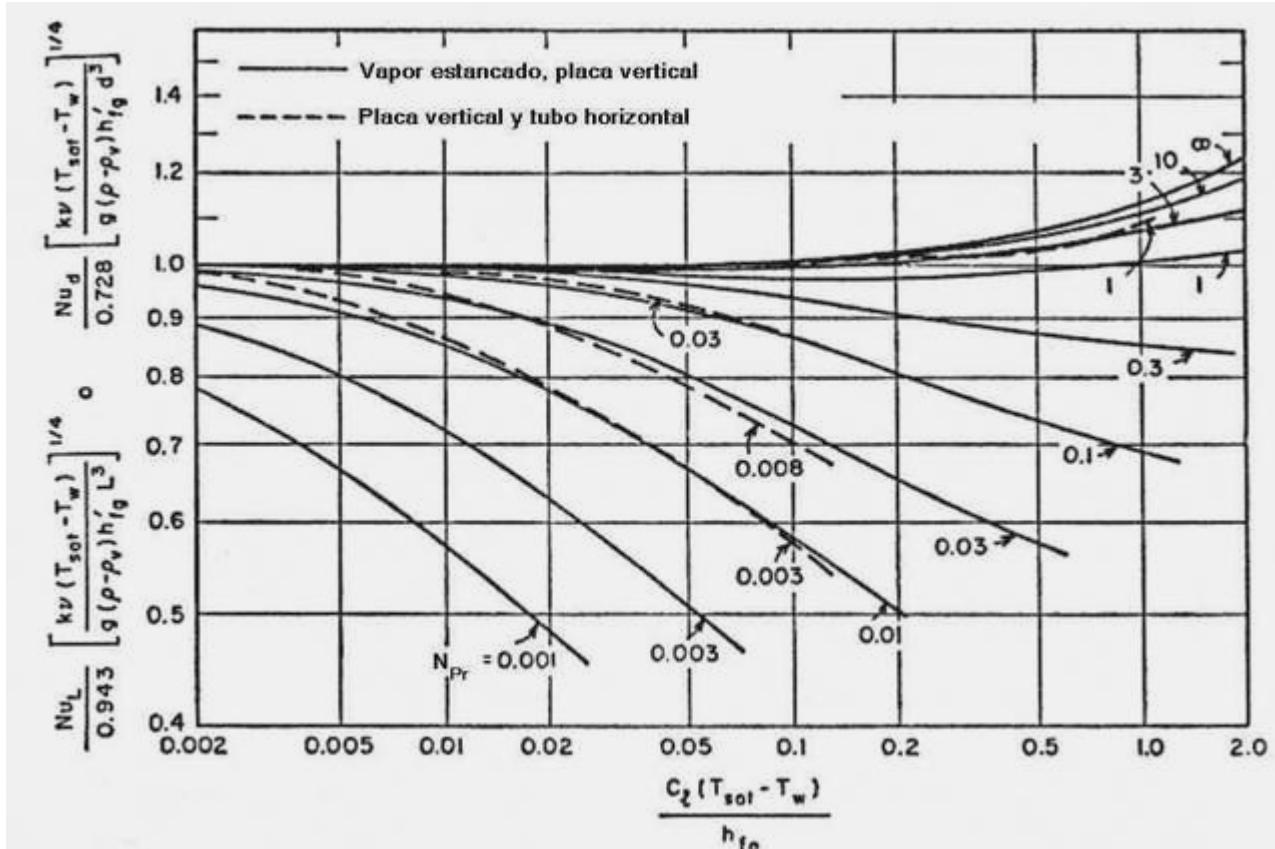
$$h_c = 0.728 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{n_v \mu_f \Delta t} \right]^{1/4} \quad (16-16)$$

Donde  $n_v$  = número de filas de tubos (contando de arriba a abajo).

Todas estas ecuaciones son válidas en unidades métricas e inglesas, pero se debe cuidar el aspecto dimensional para obtener unidades consistentes. Nusselt basó su desarrollo en las siguientes suposiciones:

- 1) El calor que desprende el vapor es calor sensible únicamente (es decir, el vapor llega al condensador a la temperatura de ebullición sin sobrecalentamiento).
- 2) El espesor de la película es función de las velocidades medias bajo condiciones de flujo laminar libre, por gravedad. La película es delgada.
- 3) La superficie está lisa y limpia.

Estas suposiciones son bastante razonables, y en muchos casos el método de Nusselt da resultados bastante exactos, particularmente en tubos y superficies horizontales. La siguiente gráfica da una idea de la eficacia y exactitud del método de Nusselt.



Esta gráfica se puede usar para corregir los resultados proporcionados por el método de Nusselt. Aquí  $h_{fg}$  es el calor latente,  $C_l$  es el calor específico del líquido a temperatura  $t_f$ . En el eje vertical tenemos el cociente de  $N_{Nu}$  experimental sobre calculado por las fórmulas de Nusselt. Es fácil observar que la divergencia entre valores calculados y experimentales es menos marcada para:

$$N_{Pr} \geq 1 \quad \text{y} \quad \frac{C_l \Delta t}{h_{fg}} < 1$$

McAdams ("Transmisión del Calor") halló que los coeficientes reales eran un 75% mayores que los calculados por las fórmulas de Nusselt para tubos verticales. Esto se atribuye al hecho de que en la condensación en superficies verticales se produce una acumulación de líquido que no desciende en flujo laminar sino turbulento, en particular en la mitad o tercio inferior del tubo. En su análisis utilizó un criterio de Reynolds modificado, basado en el radio hidráulico. Sea  $\dot{m}'$  el caudal mísico por tubo. La masa velocidad o caudal mísico por unidad de superficie será:

$$G = \frac{\dot{m}'}{A}$$

En base a estas variables definimos el número de Reynolds para la película de condensado así:

$$N_{Re} = \frac{D_e G}{\mu_f} = \frac{4 \frac{A \dot{m}'}{P} A}{\mu_f} = \frac{4 \dot{m}'}{P}$$

$P$  es el perímetro mojado.

Definimos el caudal mísico por unidad de longitud de tubo como:

$$\Gamma = \frac{\dot{m}'}{P}$$

Entonces usando esta notación el número de Reynolds para la película es:

$$N_{Re} = \frac{4\Gamma}{\mu_f} \quad (16-17)$$

Usando este elemento en su correlación, McAdams obtiene las siguientes ecuaciones:

Para tubos verticales (medidas inglesas):

$$h_c = 14.7 \left[ \frac{4 \Gamma_f \mu_f}{k_f \rho_f^2 g} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (16-18)$$

Para tubo horizontal único (medidas inglesas):

$$h_c = 1.51 \left[ \frac{4 \Gamma_f \mu_f}{k_f \rho_f^2 g} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (16-19)$$

Donde:

$$\Gamma_f = \frac{\dot{m}'}{L} \quad L = \text{longitud de tubo.}$$

Para *haces de tubos* las ecuaciones anteriores no requieren modificación en los haces verticales, pero en los haces horizontales se producen interferencias en el flujo de tubo a tubo, porque el condensado de los tubos superiores cae sobre los inmediatos inferiores disminuyendo el coeficiente pelicular de estos últimos. McAdams resuelve este problema definiendo un nuevo valor de caudal mísico por unidad de longitud para haces de tubos horizontales así:

$$\Gamma_f = \frac{\dot{m}'}{L n_t^{\frac{2}{3}}} \quad (16-20)$$

Donde  $n_t$  es el número de tubos en el haz. Este valor se puede usar en la ecuación (16-19) sin dificultades. Se debe aclarar que el uso de las ecuaciones (16-18) y (16-19), ya sea mediante la ecuación (16-17) o la (16-20) es válido únicamente en el rango laminar a  $N_{Re}$  entre 1800 y 2100.

El caso de condensación en el interior de tubos no es habitual en la práctica industrial, pero a veces resulta imposible hacerlo de otro modo, por ejemplo cuando el condensado es muy corrosivo y puede destruir la coraza, o cuando se desea usar el calor latente de condensación para calentar otra corriente por razones de economía. Para tubos horizontales se puede usar la ecuación (16-19) calculando  $\Gamma$  de la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \frac{\dot{m}'}{0.5 L n_t} \quad (16-21)$$

El caso de la condensación en el interior de tubos verticales no es fácil de analizar. La razón es que el fluido cae libremente por el interior del tubo de modo que el espesor de la película aumenta de modo irrestricto, pasando a régimen turbulento. Este caso se recomienda resolverlo mediante la gráfica semiempírica que figura en el libro de D. Q. Kern ("Procesos de Transferencia de Calor", fig. 12.12, pág. 320). Los equipos de este tipo se deben diseñar teniendo en cuenta que no puede haber más de un paso del vapor por el interior de tubos porque si no se puede acumular líquido inundando el tubo.

Para vapor de agua condensando a presión atmosférica se pueden usar las siguientes ecuaciones simplificadas (unidades inglesas):

Para tubos horizontales:

$$h_c = \frac{3100}{D^{1/4} \Delta t^{1/3}} \quad (16-22)$$

Para tubos verticales:

$$h_c = \frac{4000}{L^{1/4} \Delta t^{1/3}} \quad (16-23)$$

La validez de ambas fórmulas es:  $10 < \Delta t < 150$  °F, régimen laminar únicamente en el exterior de tubos.

Cabe acotar que en general es más conveniente usar una disposición vertical para condensación en el exterior de tubos. Teóricamente para tubos de 16 pies de longitud, 0.75" de diámetro, calibre 16 BWG el coeficiente  $h$  es tres veces mayor que el coeficiente para la disposición horizontal. En la práctica se ha observado que esta relación favorable es algo así como el doble.

Rohsenow (*Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, vol. 78, pág. 1645 a 1648, 1956 y también "Heat, Mass and Momentum Transfer") ha realizado un análisis análogo al de Nusselt donde deduce que la ecuación (16-13) da resultados acordes con la realidad si se reemplaza  $\lambda_f$  por:

$\lambda'_f = \lambda_f + 0.68 \times C_\ell \times \Delta t$  Donde  $C_\ell$  es el calor específico del líquido a  $t_f$ , de lo que resulta:

$$h_c = 0.943 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 (\lambda_f + 0.68 C_\ell \Delta t)}{L \mu_f \Delta t} \right]^{1/4} \quad (16-24)$$

Donde se debe evaluar  $\rho_f$ ,  $k_f$  etc. a:

$$t_f = t_w + \Delta t / 4$$

Esta ecuación es válida para las siguientes condiciones:

$$N_{Pr} > 0.5 \quad \text{y} \quad \frac{C_\ell \Delta t}{\lambda_f} \leq 1$$

Chen (*Transactions ASME, Journal of Heat Transfer Series C*, vol. 83, pág. 48 a 60, feb. 1961) realiza un análisis del cual concluye que como la película líquida en realidad se sobre enfriá un promedio de  $\frac{3}{8}(t_s - t_w)$  es posible que ocurra una condensación de vapor adicional en la capa líquida que fluye entre los tubos en bancos horizontales.

Asumiendo que toda la energía de sobre enfriamiento se absorbe de este modo, obtuvo:

$$h_c = 0.728 \left( 1 + 0.2 \frac{C_\ell \Delta t}{\lambda_f} (n_v - 1) \right) \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{n_v \mu_f \Delta t} \right]^{1/4} \quad (16-25)$$

Esto está en buena concordancia con los datos experimentales cuando se cumple:

$$\frac{C_\ell \Delta t}{\lambda_f} (n_v - 1) < 2$$

Labuntsov (1957) realiza un análisis generalizado para vapor de agua saturado seco inmóvil condensando en tubos horizontales, en el exterior de tubos y a régimen laminar que conduce a:

$$N_{Re_c} = 3.25 Z^{3/4} \quad (16-26)$$

Donde:

$$N_{Re_c} = h_c \Delta t \pi \Gamma \frac{4}{\lambda \rho v}$$

$Z$  es una longitud reducida:

$$Z = \Delta t \pi r \left( \frac{g}{v^2} \right)^{1/3} \frac{k}{\lambda \rho v}$$

Aquí  $v$  es la viscosidad cinemática del condensado;  $k, \lambda, \rho$  son propiedades del condensado,  $\Delta t = t_s - t_w$ ;  $r$  es el radio externo del tubo. Todos los parámetros se evalúan a  $t_s$ , y por último:

$$\dot{q} = A h_c (t_s - t_w) = \dot{m} \lambda$$

Es posible reformular la ecuación (16-26) de la siguiente manera.

$$h_c = 3.25 \frac{A^{3/4}}{B} \frac{1}{(\Delta t \pi r)^{1/4}} \quad (16-26')$$

Donde:

$$A = \left( \frac{g}{v_I^2} \right)^{1/3} \frac{k_I}{\lambda \rho_I v_I} \quad B = \frac{4}{\lambda \rho_I v_I}$$

Como se deduce de las expresiones anteriores, los valores de  $A$  y de  $B$  sólo dependen de  $t_s$  y del tipo de fluido, que para el caso es vapor de agua. Labuntsov propone para el agua los siguientes valores.

$t_s$	$A$	$B \times 10^3$	$t_s$	$A$	$B \times 10^3$
°C	(m °C) <sup>-1</sup>	m/W	°C	(m °C) <sup>-1</sup>	m/W
20	5.16	1.62	170	136	12.04
30	7.88	2.06	180	150	12.90
40	11.40	2.54	190	167	14.02
50	15.06	3.06	200	182	15.05
60	20.9	3.62	210	197	16.08
70	27.1	4.22	220	218	17.63
80	34.5	4.88	230	227	18.40
90	42.7	5.57	240	246	19.78
100	51.5	6.28	250	264	21.32
110	60.7	6.95	260	278	22.70
120	70.3	7.65	270	296	24.42
130	82.0	8.47	280	312	26.31
140	94.0	9.29	290	336	28.72
150	107	10.15	300	354	31.21
160	122	11.09			

En su análisis Labuntsov obtiene expresiones adimensionales para la condensación de vapor de agua saturado seco sobre superficies verticales y en el exterior de haces de tubos horizontales en régimen laminar. En el exterior de haces de tubos horizontales obtuvo:

$$\dot{q} = h_c \pi D L n_t \Delta t$$

Donde:  $n_t$  = número de tubos.

La validez de la formulación de Labuntsov es sólo para régimen laminar, es decir cuando  $N_{Re} < 1600$  y además  $Z < 3900$  y para tubos en los que se cumple:

$$D_t = 2r < 20 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$$

Donde  $\sigma$  es la tensión superficial del condensado.

#### Ejemplo 16.4 Cálculo del coeficiente de película para la condensación de vapor estancado.

Se condensa vapor de agua saturado seco cuya presión es  $1 \times 10^5$  Pa en el exterior de un tubo horizontal de 20 mm de diámetro y 2 m de longitud. El tubo se mantiene a la temperatura de 94.5 °C. Calcular el coeficiente de película y el caudal máscico de vapor que condensa.

##### Solución

Aplicamos la ecuación (16-26') para calcular el coeficiente de película.

Para la presión de 100 KPa  $t_s = 99.6$  °C.  $\Delta t = 99.6 - 94.5 = 5.1$  °C. De la tabla anterior:  $A = 51.21/(m °C)^{-1}$ ;  $B = 6.15 \times 10^{-3}$  m/W.

Sustituyendo en la ecuación (16-26') obtenemos:

$$h_c = 3.25 \frac{A^{3/4}}{B} \frac{1}{(\Delta t \pi r)^{1/4}} = 3.25 \frac{51.21^{3/4}}{0.00615} \frac{1}{(5.1 \times 3.1416 \times 0.01)^{1/4}} = 16000 \frac{W}{m^2 °C}$$

Para calcular el caudal másico de condensado usamos la ecuación de transferencia de calor:

$$\dot{q} = A h_c (t_s - t_w) = \dot{m} \lambda = h_c \pi D L \Delta t \Rightarrow \dot{m} = \frac{h_c \pi D L \Delta t}{\lambda} = \frac{16000 \times 3.1416 \times 0.02 \times 2 \times 5.1}{2258 \times 1000} = 0.00454 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

$$\dot{m} = 16.3 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}}$$

Para vapor de agua saturado seco condensando en régimen laminar en el exterior de tubos verticales cuando el vapor está inmóvil o con velocidad muy baja Labuntsov deduce:

$$N_{Re_c} = 3.8 Z^{0.78} \quad (16-27)$$

Donde:

$$N_{Re_c} = h_c \Delta t \pi H \frac{4}{\lambda \rho v} \quad Z = \Delta t \pi H \left( \frac{g}{v^2} \right)^{1/3} \frac{k}{\lambda \rho v}$$

$H$  = altura de tubo.

Según Labuntsov:

$$\dot{q} = h_c \pi D H n (t_s - t_w) \quad n = \text{número de tubos}$$

Validez: para régimen laminar,  $N_{Re_c} < 1600$ ,  $Z < 2300$ .

El movimiento del vapor de agua tiene importancia en la condensación si se verifica que:

$$(V_v^2 \rho_v) > 1$$

Siendo  $V_v$  la velocidad del vapor. En tal caso se aconseja (Fuks, 1957) calcular el valor de  $h_c$  mediante la siguiente ecuación, válida para tubos horizontales:

$$h_c = 28.3 h_{inm} \Pi^{0.08} (N_{Nu inm})^{-0.58} \quad (16-28)$$

Donde:

$$\Pi = \frac{V_v^2 \rho_v h_{inm}}{g \rho_c k}$$

Aquí  $h_{inm}$  es el valor de  $h$  para el vapor inmóvil que se calcula mediante la ecuación (16-26).  $V_v$  es la velocidad del vapor tomada normal al tubo;  $\rho_v$  es la densidad del vapor a  $t_s$ ;  $\rho_c$  es la densidad del condensado a  $t_s$ ;  $k$  es la conductividad térmica del condensado a  $t_s$ . La validez de esta ecuación es:

$0.05 \leq P \leq 1 \text{ ata}$ ,  $2 \leq \Delta t \leq 20^\circ\text{C}$ ,  $\Pi \leq 800$ .

#### Efecto del sobrecalentamiento del vapor y de los incondensables

En realidad, las suposiciones que hemos hecho con respecto a la pureza del vapor a condensar y su condición de saturado rara vez se cumplen en la práctica. El vapor a condensar no es puro sino mezclado (caso de hidrocarburos, una de las aplicaciones más comunes), y además contiene gases incondensables o sea que no condensan a la temperatura  $t_s$ , y tiene también a la entrada al condensador un cierto grado de sobrecalentamiento, vale decir, entra a temperatura mayor que  $t_s$ . Esto último se puede tomar en cuenta (Rohsenow, obra citada) reemplazando el calor latente  $\lambda_f$  por la diferencia de entalpías dada por:

$$h_{fg} = Cv(t_v - t_s) + \lambda_f + \frac{3}{8} C_\ell (t_s - t_w) \quad (16-29)$$

Donde  $t_v$  = temperatura real de entrada del vapor. Entonces la carga térmica se puede calcular mediante la ecuación acostumbrada:

$$\dot{q} = A h_c (t_s - t_w)$$

La cantidad de condensado producido por unidad de área también se calcula de:

$$\frac{\dot{m}}{A} = \frac{1}{h_{fg}} \frac{\dot{q}}{A} \quad (16-30)$$

El caso de vapores mezclados, como ocurre con los hidrocarburos, sólo se puede tratar en profundidad en cada caso específico, porque no se pueden dar líneas generales siendo cada situación única y particular. La influencia de los incondensables constituye una situación bastante compleja que se debe resolver por medio de métodos de aproximaciones sucesivas.

### 16.4.1 Comparación entre condensación horizontal y vertical

Kern hace notar que el coeficiente de película de condensación se ve afectado significativamente por la posición. En un tubo vertical cerca del 60% del vapor se condensa en la mitad superior del tubo. Esto se debe a que la mitad inferior tiene que condensar el vapor restante usando sólo una parte de la superficie, ya que una buena porción de la misma está ocupada por el condensado que cae de la mitad superior. Si se toman las ecuaciones teóricas de Nusselt para la condensación horizontal y vertical (16-13) y (16-16) y se dividen entre sí, resultan cancelados los términos elevados a la potencia 1/4 que son idénticos y resulta el cociente:

$$\frac{(h_c)_{\text{vert}}}{(h_c)_{\text{horiz}}} = \frac{0.725}{0.943} \left( \frac{L}{D} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Para un tubo standard de 16 pies de largo y  $\frac{3}{4}$ " de diámetro el coeficiente de película en posición horizontal sería 3.1 veces mayor que en posición vertical, siempre y cuando el régimen sea laminar.

### Ejemplo 16.5 Comparación entre superficie de condensación horizontal y vertical.

Se condensa vapor de agua a 6 psia ( $170^{\circ}\text{F}$ ,  $\text{I} = 996.3 \text{ Btu/Lb}$ ) en la superficie externa de un tubo de  $1/2$ " de diámetro exterior y 5 pies de longitud. La superficie del tubo se mantiene a una temperatura constante de  $130^{\circ}\text{F}$ . Calcular el coeficiente de película en posición: a) horizontal; b) vertical.

Solución

- 1) Debemos calcular la temperatura de la película para obtener las propiedades físicas del vapor de agua a esa temperatura.

$$t_f = \frac{t_w + t_s}{2} = \frac{170 + 130}{2} = 150^{\circ}\text{F} \Rightarrow \rho_l = 61.2 \frac{\text{Lb}}{\text{pie}^3} \quad \mu_l = 1.06 \frac{\text{Lb}}{\text{pie hr}} \quad k_l = 0.383 \frac{\text{Btu}}{\text{pie hr}^{\circ}\text{F}}.$$

Observamos que la densidad del vapor es tan pequeña comparada con la del líquido que se puede despreciar. Entonces queda:

$$\rho_l(\rho_f - \rho_v) \approx \rho_l^2$$

- 2) Aplicamos la ecuación (16-16) para la parte a), tubo horizontal.

$$h_c = 0.728 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{n_v \mu_f \Delta t} \right]^{\frac{1}{4}} = 0.728 \left[ \frac{4.17 \times 10^8 \times 61.2^2 \times 0.383^3 \times 996.3}{\frac{0.5}{12} \times 1.06 \times (170 - 130)} \right]^{\frac{1}{4}} = \\ = 1920 \frac{\text{Btu}}{\text{pie}^2 \text{ hr}^{\circ}\text{F}}$$

- 3) Aplicamos la ecuación (16-13) para la parte b) , tubo vertical. En este caso la dimensión longitudinal  $D$  es la altura (longitud) del tubo, que es 5 pies.

$$h_c = 0.943 \left[ \frac{g \rho_f (\rho_f - \rho_v) k_f^3 \lambda_f}{D \mu_f \Delta t} \right]^{\frac{1}{4}} = 0.943 \left[ \frac{4.17 \times 10^8 \times 61.2^2 \times 0.383^3 \times 996.3}{5 \times 1.06 \times (170 - 130)} \right]^{\frac{1}{4}} = \\ = 730 \frac{\text{Btu}}{\text{pie}^2 \text{ hr}^{\circ}\text{F}}$$

Las comprobaciones experimentales posteriores al análisis de Nusselt demuestran que la ecuación (16-16) es conservadora, ya que los coeficientes que calcula son un 20% menores que los encontrados en la práctica para régimen laminar. Esto no toma en cuenta el efecto del esfuerzo de corte entre el vapor y la película de líquido condensado. Este no ejerce un efecto de arrastre apreciable, a menos que la velocidad del vapor sea alta. Así por ejemplo los coeficientes del vapor de agua con una velocidad tangencial de 250 pies/seg son aproximadamente el doble que a muy baja velocidad.

### 16.4.2 Uso del vapor de agua para calentamiento

Es posible que la aplicación mas común y corriente de la condensación sea en los procesos en los que se aprovecha el alto calor latente del vapor de agua para calentamiento. Además de su bajo costo, el vapor de agua no es tóxico ni contaminante, y es relativamente abundante. Sin embargo, tiene un rango de temperaturas algo restringido. Por debajo de  $100^{\circ}\text{C}$  no resulta económico porque requiere operar al vacío. Por encima de  $175^{\circ}\text{C}$  su presión se incrementa tan rápidamente que se requieren equipos muy robustos (espesores de pared considerables) a la vez que disminuye la seguridad de la manipulación y transporte. Por ejemplo, a  $180^{\circ}\text{C}$  la presión de equilibrio es de 9.2 ata, mientras que a  $590^{\circ}\text{C}$  es 105 ata, y en el punto crítico a

647 °C vale 218 ata. Además, a presiones elevadas el calor latente de condensación disminuye. Por este motivo no resulta económico su empleo en procesos que operan a temperaturas mayores de 180 °C.

#### **16.4.3 Otros fluidos usados para calentamiento**

En servicios a temperaturas mayores de 180 °C existen varias alternativas al vapor de agua. La mayor parte de los fluidos que se usan para calentamiento condensan a una temperatura parecida a la que se desea obtener en la corriente fría, para lo cual se cuenta con una serie de fluidos sintéticos de composiciones diversas. Sería largo referirnos a todos estos fluidos en detalle, además de exceder nuestro propósito. Nos limitaremos a mencionar uno de los más conocidos, denominado comercialmente Dowtherm A. Este fluido condensa a una temperatura de 258 °C con una presión prácticamente igual a la atmosférica, de modo que se usa para calentar fluidos a temperaturas muy superiores al límite superior práctico del vapor de agua, con la ventaja adicional de que los equipos no necesitan ser reforzados para soportar presiones elevadas.

Todas las sustancias empleadas para calentamiento por transferencia de calor latente (condensando) o de calor sensible (sin cambio de fase) son inestables. Ciertos aceites minerales de menor precio se descomponen con mayor o menor rapidez dependiendo del rango temperaturas a la que se los somete, y de la presencia de sustancias contaminantes que catalizan las reacciones de ruptura de enlaces en las moléculas. Las sustancias sintéticas son más estables, pero su costo es más elevado que los aceites minerales de petróleo.

## BIBLIOGRAFIA

- “*Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor*” – Obert y Young.
- “*Procesos de Transferencia de Calor*” – D. Q. Kern.
- “*Transferencia de Calor*” – McAdams.
- “*Procesos de Termotransferencia*” – Isachenko, Osipova y Sukomiel.
- “*Transmisión del Calor y sus Aplicaciones*” – H. J. Stoever.
- “*Problemas de Termotransferencia*” – Krasnoschiokov y Sukomiel.
- “*Intercambio de Calor*” – Holman.
- “*Manual de fórmulas y datos esenciales de transferencia de calor para ingenieros*” – H. Y. Wong.

# CAPITULO 17

## INTERCAMBIO DE CALOR POR RADIACION

### 17.1 Introducción

Se entiende por radiación a la energía que no requiere de ningún medio para su propagación. Es decir, la energía que se propaga en forma de ondas electromagnéticas. Como sabemos, la radiación electromagnética suele clasificarse en función de su longitud de onda. La radiación calórica emitida por cuerpos a baja temperatura (por ejemplo el cuerpo humano a 37 °C) corresponde a la zona infrarroja del espectro electromagnético. A mayores temperaturas la radiación se hace visible, y con temperaturas altas la emisión se enriquece en una proporción creciente de ultravioleta.

Los problemas de interés industrial involucran principalmente a las radiaciones con una longitud de onda en el infrarrojo cercano, visible y ultravioleta cercano.

El problema del intercambio de calor por radiación fue estudiado por numerosos investigadores. Fue Max Planck quien al atacar el problema con un enfoque no clásico consiguió resolverlo, creando así la teoría cuántica y fundando la Física moderna.

Wien analizó la emisión de energía radiante por un cuerpo a distintas temperaturas. Graficando la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda de la misma obtuvo gráficas que se asemejan a las de distribución normal o campana gaussiana. El máximo de cada curva de campana ocurre para longitudes de onda progresivamente menores a medida que aumenta la temperatura. Esto es fácil de observar en la vida cotidiana. Cuando un cuerpo está comenzando a emitir energía por radiación esta tiene un color rojo oscuro, y a medida que aumenta la temperatura el color pasa al rojo claro y luego al amarillo. Wien observó que el producto de la longitud de onda de la radiación emitida ( $\lambda$ ) y la temperatura absoluta ( $T$ ) es constante. Si  $T$  baja  $\lambda$  debe subir, de ahí el corrimiento hacia el infrarrojo (valores altos de  $\lambda$ ) cuando  $T$  disminuye. El valor aceptado del producto ( $\lambda \times T$ ) es 0.2885 cm °K para el pico de cada curva.

En nuestro análisis del problema introduciremos algunas simplificaciones necesarias por dos razones: a) son necesarias para resolver el problema en términos sencillos; b) se ajustan a la situación real en la mayoría de los casos de importancia práctica. Estas simplificaciones son:

- 1) Suponemos que la superficie radiante se encuentra a una temperatura uniforme, o sea que las temperaturas son idénticas en todos los puntos de la superficie.
- 2) El porcentaje de energía absorbida por el medio gaseoso que limita con la superficie es mínimo, y se desprecia.

La segunda suposición no siempre es cierta. Ciertos gases (por ejemplo vapor de agua, dióxido de carbono, dióxido de azufre, metano y amoniaco) absorben bastante.

### 17.2 Emisividad

Supongamos que se realizan una serie de experiencias midiendo la energía emitida por unidad de superficie a una cierta temperatura de un material determinado en distintas condiciones, por ejemplo cubierto de óxido, pulido a lima, pulido a espejo, etc. Observamos que la energía emitida depende de la calidad de la superficie porque las cantidades de energía emitida varían, aunque el material sea el mismo. Distintos materiales a veces emiten la misma cantidad de radiación, mientras un mismo material emite cantidades diferentes según sea su estado superficial.

Una superficie ideal emitiría o recibiría energía radiante de cualquier longitud de onda y en su totalidad en función únicamente de su temperatura. A un cuerpo de tales características se lo llama emisor ideal.

Un emisor ideal es también un absorbedor ideal ya que si es capaz de emitir también podrá absorber en las mismas condiciones. Es por eso que a un emisor ideal se lo conoce como cuerpo negro. El término viene de la propiedad óptica de un cuerpo que se ilumina con luz blanca, es decir integrada por radiaciones de todas las longitudes de onda. Si el cuerpo es negro significa que absorbe todas las longitudes de onda de la luz que recibe, sin emitir nada.

Lo que mas se acerca en la realidad al comportamiento de un cuerpo negro es un agujero en una caja cerrada. El cuerpo negro es el orificio, ya que toda radiación que llega al mismo es absorbida por la caja, en cuyo interior rebota infinitad de veces siendo sólo una pequeñísima porción la que por casualidad vuelve a salir por el orificio.

En la práctica se afecta a las superficies reales por un factor de corrección que mide la desviación de su comportamiento respecto de la idealidad representada por el cuerpo negro. A este factor se lo llama emisividad.

Por ejemplo si una superficie emite a una cierta temperatura una cantidad de energía que es el 30% de la que emitiría un cuerpo negro a la misma temperatura, se dice que su emisividad vale 0.3. En el libro "Procesos de Transferencia de Calor" de D. Q. Kern hay una tabla de valores de emisividad para una cantidad de superficies habituales (tabla 4.1 pág. 94). Se trata de emisividades asumiendo una dirección normal a la superficie emisora.

### 17.3 Poder absorbente

Cuando una superficie recibe radiación incidente, absorbe una parte de ella y refleja otra parte. Esto es fácil de observar en la fracción visible del espectro, o sea luz, y ocurre igualmente en la zona infrarroja del espectro.

### 17.4 Área eficaz

Al hablar de emisividad nos referimos a la condición de una superficie desde el punto de vista microscópico. Pero la velocidad a la que emite o recibe calor un cuerpo depende de la forma macroscópica de la superficie. Supongamos una superficie acanalada y tomemos un punto situado en el interior de una depresión. El punto está enviando energía radiante en todas direcciones. Pero sólo una porción de esa radiación sale al exterior, porque algunos rayos son interceptados por la pared de la canaladura y absorbidos. Por lo tanto el área que se debe usar para el cálculo es menor que el área mensurable, y se la denomina área eficaz. En una superficie irregular se puede obtener aproximadamente el área eficaz igualando todas las partes cóncavas de la misma para nivelarlas con las partes planas o convexas adyacentes.

### 17.5 Ley de Kirchoff

Sean dos superficies paralelas y aisladas, ambas a igual temperatura. Sea  $Q_\lambda$  la máxima velocidad de emisión de radiación de longitud de onda  $\lambda$  posible por unidad de superficie a la temperatura  $T$ .

Sean  $e_1, e_2, a_1$  y  $a_2$  las emisividades y poderes absorbentes de las superficies.

La velocidad de emisión de una superficie cualquiera es:

$$\text{Velocidad de emisión} = e \times Q_\lambda$$

Como ambas superficies son paralelas, toda la radiación emitida por una de ellas (digamos por ejemplo la superficie 1) será interceptada por la otra, donde se absorbe la fracción  $a_2$  y se refleja la fracción  $(1 - a_2)$ .

Esta última fracción reflejada retorna a la superficie original, donde nuevamente se absorbe la fracción  $a_1$  y se refleja la fracción  $(1 - a_1)$ . Así, parte de la radiación emitida por cada superficie sufre reflexiones sucesivas.

Como las dos superficies están aisladas y a la misma temperatura, la velocidad a la que pierden calor por radiación es nula, ya que el calor no puede escapar del recinto que las contiene. En consecuencia cada superficie recibe y entrega calor pero no aumenta su temperatura. Por lo tanto la velocidad  $(e_1 \times Q_\lambda)$  a la que emite energía la superficie 1 es igual a la suma de velocidades a las que absorbe radiación emitida por la superficie 2 y la velocidad a la que recibe radiación que rebota reflejada por la 2.

O, dicho en otras palabras, toda la energía que sale de la superficie 1 es igual a toda la que llega a la superficie 1. Es decir, siendo:

$$Q_\lambda \times e_1 = \text{energía emitida por la superficie 1}$$

$$Q_\lambda \times e_2 \times a_1 = \text{energía emitida por la superficie 2 y absorbida por la 1}$$

$$Q_\lambda \times e_1 \times (1 - a_2) = \text{energía emitida por la superficie 1 y reflejada por la 2}$$

Entonces:

$$Q_\lambda \times e_1 = Q_\lambda \times e_2 \times a_1 + Q_\lambda \times e_1 \times (1 - a_2) \Rightarrow e_1 = e_2 \times a_1 + e_1 - e_1 \times a_2 \Rightarrow e_1 \times a_2 = e_2 \times a_1 \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2}} \quad (17-1)$$

Ahora supongamos que el cuerpo 2 es un cuerpo negro. La ecuación anterior se sigue cumpliendo:

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2} = \dots = \frac{e_n}{a_n}$$

Pero por ser un cuerpo negro, su emisividad y absorbtividad son unitarias. Por lo tanto:

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2} = 1 \Rightarrow e_1 = a_1 \quad e_2 = a_2$$

## 17.6 Superficie gris

Se define como tal aquella cuya emisividad  $\epsilon$  es la misma para todas las longitudes de onda y temperaturas. De hecho, aunque más cerca del comportamiento observable de las superficies reales que el cuerpo negro, la superficie gris no es más que una idealización ya que pocas superficies reales mantienen la misma emisividad a distintas temperaturas. Para una superficie gris se define la emisividad  $\epsilon$  total o hemisférica como la velocidad total a la cual emite radiación de todas las longitudes de onda dividida por la velocidad total a la cual emitiría radiación un cuerpo negro a la misma temperatura. Siendo la absorvidad igual a la emisividad, se define de modo análogo. El error cometido en los problemas prácticos de ingeniería al suponer que una superficie real se comporta como gris es por lo general pequeño.

## 17.7 Ley de Stefan-Boltzmann

El físico alemán Max Planck dedujo la ecuación que permite calcular la intensidad de radiación emitida por un cuerpo a una longitud de onda  $\lambda$ . Esta ecuación describe exactamente el comportamiento real de los emisores, tal como se demostró experimentalmente. La ecuación de Planck es:

$$I_\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5 e^{\frac{C_2}{T\lambda}} - 1}$$

Integrando tendremos la energía total irradiada a cualquier longitud de onda para una temperatura determinada:

$$E = \int_0^\infty \frac{C_1}{\lambda^5 e^{\frac{C_2}{T\lambda}} - 1} d\lambda$$

Haciendo  $x = \frac{C_2}{T\lambda}$  tenemos:

$$E = -\frac{C_1}{C_2^4} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Y, desarrollando en serie  $\frac{1}{e^x - 1}$ :  $E = -\frac{C_1}{C_2^4} T^4 \int_0^\infty x^3 \left( \frac{1}{e^x} + \frac{1}{e^{2x}} + \frac{1}{e^{3x}} + \frac{1}{e^{4x}} + \frac{1}{e^{5x}} + \dots \right) dx$

$$E = -\frac{C_1}{C_2^4} T^4 \left[ \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x} dx + \int_0^\infty \frac{x^3}{e^{2x}} dx + \int_0^\infty \frac{x^3}{e^{3x}} dx + \int_0^\infty \frac{x^3}{e^{4x}} dx + \int_0^\infty \frac{x^3}{e^{5x}} dx + \dots \right]$$

Truncando esta serie a cuatro términos significativos (los restantes son despreciables) y valorando cada uno, tenemos:

$$E = -\frac{C_1}{C_2^4} T^4 \times 6.44$$

Por último, evaluando constantes resulta:

$$E = \sigma T^4 \quad (17-2)$$

Esta es la ecuación de Stefan-Boltzmann que se usa en la mayoría de los cálculos de radiación. Los valores más habituales de  $\sigma$  son:

$$\sigma = 4.92 \times 10^{-8} \text{ Kcal}/(\text{°K}^4 \text{ m}^2) \quad \sigma = 0.173 \times 10^{-8} \text{ Btu}/(\text{°R}^4 \text{ pie}^2)$$

## 17.8 Cálculo práctico de transmisión de energía por radiación entre superficies

Se estudiará el cálculo de la energía intercambiada en forma de calor por radiación entre dos superficies a temperaturas uniformes y distintas  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente. Los cálculos de transferencia de calor en ingeniería normalmente se basan en las siguientes suposiciones.

- El medio no es absorbente. El medio no absorbente perfecto es el vacío, pero el aire puro seco sin partículas en suspensión puede considerarse no absorbente sin cometer un error importante.
- Las fronteras del sistema y el sistema mismo pueden subdividirse en una cantidad finita de superficies isotérmicas.
- Las superficies en cuestión son cuerpos grises emisores, absorbentes y reflectores a la vez.
- La radiación emitida y la reflejada que abandona cualquier superficie tienen direcciones difusas.
- La emisión, absorción o reflexión de energía en una superficie es uniforme en toda la superficie.

El análisis se simplifica considerablemente si se agrupan todas las superficies de a pares. Entonces se pueden distinguir dos casos en el análisis de situaciones prácticas en problemas de ingeniería. El primero engloba todas las disposiciones geométricas que producen como consecuencia que toda la energía emitida por una superficie sea completamente interceptada por la otra. El segundo engloba todas las situaciones en las que una superficie emite energía pero la otra no la intercepta totalmente.

### Caso 1

La superficie 2 intercepta toda la radiación emitida por la superficie 1. Por ejemplo la superficie 2 está encerrada por la superficie 1, o la superficie 2 es plana y la superficie 1 se extiende tanto como la 2. La cantidad neta de calor intercambiada por radiación entre las dos superficies es:

$$\dot{Q} = \sigma(T_1^4 - T_2^4)A_1 F_e \quad (17-3)$$

Donde:  $\dot{Q}$  = calor intercambiado desde la superficie más caliente hacia la más fría, expresado en Kcal/hora o unidades similares.

$\sigma$  = constante de Stefan-Boltzmann, unidades compatibles.)

$A_1$  = área de la superficie 1, unidades compatibles.

$F_e$  = factor de emisividad que corrige el comportamiento de una superficie supuesta negra y la lleva a la situación real. Viene dado por la tabla siguiente. (Adimensional).

Sub caso	Tipo de superficie	$F_e$
1	La superficie 1 es la menor de dos cilindros concéntricos de radios $r_1$ y $r_2$ y de longitud infinita.	$\frac{1}{\frac{1}{e_1} + \left(\frac{1}{e_2} - 1\right)\frac{r_1}{r_2}}$
2	La superficie 1 es la más pequeña de dos esferas concéntricas de radios $r_1$ y $r_2$ .	$\frac{1}{\frac{1}{e_1} + \left(\frac{1}{e_2} - 1\right)\frac{r_1}{r_2}}$
3	La superficie 1 es uno de un par de planos paralelos infinitos.	$\frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} - 1}$
4	La superficie 1 tiene cualquier forma y es pequeña comparada con la superficie 2.	$e_1$
5	La superficie 1 tiene cualquier forma y es casi del tamaño de la superficie 2.	$\frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} - 1}$
6	Subcaso intermedio entre 4 y 5. $e_1 > F_e > \frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} - 1}$	

**TABLA 1**

**Ejemplo 17.1 Cálculo de la pérdida de calor por radiación.**

Calcular las pérdidas de calor por radiación de una tubería de hierro desnudo, con un diámetro externo nominal de 3 pulgadas, hacia las paredes de una habitación cuya temperatura es de 70 °F. La tubería está oxidada y su temperatura es 300 °F. Observación: en este cálculo no tenemos en cuenta la pérdida por convección, pero esta también es importante. Suponemos que el aire se encuentra estancado.

**Solución**

Dado que la superficie tubular está totalmente rodeada por el recinto nos encontramos en el caso 1, y por ser pequeña con respecto al mismo se trata del subcaso 4. Por lo tanto  $F_e = e_1$ .

En una tabla de diámetros externos reales encontramos que el diámetro externo de un tubo de 3" es 3.5".

En una tabla de emisividades encontramos  $e_1 = 0.94$ .

$$\dot{Q} = \sigma (T_1^4 - T_2^4) A_1 F_e = 0.173 \times 10^{-8} [(300 + 460)^4 - (70 + 460)^4] 0.94 \frac{\pi \times 3.5}{12} = 1.92 \frac{\text{BTU}}{\text{hr pie}}$$

Esta es la pérdida de calor por radiación por pie de longitud de tubo.

**Caso 2**

La superficie 2 intercepta sólo parte de la radiación emitida por la superficie 1. Es decir, la superficie 2 no envuelve por completo a la superficie 1 o la superficie 1 es plana y la superficie 2 no alcanza a cubrirla.

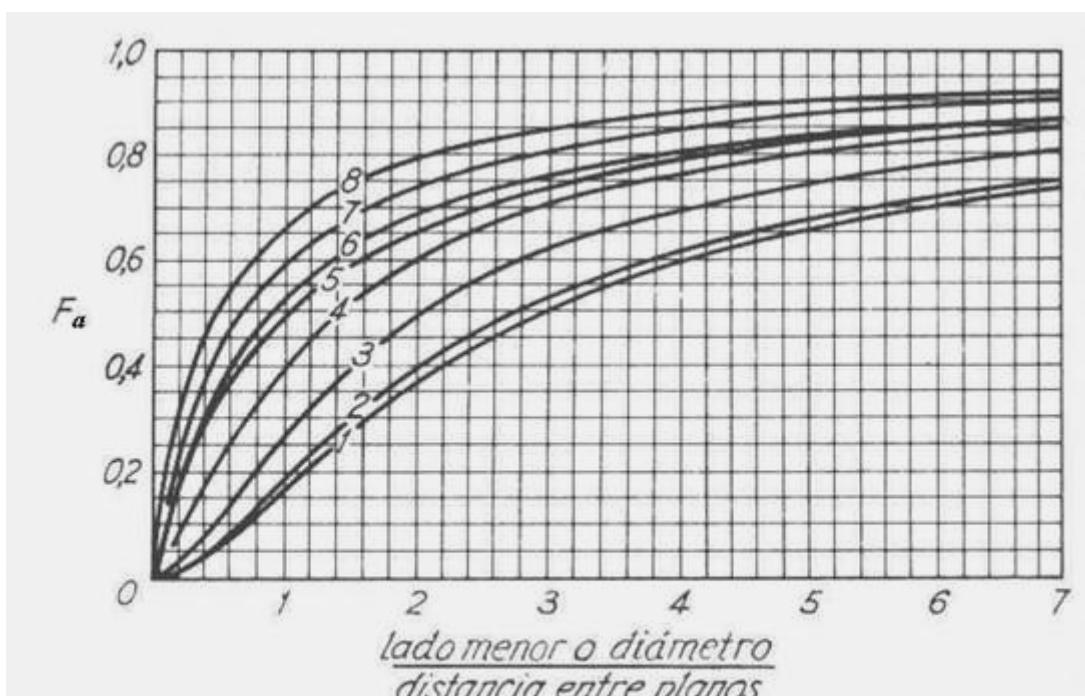
En este caso es preciso corregir la ecuación por medio de un factor angular que toma en cuenta la posición relativa y forma de ambas superficies,  $F_a$ .

La cantidad neta de calor intercambiada por radiación entre las dos superficies es:

$$\dot{Q} = \sigma e_1 e_2 (T_1^4 - T_2^4) A_1 F_a \quad (17-4)$$

Donde:  $\sigma$ ,  $e_1$ ,  $e_2$  y  $A_1$  tienen el mismo significado que antes.

$F_a$  = factor de emisividad que corrige por las posiciones y formas de las superficies. (Adimensional). Viene dado por la siguiente gráfica.



Radiación entre planos paralelos: 1-2-3-4, radiación directa;  
5-6-7-8, espacio encerrado por paredes refractarias; 1-5, discos;  
3-7, rectángulos; 2-6, Cuadrados; 4-8, rectángulos alargados.

La ecuación (17-4) no es exacta, pero permite obtener resultados satisfactorios cuando  $e_1$  y  $e_2$  son mayores o iguales que 0.8.

**Cómo usar esta figura.**

La figura trata el caso de planos paralelos; un grupo de curvas (curvas 1, 2, 3 y 4) se refiere a superficies no limitadas por paredes.

El otro grupo se usa para superficies limitadas por paredes no conductoras pero re irradiadoras (curvas 5, 6, 7 y 8) como en el caso de un horno con paredes refractarias, con reflexión total.

**Ejemplo 17.2 Cálculo de la pérdida de calor por radiación en un horno revestido con refractario.**

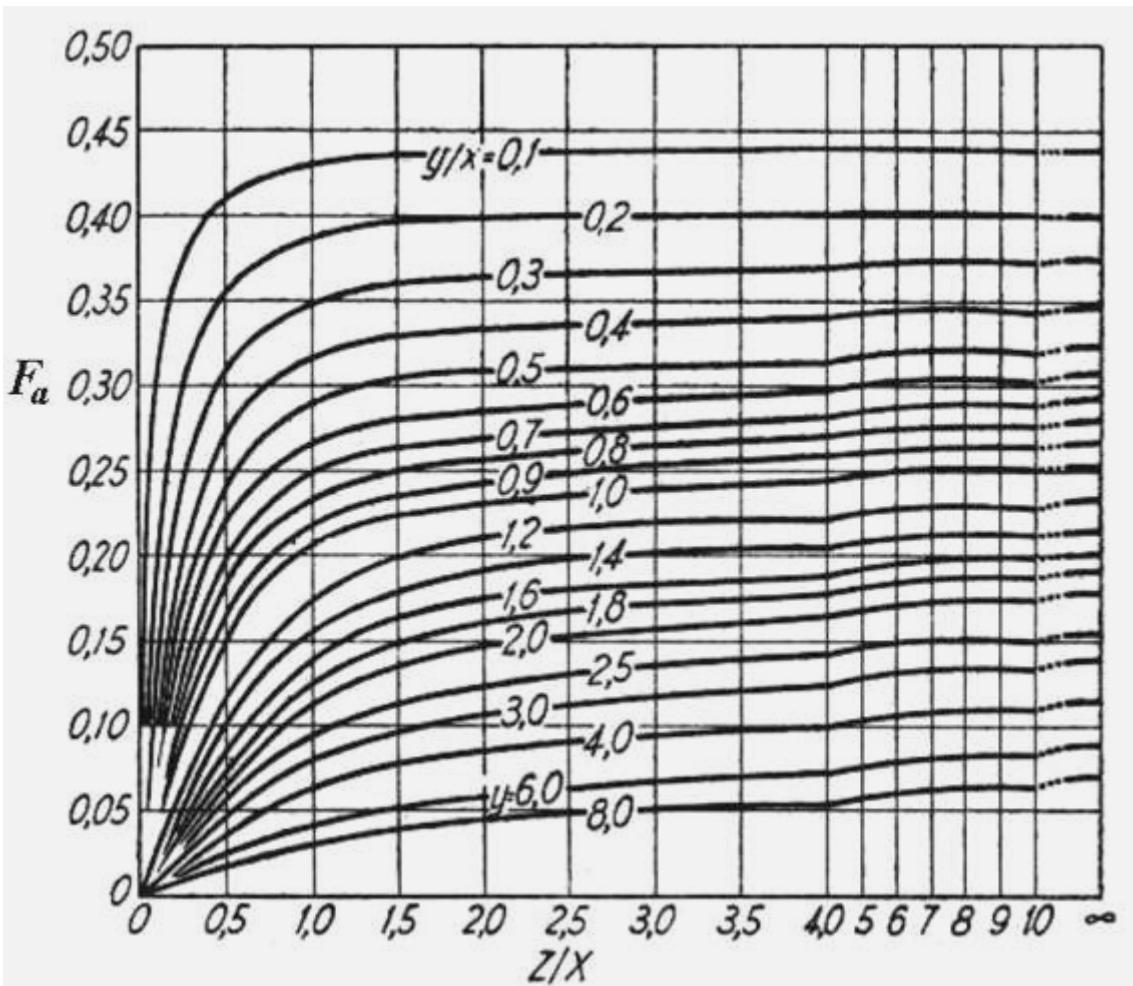
Un horno tiene en una de sus paredes una ventana cuadrada de 3" de lado. El espesor de la pared es de 6" y la temperatura en el interior del horno es 2200 °F. En el exterior reina la temperatura atmosférica de 70 °F. Calcular la pérdida de calor por radiación.

Solución

Toda la radiación que pasa por la ventana debe pasar por dos planos imaginarios, uno que abarca el lado interno (a 2200 °F) y el otro que pasa por el lado externo, a 70 °F. Cada plano tiene 3" de lado, están separados 6" entre sí y son paralelos. Como la radiación atraviesa los planos, son cuerpos negros con  $\epsilon = 1$ . Estamos por lo tanto en el caso 2. Usando el gráfico anterior, curva 6, tenemos  $F_a = 0.37$ .

$$\dot{Q} = \sigma e_1 e_2 (T_1^4 - T_2^4) A_f F_a = 0.173 \times 10^{-8} [(2200 + 460)^4 - (70 + 460)^4] \times 1 \times 1 \times 0.37 \frac{3 \times 3}{12 \times 12} = \\ = 2000 \text{ BTU/hora}$$

La figura siguiente sirve para el caso de rectángulos perpendiculares entre sí. La dimensión  $y$  es la longitud del lado menor del rectángulo en cuya área se basa la ecuación, o sea del rectángulo 1.  $Z$  es la longitud del lado del rectángulo 2,  $x$  es la longitud del lado común.

**Ejemplo 17.3 Cálculo de la pérdida de calor por radiación en un horno eléctrico tipo mufla.**

Se tiene un horno prismático tipo mufla, de 6 pies de ancho, 12 de profundidad y 6 de alto calentado en el piso con resistencias eléctricas. ¿Qué fracción de la radiación emitida por el piso da en las paredes laterales y en el techo?

Solución

Vamos a suponer que el horno está en estado estable o sea que la temperatura permanece estacionaria con el tiempo. Está claro que por ser el horno un prisma, las paredes son perpendiculares entre sí, por lo tanto usaremos la figura anterior. Para cada una de las paredes de 6x12 tenemos:

$$\frac{y}{x} = \frac{6}{12} = 0.5 \quad \frac{z}{x} = \frac{6}{12} = 0.5 \Rightarrow F_a = 0.24$$

En cada pared de  $6 \times 6$  tenemos:

$$\frac{y}{x} = \frac{12}{6} = 2 \quad \frac{z}{x} = \frac{6}{6} = 1 \Rightarrow F_a = 0.12$$

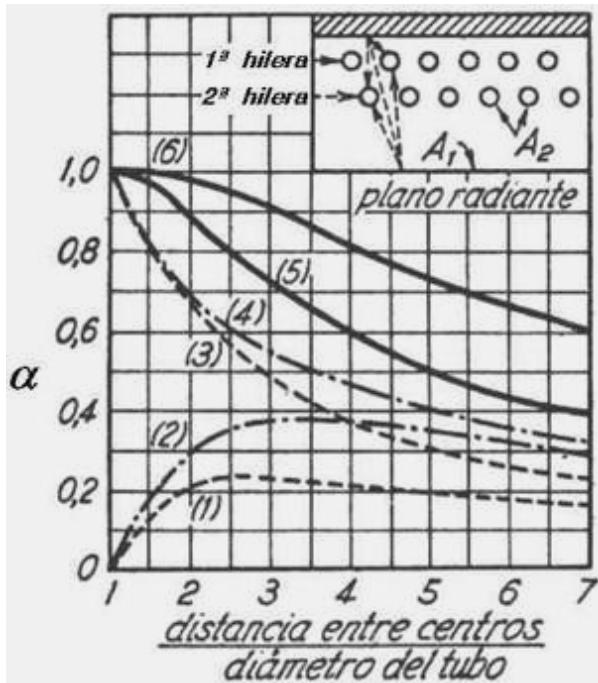
Por lo tanto, las cuatro paredes reciben la proporción:  $2(0.24 + 0.12) = 0.72$ , es decir el 72% de la radiación emitida por el piso.

El caso del techo es un caso de planos finitos paralelos, o sea dos rectángulos encerrados por paredes circundantes. Usamos la primer figura, curva 3 porque se trata de un rectángulo con una relación de lados 1:2. Tenemos que el lado menor vale 6, y la distancia es de 6, por lo tanto  $F_a = 0.28$ . Usamos la curva 3 porque nos interesa la radiación directa, no la re irradiada. Es obvio que la suma de lo que reciben las paredes y el techo tiene que dar 100%.

Usando la curva 7 obtenemos  $F_a = 0.61$  que es lo que recibe el techo en forma directa mas lo que recibe de rebote de las paredes, de modo que mas de la mitad de la radiación emitida desde el piso va a parar al techo. De ahí que las bandejas deben estar lo mas altas que sea posible, no por razones de aprovechamiento de convección natural sino por efecto de radiación pura.

## 17.9 Radiación entre superficies reales y filas de tubos

El tratamiento se complica considerablemente cuando las superficies tienen una geometría complicada. Es el caso de la radiación hacia filas de tubos apoyados o en las cercanías de la pared del horno. La situación en este caso es muy complicada porque la hilera de tubos recibe radiación tanto desde el centro del horno como desde el refractario que se encuentra a sus espaldas. Con frecuencia se encuentra mas de una hilera de tubos, de modo que estas se estorban mutuamente ya que cada hilera proyecta una sombra sobre la otra, tanto respecto de la radiación principal proveniente del centro del horno como de la radiación secundaria emitida o reflejada por el refractario. Este caso es muy frecuente en la práctica. Ha sido estudiado y se ha publicado una gráfica que permite calcular la energía intercambiada entre una o dos filas de tubos ubicados contra la pared refractaria y un plano ideal paralelo a ellos y ubicado inmediatamente debajo. Podemos ver esa gráfica a continuación.



Radiación de un plano sobre una o dos hileras de tubos: 1) directa a la segunda hilera; 2) total a la segunda hilera; 3) directa a la primera hilera; 4) total a la primera hilera; 5) total a la hilera única; 6) total a dos hileras (suma).

carga está a 800 °C. Las emisividades de la carga y las resistencias son 0.9 y 0.6 respectivamente.

El concepto básico consiste en obtener la emisividad del plano virtual paralelo a los tubos, que emite la misma radiación que estos hacia el objetivo. El coeficiente  $\alpha$  de la gráfica se reemplaza en la fórmula siguiente.

$$\Phi = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \left( \frac{1}{e_1} - 1 \right) + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{1}{e_2} - 1 \right)} \quad (17-5)$$

Donde:  $A_1$  y  $A_2$  son las áreas eficaces del plano radiente y de los tubos respectivamente. El coeficiente  $\Phi$  representa la emisividad del plano virtual.

El cálculo del flujo de calor se hace mediante la ecuación siguiente.

$$\dot{Q} = \sigma (T_1^4 - T_2^4) A_1 \Phi \quad (17-6)$$

### Ejemplo 17.4 Cálculo de un horno eléctrico prismático.

En un horno eléctrico de sección rectangular el calentamiento se realiza con barras de 1.5 cm. de diámetro y 2 m. de longitud dispuestas paralelamente, a 5 cm. de distancia entre centros, en un plano horizontal justo debajo de la bóveda. Las dimensiones de la solera son 2m × 1m, y sobre ella está dispuesta la carga, cuyo plano superior queda a 0.50 m. debajo de las resistencias. Hallar la potencia eléctrica consumida en el horno para mantener las resistencias a 1100 °C cuando la

**Solución**

Para hallar el intervalo de calor entre las resistencias y la carga consideramos dos etapas:

a) radiación entre las resistencias y un plano virtual inmediatamente inferior.

b) radiación entre el plano virtual y la superficie de la carga.

a) La radiación entre las resistencias y el plano virtual de área igual a la del plano superior de la carga es la suma de la radiación directa mas la reflejada por la bóveda.

Entonces el cociente de la distancia entre centros sobre el diámetro da:  $5/1.5 = 3.33$  y  $\alpha = 0.67$  (curva 5).

El cociente de superficies es:  $A_1/A_2 = 5/\pi/1.5 = 1.061$ .  $e_1 = 1$  porque es un plano ideal. Obtenemos aplicando la ecuación (17-5):

$$\Phi = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \left(\frac{1}{e_1} - 1\right) + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{e_2} - 1\right)} = \frac{1}{\frac{1}{0.67} + \left(\frac{1}{0.45} - 1\right) + 1.061 \left(\frac{1}{0.6} - 1\right)} = 0.29$$

En definitiva el plano virtual se puede suponer equivalente a una superficie real, cuya emisividad es  $e = 0.29$ , que estuviese a la temperatura de las resistencias.

b) Hallamos ahora la radiación entre dos superficies planas rectangulares de dimensiones  $2m \times 1m$  situadas a 0.5 m. de distancia en un espacio encerrado por superficies refractarias. El factor de geometría de las curvas para planos paralelos es 0.74. Al aplicar nuevamente la ecuación (17-5) obtenemos:

$$\Phi = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \left(\frac{1}{e_1} - 1\right) + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{e_2} - 1\right)} = \frac{1}{\frac{1}{0.74} + \left(\frac{1}{0.29} - 1\right) + 1 \left(\frac{1}{0.9} - 1\right)} = 0.26$$

El flujo de calor hacia la carga será:

$$\dot{Q} = \sigma (T_1^4 - T_2^4) A_1 \Phi = 4.92 \times 10^{-8} (1373^4 - 1073^4) 2 \times 0.26 = 56440 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}}$$

### **17.10 Intercambio de energía por radiación cuando interviene un medio gaseoso**

El problema del cómputo del intercambio de energía en este caso es de naturaleza muy compleja. Es preciso realizar ciertas idealizaciones y aproximaciones que permitan mantenerlo dentro de límites manejables. Estas consisten principalmente en considerar al medio como no emisor y no absorbente, como lo veníamos haciendo hasta ahora, para luego corregir los resultados obtenidos mediante correlaciones empíricas.

La cuestión tiene particular importancia en el estudio de la combustión y el diseño y la operación de hornos a gas o cualquier otro combustible que no produzca partículas incandescentes en la masa de gases producto de la combustión. En este caso el medio ya no es aire sino una masa gaseosa en combustión por lo que hay que tomar en cuenta la emisividad y absorbtividad de esta masa.

Los gases biatómicos como el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc. tienen emisividades muy bajas que normalmente se pueden despreciar. El H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> en cambio tienen emisividades importantes y cuando están presentes en cantidades apreciables se deben tener en cuenta. El monóxido de carbono tiene una emisividad intermedia, pero en general un horno bien diseñado y operado tiene exceso de aire y sólo está presente en muy pequeñas cantidades, por lo que no se lo suele considerar.

La radiación total de una masa de gas depende de su temperatura y de la cantidad de moléculas radiantes presentes. El volumen de gas y la concentración de moléculas radiantes es una medida de la radiación a una temperatura dada porque su producto da como resultado la cantidad de moléculas presentes. Téngase en cuenta que en este apartado consideramos que el medio gaseoso está libre de partículas. El caso de la emisión de masas que contienen partículas, que llamaremos "llamas", se trata en el apartado 17.13.

En lugar de la concentración se usa la presión parcial del gas que está relacionada con ella a través de la ley de las presiones parciales de Dalton. En efecto, de la ecuación (2-54') del capítulo 2 es:

$$P_i = x_i P$$

$x_i$  es una forma de expresar la concentración. Se puede obtener  $x_i$  de un análisis volumétrico del gas, ya que sabemos que es igual a la cantidad del componente  $i$  en tantos por uno en volumen. En lugar del volumen se usa la longitud atravesada media  $L$ , que es fácil de medir. La emisividad del medio gaseoso es función del producto ( $P_i \times L$ ). En la tabla siguiente hallamos  $L$  para distintas configuraciones geométricas.

<b>Forma geométrica</b>	<b><i>L</i> en metros (teórico)</b>	<b><i>L</i> para valores usuales de (<i>P<sub>r</sub></i>×<i>L</i>) según la práctica.</b>
Esfera	2/3×Diámetro	0.60×Diámetro
<u>Cilindro infinito</u> radiación normal al eje normal a la base	1×Diámetro	0.90×Diámetro 0.90×Diámetro
<u>Cilindro normal</u> (altura = Diámetro) radiación normal al eje normal a la base	2/3×Diámetro	0.60×Diámetro 0.77×Diámetro
<u>Semicilindro infinito</u> radiación desde o hacia el plano que pasa por el eje		1.26×radio
<u>Espacio entre dos placas paralelas</u>	2×Distancia entre placas	1.8×Distancia entre placas
<u>Paralelepípedo 1×2×6</u> (prisma 1×2×6) radiación normal a la cara 2×6 radiación normal a la cara 1×6 radiación normal a la cara 1×2 radiación normal a todas las caras	1.18×arista menor 1.24×arista menor 1.11×arista menor 1.20×arista menor	1.06×arista menor
<u>Espacio externo a un haz de tubos</u> $D_0$ = diám. tubo (DET = distancia entre tubos) agrupados en triángulo con DET = $D_0$ agrupados en triángulo con DET = 2× $D_0$ agrupados en cuadro con DET = $D_0$	3.4×DET 4.45×DET 4.45×DET	2.80×DET 3.80×DET 3.50×DET

**TABLA 2**

En el caso de hornos tenemos los siguientes valores:

<u>HORNOS RECTANGULARES</u>		<u>L (metros)</u>
<u>Longitud - ancho - alto</u>		
1 - 1 - 1 a 1 - 1 - 3		$\frac{2}{3}\sqrt[3]{\text{volumen del horno (m}^3\text{)}}$
1 - 2 - 1 a 1 - 2 - 4		
1 - 1 - 4 a 1 - 1 - $\infty$		1.0×arista menor
1 - 2 - 5 a 1 - 2 - 8		1.3×arista menor
1 - 3 - 3 a 1 - $\infty$ - $\infty$		1.8×arista menor
<u>HORNOS CILINDRICOS</u>		
altura igual al diámetro		0.6666×diámetro
altura desde 2 diámetros a $\infty$		1.0×diámetro
<u>HACES DE TUBOS</u>		
Espacio exterior a haces de tubos, cualquier espaciado y disposición de los tubos		
$D_0$ = diámetro de tubo $P_t$ = espaciado de tubos		$0.122 \times P_t - 0.173 \times D_0$

**TABLA 3**

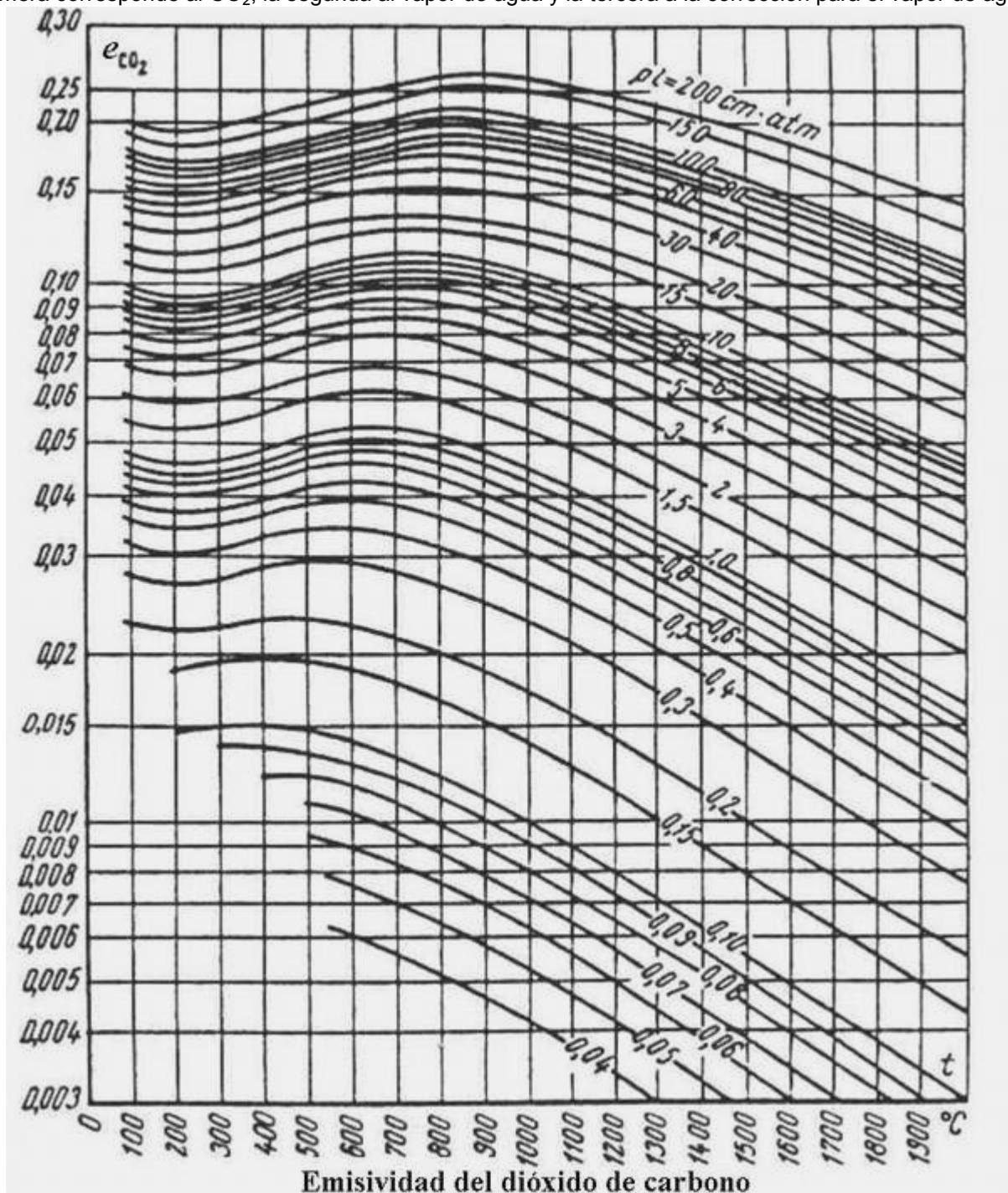
Existen muchas formas no tabuladas. Para estos casos se admite como aproximación válida la siguiente:

$$3.4 \frac{V}{S} < L < 4 \frac{V}{S}$$

Donde: V = volumen del recinto; S = superficie expuesta del recinto.

### 17.11 Emisividad de masas gaseosas

La emisividad de las masas gaseosas a elevada temperatura se puede obtener en las figuras siguientes. La primera corresponde al CO<sub>2</sub>, la segunda al vapor de agua y la tercera a la corrección para el vapor de agua.



#### Ejemplo 17.5 Cálculo de la emisividad en un medio absorbente.

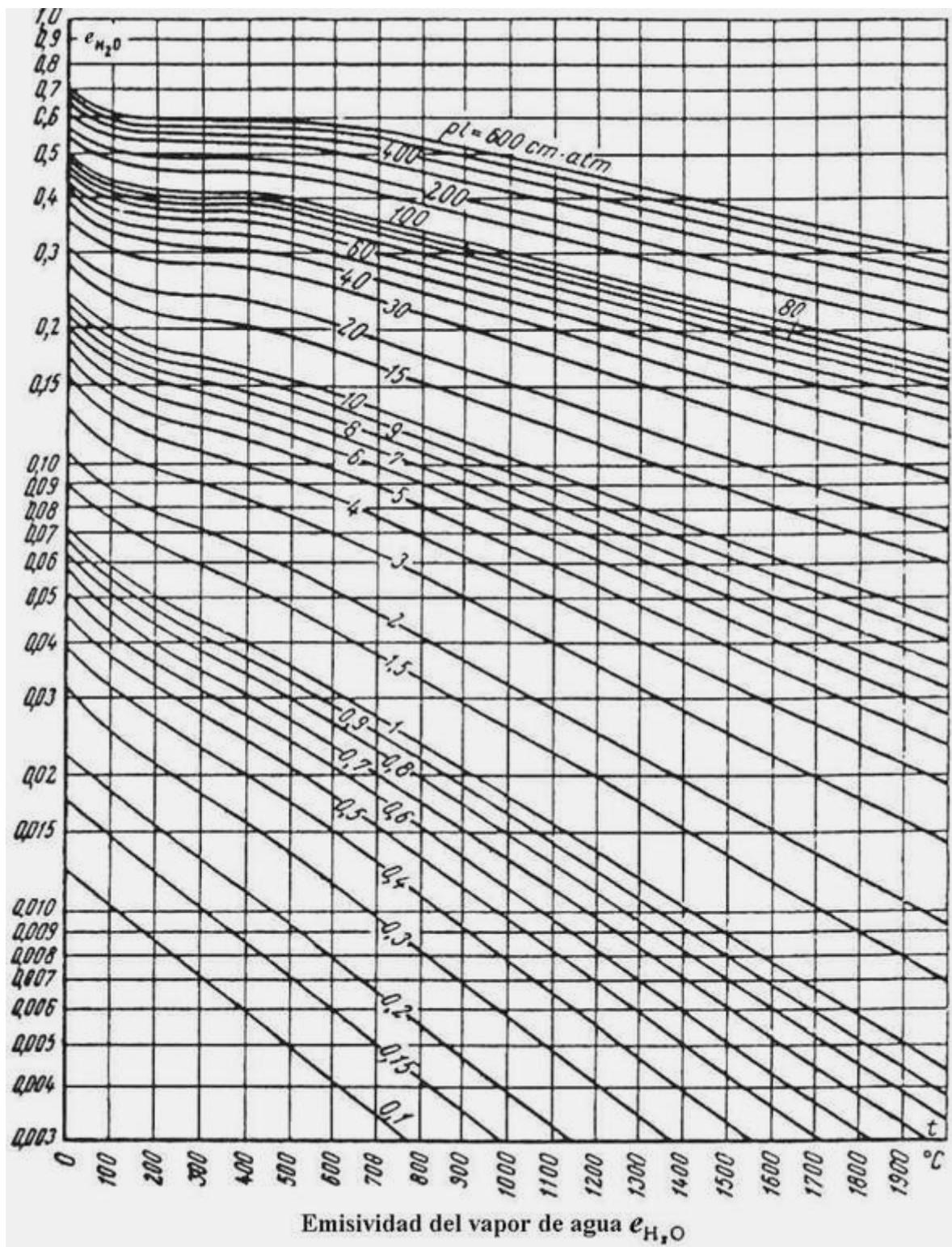
Determinar la emisividad en un medio donde la presión parcial del CO<sub>2</sub> es 0.6 atm. para un cilindro muy largo de 2 m. de diámetro sobre cuya base incide la radiación a 900 °C.

Solución

$$L = 200 \text{ cm} \Rightarrow L \times P_{CO_2} = 200 \times 0.6 = 12 \text{ cm} \times \text{atm}.$$

En la figura hallamos para 900 °C:  $e = 0.12$ .

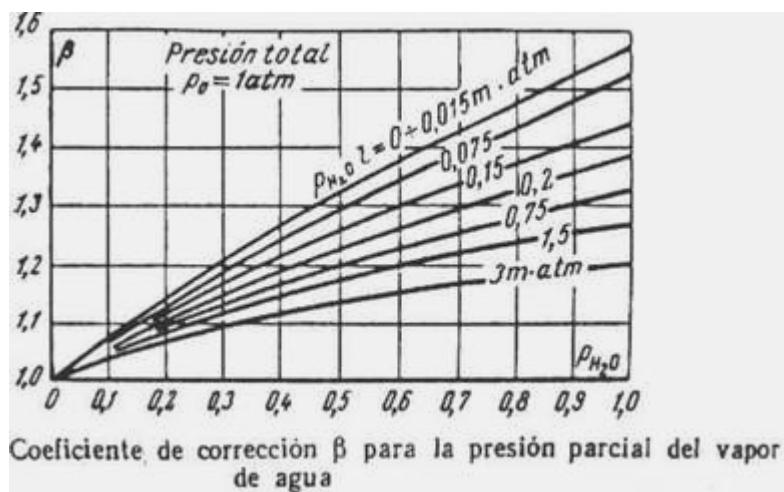
La siguiente figura permite obtener la emisividad del vapor de agua.



#### Cálculo de la emisividad del vapor de agua

El cálculo de la emisividad del vapor de agua no es tan simple porque la misma varía algo con su presión parcial  $P_w$ .

Se multiplica el valor de  $e$  obtenido de la figura anterior por el coeficiente de corrección  $\beta$  obtenido de la figura de la página siguiente.



Nótese que se han cambiado las unidades del producto  $L \times P$  ya que en la figura anterior se expresa en  $\text{cm} \times \text{atm}$  mientras que en esta figura se expresa en  $\text{m} \times \text{atm}$ .

#### Ejemplo 17.6 Cálculo de la emisividad en un medio absorbente.

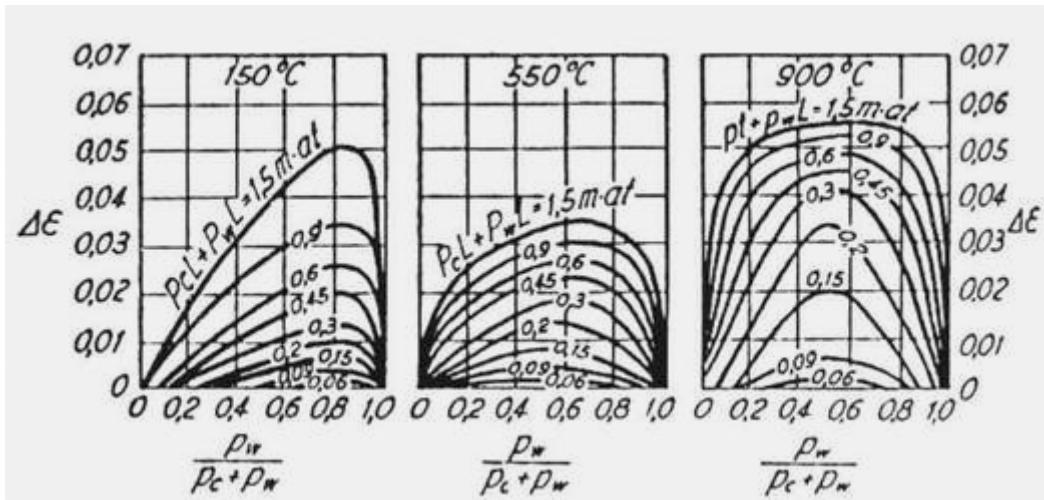
Con los mismos datos del ejemplo anterior determinar la emisividad del vapor de agua.

Solución

La emisividad sin corregir es  $e = 0.13$ . El valor del factor de corrección  $\beta$  es 1.22. Por lo tanto  $e = 0.13 \times 1.22 = 0.16$ .

#### Cálculo de la emisividad de mezclas de vapor de agua y anhídrido carbónico

Para mezclas de vapor de agua y anhídrido carbónico el problema es un poco más complejo por interacciones a nivel molecular. El cálculo se realiza sumando ambas emisividades y restando una corrección  $\Delta e$  que se obtiene de la figura siguiente, donde está permitido interpolar linealmente para temperaturas intermedias.



#### Ejemplo 17.7 Cálculo de la emisividad en un medio absorbente.

Tenemos un horno rectangular de dimensiones  $1.5 \times 1.5 \times 10.5$  (en metros) a  $900^\circ\text{C}$ , siendo las presiones parciales del  $\text{CO}_2$  y del vapor de agua 0.11 atm. y 0.25 atm. respectivamente. En la tabla 3 correspondiente a hornos rectangulares obtenemos para una relación de lados 1-1-7 que  $L = 1$  × arista menor = 1.5 m.

Para el vapor de agua:

$P_w \times L = 0.25 \times 150 = 37.5 \Rightarrow e = 0.225$ . El valor de la corrección es 1.12 por lo que la emisividad del vapor de agua es  $0.225 \times 1.12 = 0.252$

Para el anhídrido carbónico:

$P_c \times L = 0.11 \times 150 = 16.5 \Rightarrow e = 0.125$

Para la mezcla:

$$0.375 + 0.165 = 0.54 \text{ y } \frac{P_w}{P_c + P_w} = \frac{0.25}{0.11 + 0.25} = 0.695$$

De la figura anterior tenemos  $\Delta\varepsilon = 0.045 \Rightarrow e = 0.252 + 0.125 - 0.045 = 0.332$ .

El método de cálculo que hemos explicado parte de suponer que las temperaturas del gas y la superficie son iguales, pero esto no es lo mas frecuente. Si las temperaturas del gas y la superficie no son iguales, es preciso imponer ciertas correcciones.

- 1) Si la temperatura de la superficie es mayor que la del gas, la absorbividad de la masa gaseosa se

obtiene tomando  $P_i \times L \times \frac{T_s}{T_g}$  en lugar de  $P_i \times L$  en la gráfica correspondiente, y el valor de absorbividad

así obtenido se debe multiplicar por  $\left(\frac{T_s}{T_g}\right)^{0.65}$  para el anhídrido carbónico y por  $\left(\frac{T_s}{T_g}\right)^{0.45}$  para el vapor de agua.  $T_g$  y  $T_s$  son las temperaturas de la masa gaseosa y de la superficie.

La ecuación que rige el intercambio de calor por radiación cuando  $T_s > T_g$  es la siguiente.

$$\dot{Q} = \sigma (e_g T_g^4 - a_g T_s^4) A F \quad (17-7)$$

Donde:

$\sigma$  tiene el mismo significado que antes.

$A$  es el área eficaz.

$F$  es el factor de emisividad que se obtiene de la tabla 2 o 3.

$e_g$  es la emisividad del gas o mezcla gaseosa computada a  $T_g$ .

$a_g$  es la absorbividad del gas o mezcla gaseosa computada a  $T_s$ . (En la práctica se puede reemplazar por la emisividad del gas o mezcla gaseosa computada a  $T_s$ ).

- 2) Cuando  $T_g \geq T_s$  la absorbividad se puede considerar igual a la emisividad calculada a  $T_s$  con poco error ya que la absorción es poco importante frente a la emisión.

Pueden citarse también las ecuaciones de Hottel y de Eckert para hornos.

Para el CO<sub>2</sub>:

$$\left(\frac{\dot{Q}}{A}\right)_{CO_2} = 15.8 \sqrt{P_{CO_2} \times L} \left[ \left(\frac{T_{gas}}{100}\right)^{3.5} - \left(\frac{T_{pared}}{100}\right)^{3.5} \right]$$

Para el vapor de agua:

$$\left(\frac{\dot{Q}}{A}\right)_{H_2O} = 15.8 \times P_{H_2O}^{0.8} \times L^{0.6} \left[ \left(\frac{T_{gas}}{100}\right)^3 - \left(\frac{T_{pared}}{100}\right)^3 \right]$$

De ellas deducimos que la transmisión de calor por radiación adquiere notable importancia para temperaturas por encima de 600 °C y supera normalmente a la transmisión debida a convección y conducción por el gas.

## 17.12 Transmisión de calor por radiación y convección combinadas

Si consideramos temperaturas de operación bajas, el efecto de la radiación es despreciable y predomina la transmisión de calor por convección. A temperaturas altas, en cambio, predomina la radiación y la convección contribuye muy poco. A temperaturas intermedias ambas contribuyen en cantidades significativas y el cálculo se realiza como sigue. La porción del calor intercambiado por convección se calcula en base a la ecuación (15-1) del capítulo 15.

$$\dot{Q}_c = h_c A (t_s - t_g)$$

$\dot{Q}_r$  se calcula por la ecuación (17-4), (17-6) o (17-7).

Es costumbre expresar el calor total mediante la ecuación:

$$\dot{Q}_c = h_r A (t_s - t_p) \quad (17-8)$$

Donde:  $h_c$  es el coeficiente de convección.

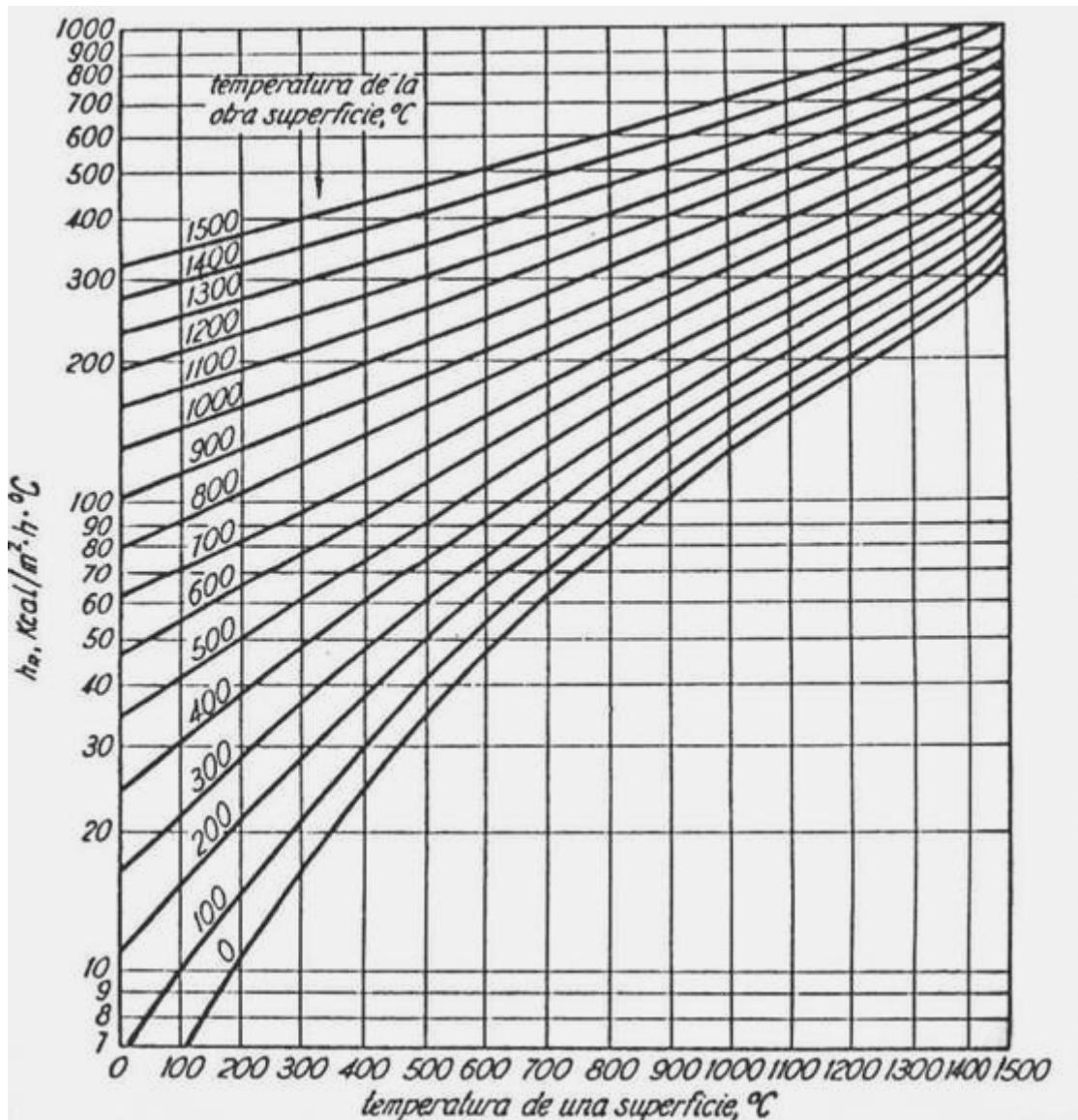
$h_r$  es el coeficiente combinado de convección y radiación.

$t_s$  es la temperatura de una superficie.

$t_g$  es la temperatura de gas.

$t_p$  es la temperatura de pared.

Encontramos los valores de  $h_R$  en la siguiente gráfica. Esta ha sido confeccionada asumiendo que la emisividad de la superficie  $e_s = 1$ .



Si tenemos dudas sobre la conveniencia de usar convección o radiación o ambas para calcular, es conveniente usar ambas en una primera aproximación. Esta nos servirá para ajustar mas nuestros estimados iniciales, que posteriormente nos permitirán determinar el grado de influencia de cada forma de intercambio con mayor precisión.

### 17.13 Radiación de llamas

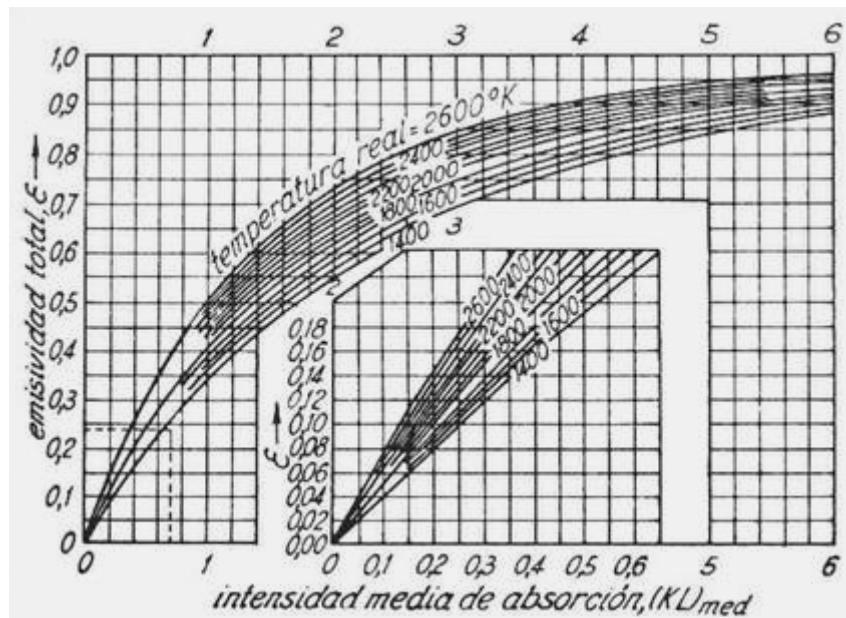
Las llamas emiten en función del tamaño de las partículas de carbón incandescente que tienen en suspensión. Así por ejemplo las llamas de carbón pulverizado tienen un tamaño promedio de  $30\mu$  (0.03 mm) y las de hidrocarburos líquidos livianos son de  $0.3\mu$  (0.0003 mm). Cuanto mayor sea el tamaño de las partículas tanto mayor será la emisividad de la llama. La ecuación que rige el fenómeno de intercambio de calor por radiación desde llamas es:

$$\dot{Q} = \sigma e_F e'_S (T_F^4 - T_S^4) A \quad (17-9)$$

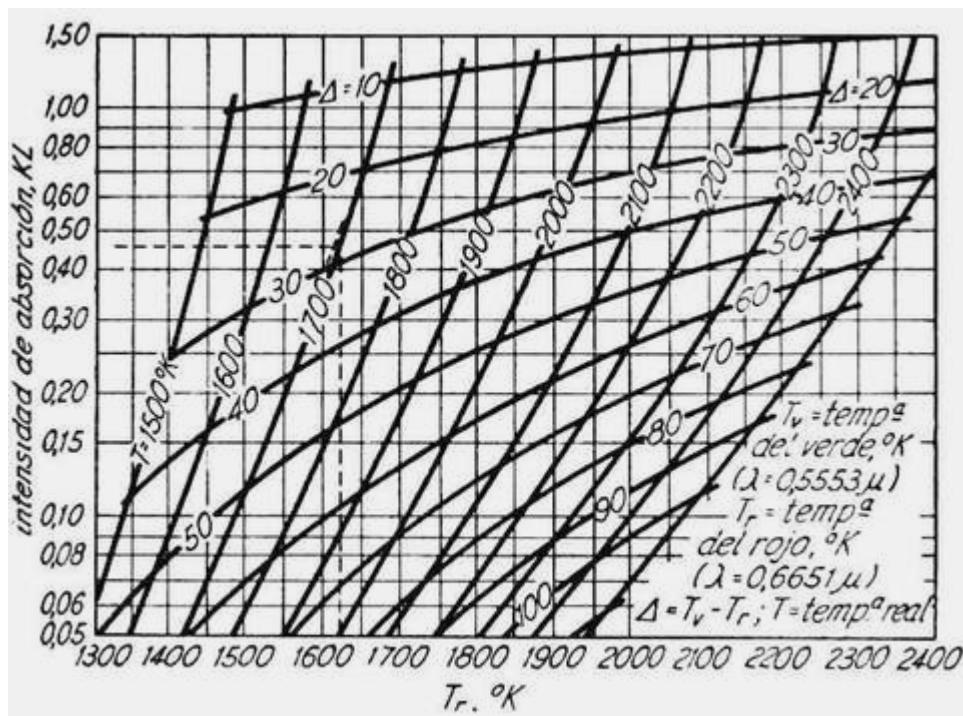
Donde:  $\sigma$  tiene el mismo significado que antes.  $A$  es el área de la superficie ideal que contiene el 90% de la llama.  $T_F$  es la temperatura absoluta de la llama.  $T_S$  es la temperatura absoluta de la superficie.  $e_F$  es la emisividad de la llama.  $e'_S$  es la emisividad virtual de la superficie.

La emisividad de la llama es una función del producto  $K \times L$  y de la temperatura de llama  $T_F$ , siendo  $K$  una función de la concentración y el tamaño de las partículas incandescentes, y  $L$  el espesor de la llama.

Tanto  $K$  como  $L$  son extremadamente difíciles de medir, y varían enormemente con las condiciones de operación. Lo que se puede hacer con relativa facilidad es medir la opacidad de la llama, que es dependiente del producto  $K \times L$ . La opacidad de la llama se mide en función de la diferencia de temperaturas aparentes de llama medidas con pirómetro óptico a diferentes longitudes de onda.



Como el coeficiente de absorvidad, íntimamente ligado a la opacidad, varía con la longitud de onda, siendo mayor la emisividad cuanto menor sea la longitud de onda, la medida de temperatura con pirómetro óptico usando filtro verde será mayor que la medida usando filtro rojo. Este tipo de medidas requiere una gran experiencia y mucha práctica, ya que son subjetivas en gran medida. Por medio de la temperatura medida con filtro rojo ( $\lambda = 555 \text{ m}\mu$ ) y la medida con filtro verde ( $\lambda = 660 \text{ m}\mu$ ) se determina  $\Delta = T_v - T_r$ . La medida de temperatura se debe hacer con el pirómetro apuntando a una superficie fría, preferentemente una ventana o mirilla, y nunca a una superficie refractaria caliente, a la carga ni a una superficie emisora. La temperatura real  $T$  del recinto no necesita medirse porque se puede obtener en función de  $T_r$  y  $T_v$ . El corrector  $\Delta$  se puede obtener de la siguiente gráfica, que también permite obtener  $T$ . El valor de  $K \times L$  se deberá multiplicar por un factor de forma que viene dado en la tabla 2 o 3, obteniendo así  $(K \times L)_{med}$ . El valor de  $(K \times L)_{med}$  y la temperatura real  $T$  permiten obtener la emisividad total de la llama en la figura siguiente.



**Ejemplo 17.8 Cálculo de la emisividad en un medio emisor.**

Se desea calcular el calor obtenido de la llama en un horno pequeño que se está usando como modelo para construir uno a escala industrial con dimensiones cuatro veces mayores, y que operará en las mismas condiciones. Las medidas realizadas fueron:  $T_v = 1825 \text{ } ^\circ\text{K}$ ,  $T_r = 1795 \text{ } ^\circ\text{K}$ ,  $T$  (paredes) =  $1750 \text{ } ^\circ\text{K}$ ,  $e'_S = 0.95$  es la emisividad máxima de las paredes. ¿Cuál será la cantidad de calor cedida por  $\text{m}^2$  de superficie de llama hacia las paredes del horno grande?.

**Solución**

$$T_v - T_r = 1825 - 1795 = 30 \Rightarrow T = 1875 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ y } K \times L = 0.54$$

En la tabla 2 para superficies paralelas de gran área y para valores prácticos de  $P \times L$  tenemos un factor de multiplicación de 1.8.

$$(K \times L)_{med} = K \times L \times 1.8 = 0.54 \times 1.8 = 0.97$$

En la última figura obtenemos para  $(K \times L)_{med} = 0.97$  que  $e_F = 0.416$ .

Esta sería la emisividad de llama del modelo.

Pero en el horno grande las dimensiones son cuatro veces mayores, y si suponemos que también lo será el espesor medio de la llama, la opacidad resulta ser  $(K \times L)_{med} = 4 \times 0.97 = 3.88$ . Por ello en la figura anterior obtenemos para el horno grande que  $e_F = 0.83$ .

De la ecuación (17-9):

$$\dot{Q} = \sigma e_F e'_S \left( T_F^4 - T_S^4 \right) A = 4.92 \times 10^{-8} \times 0.83 \times 0.95 \left( 1875^4 - 1750^4 \right) = 116000 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ hr}}$$

## BIBLIOGRAFIA

- “*Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor*” – Obert y Young.
- “*Procesos de Transferencia de Calor*” – D. Q. Kern.
- “*Transferencia de Calor*” – McAdams.
- “*Procesos de Termotransferencia*” – Isachenko, Osipova y Sukomiel.
- “*Transmisión del Calor y sus Aplicaciones*” – H. J. Stoever.
- “*Problemas de Termotransferencia*” – Krasnoschiokov y Sukomiel.
- “*Intercambio de Calor*” – Holman.
- “*Manual de fórmulas y datos esenciales de transferencia de calor para ingenieros*” – H. Y. Wong.

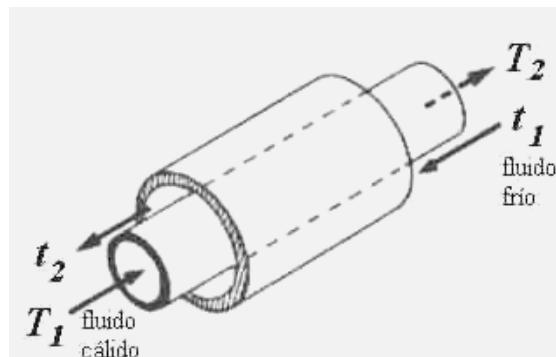
# CAPITULO 18

## INTERCAMBIADORES DE CALOR

### 18.1 Introducción. Conceptos fundamentales

Un intercambiador de calor se puede describir de un modo muy elemental como un equipo en el que dos corrientes a distintas temperaturas fluyen sin mezclarse con el objeto de enfriar una de ellas o calentar la otra o ambas cosas a la vez.

Un esquema de intercambiador de calor sumamente primitivo puede ser el siguiente.

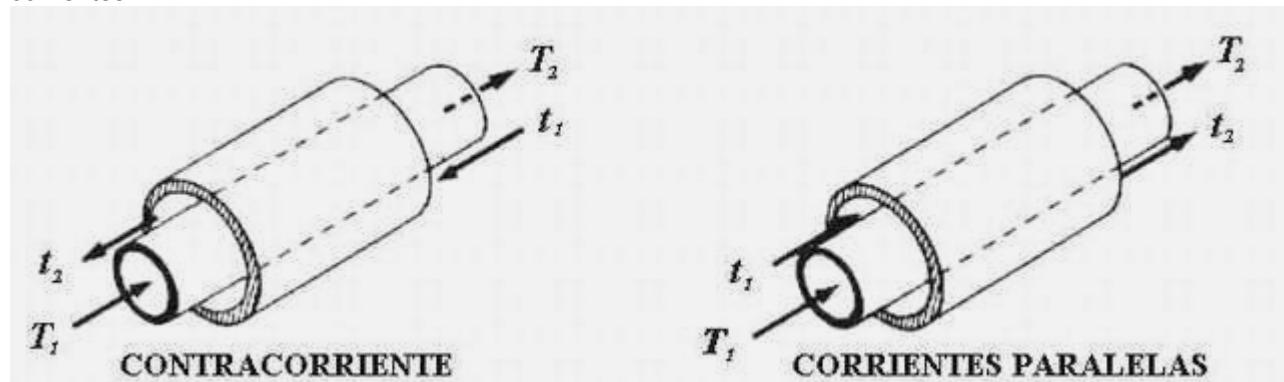


$t_1$  y  $t_2$  = temperaturas de entrada y salida del fluido frío.

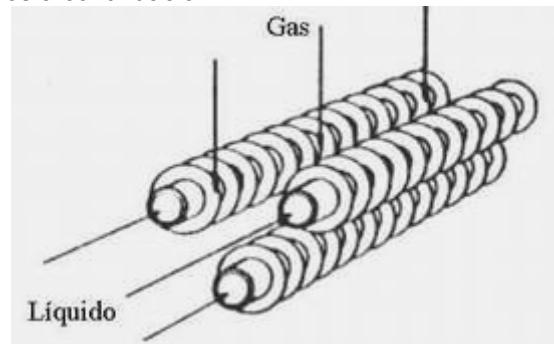
$T_1$  y  $T_2$  = temperaturas de entrada y salida del fluido caliente.

#### 18.1.1 Disposiciones de las corrientes

En el esquema anterior tenemos una situación que se ha dado en llamar "contracorriente" o "corrientes opuestas". En cambio si ambas corrientes tienen el mismo sentido se trata de "corrientes paralelas" o "equicorrientes".



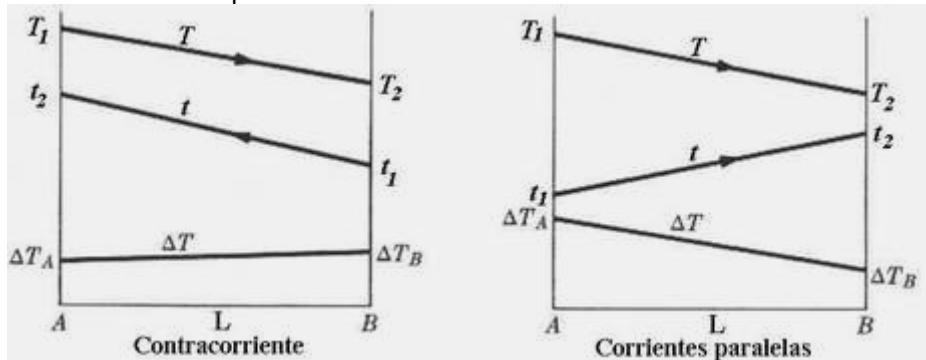
También se presenta una situación en la que ambas corrientes se cruzan en ángulo recto. En ese caso se habla de "corrientes cruzadas". Esta disposición se da con mayor frecuencia en el intercambio de calor de gases con líquidos, como vemos a continuación.



### 18.1.2 Diferencia media logarítmica de temperatura

Analicemos la diferencia operativa de temperatura en un intercambiador en el que hay una disposición en contracorriente pura.

Cuando se grafica la *temperatura* en función de la *longitud* del intercambiador se pueden dar dos situaciones típicas. En la primera ambas temperaturas,  $t$  (la temperatura del fluido frío) y  $T$  (temperatura del fluido cálido) varían simultáneamente;  $t$  lo hace creciendo desde  $t_1$  hasta  $t_2$  y  $T$  disminuyendo desde  $T_1$  hasta  $T_2$ . Esta situación es la que describe el intercambio de calor sin cambio de fase de ninguna de las dos corrientes. La figura de la izquierda ilustra este caso, en tanto que a la derecha observamos la figura que representa la disposición de corrientes paralelas.



En la otra situación que se puede dar en contracorriente uno de los dos fluidos experimenta un cambio de fase y su temperatura permanece constante durante todo el proceso o en una porción del mismo. La siguiente figura ilustra el caso de vapor de agua que se condensa intercambiando calor con agua que se calienta desde la temperatura  $t_{a1}$  hasta  $t_{a2}$  en tanto que la temperatura del vapor permanece constante.



En cualquiera de los dos casos, la variación de una o ambas temperaturas puede ser lineal, pero lo habitual es que no lo sea. En cualquier segmento de longitud "dx" del intercambiador situado a una distancia  $x$  del origen se verifica que (despreciando pérdidas y suponiendo que el coeficiente global de intercambio de calor "U" sea constante) la cantidad de calor intercambiada es:

$$\delta Q = U(T - t) a dx \quad (I)$$

Donde "a" es la superficie por unidad de longitud, es decir que:  $a dx = dA$ .

Además:  $\delta Q = WC dT = w c dt$

$W$  y  $w$  son los caudales máscicos del fluido cálido y frío respectivamente, y  $C$  y  $c$  son sus respectivos calores específicos.

Realizando una integración de la segunda ecuación desde  $x = 0$  hasta  $x = L$  tenemos:

$$\int_0^L WC dT = \int_0^L w c dt \Rightarrow WC(T - T_2) = w c(t - t_1) \Rightarrow T = T_2 + \frac{w c}{WC}(t - t_1)$$

Sustituyendo  $T$  en (I) tenemos:

$$\delta Q = w c dt = U \left( T_2 + \frac{w c}{WC}(t - t_1) - t \right) a dL$$

Reordenando la anterior igualdad de modo que todos los términos que contienen " $t$ " queden de un lado y los que contienen " $L$ " queden del otro tenemos:

$$\frac{Ua}{wc} dL = \frac{dt}{T_2 + \frac{wc}{WC} t_1 + \left( \frac{wc}{WC} - 1 \right) t} \Rightarrow \int_0^L \frac{Ua}{wc} dL = \int_0^L \frac{dt}{T_2 + \frac{wc}{WC} t_1 + \left( \frac{wc}{WC} - 1 \right) t}$$

Integrando:

$$\frac{Ua}{wc} = \frac{1}{\frac{wc}{WC}-1} \ln \frac{T_2 + \frac{wc}{WC}t_1 + \left(\frac{wc}{WC}-1\right)t_2}{T_2 + \frac{wc}{WC}t_1 + \left(\frac{wc}{WC}-1\right)t_1}$$

Esta expresión se simplifica a:

$$\frac{Ua}{wc} = \frac{1}{\frac{wc}{WC}-1} \ln \frac{T_2 - t_2}{T_2 - t_1}$$

Operando un poco finalmente se deduce que:

$$Q = U A \left( \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}} \right)$$

$$\Delta t_2 = T_1 - t_2$$

$$\Delta t_2 = T_1 - t_1$$

Donde:

$$\Delta t_1 = T_2 - t_1$$

$$\Delta t_1 = T_2 - t_2$$

contracorriente

equicorriente

El término entre paréntesis se suele llamar diferencia media logarítmica de temperatura y se abrevia *MLDT*. Esta expresión es la misma para flujo paralelo y en contracorriente. Mostraremos que el mas eficaz es el que presenta mayor diferencia de temperatura *MLDT* para las mismas condiciones.

#### ¿Flujo Paralelo o Contracorriente?

El flujo en contracorriente es mas efectivo que el flujo en corrientes paralelas a igualdad de todos los otros factores. Veamos un caso concreto.

#### Ejemplo 18.1 Cálculo de la diferencia media logarítmica de temperatura.

Calcular la *MLDT* para las siguientes condiciones: temperatura de entrada del fluido cálido:  $T_1 = 300$ ; temperatura de salida del fluido cálido:  $T_2 = 200$ ; temperatura de entrada del fluido frío:  $t_1 = 100$ ; temperatura de salida del fluido frío:  $t_2 = 150$ .

Solución

a) Equicorrientes.

$$\Delta t_2 = T_1 - t_1 = 300 - 100 = 200$$

$$\Delta t_1 = T_2 - t_2 = 200 - 150 = 50$$

$$MLDT = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}} = \frac{200 - 50}{\ln \frac{200}{50}} = 108$$

b) Contracorrientes.

$$\Delta t_2 = T_1 - t_2 = 300 - 150 = 150$$

$$\Delta t_1 = T_2 - t_1 = 200 - 100 = 100$$

$$MLDT = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}} = \frac{150 - 100}{\ln \frac{150}{100}} = 123.5$$

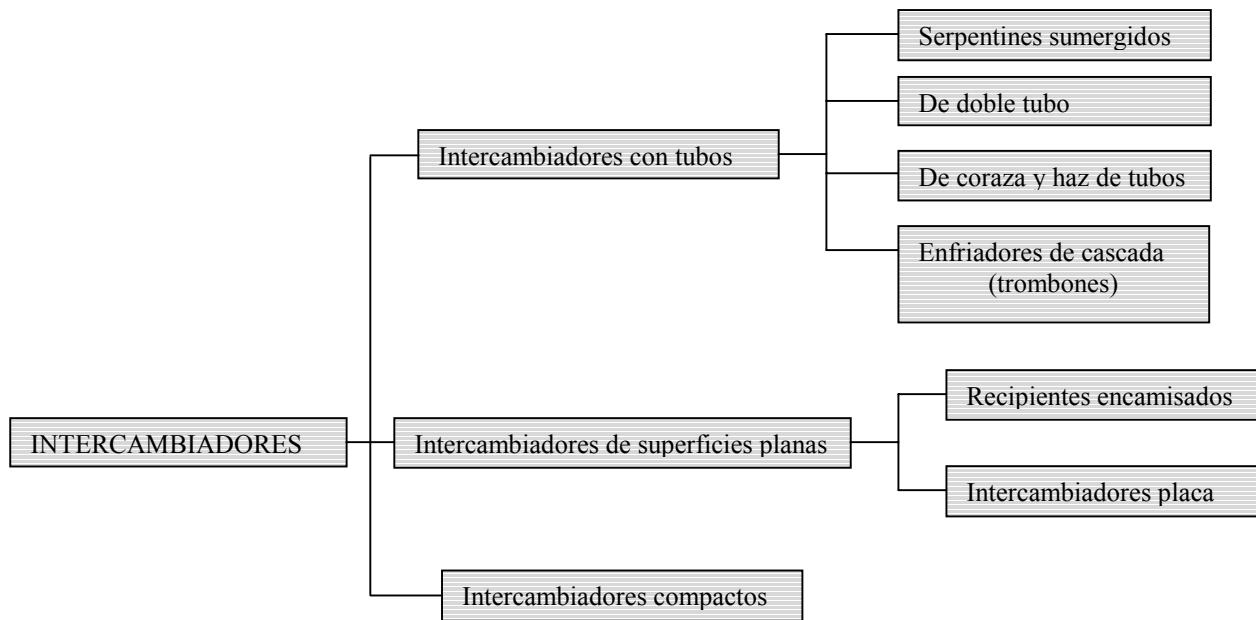
Al ser mayor la fuerza impulsora, contracorrientes se debe preferir siempre.

## 18.2 Clases de intercambiadores

El intercambiador de calor es uno de los equipos industriales más frecuentes. Prácticamente no existe industria en la que no se encuentre un intercambiador de calor, debido a que la operación de enfriamiento o calentamiento es inherente a todo proceso que maneje energía en cualquiera de sus formas.

Existe mucha variación de diseños en los equipos de intercambio de calor. En ciertas ramas de la industria se han desarrollado intercambiadores muy especializados para ciertas aplicaciones puntuales. Tratar todos los tipos sería imposible, por la cantidad y variedad de ellos que se puede encontrar.

En forma muy general, podemos clasificarlos según el tipo de superficie en:



#### Intercambiadores con tubos lisos rectos

Los intercambiadores de tubos lisos rectos son los más abundantes. La causa de su generalización es su mayor flexibilidad. Pueden ser de doble tubo o de haz de tubos y coraza. Mas adelante se describen con mayor detalle.

#### Intercambiadores de serpentines sumergidos

Los intercambiadores de serpentín se usan en casos en que no hay tiempo o dinero para adquirir un equipo comercial, ya que son fáciles de construir en un taller. Al ser fácilmente removibles y transportables se usan mucho para instalaciones provisionarias. El rendimiento del intercambio es bueno y son fáciles de limpiar exteriormente. La limpieza interior generalmente no es problema, ya que la aplicación mas frecuente es para calentamiento, generalmente con vapor. El vapor no ensucia, pero es bastante corrosivo.

#### Intercambiadores con superficies extendidas

Después de los intercambiadores de tubos lisos rectos son los mas frecuentes. Existen muchos medios para aumentar la superficie de intercambio; el usado mas a menudo son las aletas. Estas pueden ser transversales o longitudinales, según que el plano de las aletas sea normal al eje central del tubo o pase por el mismo.

#### Intercambiadores placa

Un intercambiador placa consiste en una sucesión de láminas de metal armadas en un bastidor y conectadas de modo que entre la primera y la segunda circule un fluido, entre la segunda y la tercera otro, y así sucesivamente. Se trata de equipos muy fáciles de desarmar para su limpieza. En la disposición mas simple hay sólo dos corrientes circulando, y su cálculo es relativamente sencillo. El cálculo se puede encontrar en el libro de Cao.

#### Intercambiadores compactos

Los intercambiadores compactos han sido desarrollados para servicios muy específicos y no son habituales. Existen muchísimos diseños distintos, para los que no hay ninguna metodología general. Cada fabricante tiene sus diseños y métodos de cálculo propios. Para imaginar un intercambiador compacto supongamos tener una corriente de gas a elevada temperatura ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) que se desea intercambie calor con aire a temperatura normal. El espacio es sumamente escaso, por lo que se compra un intercambiador construido horadando orificios en un cubo de grafito. Los orificios (tubos en realidad, practicados en la masa de grafito) corren entre dos caras opuestas de modo que existe la posibilidad de agregar una tercera corriente. El cálculo de este intercambiador es relativamente simple. Otras geometrías mas complejas requieren métodos de cálculo muy elaborados.

#### Chaquetas

Se denomina chaqueta al doble fondo o encamisado de un recipiente. El propósito de este equipo generalmente es calentar el contenido del recipiente. Son bastante menos eficientes que los serpentines, tienen mayor costo inicial y resultan bastante difíciles de limpiar mecánicamente porque el acceso al interior de la camisa es complicado. En comparación con los serpentines, las camisas son una pobre elección. Un serpentín de la misma superficie tiene un intercambio de calor bastante mayor, alrededor de un 125% calculado en base a la camisa.

### Enfriadores de cascada

Estos equipos consisten en bancos de tubos horizontales, dispuestos en un plano vertical, con agua que cae resbalando en forma de cortina sobre los tubos formando una película. Se pueden construir con tubos de cualquier tamaño pero son comunes de 2 a 4" de diámetro. Constituyen un método barato, fácil de improvisar pero de baja eficiencia para enfriar líquidos o gases con agua que puede ser sucia, o cualquier líquido frío.

### **18.3 Intercambiadores con tubos lisos**

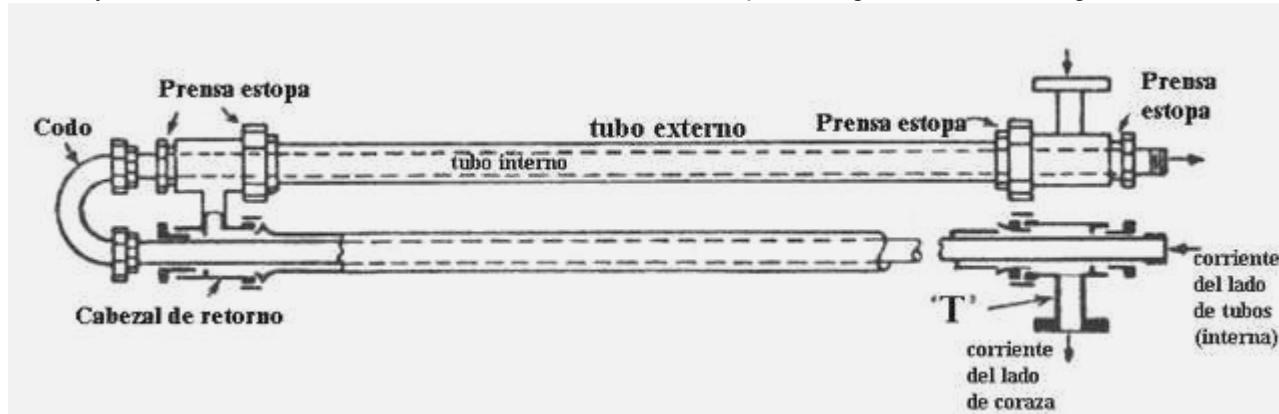
Los intercambiadores más habituales son, como dijimos, los que usan tubos. Estos comprenden a los serpentines, intercambiadores de doble tubo y los intercambiadores de tubo y coraza. Vamos a describir brevemente cada uno de ellos, y a discutir los usos y aplicaciones de cada uno.

#### **18.3.1 Serpentines**

Un intercambiador de serpentín es un simple tubo que se dobla en forma helicoidal y se sumerge en el líquido. Se usa normalmente para tanques y puede operar por convección natural o forzada. Debido a su bajo costo y rápida construcción se improvisa fácilmente con materiales abundantes en cualquier taller de mantenimiento. Usualmente se emplea tubería lisa de  $\frac{3}{4}$  a 2 pulgadas.

#### **18.3.2 Intercambiadores de doble tubo**

El intercambiador de doble tubo es el tipo más simple que se puede encontrar de tubos rectos. Básicamente consiste en dos tubos concéntricos, lisos o aletados. Normalmente el fluido frío se coloca en el espacio anular, y el fluido cálido va en el interior del tubo interno. La disposición geométrica es la siguiente:



El intercambiador está formado por varias unidades como las mostradas en el esquema. Cada una de ellas se llama "horquilla" y se arma con tubo roscado o bridado común y corriente. Las uniones también pueden ser soldadas, pero esto no es habitual pues dificulta el armado y desarmado para su limpieza.

El flujo en este tipo y similares es a contracorriente pura, excepto cuando hay caudales grandes que demandan un arreglo en serie-paralelo. El flujo en contracorriente pura resulta en hasta un 20% mas de intercambio comparado con el arreglo en equicorrientes de modo que si se manejan corrientes pequeñas este equipo es el mejor, y también el mas económico.

Las longitudes de horquilla máximas son del orden de 18 a 20 pies. Si se usan largos no soportados mayores, el tubo interno se dobla y distorsiona el espacio anular, causando mala distribución del flujo en el mismo debido a su excentricidad y disminuyendo el coeficiente global.

Veamos algunas de sus ventajas.

Son flexibles, fáciles de armar y mantener.

- La cantidad de superficie útil de intercambio es fácil de modificar para adaptar el intercambiador a cambios en las condiciones de operación, simplemente conectando mas horquillas o anulándolas; desconectarlas lleva minutos.
- Se modifican en poco tiempo, con materiales abundantes en cualquier taller.
- No requieren mano de obra especializada para el armado y mantenimiento.
- Los repuestos son fácilmente intercambiables y obtenibles en corto tiempo.

Algunas de sus aplicaciones: cuando un fluido es un gas, o un líquido viscoso, o su caudal es pequeño, mientras el otro es un líquido de baja viscosidad, o con alto caudal. Son adecuados para servicios con corrientes de alto ensuciamiento, con lodos sedimentables o sólidos o alquitranes por la facilidad con que se limpian. Si hay una buena respuesta a la limpieza química o los fluidos no ensucian, las uniones pueden ser soldadas para resistir altas presiones de operación. Son bastante comunes en procesos frigoríficos.

En una variante del intercambiador de doble tubo, intermedia entre estos y los intercambiadores de haz de tubos y coraza, se reemplaza el tubo interior único por una cantidad pequeña de tubos finos. Esto se hace para aumentar la superficie de intercambio y la velocidad lineal en el espacio de la coraza, lo que a su vez aumenta también el intercambio de calor. Las diferencias entre estos intercambiadores y los de haz de tubos y coraza son las siguientes.

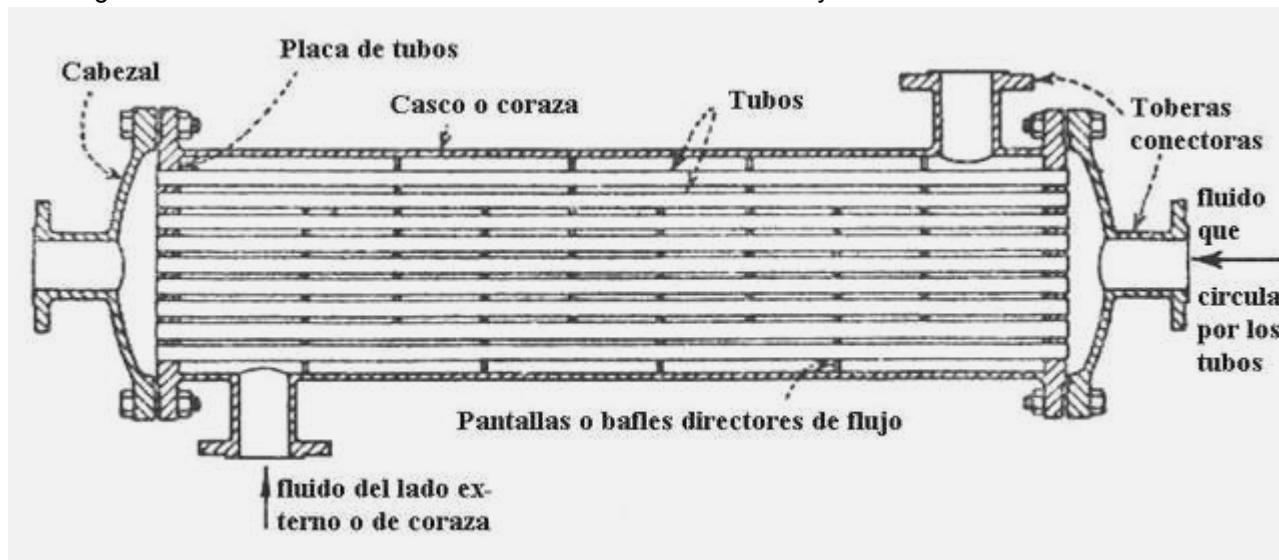
- 1) En los intercambiadores tipo horquilla de tubos internos múltiples los mismos pueden estar más cerca unos de otros que en los de haz de tubos y coraza. En los intercambiadores de haz de tubos y coraza la relación (espaciado de tubos)/(diámetro de tubos internos) normalmente es del orden de 1.25 a 1.5, mientras que en los intercambiadores tipo horquilla de tubos internos múltiples esta relación puede ser menor de 1.25.
- 2) El largo no soportado de tubos admisible en el tipo horquilla no es tan grande como en los de tipo casco y tubos, debido a la ausencia de bafles y estructuras auxiliares de soporte.

### **18.3.3 Intercambiadores de haz de tubos y coraza**

Los intercambiadores de tipo haz de tubos y coraza se usan para servicios en los que se requieren grandes superficies de intercambio, generalmente asociadas a caudales mucho mayores de los que puede manejar un intercambiador de doble tubo. En efecto, el intercambiador de doble tubo requiere una gran cantidad de horquillas para manejar servicios como los descriptos, pero a expensas de un considerable consumo de espacio, y con aumento de la cantidad de uniones que son puntos débiles porque en ellas la posibilidad de fugas es mayor.

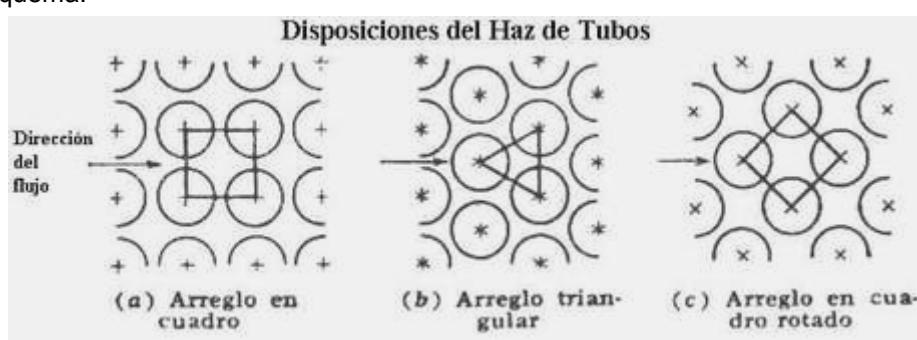
La solución consiste en ubicar los tubos en un haz, rodeados por un tubo de gran diámetro denominado coraza. De este modo los puntos débiles donde se pueden producir fugas, en las uniones del extremo de los tubos con la placa, están contenidos en la coraza. En cambio en un conjunto de horquillas estos puntos están al aire libre.

En la siguiente ilustración vemos un intercambiador de haz de tubos y coraza.



Como se puede observar, el fluido que ha de circular en el interior de los tubos ingresa por el cabezal derecho y se distribuye por los orificios de la placa en el haz de tubos. El fluido de la coraza, en cambio, circula por el exterior del haz de tubos, siguiendo una trayectoria tortuosa por el efecto de las pantallas (bafles) o tabiques deflectores. A este intercambiador se lo denomina tipo 1-1, por tener un solo paso por la coraza y por los tubos. De tener dos pasos por los tubos y uno por la coraza se llamaría tipo 2-1.

El flujo en la coraza es casi perpendicular al haz de tubos. Las disposiciones del haz se pueden observar en el siguiente esquema.



Existen tres tipos básicos de intercambiadores de haz de tubos y coraza. Dentro de cada uno de ellos hay numerosos subtipos diseñados para circunstancias de operación específicas.

La construcción ha sido normalizada por una institución privada de los EEUU llamada T.E.M.A (Tubular Ex-changers Manufacturers Association). Dichas normas han sido aceptadas en todo el mundo, y se pueden encontrar en todos los textos especializados en intercambiadores de calor.

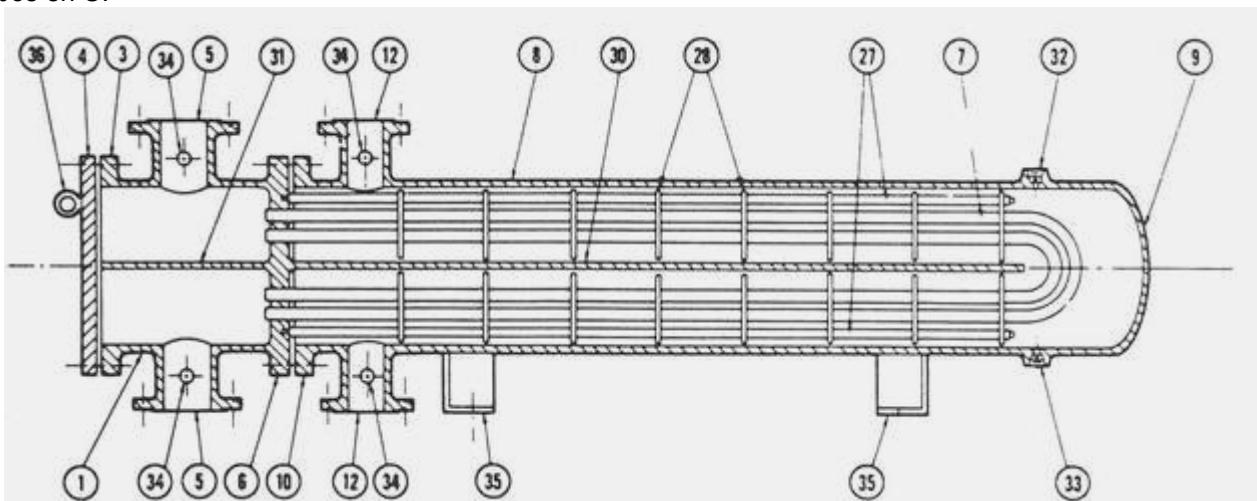
Los tres tipos básicos son:

- Tubos en U
- De cabezal fijo
- De cabezal flotante

Vamos a describir brevemente cada tipo y sus aplicaciones.

#### **18.3.3.1 Intercambiadores de tubos en U**

Los intercambiadores de tubos en U tienen los tubos del haz doblados formando una U para evitar una de las dos placas de tubos, que al separar el espacio del fluido de la coraza del espacio del fluido de tubos ofrece un punto débil en la unión de los tubos con la placa que puede ser causa de fugas. Además, los tubos en U presentan cambios de dirección más graduales, porque la curva que forman en el extremo es muy abierta, lo que ofrece menor resistencia al flujo. El siguiente croquis muestra un típico intercambiador de tubos en U.



Los números en cada círculo identifican las partes principales del equipo, cuyo significado se aclara más adelante. Es uno de los tipos de intercambiador más usados. Los servicios en los que se pueden usar son los siguientes:

- Servicio limpio, ninguna corriente ensucia.
- Presión extrema en un lado. Por ejemplo, del lado del casco.
- Condiciones de temperatura que causan severos esfuerzos térmicos, particularmente cambios repetitivos o de inversión cíclica de temperatura que requieren aliviarse por expansión. El haz en U se expande libremente, evitando así elevados esfuerzos de corte en el cabezal.
- A veces para servicios con hidrógeno a presiones extremas (síntesis de amoníaco, por ejemplo) usando una construcción totalmente soldada con haz no removible. Este tipo de servicio prácticamente no ensucia.
- Para permitir localizar la boca de entrada de coraza lejos del haz de tubos. Esto a veces es necesario cuando la velocidad del fluido de casco es demasiado alta, lo que puede causar vibraciones destructivas en el haz de tubos.

*Problemas con este tipo de intercambiador:*

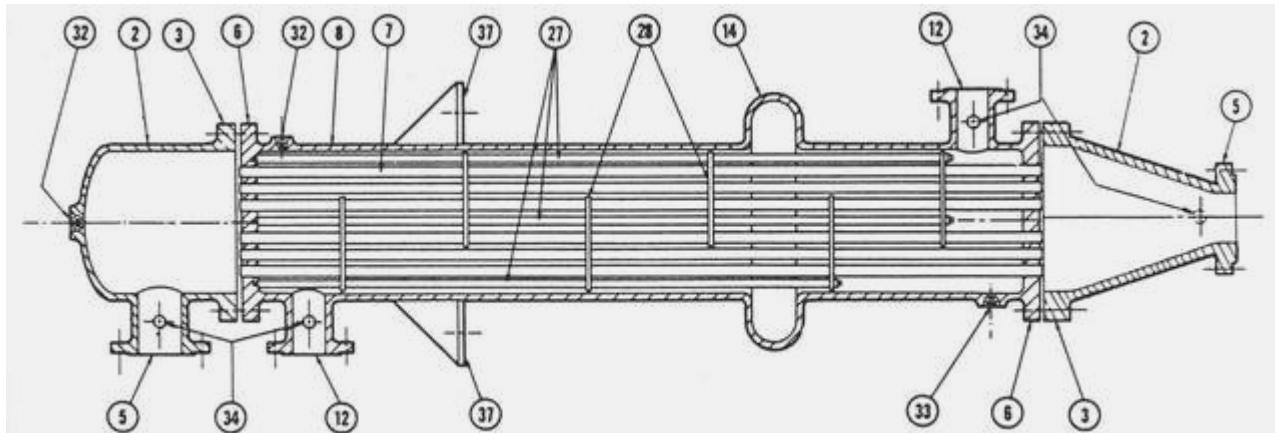
- La limpieza mecánica del interior del haz es difícil si se produce ensuciamiento en el sector recto, y a menudo imposible si se produce en las curvas.
- La limpieza mecánica del exterior del haz es muy difícil en el sector curvo.
- Es imposible tener contracorriente pura (un paso en los tubos, un paso en la coraza) con la disposición en U que por naturaleza debe tener al menos dos pasos en los tubos.
- Los tubos no son fáciles de cambiar, y a veces no se pueden cambiar de ninguna manera. Si un tubo no se puede cambiar, habrá que cerrarlo. Si se espera que haya daño en los tubos, habrá que prever un exceso razonable de cantidad de tubos para cubrir la posible disminución de número de tubos debido a tubos clausurados.

### **18.3.3.2 Intercambiadores de cabezal fijo**

Es el tipo mas popular cuando se desea minimizar la cantidad de juntas, no hay problemas de esfuerzos de origen térmico y no es preciso sacar el haz (ambos fluidos no son corrosivos y el fluido del lado de coraza es limpio). Este tipo de intercambiador es sumamente proclive a tener fallas cuando hay esfuerzo térmico severo, resultando en que se producen fugas tanto internas como externas. Las internas son extremadamente peligrosas porque no son fáciles de detectar. Por ello es necesario realizar un análisis térmico considerando todas las fases de operación: arranque, normal, variaciones y anormal, para detectar y aliviar condiciones de esfuerzo térmico. Para analizar el esfuerzo térmico se debe calcular las temperaturas promedio de los tubos y la coraza, y por medio del módulo de elasticidad y del coeficiente de expansión térmica se calcula la diferencia de expansión entre la coraza y los tubos y la tensión. Si los tubos se expanden mas que la coraza, están bajo esfuerzo de compresión. Si los tubos se expanden menos que la coraza, sufren esfuerzo de tracción. Esto es importante para determinar el tipo de unión entre tubos y placa. Esta puede ser mandrilada o soldada. Si el esfuerzo es tan grande que se requiere una junta de expansión, se la debe seleccionar para que opere bajo corrosión y fatiga sin fallas, porque si una junta falla, no hay salida: hay que sacarlo de operación y mandarlo a reparar. Debido a que las juntas de expansión son mas delgadas que la coraza, es preferible evitar su uso cuando esto sea posible si el fluido del lado de coraza es corrosivo.

Las uniones soldadas de haz y placa son mas robustas y confiables que las uniones mandriladas o expandidas, pero algo mas caras. Soldar con latón o plomo es una solución de costo intermedio, que muchos prefieren cuando no se espera corrosión y la expansión térmica será baja.

A continuación vemos un croquis que muestra la disposición de un intercambiador de cabezal fijo.



Los números en cada círculo identifican las partes principales del equipo, cuyo significado se aclara más adelante.

#### *Problemas con este tipo de intercambiador:*

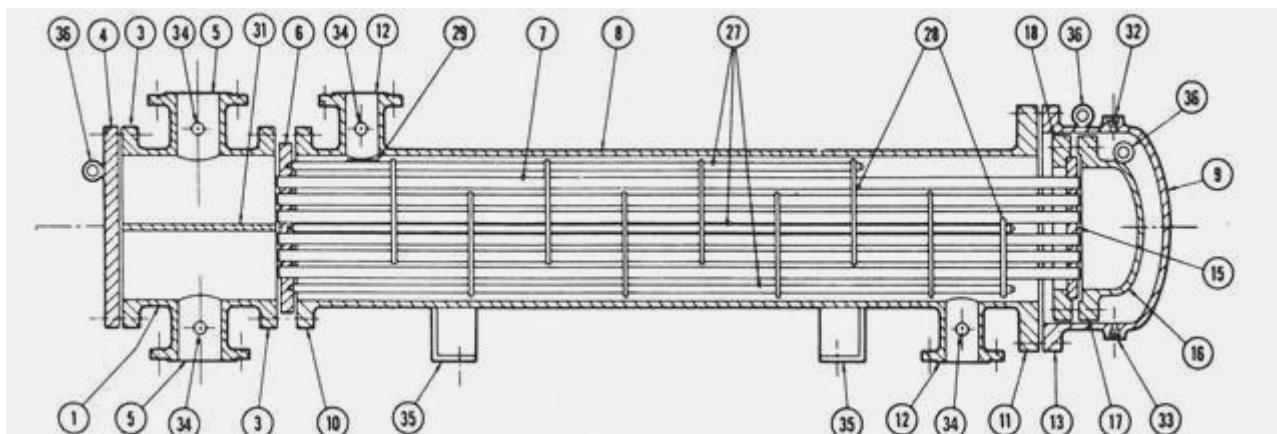
- El haz de tubos fijo no se puede inspeccionar o limpiar mecánicamente una vez instalado.
  - El esfuerzo de origen térmico debe ser bajo o despreciable. Si no, se pueden usar juntas de expansión en la coraza, pero no cuando la presión es alta y/o el fluido es corrosivo.

En resumen, tomando unas cuantas precauciones razonables, el intercambiador de cabezal fijo es una opción comparativamente atractiva y más barata que la de cabezal flotante.

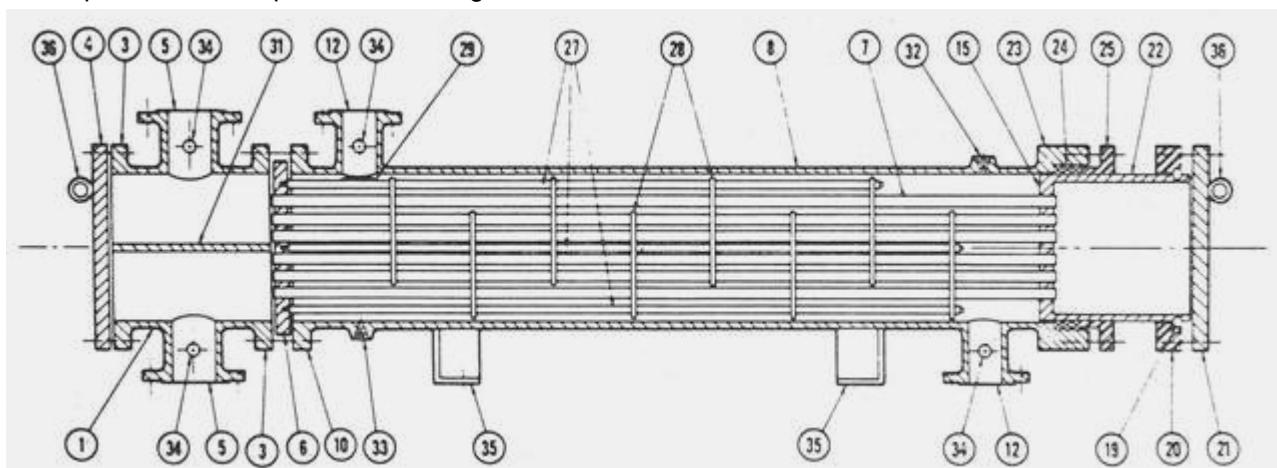
### **18.3.3.3 Intercambiadores de cabezal flotante**

Es el tipo mas sofisticado (y caro) de intercambiador de haz de tubos y coraza. Está indicado en servicios en los que la limpieza de tubos y/o su reemplazo es frecuente. Hay dos tipos básicos de intercambiador de cabezal flotante. Uno emplea un cabezal "flotante" (es decir, deslizante) con o sin anillo seccionado ("split ring"). El otro usa empaquetadura para permitir la expansión térmica. Este se llama comúnmente intercambiador de cabezal flotante de unión empaquetada y no se usa en servicio con fluidos peligrosos o cuando las fugas pueden ser tóxicas. Hay numerosos subtipos de intercambiador de cabezal flotante cuyas diferencias están en el diseño del cabezal y la cubierta. Los diseños de cubierta apuntan a evitar o prevenir que se tuerza el cabezal o el haz de tubos, lo que puede producir fugas. Muchas dependen de un maquinado preciso y un armado y abalonado muy exacto. Son evidentemente mas caras. Otras usan un anillo espaciador y/o un segundo anillo o abrazadera a 90° de la primera para obtener una unión mas fuerte. El cabezal generalmente está soportado por una placa.

A continuación un croquis que ilustra un intercambiador de cabezal flotante interno de cabezal deslizante sin anillo dividido. Note que tanto el casquete de la coraza como el del cabezal interno tienen una anilla de sujeción (36) para poder manipularlos.



El siguiente croquis ilustra un intercambiador de cabezal flotante de empaquetadura. Note que dado que el cabezal de arrastre roza contra la empaquetadura, hay un desgaste que obliga a que esta se deba inspeccionar periódicamente para evitar las fugas.



El significado de los números en cada círculo para esta figura y las anteriores es el siguiente.

- |  |   |
|--|---|
| 1. Cabezal estacionario, canal del fluido de tubos       | 20. Brida de apoyo deslizante                   |
| 2. Cabezal estacionario, casquete                        | 21. Cubierta del cabezal flotante, externa      |
| 3. Brida de cabezal estacionario, canal o casquete       | 22. Faldón del espejo flotante                  |
| 4. Cubierta de canal                                     | 23. Brida del prensaestopas                     |
| 5. Tobera de cabezal estacionario                        | 24. Empaque                                     |
| 6. Espejo o haz estacionario                             | 25. Prenaestopas o empaquetadura                |
| 7. Tubos   | 26. Anillo de cierre hidráulico                 |
| 8. Coraza  | 27. Bielas y espaciadores                       |
| 9. Cubierta de la coraza                                 | 28. Deflectores transversales o placas de apoyo |
| 10. Brida de la coraza, extremo del cabezal estacionario | 29. Placa de choque                             |
| 11. Brida de la coraza, extremo del cabezal posterior    | 30. Deflector longitudinal                      |
| 12. Tobera de la coraza                                  | 31. Separación de paso                          |
| 13. Brida de la cubierta de la coraza                    | 32. Conexión de ventila                         |
| 14. Junta de expansión                                   | 33. Conexión de drenaje                         |
| 15. Espejo flotante                                      | 34. Conexión de instrumentos                    |
| 16. Cubierta del cabezal flotante                        | 35. Pie de soporte                              |
| 17. Brida del cabezal flotante                           | 36. Anilla de sujeción                          |
| 18. Dispositivo de apoyo del cabezal flotante            | 37. Ménsula de soporte                          |
| 19. Anillo de corte dividido                             | 38. Vertedero                                   |
|  | 39. Conexión del nivel del líquido              |

El diámetro del cabezal a menudo es mayor que el de la coraza, de modo que la coraza tiene que tener un cabezal uno o dos tamaños de tubo mayor que el resto. Si los tubos son cortos y el peso del cabezal es demasiado grande, se puede producir un brazo de palanca que tensione el haz, con peligro de rotura de las uniones con las placas, lo que se puede prevenir soldando una o dos barras al extremo del cabezal de la coraza para que el cabezal flotante se desplace sobre las barras que actúan como guías y soportes.

El cabezal flotante de anillo partido emplea una abrazadera dividida en varias partes, con numerosas juntas que se deben maquinar con precisión para obtener una unión estanca.

Este es un punto obviamente débil en este diseño si se opera con alta presión. Se sugiere ser muy cuidadoso si las presiones son mayores de 600 libras por pulgada cuadrada.

El diseño de cabezal flotante de arrastre no usa anillo dividido. El bonete del cabezal es del mismo tamaño que la coraza. Debido al hecho de que el cabezal se encuentra próximo al extremo, este tipo de intercambiador no es adecuado para un paso por los tubos. Para resolver este problema, se puede hacer salir el fluido de tubos a través del extremo de coraza, pero esto origina otra unión empaquetada y por lo tanto crea un punto extra de fuga potencial. Otro problema del diseño de cabezal flotante de arrastre es el hecho de que para el mismo diámetro del haz, el diámetro del haz es dos (y a veces mas) veces mayor que en el diseño de anillo partido. El espacio anular entre el haz y la carcasa es mucho mayor que en el caso del diseño de anillo partido, y el caudal de fuga (que no atraviesa el haz de tubos) que se deriva por este espacio es mayor, lo que resulta en una menor eficiencia del intercambio. Esta corriente que escapa por el espacio anular se puede minimizar (¡pero no eliminar!) por medio de cintas o tiras de sellado. Por esta razón, la gente que hace o calcula intercambiadores de calor a menudo, generalmente prefiere el diseño de anillo partido, mientras que la gente de mantenimiento ama el diseño de cabezal flotante, que les da menos problemas. Un problema de todos los diseños de cabezal flotante es que los puntos de fuga interna potencial están en el prensaestopas del cabezal. Ahora bien, la fuga interna (es decir, contaminación por mezcla de las dos corrientes) es un problema sólo detectable mediante un cuidadoso monitoreo de las propiedades de ambas corrientes. Si la contaminación es un problema, querrá inspeccionar a menudo los prensaestopas del cabezal y de las uniones del haz para prevenir una fuga, lo que deberá hacer desconectando el equipo y extrayendo el haz para una inspección cuidadosa.

#### **18.4 Intercambiadores con superficies extendidas**

Los tubos aletados se usan porque las aletas aumentan el intercambio de calor en alrededor de 10 a 15 veces por unidad de longitud.

Las aletas se fabrican de una gran variedad de diseños y formas geométricas. Las aletas longitudinales se usan en intercambiadores de doble tubo, mientras que las aletas transversales circulares cortas (lowfins) se usan en intercambiadores de haz de tubos y coraza.

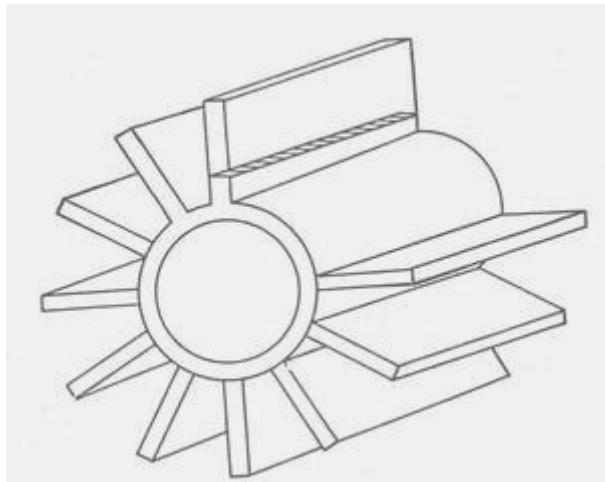
Esto se debe al hecho de que en los intercambiadores de doble tubo el flujo es paralelo a los tubos, mientras en los de haz de tubos y coraza es normal al banco de tubos. Aletas mas altas (highfins) se usan en intercambiadores sin coraza o con flujo normal al eje del banco de tubos.

Existe una enorme variedad de diseños de intercambiadores con superficies extendidas, pero los mas comunes son los derivados de los diseños básicos de intercambiadores de tubos lisos. Es decir, intercambiadores de doble tubo, de serpentina o de haz de tubos y coraza en los que se usa tubo aletado. Veamos algunos de los mas comunes.

##### **18.4.1 Intercambiadores de doble tubo aletados**

Tanto en el caso de intercambiadores de un solo tubo como multituero las aletas son longitudinales, continuas y rectas. Otros tipos de aleta son poco usadas, porque la resistencia hidráulica que ofrecen es mayor sin aumento de la eficacia de intercambio, además de ser mas caras. Se usan principalmente en el calentamiento de líquidos viscosos, en casos en que los líquidos tienen propiedades de intercambio de calor y de ensuciamiento muy diferentes, y cuando la temperatura del fluido a calentar no puede exceder un máximo.

Por lo general la disposición geométrica de las aletas es en el exterior del tubo interno, como vemos en el siguiente croquis.



El uso de aletas también tiene justificación económica porque reduce significativamente el tamaño y cantidad de unidades de intercambio requerida para un determinado servicio.

Otra aplicación de los tubos aletados es el calentamiento de líquidos sensibles al calor, lodos o pastas. Debido a la mayor área de intercambio, las aletas distribuyen el flujo de calor más uniformemente. Al calentar aceites o asfalto, por ejemplo, la temperatura de las aletas es menor que la de la cara externa del tubo interior.

Por lo tanto, la temperatura de la capa de aceite o asfalto en contacto con las aletas es menor, reduciendo en consecuencia el peligro de deterioro o carbonización, producción de coque y dañar o eventualmente ocluir parcialmente el intercambiador, reduciendo drásticamente su eficiencia de intercambio.

En aplicaciones de enfriamiento, colocando la corriente a enfriar del lado de las aletas (de la coraza) se obtiene un enfriamiento a mayor temperatura, de modo que la solidificación de ceras en hidrocarburos viscosos o la cristalización o depósitos en barros es menor o inexistente.

#### **18.4.2 Intercambiadores de haz de tubos aletados**

El tipo de aleta más comúnmente usado es la transversal. Los intercambiadores con aletas transversales se usan principalmente para enfriamiento o calentamiento de gases en flujo cruzado. La aleta transversal más común es la tipo disco, es decir de forma continua. Contribuyen a ello razones de robustez estructural y bajo costo, mas que la eficiencia de la aleta, que es menor para el tipo disco que para otras formas más complejas.

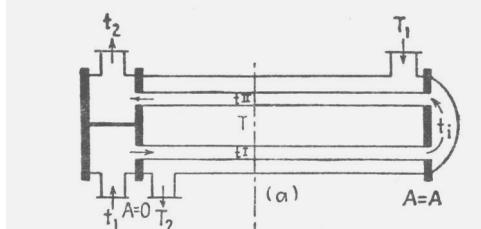
Las aplicaciones actuales más comunes son en los siguientes servicios: enfriamiento de agua con aire, condensación de vapor, economizadores y recalentadores de vapor en hornos de calderas y serpentines de enfriamiento de aire en acondicionadores y otros servicios que involucran calentamiento o enfriamiento de gases. Estas aplicaciones en general no requieren coraza, ya que el haz de tubos no se encuentra confinado sino bien interpuesto en el canal conductor de gases. El flujo en todos los casos es cruzado.

Los intercambiadores de haz de tubos aletados y coraza se emplean en las mismas condiciones que mencionamos anteriormente, fundamentalmente cuando la temperatura del lado de coraza no puede exceder un cierto valor relativamente bajo y las condiciones de operación indican este tipo de intercambiador.

#### **18.5 La diferencia “efectiva” o “verdadera” de temperaturas**

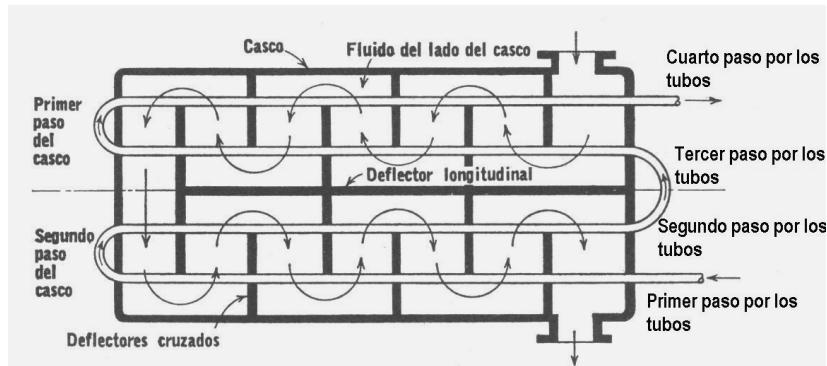
En la práctica industrial, muchas veces conviene usar disposiciones de flujo que se apartan de la clásica de contracorriente pura usada para deducir la expresión de la  $MLDT$ . Por ejemplo, en el caso de los intercambiadores de haz de tubos y coraza puede suceder que se necesiten dos unidades de un paso por los tubos y uno por la coraza, pero por razones de espacio no hay lugar para acomodar las dos unidades. Los fabricantes han resuelto este problema construyendo unidades con uno o más pasos en la coraza y varios pasos por los tubos, que permiten usar una sola coraza de mayor diámetro para contener todos los tubos que tendrían los intercambiadores de un solo paso. Esto tiene la ventaja de que se ahorra el costo de las corazas, que son más caras por unidad de peso que los tubos.

Supongamos por ejemplo que deseamos acomodar dos intercambiadores de un solo paso en una sola coraza. El resultado es lo que se denomina intercambiador de tipo 1-2, porque tiene un paso por la coraza y dos por los tubos. El siguiente croquis muestra la estructura de un intercambiador 1-2.



Observando el croquis vemos qué significa la expresión “varios pasos por los tubos”. En este caso el fluido cálido (que circula por el exterior de los tubos, es decir por la coraza) tiene un solo paso por la coraza, porque la recorre de derecha a izquierda de un solo tirón, sin experimentar ningún cambio de dirección. En cambio el fluido frío que entra y sale por la izquierda recorre toda la longitud del intercambiador de izquierda a derecha en el primer paso, y se calienta desde  $t_1$  hasta  $t_i$ . Acto seguido cambia de dirección haciendo una vuelta de  $180^\circ$  y recorre nuevamente toda la longitud del intercambiador de derecha a izquierda en el segundo paso.

En ciertos casos, se pueden producir situaciones más complicadas aún. Supongamos por ejemplo que se duplica el caudal del fluido frío, para lo que se necesitarían dos intercambiadores 1-2, pero por razones de espacio no se pueden acomodar. Entonces podemos unir los dos intercambiadores 1-2 formando un intercambiador 2-4, en el que el fluido de casco tiene dos pasos por la coraza y el fluido de tubos hace cuatro pasos por los tubos. El siguiente croquis muestra la disposición de las corrientes en un intercambiador 2-4.



El principal problema que plantean estas disposiciones de las corrientes es el cálculo de la diferencia de temperaturas. Resulta deseable y conveniente retener la forma de la ecuación (15-54) pero esto nos obliga a definir una diferencia "efectiva" de temperaturas. Veamos porqué.

En el croquis del intercambiador 2-4 el fluido del interior de tubos intercambia calor con el de casco a contracorrientes en el primer paso. Lo mismo sucede en el primer paso del intercambiador 1-2. Pero en el segundo paso el intercambio de calor ocurre con corrientes paralelas en ambos casos. Esto nos indica que la diferencia de temperaturas no se puede calcular como en la disposición a contracorriente ni como en disposición a corrientes paralelas, sino como una mezcla de ambos casos. Pero sigamos analizando el croquis del intercambiador 2-4. En el espacio que queda entre los deflectores el flujo del lado de casco es perpendicular a los tubos. Pero de inmediato se llega a la abertura de cada deflector y el fluido se ve obligado a cambiar de dirección, de modo que en la abertura es prácticamente paralelo a los tubos. Como vemos, la situación es bastante complicada y demuestra que no se puede calcular la diferencia de temperaturas como si fuese un simple caso de flujo a contracorriente.

Para resolver esta dificultad, se ha convenido en calcular la diferencia "efectiva" de temperaturas de la siguiente manera. Se define un factor de corrección  $Y$  que multiplica a la  $MLDT$  de modo que la diferencia "efectiva" de temperaturas resulta del producto, como vemos a continuación.

$$\Delta t = Y \times MLDT$$

El factor de corrección  $Y$  se puede calcular en función de dos parámetros que llamaremos  $X$  y  $Z$  de la siguiente forma.

$$Y = f(X, Z)$$

Los parámetros  $X$  y  $Z$  se definen en función de las temperaturas de entrada y salida de ambos fluidos de la siguiente forma.

$$X = \frac{t''_2 - t''_1}{t'_1 - t''_1} \quad Z = \frac{t'_1 - t'_2}{t''_2 - t'_1}$$

Las temperaturas son:

$t''_1$  = temperatura de entrada del fluido frío;

$t'_1$  = temperatura de entrada del fluido cálido;

$t''_2$  = temperatura de salida del fluido frío;

$t'_2$  = temperatura de salida del fluido cálido.

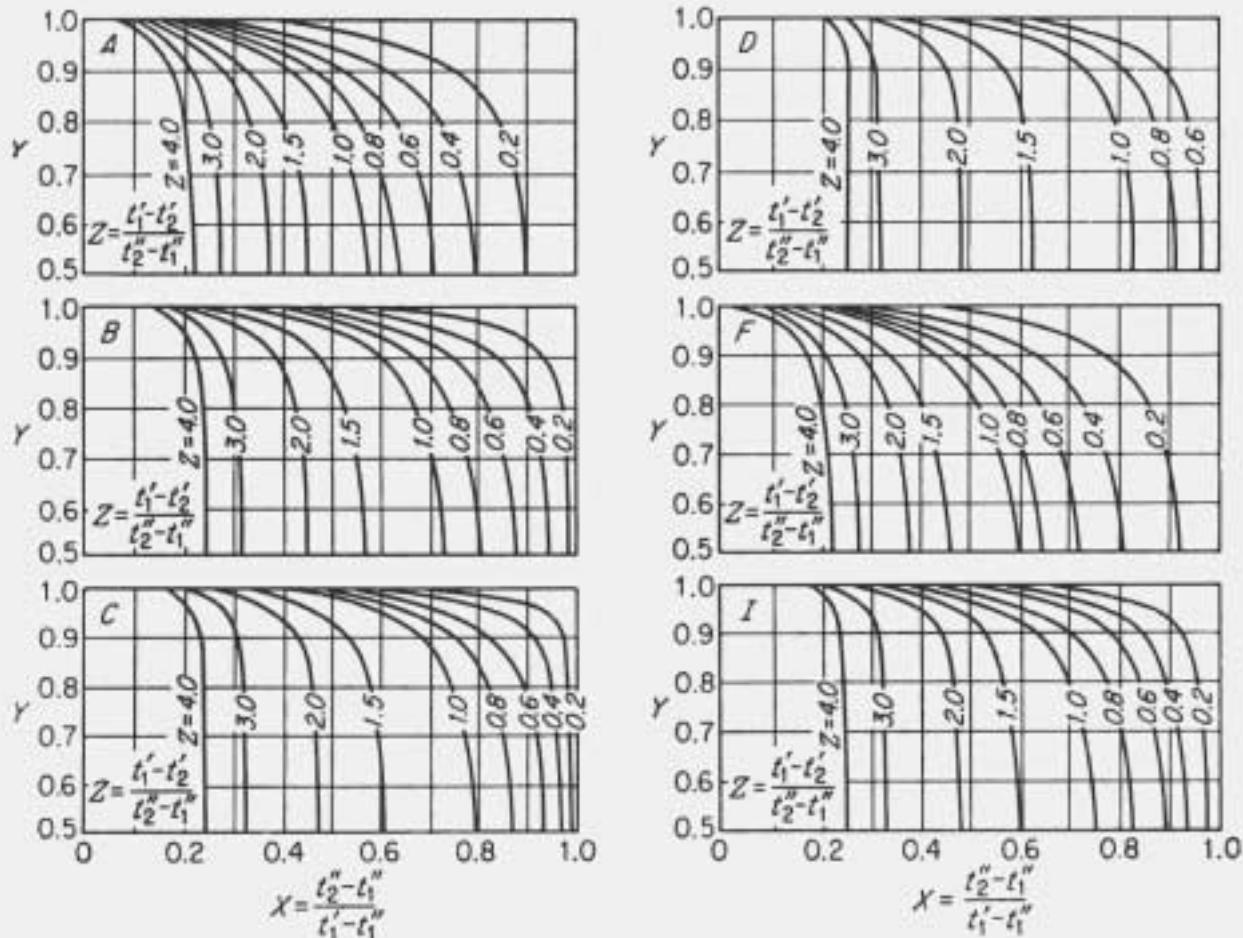
El significado de los parámetros  $X$  y  $Z$  es el siguiente.

El parámetro  $Z$  es el cociente de los calores específicos por los caudales de masa. En efecto, si planteamos un balance de energía en el intercambiador de calor, despreciando las diferencias de energía cinética y potencial y tomando en cuenta solo el calor intercambiado resulta:

$$W C (t'_1 - t'_2) = w c (t''_2 - t''_1) \Rightarrow Z = \frac{t'_1 - t'_2}{t''_2 - t''_1} = \frac{w c}{W C}$$

El parámetro  $X$  es una suerte de "efectividad térmica" porque es el cociente de la diferencia de temperaturas del fluido frío sobre la diferencia de temperaturas en el extremo cálido. Esto se suele interpretar como sigue. La diferencia de temperaturas del fluido frío es proporcional a la energía intercambiada en forma de calor, en tanto que la diferencia de temperaturas en el extremo cálido representa la "fuerza impulsora" del intercambio de calor. En consecuencia el cociente de ambas diferencias mide de alguna forma qué grado de eficiencia se consigue en el intercambio de calor. Si un equipo tiene un valor bajo de  $X$  es un signo de que el intercambio de calor es difícil, porque se consigue poco intercambio con un gradiente térmico grande.

La forma analítica de las funciones que permiten calcular  $Y$  en cada caso es bastante complicada e inadecuada para cálculos manuales, aunque se usa en programas de cálculo. En general resulta más fácil usar las gráficas elaboradas a partir de esas funciones. A continuación vemos algunas gráficas usadas para el cálculo de rutina.



Las configuraciones que representan estas gráficas se listan a continuación.

- A: 1 paso en el casco y 2, 4, 6, etc., pasos en los tubos.
- B: 2 pasos en el casco y 4, 8, 12, etc., pasos en los tubos.
- C: 3 pasos en el casco y 6, 12, 18, etc., pasos en los tubos.
- D: 4 pasos en el casco y 8, 16, 24, etc., pasos en los tubos.
- F: 1 paso en el casco y 3, 6, 9, etc., pasos en los tubos.
- I: Flujos cruzados, 2 pasos en los tubos, el fluido en el casco fluye sobre los pasos primario y secundario en serie.

Fuente: R. A. Bowman, A. C. Mueller y W. M. Nagle, *Trans. ASME*, 62-283-294; Mayo, 1940.

El factor de corrección  $Y$  no debe ser inferior a 0.8 para una determinada configuración. Esto se debe a que los valores de  $Y$  menores de 0.8 dan resultados inciertos en los cálculos. Es fácil ver en cualquiera de las figuras anteriores que si  $Y$  es menor de 0.8 la curva que representa esa configuración se hace demasiado vertical, resultando casi imposible precisar los valores del parámetro  $X$  que le corresponde.

## 18.6 El cálculo de la superficie de intercambio

Cuando se debe elegir un determinado intercambiador es preciso tomar en cuenta una gran cantidad de factores que condicionan la decisión final sobre cual ha de ser el intercambiador, es decir de qué tipo y tamaño. Para ello nos debemos ubicar en la posición ideal de un ingeniero en total libertad de decisión que tiene que elegir en base a precio inicial y economía de operación.

El primer paso necesario para esta decisión ha de ser recabar toda la información pertinente de los fluidos de intercambio: propiedades térmicas (calor específico, viscosidad y conductividad), temperaturas y caudales.

El segundo paso será calcular la superficie necesaria. Aquí es donde aparecen las complicaciones, porque cada tipo de intercambiador tiene métodos de cálculo diferentes, algunos bastante engorrosos. La causa de este problema es la siguiente.

La ecuación del intercambio de calor es un simple balance de energía basado en el Primer Principio para sistemas abiertos, en el que se fijan las fronteras para que contengan sólo al equipo de intercambio y se desprecian las contribuciones de energía cinética y potencial. El balance de energía mecánica orientado a calcular la resistencia del flujo suele hacerse por separado, y debe coincidir con el de energía térmica en cuanto a las condiciones de flujo.

Podemos escribir la ecuación básica de balance del intercambio de calor en la siguiente forma general:

$$Q = U A \Delta t \quad (18-1)$$

Donde:  $U$  = coeficiente total de intercambio de calor.

$A$  = área del intercambiador.

$\Delta t$  = diferencia de temperatura "efectiva".

Esta ecuación es engañosamente simple, porque no toma en cuenta las diferentes geometrías de los distintos equipos, que tienen una influencia enorme en la magnitud del intercambio de calor. Tampoco aparecen en ella las diferencias entre fluidos distintos, que sin duda tienen un comportamiento particular, ni el hecho de que pueda existir cambio de fase durante el intercambio (es decir, condensación o ebullición). Sin embargo, estas diferencias influyen en el cálculo del coeficiente total  $U$  y de la diferencia de temperatura  $\Delta t$ . De modo que si nuestro ingeniero quiere tomar una decisión defendible tendrá que calcular áreas de intercambio para varios equipos de clases diferentes, lo que constituye una tarea difícil, engorrosa, tediosa y muy larga. Algunos métodos de cálculo son considerablemente elaborados, a menudo requieren aproximaciones sucesivas, y pueden causar error de cálculo por su carácter complejo y repetitivo, ya que la probabilidad de error crece exponencialmente con la cantidad de operaciones.

Para facilitar el trabajo se puede usar el método aproximado que expondremos a continuación, que si bien no da resultados exactos, permite tener una idea semi cuantitativa que nos orienta en la toma de decisiones. También existe abundante software para calcular los intercambiadores mas frecuentemente usados en la industria. De todos modos, siempre conviene comprobar los resultados que proporcionan los programas de cálculo mediante un método simple y rápido como el que proponemos.

### 18.6.1 Método aproximado de cálculo de la superficie de intercambio

En toda la discusión que sigue se usan unidades inglesas.

El método que explicamos aquí se basa en las siguientes definiciones:

- a) La ecuación de intercambio de calor es la (18-1).
- b) El coeficiente total se define como sigue.

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o} + \frac{1}{k'} + \frac{1}{F}} \quad (18-2)$$

Donde:  $U$  = coeficiente total [BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F].

$h_i$  = coeficiente pelicular de convección del lado interno de la superficie [BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F].

$h_o$  = coeficiente pelicular de convección del lado externo de la superficie [BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F].

$k'$  = seudo coeficiente de conductividad del material de la superficie. Este seudo coeficiente incluye el espesor de material. Se define como el cociente del espesor y el verdadero coeficiente:

$$k' = e/k. \text{ [BTU/hora/pie}^2/\text{°F}].$$

$e$  = espesor de material. [pies].

$F$  = factor o coeficiente de ensuciamiento que permite prever la resistencia adicional que ofrecerá el sarro o incrustaciones al final del período de actividad (período que media entre dos limpiezas). [BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F].

### 18.6.2 El concepto de resistencia controlante

Si se examinan las ecuaciones (18-1) y (18-2) se observa que ambas se pueden escribir de un modo ligeramente diferente al habitual, que nos permitirá expresar ciertas ideas provechosas.

Tomando la ecuación (18-1):

$$Q = U A \Delta t$$

Esta ecuación se puede escribir:

$$\frac{Q}{A} = U \Delta t = \frac{\Delta t}{R}$$

El primer término es una intensidad de flujo (cantidad que fluye por unidad de tiempo y de superficie) y  $\Delta t$  es una diferencia de potencial.  $R$  es la resistencia que se opone al flujo. Esta ecuación es análoga a otras (como la de flujo de electricidad) que rigen los fenómenos de flujo.

Tomando la ecuación (18-2):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o} + \frac{1}{k'} + \frac{1}{F}} \Rightarrow R = \frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o} + \frac{1}{k'} + \frac{1}{F}$$

$$R = R_i + R_o + R_p + R_s$$

Donde:  $R_i = \frac{1}{h_i}$  es la resistencia de la película interior.  $R_o = \frac{1}{h_o}$  es la resistencia de la película exterior.

$R_p = \frac{1}{k'}$  es la resistencia de la pared.  $R_s = \frac{1}{F}$  es la resistencia de la capa de suciedad.

Expresando la ecuación de flujo calórico en esta forma, cuanto mayor sea la resistencia  $R$  tanto menor será el flujo calórico. La resistencia es a su vez la suma de las resistencias parciales. Si una de ellas es mucho mayor que las demás, su valor determinará el valor de la resistencia total. En tal caso se dice que es la resistencia controlante. Habitualmente, cuando hay intercambio de calor entre dos líquidos de viscosidades muy diferentes, el mas viscoso presenta una resistencia mucho mayor y es el controlante. O cuando hay intercambio de calor con cambio de fase, el fluido que no experimenta cambio de fase presenta la mayor resistencia y es el controlante.

### 18.6.3 Coeficiente de ensuciamiento

Los valores del coeficiente de ensuciamiento varían según los distintos fluidos. Una estimación grosera de orden de magnitud se puede hacer de los siguientes valores:

Sustancia	Rangos de coeficiente de ensuciamiento [BTU/hora/pie <sup>2</sup> /°F]
Aceites y agua no tratada	250
Agua tratada	500 - 1000
Líquidos orgánicos y gases	500

La resistencia debida a la suciedad  $R_s$  también se puede expresar como la suma de dos resistencias, una interna y otra externa, de la siguiente manera:

$$R_s = R_{si} + R_{se}$$

En el Apéndice al final del capítulo se dan valores de resistencias típicas para distintos fluidos, en distintas condiciones.

### 18.6.4 El coeficiente total

El coeficiente total  $U$  se puede estimar para las distintas situaciones en forma aproximada como explicamos a continuación. El valor estimado es sólo aproximado, como ya dijimos.

#### Seudo coeficiente de conductividad

El valor de  $k'$  se puede evaluar de la figura siguiente (Fig.1).

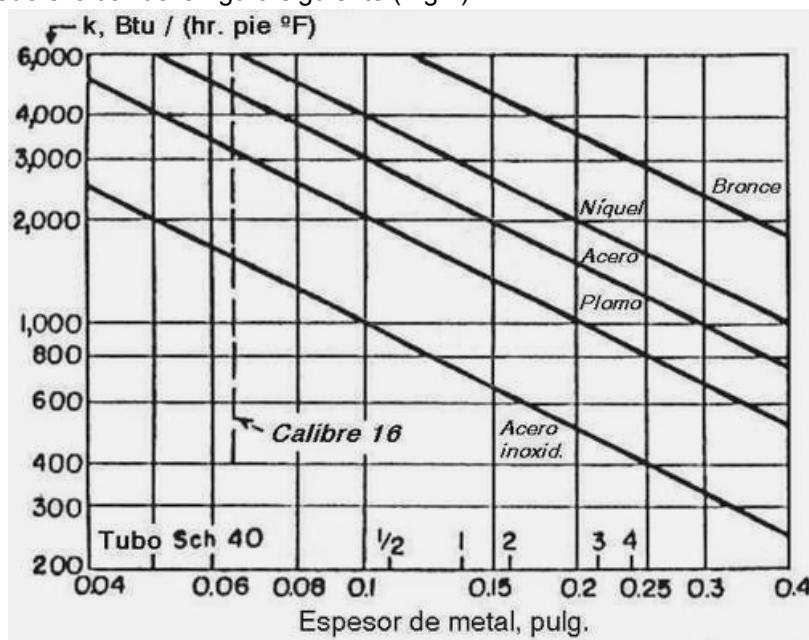


Figura 1

### 18.6.5 El coeficiente de película

Los valores de coeficiente pelicular se pueden estimar para distintas geometrías del siguiente modo.

#### Intercambiadores de doble tubo

En este tipo de intercambiadores las velocidades usuales para líquidos son del orden de 3 a 6 pies por segundo. Para gases a presiones cercanas a la atmosférica las velocidades óptimas están en el orden de 20 a 100 pps. Algunos valores de coeficiente pelicular  $h$  para líquidos comunes a velocidades del orden de 3 pps en tubos de 1 pulgada de diámetro son:

Líquido	$h$ [BTU/hora/pie <sup>2</sup> /F]
Agua	600
Salmuera saturada	500
Ácido sulfúrico 98%	100
Aceites livianos	150
Alcoholes y líq. orgánicos livianos	200

Otros valores se encuentran en el Apéndice y en la bibliografía. Para velocidades distintas de 3 pps multiplicar por el factor de corrección que se obtiene de la siguiente figura (Fig. 2).

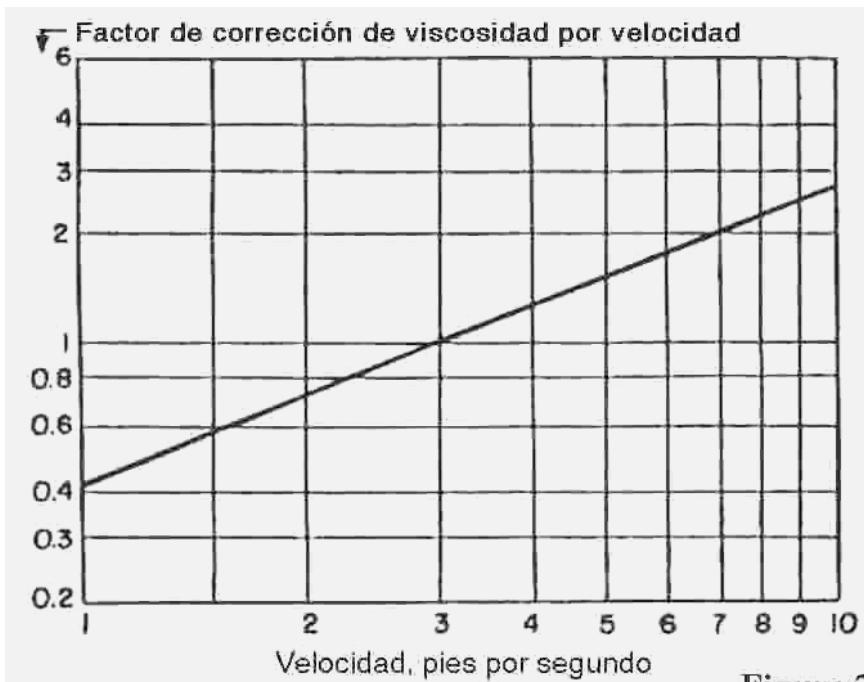


Figura 2

Para diámetros distintos de 1" se debe corregir el valor de  $h$  multiplicándolo por el factor de corrección de la Fig. 3.

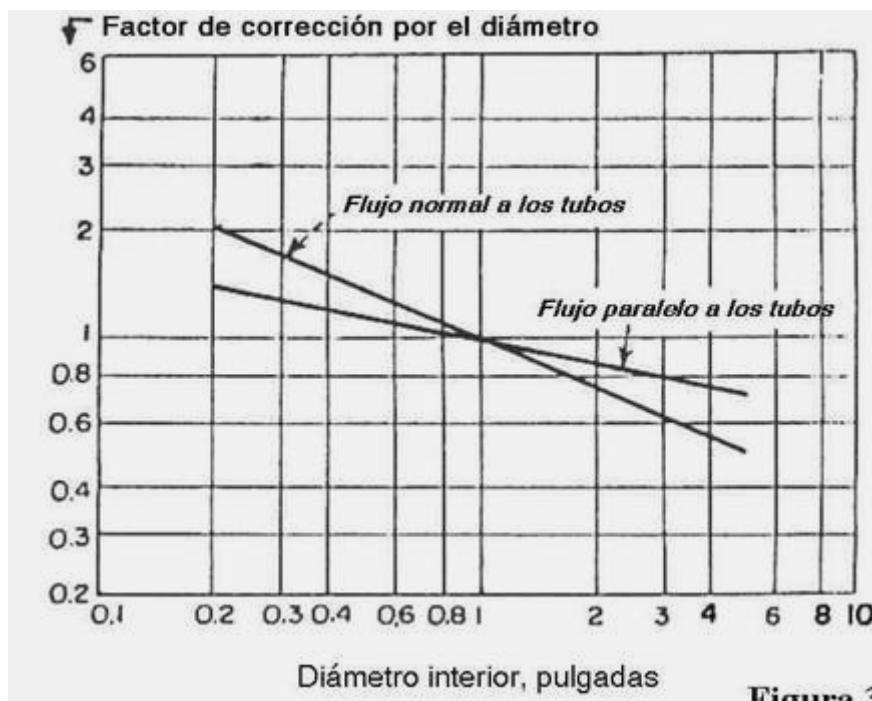


Figura 3

Para gases a presiones cercanas a la atmosférica y con velocidades de 20 pps en tubos de 1" de diámetro el coeficiente pelicular  $h$  varía de 5 a 8 para gases con un rango de peso molecular de 2 a 70.

Como antes el efecto de la velocidad se puede estimar. Para velocidades distintas de 3 pps multiplicar por el coeficiente que resulta de la figura 2, pero es preciso modificarla haciendo pasar por el punto correspondiente a 2 pps y factor = 1 otra recta paralela a la original, asumiendo que los valores del eje horizontal se deben multiplicar por diez. El caso del hidrógeno es singular, ya que para obtener flujo turbulento se requieren velocidades del orden de 100 pps.

El efecto de la temperatura en el coeficiente pelicular de gases es predecible. Basta restar un 10% al valor de  $h$  obtenido como se indica precedentemente por cada 100 °F de incremento de temperatura por encima de 100 °F, o sumar un 10% por cada 100 °F de disminución de temperatura por debajo de 100 °F. En los líquidos, en cambio, el efecto es inverso, porque un aumento de temperatura casi siempre produce aumento de  $h$ , debido al comportamiento de la viscosidad en la mayoría de los líquidos, que disminuye con la temperatura. Para temperaturas elevadas, el uso de  $h$  calculado a 100 °F conduce a sobredimensionamiento, lo que en el fondo no es grave, pero sí lo es en el caso de bajas temperaturas porque usar  $h$  obtenido a temperatura normal produce equipos insuficientes. Por lo tanto, usar esta metodología simplificada para comparar opciones de distintos diseños de equipos está bien, pero no se debe usar para calcular el tamaño del equipo a baja temperatura.

#### Intercambiadores de haz de tubos y coraza

Los pasos a seguir son:

- Determinar un coeficiente pelicular promedio para el fluido que circula en el interior de los tubos, que en general suele ser el fluido frío. Suponer que son tubos de 1" y corregir mediante la Fig. 3 para otros diámetros. Se pueden usar los valores aproximados de  $h$  dados antes.
- Determinar el coeficiente pelicular promedio para el fluido que circula en la coraza. Debido a la resistencia ofrecida por el haz de tubos la velocidad es siempre mucho más baja que en el interior de los tubos. Para mantener la caída de presión dentro de límites razonables, no queda más remedio que tener bajas velocidades. Por eso el valor de  $h$ , que depende fuertemente de la velocidad, es mucho menor. Un valor de  $h$  de 400 BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F es razonable para soluciones acuosas, y 100 a 150 para líquidos orgánicos. Para gases puede asumir  $h$  de 5 a 15 BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F, siendo los gases menos densos los que tienen los valores más altos.
- Calcular  $U$  de la ecuación (18-2).

Algunos valores observados de  $U$  [BTU/hora/pie<sup>2</sup>/°F] son:

Agua a agua: 100 a 150	Gas a gas: 2 a 4
Gas a agua: 20 a 40	Agua a líquidos orgánicos: 50 a 100

Otros valores se pueden hallar en el Apéndice al final de este capítulo.

Enfriadores de cascada

Los coeficientes del interior de tubos se pueden estimar como se indicó en la sección en la cual tratamos los intercambiadores de doble tubo. En el exterior (cortina de agua), en cambio, la estimación es mas difícil. Depende principalmente de la distribución uniforme de la cortina de agua, y de si hay o no evaporación apreciable, especialmente porque si hay evaporación el ensuciamiento de tubos aumenta, lo que obliga a una limpieza frecuente. En las disposiciones habituales el tubo superior está perforado de modo de entregar de 2 a 6 galones por minuto de agua por pie de longitud. Cantidades mayores no son ventajosas ya que pueden causar salpicaduras y una cortina no uniforme.

Si hay evaporación es preferible usar la décima parte por pie de tubo, ya que el caudal requerido es mucho menor. Para tubos limpios, el valor de  $h$  en el exterior puede ser del orden de 600, aunque la presencia de suciedad puede disminuir sustancialmente este valor. Un cálculo conservador se puede basar en un valor de  $U$  del orden del 30 al 50% del calculado. En el caso de enfriamiento de gases con evaporación, el valor de  $U$  usado va de 4 a 10.

Kern aconseja usar para el coeficiente pelicular externo:

$$h = 65 \left( \frac{G'}{D_e} \right)^{1/3}$$

Donde:

$$G' = \frac{W}{2L}$$

Siendo:  $W$  el caudal de masa de agua (libras/hora),  $L$  la longitud de tubo (pies) y  $D_e$  el diámetro externo (pies).

Recipientes enchaquetados o encamisados

En un recipiente encamisado en general se trata de mantener caliente al líquido que contiene el recipiente. Por lo general la resistencia controlante está del lado del líquido. En la chaqueta se suele usar vapor como medio calefactor. De ordinario se agita el recipiente para asegurar un buen intercambio. Si no hay agitación para soluciones acuosas se puede asumir  $h$  de 30 para  $\Delta t = 10^\circ\text{F}$  a 150 para  $\Delta t = 100^\circ\text{F}$ .

Para recipientes no agitados que contienen agua o soluciones acuosas y se calientan o enfrian con agua en la camisa es razonable asumir  $U = 30$ . Para recipientes agitados el valor de  $U$  varía con el grado de agitación. Valores razonables son: vapor a agua: 150; agua a agua: 60; mezclas de sulfonación o nitración a agua: 20.

Intercambiadores de serpentines sumergidos

El serpentín sumergido es una buena solución rápida y económica a necesidades no previstas de intercambio, aunque también existen muchos sistemas que lo utilizan en forma permanente. Un ejemplo de ello es el calefón doméstico, que calienta agua en llama directa mediante un serpentín de  $1\frac{1}{8}$ " por cuyo interior circula el agua. Los tubos usados varían en diámetro según las necesidades, desde  $3/4$  a 2". Los valores de  $h$  para líquidos en el interior de serpentines son del orden del 20% superiores a los correspondientes a tubo recto, estimados como se explicó antes. En el exterior se puede dar una de dos situaciones: convección natural o forzada. Con convección natural los valores dependen del salto de temperatura a través de la película. Valores de  $h$  de 30 a 50 para  $\Delta t$  de 10 a 100  $^\circ\text{F}$  son quizá algo conservadores. Con agitación moderada, cuando el líquido fluye a través del serpentín a velocidad del orden de 2 pps, el  $h$  será del orden de 600 para agua y de 200 para la mayoría de los líquidos orgánicos. El efecto del ensuciamiento puede ser grave, por lo que la resistencia controlante estará del lado externo. En este caso se deberá asumir un valor de resistencia de ensuciamiento no menor de 0.01, con lo cual el coeficiente global  $U$  será menor de 100.

A menudo se puede mejorar mucho el coeficiente aplicando agitación. En este caso se deberá hacer uso de correlaciones especiales, para lo cual se consultará el libro de Kern o una obra especializada en agitación.

### Líquidos en ebullición

El diseño de hervidores presenta una diferencia fundamental con otros casos de intercambio de calor, que es la caída de temperatura en la película de líquido hirviendo. Este  $\Delta t$  es aquel al cual se transfiere la máxima cantidad de calor y se llama  $\Delta t$  crítico. Esta cuestión ya fue tratada en el capítulo 16, apartado 16.2. Para muchos líquidos el  $\Delta t$  crítico va de 70 a 100 °F, por lo tanto sería inútil y hasta posiblemente perjudicial diseñar un hervidor que opere con un valor de  $\Delta t > 100$  °F. Los coeficientes individuales de líquidos hirviéntes varían mucho. La Fig. 4 que se observa a continuación se puede usar para determinar  $U$  para agua o soluciones acuosas hirviendo, calentadas con vapor.

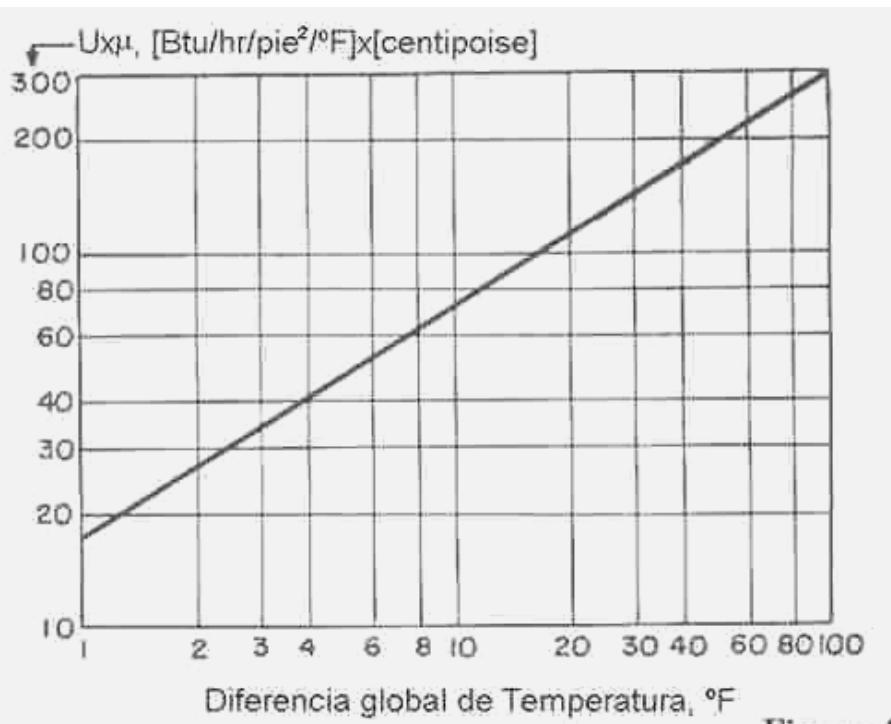


Figura 4

Los coeficientes para líquidos orgánicos son considerablemente menores que los del agua. Para tubos o placas horizontales limpios y líquidos tales como el benceno o alcohol se puede tomar un coeficiente total  $U = 250$  para  $\Delta t$  entre el medio calefactor y el líquido hirviendo de 50 a 70 °F. Si la superficie se ensucia, tomando en cuenta el factor o coeficiente de ensuciamiento el valor de  $U$  es del orden de 50 a 100. Los  $\Delta t$  no deben ser inferiores a 50 °F.

Los coeficientes de calandrias son un 25% mas altos que los de placas planas y serpentines.

Los coeficientes de evaporadores y hervidores de circulación forzada son del mismo orden que los de líquidos circulando por el interior de tubos a cierta velocidad y se pueden estimar sobre la misma base.

Un factor que no se debe dejar de tener en cuenta es el efecto de las variaciones de presión sobre los valores de coeficientes. Los que se citan en la literatura generalmente son a presión atmosférica. Para muchos líquidos, el coeficiente de película tendrá un incremento de alrededor del 100% por cada 10 °F de aumento de temperatura por encima del punto normal de ebullición, y una disminución de temperatura producirá un efecto similar, produciendo una disminución de  $h$  de un 50% por cada 10 °F de disminución.

### Condensadores

Muchos líquidos orgánicos condensando sobre tubos horizontales dan coeficientes de película del orden de 200 a 400. El amoníaco en el orden de 100, agua de 1000 a 3000. Los coeficientes de condensación en el interior de tubos parecen ser del mismo orden de magnitud, pero no es usual condensar en el interior de tubos porque el tubo se inunda con facilidad. En general se suele hacer pasar agua por el interior de tubos o serpentines, y el vapor condensa en el exterior. Normalmente la resistencia controlante nunca está del lado del vapor condensando.

### Calentadores de gas con bancos de tubos

Una manera bastante común de calentar gases es hacerlos pasar a través de haces de tubos calentados con vapor por su interior. La resistencia controlante normalmente está del lado del gas, ya que raras veces hay limitaciones en la velocidad de circulación o la calidad del vapor. El número y disposición de los tubos en el banco influye en cierta medida en el coeficiente. Mas allá de cuatro filas de tubos esta influencia desaparece. Para aire atravesando bancos de tubos de 1" a 10 pps el coeficiente es de alrededor de 8, aumentando a 20 a una velocidad de 60 pps. La diferencia entre una y cuatro filas de tubos no se nota a baja velocidad, pero a 50 - 100 pps el coeficiente puede aumentar un 50%.

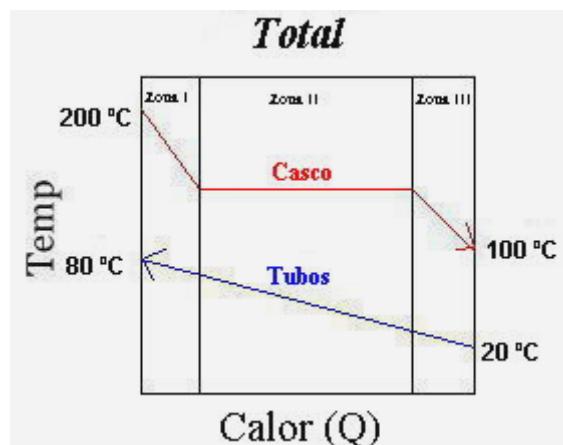
## 18.7 Selección del intercambiador

En el proceso de seleccionar un intercambiador de calor se pueden distinguir cuatro etapas claramente definidas. En la primera etapa se toman en cuenta consideraciones referidas al tipo de intercambio de calor que se produce. En la segunda etapa se obtienen las propiedades de los fluidos en función de las variables conocidas y se calcula el coeficiente global  $U$  y el área de intercambio  $A$ . En la tercera etapa se elige un intercambiador adecuado para este servicio, teniendo en cuenta el coeficiente global  $U$ , el área de intercambio  $A$  y las características de los fluidos y de las corrientes. En la cuarta se vuelve a calcular el coeficiente global  $U$  y el área de intercambio  $A$ . Si no coinciden con el intercambiador previamente elegido se vuelve al paso tres. Si coinciden se da por terminado el proceso. Como vemos se trata de un algoritmo recursivo.

Cabe aclarar que en la estrategia que se expone en detalle mas abajo se parte de la suposición inicial de que se elegirá *en principio* un intercambiador de casco y tubos. Esto no tiene que resultar siendo necesariamente así en la decisión final, pero parece una buena suposición inicial, ya que son los equipos más comunes. Se han propuesto otras estrategias para la selección del intercambiador, pero las variaciones con la que exponemos aquí no son realmente significativas.

### 18.7.1 Primer paso: definir el tipo de intercambio de calor

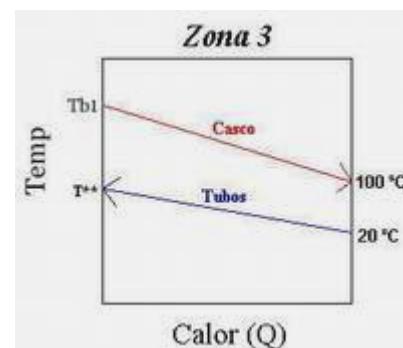
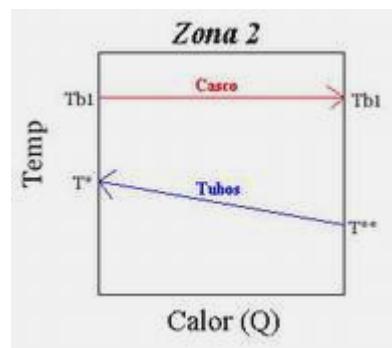
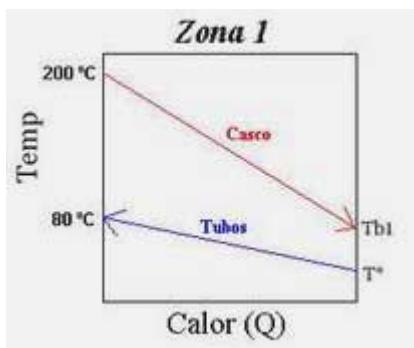
Lo primero que hay que determinar al seleccionar el intercambiador es el tipo de intercambio de calor que se debe producir en el equipo. Dicho en otras palabras, no se comportan de igual forma un fluido que intercambia calor *sin cambio de fase* que un fluido que intercambia calor *con cambio de fase*, y de ello se deduce que el equipo en cada caso será diferente. Por lo tanto, lo primero es determinar si hay o no cambio de fase en alguno de los fluidos. Para ello se debe conocer las temperaturas de ebullición de ambos a las respectivas presiones operativas. Ayuda mucho construir un diagrama de calor-temperatura para el sistema, como vemos a continuación.



Por supuesto, existe un acuerdo general en que se usa la disposición de flujos a contracorrientes. Solo en circunstancias realmente excepcionales se justifica tener los flujos en corrientes paralelas. El sentido de las flechas en el diagrama anterior muestra entonces una disposición a contracorrientes.

Aquí se presenta el caso más general, en el que uno de los fluidos está recalentado y se enfriá hasta que condensa, para continuar enfriando posteriormente, es decir que sale a menor temperatura que la de ebullición. El otro fluido se calienta sin cambio de fase. Otro caso también más general es el inverso, donde un líquido se evapora, lo que sería el mismo diagrama solo que invirtiendo los sentidos de las flechas. Una tercera situación que involucra la condensación de un vapor y la ebullición de un líquido en el mismo equipo no se encuentra nunca en la realidad, porque es muy difícil controlar el intercambio de calor entre dos fluidos que experimentan cambios de fases en forma simultánea.

Se ha dividido el diagrama en tres zonas. Estudiando cada una de ellas construimos los siguientes diagramas de zonas parciales.



La zona 1 es la de enfriamiento del vapor recalentado del lado de casco hasta la temperatura de condensación  $T_{b_1}$ . El fluido de tubos se calienta desde la temperatura  $T^*$  hasta la temperatura final o de salida, que como sabemos es de 80 °C. En la zona 2 se produce la condensación (a temperatura constante  $T_{b_1}$ ) del fluido del lado de casco mientras que el fluido del lado de tubos se calienta desde la temperatura  $T^{**}$  hasta la temperatura  $T^*$ . Por último, la zona 3 es la de subenfriamiento del líquido condensado, que entrega mas calor en el casco al fluido de tubos que se calienta desde la temperatura de entrada de 20 °C hasta la de salida de la zona 3 que es  $T^*$ .

Definir las zonas es uno de las etapas mas importantes del proceso de seleccionar un intercambiador de calor con cambio de fase. La selección de un intercambiador de calor sin cambio de fase es meramente un caso particular, que corresponde a las zonas 1 o 3.

### **18.7.2 Segundo paso: obtener propiedades de los fluidos, calcular $Q$ , $U$ y $A$**

El siguiente paso en la estrategia es definir los caudales y presiones operativas de las corrientes. Esta información se necesita para obtener las propiedades y establecer el balance de energía del equipo. Recordemos que las propiedades de los gases son especialmente sensibles a la presión. Con el esquema que se adopta en este tratamiento, en el que hay tres zonas claramente distinguibles, conviene obtener las propiedades de cada fluido independientemente para cada zona. Por lo general se puede aceptar que se tomen valores promediados de las propiedades del fluido de tubos, ya que no tiene cambio de fase y es probable que sus propiedades no cambien de manera abrupta. En cambio, sería un grave error tomar valores promediados del fluido de casco mezclando zonas, ya que es vapor recalentado en la zona 1 y líquido en la zona 3, mientras que en la zona 2 es una mezcla bifásica líquido-vapor.

Las propiedades que se deben obtener para ambas corrientes incluyen las siguientes: calor latente (si hay cambio de fase), calor específico (si no hay cambio de fase), viscosidad, densidad y conductividad térmica. También es importante conocer la diferencia de presión admisible de acuerdo al tipo de impulsor de que se dispone, que es un dato que depende de la configuración del sistema. Por lo general, tanto la diferencia de presión como la velocidad son elementos que se pueden variar con cierta latitud, lo que permite ampliar el margen de opciones para seleccionar el equipo. Por supuesto, existen límites que no se pueden transgredir. Conviene que la velocidad sea alta, porque mayores velocidades mejoran el coeficiente de intercambio. Se consideran valores típicos para líquidos de 1 a 3 m/seg. Para los gases, los valores suelen ser de 15 a 30 m/seg. Los valores usuales de diferencia de presión son de 30 a 60 KPa (5 a 8 psig) del lado de tubos y de 20 a 30 KPa (3 a 5 psig) del lado de casco.

Una vez obtenida la información necesaria estamos en condiciones de hacer el balance de energía para obtener la carga de calor  $Q$ . Una vez obtenido, se calcula la diferencia media logarítmica de temperaturas y se obtiene el coeficiente global  $U$ . En el apéndice al final de este capítulo se listan algunos valores recomendados por fuentes autorizadas. También se pueden encontrar valores recomendados en el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry y en el libro "Procesos de Transferencia de Calor" de Kern. Alternativamente, se puede calcular un valor de  $U$ . Depende de lo que uno tenga a su disposición: si se está calculando en forma manual, probablemente prefiera adoptar un valor de la lista de valores recomendados, pero si está usando un programa de simulación el cálculo es rápido y se puede hacer con un par de movimientos de mouse. No obstante aconsejo siempre comprobar los resultados obtenidos de programas por contraste con otros resultados obtenidos de un método manual o gráfico ya que nunca se sabe.

Una vez obtenida la carga calórica  $Q$ , con la diferencia media logarítmica de temperaturas y el coeficiente global  $U$  se calcula la superficie de intercambio  $A$ .

### **18.7.3 Tercer paso: elegir una configuración (tipo de intercambiador) adecuada**

En esta etapa seleccionamos el tipo de intercambiador que mejor se ajusta al servicio que nos interesa. Nos basamos exclusivamente en consideraciones técnicas y económicas, que fijan la opción ganadora en términos de servicio prolongado y satisfactorio con menores costos iniciales y operativos. La gama de opciones disponibles en principio puede ser muy amplia, pero se estrecha a poco que se tomen en cuenta las limitaciones de espacio, tipo de materiales del equipo, características de ensuciamiento, peligrosidad y agresividad química de las corrientes, y otras por el estilo.

Los elementos de juicio necesarios para la toma de decisión han sido expuestos en algunos casos como parte de la descripción. Una vez calculada el área necesaria, podemos estimar el costo aproximado de las distintas alternativas posibles. De allí en adelante, influirán consideraciones no económicas como el espacio disponible, la posibilidad de construir el equipo en vez de comprarlo, etc.

#### Intercambiadores de doble tubo

Una de las posibles alternativas que se le presentan al ingeniero en el momento de seleccionar un intercambiador puede ser tener que elegir entre intercambiadores de horquilla de doble tubo con tubo interno único, de doble tubo con múltiples tubos internos e intercambiadores de haz de tubos y coraza. La diferencia mas importante entre ellos es que en los intercambiadores de horquilla de múltiples tubos internos el flu-

jo es a contracorriente pura, mientras en los intercambiadores de haz de tubos y coraza con dos o mas pasos en los tubos el flujo es una mezcla de contracorriente y corrientes paralelas. Por lo tanto en estos últimos el intercambio de calor es menos eficiente, en alrededor de un 20%. Para poder obtener flujo en contracorriente pura el fabricante tiene que echar mano de disposiciones menos económicas, tales como usar igual cantidad de pasos en la coraza y en los tubos (por ejemplo, dos pasos en la coraza y dos pasos en los tubos) pero esto implica mayor complejidad constructiva y por lo tanto mayor costo. El flujo en contracorriente pura permite, por otra parte, mejor aproximación entre las temperaturas extremas y eliminar cruces de temperaturas. En un intercambiador de un paso por la coraza, se requerirían varias corazas en serie para eliminar los cruces de temperatura, lo que aumenta el costo. En el caso de grandes rangos de temperatura, que normalmente producen cruces cuando se usan intercambiadores de tubos y coraza, se usa a veces un deflector longitudinal en la coraza para evitar poner varias corazas en serie, pero esto puede causar altos esfuerzos térmicos en el lado de coraza, resultando en deformación del deflector que causa pérdidas a través del mismo. Estas corrientes de fuga disminuyen la eficacia térmica y pueden causar vibración que a su vez agrava el daño producido en el deflector y el haz de tubos.

Un criterio de selección se basa en el producto " $U \times A$ ". De la ecuación (18-1) tenemos:

$$\frac{Q}{\Delta t} = U \times A$$

Si el producto " $U \times A$ " está en el orden de 100000 a 200000 BTU/hora/°F el intercambiador de contracorriente verdadera de múltiples tubos internos está bien diseñado. Si el producto da fuera de este rango significa que el área es insuficiente o el caudal no está suficientemente aprovechado para producir un grado de turbulencia suficiente para que el coeficiente global de intercambio sea adecuado para el servicio.

La siguiente tabla puede ser útil para seleccionar el diámetro del tubo externo en un intercambiador de contracorriente pura de múltiples tubos internos.

PRODUCTO $U \times A$	DIAMETRO EXTERNO TUBO
[BTU/(h °F)]	mm. (pulgadas)
> 150,000	305-406 (12-16)
100000-150000	203-406 (8-16)
50000-100000	152-254 (6-10)
20000-50000	102-203 (4-8) *
< 20,000	51-102 (2-4) *

En los casos marcados con un (\*) es preferible usar intercambiadores de doble tubo con tubo interior único. En todos los otros casos, la selección es favorable al intercambiador de contracorriente pura de múltiples tubos internos.

Cuando el producto " $U \times A$ " no está en el orden de 100000 a 200000 BTU/hora/°F es probable que no se pueda usar un intercambiador de doble tubo de contracorriente pura, y se deba echar mano de un intercambiador de haz de tubos y coraza.

#### Intercambiadores de haz de tubos y coraza

Una selección primaria, aún si se espera cambiar de idea después de ella, no se debe hacer en forma casual o descuidada. Se debe dar consideración detallada y cuidadosa a todos los factores pertinentes, que son muchos, para finalizar la tarea exitosamente, culminando en una selección sensata, práctica y económica.

Como la fuerza impulsora primaria del intercambio de calor es la diferencia de temperatura, y su magnitud es importante para determinar el área de intercambio (y el tamaño y costo del intercambiador) es importante considerar las temperaturas de operación. La diferencia media logarítmica de temperatura ( $MLDT$ ) es una buena medida de la fuerza impulsora del flujo calórico en el intercambiador.

Diferencias de temperatura de salida cercanas entre sí, entre la temperatura de salida de un fluido y la de entrada de otro, dan como resultado bajos valores de  $MLDT$ . Esto es algo deseable, porque cuanto más pequeñas sean las diferencias de temperatura de salida más eficiente desde el punto de vista energético será el intercambio.

Pero recuerde que un valor bajo de  $MLDT$  dará como consecuencia equipos más grandes y por lo tanto más caros, por imperio de la ecuación (18-1):

$$Q = U A MLDT \Rightarrow A = \frac{Q}{U MLDT}$$

Es decir, el área es inversamente proporcional a la  $MLDT$ . Si las temperaturas de operación vienen impuestas por las condiciones del proceso, no hay mucho que se pueda hacer al respecto. Sin embargo, muchas veces se está en libertad de elegir una o más temperaturas posibles. Para esto no hay reglas fijas. Se deberá elegir temperaturas tales que los valores de  $MLDT$  no sean ni demasiado bajos ni demasiado altos. Si la  $MLDT$  es demasiado baja, la unidad resultará sobredimensionada. Si la  $MLDT$  es demasiado alta, puede

haber deterioro del material por sobrecalentamiento (por supuesto, solamente en caso de sensibilidad al calor), depósito de sales, o efectos adversos similares. Una regla empírica es: la diferencia de temperatura menor (extremo frío) debería ser mayor de 10 °F, y la diferencia de temperatura mayor (extremo cálido) debería ser mayor de 40 °F para tener un buen servicio en una amplia mayoría de aplicaciones.

Uno de los parámetros de diseño mas importantes es el depósito de suciedad que inevitablemente se produce en intercambiadores, con pocas excepciones. El tamaño y costo de un intercambiador está relacionado con el grado de ensuciamiento esperable. La estimación del mismo es mayormente adivinanza. También resulta muy difícil de determinar experimentalmente, debido a que es prácticamente imposible reproducir exactamente las condiciones de proceso en laboratorio. La estimación del factor de ensuciamiento debería basarse, cuando sea posible, en la experiencia adquirida con fluidos de la misma clase, en condiciones similares a las de operación en el caso a evaluar. El ensuciamiento depende y varía con el material de los tubos, el tipo de fluido, las temperaturas, velocidades, espaciado y corte de deflectores, y muchas otras variables operativas y geométricas. El peso de cada variable en la determinación del factor de ensuciamiento es difícil de establecer, y cada caso deberá ser considerado individualmente. Por todo lo expuesto, la selección de un factor de ensuciamiento es mas o menos una pregunta sin respuestas precisas en la mayoría de los casos.

Considerando que los valores de factores de ensuciamiento varían de 0.001 a 0.01 ( $\text{Pie}^2 \text{ °F Hr}/\text{BTU}$ ) se deduce que el error posible en la evaluación es de alrededor de diez a uno. Si los valores del coeficiente pelicular del lado de tubos y de coraza son ambos altos y hay ensuciamiento importante, entonces la resistencia del ensuciamiento será controlante. En estas condiciones, un error del 100% es muy significativo, y origina mayor variación de tamaño y costo del intercambiador que cualquier inexactitud posible en el método de cálculo. Errores del 500% en la evaluación del ensuciamiento no son raros. Buena parte de los reclamos a fabricantes por mala operación de los equipos se deben al error en la evaluación del ensuciamiento.

Si se espera un ensuciamiento importante, deberá prever la limpieza mecánica periódica del intercambiador. Mientras ejecuta la limpieza, inspeccione el equipo en busca de señales de deterioro mecánico o corrosión. Si hay corrosión esta se puede deber a contaminación con algún fluido corrosivo. Algunos productos anticorrosivos contienen sustancias tensioactivas que por sus propiedades dispersantes pueden ayudar a prevenir o disminuir el ensuciamiento.

Otra causa importante de resistencia al intercambio de calor es la formación de sales, que en muchos casos forman una película dura, adhesiva y resistente. A veces se pueden usar técnicas de desalinización con éxito, y sin dudas habrá que prever una limpieza mecánica periódica. Para facilitar la limpieza mecánica se aconseja usar el arreglo en cuadro o tresbolillo, antes que el triangular.

Consideraremos ahora los factores a tener en cuenta para la selección del diámetro externo del tubo, arreglo y espaciado de tubos. En general conviene usar el menor tamaño posible de tubo como primera opción:  $\frac{5}{8}$  a 1" de diámetro. Los tubos de menor diámetro exigen corazas más chicas, con menor costo. No obstante, si se teme un severo ensuciamiento o incrustación en el interior de tubos conviene elegir diámetros de 1" o mayores para facilitar la limpieza interna.

Por lo general se prefieren los tubos de  $\frac{3}{4}$  o de 1" de diámetro; los de diámetros menores se usan preferentemente en equipos chicos con superficies de intercambio menores de  $30 \text{ m}^2$ .

Un buen diseño se debe orientar a obtener corazas lo más chicas que sea posible, con tubos lo más largos que sea conveniente. De ordinario la inversión por unidad de área de superficie de intercambio es menor para intercambiadores más grandes. Sin embargo, la compra no se debe decidir sobre esta base únicamente, porque este criterio no toma en cuenta ciertas características específicas que pueden encarecer el equipo.

Los tubos pueden estar ordenados en cuadro, en triángulo o en tresbolillo.

El arreglo triangular es más compacto, y produce mayor cantidad de tubos por unidad de volumen. Los arreglos en triángulo o en tresbolillo proveen además un valor ligeramente mayor de coeficiente global del lado de coraza para todos los números de Reynolds a costa de un pequeño aumento de pérdida de presión. Normalmente un diseñador trata de usar toda o la mayor parte de la caída de presión disponible para obtener un intercambiador óptimo. El máximo intercambio de calor y mínima superficie se obtienen cuando toda la energía de presión disponible se convierte en energía cinética, porque las velocidades mayores producen mejores coeficientes películares. Cualquier elemento estructural que origine caída de presión sin aumento de velocidad es perjudicial porque desperdicia energía de presión. En caso de duda respecto a la procedencia de incluir elementos de esta clase, considere el menor costo inicial del intercambiador contra el aumento en costo de operación para decidir cual es el óptimo.

El rol de los deflectores en el lado de la coraza es importante como guías del flujo a través del haz. Los deflectores comúnmente tienen tres formas: segmentados, multisegmentados y tipo anillo/disco. De estos tres el más usado es el primero. El corte usual de los deflectores segmentados es horizontal en intercambiadores sin cambio de fase, para prevenir o reducir la acumulación de barro en la carcasa. Los cortes verticales se usan en intercambiadores con cambio de fase (normalmente condensadores) para permitir que el líquido

fluja sin inundar la coraza. Un corte del 20% (expresado como porcentaje del diámetro de la coraza) es considerado razonable pero se puede usar un rango de cortes alrededor de este valor.

A veces, debido a defectos en el diseño o la construcción, se produce vibración en el lado de la coraza. Esta tiene su causa en la coincidencia de diversos factores, algunos de los cuales dependen del espaciado de los deflectores. A menudo los problemas de ruido y vibración se pueden reducir o aún eliminar por simples cambios en el espaciado de deflectores. Estos cambios, sin embargo, no deben hacerse a la ligera, ya que afectan la dirección y magnitud de la velocidad del flujo que atraviesa la coraza, de modo que cuando la resistencia controlante está del lado de coraza cualquier modificación del espaciado de deflectores tiene una influencia bastante marcada sobre el desempeño del intercambiador.

#### **18.7.4 Cuarto paso: confirmar o modificar la selección**

Ahora debemos confirmar nuestra selección del equipo, o modificarla para hacerla mas adecuada. Para ello nos basamos en el cálculo del coeficiente global  $U$  que a su vez permite calcular la superficie de intercambio  $A$ . A esta altura de los acontecimientos, tenemos varios caminos posibles que se abren a nuestro paso, según sea el grado de coincidencia entre la superficie calculada en el paso actual y la que se obtuvo en el segundo paso. Una diferencia dentro del 5 al 10% indica que nos encontramos en la senda correcta. Podemos confiar en que nuestro juicio es acertado, tanto en lo que hace a la *clase* de intercambiador como en cuanto a sus *dimensiones*, porque los resultados son parecidos.

Si la superficie que acabamos de calcular *no está* en las cercanías de la que se estimó en el segundo paso, tenemos dos posibles opciones. Una es recalcular el equipo usando el último valor del coeficiente global  $U$  pero sin cambiar la *clase* de intercambiador, esperando que en un cierto número razonable de iteraciones podemos alcanzar un buen acuerdo de resultados, lo que significa retornar al paso tercero. La otra opción es cambiar totalmente el enfoque y elegir una *clase* de intercambiador totalmente distinta, por ejemplo un intercambiador de placa en espiral, o un intercambiador de placa plana. La decisión depende de las características del flujo en ambas corrientes, así como de las condiciones operativas y de las propiedades de los fluidos.

Tampoco se debe perder de vista que problema de elegir un intercambiador pudiera no tener una solución única. Muy a menudo es realmente así, porque existen alternativas viables con distintas configuraciones. La selección final de la configuración definitiva se basa en consideraciones económicas, asumiendo que todas los equipos se comportan satisfactoriamente desde el punto de vista técnico.

### **18.8 Recomendaciones para especificar intercambiadores de haz y coraza**

En el proceso de la toma de decisiones que afectan la compra de un equipo de alto costo como este, se sugiere considerar estos factores que determinan el tipo de intercambiador.

- 1) Si el servicio ensucia o es corrosivo usted querrá seguramente un equipo con haz de tubos que pueda extraer fácilmente. Aunque parezca estúpido, como a veces se olvidan las cosas obvias, las preguntas que siguen le pueden evitar dolores de cabeza.
  - 1.1) ¿Tiene equipo adecuado para la extracción y manipulación del haz de tubos?. ¿Tiempo?. ¿Gente entrenada?.
  - 1.2) ¿Hay suficiente espacio para extraer el haz de tubos?.
  - 1.3) ¿Es posible limpiar fácil y rápidamente el haz de tubos?.
  - 1.4) ¿Estará el haz de tubos y/o la coraza hechos de materiales adecuados para soportar la corrosión?.
  - 1.5) Si el servicio ensucia, ¿ha especificado factores de ensuciamiento adecuados?.
  - 1.6) ¿Si el fluido del lado de coraza es corrosivo, ha considerado el uso de placas de impacto para proteger el haz en la tobera de entrada contra un fluido corrosivo ingresando a alta velocidad?.
  - 1.7) ¿Ha estudiado y calculado bien el tamaño y espesor de los tubos?.
  - 1.8) ¿Tiene materiales de distinta clase en su intercambiador?. ¿Son estos capaces de promover corrosión anódica en alguna parte?.
  - 1.9) Si teme que haya peligro de fugas, ¿ha especificado uniones de tubo y placa expandidas, o totalmente soldadas, y en este caso cual es la calidad de la soldadura?
  - 1.10) Para uniones soldadas de tubo (no se recomienda broncear si hay peligro de fugas) especifique un espaciado de tubos suficientemente amplio como para que haya lugar para soldar, y eventualmente probar las soldaduras. ¿Es el espesor de tubo adecuado para soldar?. ¿Qué tipo de metal usará?. ¿Puede producir corrosión anódica?.

- 2) Al seleccionar cual es la corriente que va en la coraza es práctica habitual poner la corriente cálida en la coraza si es un líquido, o en los tubos si es un gas. Sin embargo, hay una serie de consideraciones prácticas y teóricas que hay que hacer en esta cuestión. Si uno de los fluidos es mucho mas viscoso que el otro, se debería colocar del lado de coraza. Las presiones de operación son otro factor importante. Normalmente, se coloca el fluido con mayor presión del lado de tubos para minimizar el grosor de la coraza y reducir costos, pero si se temen pérdidas y la contaminación mutua es un problema, se puede querer evitar el problema adicional de monitoreo cuidadoso y permanente colocando el fluido de mayor presión del lado de coraza. En este caso, cuando la fuga ocurra es mas fácil de detectar. En caso de fuga causada por un fluido corrosivo, es preferible una disposición inversa, porque aunque puede requerir monitores para detectar contaminación interna, el costo de reemplazo de tubos es siempre menor que el de coraza.
- 3) Las velocidades del lado de coraza y del lado de tubos deben ser suficientemente altas como para asegurar una buena tasa de intercambio de calor, pero no tan altas como para producir corrosión, erosión y/o vibración. Todo esto está conectado con el espaciado de deflectores en la coraza, que se debe ejecutar para promover un buen intercambio de calor pero no estar sujeto a vibración o sonidos perturbadores. Los arreglos complicados no se recomiendan, porque no plantean ventajas evidentes y su costo es superior.
- 4) La fuerza impulsora del intercambio de calor es la diferencia de temperatura, por lo tanto es un factor muy importante: si la diferencia media de temperatura (*MLDT*) de un intercambiador es de alrededor de 150 °F o mayor generalmente produce operación ineficiente y esfuerzos térmicos, que se deben evitar cuando sea posible. En este caso mayor área redonda en menor diferencia de temperatura, a costa de mayor precio inicial, pero con menor costo de mantenimiento.

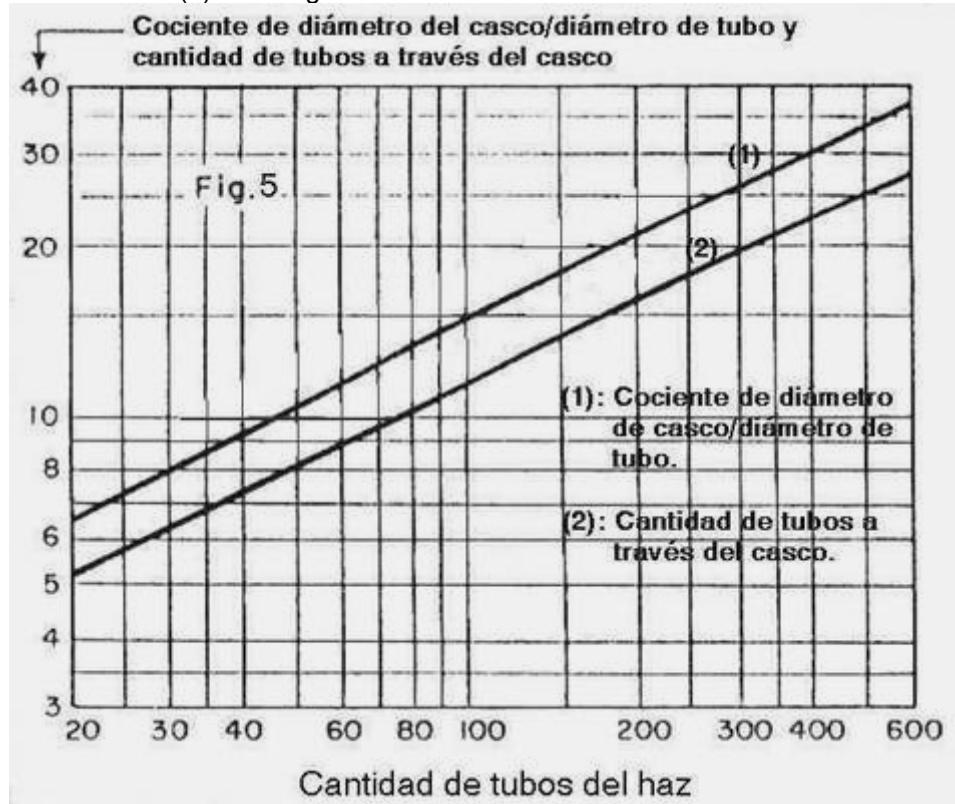
### **18.9 Cálculo aproximado de intercambiadores de haz de tubos y coraza**

El método que damos aquí sirve para dar una idea aproximada de dimensiones de un intercambiador típico. Se debe recordar que no podemos usarlo para determinar el tipo de intercambiador, y que los resultados son solo aproximados.

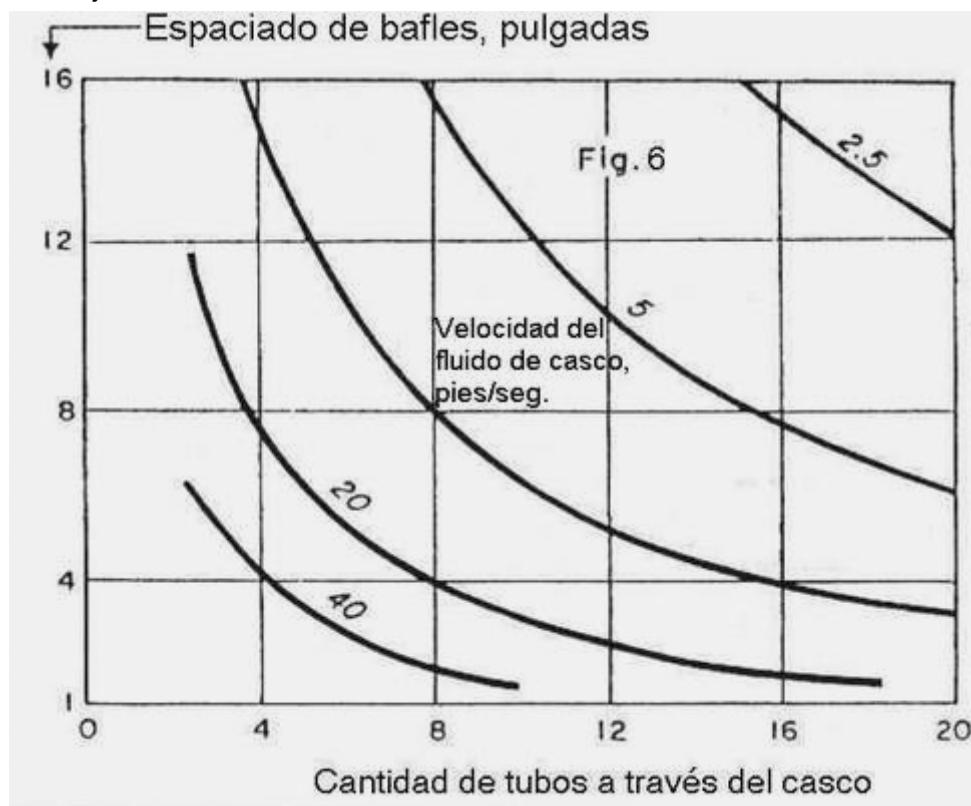
Para obtener el tamaño y características del intercambiador seguimos los pasos que se detallan a continuación.

- 1) Estimar el coeficiente global "*U*".
- 2) Determinar la cantidad de calor a intercambiar y la *MLDT*.
- 3) Elegir una velocidad de flujo del lado de tubos, o usar la que se usó antes para determinar el coeficiente pelicular del lado de tubos. Con esta velocidad determinar el área total de flujo necesaria para que por los tubos pueda fluir el caudal del fluido de tubos.
- 4) En la tabla de la página siguiente determinar el número de tubos requeridos para 1 pie cuadrado de sección transversal del haz de tubos. Asumir tubos de  $\frac{3}{4}$ " para empezar si existe duda respecto al diámetro de tubos.
- 5) De la misma tabla obtener la superficie de intercambio que corresponde a 1 pie cuadrado de sección transversal del haz de tubos por pie de longitud. Usar este número para calcular la longitud de haz de tubos que proporciona el área total de flujo igual o mayor a la necesaria, que se determinara en el paso 3. Se preferirá una longitud igual a la standard, que es de 16 pies. Piense que si bien conviene que los tubos sean lo mas largos que sea posible también hay que tener en cuenta que los de 16 pies son los mas baratos.
- 6) De la curva superior en la figura siguiente (Fig. 5) determinar el cociente del diámetro de coraza a diámetro de tubo y de este cociente calcular el diámetro de coraza. Esta figura está basada en arreglo en triángulo con espaciado de tubos igual a  $0.25 \times \text{diámetro de tubo}$ .

- 7) De la curva inferior (2) de la Fig. 5 determinar el número de tubos a través de la coraza.



- 8) De la Fig. 6 determinar (con la cantidad de tubos a través del casco) el espaciado de deflectores que proporciona una velocidad adecuada en la coraza. La Fig. 6 está basada en un flujo de 1 pie cúbico por segundo y tubos de 1" de diámetro. Para corregir esto para distintas condiciones ver tabla mas abajo.



<b>Área transversal de flujo y Superficie para Tubos Calibre 16 BWG</b>		
Diámetro externo pulgadas	Número de tubos conteniendo 1 pie <sup>2</sup> de área transversal de flujo	Superficie por pie de longitud de haz conteniendo 1 pie <sup>2</sup> de área transversal de flujo
1/2	1340	175
5/8	746	122
3/4	476	94
7/8	330	76
1	242	63
1 1/8	185	55
1 1/4	146	48
1 1/2	99	39

### Ejemplo 18.2 Cálculo de un intercambiador de calor de casco y tubos.

Supongamos que necesitamos enfriar 20000 libras por hora de un líquido orgánico de 150 a 100 °F, usando agua que entra a 70 °F y sale a 73 °F. El agua estará en el interior de los tubos y el líquido orgánico del lado de coraza. La densidad del líquido orgánico es de 55 Lb/pie<sup>3</sup> y el calor específico es  $C = 0.5 \text{ BTU/Lb}^{\circ}\text{F}$ .

#### Solución

La cantidad de calor a intercambiar es:

$$Q = C \dot{m} (T_1 - T_2) = 20000 \times 0.5 \times (150 - 100) = 500000 \text{ BTU/hora.}$$

La diferencia media logarítmica de temperatura entre ambos fluidos es:

$$\Delta t_1 = T_2 - t_1 = 100 - 70 = 30$$

$$\Delta t_2 = T_1 - t_2 = 150 - 73 = 77$$

$$MLDT = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}} = \frac{77 - 30}{\ln \frac{77}{30}} = 44 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

Asumiendo un coeficiente global de 60, el área requerida es del orden de:

$$\text{Área de intercambio} = 500000 / 44 / 60 = 139 \text{ pies}^2.$$

Para un aumento de 3 °F de temperatura, el flujo de agua debe ser:

$$\dot{m} = \frac{Q}{c \Delta t} = \frac{500000}{1 \times 3} = 167000 \text{ libras por hora, o sea que el caudal volumétrico es: } 167000 / 62.3 / 3600 = 0.74$$

pies cúbicos por segundo. Asumiendo una velocidad lineal de 4 pies por segundo dentro de tubos, el área transversal de flujo requerida total será:  $0.74 / 4 = 0.185 \text{ pies}^2$ .

Esta es una superficie relativamente pequeña, de modo que será suficiente usar tubos de  $\frac{5}{8}$ " en vez de tubos de  $\frac{3}{4}$ ".

El número de tubos de  $\frac{5}{8}$ " requerido para 1 pie<sup>2</sup> de área transversal de flujo será (de la tabla) 746 tubos por pie<sup>2</sup> de área transversal de flujo. Como el área transversal de flujo requerida total es 0.185 pies<sup>2</sup>, el número de tubos es:  $746 \times 0.185 \text{ pies}^2 = 138 \text{ tubos}$ .

De la tabla el área externa contenida en 1 pie<sup>2</sup> de área transversal de flujo por pie de longitud es 122. El área externa por pie de longitud es el producto del área externa contenida en 1 pie<sup>2</sup> de área transversal de flujo por pie de longitud por el área transversal de flujo requerida total:  $122 \times 0.185$ . La longitud se obtiene dividiendo el área externa de intercambio por el área externa por pie de longitud:  $L = 139 / 122 / 0.185 = 6.2$  pies.

De la Fig. 5, el número de tubos a través de la coraza para un haz de 138 tubos es 13 (línea inferior). El cociente diámetro de la coraza sobre diámetro de tubo es 18 (línea superior) lo que da una coraza de  $18 \times \frac{5}{8} = 11"$  de diámetro.

Es preferible tener una velocidad lineal de flujo del lado de coraza de unos 2 pies/seg. El flujo del líquido orgánico es:  $20000 / 55 / 3600 \approx 0.1 \text{ pie}^3/\text{seg}$ .

Como la Fig. 6 está basada en un caudal de 1 pie<sup>3</sup>/seg nuestra velocidad está representada en realidad por la curva de  $2 / 0.1 = 20$  pies/seg. Pero como la figura está basada en tubos de 1" y los que tenemos son de  $\frac{5}{8}$ " debemos volver a corregir la curva que resulta:  $20 \times \frac{5}{8} = 1.5$  pies/seg. Usando esta curva (interpolando) tenemos: para 13 tubos el espaciado de deflectores es alrededor de 4".

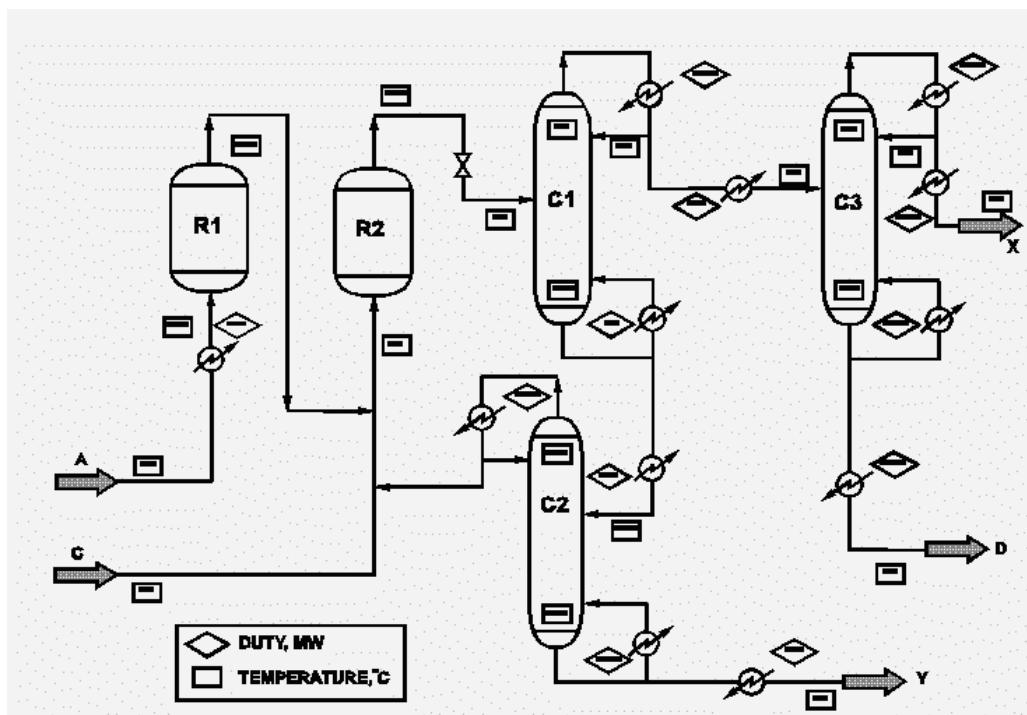
Para resumir: el intercambiador tendrá 138 tubos de  $\frac{5}{8}$ " en un haz de 6.2 pies de largo, con una coraza de unas 11" de diámetro, y los deflectores están separados 4".

Observaciones: la técnica que se explicó se puede usar sin dificultades para muchos casos que se presentan habitualmente. Tiene defectos y limitaciones. Por ejemplo, se basa en tubos de calibre 16, cuando en

ciertos casos especiales puede ser necesario o conveniente usar otro espesor de pared. Probablemente sea más fácil usar un software de cálculo en muchos casos pero si se tiene en cuenta que un cálculo rápido con esta técnica solo puede insumir algunos minutos, resulta conveniente para fines de comprobación.

### 18.10 Redes de intercambiadores. Técnica de pellizco

Los intercambiadores de calor (generalmente del tipo de casco y tubos) pueden ser equipos únicos, con una misión específica, como sucede en los enfriadores de gas que encontramos entre las etapas de un compresor. En ciertas industrias, como la de procesos o la de destilación del petróleo, en cambio, hay muchísimos intercambiadores que forman una red. En algunos casos esta red puede ser compleja, como sucede por ejemplo con los precalentadores de crudo que se envía a la destilación primaria. La siguiente figura muestra una red integrada en una instalación con dos reactores y tres columnas de destilación.



Notemos que aunque no es una planta *demasiado* compleja, tiene una docena de intercambiadores de calor. Se pueden encontrar plantas bastante más complicadas.

Si se analizan los precios de la energía se observa que la tendencia de los últimos treinta años es claramente ascendente. La causa de esto es que la mayor parte de la energía producida en el mundo proviene de combustibles fósiles, como el carbón, el gas y el petróleo. Debido al progresivo agotamiento de estos combustibles sus precios han aumentado en forma consistente, en particular el del petróleo.

La necesidad de ahorrar energía que se deriva de los precios crecientes y la presión cada vez mayor de la competencia genera un gran interés por el desarrollo de técnicas de análisis de las redes de intercambiadores de calor. Estos métodos de análisis son susceptibles de aplicaciones computacionales, que a su vez permiten el diseño óptimo, la simulación y el control de redes de intercambiadores de calor.

Con este fin se han usado diversas técnicas de análisis, algunas de ellas basadas en métodos matemáticos de optimización, tales como la técnica de Box y otras similares, que minimizan la función objetivo elegida como parámetro clave. Esta puede ser la energía total intercambiada en forma de calor por la red.

El objetivo de la aplicación práctica de estas técnicas es responder a las siguientes preguntas.

- ¿Es posible mejorar la eficiencia de un cierto diseño?
- ¿Cómo se pueden evaluar los proyectos de instalación, ampliación o remodelación con referencia a sus requerimientos energéticos?
- ¿Qué cambios se pueden hacer en las instalaciones existentes para mejorar su eficiencia en el uso de la energía con el menor costo posible?
- ¿Qué inversión mínima se requiere para mejorar la eficiencia en el uso de la energía?
- ¿Cómo se puede articular el ahorro de energía con otros objetivos deseables tales como la disminución de las emisiones contaminantes, la mejora de la calidad y los costos, el aumento de la seguridad y la confiabilidad, etc para coordinarlos en un proyecto coherente que contemple todos estos aspectos y además minimice la inversión requerida para implementarlo?

Estas cuestiones vienen preocupando desde siempre a los ingenieros de proyecto, que se arman con las herramientas mas modernas a su disposición con el objetivo de resolverlas de la mejor manera posible. Entre ellas se cuenta con la técnica o método del pellizco o como se lo denomina en inglés “pinch technology”.

### **18.10.1 Significado del término**

El término “técnica del pellizco” fue sugerido por primera vez por Linnhoff y Vredeveld en 1982 para representar un grupo nuevo de métodos de análisis basados en la Termodinámica cuyo objetivo es garantizar el desperdicio mínimo de energía en el diseño de redes de intercambiadores de calor.

Decimos que la técnica se basa en los principios de la Termodinámica porque, aunque parezca obvio, es esencial para su aplicación tener presentes el Primer y Segundo Principios. El Primer Principio permite establecer un balance de energía transferida en forma de calor en cada uno de los intercambiadores y otros equipos (reactores, columnas de destilación, etc) del sistema y también un balance de energía entre el sistema y el medio ambiente que lo rodea. El Segundo Principio establece claramente la *dirección* que deben tener los flujos de energía, que como sabemos sólo puede dirigirse espontáneamente de la fuente cálida hacia la fuente fría o sumidero.

### **18.10.2 Base de la técnica del pellizco**

La esencia de la técnica no es complicada en sí misma y sus fundamentos se pueden entender haciendo un esfuerzo razonable, si se compara el beneficio obtenido en términos de ahorro de capital contra el trabajo que demanda entender y dominar la técnica .Aclaremos que esto no es fácil, y que requiere un esfuerzo considerable. No podemos por razones de espacio extendernos en un análisis detallado del método, que se encuentra descrito en la bibliografía especializada, por lo que nos limitamos a describir a grandes rasgos sus principios fundamentales.

En síntesis la técnica se basa en la construcción de una curva de calentamiento acumulativo y de otra curva de enfriamiento acumulativo en función de la temperatura. Se busca el punto en que la distancia entre ambas curvas es menor, que se llama “punto de pellizco”. Este punto corresponde a la diferencia de temperatura mínima.

El punto de pellizco divide el gráfico en dos zonas, superior cálida e inferior fría (o izquierda y derecha, según como se elijan los ejes) de modo que se puede plantear un balance de entalpías en cada zona, y ese balance cierra.

Por encima del punto de pellizco (o a la derecha) sólo se necesitan equipos cálidos en la zona cálida. Por debajo del punto de pellizco (o a la izquierda) sólo se necesitan equipos fríos en la zona fría. Esto conduce a tres reglas básicas.

- No debe haber ningún equipo frío por encima del punto de pellizco.
- No debe haber ningún equipo cálido por debajo del punto de pellizco.
- No debe haber recuperación de calor a través del punto de pellizco.

Cuando el sistema está diseñado de modo que se cumplen estas reglas, se garantiza que opera con una eficiencia máxima para la transferencia de calor.

Como podemos ver, el principal atractivo de la técnica es que está afirmando implícitamente que existe una “solución correcta” al problema del diseño y muestra como encontrarla en sistemas sumamente complejos.

La médula de la técnica es en si misma simple, como podemos ver. Sin embargo, la implementación no es tan sencilla, porque se aplica en redes muy grandes de intercambiadores de calor. El método ha ido evolucionando y se ha desarrollado una técnica que parte de tablas construidas identificando las temperaturas y las cantidades de calor intercambiado de las corrientes que forman la red. En redes grandes estas tablas pueden ser muy complicadas, haciendo difícil la identificación del punto de pellizco, aun con la ayuda de la gráfica construida a partir de la tabla. Por ese motivo se han desarrollado programas de aplicación que facilitan la tarea de construir la representación gráfica de la red que permite determinar físicamente la posición del punto de pellizco en el espacio.

### **18.10.3 Usos y limitaciones de la técnica del pellizco**

En los últimos años se ha usado con éxito esta técnica, que en principio se ideó para diseñar redes de intercambiadores de calor “desde cero” (es decir, en proyectos de plantas no existentes) y se han extendido sus aplicaciones al rediseño de plantas ya existentes. También se usó con éxito en el estudio de redes de otros equipos que también involucran intercambio de calor pero no son propiamente intercambiadores de calor como las columnas de destilación, los reactores, etc. Ha demostrado ser un valioso elemento de diseño cuando se combina con los estudios económicos de costos de la inversión y de costos operativos, que permite maximizar los beneficios y ahorrar energía.

Sin embargo no es la panacea. Sería un grave error atribuirle cualidades que no posee, ya que en definitiva se limita a analizar el intercambio de energía en forma de *calor*. Pero en los sistemas industriales complejos existen otros requerimientos de energía, relativos al flujo de fluidos. Para que el sistema pueda funcionar

correctamente es necesario que el diseño permita proveer la energía de impulsión necesaria para producir el intercambio de calor necesario en cada equipo integrante del sistema. Si bien las energías involucradas en el bombeo no son tan importantes como las que se relacionan con el intercambio de calor, tienen un papel vital porque lo condicionan de manera decisiva.

### **18.11 Intercambiadores compactos de espiral**

Los intercambiadores compactos más frecuentes son del tipo espiral. El intercambiador de placas en espiral se comenzó a usar en Suecia alrededor de 1930 para recuperar calor de efluente contaminado de la industria papelera. En 1965 la empresa que los fabricaba fue comprada por el grupo sueco Alfa-Laval que es el fabricante más grande en la actualidad, aunque no el único.

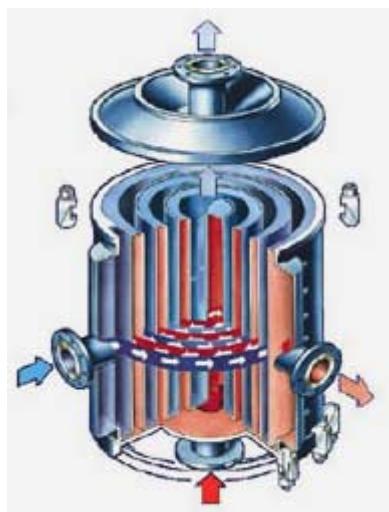
Encuentra aplicación en casos en los que los fluidos no ensucian o ensucian muy poco, porque su construcción no permite la limpieza mecánica. Para poder acceder al interior del equipo habría que desarmarlo y volverlo a soldar, lo que por supuesto está fuera de la cuestión y no debiera siquiera pensarse en encarar semejante tarea. El único en condiciones de hacerlo es el fabricante. No obstante algunas marcas producen modelos desarmables en los que se han reemplazado las uniones soldadas por uniones con junta empaquetada. Este tipo de equipo no se puede someter a presiones elevadas, pero permite un acceso algo más fácil aunque siempre limitado al interior para efectuar limpieza mecánica.

Tampoco se pueden usar cuando alguna de las corrientes es corrosiva, debido a que no se pueden reemplazar las partes dañadas.

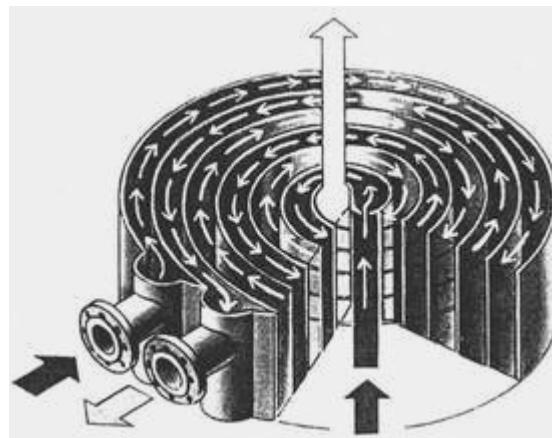
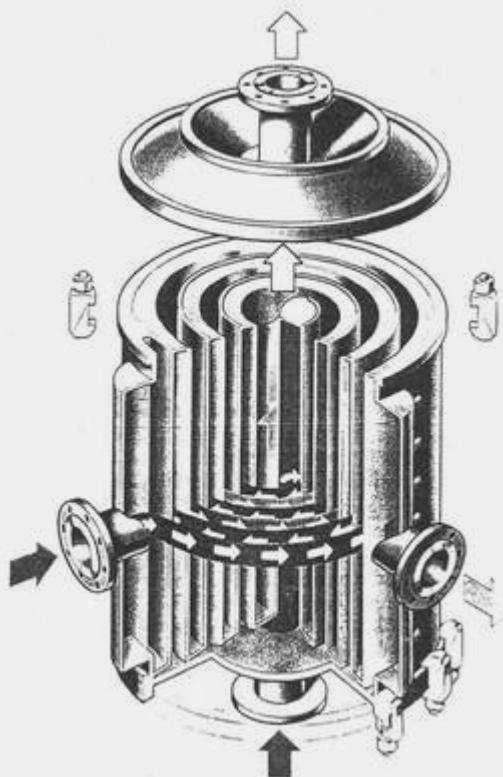
En los casos en que ambas corrientes no ensucian o producen un ensuciamiento moderado que se puede eliminar por limpieza química es probablemente el tipo de intercambiador más eficiente por diversos motivos. Entre las ventajas más importantes podemos citar las siguientes.

- Presentan coeficientes de transferencia globales más elevados que los intercambiadores de casco y tubos, con velocidades lineales menores debido al efecto turbulento producido por el constante cambio de dirección del flujo.
- No tienen puntos de estancamiento de ninguna de las corrientes (a diferencia de los intercambiadores de casco y tubos, que generalmente los tienen) y no existe la posibilidad de acumulación de suciedad, ni de variaciones importantes de temperatura en esos puntos.
- Ocupan mucho menos espacio que los intercambiadores de casco y tubos, debido a que la superficie efectiva de intercambio de calor por unidad de volumen es más alta. Además, como se explica más adelante los intercambiadores de casco y tubos de haz extraíble deben tener espacio extra en los extremos para extraer y maniobrar el haz.
- Los equipos compactos de construcción totalmente soldada son menos proclives a presentar fugas ya sea internas (entre las corrientes) como hacia el exterior.
- Debido a la velocidad constante que se mantiene en ambas corrientes es improbable el depósito de sólidos en suspensión, siempre que esta velocidad sea suficiente para impedirlo.

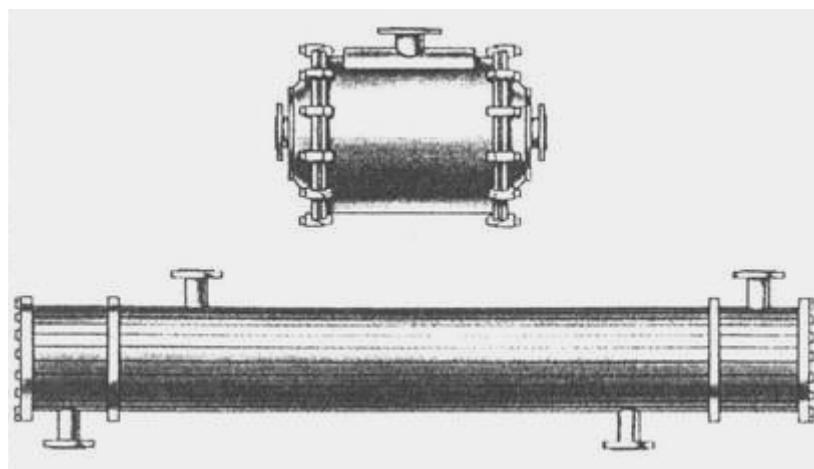
Su estructura consiste en un par de placas largas enroscadas formando una espiral, separadas de modo que se obtiene un espacio entre placas por el que circulan los fluidos. El fluido cálido entra por el centro del espiral y sale por la periferia, mientras que el frío entra por la periferia y sale por el centro en el extremo opuesto a la entrada del cálido. Esta disposición se conoce como flujo en espiral y si bien se considera contracorriente, en rigor de verdad no es estrictamente contracorriente pura, tan es así que se requiere una pequeña corrección a la  $MLDT$  para llevar los valores calculados a la realidad.



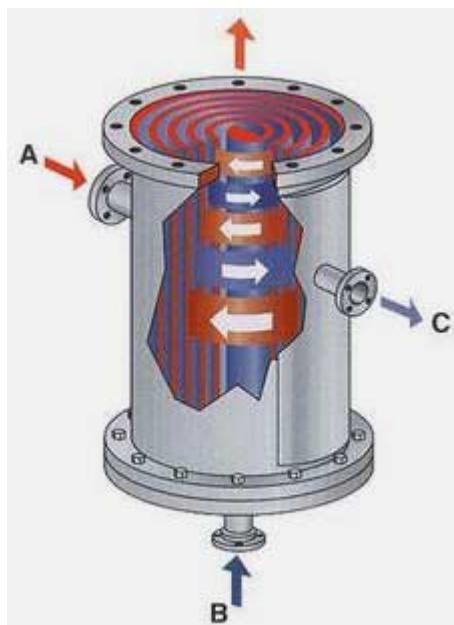
El siguiente croquis muestra la estructura de un intercambiador placa espiral de una conocida marca, con un detalle de la disposición de las corrientes.



Examinando la figura de la derecha vemos que el equipo está formado por dos espacios en los que las corrientes intercambian calor a contracorriente pura. Esto significa que estos equipos tienen mayor eficiencia térmica que los de casco y tubos, porque a menos que un intercambiador de casco y tubos tenga un solo paso por los tubos y un solo paso por el casco, las corrientes no están en contracorriente. Por eso (además de su construcción mas compacta) los intercambiadores de placa espiral ocupan menos espacio que los de casco y tubos capaces de prestar el mismo servicio. El siguiente croquis muestra el espacio ocupado por ambas clases de equipo.



También se pueden encontrar disposiciones físicas mas robustas con tapas bridadas que permiten soportar mayores presiones. En la siguiente figura se observa la misma disposición de las corrientes, es decir con flujo en espiral, donde el fluido cálido entra por **A** y sale por el cabezal superior (que se omite en la figura), mientras que el fluido frío entra por **B** y sale por **C**.



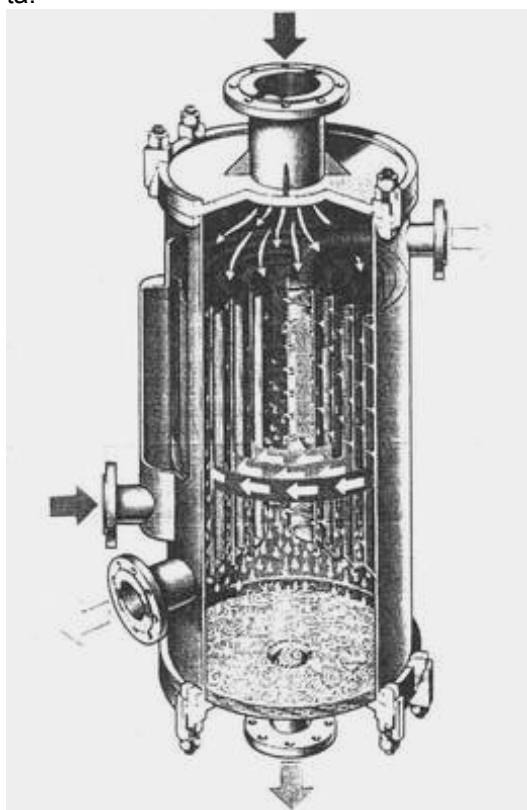
Los casos en que no conviene usar intercambiadores de placa en espiral son los siguientes.

- Cuando la diferencia de presión entre ambas corrientes es muy grande. Debido a que no se pueden construir con espesores de pared superiores a 0.5 pulgadas, la diferencia de presión entre corrientes está limitada a unas 400 psig. En las unidades de pequeño tamaño el espesor generalmente es menor aún, dependiendo del tamaño y del material usado en su construcción.
- Debido a que las chapas en espiral están soldadas, la temperatura operativa no puede exceder la máxima que puede tolerar la soldadura. Generalmente el costo crece mucho cuando se usan materiales y soldaduras resistentes a las temperaturas elevadas, digamos por caso 700 °C. Pero por otro lado esto también es cierto en cualquier otro diseño.
- El costo por unidad suele ser algo mayor que el de un equipo de casco y tubos capaz de la misma prestación, debido a la construcción mas complicada. Por supuesto, el hecho de ser compacto hace que su peso por unidad de volumen sea muy superior para prestaciones similares que los de casco y tubos. En consecuencia, el costo por unidad de volumen es mucho mas elevado.
- No se pueden manejar fluidos que circulan con caudales muy altos. El límite suele ser de alrededor de 2000 a 2500 gpm. Esta limitación por lo general no se presenta a menos que los caudales de ambas corrientes sean enormemente distintos, lo que de todas maneras es un problema muy difícil de resolver con cualquier tipo de intercambiador de calor.

### 18.11.1 Disposiciones de las corrientes

En las distintas aplicaciones de los intercambiadores compactos de espiral, además de la disposición de flujos en espiral que hemos visto en el apartado anterior se pueden usar otras. La más común es en espiral, pero esta se usa principalmente para intercambio de calor sin cambio de fase. Pero con uno de los fluidos condensando esta disposición no es conveniente, ya que el condensado tiende a bajar por la atracción gravitatoria y se acumularía en el fondo del canal, inundando el equipo y disminuyendo la superficie efectiva de intercambio.

En estos casos se usa una combinación de flujo cruzado y flujo en espiral. El líquido refrigerante fluye en espiral, mientras que el vapor ingresa por la parte superior en flujo cruzado y a medida que se condensa cae hacia el fondo por donde sale. Esta disposición de las corrientes se puede observar en la figura adjunta.



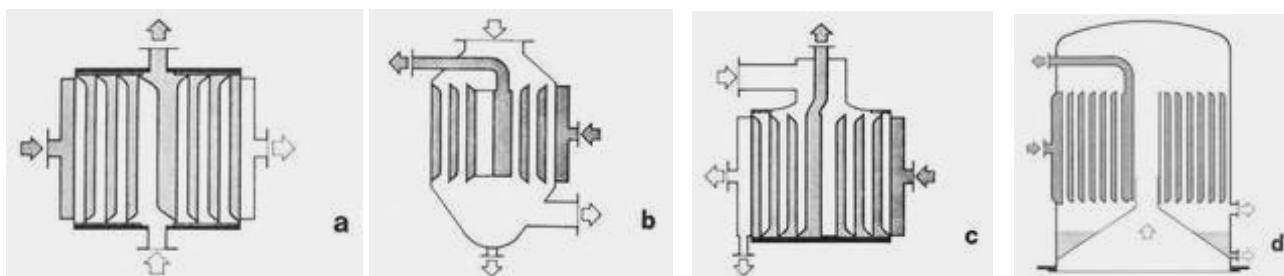
Esta combinación de flujo contracorriente-espiral tiene menor eficiencia térmica que el flujo en espiral y no es normal que se use a menos que haya fuertes razones que lo justifiquen. Una de esas causas es, como ya hemos dicho, el cambio de fase de una de las corrientes.

En estos casos se usa una disposición de flujo combinado contracorriente-espiral en un diseño especialmente desarrollado para el cambio de fase, como vemos en la figura adjunta.

Podemos ver que el vapor sigue un camino más corto, con menor pérdida de presión, porque no fluye en espiral sino que atraviesa el canal abierto de arriba a abajo, lo que permite operar al vacío. Además, el espacio inferior permite una separación nítida del condensado y los gases o vapores incondensables, que se pueden extraer por medio de un orificio adicional (no indicado en la figura) lateral lo que nos ahorra una etapa de separación.

En total se pueden encontrar cuatro variantes posibles a los distintos arreglos de corrientes, como vemos mas abajo. El tipo 1 (figura a) es el clásico de ambas corrientes en espiral. Es prácticamente contracorriente. El tipo 2 (figura b) corresponde al flujo espiral para uno de los fluidos y flujo cruzado para el otro. En este caso se trata de un vapor que condensa, pero si se invierten las flechas que indican los sentidos de las

corrientes también se puede usar como hervidor. El tipo 3 (figura c) es un híbrido entre los tipos 1 y 2 con una cubierta plana en la parte inferior y una entrada amplia para el vapor en la parte superior. Se usa mucho como condensador. Ambos fluidos siguen un camino en espiral. El tipo 4 (figura d) es una modificación del tipo 2 en la que se agranda la entrada axial de vapor (parte inferior) y también se agranda el espacio confinado superior. El canal en espiral por donde circula el vapor está abierto en la parte superior para facilitar el escape de incondensables que se pueden retirar por una boca adicional a la derecha, encima de la salida de condensado.



En el tipo de construcción soldada, la presión máxima de trabajo de estos equipos es de 18 atm manométricas (unas 250 psig), con una temperatura máxima admisible de 400 °C (alrededor de 750 °F). La máxima superficie de intercambio que se puede obtener con el equipo mas grande disponible de serie es de 200 m<sup>2</sup> y los caudales máximos admisibles son: 400 m<sup>3</sup>/hora para flujo en espiral de líquido, 4000 m<sup>3</sup>/hora para flujo en espiral de gases o vapores, y 250000 m<sup>3</sup>/hora para flujo recto de gases o vapores.

### 18.11.2 Aplicaciones

Los intercambiadores compactos de placa en espiral encuentran su principal aplicación en los fluidos que arrastran sólidos en suspensión. Si se intenta llevar a cabo el intercambio de calor con equipos de casco y tubos se corre el riesgo de que los sólidos se depositen en los puntos de estancamiento que inevitablemente existen en estos equipos, dificultando el flujo por obstrucción parcial y disminuyendo la eficacia del equipo. Si se usan intercambiadores compactos de placa en espiral en cambio estos problemas no se presentan porque no tienen puntos de estancamiento. La velocidad de los fluidos en estos intercambiadores es la misma en todos los puntos del equipo, y la turbulencia extra asociada con los permanentes cambios de dirección impide la sedimentación.

Adicionalmente, como ya hemos dicho se usan intercambiadores compactos de placa en espiral en aplicaciones que involucran cambios de fase, donde encuentran gran aceptación particularmente en operaciones al vacío.

### 18.12 Intercambiadores placa

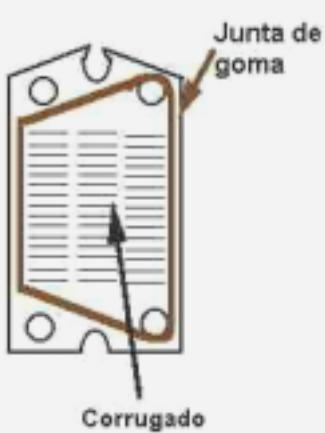
Como ya se ha explicado anteriormente, los intercambiadores placa tienen su mayor atractivo en el hecho de que se pueden armar y desarmar con facilidad, y se adaptan bien en servicios con líquidos sensibles a la temperatura. Por eso tienen mas aplicación en las industrias farmacéutica y alimentaria.

Otro atractivo importante es que, a diferencia de cualquier otro tipo de equipo de intercambio de calor, los intercambiadores placa se pueden expandir, es decir que se puede aumentar la superficie de intercambio dentro de límites razonables para aumentar su capacidad. Esto no se puede hacer con los tipos convencionales, excepto el intercambiador de doble tubo. Debido al elevado grado de turbulencia que permite alcanzar la disposición del líquido en forma de capa delgada, que además se ve sometida a constantes cambios de dirección, este tipo de intercambiador permite operar con líquidos muy viscosos.

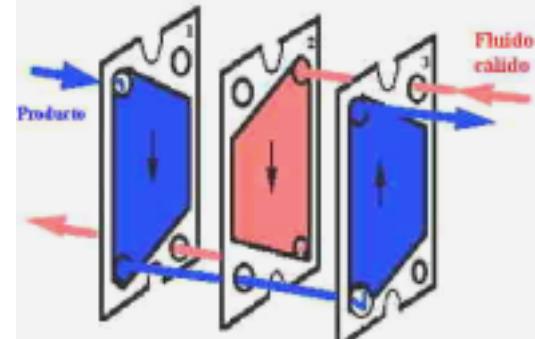
Entre sus principales limitaciones podemos citar su rango limitado de presiones y temperaturas operativas y el hecho de que exigen un desarmado y ensamblado muy meticuloso (poniendo especial cuidado en no dañar las juntas) ya que son equipos delicados construidos con chapas delgadas que se tuercen y quiebran fácilmente. Las placas se construyen por estampado en frío usando materiales sumamente resistentes a la corrosión como acero inoxidable, titanio, tantalio, etc. Para que los costos sean competitivos con otras clases de intercambiadores los fabricantes se ven obligados a emplear espesores tan finos como 0.5 mm lo que hace imprescindible un cuidado extremo en su manipulación.

Un intercambiador placa consiste en una sucesión de láminas de metal armadas en un bastidor y conectadas de modo que entre la primera y la segunda circule un fluido, entre la segunda y la tercera otro, y así sucesivamente. Cada fluido está encerrado en el espacio comprendido entre dos placas sucesivas, y se desplaza en forma de capa fina. Esto permite aplicarle temperaturas elevadas durante cortos períodos de tiempo lo que es muy importante en productos sensibles a la temperatura, que pueden sufrir modificaciones indeseables en su composición por efecto del calentamiento prolongado. En el siguiente croquis podemos observar una típica disposición en la que las láminas se ven comprimidas entre dos placas extremas.

Una placa



Pauta de flujo en varias placas en serie



La junta de goma queda comprimida entre las placas adyacentes, formando un espacio entre el que circula uno de los fluidos. Digamos por ejemplo que el fluido frío (producto) circula entre las placas 1 y 2. Entra por el orificio superior izquierdo y recorre toda la placa, saliendo por el orificio inferior izquierdo. En tanto, el fluido cálido entra por el orificio superior derecho de la placa 3 y recorre el espacio situado entre las placas 2 y 3, saliendo por el orificio inferior derecho. Sólo el espesor de una placa (que como hemos dicho es muy delgada) separa ambas corrientes, de modo que la resistencia a la conducción de calor es muy pequeña. Por otra parte, la superficie es muy grande. Como hemos explicado, el conjunto se arma con una gran can-

tidad de placas en un bastidor de modo de poderlo desarmar fácilmente para su limpieza. Esta disposición es a contracorriente pura, de modo que la diferencia "efectiva" de temperatura es la *MLDT*.

El espesor de las placas varía entre 0.5 y 1.2 mm. El equipo standard suele ser de inoxidable. La forma, tamaño y disposición de las irregularidades estampadas en las placas (el corrugado) determinan el coeficiente de transferencia de calor así como la resistencia que ofrecen al flujo. La función de las irregularidades también es mecánica, porque actúan como separadores, manteniendo constante el espacio entre placas.

Las placas se fabrican en cuatro tipos de corrugado. Estos se denominan "tabla de lavar", "espina de pescado", "con insertos" y "de corrugaciones paralelas".

- En la llamada "tabla de lavar" las ondulaciones son rectas horizontales vistas de frente y transversales a las corrientes. El aspecto es el de una tabla de lavar ropa, origen del nombre. Corresponden al croquis anterior.
- Otro tipo llamado "espina de pescado" (herringbone o "espina de arenque") presenta ondulaciones en forma de flecha partiendo de la línea central de la placa. En placas consecutivas las ondulaciones están giradas 180° con el objeto de que entre dos placas haya puntos de apoyo donde se encuentran ondulaciones en distinto sentido. Esta disposición es mecánicamente mas robusta y se consigue una mayor turbulencia que en el tipo anterior.
- En el tipo denominado "con insertos" se intercalan chapas perforadas lisas entre las chapas corrugadas de modo de promover una mayor turbulencia ya que el fluido se ve obligado a circular a través de las perforaciones. Esto hace que el fluido incida sobre las chapas onduladas con un cierto ángulo, lo que disminuye el espesor de la capa laminar debido a que se aumenta mucho la turbulencia. Los insertos se usan exclusivamente para fluidos viscosos.
- En el tipo "de corrugaciones paralelas" las ondulaciones están a 45° con respecto al eje longitudinal de la placa y el fluido las encuentra en dirección normal a su sentido de flujo.

También se fabrican placas con otras ondulaciones y cada fabricante tiene sus tipos propios. La selección del tipo de placa depende mucho del servicio. Se debe tener en cuenta que los tipos de placa que producen el mayor valor de coeficiente de transferencia de calor también ofrecen mayor resistencia de flujo.

La separación de los fluidos se hace por medio de la junta que puede ser de distintos materiales según el servicio. Cada lámina tiene cuatro orificios y está separada de las adyacentes por una junta de goma sintética que contiene al flujo creando una cámara entre cada par de láminas. El punto débil del intercambiador placa es la junta ya que la gran mayoría de las fugas se producen por deterioro de la misma. Puesto que las fugas son siempre al exterior resulta fácil detectarlas, pero este hecho prohíbe su uso cuando alguno de los fluidos es tóxico, inflamable o contaminante. Por otra parte la temperatura de operación está limitada por la máxima que puede soportar el material de la junta, cuyos valores usuales se dan en el cuadro siguiente.

Material de la junta	Temperatura máxima [°C]
Caucho, estireno, neopreno	70
Caucho nitrilo, vitón	100
Caucho butilo	120
Silicona	140

Este tipo de aparato se emplea mucho en la industria alimentaria y farmacéutica así como en todos los servicios que requieren una limpieza mecánica frecuente. El uso típico habitual es aquel para el cual fue diseñado en la década de 1930, para pasteurizar leche.

Sus ventajas y limitaciones son las siguientes.

#### Ventajas

- El equipo se desarma fácil y rápidamente.
- La eficiencia del intercambio es mayor que en los equipos que usan tubos.
- Ocupan muy poco espacio comparado con los intercambiadores de casco y tubos.

#### Limitaciones

- Tienen un rango de temperaturas y presiones mas limitado que otros equipos.
- No resisten presiones superiores a 7-8 atmósferas manométricas, pudiendo llegar en diseños especiales a 15-20 atmósferas manométricas.
- No son prácticos para flujo gaseoso, excepto vapor de calefacción.

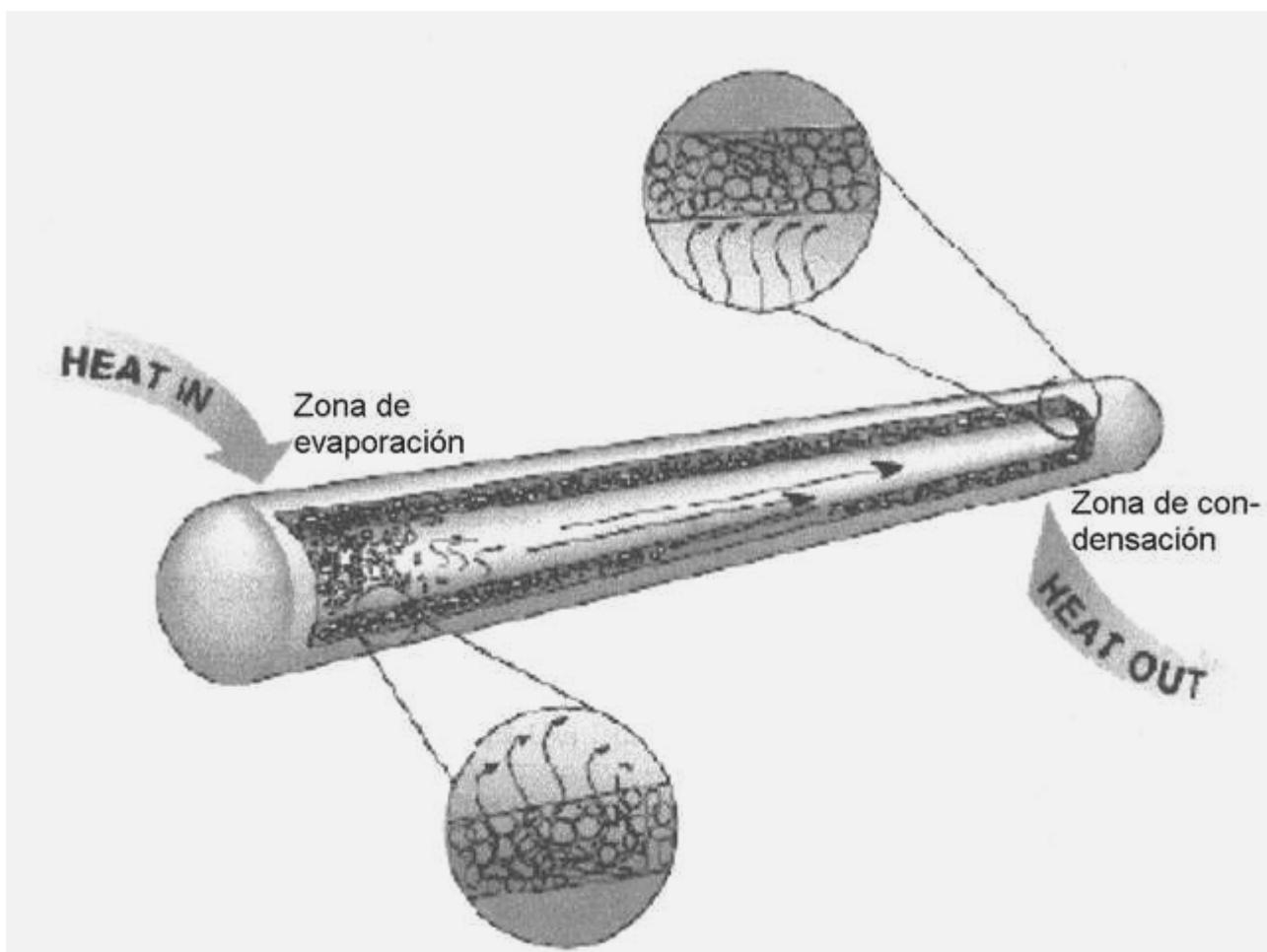
Las aplicaciones mas interesantes para los intercambiadores placa son: fluidos limpios, no corrosivos, tóxicos ni inflamables, de viscosidad normal y elevada. Son especialmente convenientes para líquidos viscosos porque la fina película de líquido que se forma y el recorrido sinuoso que tiene facilitan mucho el intercambio. Se han usado con éxito con viscosidades cinemáticas de hasta 50000 cSt ya que muchos intercambiadores placa aseguran flujo turbulento con números de Reynolds tan bajos como 150.

### 18.13 El tubo de calor

La denominación “tubo de calor” es la mejor traducción que se puede encontrar de la denominación inglesa “heat pipe”. Este término designa un tubo de cobre o bronce que contiene un material altamente poroso, una tela o un material capilar embebido con un líquido muy volátil. Su principal característica es la capacidad muy alta de transferencia de calor con una muy alta tasa de transferencia, y casi sin pérdidas. Se parece en algunos aspectos a un termosifón, con la diferencia de que los termosifones operan por efecto del campo gravitatorio, de modo que no son capaces de transferir calor hacia abajo. En cambio un tubo de calor puede transferir calor en cualquier dirección, gracias a la acción capilar. La calidad y tipo del tejido y del fluido de trabajo que llena el tubo de calor determinan su comportamiento, tanto en cantidad de calor transferido como en velocidad de transporte. La transferencia de calor entre el tubo y el medio se hace a través de la cubierta.

La idea del tubo de calor surgió por primera vez en el año 1942 pero no fue hasta 1962 que se inventó. Posteriormente se mantuvo en desarrollo durante unos cuantos decenios hasta que hizo su debut comercial en la década de 1980. La principal característica distintiva del tubo de calor que lo diferencia de otros equipos de transferencia de calor es que el fluido de trabajo que contiene nunca sale del tubo. Se encuentra confinado en su interior, y si bien se mueve, lo hace sólo dentro del tubo. Otra característica interesante es que (dentro de límites razonables) el tubo de calor se puede instalar en contacto con fuentes alejadas entre sí mientras que en otros intercambiadores es necesario transportar el calor mediante fluidos intermedios cuando las fuentes están muy alejadas.

El siguiente croquis muestra la estructura de un tubo de calor. En el interior del tubo hay un líquido (el fluido de trabajo) que empapa los poros del relleno. Cuando se pone un extremo del tubo (la zona de evaporación) en contacto con la fuente caliente, el líquido hierva y el vapor se dirige hacia el extremo frío donde se condensa.



De tal modo, el fluido de trabajo va de izquierda a derecha viajando como vapor por la zona central, y retorna por capilaridad como líquido por la zona periférica de derecha a izquierda.

### **18.13.1 Principales características de diseño**

Los tres componentes esenciales de un tubo de calor son:

1. El tubo externo o cubierta.
2. El fluido de trabajo.
3. El tejido o estructura capilar.

La función de la **cubierta** es contener al líquido y aislarlo del medio que lo rodea para evitar su pérdida por evaporación. Sus características principales son pues la estanqueidad y la capacidad de resistir las diferencias de presión, así como la capacidad de transferencia de calor hacia y desde el fluido de trabajo. En consecuencia, la selección del tipo de material de la cubierta depende de los siguientes factores.

- Compatibilidad con el fluido de trabajo y con el medio externo.
- Relación resistencia-peso. Conviene que sea alta, especialmente en aplicaciones electrónicas.
- Conductividad térmica.
- Facilidad de fabricación, incluyendo soldadura, maquinado y ductilidad, particularmente cuando su aplicación requiere doblarlo.
- Porosidad. Conviene que el material no sea poroso para que no escape el fluido de trabajo.
- Mojabilidad por el fluido de trabajo.

La única característica importante que requiere aclaración es la última. Si el fluido de trabajo no es capaz de mojarlo, no lo podrá atravesar por más que la porosidad sea alta en fase líquida. No obstante, en fase vapor se escaparía a través de las paredes de la cubierta.

El **fluido de trabajo** debe tener un rango de temperaturas de vaporización del orden de las temperaturas operativas del equipo. Para la mayoría de las temperaturas operativas hay varios fluidos de trabajo apropiados, siempre que se pueda fijar la presión interna sin restricciones. No obstante, esto último tiene los límites lógicos impuestos por la necesidad de mantener el espesor de la cubierta dentro de un valor razonable. Una cubierta suficientemente robusta para poder resistir una presión interna elevada podría ofrecer una resistencia demasiado alta al paso de calor. Las características deseables en un buen fluido de trabajo son:

- Que sea compatible con la cubierta y el relleno.
- Que tenga buena estabilidad térmica, o sea que no se descomponga en el rango de temperaturas de operación del equipo.
- Que moje bien la cubierta y el relleno.
- Que no tenga una presión de vapor demasiado alta o demasiado baja (vacío) en el rango de temperaturas operativas. Una presión de vapor demasiado alta produce velocidades altas del vapor, lo que puede producir un flujo inestable.
- Que tenga un calor latente de vaporización alto. De este modo el calor transferido por unidad de masa de fluido circulante es mayor, y el peso del equipo es menor. Además, un flujo de fluido menor también significa menos pérdidas por fricción (que en flujo en medios porosos son muy elevadas) y mayor transporte de calor.
- Que tenga una elevada conductividad térmica del líquido.
- Que tenga viscosidades bajas del líquido a todas las temperaturas del rango operativo. No hay que olvidar que la pérdida por fricción depende directamente de la viscosidad. Conviene que la pérdida por fricción sean mínimas.
- Que tenga alta tensión superficial. Los líquidos con tensión superficial elevada son capaces de remontar alturas mayores contra la atracción gravitatoria por acción capilar, lo que tiene importancia si los puntos de toma y liberación de calor están situados en alturas muy distintas, particularmente cuando el punto de liberación de calor está situado por encima del punto de toma. Además, es necesario que el ángulo de contacto del líquido con el relleno y con la cubierta sean lo más pequeños que sea posible.
- Que tenga un punto de congelación muy alejado de cualquier temperatura del rango operativo.
- Que tenga un punto de escorrimiento razonable.

Otras consideraciones relativas al fluido de trabajo son: una ebullición y condensación sin problemas y un buen comportamiento capilar, para que el flujo sea lo más fácil que sea posible en el interior del tubo.

En la tabla siguiente vemos algunos fluidos de trabajo usados en tubos de calor.

FLUIDO DE TRABAJO	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO NORMAL DE Ebullición a PRESIÓN ATM. (°C)	RANGO UTILIZABLE (°C)
Helio	- 271	- 261	<b>-271 a -269</b>
Nitrógeno	- 210	- 196	<b>-203 a -160</b>
Amoníaco	- 78	- 33	<b>-60 a 100</b>
Acetona	- 95	57	<b>0 a 120</b>
Metanol	- 98	64	<b>10 a 130</b>
Flutec PP2	- 50	76	<b>10 a 160</b>
Etanol	- 112	78	<b>0 a 130</b>
Agua	0	100	<b>30 a 200</b>
Tolueno	- 95	110	<b>50 a 200</b>
Mercurio	- 39	361	<b>250 a 650</b>
Sodio	98	892	<b>600 a 1200</b>
Litio	179	1340	<b>1000 a 1800</b>
Plata	960	2212	<b>1800 a 2300</b>

El **tejido o estructura de relleno capilar** es una masa porosa que llena el tubo, hecha de materiales como acero, aluminio, níquel o cobre de varias porosidades. Se fabrica con espuma metálica, y mas a menudo, con fieltrito de hilos metálicos. Variando la presión aplicada al fieltrito durante el relleno del tubo, se pueden obtener rellenos mas o menos compactos, con variados índices de porosidad. Suelen incorporarse cilindros removibles que luego se retiran del relleno, formando canalizaciones regularmente espaciadas que actúan como una estructura arterial, distribuyendo el fluido en forma lo mas pareja posible.

También se han usado otros materiales fibrosos y diversas fibras de vidrio o materiales cerámicos, que generalmente tienen menores tamaños de poro. La principal desventaja de las fibras de materiales cerámicos en comparación con las fibras metálicas es que normalmente requieren una malla metálica que las soporte y les confiera rigidez, cosa que con las fibras metálicas no es necesario. Si bien el material cerámico en sí puede ser químicamente compatible con el fluido de trabajo, la malla de soporte puede acarrear problemas. Recientemente se ha empezado a usar la fibra de carbono, que presentan rayas longitudinales muy largas en su superficie, tienen una alta presión capilar y son químicamente muy estables. Los tubos de calor construidos con fibra de carbono parecen tener capacidades de transporte de calor algo mas altas que los que usan otros tipos de relleno.

El propósito principal del relleno es generar presión capilar para transportar el fluido de trabajo desde la sección de condensación hasta la de evaporación. También debe ser capaz de distribuir el líquido en la sección de evaporación en forma uniforme para que pueda recibir calor. Por lo general estas son funciones diferentes, y requieren rellenos de distinto tipo. La selección del relleno está gobernada por varios factores, varios de los cuales dependen fuertemente de las propiedades del fluido de trabajo.

La presión capilar máxima generada por el relleno aumenta a medida que el tamaño medio de los poros disminuye. En cuanto al espesor del tubo (que determina el espesor del relleno) depende de la capacidad del tubo, es decir de la cantidad de calor que se debe transportar. La resistencia térmica del relleno depende fundamentalmente de la conductividad térmica del líquido.

Los tipos mas comunes de relleno son los siguientes.

**Polvos metálicos sinterizados.** El proceso de sinterización (obtención de piezas metálicas por compresión de polvo metálico a muy alta presión) permite obtener rellenos muy porosos, con altas presiones capilares y bajos gradientes térmicos. Los tubos de calor construidos con estos rellenos se pueden doblar en ángulos bastante cerrados, cosa que los hace mas fácilmente aplicables en casos en los que los requisitos de espacio son muy críticos y las fuentes cálida y fría no se pueden unir con un tubo recto.

**Malla de alambre.** La mayoría de las aplicaciones usan tubos de calor con este tipo de relleno. Tienen una gran variedad de capacidades, de acuerdo al tipo de malla y de fluido usado.

### **18.13.2 Aplicaciones**

El tubo de calor tiene una conductividad térmica efectiva varias veces mayor que la del cobre. La capacidad de transferencia de calor se caracteriza por el “coeficiente de capacidad axial” que mide la energía que puede transportar a lo largo de su eje. Este coeficiente depende del diámetro del tubo, y crece proporcionalmente con el mismo. Cuanto mas largo es el tubo, tanto menor es el coeficiente de capacidad axial.

Los tubos de calor se pueden construir de cualquier dimensión y capacidad de transporte de calor. Se han usado con éxito en la industria aeroespacial para refrigerar componentes de satélites de comunicaciones, transportando el calor generado por los componentes electrónicos al exterior, donde reinan muy bajas temperaturas. También se ha experimentado con tubos de calor en la construcción de acondicionadores de aire. En estos equipos interesa que el aire salga a la menor temperatura posible del enfriador para condensar la humedad ambiente, pero como no puede entrar a una temperatura demasiado baja al ambiente acondicionado hay que calentarla. Si se coloca el extremo frío de un tubo de calor en el retorno del acondicionador, el aire que retorna caliente del ambiente acondicionado se enfriá y el calor así extraído se puede transportar hasta la salida del aire frío para precalentarlo antes de salir al ambiente acondicionado. De esta manera el aire se calienta con su propio calor, lo que puede parecer paradójico pero no lo es. Todo lo que hace el tubo es tomar calor del aire cálido que viene del ambiente acondicionado y transferirlo al aire frío que va hacia el ambiente acondicionado. Este modo de funcionamiento es mas económico.

Los tubos de calor constituyen una excelente solución estática al problema de disipar el calor que produce el microprocesador de las computadoras personales portátiles. Tienen bajo costo, poco peso (del orden de los 40 gramos) y son pequeños, lo que los hace especialmente apropiados para aplicarlos en electrónica. Operando con una CPU de 8 vatios a una temperatura ambiente no mayor de 40 °C ofrece una resistencia térmica de 6.25 °C/vatio lo que permite mantener la caja de la CPU a menos de 90 °C. El tubo se monta entre la base de la CPU y la base metálica del teclado, que funciona como disipador de calor y también como caja de Faraday que evita la emisión de radiofrecuencias, para no introducir componentes adicionales.

El tubo de calor es un equipo estático. Al no tener partes móviles se minimizan los costos de reparación y mantenimiento. Esto es una ventaja contra los enfriadores antiguos de las CPU de computadoras personales, que requerían un motorcito eléctrico para mover aire que se usaba como enfriador. Como los que se usan en electrónica son muy pequeños, aun si se rompe el tubo la cantidad de fluido que pierde es tan pequeña que ni siquiera alcanzaría a mojar los componentes. Pero como está contenido en una estructura capilar, es imposible que se derrame al exterior. Lo único que podría suceder es que el tubo se seque, debido a la evaporación. De todos modos, el tiempo medio de vida estimado de un tubo correctamente construido e instalado supera las 10000 horas. Esto equivale a unos 50 meses de actividad asumiendo una ocupación de 200 horas mensuales, o sea algo mas de cuatro años.

## APENDICE

### COEFICIENTES DE ENSUCIAMIENTO

Rango de valores típicos. El valor real puede ser mayor o menor que el tabulado.

	<b>FLUIDO</b>	<b>pie<sup>2</sup> °F hr /Btu</b>	<b>m<sup>2</sup> °C hr/Kcal</b>
<i>Aceites</i>	Fuel Oil	0.005	0.001
	Aceite lubricante	0.001	0.0002
	Aceite de templado	0.004	0.0008
<i>Líquidos</i>	Refrigerante	0.001	0.0002
	Hidráulico	0.001	0.0002
	Térmicos (tipo Dowtherm)	0.001	0.0002
	Sales fundidas	0.0005	0.0001
<i>Gases y vapores</i>	Gas coke, Gas de agua	0.005	0.001
	Vapor sin aceite	0.002	0.0004
	Vapor de escape c/aceite	0.0001	0.0002
	Aire comprimido	0.002	0.0004
	Gases refrigerantes	0.002	0.0004
<i>Líquidos de Proceso</i>	Soluciones de MEA y DEA	0.002	0.0004
	Soluciones de DEG y TEG	0.002	0.0004
	Extracciones laterales y fondos de columnas fraccionadoras	0.001	0.0002
	Soluciones Cáusticas	0.002	0.0004
<i>Gases y vapores de proceso</i>	Gas ácido	0.001	0.0002
	Vapores de solvente	0.001	0.0002
	Vapores estables en tope de columna fraccionadora	0.001	0.0002
	Gas Natural	0.001	0.0002

Aclaraciones de las abreviaturas. Dowtherm: marca registrada de Dow; se suele usar para designar un tipo de fluido sintético usado como fluido de intercambio de temperaturas altas y medias. MEA: mono etanol amina. DEA: di etanol amina. DEG: di etilen glicol. TEG: tri etilen glicol.

### COEFICIENTES TÍPICOS GLOBALES DE INTERCAMBIO "U"

CORRIENTE CALIDA	CORRIENTE FRIA	Btu/(pie <sup>2</sup> °F hr)	Kcal/(m <sup>2</sup> °C hr)
Agua	Agua	140	-
Solventes orgánicos	Agua	45	-
Gases	Agua	2.6	-
Aceites Livianos	Agua	60	-
Aceites Pesados	Agua	10	-
Solventes orgánicos	Aceites Livianos	20	-
Agua	Salmuera	105	-
Solventes orgánicos	Salmuera	26	-
Gases	Salmuera	2.6	-
Solventes orgánicos	Solventes org.	20	-
Aceites Pesados	Aceites Pesados	8	-
Vapor	Agua	260	-
Vapor	Aceites Livianos	44	-
Vapor	Aceites Pesados	9	-
Vapor	Solventes org.	105	-
Vapor	Gases	3.5	-
Fluidos de intercambio (tipo Dowtherm)	Aceites Pesados	8	-
Vapor	Baja viscosidad ( $\mu < 2$ cP)	210	-
Soluc. Acuosas	Alta viscosidad ( $\mu < 2$ cP)	105	-

## COEFICIENTES INDIVIDUALES DE PELICULA "h"

FLUIDO	Btu/(pie <sup>2</sup> °F hr)	Kcal/(m <sup>2</sup> °C hr)
Agua	265 - 1940	1290 - 9460
Gases	2.6 - 44	13 - 215
Solventes orgánicos	60 - 350	300 - 1700
Aceites	10 - 120	50 - 600

## COEFICIENTES GLOBALES DE INTERCAMBIO "U" - INTERCAMBIADORES DE DOBLE TUBO

Rango de valores típicos. El valor real puede ser mayor o menor que el tabulado. (coeficientes basados en superficie total externa incluyendo aletas)

CORRIENTE CALIDA	CORRIENTE FRIA	Btu/(pie <sup>2</sup> °F hr)	Kcal/(m <sup>2</sup> °C hr)
Nafta Pesada	Agua (6 pies/seg en el ánulo)	25	122
	Agua (3 pies/seg en el ánulo)	20	98
Nafta Liviana	Agua (6 pies/seg en el ánulo)	30	145
	Agua (3 pies/seg en el ánulo)	25	122
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Limpio	Agua	40	195
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Limpio	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Sucio	42	205

## DATOS DE COEFICIENTE GLOBAL "U" PARA INDUSTRIA DE DESTILACION DE PETROLEO E INDUSTRIA PETROQUIMICA

Fluido CALIDO	Fluido FRIO	U (BTU/Hora/pie <sup>2</sup> /°F)
<i>Intercambiadores de Haz de Tubos y Coraza</i>		
Atmospheric Pipe-still Top Pumparound	Crude	60-70
Atmospheric P-s No. 3 Side streams	Crude	48-58
Atmospheric P-s Bottom Pumparound	Crude	55-85
Lean Oil	Fat Oil	60
Hydrocracker Effluent	Hydrocracker Feed	75
Hydrogenation Reactor Effluent	Hydrog. Reactor Feed	51-55
Hydrofiner Effluent	Hydrofiner Feed	50-68
Debutanizer Effluent	Debutanizer Feed	70
Powerformer Effluent	Powerformer Feed	50-80
Acetylene Converter Feed	Acety.Conv.Effluent	22-30
Regenerated D.E.A	Foul D.E.A.	110
Catalyst-Oil Slurry	Gas Oil Feed	40
Cracking Coil Vapors	Gas Oil	30
Rerun Still Overhead	Rerun Still Feed	50
Splitter Overhead	Debutanizer Feed	55
<i>Enfriadores</i>		
Brine	Water	150-210
Brine	Sour Water	100-115
Debutanizer Bottoms	Water	60-75
Debutanizer Overhead Products	Water	85-90
Depentanizer Bottom Products	Water	43
Vacuum Pipe Still Bottoms	Water	20-25
Absorber Oil	Water	80
Splitter Bottoms	Water	18
Lean Oil	Water	70
Heavy Gas Oil	Water	40
Regenerated D.E.A	Water	110
Reduced Crude	Water	29-32

<i>Enfriadores de Gas</i>			
Air 27 psig	Water		13
Air 105 psig	Water		17
Air 320 psig	Water		23
Primary Fractionator Gas	Water		27
Hydrocarbon Vapors (M.W = 30)	Water		38-43
Hydrocarbon Vapors (M.W = 25)	Water		55-60
Propylene	Water		50
Ethilene	Water		31
<i>Condensadores</i>			
Atmospheric Pipe Still Overhead	Water		80-90
Atmospheric Pipe Still Overhead	Crude		35-45
Atmospheric Pipe Still Distillate	Water		70-80
Vacuum Pipe Still Overhead	Water		115-130
Debutanizer Overhead	Water		90-100
Deethanizer Overhead	Water		90-113
Depentanizer Overhead	Water		110
Hydrofiner Effluent	Water		91-105
Stabilizer Overhead	Water		75-85
Splitter Overhead	Water		85-113
Rerun Still Overhead	Water		70
D.E.A. Regenerator Overhead	Water		100
Primary Fractionator Overhead	Water	40	(50% cond.)
Primary Fractionator Overhead and Products	Water	60	(25% cond.)
Powerformer Effluent	Water		55-60
Hydrocracker Effluent	Water		85
Propylene	Water		120
Steam	Water		400-600
<i>Congeladores</i>			
Ethylene	Propylene		98
Demethanizer Overhead	Ethylene		107
Deethanizer Overhead	Propylene		113
Depropanizer Overhead	Propylene		115
Ethylene	Ethylene		99-105
Demethanizer Feed	Ethylene		96-113
Demethanizer Feed	Propylene		100-122
<i>Rehervidores (calderetas)</i>			
Steam	Demethanizer Bottoms		75
Lean Oil	Demethanizer Bottoms		60
Steam	Deethanizer Bottoms		73-86
Atmospheric Pipe Still Top Pumparound	Deethanizer Bottoms		66
Steam	Depropanizer Bottoms		89
Steam	Debutanizer Bottoms		74-100
Atmospheric Pipe Still Top Pumparound	Debutanizer Bottoms		65
Atmospheric Pipe Still Bottoms	Debutanizer Bottoms		56
Steam	Depentanizer Bottoms		81
Steam	Debenzenizer Bottoms		102
Steam	Detolukenizer Bottoms		77
Steam	Splitter Bottoms		80
Dowtherm	Splitter Bottoms		70
Steam	Stripper Bottoms		82
Steam	Stabilizer Bottoms		115
Steam	Rerun Tower Bottoms		74
Dowtherm	Rerun Tower Bottoms		47
Steam	LPG Bottoms		70
Powerformer Effluent	Powerformer Stabilizer Bottoms		75-77
Steam	K3PO4 Stripper Bottoms		145
Steam	D.E.A. Regenerator Bottoms		240
Dowtherm	Phenol		65

<i>Precalentadores</i>		
Steam	Isobutane Tower Feed	92
Steam	Rerun Tower Feed	80-100
Steam	Debutanizer Tower Feed	110
Steam	Hydrogenation Reactor Feed	75-89
Steam	Powerformer Stabilizer Feed	47
<i>Generadores de Vapor</i>		
Vacuum Pipe Still Bottoms	Feed Water	35
Vacuum Pipe Still Bottoms Pumparound	Feed Water	67-86
Primary Fractionation Slurry	Feed Water	30-55
Flue Gas	Feed Water	8-15
Reformer Effluent	Feed Water	45-60

## BIBLIOGRAFIA

- “*Intercambiadores de calor*” – Cao.
- “*Procesos de Transferencia de Calor*” – D. Q. Kern.
- “*Manual del Ingeniero Químico*” – R. H. Perry, editor.