

# AAU

AMERICAN ANDRAGOGY  
UNIVERSITY



# 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

<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

	<b>162</b>
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



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

## Capítulo 7: **SISTEMAS HETEROGÉNEOS** **291**

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
7.14 Equilibrio sólido-líquido	347
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
9.8	Condensación del vapor	412
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
9.9	Ciclos binarios	425
<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 exergetico 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
10.3	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>	<b>581</b>
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>	<b>602</b>
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
15.3 Convección forzada	613
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 aprender 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 Unidad 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 más 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 “gauge pressure”. Presión absoluta es la presión manométrica más la presión atmosférica. El término *absoluto* en la escala de temperaturas tiene otro significado, que trataremos más 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-

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

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

Son muy usadas: el  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  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:

$$\text{at} \quad 14.696 \text{ psia}$$

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 mas 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  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ , 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.

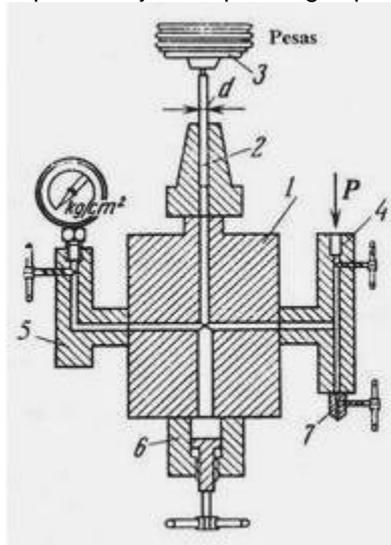
El vacío es caro. La mayor parte del costo se debe a la construcción especial que deben tener todas las partes del equipo para conseguir estanqueidad que impida la entrada de aire desde la atmósfera, cuya presión es por supuesto mayor. Las presiones menores que la atmosférica se miden en Torricellis. 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. Esa transferencia ocurre cuando hay desequilibrio térmico, es decir cuando una de las partes entre las que tiene lugar esa transferencia "está más 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 disociar 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 más pesado tarda más tiempo en enfriarse. La temperatura es una medida de la capacidad de emitir calor, o sea que cuanto más 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.

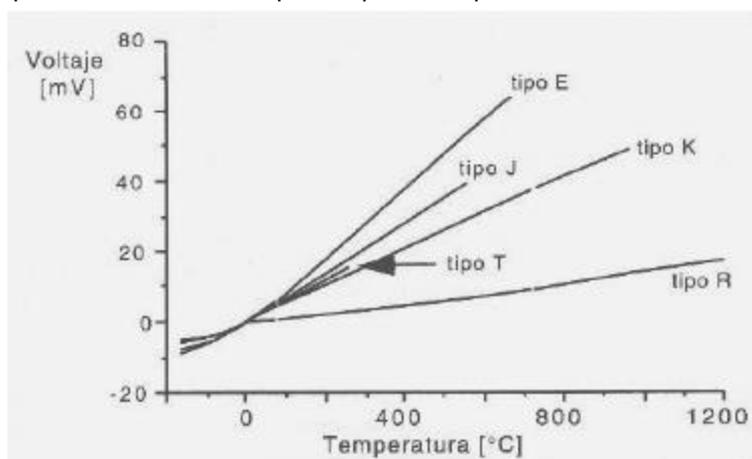
En la industria también se emplean otros instrumentos que miden temperatura, pero de una manera tan indirecta que no se pueden considerar termómetros, y se los conoce con otras denominaciones. Así por ejemplo existe un instrumento llamado pirómetro óptico, que permite medir la temperatura en el interior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

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

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:

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

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

(1-1)

Se suma 32 porque a la temperatura de 0°C (a partir de la cual se cuentan los  $t_C$  grados en la escala centígrada) el termómetro Fahrenheit marca 32 °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:

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

(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:

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

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

$$x = \frac{5}{9}(x - 32) \quad \textcircled{R} \quad x = \frac{5}{9}x - \frac{5}{9}32 \quad \textcircled{R} \quad x - \frac{5}{9}x = -\frac{5}{9}32 \quad \textcircled{R} \quad \frac{4}{9}x = -\frac{5}{9}32 \quad \textcircled{R} \quad x = -\frac{5}{4}32 = -40$$

Entonces, la temperatura ambiente es de 40 °C bajo cero, o 40 °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  $P_F$  tendiendo 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:

$$\frac{T_E}{T_F} = 1.36609 \quad T_E = T_F = 100 \quad \textcircled{R} \quad T_E = 100 + T_F \quad \textcircled{R} \quad \frac{100 + T_F}{T_F} = 1.36609$$

$$\frac{T_F}{T_F} + 1 = 1.36609 \quad \textcircled{R} \quad \frac{100 + T_F}{T_F} = 1.36609 \quad \textcircled{R} \quad 1 + \frac{T_F}{T_F} = 1.36609 \quad \textcircled{R} \quad \frac{T_F}{0.36609} = 100 = 273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$$

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

Estas son temperaturas de la escala física de termómetro de gas. Coinciden 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:

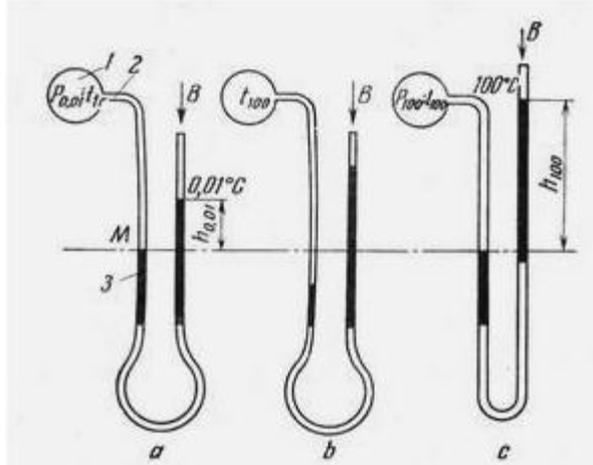
$$T_K = t_C + 273.15 \quad (1-3)$$

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 más 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:

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

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

Operando y despejando  $t_0$  se obtiene:

$$t_0 = \frac{100 \cdot P_{100} - 0.01 \cdot P_{0.01}}{P_{0.01} - P_{100}} = \frac{100 \cdot 2404.25 - 0.01 \cdot 1760}{1760 - 2404.25} = 273.15 \text{ °C}$$

### 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 "fluido", 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 ínter convertibles 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:

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

### 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 "t" y con "C" el calor específico tenemos:

$$C = \frac{Q}{m\Delta t} \quad \text{®} \quad Q = m \cdot C \cdot \Delta t \quad (1-5)$$

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 t, 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.

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

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:

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

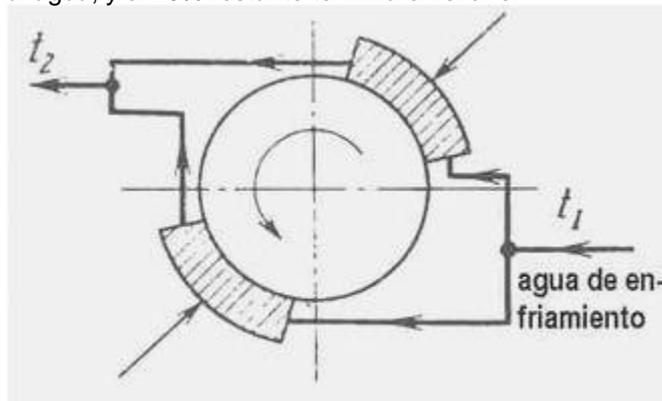
Como antes, los valores de  $C'$  en las siguientes unidades son numéricamente iguales.

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

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  $C_p = 4.1868 \text{ KJ}/(\text{Kg}^\circ\text{C})$  y la densidad igual a  $1000 \text{ Kg}/\text{m}^3$ . ¿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.

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

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

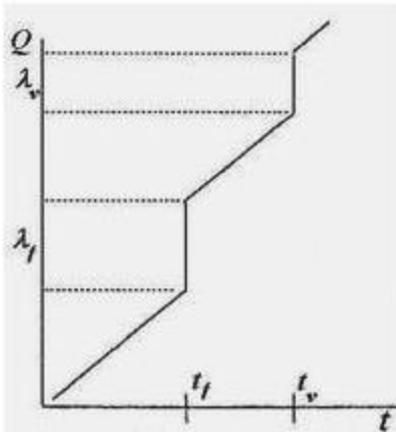
$$Q = m_a \cdot C_p \cdot t$$

Igualando y despejando obtenemos:

$$m_a \cdot C_p \cdot t = 0.8 \frac{2 \cdot \pi \cdot N \cdot P}{60} = \frac{1.6 \cdot \pi \cdot N \cdot P}{60} \quad \text{Ⓜ} \quad m_a = \frac{1.6 \cdot \pi \cdot N \cdot P}{60 \cdot C_p \cdot t} = \frac{1.6 \cdot 3.14 \cdot 1500 \cdot 2000}{60 \cdot 4.1868 \cdot 35} =$$

$$= 1.767 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

### 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 más de 1200 veces más grande que el calor específico del vapor de agua en condiciones ambientales. 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.

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

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

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

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

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

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

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

Operando:

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

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 más 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  $t_1 > t_0$ . 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  $C_a = 1 \text{ cal/(g } ^\circ\text{C)}$ .

$$Q = m_a C_a (t_1 - t_0) \quad (1-9)$$

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:

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

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  $t_1$ . 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:

$$C_s = \frac{m_a C_a (t_1 - t_a) + m_r C_r (t_1 - t_a)}{m_s (t_1 - t_s)} \quad (1-11)$$

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 más 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

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:

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

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:

$$\frac{M}{y} = \frac{N}{x} \text{ porque: } \frac{M}{y} = \frac{1}{y} \left\{ \frac{z}{x} \right\} = \frac{\partial^2 z}{y \partial x}; \quad \frac{N}{x} = \frac{1}{x} \left\{ \frac{z}{y} \right\} = \frac{\partial^2 z}{x \partial y} \text{ (R)} = \frac{\partial^2 z}{y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{x \partial y}$$

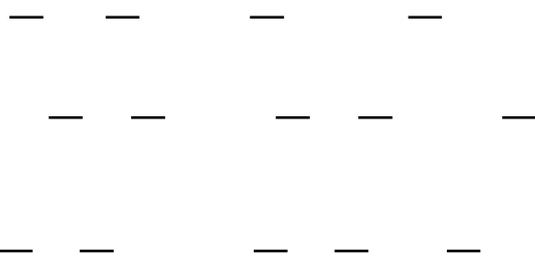
Todas las propiedades termodinámicas tienen diferencial total exacto. Esto incluye a las propiedades  $P-V-T$ , que denominamos *propiedades de estado* y a las distintas formas de contabilizar la energía, pero no al calor ni al trabajo. Para que una función sea una función de estado es necesario y suficiente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

- ✎  $\phi$  es una función de estado.
- ✎  $d\phi$  es una diferencial exacta.
- ✎  $\oint d\phi = 0$ .
- ✎  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2 \partial x_1}$

**1.1.8.2 Regla cíclica de derivación parcial**

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

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



$$\left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] = \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right]$$

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

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

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

y reordenando:

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

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:  $dz = 0$ ,  $dx = \bar{0}$ . Si  $dz = 0$ , se sigue de la igualdad anterior que:

$$\left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] = \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] \quad \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] = \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right]$$

$$\left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] = \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] \quad \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right] = \left[ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right]$$

$$1 \left\{ \left( \frac{x}{y} \right)_z \right\} \left\{ \left( \frac{y}{x} \right)_z \right\} = 0 \quad (\mathbb{R})$$

$$\left\{ \left( \frac{x}{y} \right)_z \right\} = \frac{1}{\left\{ \left( \frac{y}{x} \right)_z \right\}}$$

(1-12)

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

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

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

$$\left\{ \left( \frac{y}{z} \right)_x \right\} + \left\{ \left( \frac{x}{z} \right)_y \right\} = 0 \quad (\mathbb{R}) \quad \left\{ \left( \frac{y}{z} \right)_x \right\} = - \left\{ \left( \frac{x}{z} \right)_y \right\} \quad (\mathbb{R})$$

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

(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  $X_i$ :

$$\lambda \cdot X_i = \frac{Z}{X_i}$$

### 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.

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

(1-14)

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

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

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:

$$\Delta V = V\beta\Delta T \quad \text{y} \quad V_2 - V_1 = \beta V_1(t_2 - t_1) \quad (1-17)$$

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 más 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.

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

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 más que los sólidos, como vemos comparando los módulos de elasticidad volumétrica del agua, del aire y del acero en condiciones normales.

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

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:

$$\left\{ \left( \frac{x}{y} \right)_z \right\} \left\{ \left( \frac{y}{z} \right)_x \right\} \left\{ \left( \frac{z}{x} \right)_y \right\} = 1 \textcircled{R} \left\{ \left( \frac{x}{y} \right)_z \right\} = \frac{\left\{ \left( \frac{z}{y} \right)_x \right\}}{\left\{ \left( \frac{z}{x} \right)_y \right\}}$$

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

$$\left\{ \left( \frac{V}{T} \right)_P \right\} = \frac{\left( \frac{P/T}{V} \right)}{\left( \frac{P/V}{T} \right)} \tag{1-20}$$

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

$$\beta V = \frac{\gamma P}{V/\kappa} \textcircled{R} \beta V = \gamma \kappa P V \textcircled{R} \beta = \gamma \kappa P \frac{\kappa P}{\epsilon}$$

$$\beta = \gamma \kappa P = \frac{\kappa P}{\epsilon} \tag{1-21}$$

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

$$\left\{ \left( \frac{P}{T} \right)_V \right\} = \frac{\left( \frac{V/T}{P} \right)}{\left( \frac{V/P}{T} \right)} = \frac{\rho v}{\kappa V} = \frac{\rho}{\kappa} \tag{1-22}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{L} \left[ \frac{\Delta L}{\Delta t} \right] \tag{1-23}$$

De donde deducimos fácilmente:  $L_1 - L_0 = \alpha L_0 (t_1 - t_0)$

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

Un recipiente de vidrio de 200 cm<sup>3</sup> está totalmente lleno con mercurio a 20 °C. ¿Cuanto mercurio se derrama si la temperatura se lleva a 100 °C ?.

Datos<sup>®</sup> vidrio = 1.2 · 10<sup>-5</sup> (°C)<sup>-1</sup>.<sup>®</sup> Hg = 18 · 10<sup>-5</sup> (°C)<sup>-1</sup>

Solución

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

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

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

**1.1.10 Esfuerzos de origen térmico**

Sea una barra rígidamente sujeta 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 habrá que colocar secciones deslizantes en uno o ambos extremos, o juntas de dilatación, o (como en el caso de las tuberías) darle al elemento dilatante forma de & 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:

$$\sigma = \frac{F}{A} \textcircled{R} F = \sigma A \frac{\Delta L}{L}$$

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta t} \textcircled{R} \frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta t \textcircled{R} F = \sigma A \alpha \Delta t \tag{1-24}$$



## 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 más 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 comprensión 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 manejaremos 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 interactúa 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.

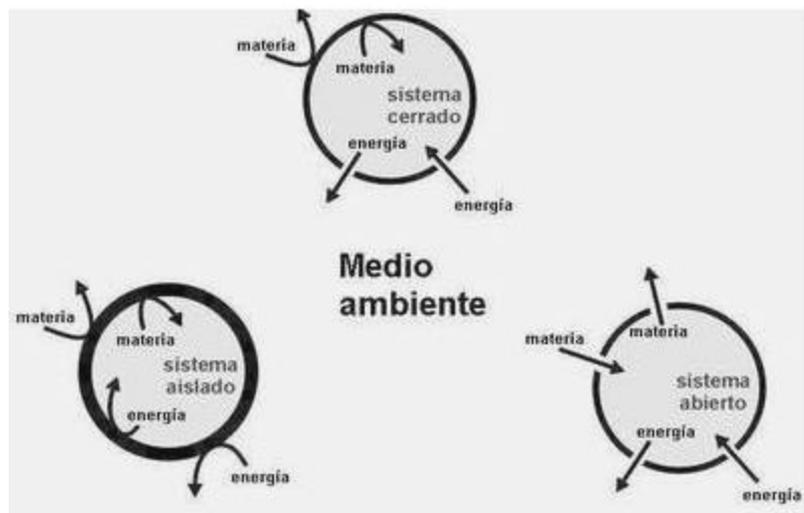
**Isotérmico** Que ocurre sin cambio de temperatura, a temperatura constante.

### 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:

a) 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.

b) 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 más probable es que convenga definir al sistema como cerrado, porque de esa manera el modelo matemático que lo describe resulta más 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 más 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 cuál 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 más 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 cuáles 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 más 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 más 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 más que trataremos en capítulos más 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 más 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:

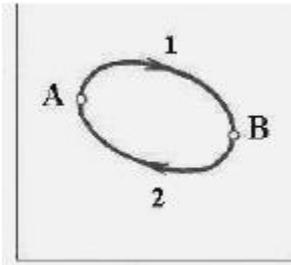
1. En equilibrio químico porque no hay cambio de composición.
2. En equilibrio térmico porque no hay intercambio de calor con el medio externo.
3. En equilibrio mecánico, interno y con el medio ambiente, porque a pesar de que la presión interna es algo mayor que la externa (lo que se contrarresta por 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**→**B** mediante un camino 1 y luego otra **B**→**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  $\left[ \frac{m}{\text{seg}^2} \right]$ ;

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

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

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

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

### Energía cinética

Para una masa  $m$  con una velocidad  $\mathcal{V}$  la energía cinética es:

$$E_c = \frac{m\mathcal{V}^2}{2} \quad [\text{Nw} \cdot \text{m}]$$

Si empleamos un sistema de unidades “usuales” resulta:

$$E_c = \frac{m\mathcal{V}^2}{2 g_c} \quad [\text{Kg}_f \cdot \text{m}]$$

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

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

### Energía potencial

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

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

Si empleamos un sistema de unidades “usuales” resulta:

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

## **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. Esa 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:

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

en la forma:  $\varphi(x) = x \quad (b)$

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

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

Haciendo  $\Pi(x) = f(x) + x$  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  $\Pi$  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:

$$f(r) = 0 \quad \text{TM} \quad \varphi(r) = r$$

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 verificase que:

$$\varphi(y_1) = y_1$$

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

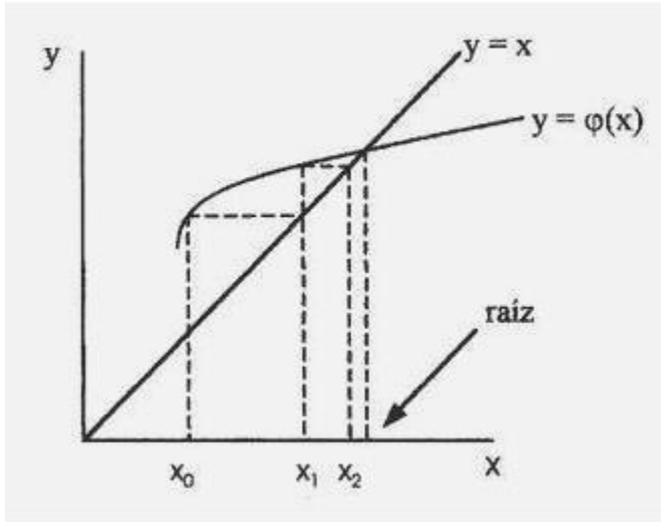
De hecho, esto no pasa porque “ $y$ ” no es una raíz exacta sino aproximada. Entonces, el método funciona encontrando una mejor aproximación “ $y_2$ ” haciendo:

$$y_2 = \varphi(y_1)$$

Si obtenemos  $\Pi(y_2)$  y se verifica que  $\Pi(y_2) = y_2$  esto significa que  $y_2$  es una raíz exacta. Si no lo fuera, obtenemos  $y_3 = \Pi(y_2)$ . 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

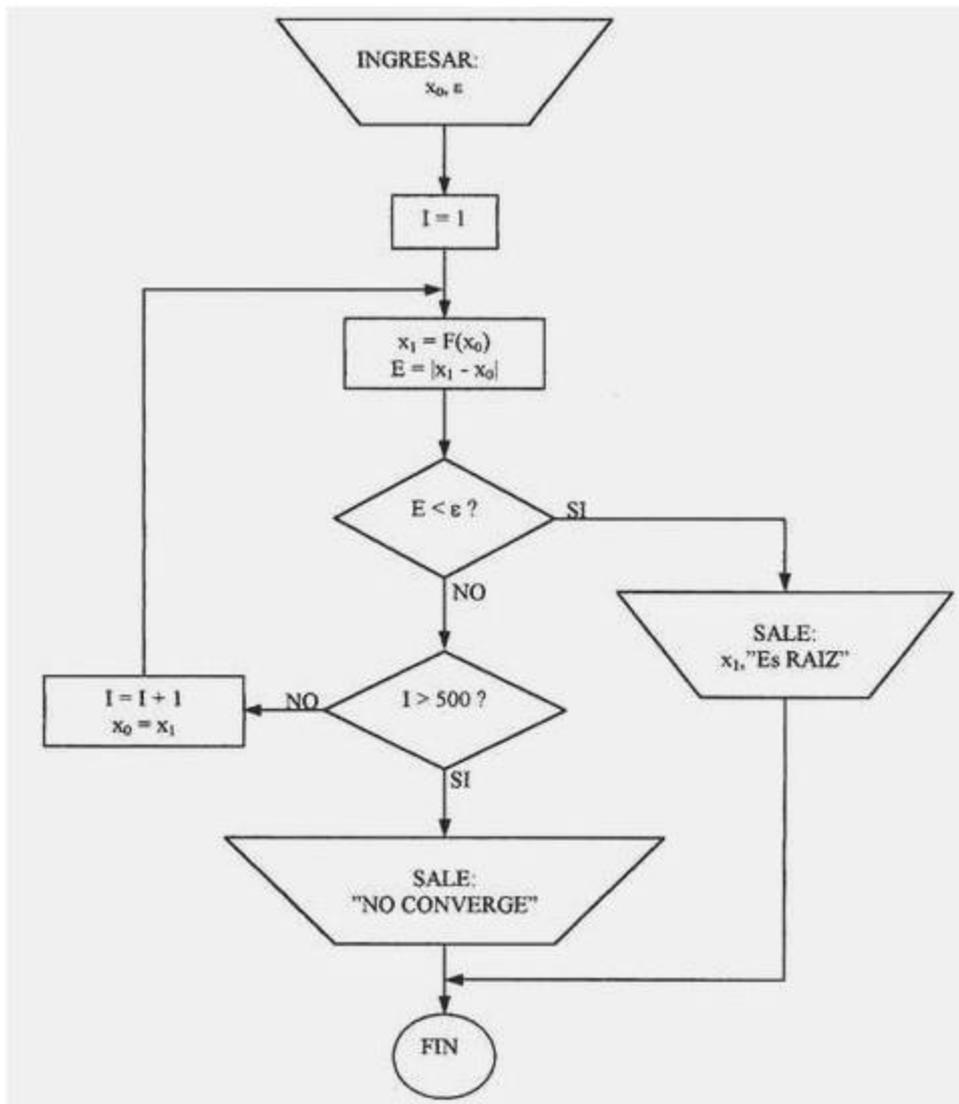
con una computadora dotada de memoria infinita. Por lo tanto el proceso de cálculo se da por terminado cuando se cumple la condición de convergencia:

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

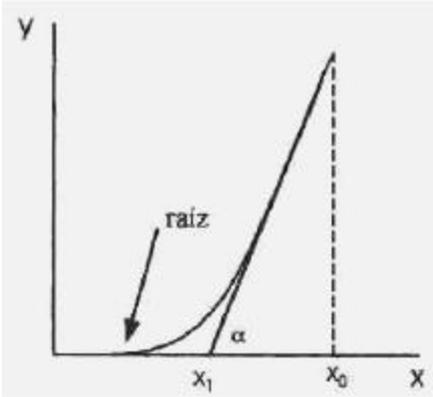


$\varepsilon$  es un infinitésimo mayor que el menor número capaz de distinguir la máquina operando con el software que se usa para codificar el proceso. Desde el punto de vista gráfico el proceso de cálculo se puede representar mediante el esquema que vemos a la izquierda. Es interesante destacar que 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.

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

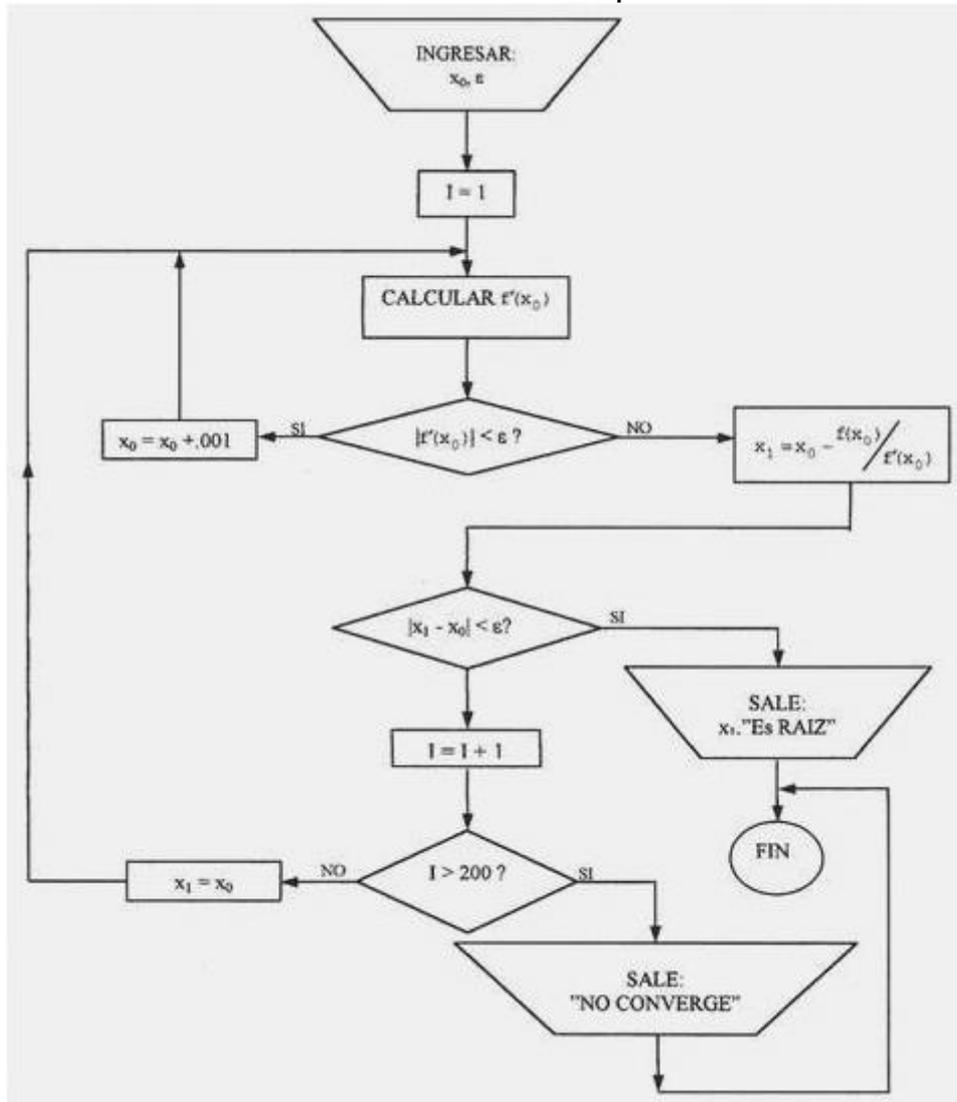
El cálculo de la derivada se puede hacer fácilmente mediante una aproximación:

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

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.  $\epsilon$  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 desprestigiar 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 mas 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 mas conjuntos de datos numéricos organizados en forma de tabla. Es sabido que la representación gráfica tiene mucho mas capacidad de síntesis y de “llegada” que largos párrafos de texto. Uno puede ver de un vistazo muchas mas cosas y obtiene una imagen mental mucho mas 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.

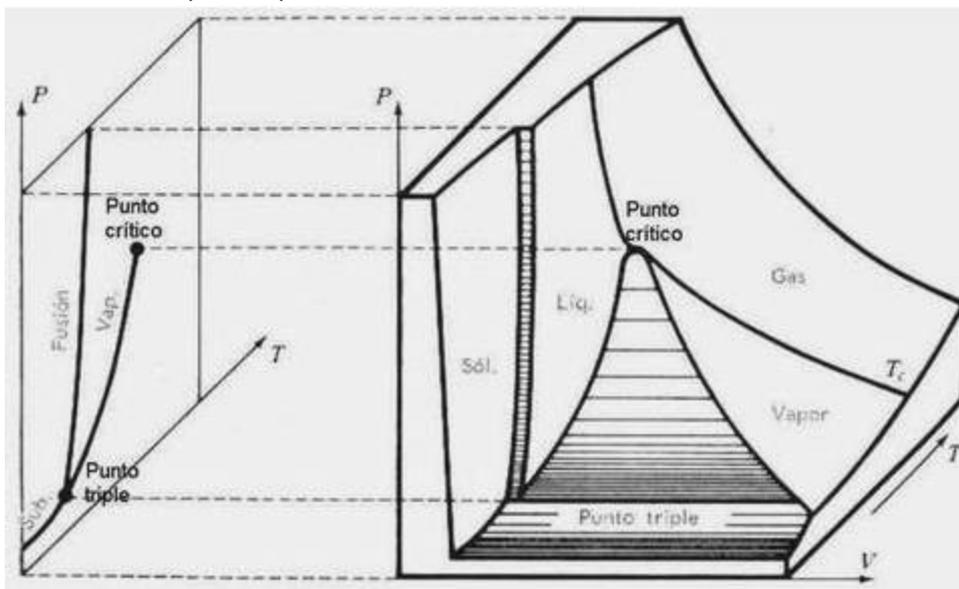
Existen muchísimos diagramas de propiedades termodinámicas. Los mas comunes se basan en propiedades  $P$ - $V$ - $T$  o sea propiedades de estado. Otros usan mezclas de propiedades de estado y otras propiedades como la entalpía, la energía interna o la entropía. En este apartado nos ocuparemos solamente de los diagramas de sustancias puras, 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.

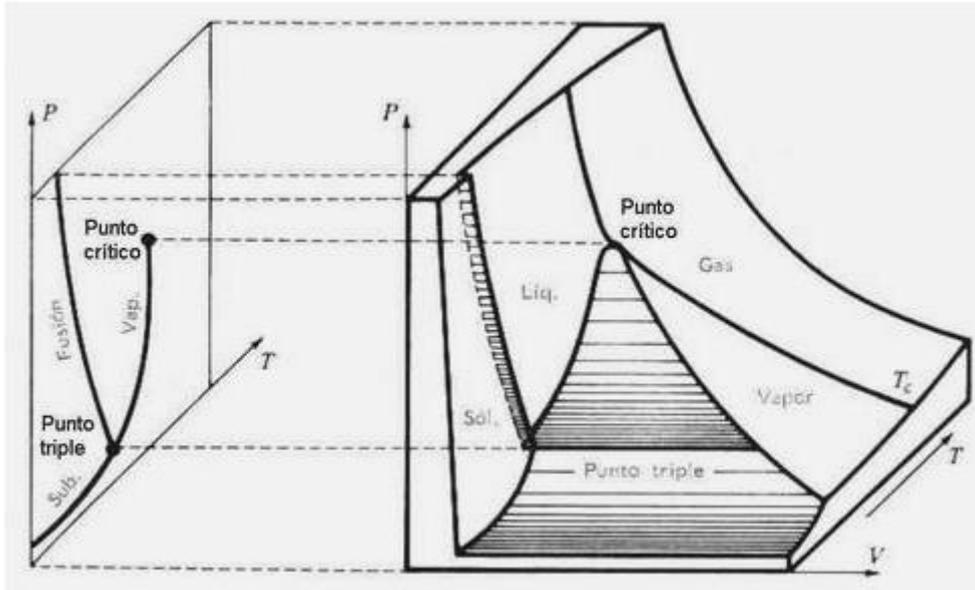
### 1.8.1 Diagrama termodinámico $P$ - $V$ - $T$ de tres ejes

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 mas denso que el líquido. En una mezcla sólido-líquido tiende a irse al fondo del recipiente. Estas sustancias son mucho mas abundantes en la naturaleza que las que se dilatan al solidificarse.



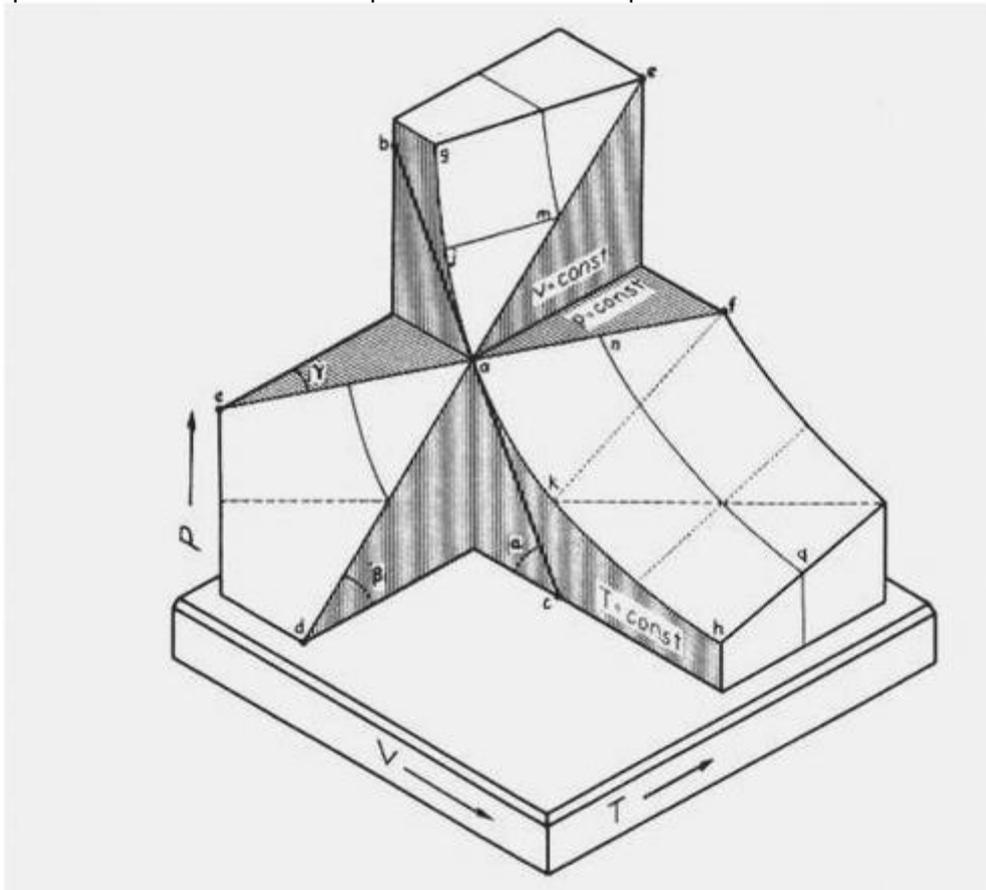
A la izquierda del diagrama de tres dimensiones vemos uno de dos. En el esquema se puede ver claramente que el diagrama de dos dimensiones se construye proyectando sobre un plano paralelo al plano  $P$ - $T$  un

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 escorzada 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:

$$\left\{ \frac{P}{V} \right\}_T = \text{tg}\alpha \quad \left\{ \frac{P}{T} \right\}_V = \text{tg}\beta \quad \left\{ \frac{V}{T} \right\}_P = \text{tg}\gamma$$

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 mas 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.



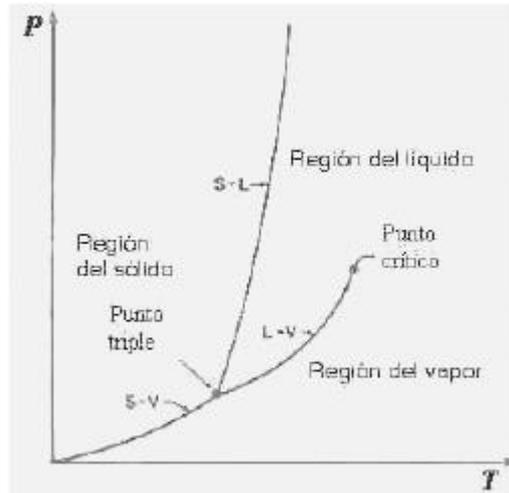
Los puntos que representan la coexistencia de dos fases son los que forman las curvas que vemos en el diagrama. La curva de fusión contiene los puntos de coexistencia de las fases sólido y líquido. La curva de vaporización contiene los puntos en los que coexisten las fases líquido y vapor. La curva de 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:

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

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.

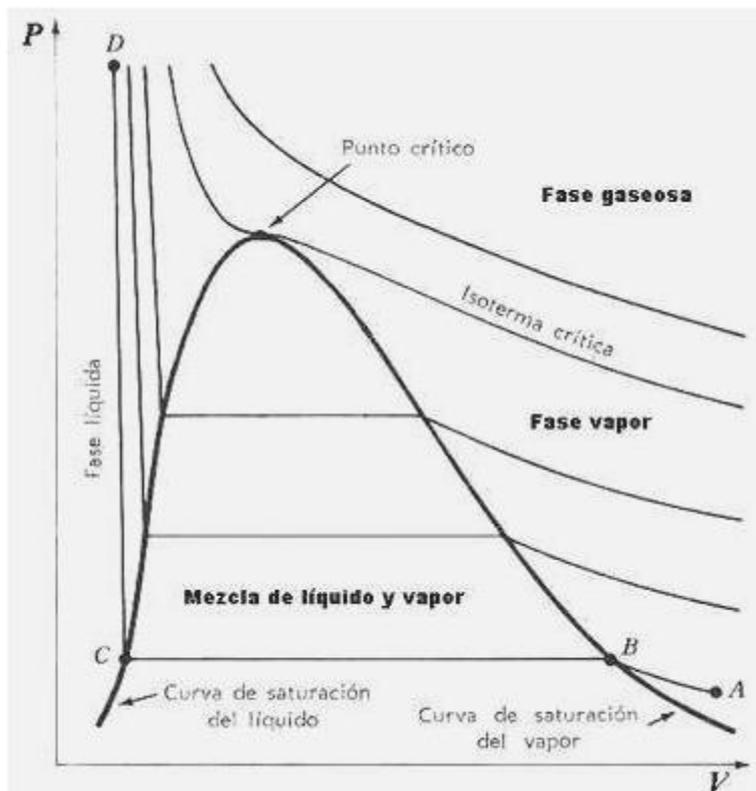
En la mayor parte de las sustancias puras esto no sucede, porque se contraen al solidificarse. Es decir, el sólido tiene mayor densidad que el líquido y por supuesto no flota. La gran mayoría de las sustancias orgánicas tienen este comportamiento. A continuación se observa el diagrama  $P-T$  de una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

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

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.

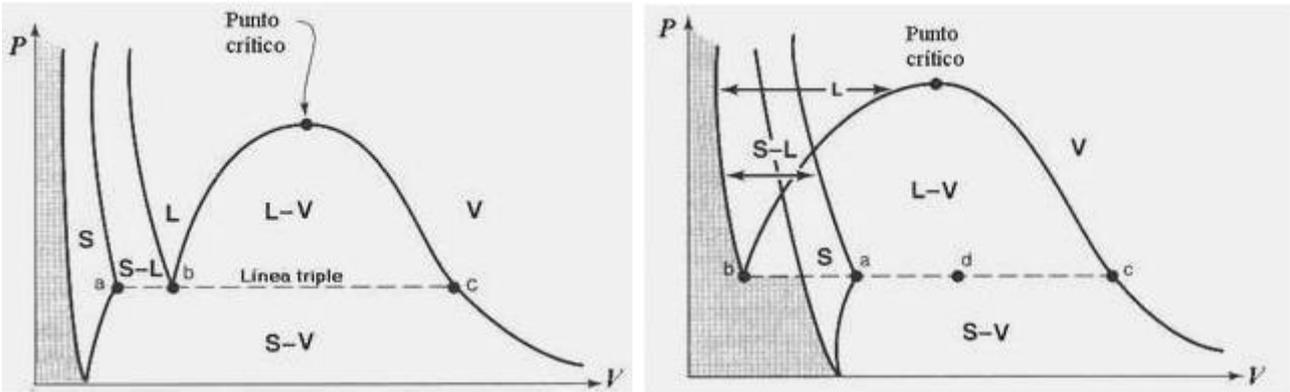
Estas variaciones afectan también a los valores de calor específico, porque el sistema oscila rápida y violentamente del estado gaseoso al líquido lo que hace que el calor específico se vea aumentado en una magnitud equivalente al calor latente, que como sabemos es mucho mayor. En consecuencia, el calor 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 más 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.

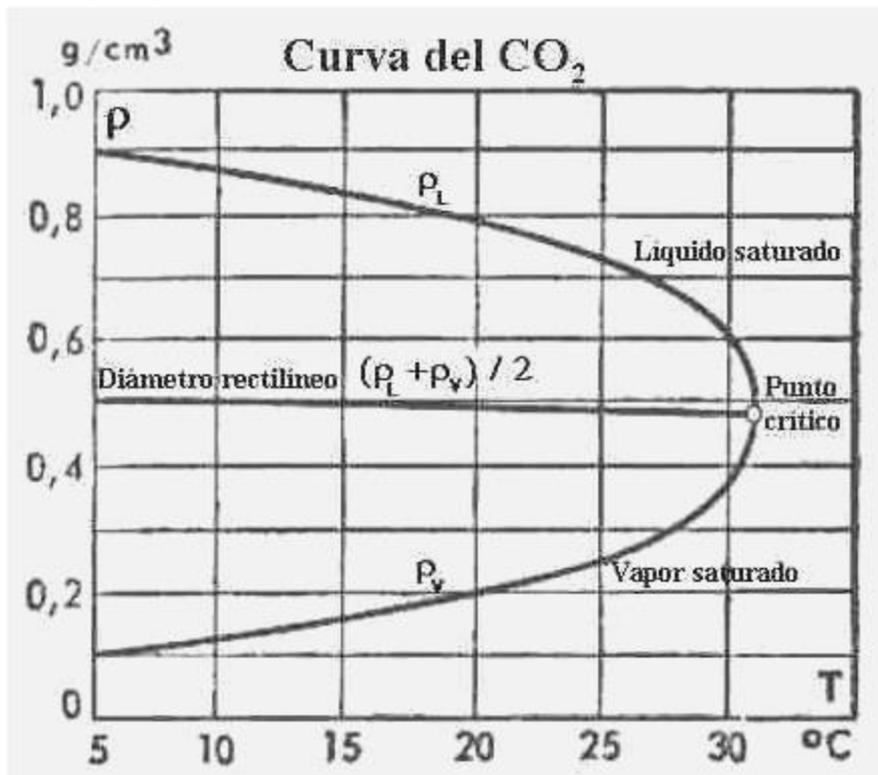


En ambas se observa una zona gris, que representa la zona inalcanzable que corresponde a volúmenes extremadamente pequeños. Cabe aclarar que esta imposibilidad no es teórica, sino de orden práctico. Desde el punto de vista teórico nada impide alcanzar la zona gris, suponiendo que se cuenta con suficiente 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.

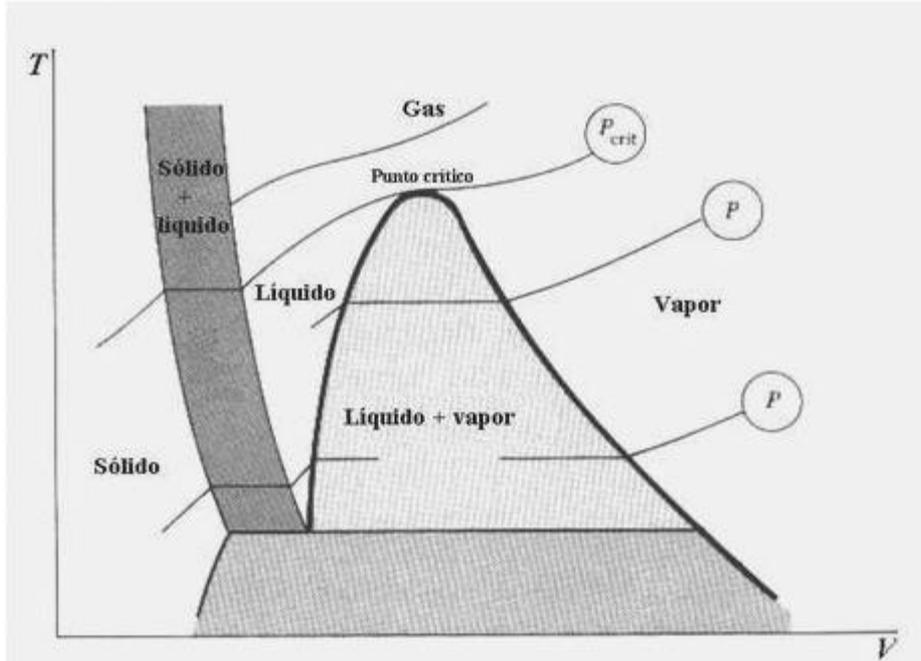


La recta que representa al diámetro rectilíneo se puede prolongar hasta el punto crítico, y esta extrapolación proporciona un valor estimado de densidad crítica.

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**

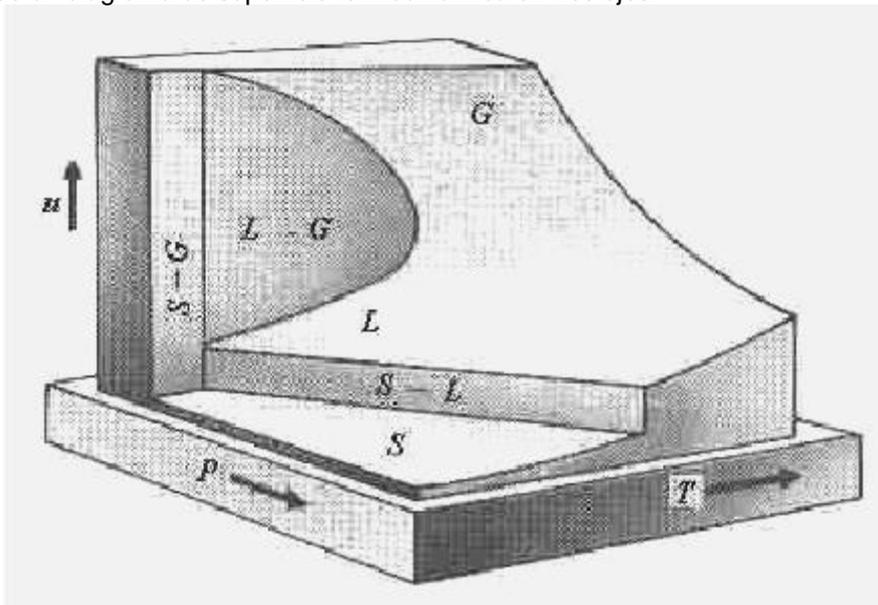
Este diagrama deriva del anterior pero tiene un aspecto completamente distinto, por eso lo tratamos por separado. Es posible obtenerlo a partir de la superficie  $P-V-T$  proyectándola sobre el plano  $T-V$ . Es comparativamente menos usado que los anteriores.



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**

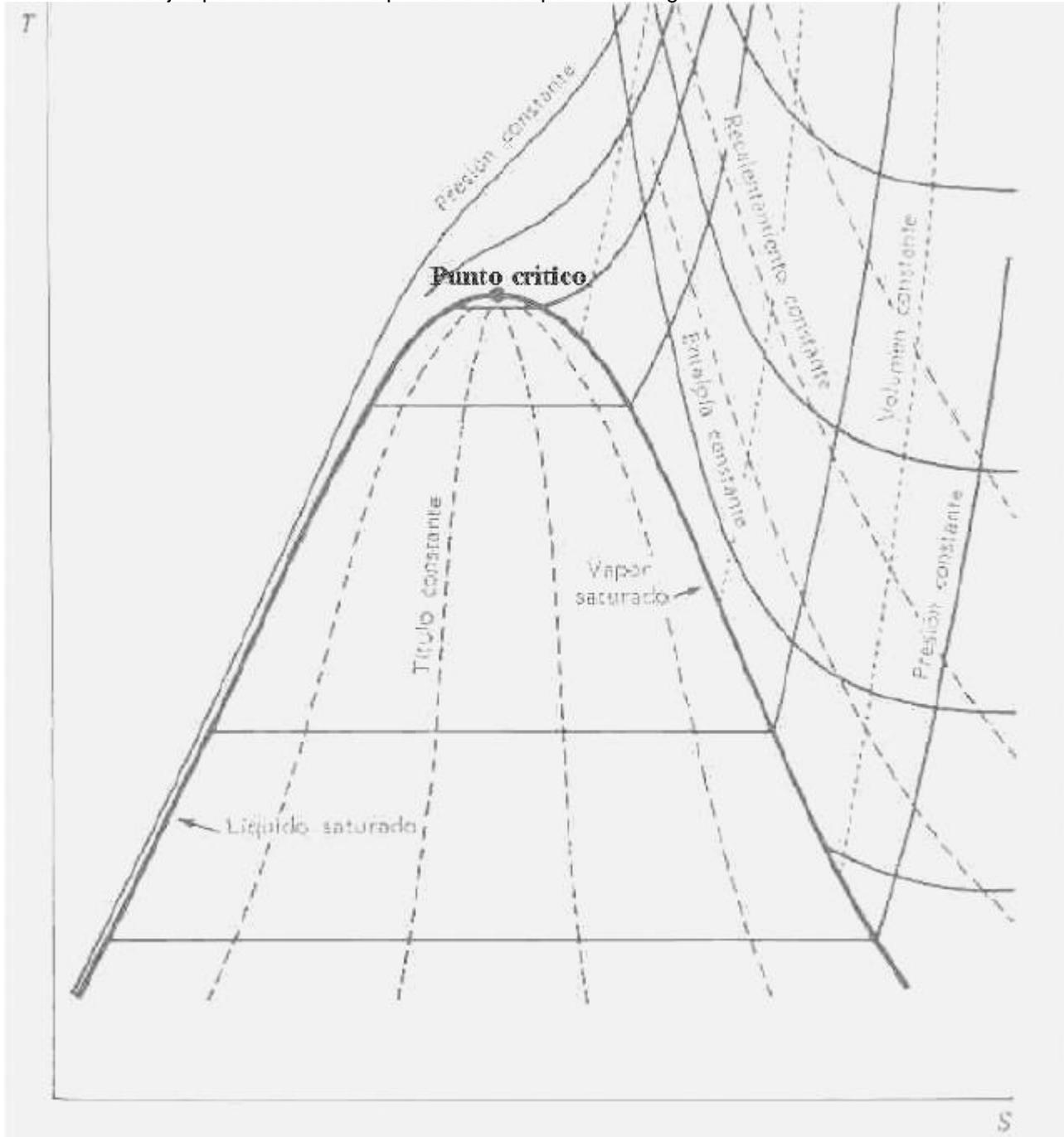
Además de los diagramas  $P-V-T$  existen otros diagramas que usan propiedades distintas, como la energía interna  $U$ , la entropía  $S$  y la entalpía  $H$ . Aunque todavía no hemos definido estas propiedades esto no impide que examinemos los diagramas en busca de similitudes con los diagramas  $P-V-T$  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 mas 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.



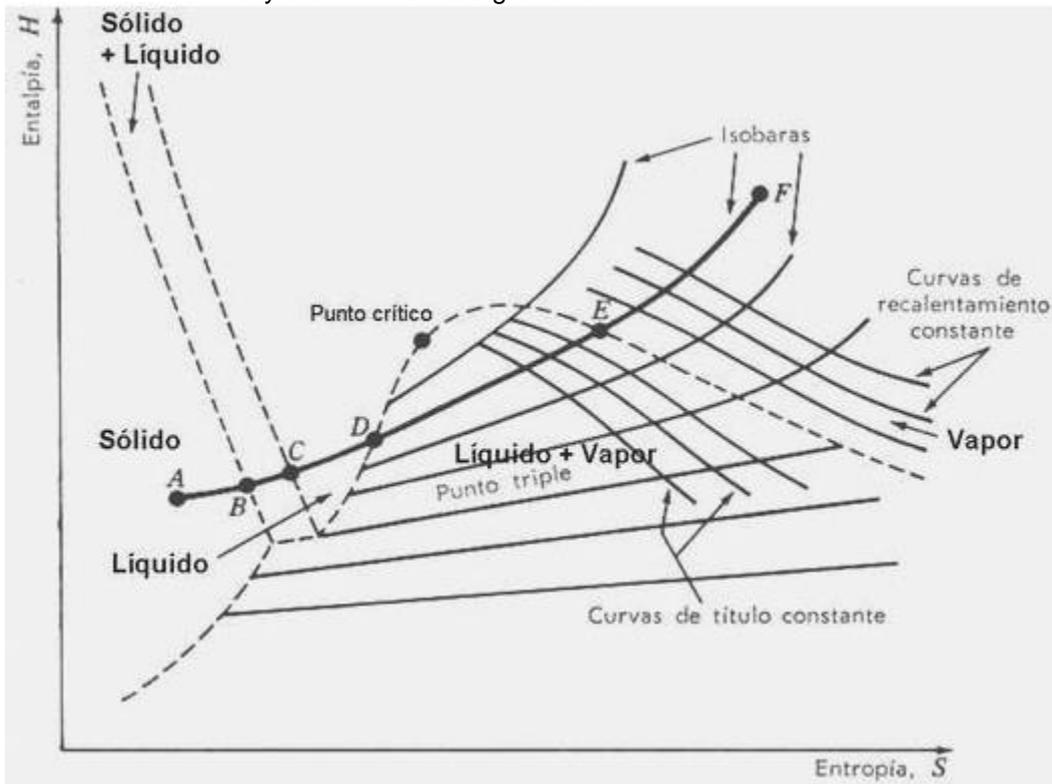
Nótese el parecido con el diagrama  $P$ - $V$  que vimos en el apartado 1.8.2.2. La figura es muy similar. Una característica útil de este diagrama, que también se puede ver en otros en los que aparece la zona de coexistencia de fases, es la presencia de curvas de título constante. El título expresa 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  $E$ .

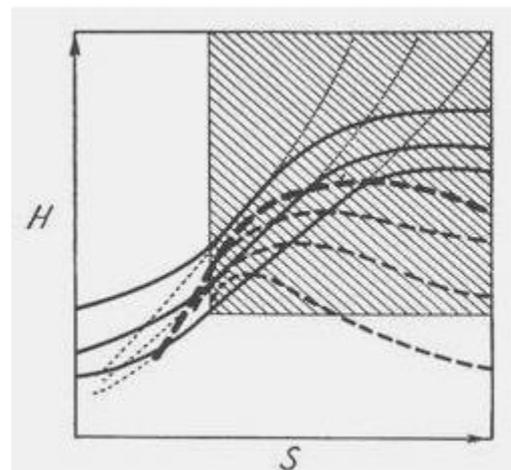
Por lo general figuran en este diagrama las curvas que corresponden a las evoluciones a presión constante (isobaras), las de sobrecalentamiento constante, y las de título constante. Las curvas de sobrecalentamiento constante representan el lugar común de todos los estados del sistema en los que la temperatura 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 rocío 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  $D$ .

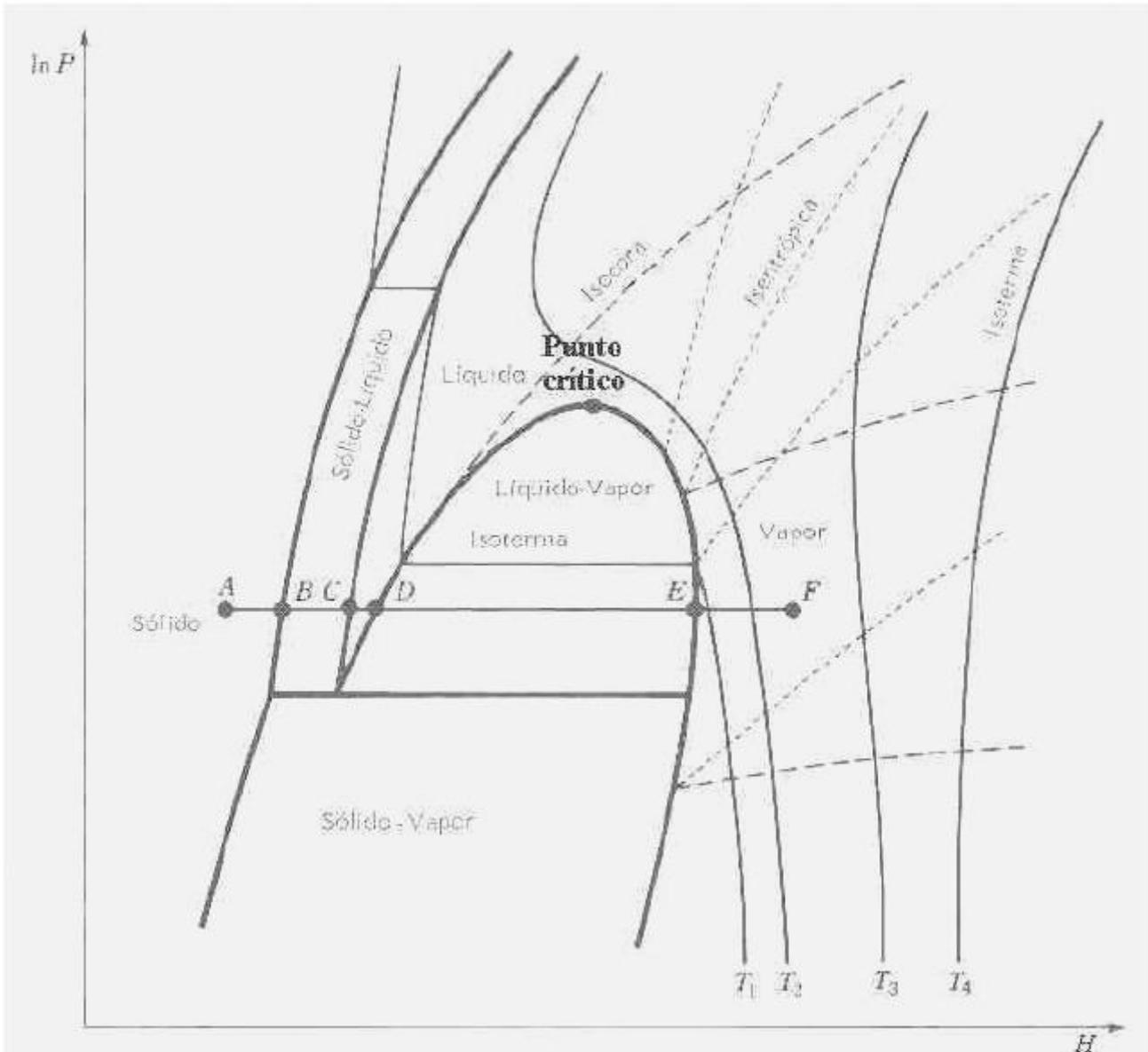
Los diagramas usados en la práctica tienen un aspecto parecido al que se observa a la derecha. La zona rayada diagonal es lo que realmente se representa en la práctica. En él podemos ver las curvas de título constante en el interior de la zona de coexistencia de fases, en línea cortada y las curvas isobaras 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 rocío. 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.

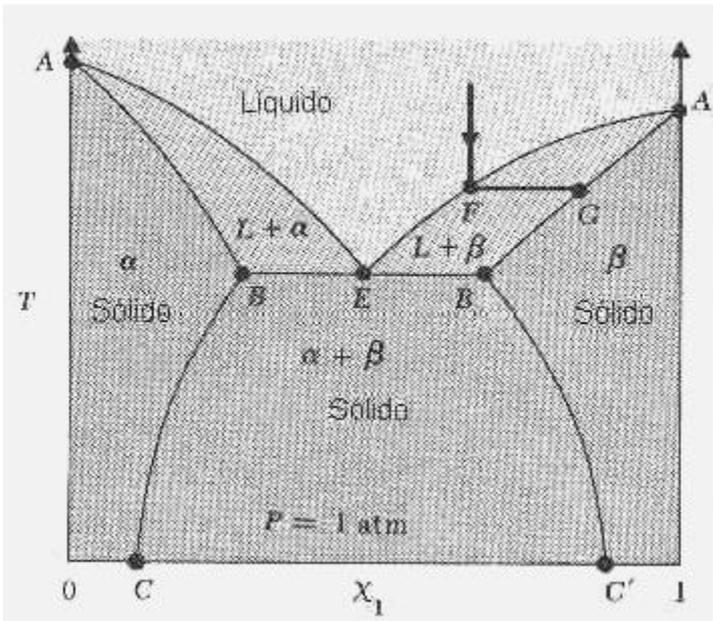


Es posible seguir una evolución isobárica desde el punto  $A$ , situado en la zona del sólido, hasta  $B$  sobre la curva de sólido-líquido, luego hasta  $C$  sobre la curva de solidificación, en  $D$  está sobre la curva de líquido saturado, en  $E$  se encuentra sobre la curva de vapor saturado, y 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 coexistencia de fases sólido-vapor, ya que no tiene aplicación en cálculos técnicos.

### 1.8.4 Diagramas de composición variable

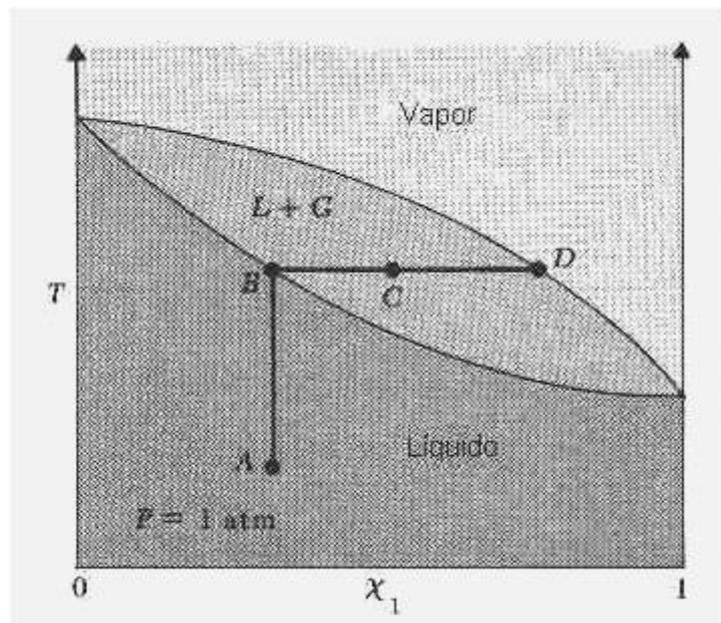
La variación de la composición se encuentra en una variedad de procesos de la realidad. En cualquier proceso que involucre una mezcla la única forma de representar las transformaciones que experimenta el sistema es tomando en cuenta la composición, porque todas esas transformaciones inevitablemente producen 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 enfría 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 mas rico en el componente 1 que el líquido a partir del cual se origina, de modo que si se busca obtener componente 1 puro estamos 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.

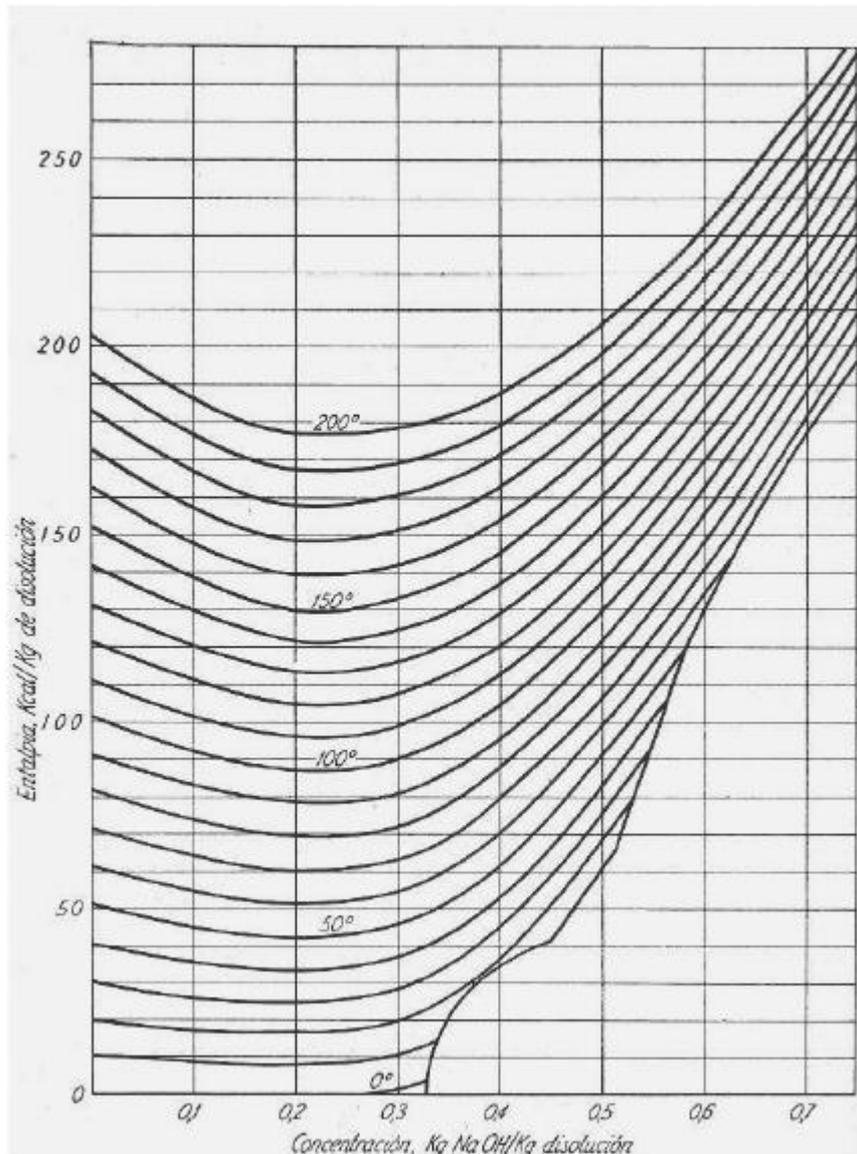
El segundo diagrama, que se observa a la derecha, es típico del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias, es decir, de dos componentes. En la parte superior tenemos el vapor que está formado por una mezcla gaseosa de ambos componentes, a continuación mas abajo tenemos la zona de coexistencia líquido-vapor 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 mas 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 mas 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.



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 mas 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 mas 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.

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 progresa 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)							
Temperatura de saturación °C	Presión de saturación $\text{Kg}/\text{cm}^2$	Volumen específico		Entropía $\text{Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{K})$		Entalpía $\text{Kcal}/\text{Kg}$	
		líquido $\text{litros}/\text{Kg}$	vapor $\text{m}^3/\text{Kg}$	líquido	vapor	líquido	vapor
$t$	$P$	$v_l$	$v_v$	$s_l$	$s_v$	$h_l$	$h_v$
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 las 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  $0.027 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  saturado, es probable que no encontremos 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 más o menos complicados de calcular. La interpolación más 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 más 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.

$$\text{Para el primer punto: } \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1262.94 - 1260.88}{391 - 390} = 2.06$$

$$\text{Para el segundo punto: } \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1265.00 - 1262.94}{392 - 391} = 2.06$$

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.

$$\frac{y_3 - y_1}{x_3 - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad \textcircled{R} \quad y_3 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x_3 - x_1) + y_1 = 2.06 \cdot 0.7 + 1262.94 = 1264.38$$

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 más 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: ¿por qué 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 ata 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 $t_0 = 0.10 \text{ °C}$ $P_0 = 0.611 \text{ KPa}$	$u_0 = 0$ $s_0 = 0$ $h_0 = u_0 - P_0 v_0 = -0.04 \text{ KJ/Kg}$
Fluidos refrigerantes	Líquido saturado en el punto de ebullición normal	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (ASHRAE)	Líquido saturado a la temperatura $t_0 = -40 \text{ °C} = -40 \text{ °F}$	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (IIR)	Líquido saturado a la temperatura $t_0 = 0 \text{ °C}$	$h_0 = 200 \text{ KJ/Kg}$ $s_0 = 1 \text{ KJ/(Kg °K)}$

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 escurrir 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.

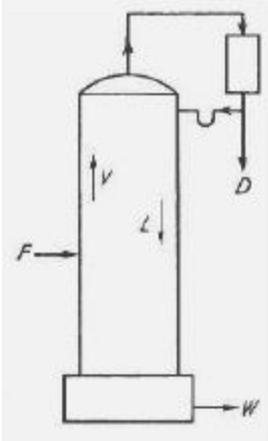
Como consecuencia de este hecho los sistemas de flujo continuo son tan frecuentes en la práctica que son la norma, en tanto que los sistemas discontinuos son más bien la excepción y sólo se usan cuando no queda otra alternativa. Normalmente se espera que los sistemas de flujo continuo funcionen suavemente 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 más 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, más pesado, tiende a bajar. Como consecuencia, el equipo separa el producto más liviano y volátil en la parte superior de la torre, que sale como corriente  $D$  mientras que el producto más 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 más 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 más 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 más 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 *más* 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 más 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:

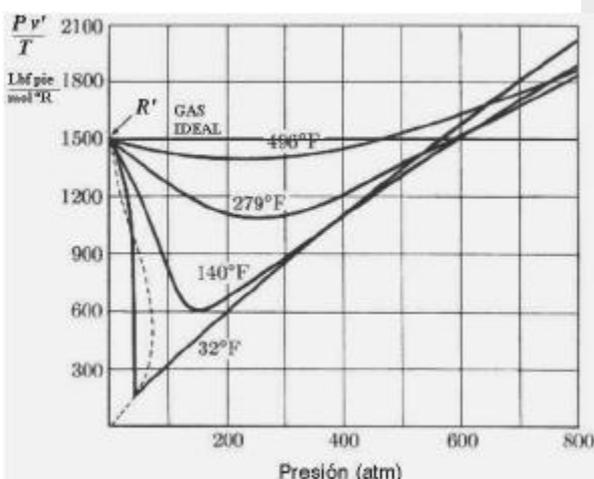
- Cada temperatura tiene una curva propia llamada isoterma.
- Todas las isotermas de cada gas tienden al mismo punto para  $P = 0$ .
- Todos los gases tienen el mismo valor límite para  $P = 0$ .

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:

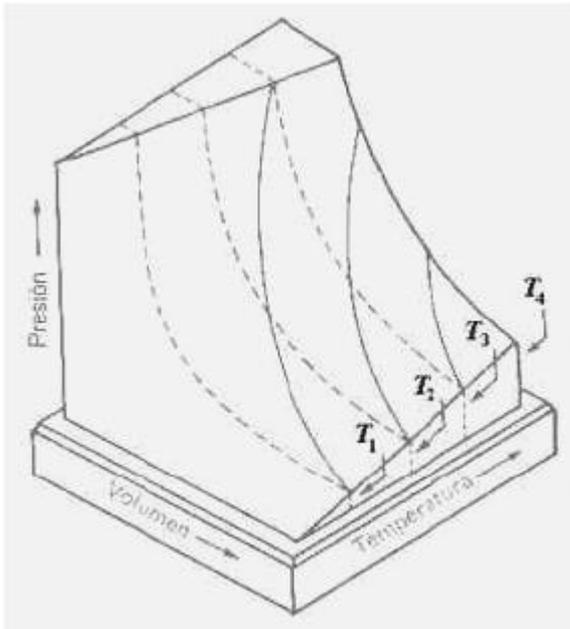
$$Pv' = RT \quad (2-3)$$



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:

$$R' = \frac{Pv'}{T}$$



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  $V = v \cdot m$  ( $m = \text{masa}$ )  $\textcircled{R}$   $v = \frac{V}{m}$  ( $v = \text{volumen específico}$ ) (2-4)

Sea  $V = v' \cdot n$  ( $n = \text{masa expresada en moles}$ )  $\textcircled{R}$   $v' = \frac{V}{n}$  ( $v' = \text{volumen molar}$ ) (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>			
$R'$	Unidades	$R'$	Unidades
$8.317 \cdot 10^7$	ergios/(molg · °K)	1.9872	cal/(molg · °K)
8.3144	Joules/(molg · °K)	0.082057	(litro · atm)/(molg · °K)
82.057	(cm <sup>3</sup> · atm)/(molg · °K)	62.361	(litro · mm Hg)/(molg · °K)
0.0848	(litro · Kg/cm <sup>2</sup> )/(molg · °K)	998.9	(pie <sup>3</sup> · mm Hg)/(molLb · °K)
1.314	(pie <sup>3</sup> · atm)/(molLb · °K)	1.9869	BTU/(molLb · °R)
$7.805 \cdot 10^{-4}$	(HP · hr)/(molLb · °R)	$5.819 \cdot 10^{-4}$	(KW · hr)/(molLb · °R)
0.7302	(pie <sup>3</sup> · atm)/(molLb · °R)	555	(pie <sup>3</sup> · mm Hg)/(molLb · °R)
10.731	(pie <sup>3</sup> · psi)/(molLb · °R)	1545	(Lbr · pie)/(molLb · °R)
$1.851 \cdot 10^4$	(Lbr · pulg)/(molLb · °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.

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

$$\boxed{4 PV = nRT} \span style="float: right;">(2-6)$$

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

$$R = \frac{R_l}{PM} \text{ es la constante particular} \quad 4 \quad \frac{PV}{m} = RT \quad (\otimes) \quad P_v = RT \quad (2-8)$$

$$4 \quad P = \frac{1}{v} RT = \rho RT \quad \left\{ \rho = \frac{1}{v} = \text{densidad} \right\} \quad (2-9)$$

$$Pv_l = R_l T \quad (\otimes) \quad P = \frac{1}{v_l} R_l T = \rho_l R_l T \quad (\otimes) \quad P = \rho_l R_l T \quad \left\{ \rho_l = \frac{1}{v_l} = \text{densidad molar} \right\} \quad (2-10)$$

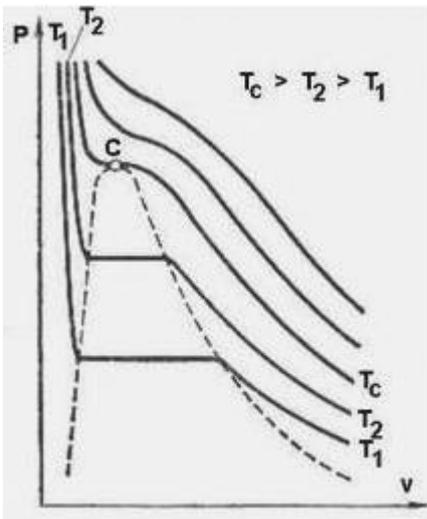
## 2.2.2 Gases reales Ecuaciones de estado y métodos generalizados

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 ata. 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.

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

Cada uno de estos enfoques tiene sus ventajas comparativas de modo que es difícil elegir. En cada caso haremos una breve crítica de los aspectos salientes de la metodología tratada, que sólo tendrá intención orientativa. Para un estudio más 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 más 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  $\text{CO}_2$  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 variancia 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 isothermas 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.

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad v_r^l = \frac{v^l}{v_c^l}$$

La siguiente tabla (muy abreviada) muestra valores de propiedades críticas de algunos gases. Tablas más 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
Amoniaco	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 Etilico	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 más 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 interactúan entre sí de modo alguno. Se define un factor de compresibilidad  $Z$ :

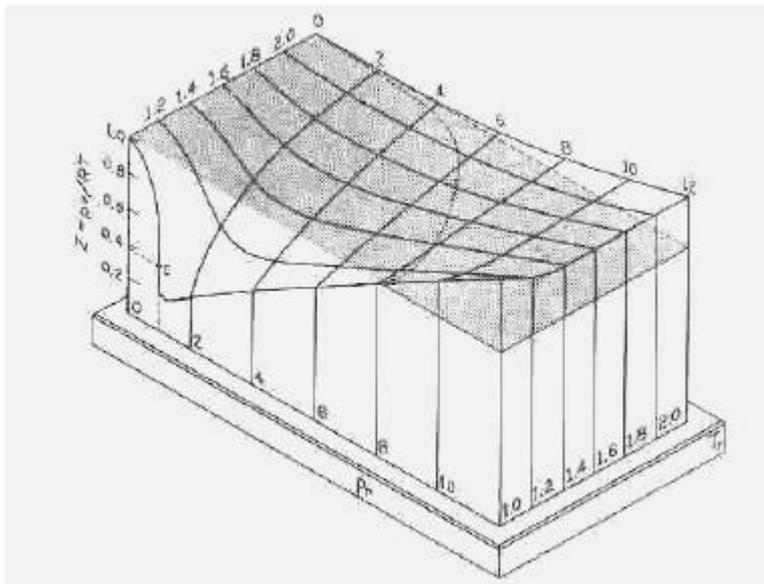
$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2-11)$$

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

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv}{RT} = 1 \quad (2-12)$$

de donde se deduce de inmediato:

$$Pv = ZRT \quad (2-13)$$



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.

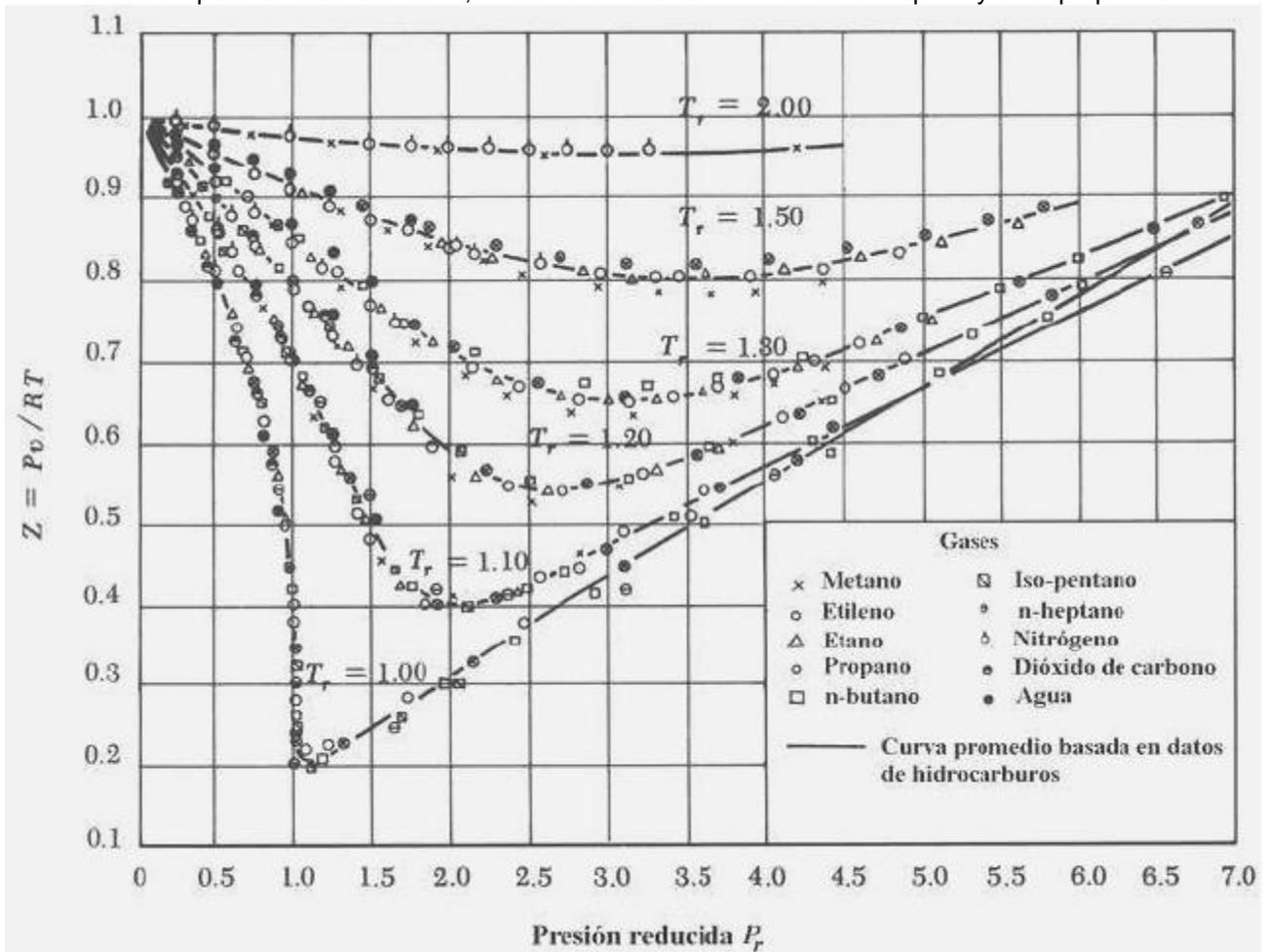
Como se explica en el apartado 1.8 del capítulo anterior, los diagramas de propiedades termodinámicas en dos ejes son en realidad proyecciones planas de superficies en tres ejes. Lo mismo sucede con el factor de compresibilidad, como se puede apreciar en la ilustración. La condición de gas ideal viene 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 más 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 más 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:

$$v_r^0 = \frac{v^0 P_c}{RT_c} \quad (2-14)$$

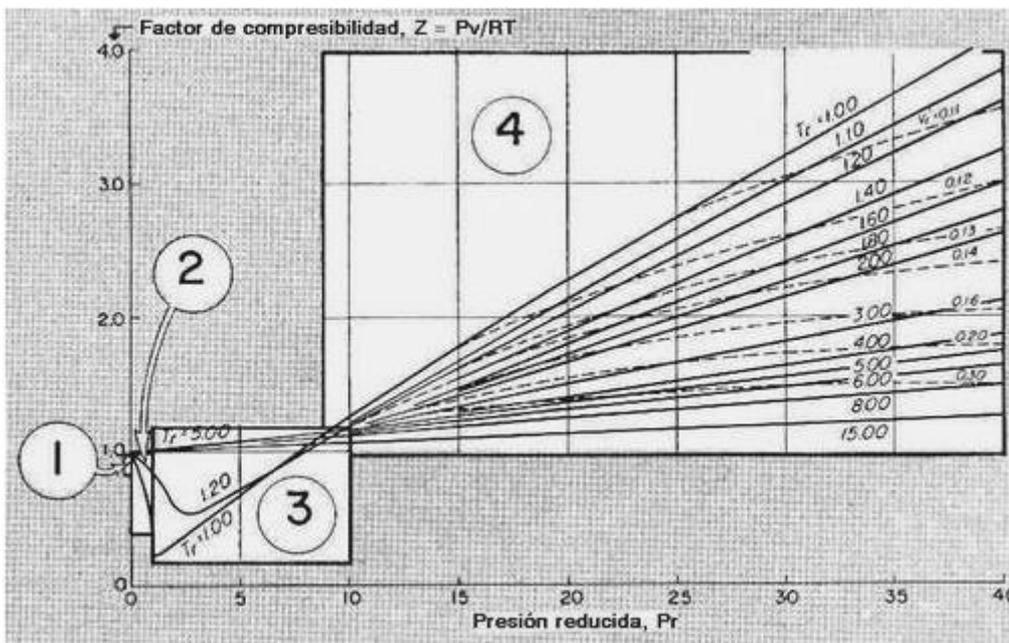
Nótese que el volumen definido de esta manera es un número adimensional. Este volumen seudo reducido corrige hasta cierto punto los errores que afectan a los valores experimentales publicados de volumen crítico. En general no se aconseja basar los cálculos en los volúmenes críticos porque son poco confiables, 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.

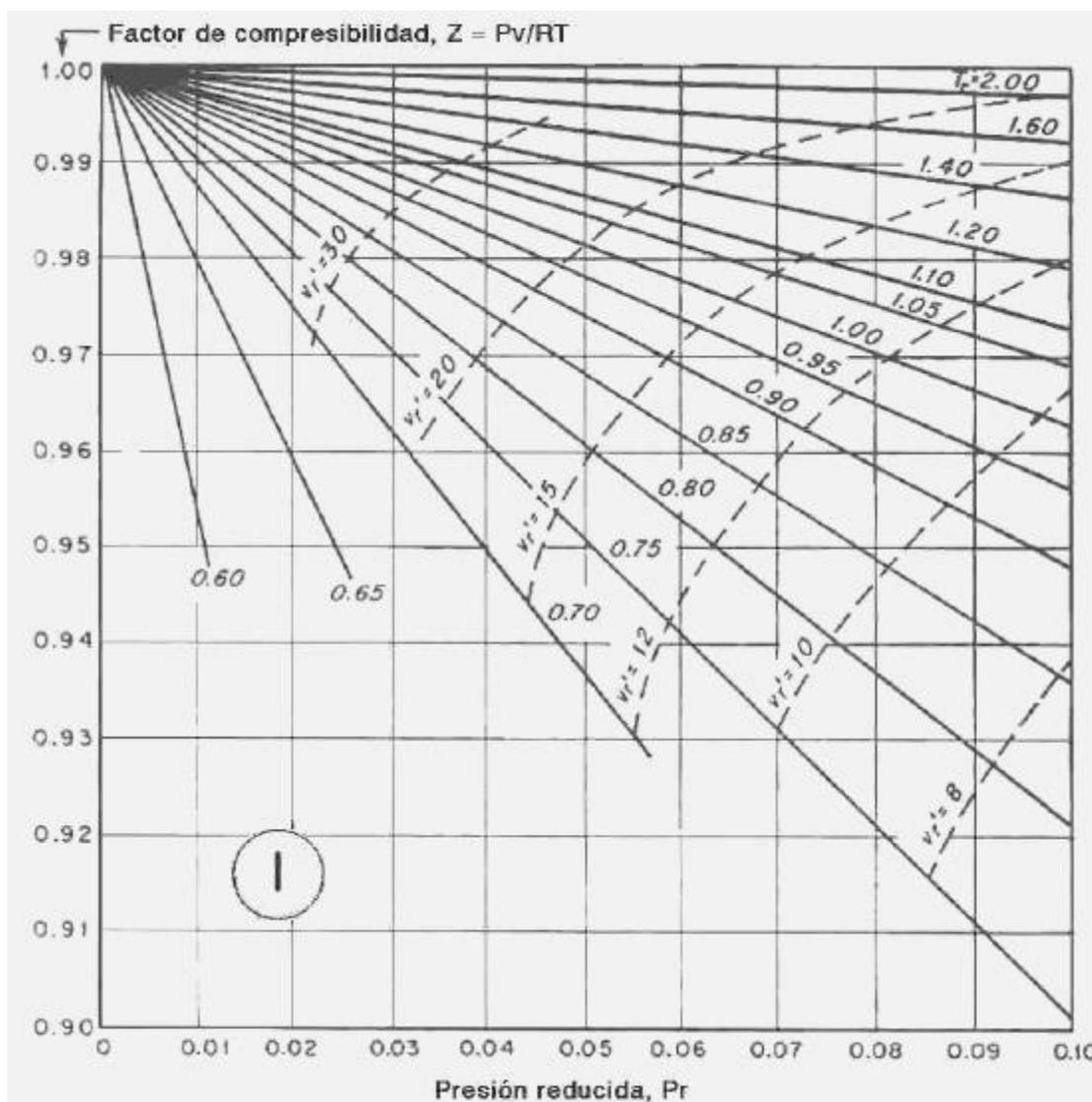


En algunos casos puede suceder (aunque no es probable) que nos encontremos con una sustancia cuyos parámetros críticos se desconocen. En esos casos se pueden estimar valores de  $P_c$ ,  $T_c$  y  $v^c$ . Para ello se puede consultar el libro de Houghen, Watson y Ragatz "Principios de los Procesos Químicos", 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 isothermas reducidas en línea llena. Además se pueden observar en línea cortada las curvas que corresponden a distintos valores del volumen 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

En consecuencia:

$$T_r = \frac{290}{305.43} = 0.95 \quad P_r = \frac{1.2}{48.2} = 0.025$$

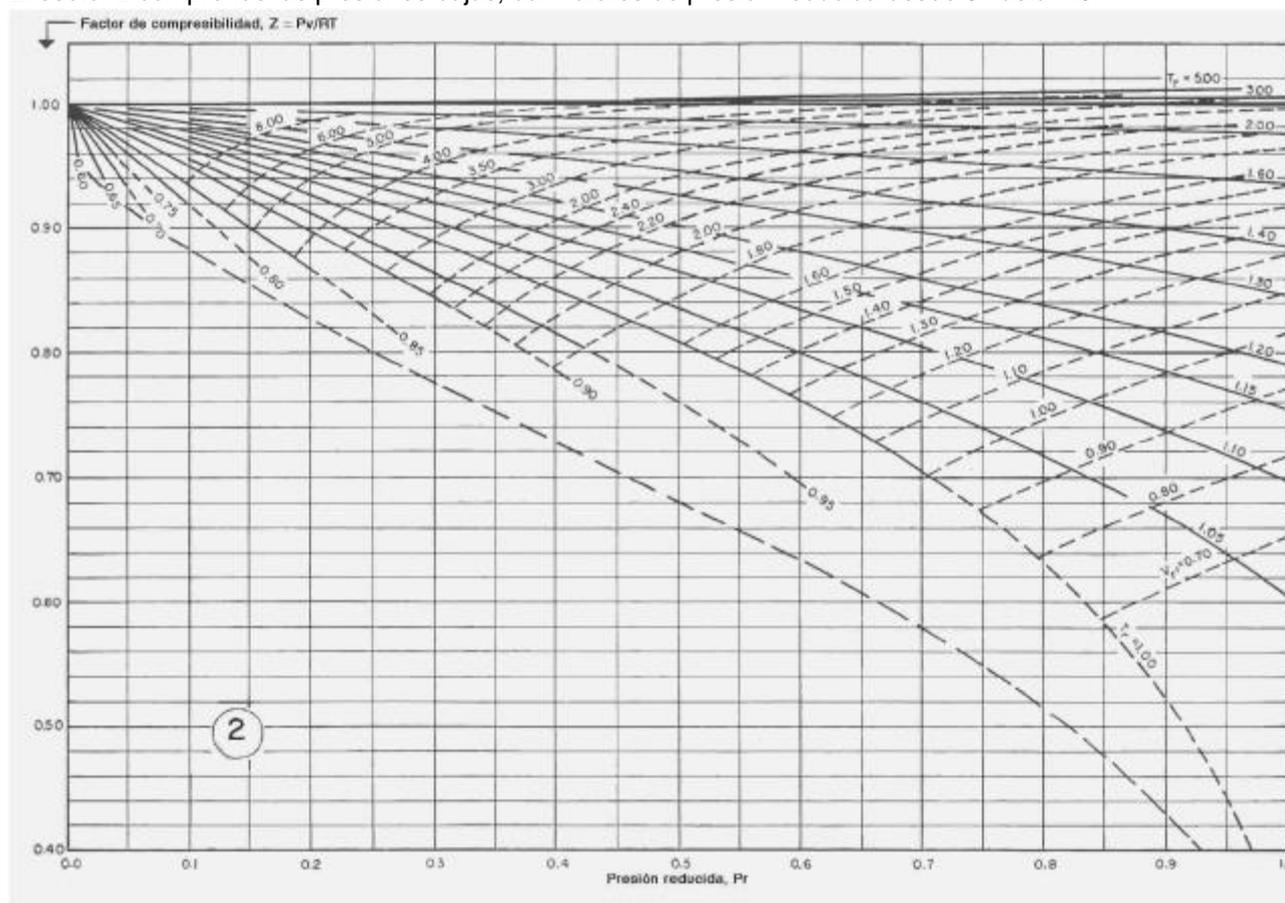
En la gráfica 1 obtenemos:  $Z = 0.988$

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:

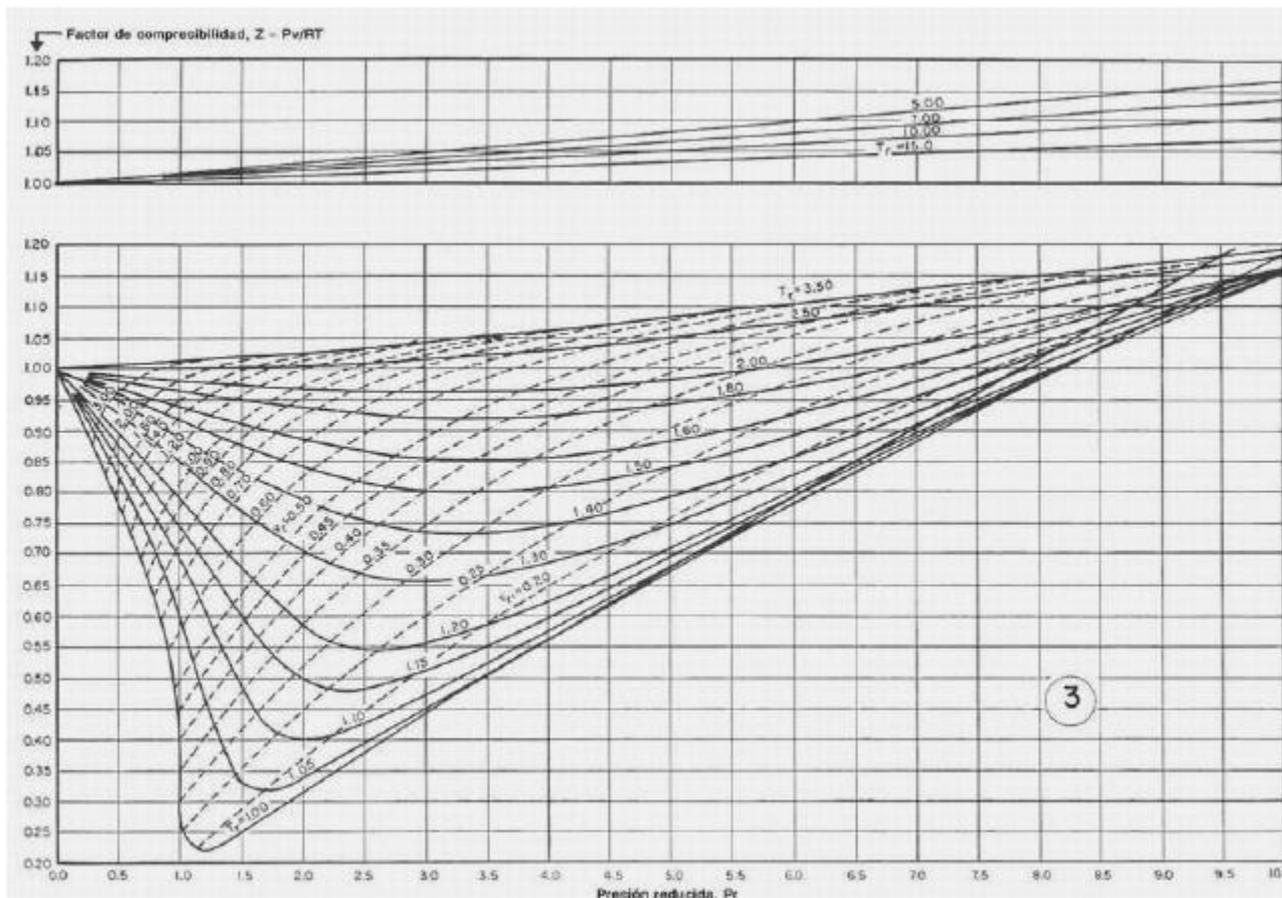
$$Z = 0.91$$

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:

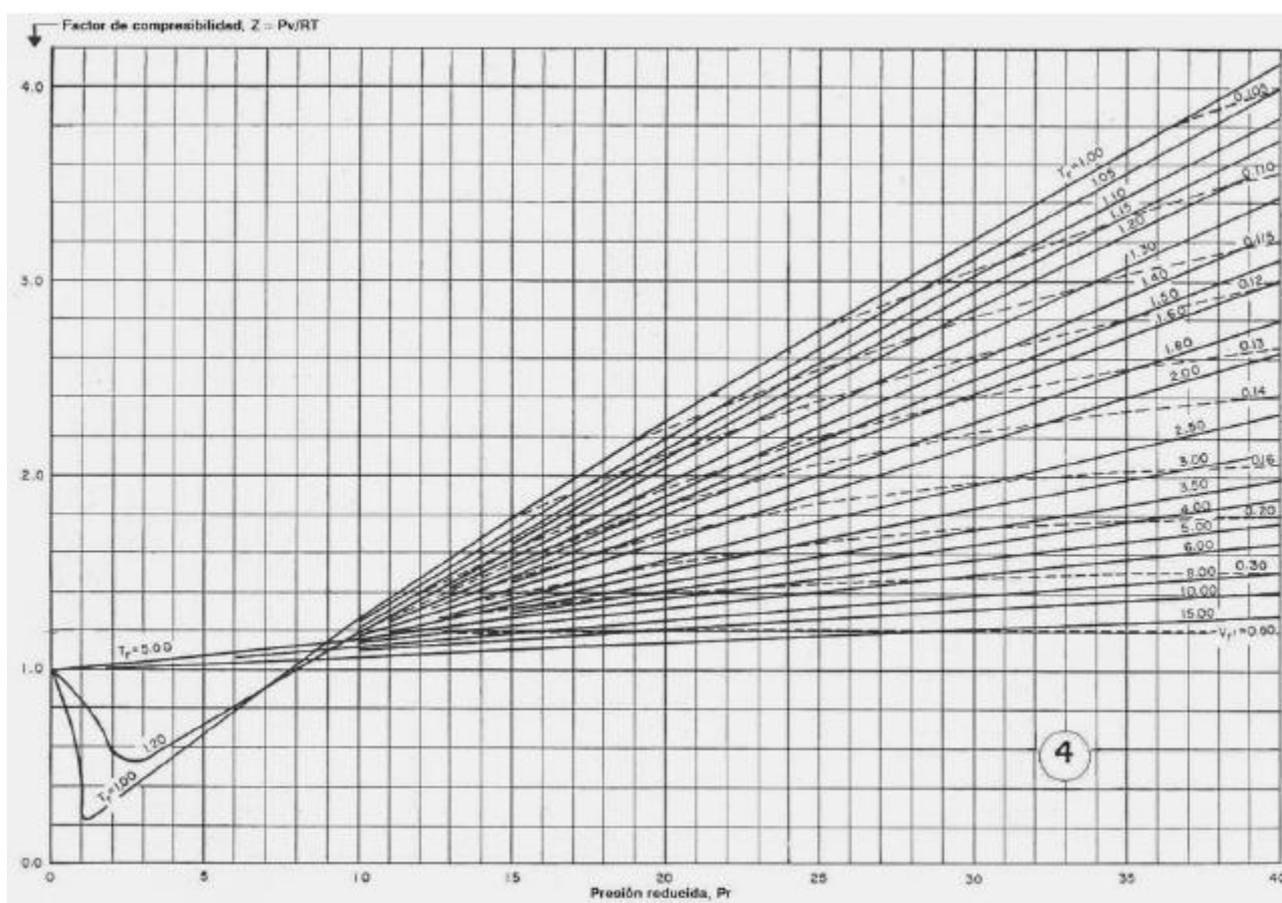
$$Z = 0.673$$

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.

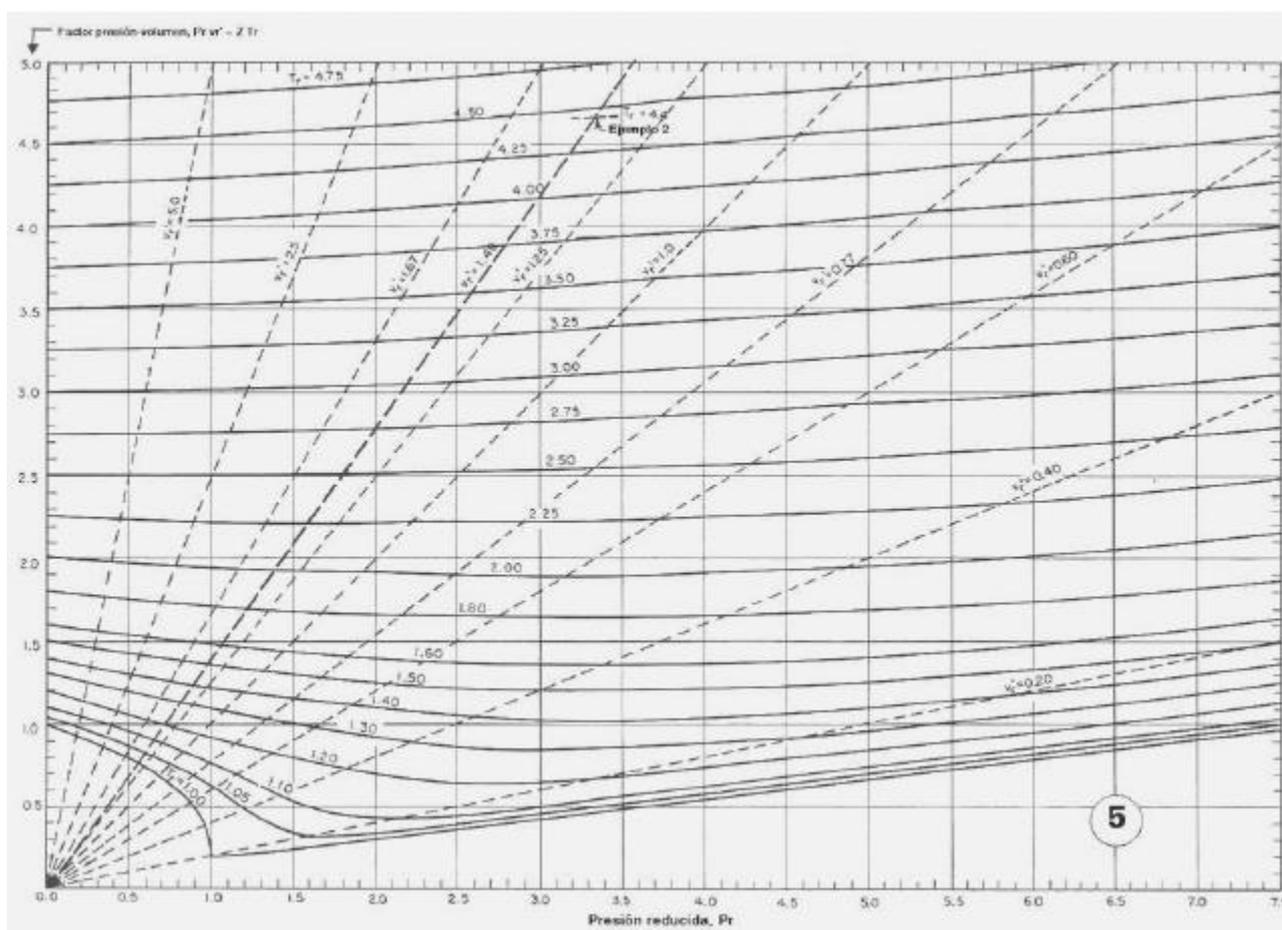
El sector 4 comprende las presiones altas, con valores de presión reducida desde 0 hasta 40.



Además Nelson y Obertr 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 isothermas 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  $Z \cdot T_r$  no podemos obtener  $Z$ , porque no conocemos  $T_r$ . 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 isothermas 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  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un volumen específico de  $200\text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Datos

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

Solución

Calculamos las propiedades reducidas.

$$T_r = \frac{198}{44.4} = 4.46 \quad v_r^1 = \frac{v^1 P_c}{R T_c} = \frac{200 - 26.9}{82.05 - 44.4} = 1.48$$

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

$$Z \cdot T_r = 4.67 \Leftrightarrow Z = \frac{4.67}{T_r} = \frac{4.67}{4.46} = 1.06$$

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  $v_r^1 = 1.48$  corresponde una recta que tiene una inclinación distinta a la de la figura. Interpolando entre  $v_r^1 = 1.25$  y  $v_r^1 = 1.67$  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:

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

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 crítico.

**a) Método del factor acéntrico**

El factor acéntrico es una medida del grado de desviación de la condición de "fluido 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 Ar, 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:

$$\omega = 1 - \log_{10}(P_{vr})_{T_r=0.7} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{donde } P_{vr} = \frac{P}{P_c} \end{array} \right. \quad (2-15)$$

El factor acéntrico 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.

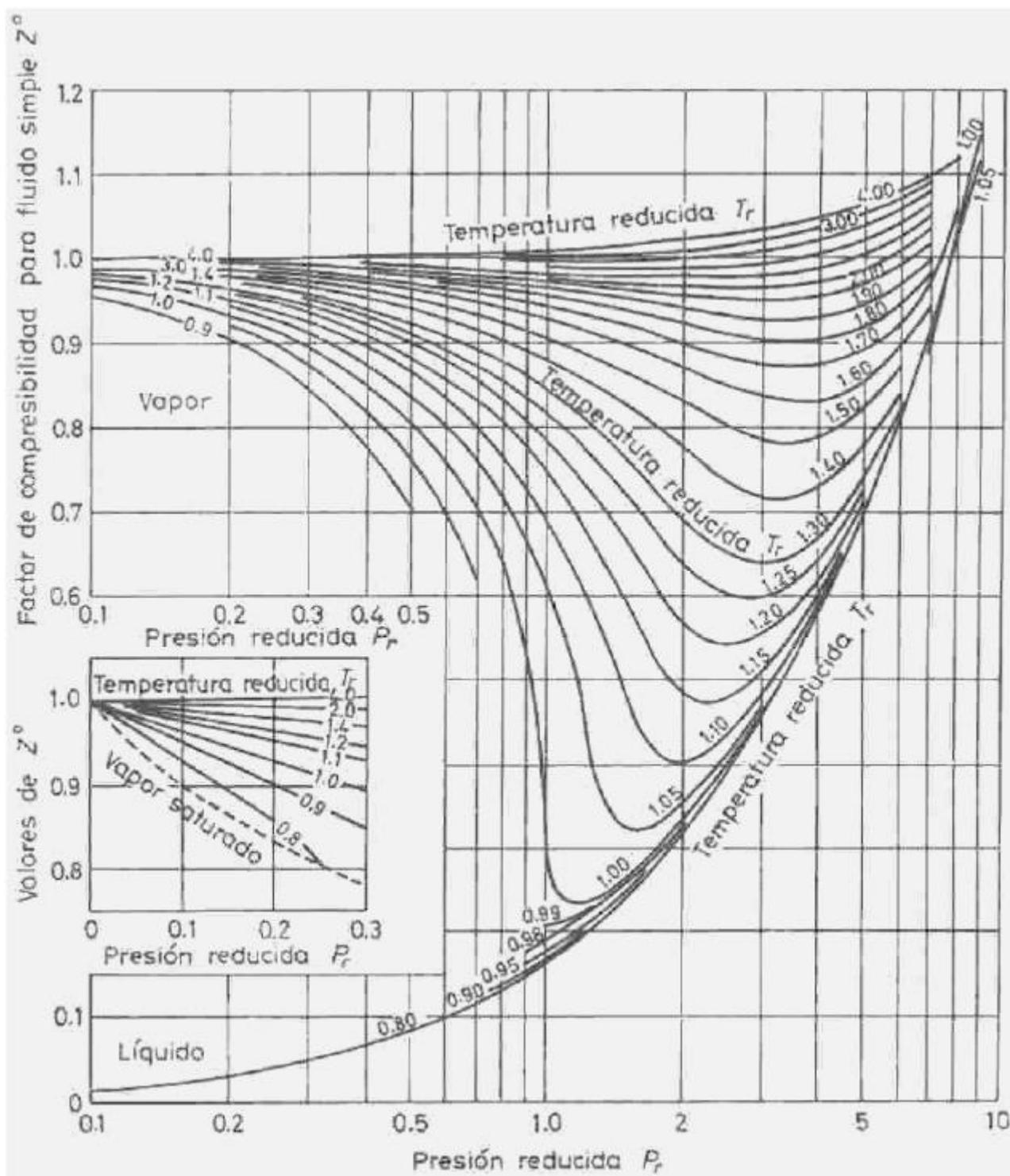
El factor de compresibilidad se puede calcular a partir del factor acéntrico mediante la siguiente relación:

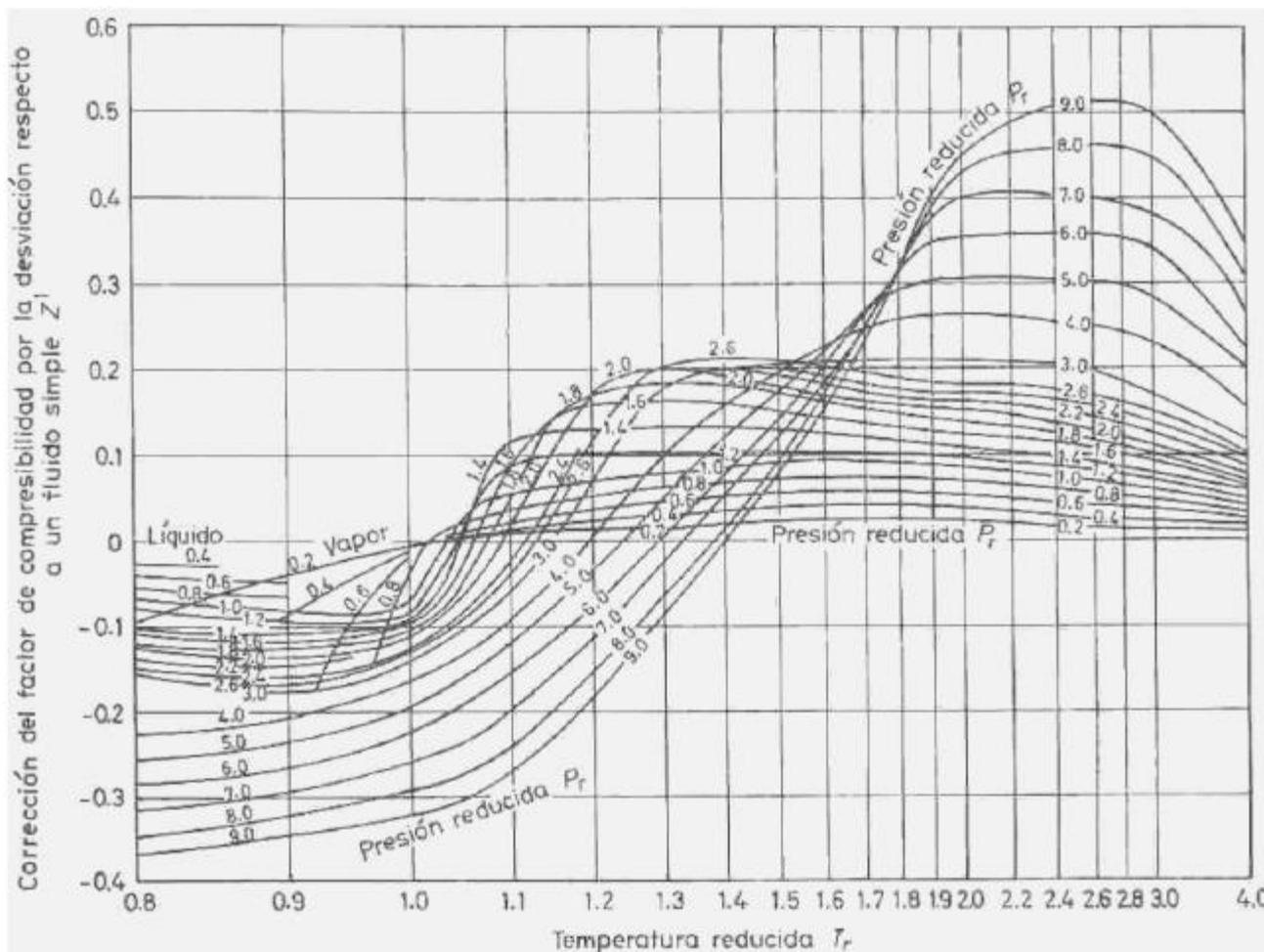
$$Z = f(T_r, P_r, \omega)$$

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.

$$\omega = \frac{3}{7} \left\{ \frac{\theta}{1 + \theta} \right\} \log_{10} P_c \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{donde } \theta = \frac{v}{v_c} \\ T_c \end{array} \right. \quad (2-17)$$

$P_c$  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 extremada 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:

$$Z_c = \left( \frac{P_c v_c}{R T_c} \right) \quad (2-18)$$

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:  $Z = f(T_r, P_r, Z_c = 0.27)$ .

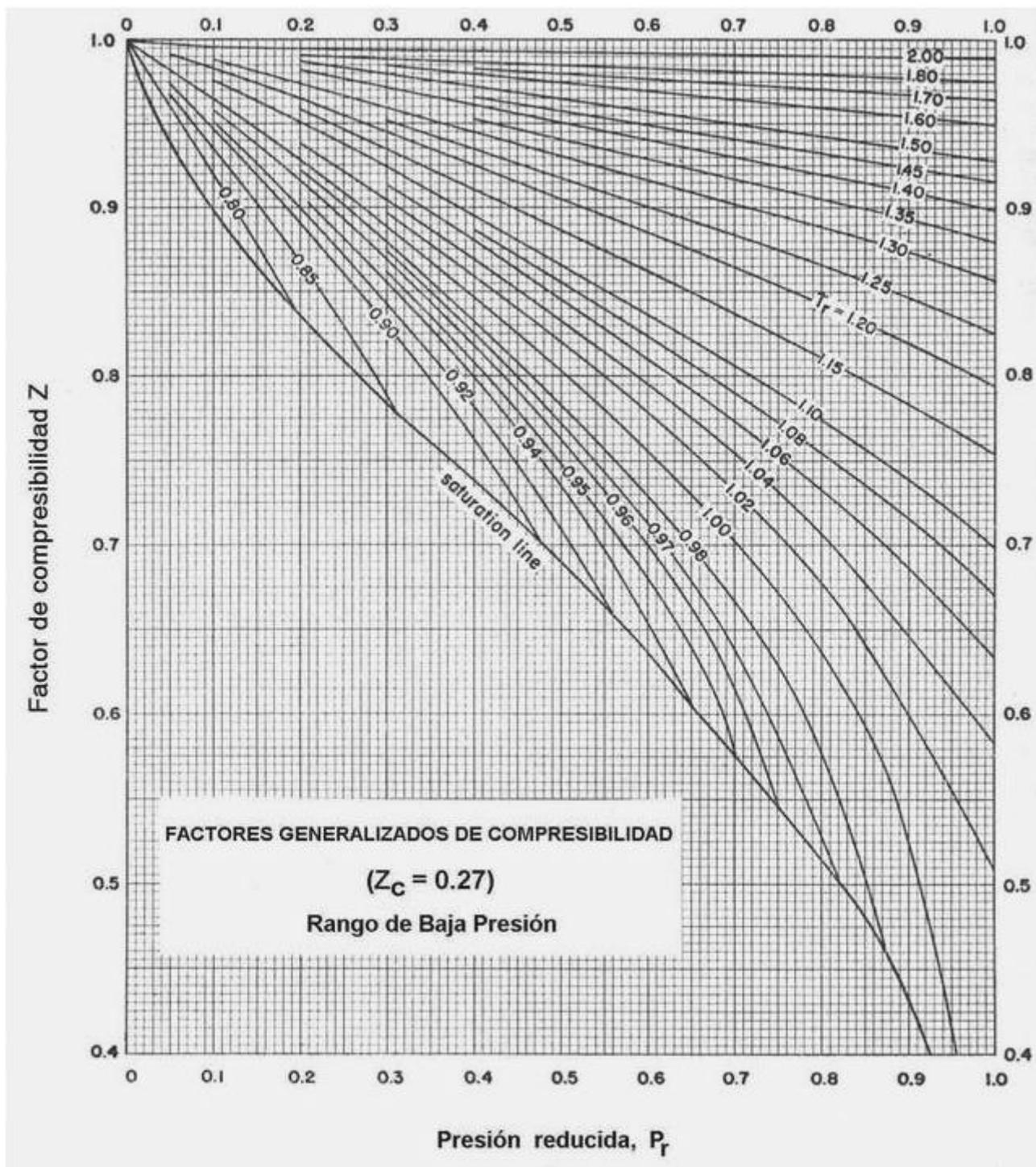
Para aquellos compuestos en los que  $Z_c \neq 0.27$  se deben efectuar correcciones, que se pueden obtener de tablas o gráficos. Cada propiedad tiene una gráfica básica en función de  $P_r$  y  $T_r$ , donde se obtiene el valor para  $Z_c = 0.27$ . Este valor se puede corregir mediante un par de gráficas 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:

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

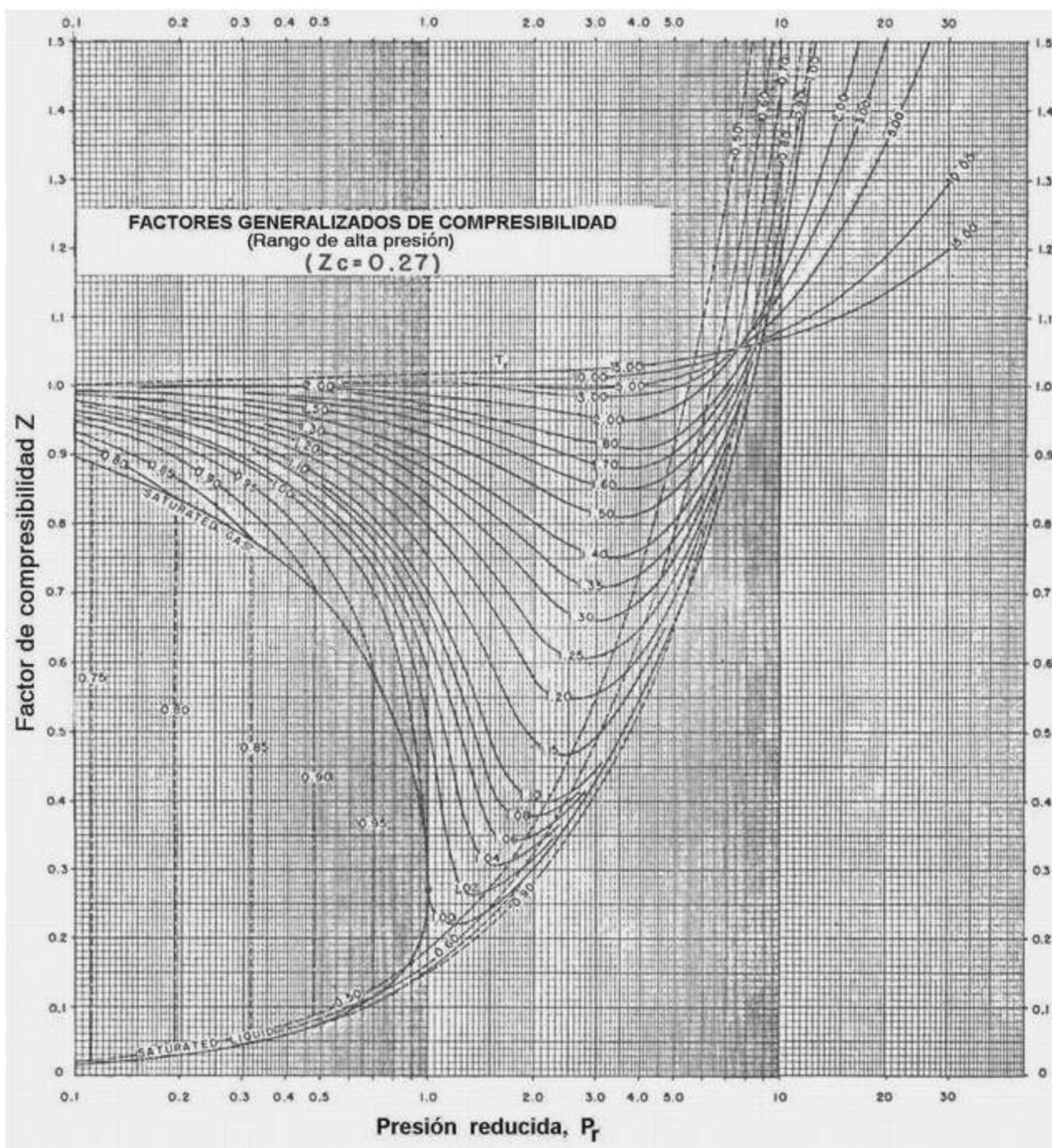
$P$  es la propiedad, y  $D$  es  $D_a$  o  $D_b$  según que el  $Z_c$  sea mayor o menor a 0.27.



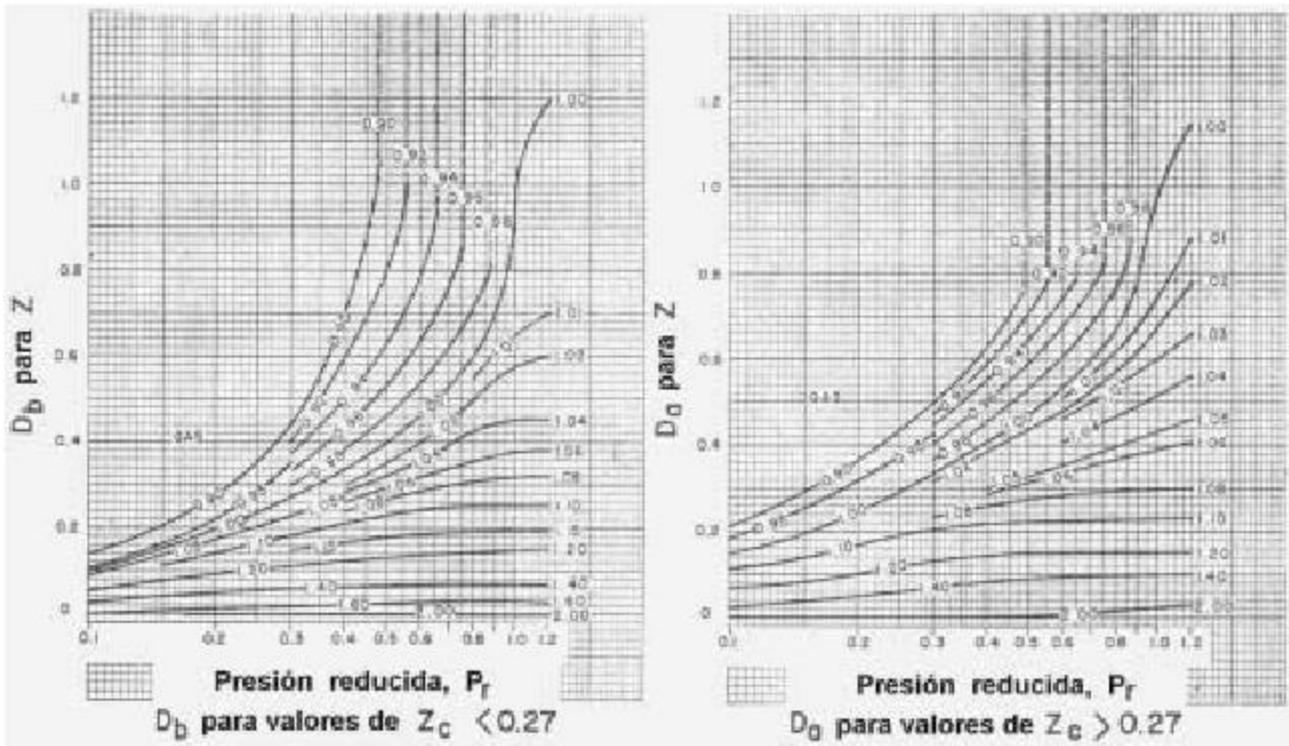
A continuación vemos la gráfica de factor de compresibilidad generalizado (rango de baja presión) para  $Z_c = 0.27$ .



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 más 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 más 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

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

Solución

$$T_r = \frac{500 - 5}{9 - 190} = 1.462 \qquad P_r = \frac{1015}{14.7 \cdot 1015} = 1.508$$

a) Método del factor acéntrico

De gráfica:  $Z^0 = 0.86$      $Z^1 = 0.15$      $Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.86 + 0.007 \cdot 0.15 = 0.861$

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

b) Método del factor de compresibilidad crítico

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

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

$T_r = 1.4$  y  $P_r = 1.508$   $Z = 0.846$  (interpolado)

$T_r = 1.5$  y  $P_r = 1.508$   $Z = 0.888$  (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:

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

**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

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

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:

$$P_1 = \frac{nRT}{V} = \frac{0.08205 \cdot 335 \cdot 70000}{360 \cdot 44} = 121.47 \text{ ata} \quad \textcircled{R} \quad P_{r1} = \frac{121.47}{72.9} = 1.666$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.45$   $Z^1 = -0.11$   $\textcircled{R} \quad Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.45 - 0.225 \cdot 0.11 = 0.425$  de donde:

$$P_2 = \frac{ZnRT}{V} = 0.425 \cdot 121.47 = 51.62 \text{ ata} \quad \textcircled{R} \quad P_2 = \frac{51.62}{72.9} = 0.708$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.75$   $Z^1 = -0.02$   $\textcircled{R} \quad Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.75 - 0.225 \cdot 0.02 = 0.746$

$$P_3 = \frac{ZnRT}{V} = 0.746 \cdot 121.47 = 90.62 \text{ ata} \quad \textcircled{R} \quad P_{r3} = \frac{90.62}{72.9} = 1.423$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.62$   $Z^1 = 0.10$   $\textcircled{R} \quad Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.62 + 0.225 \cdot 0.10 = 0.6425$

$$P_4 = \frac{ZnRT}{V} = 0.6425 \cdot 121.47 = 78.22 \text{ ata} \quad \textcircled{R} \quad P_4 = \frac{78.22}{72.9} = 1.072$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.7$   $Z^1 = 0.06$   $\textcircled{R} \quad Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.7 + 0.225 \cdot 0.06 = 0.714$

$$P_5 = \frac{ZnRT}{V} = 0.714 \cdot 121.47 = 86.73 \text{ ata} \quad \textcircled{R} \quad P_5 = \frac{86.73}{72.9} = 1.190$$

De gráfica:  $Z^0 = 0.69$   $Z^1 = 0.06$   $\textcircled{R} \quad Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.69 + 0.225 \cdot 0.06 = 0.704$

$$P_6 = \frac{ZnRT}{V} = 0.704 \cdot 121.47 = 85.51 \text{ ata} \quad \textcircled{R} \quad P_{r6} = \frac{85.51}{72.9} = 1.173$$

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:

- 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.
- 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.

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

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:

$$\left\{ P + \frac{a}{V^2} \right\} (V - b) = nRT \quad (2-20)$$

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:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-21)$$

Donde:  $P(r) = \frac{RT}{v - b}$  y  $P(a) = \frac{a}{v^2}$

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 isoterma crítica es horizontal, por lo tanto la derivada de  $P$  respecto de  $V$  debe ser cero:

$$\left\{ \frac{P}{v} \right\}_{T_c} = 0 \quad \left\{ \frac{2P}{v^2} \right\}_{T_c} = 0$$

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

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

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones obtenemos:

De la primera:  $a = \frac{RT_c v_c^3}{2(v_c - b)^2}$  y de la segunda:  $a = \frac{RT_c v_c^4}{3(v_c - b)^3}$

Iguando:  $\frac{RT_c v_c^3}{2(v_c - b)^2} = \frac{RT_c v_c^4}{3(v_c - b)^3} \quad \text{①} \quad v_c - b = \frac{2}{3} v_c \quad \text{②} \quad b = \frac{v_c}{3}$

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

O sea:  $a = \frac{9}{8} RT_c v_c \quad b = \frac{v_c}{3}$

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  $v_c$ :

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c$$

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

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{3RT_c}{2v_c} - \frac{a}{v_c^2} \quad \text{③} \quad a = v_c^2 \left[ \frac{3RT_c}{2v_c} - P_c \right]$$

Iguando:  $\frac{9}{8} RT_c v_c = v_c^2 \left[ \frac{3RT_c}{2v_c} - P_c \right] \quad \text{④} \quad v_c = \frac{3RT_c}{8P_c}$

y finalmente:

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

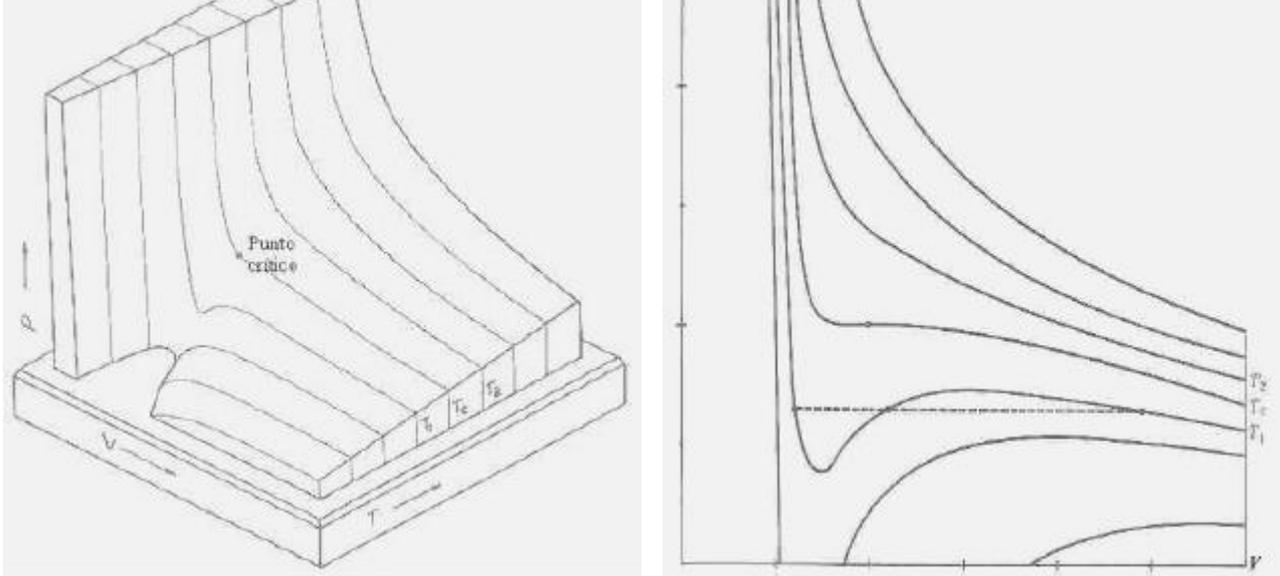
$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

(2-22)

$P_c$

Exactitud

Actualmente esta ecuación tiene un interés mas 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 mas 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:

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{P_c}{8P_c} \left( \frac{RT_c}{8P_c} \right)^3 = \frac{3}{8} = 0.375$$

Sabemos que  $b = \frac{RT_c}{8P_c}$

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		Polar	
	$Z_c$		$Z_c$
He	0.302	CH <sub>3</sub> Cl	0.269
H <sub>2</sub>	0.306	CH <sub>3</sub> OH	0.224
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.285	NH <sub>3</sub>	0.244
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.264	H <sub>2</sub> 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:

$$1.8 T_r \geq 1.25$$

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):

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT \quad \text{②} \quad \left( PV + \frac{a}{V} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = nRT \quad \text{③}$$

$$\text{③} \left( \frac{PV}{nRT} + \frac{a}{nRTV} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = 1$$

Reemplazando  $a$  y  $b$ :

$$\left( \frac{PV}{nRT} + \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c R T V} \right) \left( 1 - \frac{R T_c}{8 P_c V} \right) = 1 \quad \text{④} \quad \left( Z + \frac{27 P_r}{64 Z^2 T_r^2} \right) \left( 1 - \frac{P_r}{8 Z T_r} \right) = 1 = 0$$

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:

$$Pv^3 + (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (\text{ecuación cúbica en } v)$$

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

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = nRT \quad \text{⑤} \quad V_2 = \frac{nRT}{P + \frac{a}{V_1^2}} + b$$

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:

$$\left[ P + \frac{a}{TV^2} \right] (V - b) = nRT \tag{2-23}$$

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

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

Exactitud

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

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad \text{Sabemos que } b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{Entonces } \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

El hecho de que el valor de Z<sub>c</sub> 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:

$$\left[ P + \frac{a}{TV^2} \right] (V - b) = nRT \tag{1}$$

$$\left[ \frac{P}{nRT} + \frac{a}{nRT^2 V^2} \right] \left( \frac{V}{nR} - \frac{b}{nR} \right) = 1 \tag{2}$$

Reemplazando T<sub>c</sub>, b y Z<sub>c</sub>:

$$\left[ Z + \frac{27}{64} \frac{P_c}{P} \frac{1}{Z^2} \right] \left( \frac{Z}{8} - \frac{1}{8Z} \right) = 1 \tag{3}$$

$$\left[ Z + \frac{27 P_c}{64 Z^2 T_r} \right] \left( \frac{Z}{8} - \frac{1}{8Z} \right) = 1 \tag{4}$$

Al igual que en la ecuación de Van der Waals, esta es una función polinómica cúbica que liga Z con P<sub>r</sub> y T<sub>r</sub>. 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<sub>r</sub> 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:

$$\frac{nRT}{a} = \frac{1}{V - b} - \frac{1}{V^2}$$

Como es sabido, el proceso consiste en calcular en forma recursiva. Primero se calcula V<sub>2</sub> a partir de una primera aproximación V<sub>1</sub>, obtenida por ejemplo a partir de la ecuación de gases ideales. Luego se iguala V<sub>1</sub> con V<sub>2</sub> para calcular V<sub>3</sub>. 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:

$$T = \frac{P + \left[ P^2 + \frac{4nR_a}{V^2} (V - b) \right]}{nR}$$

$2nR$

$(V$

$b)$

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 hicieramos 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):

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{PvT_c}{RT_c} = 1 + \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right] \quad \text{---} \quad \frac{PvT_c}{RT_c} = 1 + \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right]$$

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

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

$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{P P v}{RT} = \left[ \frac{9 P_r}{128 T_r} \right] \left[ 1 - \frac{6}{T_r^2} \right] \quad \text{---} \quad P = \frac{6}{T_r^2} \left[ \frac{P}{v} - \frac{9}{128} \right] \frac{P}{T_r}$$

En cuanto a

$V$  es fácil ver

que:  $V = -$

---

$P$

=

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

+  $\frac{P}{R T}$

|  
|  
1

6  
2 $T_r$ 

### 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.

$$P(v, b) = \frac{RT}{a}$$

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:

$$a = \frac{4R^2 T_c^3}{2} \quad b = \frac{RT_c}{P_c e^2}$$

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

}

 $e^{RT/v}$  $P_c e$

Exactitud

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

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} \quad \text{y además} \quad b = \frac{v_c}{2} = \frac{R T_c}{P_c e^2} \quad \textcircled{R} \quad Z_c = \frac{2}{e^2} = 0.2707 \dots$$

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 hiper-críticas, 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:

$$P(v - b) = \frac{R T}{e^{a/R T v}} \quad \textcircled{R} \quad T v = \frac{P(v - b) e^{a/R T v}}{R}$$

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  $V'$ :

$$P(v - b) = \frac{R T}{e^{a/R T v}} \quad \textcircled{R} \quad v = \frac{R T}{P} + b$$

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 pseudo 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.

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

Gouq-Jen-Su introdujo por primera vez el volumen pseudo 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.

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

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 pseudo reducido tenemos:

$$V_{sr} = \frac{v P_c}{R T_c} \quad \text{y recordando que} \quad Z = \frac{P v}{R T} = \frac{P_r P_c v}{R T_r T_c} = \frac{P_r}{T_r} \frac{P_c v}{R T_c} = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} \quad (2)$$

$$\text{De la ecuación (1): } P_r = \frac{T_r (V_{sr} + b) a}{V_{sr}^2} \quad \textcircled{R} \quad P_r \cdot V_{sr} = \frac{T_r (V_{sr} + b) a}{V_{sr}} \quad \textcircled{R} \quad Z = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} = \frac{V_{sr} + b}{V_{sr}} \frac{a}{T_r}$$

$Z_c$  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:

$$Z_c = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} = \frac{1 \cdot V_{sr}}{1} = V_{sr} \quad \textcircled{R} \quad Z_c = \frac{Z_c + b}{Z_c} \frac{a}{Z_c} \quad \textcircled{R} \quad Z_c^2 = Z_c + b \frac{a}{Z_c}$$

Reemplazando los valores de las constantes:

$$Z_c^2 = Z_c + 0.16 \left\{ 1 + \frac{0.472}{Z_c} \right\} \quad 0.472 = Z_c + 0.16 \left\{ \frac{Z_c^2}{Z_c} \right\} \quad 0.472 =$$

$$= \frac{Z_c^2 + 0.16Z_c + 0.16 - 0.19}{Z_c} \quad \textcircled{R} \quad Z_c^3 - Z_c + 0.312Z_c - 0.0304 = 0$$

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:

$$P_r = \frac{T_r (V_{sr} + b) a}{V_{sr}^2} \quad \textcircled{R} \quad T_r = \frac{P_r V_{sr}^2 + a}{V_{sr} + b} \quad \textcircled{R} \quad T = T_c \frac{P_r V_{sr}^2 + a}{V_{sr} + b}$$

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,  $v''$ :

$$v'' = \frac{ZRT}{P}$$

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:

$$P = \frac{RT}{v_l} - \frac{a}{v_l(v_l + b)} + \frac{c}{v_l^3}$$

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:

$$Pv_l^4 - (Pb + RT)v_l^3 + av_l^2 - cv_l + cb = 0 \quad (1)$$

Dividiendo por  $P$ :

$$v_l^4 - \frac{Pb + RT}{P} v_l^3 + \frac{a}{P} v_l^2 - \frac{c}{P} v_l + \frac{cb}{P} = 0 \quad (2)$$

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

$$(v_l - v_c^l)^4 = v_l^4 - 4v_l^3 v_c^l + 6v_l^2 v_c^l{}^2 - 4v_l v_c^l{}^3 + v_c^l{}^4 \quad (3)$$

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:

$$4v_c^l = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad 6v_c^l{}^2 = \frac{a}{P_c} \quad 4v_c^l{}^3 = \frac{c}{P_c} \quad v_c^l{}^4 = \frac{cb}{P_c}$$

De esto obtenemos:

$$a = 6P_c v_c^l{}^2 \quad b = \frac{v_c^l}{4} \quad c = 4P_c v_c^l{}^3$$

Y por último, eliminando  $v_c'$  resulta:

$$a = \frac{32 R^2 T_c^2}{75 P_c} \quad b = \frac{1}{15} \frac{RT_c}{P_c} \quad c = \frac{256 (RT_c)^3}{3375 P_c^2}$$

### Exactitud

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

$$b = \frac{v_c^l}{4} = \frac{1}{15} \frac{RT_c}{P_c} \quad \textcircled{R} \quad Z_c = \frac{RT_c}{P_c v_c^l} = \frac{4}{15} = 0.267$$

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 hipercrítica, 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):

$$F(v_l) = P v_l^4 - (Pb + RT) v_l^3 + a v_l^2 - c v_l + cb$$

### 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 mas 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:

$$P + \frac{a}{T(V+c)} \left( \frac{1}{V-b} - \frac{1}{V+c} \right) = nRT$$

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:

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

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:

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

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 hicieramos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítico tenemos:

$$\left\{ \frac{P}{v} \right\}_{T_c} = \frac{2a}{T_c (v_c^2 + c)^2} - \frac{R T_c}{(v_c^2 - b)^2} = 0$$

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

Resulta:

$$v_c^2 + c = \frac{3}{8} v_c \quad \textcircled{R} \quad \frac{6 R T_c Z_c}{v_c^2} - \frac{R T_c}{(v_c^2 - b)^2} = 0 \quad \textcircled{R} \quad R T_c \left[ \frac{6 Z_c}{v_c^2} - \frac{1}{(v_c^2 - b)^2} \right] = 0 \quad \textcircled{R} \quad \frac{6 Z_c}{v_c^2} - \frac{1}{(v_c^2 - b)^2} = 0$$

Pero además  $v_c^2 - b = v_c^2 - v_c (4Z_c - 1) = v_c (1 - 4Z_c + 1) = 2v_c (1 - 2Z_c)$  y reemplazando en la anterior:

$$\frac{6 Z_c}{v_c^2} = \frac{1}{2v_c^2 (1 - 2Z_c)^2} \quad \textcircled{R} \quad 24 Z_c^2 - 12 Z_c + 1 = 0$$

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 mas 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:

$$V_l = \frac{n R T}{P + \frac{a}{T(v+c)^2}}$$

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:

$$T_l = \frac{\left[ P + \frac{a}{2} \right] (v - b)}{T^2 (v + c) + \frac{a}{n R}}$$

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:

$$P + \frac{a}{\sqrt{T(V+b)W}} (V-b) = nRT \quad (2-26)$$

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:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

El valor 0.42748 surge del cálculo siguiente.  $0.42748 = 1/[9(2^{-1/3}-1)]$ , y el valor  $0.08664 = (2^{-1/3})/3$ .

En la ecuación de Redlich-Kwong es costumbre usar una forma abreviada como sigue. Despejando  $P$  de la ecuación (2-26), multiplicando por  $V/(RT)$  y reordenando se obtiene:

$$Z = \frac{1}{1-h} \left\{ \frac{A^2}{B} \left[ \frac{h}{1+h} \right] \right\}$$

Donde:  $h = \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z} \quad B = \frac{b}{RT} \quad \frac{A^2}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}}$

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:

$$B = \frac{b}{RT} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c RT} = 0.08664 \frac{P}{P P_c R T / T_c} \quad \text{®} \quad B = 0.08664 \frac{P_r}{P T_r}$$

De igual modo, reemplazando  $a$  y  $b$  en la anterior se obtiene:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}} = \frac{0.42748}{0.08664} \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c R T^{1.5}} \frac{P_c}{RT_c} = \frac{4.934}{T_r^{1.5}}$$

De este modo, la expresión abreviada se puede escribir:

$$Z = \frac{1}{1-h} \left\{ \frac{4.934}{T_r^{1.5}} \left[ \frac{h}{1+h} \right] \right\}$$

$$h = \frac{b}{V} = 0.08664 \frac{RT_c}{VP_c}$$

#### 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:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{1}{3} = 0.333$$

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.

$$P_r = \left\{ \frac{T_r \cdot 0.4274}{Z_c V_r \cdot 0.08664} \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{T_r} Z_c^2 \left[ V_r + \frac{0.08664}{Z_c} \right]} \right\}$$

#### 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:

$$V_2 = \frac{nRT}{P + \frac{a}{\sqrt{T}(V_1 + b)V_1}} + b$$

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:

$$T_2 = \frac{\left\{ P + \frac{a}{\sqrt{T_1}(V_1 + b)V_1} \right\} (V_1 + b)}{nR}$$

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 isoterma.**

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 isoterma para el isobutano a 190 °F usando la ecuación de Redlich-Kwong, la EGI y comparar los resultados.

#### Datos

$R' = 10.731$  (pie<sup>3</sup>·psi)/(Lbmol·°R);  $T_c = 734.7$  °R;  $P_c = 529.1$  psia.

#### Solución

De acuerdo a las expresiones para las constantes de la ecuación de Redlich-Kwong tenemos:

$$a = 0.42748 \frac{R'^2 T_c^{2.5}}{P_c} = 0.42748 \frac{10.731^2 \cdot 734.4^{2.5}}{529.1} = 1.362 \cdot 10^6 \frac{\text{psia} \cdot \text{°R}^{0.5} \cdot \text{pie}^6}{\text{Lbmol}^2}$$

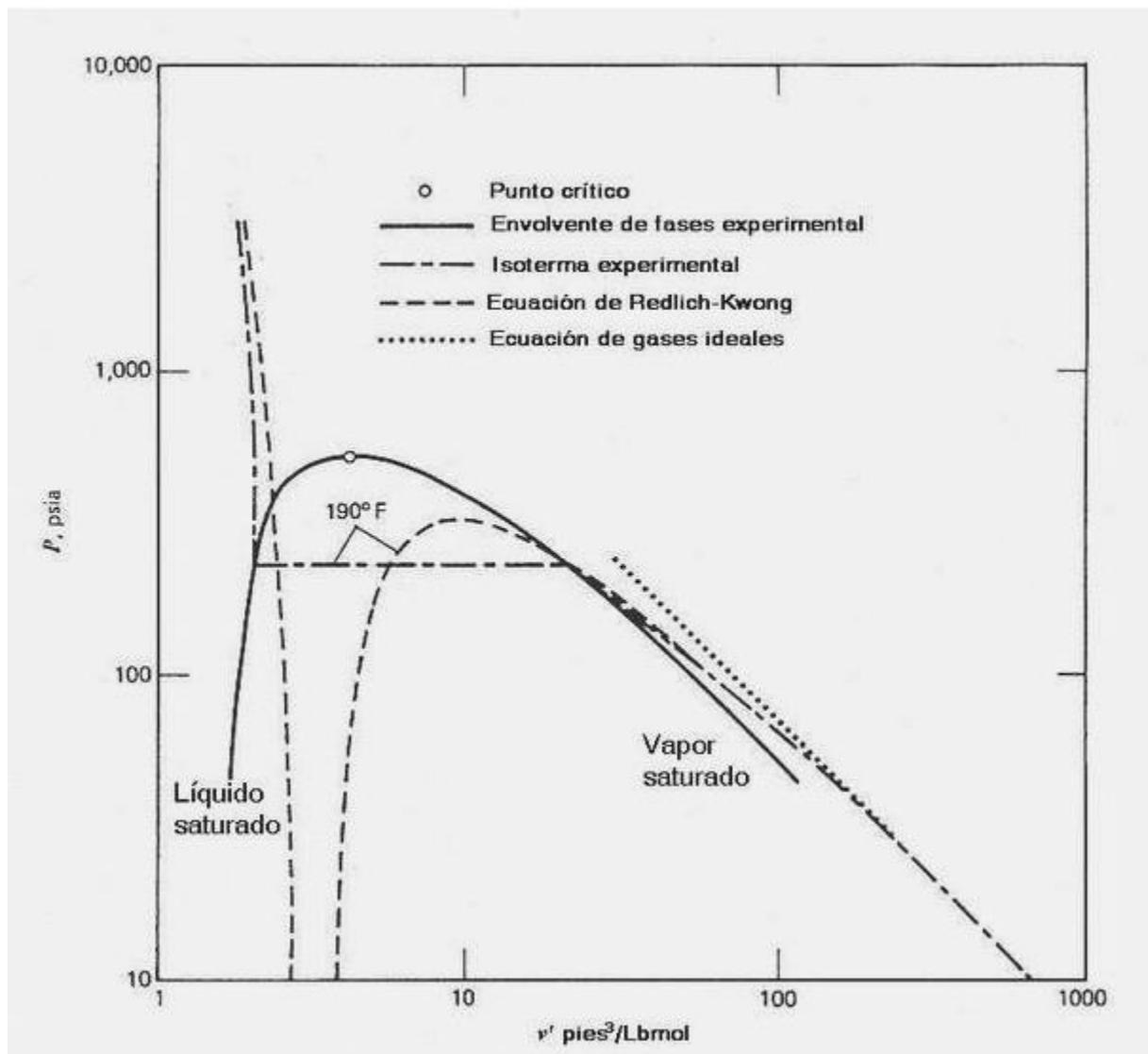
$$b = 0.08664 \frac{R' T_c}{P_c} = 0.08664 \frac{10.731 \cdot 734.4}{529.1} = 1.2919 \frac{\text{pie}^3}{\text{Lbmol}}$$

Para obtener los valores de la isoterma 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):

$$\left[ P + \frac{a}{\sqrt{T}(V+b)V} \right] (V-b) = nRT \quad \text{②} \quad P = \frac{nRT}{v'-b} - \frac{a}{\sqrt{T}(v'+b)v'}$$

$$= \frac{10.731 \cdot 734.4}{100 \cdot 1.2919} - \frac{1.362 \cdot 10^6}{\sqrt{649.6}(100 + 1.2919)100} = 65.34 \text{ psia} \approx 480.6 \text{ KPa}$$

Repetimos los cálculos de presión para otros valores de  $v'$  pero por razones de espacio no los podemos reproducir en detalle. La isoterma 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 isoterma 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 guiones. 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.

Volumen de vapor (ecuación de Redlich-Kwong)						
P (psia)	10	30	60	100	150	229.3(*)
Error (%)	0.2	0.6	1.3	1.9	3.0	4.10
Volumen de vapor (ecuación de gas ideal)						
P (psia)	10	30	60	100	150	229.3(*)
Error (%)	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.

Volumen de líquido (ecuación de Redlich-Kwong)					
P (psia)	229.3(*)	500	1000	2000	3000
Error (%)	18.8	14.5	10.8	7.5	5.8

Como se puede apreciar, la desviación es mucho mayor pero no es un error tremendamente grande. No obstante, hoy contamos con más 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  $a$ .

$$\left[ P + \frac{a}{(V+b)V} \right] (V-b) = nRT \quad (2-27)$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Donde:

$$\varphi_r = \left[ 1 + \varphi \cdot \left( 1 - \sqrt{f_r} \right) \right]^2 \quad \varphi = 0.48 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2$$

#### 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.

Compuesto	$Z_c$ de S-R-K	$Z_c$ experimental
<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 más eficaz que la de R-K en los cálculos de equilibrio líquido-vapor. Su falla más 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:

$$V_2 = \frac{nRT}{P + \frac{a}{(V_1 + b)V_1}} + b$$

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:

$$\left\{ P + \frac{a}{(V + b)V} \right\} \frac{V}{nR} - \frac{b}{T} = 0$$

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.

$$P = \frac{RT(v' - b + bc)}{v'(v' - b)} - \frac{a}{v'(v' + b)}$$

Las constantes para los componentes puros son:

$$a = a_c \cdot \alpha(T) \quad \alpha(T) = \frac{\alpha_0 (1 + T_R^2) + 2T_R^2}{1 + T_R^2}$$

Donde:

$$\alpha_0 = 1.1920 + 0.11060 \ln(100v_w) + 0.30734v_w$$

$$a_c = \frac{1}{3} \frac{2D_0 + 2cD_0 + D_0^2 + cD_0}{(1 + D_0)^2} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$D_0^3 + (6c - 3)D_0^2 + 3D_0 - 1 = 0 \quad b = \frac{D_0}{3} \frac{RT_c}{P_c}$$

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

$$a_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

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:

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

Donde:  $\tilde{v} = v + c$  y  $\tilde{b} = b + c$

Las constantes para los componentes puros son las siguientes.

Donde:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \phi_r \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\phi_r = \left[ 1 + \phi - \left( 1 - \sqrt{\phi_r} \right) \right]^2 \quad \phi = 0.48 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2$$

**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.

$$P = \frac{nRT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + u b V + w b^2}$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones.

$$a = a_c - \alpha \quad a_c = \frac{\xi_d R^2 T_c^2}{P_c} \quad \xi_d = 3\xi_c^2 + (u - w)\xi_b^2 + u\xi_b \quad \alpha = [1 + m_1 \ln(T_r)]^2$$

$$m_1 = 0.3936 - 0.6353\omega + 0.1132\omega^2 + \frac{0.07673}{Z_c} \quad b = \frac{\xi_b RT_c}{P_c}$$

$$u = \frac{2.277}{Z_c} - 5.975 \quad w = u(\xi_b + 1) \quad \xi_c^2 = \frac{3}{\xi_b} \quad \xi_c = 0.0889 + 0.750Z_c \quad \xi_b = \frac{1 - 3\xi_c}{u - 1}$$

Adicionalmente, para facilitar las operaciones en las que intervienen derivadas, damos las siguientes expresiones auxiliares.

$$\left( \frac{P}{V} \right)_V = \frac{nRT}{V^2} - \frac{a}{(V - b)^2} - \frac{a}{(V + u b + w b^2)^2} \quad \left( \frac{P}{VT} \right)_T = \frac{1}{(V - b)^2} + \frac{a(2V + u b + w b^2)}{V^2 (V + u b + w b^2)^2}$$

$$\text{En donde: } \alpha = a_c - a \quad \alpha = \frac{2m_1}{T} [1 + m_1 \ln(T_r)]$$

**h4) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Tassios**

Esta modificación de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong data del año 1996. Kontogeorgis, Voutsas y Yakoumis 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.

$$P = \frac{RT}{v - \frac{b}{a}} + \frac{RT}{v} \left\{ \ln X^{Ai} + \frac{a^{aso}}{RT} \right\}$$

Donde:  $\frac{a^{aso}}{RT} = \dots$

**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:

$$P = \frac{RT}{v^2} \left[ 1 - \frac{B_0}{v} + \frac{C_0}{v^2} - \frac{A_0}{v^3} \right] \left[ 1 + \frac{b}{v} + \frac{c}{v^2} \right] \quad (2-28)$$

[[

b

]]

C

] ]

A

0

[

a

] ]

$$P = \frac{RT}{v^2} \left[ 1 - \frac{B_0}{v} + \frac{C_0}{v^2} - \frac{A_0}{v^3} \right] \left[ 1 + \frac{b}{v} + \frac{c}{v^2} \right]$$

Como podemos ver se trata de una ecuación con cinco constantes:  $A_0, B_0, C, a$  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  $P_r \leq 1$ . 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:

$$v_2 = \frac{RT}{P} \left[ 1 - \frac{B_0}{v} + \frac{C_0}{v^2} - \frac{A_0}{v^3} \right] \left[ 1 + \frac{b}{v} + \frac{c}{v^2} \right]$$

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):

$$A_0 \left[ \frac{a}{v} \right]$$

$$T - \left[ \frac{a}{v^2} + b \right] - \frac{c}{v^3} = 0$$

Cuando  $P_r \varepsilon 1$  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:

$$T_2 = \frac{A_0(a)}{2} + \frac{v_1^2}{3}$$

### 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.

$$P + \frac{a}{v^2} \left\{ 1 - \frac{b}{v} \right\} - \frac{c}{v^3} = \frac{RT}{v}$$

En general esta ecuación no es muy usada, ya que es mas 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:

$$P_r = \frac{T_r}{V_{sr}^2} \left\{ 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}} \right\} \left( V_{sr} + 0.1867 \frac{0.03833}{V_{sr}} - \frac{0.4758}{V_{sr}^2} \left( 1 - \frac{0.1127}{T_r} \right) \right) \quad (2-29)$$

Aquí  $V_{sr}$  es el volumen seudo reducido definido por Gouq-Jen-Su (ecuación (2-14)):

$$v_r^2 = \frac{v_r P_c}{R T_c}$$

Llamando:

$$a = \frac{T_r}{V_{sr}^2} \left\{ 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}} \right\} \quad b = V_{sr} + 0.1867 \frac{0.03833}{V_{sr}}$$

$$c = \frac{0.4758}{V_{sr}^2} \left\{ 1 - \frac{0.1127}{T_r} \right\}$$

tenemos:

$$P_r = a - b - c$$

### Exactitud

El factor de compresibilidad se puede obtener de:

$$Z = \frac{P_r V_{sr}}{T_r} = \frac{1}{V_{sr}} \left\{ 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}} \right\} \left( V_{sr} + 0.1867 \frac{0.03833}{V_{sr}} - \frac{0.4758}{V_{sr}^2} \left( 1 - \frac{0.1127}{T_r} \right) \right)$$

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:

$$Z_c = \frac{1}{Z_c} \left\{ 1 - \frac{0.05}{Z_c} \right\} \left( Z_c + 0.1867 \frac{0.03833}{Z_c} - \frac{0.4758}{Z_c^2} \left( 1 - \frac{0.1127}{1} \right) \right) \quad \textcircled{R}$$

$$Z_c^3 = (Z_c - 0.05) \left\{ Z_c + 0.1867 \frac{0.03833}{Z_c} \right\} - \frac{0.4758}{Z_c^2} (1 - 0.1127) =$$

$$= (Z_c - 0.05) \left\{ Z_c + \frac{0.179544}{Z_c} \right\} - 0.4221773 \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} Z_c^3 - Z_c^2 + 0.05 Z_c + \frac{8.97719 \cdot 10^{-3}}{Z_c} + 0.24263 = 0$$

Y, finalmente:

$$Z_c^4 - Z_c^3 + 0.05 Z_c^2 + 0.24263 Z_c + 8.97719 \cdot 10^{-3} = 0$$

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:

$$T_r^2 = \frac{P_r + c}{a b} V_{sr}^2 \quad \text{donde } a b = 1 - \frac{0.05}{T_r^2 V_{sr}}$$

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:

$$P_r = a_1 - b_1 \quad c_1 \quad \text{y} \quad Z = \frac{P_r V_{sr2}}{T_r} \quad \text{y} \quad V_2 = \frac{ZR T}{P} \quad \text{y} \quad V_{sr2} = \frac{P_c V_2}{R T_c}$$

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  $P_r \varepsilon 1$ . 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:

$$P(a) = f(V) \cdot \alpha(T) \quad \text{donde} \quad f(V) = \frac{1}{V(V+b) + b(V-b)}$$

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:

$$P(r) = \frac{R T}{v^2 - b}$$

La ecuación queda entonces con la siguiente forma:

$$P = \frac{n R T}{V - b} \frac{\alpha(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-30)$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de:

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{R T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad \varphi_r = \left[ 1 + \varphi \cdot \left( 1 - \sqrt{f_r} \right) \right]^2$$

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$$

#### 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
<i>No polar</i>		
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
<i>Polar</i>		
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 ecuacio-

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:

$$V_2 = \frac{nRT}{P + \frac{\alpha(T)}{V_1(V_1 + b) + b(V_1 - b)}} + b$$

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:

$$A = 0.45724 \frac{P_r^2}{T_r^2} \left[ 1 + \phi - \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right] \quad B = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

#### 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

$PM = 70.91$ ;  $T_c = 417$  °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  $v$ .

$$v = \frac{ZR^T}{P} = \frac{0.645 \cdot 8314 \cdot 521}{155 \cdot 10^5} = 0.177 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$$

3. Calculamos la densidad.

$$\rho = \frac{PM}{v} = \frac{70.91 \text{ Kg/Kmol}}{0.177 \text{ m}^3/\text{Kmol}} = 401 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

4. Calculamos los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson.

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 = 0.37464 + 1.54226 \cdot 0.090 - 0.26992 \cdot 0.090^2 = 0.511$$

$$A = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} \left[ 1 + \varphi \cdot \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 = 0.45724 \frac{2.01}{1.25^2} \left[ 1 + 0.511 \left( 1 - \sqrt{1.25} \right) \right]^2 = 0.51937$$

$$B = 0.07780 \frac{2.01}{1.25} = 0.1251$$

5. Calculamos el factor de compresibilidad.

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + (B^3 - B^2 - AB) = 0 \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} Z^3 - 0.8749Z^2 + 0.2222Z = 0 \quad \textcircled{R} Z = 0.644$$

6. Calculamos el volumen específico y la densidad.

$$v = \frac{ZR'T}{P} = \frac{0.644 \cdot 8314 \cdot 521}{155 \cdot 10^5} = 0.180 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$$

$$\rho = \frac{PM}{v} = \frac{70.91 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}}{0.180 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}} = 394 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

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:

$$\varphi = 0.38085 + 1.49426 \cdot \omega - 0.1059 \cdot \omega^2 \quad (2-31)$$

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:

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

$$\text{Donde: } \tilde{v} = v + c \quad \text{y} \quad \tilde{b} = b + c$$

Las constantes para los componentes puros son las siguientes.

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad \varphi_r = \left[ 1 + \varphi \cdot \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2$$

$$\varphi = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \left( 1 - k_{ij} \right) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

**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.

$$\text{Si } T_r < 1: \varphi_r = \left(1 + \varphi \left(1 - \sqrt{f_r}\right) p_1 \left(1 - \sqrt{f_r}\right) \left(0.7 - \sqrt{f_r}\right)\right)^2 \quad \text{Si } T_r > 1: \varphi_r = \left[\exp\left(d \left(1 - T_r^d\right)\right)\right]^2$$

$$\text{Donde: } c = 1 + \frac{\varphi}{2} + 0.3 - p_1 \quad d = \frac{c - 1}{c}$$

Aclaración:  $p_1$  no es una presión, sino un parámetro de ajuste. Se usan las siguientes reglas de mezclado.

$$a_m = \frac{c}{c} \sum_{i=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i - a_j} \left(1 - k_{ij}\right) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

**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.

$$\varphi = 0.378893 + 14897153 - \omega \quad 0.17131848 - \omega^2 + 0.0196554 - \omega^3$$

$$\varphi_r = \left(1 + \varphi \left(\varphi_1 \left(1 + \sqrt{f_r}\right) \left(0.7 - \sqrt{f_r}\right)\right) \left(1 - \sqrt{f_r}\right)\right)^2$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \frac{c}{c} \sum_{i=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i - a_j} \left(1 - k_{ij}\right) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

**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.

$$\varphi_r = \exp\left(m \left(1 - \sqrt{f_r}\right) + n \left(1 - \sqrt{f_r}\right)^2\right)$$

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.

$$a_m = \frac{c}{c} \sum_{i=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i - a_j} \left(1 - k_{ij}\right) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

**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.

$$\varphi_r = \left\{1 + \varphi \left(1 - \sqrt{f_r}\right) + n \frac{1 - \sqrt{f_r}}{\sqrt{T_r}}\right\}^2$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \frac{c}{c} \sum_{i=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i - a_j} \left(1 - k_{ij}\right) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

**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.

$$\text{Si } T_r < 1: \varphi_r = \left(1 + \varphi \left(1 - \sqrt{f_r}\right) p_1 \left(1 - \sqrt{f_r}\right) \left(0.7 - \sqrt{f_r}\right)\right)^2$$

$$\text{Si } T_r > 1: \varphi_r = \left|e \left(\left(\frac{1}{\sigma}\right)^{\left(1 - T_r^d\right)}\right)\right|^2$$

Donde:  $d = 1 + \frac{\varphi}{2} + 0.3 \cdot p_1$  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.

$$a_m = \prod_{i=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \left( 1 - k_{ij} \right) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

### 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:

$$P = \frac{RT}{v^2} + \left[ BORT - AO \frac{CO}{T^2} \right] \frac{1}{v^2} + \frac{bRT}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c \left( 1 + \frac{\tau}{v^2} \right)}{T^2 v^3 e^{\frac{\tau}{v^2}}} \quad (2-32)$$

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 mas 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:

$$T \left\{ P - \left[ BORT - AO \frac{CO}{T^2} \right] \frac{1}{v^2} - \frac{bRT}{v^3} - \frac{aa}{v^6} - \frac{c \left( 1 + \frac{\tau}{v^2} \right)}{T^2 v^3 e^{\frac{\tau}{v^2}}} \right\} \frac{v^2}{RT} = 0$$

Usando esta función objeto es posible calcular la temperatura en pocos pasos.

El método converge siempre que  $P_r < 1$ . Cuando  $P_r \approx 1$  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:

$$T_2 = \left\{ P - \left[ BORT_1 - AO \frac{CO}{T_1^2} \right] \frac{1}{v^2} - \frac{bRT_1}{v^3} - \frac{aa}{v^6} - \frac{c \left( 1 + \frac{\tau}{v^2} \right)}{T_1^2 v^3 e^{\frac{\tau}{v^2}}} \right\} \frac{v^2}{RT_1}$$

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:

$$Z = 1 + \left[ BORT - AO \frac{CO}{T^2} \right] \frac{1}{v'_1} + \frac{bRT}{v'_1{}^3} + \frac{aa}{v'_1{}^6} + \frac{c \left( 1 + \frac{\tau}{v'_1{}^2} \right)}{T^2 v'_1{}^3 e^{\frac{\tau}{v'_1{}^2}}}$$

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:

$$P_r = \frac{T_r}{V_{sr}} + \frac{B_0 T_r A_0 C_0}{V_{sr}^2 T_r^2} + \frac{b_r T_r a_r}{V_{sr} V_{sr}} + \frac{c_r \left(1 + \frac{\tau_r}{V_{sr}}\right)}{T_r^2 V_{sr}^3 e^{\frac{\tau_r}{V_{sr}^2}}} \quad (2-33)$$

$V_{sr}$  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:

$$A_0 = 0.264883$$

$$B_0 = 0.128809$$

$$C_0 = .181312$$

$$a_r = 0.06619$$

$$b_r = 0.046497$$

$$c_r = 0.060966$$

$$\alpha_r = 0.001827$$

$$\tau_r = 0.042187$$

### 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:

$$Z = 1 + \frac{B_0 T_r A_0 C_0}{V_{sr1}^2 T_r} + \frac{b_r T_r a_r}{V_{sr1}^2 T_r} + \frac{a_r \alpha_r}{V_{sr1}^5 T_r} + \frac{c_r \left(1 + \frac{\tau_r}{V_{sr1}}\right)}{T_r V_{sr1} e^{\frac{\tau_r}{V_{sr1}^2}}}$$

Luego calculamos  $v_2 = \frac{ZRT}{P}$  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:

$$\frac{Pv_2}{R}$$

$T_2 = ZR$  con  $Z$  calculado usando  $T_1$  y continuamos calculando iterativamente  $T_i$  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:

$$Z = 1 + \left[ \frac{BO_r}{T_r} + \frac{AO_r}{T_r^2} + \frac{CO_r}{T_r^3} \right] \frac{1}{v_r^2} + \left[ \frac{b_r}{T_r} + \frac{a_r \alpha_r}{T_r v_r^5} + \frac{c_r \left( 1 + \frac{\tau_r}{v_r^2} \right)}{T_r^3 v_r^2} \right] \frac{1}{v_r^2} \quad (2-34)$$

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
$AO_r$	0.93286	0.62420
$b_r$	0.58990	0.44613
$BO_r$	0.10933	1.76757
$c_r$	0.50282	1.74568
$CO_r$	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 mas 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  $V_1$ . Con  $V_1$  calculamos  $Z$  de la siguiente relación:

$$Z = 1 + \frac{BO_r T_r}{V_{r1}^2 T_r} + \frac{AO_r}{V_{r1}^2 T_r} + \frac{CO_r}{V_{r1}^2 T_r} + \frac{b_r T_r}{V_{r1}^2 T_r} + \frac{a_r}{V_{r1}^5 T_r} + \frac{c_r \left( 1 + \frac{\tau_r}{V_{r1}^2} \right)}{T_r V_{r1} e}$$

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  $T_1$ ) se obtiene de la EGI. Luego se calcula  $T_2$  de:

$$P v_2$$

$T_2 = \frac{ZR T}{P}$  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.

#### l) 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:

$$Z = 1 + P_r \left[ \frac{0.188}{T_r} + \frac{0.468 + \frac{0.887}{e^{5.75 T_r}}}{T_r^2} \right]$$

#### 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 hicieramos 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:

$$Z_c = 1 + 0.188 + \frac{0.468 + \frac{0.887}{e^5}}{1} = 0.726$$

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  $P_{r'} = P'/P_c$  obtenemos  $P_{r''}$  que podemos reemplazar en lugar de  $P'$  para obtener  $P_{r'''} 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 difieran 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:

$$Z(i) = \frac{P_r V_r(i)}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r(i)} + \frac{C}{V_r(i)^2} + \frac{D}{V_r(i)^5} + \frac{c4}{T_r V_r(i)^2} \left\{ \frac{\beta + \tau / V_r(i)^2}{V_r(i)^2} e^{-\tau / V_r(i)^2} \right\} \quad (2-35)$$

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	$d1 \cdot 10^4$	0.155488	0.48736
$b4$	0.030323	0.203488	$d2 \cdot 10^4$	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 recalcularse 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  $v'$  o lo que es lo mismo, de  $\rho'$ .

$$Z = 1 + \frac{B}{v_l} + \frac{C}{v_l^2} + \frac{D}{v_l^3} + \frac{E}{v_l^4} + \frac{F}{v_l^5} + \dots \quad (2-36)$$

También como un desarrollo en serie de potencias de  $P$ .

$$Z = 1 + B_l P + C_l P^2 + D_l P^3 + E_l P^4 + E_l P^5 + \dots \quad (2-36')$$

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.

$$B_l = \frac{B}{RT} \quad C_l = \frac{C}{(RT)^2} \quad D_l = \frac{D}{(RT)^3} - \frac{3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

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:

$$P = \frac{nRT}{V} + \frac{BnRT}{V^2} \quad (2-37)$$

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:

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) \quad B_0 = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B_1 = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{2.4}}$$

Esto en definitiva equivale a expresar el factor de compresibilidad como:

$$Z = 1 + \frac{B}{v_l} = 1 + \frac{B P}{RT} \quad (2-37')$$

#### 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:

$$Z = 1 + \frac{B P}{RT} = \frac{P v_l}{RT} \quad \Leftrightarrow \quad v_l = \frac{RT}{P} + B$$

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:

$$T_{r1} \left[ \frac{P V}{nRT_c} \left( 1 + \left[ 0.083 \frac{0.422}{T_{r1}^{1.6}} + \omega \left( 0.139 \frac{0.172}{T_{r1}^{2.4}} \right) \frac{RT_c}{P_c V} \right] \right) \right] = 0$$

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 más general es la siguiente:

$$P_r = \left\{ \begin{matrix} n \\ 1 \end{matrix} \right\} \beta T_r + \left\{ \begin{matrix} n \\ 2 \end{matrix} \right\} \beta^2 + \left\{ \begin{matrix} n \\ 3 \end{matrix} \right\} \beta^3 + \dots + \left\{ \begin{matrix} n \\ n \end{matrix} \right\} \beta^n$$

$$\left\{ \begin{matrix} n \\ j \end{matrix} \right\} = \frac{n!}{j!(n-j)!} \quad \beta = \frac{v_0^2}{v^2} \frac{b}{b} \quad b = v_0^2 \frac{RT_c}{nP_c}$$

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 más 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:

$$T_r = \frac{P_r + \left\{ \begin{matrix} n \\ 2 \end{matrix} \right\} \beta^2 + \left\{ \begin{matrix} n \\ 3 \end{matrix} \right\} \beta^3 + \dots + \left\{ \begin{matrix} n \\ n \end{matrix} \right\} \beta^{nnL}}{\beta n}$$

- 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:

$$\beta_1 = \frac{P_r + \left\{ \begin{matrix} n \\ 2 \end{matrix} \right\} \beta_1^2 + \left\{ \begin{matrix} n \\ 3 \end{matrix} \right\} \beta_1^3 + \dots + \left\{ \begin{matrix} n \\ n \end{matrix} \right\} \beta_1^{nnL}}{T_r n} \quad \text{②} \quad v_1^2 = \frac{v_0^2}{\beta_1} \frac{b}{b} + b$$

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.

$$P = \frac{nRT}{V-b} \frac{a(T)}{V(V+b)}$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de:

$$a(T) = 0.42747 \frac{R T_c^2}{P_c} T_r^a \quad b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**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 isothermas 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.

$$Z_{ref} = \frac{1 + \left\{ \frac{3DE}{F} \right\} \left\{ \frac{3E^3}{F} \right\} \left\{ \frac{3D}{F} \right\} + \left\{ \frac{E^2}{F} \right\}}{(12 \eta)^3}$$

Donde:  $D = \sum_{i=1}^N \zeta_i \sigma_i$        $E = \sum_{i=1}^N \zeta_i \sigma_i^2$        $F = \sum_{i=1}^N \zeta_i \sigma_i^3$

$$\sigma_i = \left[ \frac{3 b_i}{2 \pi N_A} \right]^{1/3} \quad \eta = \frac{\pi}{6} N_A F \rho = \frac{\rho}{4} \sum_{i=1}^N \zeta_i \sigma_i b_i$$

$$Z_{pen} = \frac{ap}{RT} \left\{ 1 - 1.41 \frac{b\rho}{4} + 5.07 \left[ \frac{b\rho}{4} \right]^2 \right\}$$

Las constantes para los componentes puros son:

$$a = a_c \left( a^{(1)} \tanh(a^{(2)} (T_r - 1)^{0.7}) + 1 \right)$$

donde  $a^{(1)} = 0.367845 + 0.055966\omega$        $a^{(2)} = (1)^m (0.604709 + 0.008477\omega)$

$$a_c = 0.550408 \frac{R T_c^2}{P_c}$$

$$b = b_c \left( b^{(1)} \tanh(b^{(2)} (\ln(T_r))) + 1 \right)$$

donde  $b^{(1)} = 0.356983 - 0.190003\omega$        $b^{(2)} = (1)^m (1.37 + 1.898981\omega)$

$$b_c = 0.187276 \frac{R T_c}{P_c}$$

$m = 1$  para  $T_r \geq 1$       y       $m = 0$  para  $T_r < 1$ .

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$a_m = \sum_{i=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

**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.

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{4c\eta}{1 - 19\eta} \frac{Z_m(q\eta Y)}{1 + k_1(\eta Y)}$$

Las constantes para los componentes puros son:

$$a = \frac{\varepsilon}{k} = T_c \frac{1 + 0.945(c-1) + 0.134(c-1)^2}{1.023 + 2.225(c-1) + 0.487(c-1)^2} \quad b = v^* = \frac{RT_c}{P_c} \frac{0.0312 + 0.087(c-1)^2}{1 + 2.455(c-1) + 0.732(c-1)^2}$$

$$c = 1 + 3.535\omega + 0.533\omega^2 \quad k_1 = 1.7745 \quad k_2 = 1.0617$$

$$k_3 = 1.90476 \quad Z_m = 9.49 \quad q = 1 + k_3(c-1)$$

Reglas de mezclado: se usan las siguientes reglas.

$$\eta = \frac{\sum_i \zeta_i v_i^*}{v} \quad \langle 4c\eta \rangle = \frac{4}{v} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j (cv)_{ij} \quad \langle q\eta Y \rangle = \frac{\sum_{ij} \zeta_i \zeta_j (qv^*)_{ij} Y_{ij}}{\sum_{ij} v_{ij}}$$

$$(c\eta)_{ij} = \frac{c_i v_j^* + c_j v_i^*}{2} \quad (qv^*)_{ij} = \frac{q_i v_j^{**} + c_j v_i}{2} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad Y_{ij} = e^{\varepsilon_{ij}/kT} \quad \langle \eta Y \rangle = \frac{\langle q\eta Y \rangle}{\sum_i \zeta_i q_i}$$

**s) Ecuación de Pfenning**

La ecuación de Pfenning (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). Pfenning desarrolla un polinomio en la variable  $\lambda$ . La ecuación de Pfenning 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.

$$Z = \frac{RT}{T'} \frac{1 + \lambda \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right) + \frac{\lambda^2}{6} \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)^2}{1 - \lambda \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right) + \frac{\lambda^2}{6} \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)^2}$$

El significado de los términos es el siguiente.

$$\lambda = \frac{\tau v_0}{v} \quad \eta = \frac{\tau v_0}{v} \quad \lambda = \frac{\eta}{1 - \eta} \quad \tau = \frac{\pi}{6} \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)^2 = 0.74048..$$

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.

$$Z = Z^k + Z^a \frac{3\alpha_s y_s}{1 + \alpha_s^2 y_s^2 (3 - y_s)} \quad y_s = \frac{\pi \sqrt{2} V_s^0}{6 V_s} \quad Z = \frac{1}{kT} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m D_{nm} \left( \frac{u^s}{kT} \right) \left( \frac{V_s^0}{V_s} \right)^n$$

El significado de los términos es el siguiente.

Las constantes  $D_{nm}$  tienen los siguientes valores.

$$D_{11} = -8.8043, D_{21} = 2.9396, D_{31} = -2.8225, D_{12} = 4.164627, D_{22} = -6.0865383, D_{32} = 4.7600148$$

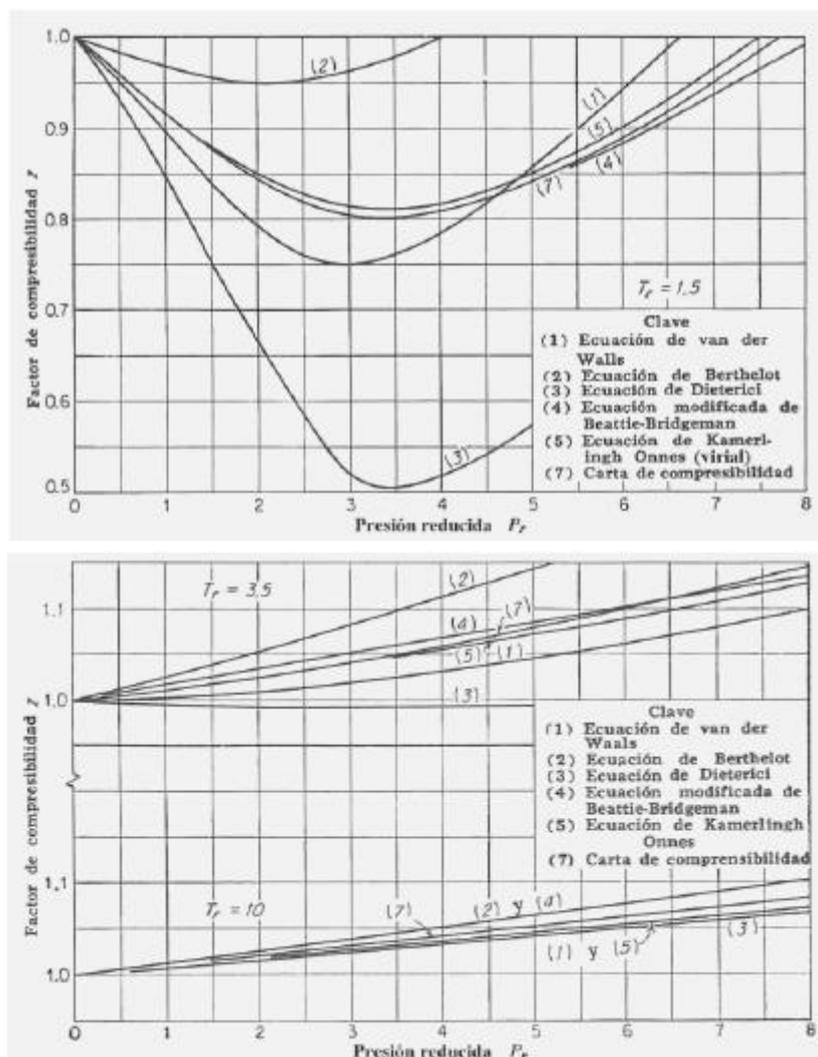
$$D_{13} = -48.203555, D_{23} = 40.137956, D_{33} = 11.257177, D_{14} = 140.4362, D_{24} = -76.230797, D_{34} = -66.382743,$$

$$D_{16} = 113.515, D_{26} = 860.25349, D_{27} = -1535.3224, D_{41} = 0.34, D_{28} = 1221.4261, D_{42} = -3.1875014, D_{29} = -409.10539, D_{43} = 12.231796, D_{44} = -12.110681.$$



### 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 mas complejas y supuestamente mas 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 mas alto para temperaturas reducidas menores. Esto es de esperar puesto que a altas temperaturas reducidas el comportamiento tiende a ser mas 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 hierva 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 ata. Si tenemos agua a 373 °K y 1 ata decimos que está como líquido saturado, en cambio si tenemos agua a 25 °C (298 °K) y 1 ata 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:

$$\rho_{r1} = \frac{\rho_1}{\rho_c} \quad \text{donde } \rho_c \text{ es un valor "corregido"}$$

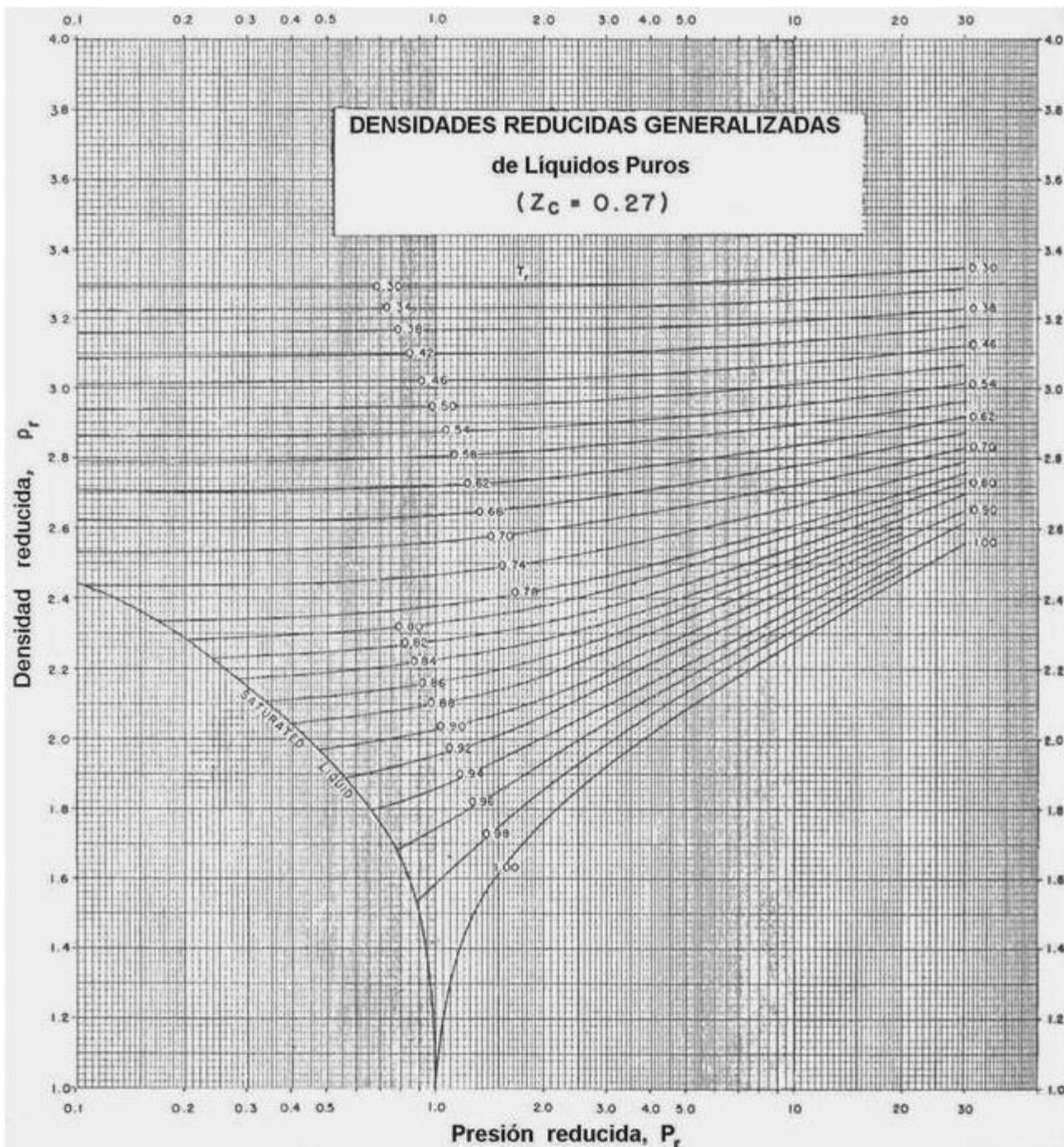
Puesto que a  $P_2$  y  $T_2$  tenemos:

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{\rho_{r1}} \quad \rho_2 = \rho_c \cdot \rho_{r2} = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}}$$

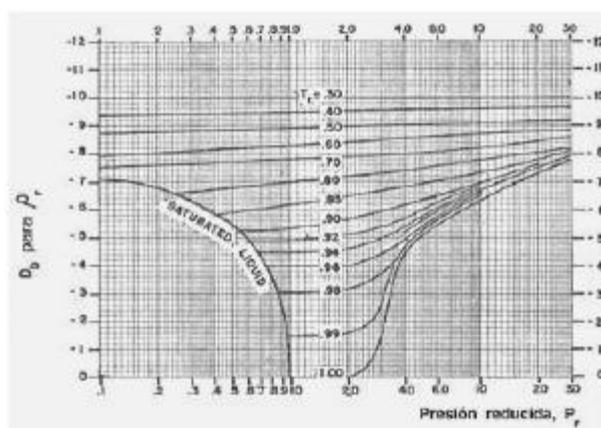
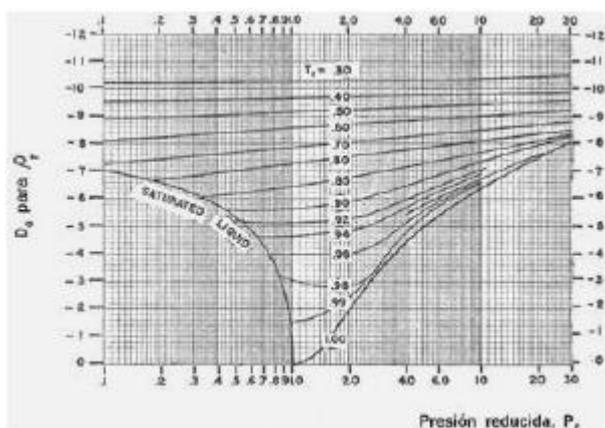
$$\rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}}$$

(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.

$$\rho_r = 1.2 + (5.563 - 11.03 \cdot Z_c) \left( 1 - T_r \right)^{(0.8 - Z_c + 0.31)} \quad (2-39)$$

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 ata es 0.891 gr/cm<sup>3</sup>. Estimar la densidad del líquido a: a) 146 °C y 30 ata, b) 257 °C y saturado.

#### Datos

$$PM = 102 \quad T_c = 546 \text{ °K} \quad P_c = 33 \text{ ata} \quad Z_c = 0.254$$

#### Solución

$$\text{a) A } 20 \text{ °C y } 1 \text{ ata es: } T_{r1} = \frac{293}{546} = 0.537 \quad P_{r1} = \frac{1}{33} = 0.0303$$

De la gráfica correspondiente obtenemos:  $\rho_{r1} = 3.007$

$$T_{r2} = \frac{419}{546} = 0.762 \quad P_{r2} = \frac{30}{33} = 0.909 \quad \text{Ⓡ (de gráfica) } \rho_{r1} = 2.518$$

$$\text{De la ecuación (2-38) tenemos: } \rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}} = 0.891 \frac{2.518}{3.007} = 0.746 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{b) A } 257 \text{ °C y saturado: } T_{r1} = \frac{530}{546} = 0.971 \quad \text{Ⓡ (de gráfica) } \rho_{r1} = 1.663$$

$$\text{De la ecuación (2-38) tenemos: } \rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}} = 0.891 \frac{1.663}{3.007} = 0.492 \text{ gr/cm}^3$$

El valor experimental para esta condición es  $\rho = 0.49 \text{ gr/cm}^3$  que coincide con el calculado. Si hubiésemos usado la correlación de Wicks tendríamos:

$$\rho_{r1} = 1.2 + (5.563 - 11.03 \cdot Z_c) \left( 1 - T_{r1} \right)^{(0.8 - Z_c + 0.31)} =$$

$$= 1.2 + (5.563 - 11.03 \cdot 0.254) \left( 1 - 0.762 \right)^{(0.8 - 0.254 + 0.31)} = 3.061$$

$$\rho_{r2} = 1.2 + (5.563 - 11.03 \cdot Z_c) \left( 1 - T_{r2} \right)^{(0.8 - Z_c + 0.31)} = 1.649$$

$$\text{De donde: } \rho_2 = \rho_1 \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}} = 0.891 \frac{1.649}{3.061} = 0.48 \text{ gr/cm}^3 \quad \text{Error} = 2\%.$$

### 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:

$$\frac{\rho}{w} = \text{constante} \quad \text{donde} \quad w = f(P_r, T_r)$$

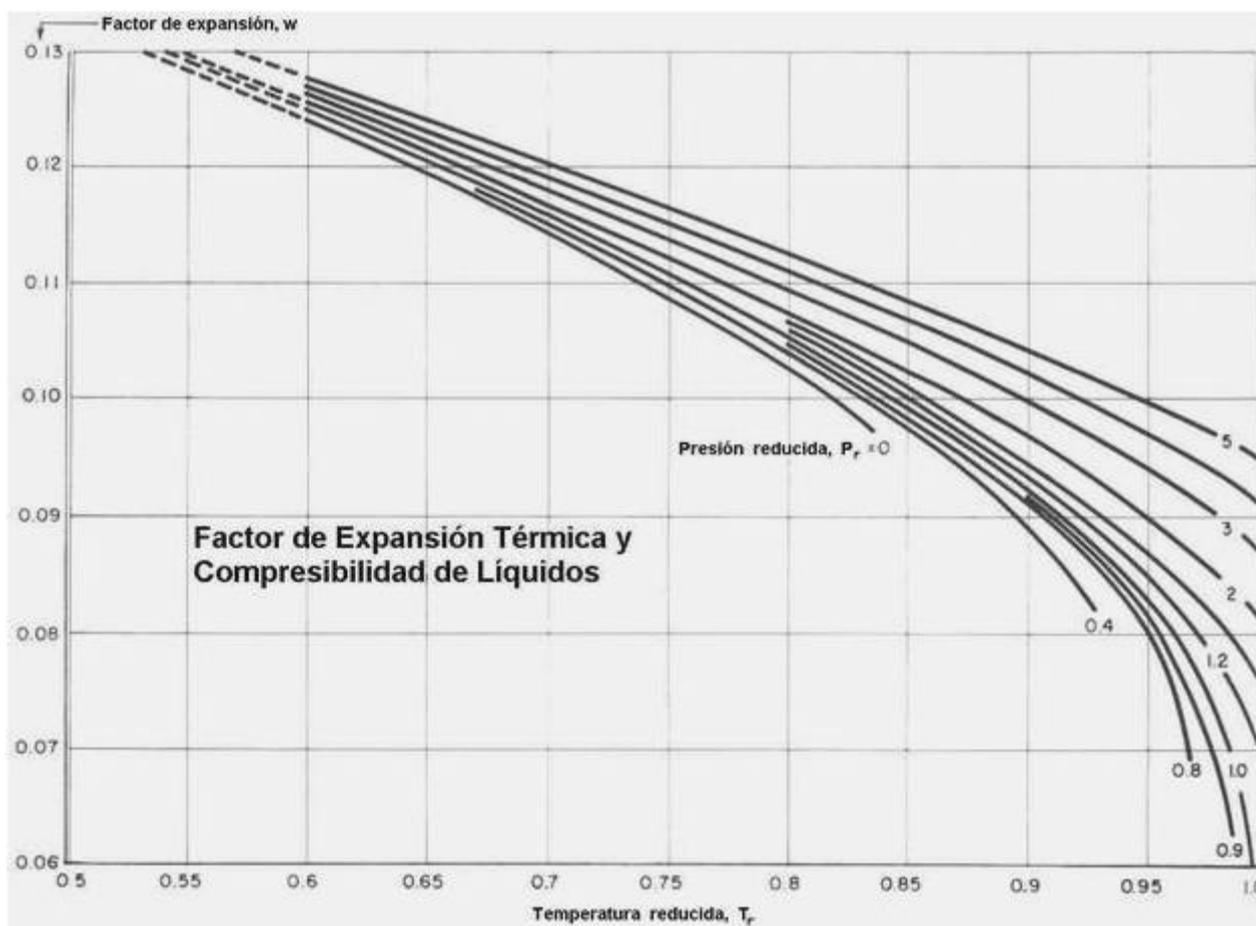
El factor de expansión  $w$  se puede obtener de la siguiente tabla.

$T_r$	$w$							
	$P_r = 0$	0.4	0.8	1	1.5	2	3	5
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	0.1000
1.00				0.040	0.0764	0.0818	0.0875	0.0954

Si  $T_r \geq 0.65$  y  $P \leq 10$  ata se puede calcular el factor de expansión de:

$$w = 0.1745 - 0.0838 \cdot T_r \quad (2-40)$$

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:

$$\frac{\rho_1}{w_1} = \frac{\rho_2}{w_2} \quad \text{②} \quad \rho_2 = w_2 \frac{\rho_1}{w_1}$$

### **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):

$$w_1 = 0.1745 - 0.0838 \cdot T_r = 0.1745 - 0.0838 \cdot 0.537 = 0.1295$$

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.

$$V_s = \frac{1}{\rho_s} = \frac{RT_c}{P_c} Z_{Ra} \left[ 1 + (1 - T_r)^{2/3} \right] \quad (2-41)$$

$Z_{Ra}$  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):

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{R T_c}{P_c} Z_{Ra} \left[ 1 + (1 - T_r) \right]^{2/7} = \frac{0.08205 \cdot 546}{33 \cdot 12} 0.254 \left[ 1 + (1 - 0.971) \right]^{2/7} = 0.0020538$$

$$4 \rho_s = 486.9 \text{ gr/lit} = 0.487 \text{ gr/cm}^3 \quad \text{Error: } -0.6\%$$

**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 más 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:

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^0 \left( 1 - \omega_{SRK} V_R^\delta \right) \quad (2-42)$$

$V^*$  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:

$$V_R^0 = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad \text{Validez: } 0.25 < T_r < 0.95 \quad (2-43)$$

$$V_R^\delta = \frac{e + f \cdot T_r + g \cdot T_r^2 + h \cdot T_r^3}{T_r - 1.00001} \quad \text{Validez: } 0.25 < T_r < 1.00 \quad (2-44)$$

$a = -1.52816$	$b = 1.43907$	$c = -0.81466$	$d = 0.190454$
$e = -0.296123$	$f = 0.386914$	$g = -0.0427258$	$h = -0.480645$

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:

$$V^* = \frac{R T_c}{P_c} \left( a' + b' \omega_{SRK} + c' \omega_{SRK}^2 \right) \quad (2-45)$$

$$a' = 0.2851686 \quad b' = -0.0637911 \quad c' = 0.01379173$$

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:

$$B = P_c \left( a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + d(1 - T_r) + e_1(1 - T_r)^{3/4} + 1 \right) \quad (2-47)$$

Donde:  $e_1 = e \left( f + g \omega_{SRK}^2 \right)$   $c = j + k \omega_{SRK}$

$a = -9.70217$	$b = 62.45326$	$d = -135.1102$	$f = 4.97594$
$g = 0.250047$	$h = 1.14188$	$j = 0.0861488$	$k = 0.034448$

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  $N_2$  (78.03% en volumen),  $O_2$  (20.99% en volumen), Ar (0.94% en volumen) y el resto es  $CO_2$ , 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:

$$PV = NRT \quad (2-52)$$

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:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (2-53)$$

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:

$$\sum_{i=1}^C P_i = \sum_{i=1}^C n_i \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^C n_i = \frac{RT}{V} N = P \quad \text{Ⓜ} \quad P = \sum_{i=1}^C P_i \quad (2-54)$$

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:

$$P = \sum_{i=1}^C x_i P \quad (2-54')$$

La justificación es la siguiente. De la ecuación (2-56) tenemos:

$$x_i = \frac{n_i}{N} \text{ pero } n_i = \frac{i}{PV} \text{ y } N = \frac{PV}{RT} \quad \textcircled{R} \quad x_i = \frac{\frac{P_i V}{RT}}{\frac{PV}{RT}} = \frac{P_i}{P}$$

Nótese que:

$$PM_m = \frac{m}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^C m_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^C n_i \cdot PM_i = \frac{n_i}{N} \cdot PM_i = \sum_{i=1}^C x_i \cdot PM_i$$

En síntesis:

$$PM_m = \sum_{i=1}^C x_i \cdot PM_i \quad (2-55')$$

De modo análogo se pueden definir reglas aditivas para otras propiedades; por ejemplo para los calores específicos molares medios de la mezcla:

$$Cp_m^j = \sum_{i=1}^C x_i \cdot Cp_i^j \quad (2-58)$$

$$Cv_m^j = \sum_{i=1}^C x_i \cdot Cv_i^j \quad (2-58')$$

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 compartimento 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 compartimento  $i$  esté el gas  $i$  a la temperatura y a la presión de la mezcla, entonces el volumen de ese compartimento 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:

$$\sum_{i=1}^C V_i = \sum_{i=1}^C \frac{n_i R T}{P} = \frac{R T}{P} \sum_{i=1}^C n_i = \frac{R T}{P} N = V \quad \textcircled{R}$$

$$V = \sum_{i=1}^C V_i \quad (2-60)$$

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 másica 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: