

# CAPITULO 14

## *Sistemas gaseosos simples*

### 14.1 INTRODUCCION

Hasta este capítulo el texto ha versado casi exclusivamente sobre sistemas líquidos. En un sistema líquido, la densidad es relativamente insensible a los cambios en la presión y la temperatura. Esto permite despreciar ciertos términos de la ecuación de energía, y considerar el efecto de la temperatura sobre el balance de masas solamente en el término de la velocidad de reacción. De esta forma es posible profundizar en el desarrollo y uso de modelos para ciertas reacciones y procesos de separación sin complicaciones innecesarias.

La densidad de un gas depende considerablemente de la temperatura y la presión. Las ideas que se han desarrollado para los líquidos pueden aplicarse “sin cambio” a los gases y a los sistemas de mezcla gas-líquido, pero debido a la influencia que ejerce la densidad, necesariamente, las descripciones son más complejas. Tradicionalmente se emprende un estudio detallado de tales sistemas en cursos de termodinámica. En este capítulo se demostrará la continuidad esencial en el proceso del análisis al pasar de líquido a gas, y se presentarán algunas de las ecuaciones básicas más importantes que se utilizan para sistemas gaseosos. Este capítulo proporcionará una introducción al comportamiento de los gases, y servirá para repasar los principios básicos del análisis que se introdujeron anteriormente.

### 14.2 SISTEMAS INTERMITENTES NO REACCIONANTES.

Los experimentos intermitentes con gases se efectúan en recipientes diseñados para soportar presiones superiores a la atmosférica. Por lo general, los recipientes son rígidos y con un volumen fijo, pero algunos experimentos clave se han realizado en equipos de volumen variable, que están dotados de un pistón que permite una expansión o una contracción.

## 474 Sistemas no isotérmicos

Las leyes de la conservación de la masa y la energía se enunciaron sin considerar si se tenían líquidos, gases o sólidos, y pueden aplicarse fácilmente para producir las ecuaciones básicas del modelo para sistemas gaseosos intermitentes:

$$\frac{d\rho V}{dt} = 0 \quad (14.1)$$

$$\frac{dU}{dt} = Q - W_s \quad (14.2)$$

Por supuesto, estas ecuaciones son las mismas que para un líquido. Se seguirá también el procedimiento previo, expresando la ecuación 14.2 en función de la entalpía, utilizando la ecuación 10.8

$$\frac{dH}{dt} - \frac{dpV}{dt} = Q - W_s$$

La ecuación 10.46, aplicación de la regla de cadena, se utiliza para producir finalmente la expresión:

$$\begin{aligned} \rho V \underline{C_p} \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right]_{p,n_i} \frac{dp}{dt} + \tilde{H}_1 \frac{dn_1}{dt} + \dots \\ + \tilde{H}_S \frac{dn_S}{dt} - \frac{dpV}{dt} = Q - W_s \quad (14.3) \end{aligned}$$

Para sistemas intermitentes que no reaccionan la ecuación 14.3 se simplifica ya que  $dn_1/dt = dn_2/dt \dots = dn_S/dt = 0$ :

$$\rho V \underline{C_p} \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right]_{p,n_i} \frac{dp}{dt} - \frac{dpV}{dT} = Q - W_s \quad (14.4)$$

En la ecuación 14.4 se han conservado dos términos en el miembro izquierdo que son demasiado pequeños como para ser de importancia en sistemas líquidos intermitentes.

Con las ecuaciones 14.2 y 10.51 se puede escribir una forma alterna para el balance de energía,

$$\rho V \underline{C_V} \frac{dT}{dt} + \left[ T \frac{\partial p}{\partial T} \right]_{V,n_i} - p \frac{dV}{dt} = Q - W_s \quad (14.5)$$

Al tratar con sistemas gaseosos es conveniente para manipulaciones posteriores, disponer de ambas formas del balance de energía; algunas de estas manipulaciones se hacen más fácilmente con una forma que con la otra.

Las ecuaciones 14.4 y 14.5 incluyen las variables características de densidad, volumen, temperatura y presión. La densidad y el volumen se relacionan conociendo los pesos moleculares y el número de moles de cada especie, de tal manera, que se puede caracterizar alternativamente al sistema mediante la temperatura, presión, número de moles ya sea el volumen o la densidad. Se sabe por experiencia que estas variables no son todas independientes. Si por ejemplo, se especifica el número de moles, volumen, y temperatura de un gas se puede determinar la presión. Sin

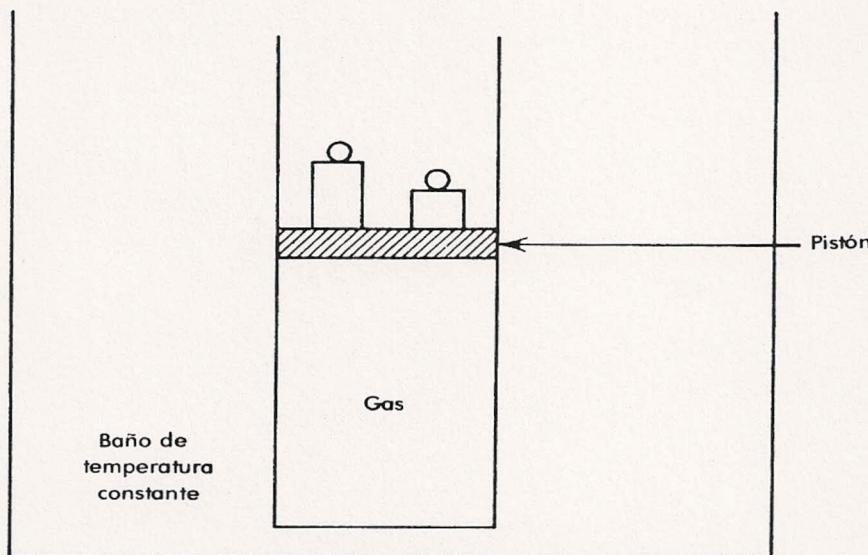


FIGURA 14.1 Experimento de Boyle. A medida que la temperatura varía se le adicionan pesos al pistón para mantener un volumen constante.

duda en las ecuaciones 14.4 y 14.5 es necesario calcular las velocidades de cambio de una variable característica con respecto a una segunda mientras se mantienen las otras constantes. Por consiguiente *se necesita una ecuación constitutiva que relacione a estas variables*.

Los estudios experimentales para esta ecuación básica de los gases (desafortunadamente denominada algunas veces ecuación de estado) datan desde el siglo XVII. El más importante es el que publicó Boyle en 1660 en su libro *The Spring of Air*. El aparato de Boyle se muestra en la figura 14.1. A temperatura constante y presiones moderadas Boyle estudió la variación del volumen en un sistema intermitente cambiando la presión. Conforme a la ecuación 14.1 la masa total  $\rho V$ , es una constante. Dentro del intervalo estudiado, Boyle encontró que el producto de la presión y el volumen es igual a una constante.

$$pV = \text{constante}$$

## 476 Sistemas no isotérmicos

Un conjunto de experimentos afines efectuados por Charles en el siglo XVIII, establece que en un sistema intermitente a presión constante, el volumen varía linealmente con respecto a la temperatura, y que por cada elevación de una grado centígrado el volumen se incrementa en 1/273 del volumen ocupado a 0°C.

A través de los años se ha encontrado que estas observaciones experimentales se aplican a la mayoría de los gases cuando menos sobre un intervalo de temperatura y presión. En conjunto conducen a lo que ha sido conocido como la *ley del gas ideal* o la *ley del gas perfecto*:

$$pV = nRT \quad (14.6)$$

$n$  es el número de moles, y  $R$  es la *constante gaseosa*. Se encuentra experimentalmente que  $R$  es casi la misma para todos los gases sobre el intervalo de condiciones donde se aplica la ecuación 14.6. El valor de  $R$  para  $p$ ,  $V$  y  $T$  se expresa en una diversidad de unidades según se muestra en la tabla 14.1. Note que  $T$  debe medirse en una temperatura absoluta, °R o °K cuando se utiliza la ecuación 14.6. La ley del gas ideal se dedujo en el ejemplo 3.3, utilizando el análisis dimensional, y en la figura 3.9 se da una indicación del intervalo en que puede aplicarse. En general, a medida que el gas es más diluido se puede aplicar mejor la aproximación del gas ideal. Valores pequeños de  $n/V$  responden a altas temperaturas y bajas presiones. Gases como el oxígeno y el nitrógeno son bien descritos por la ecuación 14.6 a temperatura ambiente y presión atmosférica. La ecuación del gas ideal puede deducirse, aplicando el principio de la conservación del momento a un nivel molecular, y suponiendo que  $n/V$  es pequeño. También pueden derivarse correcciones para grandes valores de  $n/V$ . En la siguiente sección se estudian ecuaciones constitutivas para gases que se encuentran fuera del intervalo ideal.

Se pueden deducir algunas relaciones útiles, directamente de las ecuaciones 14.1, 14.2 y 14.6. Para un gas único, es conveniente expresar la densidad en cuanto al número de moles y el volumen. Para  $\rho$  expresada en masa/volumen se tiene:

$$\rho = nM_w/V = M_w p/RT \quad (14.7)$$

$M_w$  es el peso molecular. La ecuación 14.1 puede escribirse:

$$\frac{d\rho V}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{M_w p V}{R T} \right] = \frac{M_w}{R} \frac{d}{dt} \left[ \frac{p V}{T} \right] = 0$$

Integrando entre cualquiera de los dos tiempos, se obtiene la relación familiar

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (14.8)$$

TABLA 14.1 Valores de la constante de los gases,  $R$ , en diversas unidades.

$p$	$V$	$T$	$n$	$R$	
$\frac{\text{lb}_f}{\text{pie}^2}$	$\text{pie}^3$	$^{\circ}\text{R}$	lb-mol	1545	$\frac{\text{pie}^3 \text{lb}_f}{\text{pie}^2 \text{lb-mol } ^{\circ}\text{R}}$
atm	$\text{cm}^3$	$^{\circ}\text{K}$	g-mol	82.06	$\frac{\text{atm cm}^3}{\text{g-mol } ^{\circ}\text{K}}$
atm	$\text{pie}^3$	$^{\circ}\text{R}$	lb-mol	0.73	$\frac{\text{atm pie}^3}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{R}}$
$\text{psi} = \frac{\text{lb}_f}{\text{in}^2}$	$\text{pie}^3$	$^{\circ}\text{R}$	lb-mol	10.73	$\frac{\text{psi pie}^3}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{R}}$
mm Hg	litro	$^{\circ}\text{K}$	g-mol	62.36	$\frac{\text{mmHg litro}}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{K}}$
atm	$\text{pie}^3$	$^{\circ}\text{K}$	lb-mol	1.314	$\frac{\text{atm pie}^3}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{K}}$
mm Hg	$\text{pie}^3$	$^{\circ}\text{K}$	lb-mol	999	$\frac{\text{mmHg pie}^3}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{K}}$
$pV$	$T$	$n$		$R$	
BTU	$^{\circ}\text{R}$	lb-mol	1.987		$\frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{R}}$
calorías	$^{\circ}\text{K}$	g-mol	1.987		$\frac{\text{caloría}}{\text{g-mol } ^{\circ}\text{K}}$
pie lb <sub>f</sub>	$^{\circ}\text{R}$	lb-mol	$1.544 \times 10^3$	$\frac{\text{pie lb}_f}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{R}}$	
$\frac{\text{g cm}^2}{\text{seg}^2}$	$^{\circ}\text{K}$	g-mol	$8.314 \times 10^7$	$\frac{\text{gm cm}^2}{\text{seg}^2 \text{g-mol } ^{\circ}\text{K}}$	

De manera semejante puede integrarse la ecuación de energía. El coeficiente de  $dp/dt$  en la ecuación 14.4 se evalúa utilizando la ecuación constitutiva, 14.6, según se indica:

$$\begin{aligned}
 V - T \frac{\partial V}{\partial T}_{p,n} &= V - T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{nRT}{p} \right]_{p,n} \\
 &= V - T \frac{nR}{p} = V - V = 0
 \end{aligned}$$

## 478 Sistemas no isotérmicos

O sea, para un gas que sigue la ecuación básica de los gases ideales, la entalpía depende solamente de la temperatura, al igual que para un líquido o un sólido. De manera semejante, en la ecuación 14.5 el coeficiente de  $dV/dt$  es cero. La ecuación de la energía de un sistema intermitente para un gas ideal, se puede escribir en cualquiera de las dos formas equivalentes:

$$\rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} - \frac{dpV}{dt} = Q - W_s \quad (14.9)$$

$$\rho V \underline{c}_V \frac{dT}{dt} = Q - W_s \quad (14.10)$$

Dado que  $pV = nRT$  y  $n$  es constante en un sistema intermitente no reaccionante se tiene:

$$\frac{dpV}{dt} = nR \frac{dT}{dt}$$

Y la ecuación 14.9 puede volver a escribirse como:

$$[\rho V \underline{c}_p - nR] \frac{dT}{dt} = Q - W_s \quad (14.11)$$

Al comparar las ecuaciones 14.10 y 14.11 se establece una relación a la cual se hizo referencia en la sección 10.5 para gases ideales

$$\underline{c}_p = \underline{c}_V + \frac{nR}{\rho V} \quad (14.12a)$$

Dado que  $\rho V = M_0$  = a masa total, y  $n$  = número de moles, la relación  $\rho V/n = M_w$ , el peso molecular.  $M_w \underline{c}_p = \underline{c}_p$ ,  $M_w \underline{c}_V = \underline{c}_V$ , así:

$$\underline{c}_p = \underline{c}_V + R \quad (14.12b)$$

Utilizando el hecho de que  $\rho V = M_0$  = constante, la ecuación 14.10 o 14.11 puede integrarse para dar:

$$M_0 \int_{T_1}^{T_2} \underline{c}_V(T) dT = \mathbf{q} - w \quad (14.13)$$

$\mathbf{q}$  es la cantidad total del calor agregado durante el intervalo de tiempo, y  $w$  es el trabajo efectuado por el sistema. A menudo, los datos de capacidad calorífica para los gases se reportan en la forma empírica

$$\underline{c}_V = a + bT + cT^2$$

En cuyo caso la ecuación 14.13 se convierte en

$$M_0a[T_2 - T_1] + \frac{M_0b}{2} [T_2^2 - T_1^2] + \frac{M_0c}{3} [T_2^3 - T_1^3] = q - w \quad (14.14)$$

Para  $c_V = \text{constante}$  se tiene:

$$M_0c_V[T_2 - T_1] = q - w \quad (14.15)$$

En los siguientes ejemplos se ilustran algunos problemas típicos con sistemas gaseosos.

### Ejemplo 14.1

A menudo, las cantidades gaseosas se expresan en forma volumétrica en lugar de unidades molares o de masa. Dado que el volumen de un gas depende en gran medida de la temperatura y de la presión, es necesario especificar un estado de referencia cuando se utilizan unidades volumétricas. El término TPN se refiere a una temperatura normal de  $0^\circ\text{C}$  y a una presión normal de 1 atm. Si se supone que el gas se comporta como un gas ideal, calcule el volumen que ocupa una lb-mol y un gramo-mol de gas a TPN.

Con la tabla 14.1 se encuentra  $R$ . En unidades de atm pie<sup>3</sup>/lb-mol  $^\circ\text{R}$ , el valor de  $R$  es 0.73.  $0^\circ\text{C} = 492^\circ\text{R}$ . En unidades atm cm<sup>3</sup>/g-mol  $^\circ\text{K}$ ,  $R = 82.06.0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$ .

Entonces el cálculo es como se indica:

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

(a)  $n = 1$  lb-mol

$$V = \frac{1 \times 0.73 \times 492}{1} = 359 \text{ pie}^3$$

(b)  $n = 1$  g-mol

$$V = \frac{1 \times 82.06 \times 273}{1} = 22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 = 22.4 \text{ litros}$$

### Ejemplo 14.2

El aire, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, y una gran variedad de gases se encuentran disponibles en pequeños recipientes a presión y fácilmente

## 480 Sistemas no isotérmicos

manejables, que se denominan cilindros. Un tamaño común es el cilindro de "300 pies cúbicos". Los 300 pies<sup>3</sup> se refieren al volumen del gas a TPN, que contiene el cilindro cuando se llena a 20°C y a una presión de 2 400 psig (lb/plg.<sup>2</sup>). Es decir, la presión que sobrepasa la atmosférica. 2 400 psig = 2 414.7 psi.) ¿Cuál es el volumen del cilindro vacío, si el gas que contiene se comporta como un gas ideal?

En este problema se estudia el comportamiento de una masa dada de gas que se ha comprimido desde TPN hasta las condiciones del cilindro. Aunque en la operación real, el aire se bombea al tanque mediante una compresora, sólo se considerará, para este problema, que se trata de una masa fija de gas y, por lo tanto, de un sistema intermitente. El estado estable se designará con el subíndice 1, y las condiciones del recipiente a presión, con el subíndice 2.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{[1 \text{ atm}][300 \text{ ft}^3]}{273^\circ\text{K}} = \frac{[24,147 \text{ psi}][V_2 \text{ pie}^3]}{293^\circ\text{K}} \frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ psi}}$$

$$V_2 = 1.89 \text{ pie}^3$$

### Ejemplo 14.3

¿Cuál será el incremento de temperatura cuando 100 pies<sup>3</sup> de nitrógeno a presión atmosférica y 70°F se comprimen adiabáticamente ( $q = 0$ ) mediante un compresor rotatorio, y utilizando 1000 BTU?

Para resolver este problema se utiliza la ecuación 14.15. Se calcula  $M_0$  utilizando la ecuación 14.6 y un valor de  $R$  de 0.73 atm pie<sup>3</sup>/lb-mol °R. El peso molecular del nitrógeno es 28, y 70°F = 530°R.

$$M_0 = nM_w = M_m \frac{RT}{pV}$$

$$= \frac{28 \times 0.73 \times 530}{1 \times 100}$$

$$= 108.5 \text{ lb}_m$$

$c_p$  para el nitrógeno (70°F) se encuentra fácilmente en manuales de referencia como 0.25 BTU/lb<sub>m</sub> °F, y permanece relativamente constante hasta aproximadamente 200°F. La relación  $c_p/c_V$  también se encuentra tabulada comúnmente.  $c_V$  puede calcularse al encontrar que  $c_p/c_V = 1.404$  en la misma referencia. Para el nitrógeno  $c_V = 0.18$  BTU/lb<sub>m</sub> °F y  $T_2$  se calcula de la ecuación 14.15

$$530 - T_2 = \frac{-1000}{108.5 \times 0.18}$$

$$T_2 = 581^{\circ}\text{R} = 121^{\circ}\text{F}$$

Es posible expresar  $w$  en términos de una integral que comprenda a  $pdV$  y, por lo tanto, calcular el volumen y la presión en el estado comprimido final. Este es un asunto que tradicionalmente corresponde a la termodinámica y no se tratará en este texto.

### 14.3 ECUACIONES BASICAS PARA GASES REALES

Si se va a trabajar con sistemas gaseosos debe tenerse una relación básica entre  $T$ ,  $p$ , y  $\rho$ . La ley de los gases ideales es la más simple y fácil para trabajar, pero en la práctica se pueden encontrar frecuentemente problemas de ingeniería en los que las condiciones estén fuera del intervalo en el cual las ecuaciones de los gases ideales describen el comportamiento de un gas determinado. En la figura 3.9, se muestran las desviaciones del comportamiento ideal para algunos gases. El comportamiento de gases "reales" ha sido un asunto de investigación permanente durante el siglo pasado, y se han ideado diversos métodos para relacionar  $p$ ,  $T$ , y  $\rho$  ó  $p$ ,  $T$ , y  $V$ .

Uno de los primeros intentos para describir el comportamiento  $p$ - $V$ - $T$  de los gases con una ecuación que sea válida fuera del intervalo del

TABLA 14.2 Constantes de van der Waals para diversos gases.

Gas	$a \times 10^{-6}$ atm $\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol}} \right]^2$	$b$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol}}$
Helio	0.0354	23.6
Hidrógeno	0.245	26.5
Oxígeno	1.32	32.2
Aire	1.33	36.6
Nitrógeno	1.35	38.3
Dióxido de carbono	3.60	42.5
Metano	2.27	42.6
Vapor de agua	5.48	30.6
Cloro	6.65	56.0

(a) Para convertir  $a$  psi [pie<sup>3</sup>/lb-mol]<sup>2</sup> multiplique los valores de la tabla por  $3.776 \times 10^{-3}$ . (b) Para convertir  $b$  a pies<sup>3</sup>/lb -mol multiplique los valores de la tabla por  $1.60 \times 10^{-2}$

## 482 Sistemas no isotérmicos

comportamiento ideal, fue realizado por van der Waals en 1873. La ecuación de van der Waals constituye solamente un ligero avance sobre la de los gases reales, pero ilustra nítidamente las complejidades analíticas del comportamiento no ideal (es decir, del real). La ecuación es:

$$\left\{ p + a \left[ \frac{n}{V} \right]^2 \right\} \{ V - nb \} = nRT \quad (14.16)$$

En la tabla 14.2 se muestran los valores experimentales de  $a$  y  $b$  para diversos gases. Estos valores se determinan, ajustando la ecuación 14.16 a los datos, utilizando técnicas semejantes a las del capítulo 6. Note que para valores pequeños de  $n/V$  la ecuación de van der Waals se simplifica y se convierte en la de los gases ideales.

La influencia del comportamiento del gas no ideal sobre la integración de la ecuación de la energía puede observarse, evaluando el coeficiente de  $dV/dt$  en la ecuación 14.5. La ecuación 14.16 puede arreglarse para despejar  $p$

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - a \left[ \frac{n}{V} \right]^2 \\ \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V,n} &= \frac{nR}{V - nb} \\ T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V,n} - p &= a \left[ \frac{n}{V} \right]^2 \end{aligned}$$

Entonces, la ecuación 14.5 se convierte en:

$$M_0 \underline{c}_V \frac{dT}{dt} + \frac{an^2}{V^2} \frac{dV}{dt} = Q - W_s$$

Cuando  $\underline{c}_V$  es una constante, esto puede integrarse para dar

$$M_0 \underline{c}_V [T_2 - T_1] - an^2 \left[ \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] = \mathbf{q} - w \quad (14.17)$$

En un sistema de volumen constante no existe efecto, dado que  $V_1 = V_2$ , pero si se permite que el volumen varíe, el comportamiento no ideal conducirá a resultados diferentes a los del gas ideal.

En la tabla 14.3 se muestran tres de las ecuaciones constitutivas utilizadas más comúnmente para gases reales. Note que todas se reducen a la ley de gases ideales cuando su comportamiento está en los límites mínimos de dilución. Por lo general, a medida que se tienen más constantes en una ecuación, será más amplio el intervalo de los datos  $p$ - $V$ - $T$  a los

TABLA 14.3 Ecuaciones básicas para los gases reales.

## Redlich-Kwong

$$\left[ P + \frac{a}{T^{1/2} \frac{V}{n} \left[ \frac{V}{n} + b \right]} \right] \left[ \frac{V}{n} - b \right] = RT \quad a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad b = 0.0867 \frac{RT_c}{p_c}$$

## Virial

$$pV = nRT \left\{ 1 + B \left[ \frac{n}{V} \right] + C \left[ \frac{n}{V} \right]^2 \dots \right\}$$

## Benedict-Webb-Rubin

$$\frac{pV}{n} = RT + \beta \left[ \frac{n}{V} \right] + \sigma \left[ \frac{n}{V} \right]^2 + \eta \left[ \frac{n}{V} \right]^4 + \omega \left[ \frac{n}{V} \right]^6$$

cuales se pueda ajustar, y sera más difícil utilizarla sin emplear una maquína computadora. En algunas ecuaciones es más fácil despejar  $p$  en función de  $n$ ,  $V$ , y  $T$  y en algunas otras despejar  $V$  en cuanto  $n$ ,  $p$  y  $T$ . Todas son totalmente empíricas, excepto la ecuación virial, donde los coeficientes pueden evaluarse, utilizando técnicas de mecánica estadística. No se entrará en mayor detalle respecto a la exactitud relativa o utilidad de las diversas ecuaciones mostradas aquí. Los textos sobre termodinámica profundizan en este asunto.

Se observa que para casi todos los gases, la desviación del comportamiento ideal puede correlacionarse muy bien, mediante una gráfica única utilizando *variables reducidas*. La temperatura, presión, y volumen reducidos se definen como la relación de la temperatura a la temperatura crítica, la presión a la presión crítica, y el volumen al volumen crítico:

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad p_R = \frac{p}{p_c} \quad V_R = \frac{V}{V_c} \quad (14.18)$$

Las condiciones críticas son aquellas en las cuales, el gas y el líquido tienen las mismas propiedades físicas. En la tabla 14.4 se muestran  $T_c$  y  $p_c$  para diversos gases. En la figura 14.2 se muestra la correlación válida para la mayoría de los gases como una desviación del comportamiento ideal contra  $p_R$  a diversos valores de  $T_R$ .

## 484 Sistemas no isotérmicos

TABLA 14.4 Temperatura y presión críticas para diversos gases

Gas	$T_c$ °K	$P_c$ atm
Aire	132.5	37.2
Dióxido de carbono $\text{CO}_2$	304.2	72.9
Cloro $\text{Cl}_2$	417.0	76.1
Etano $\text{C}_2\text{H}_6$	305.4	48.2
Metano $\text{CH}_4$	190.7	45.8
Nitrógeno $\text{N}_2$	126.2	33.5

La desviación del comportamiento ideal se expresa en función de la *compresibilidad*,  $z$ ,

$$z = pV/nRT \quad (14.19)$$

Esta aproximación se conoce como la *ley de los estados correspondientes*. Note que a presiones de varias atmósferas y temperaturas superiores a la

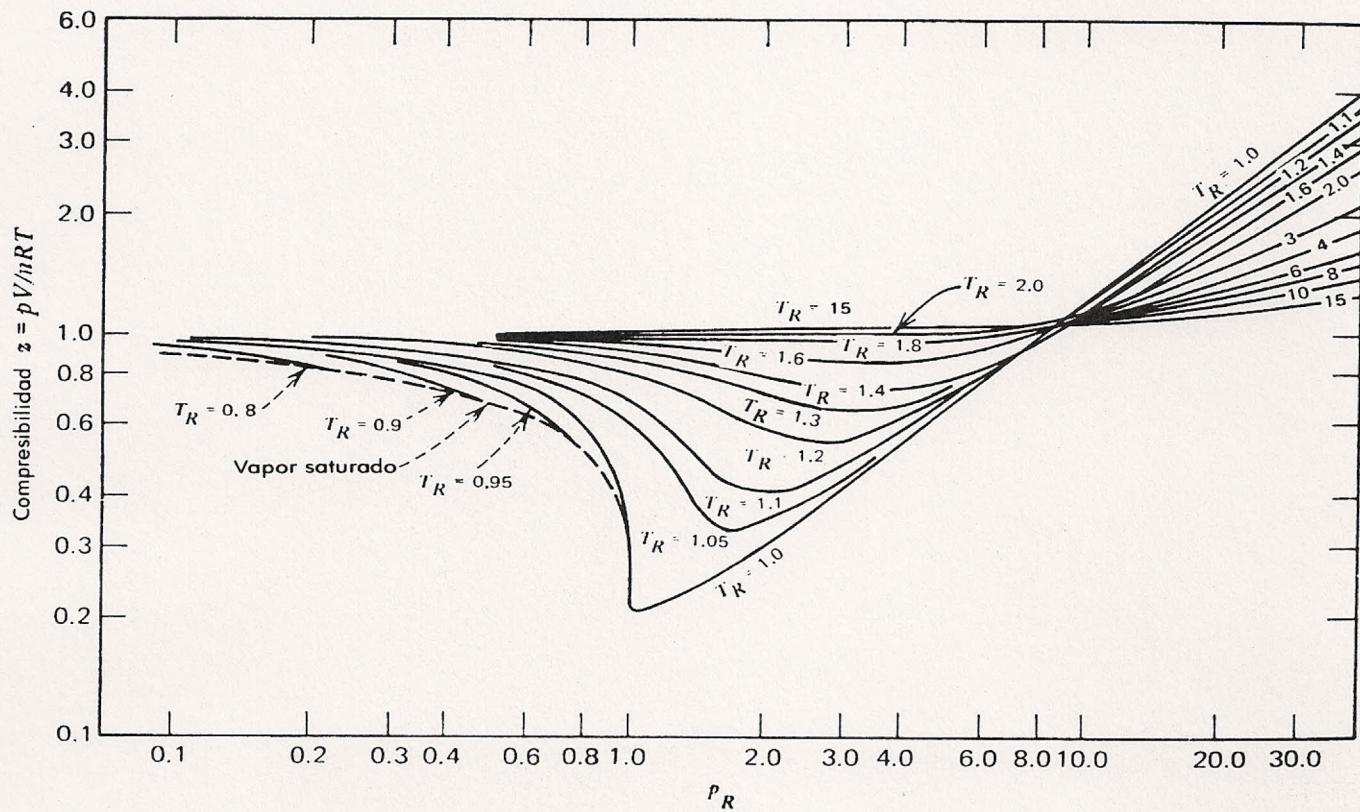


FIGURA 14.2 Compressibilidad como función de la presión reducida a diversos valores de temperatura reducida. De Hougen y Watson, *Industrial Chemical Calculations*, 2nd Ed., Wiley, Nueva York, 1936. Reproducido con autorización.

temperatura ambiente, la mayoría de los gases comunes tendrán valores de  $p_R$  mucho menores de uno, y valores de  $T_R$  superiores a uno. Conforme a la figura 14.2, la desviación del comportamiento ideal ( $z = 1$ ) no será grande en estas condiciones. La mayoría de las ecuaciones básicas de la tabla 14.3 se pueden formular con respecto a las variables reducidas, y aplicarse con el mismo conjunto de constantes a un gran número de gases. La ecuación de van der Waals puede escribirse en forma reducida como:

$$\left\{ p_R + 3 \left[ \frac{1}{V_R} \right]^2 \right\} \{3V_R - 1\} = 8T_R \quad (14.20)$$

Las propiedades críticas, en particular el volumen, son difíciles de obtener con exactitud, pero existen algunas mediciones y se cuenta con diversos procedimientos de estimación. Por ejemplo, para algunos líquidos la temperatura normal de ebullición es aproximadamente  $2/3$  de la temperatura crítica.

#### Ejemplo 14.4

En un recipiente de 10 pies cúbicos se almacenarán cien libras de metano a una temperatura de  $80^{\circ}\text{F}$ . Calcule la presión en el tanque mediante los siguientes métodos:

(a) ley de los gases ideales  $pV = nRT$

(b) ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

(c) carta de compresibilidad

Utilizando las tablas 14.1 a 14.3 se obtiene la siguiente información:

$$T_c = 190.7^{\circ}\text{K}$$

$$p_c = 45.8 \text{ atm}$$

$$R = 0.73 \frac{\text{atm pie}^3}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{R}} = 1.314 \frac{\text{atm pie}^3}{\text{lb-mol } ^{\circ}\text{K}}$$

$$a = 2.27 \times 10^6 \text{ atm} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol}} \right]^2 = 5.811 \times 10^3 \text{ atm} \left[ \frac{\text{pie}^3}{\text{lb-mol}} \right]^2$$

$$b = 42.6 \frac{\text{cm}^3}{\text{g-mol}} = 0.682 \frac{\text{pie}^3}{\text{lb-mol}}$$

## 486 Sistemas no isotérmicos

El peso molecular de  $\text{CH}_4$  es 16.04, y por lo tanto

$$n = \frac{100}{16.04} = 6.23 \text{ lb-moles}$$

$$T = 80^\circ\text{F} = 540^\circ\text{R} = 300^\circ\text{K}$$

(a) ley de los gases ideales:

$$p = \frac{6.23 \times 1.314 \times 300}{10}$$
$$= 245.6 \text{ atm}$$

(b) ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{6.23 \times 1.314 \times 310}{10 - 4.249} - \frac{6.23^2 \times 5.811 \times 10^2}{10^2}$$
$$= 201.5 \text{ atm}$$

(c) carta de compresibilidad:

$$T_R = \frac{300}{190.7} = 1.57$$

$$p_R = \frac{p}{45.8}$$

$$z = \frac{10p}{6.23 \times 1.314 \times 300} = 0.187p_R$$

Graficando esta expresión en la figura 14.2, se obtendrá un valor de  $z$  donde la línea se interseca con  $T_R = 1.57$ .

$$z = 0.85$$

$$p = 208 \text{ atm}$$

## 14.4 OPERACION SEMIINTERMITENTE-LLENADO DE UN RECIPIENTE A PRESIÓN

En esta sección se realiza la descripción matemática del proceso de llenado de un recipiente con gas. En los capítulos 2 y 4 se estudió el sistema líquido análogo. En la figura 14.3 se muestra el caso esquemáticamente, y

se supondrá que es posible obtener una velocidad de flujo de masa de gas constante,  $\rho_f q$ , al tanque a temperatura  $T_f$  y presión  $p_f$ . Para desarrollar la descripción matemática se hace referencia, al igual que para sistemas líquidos, al procedimiento lógico desarrollado en la figura 3.4. Por supuesto, la variable fundamental principal es, la masa del gas en el recipiente, que puede representarse mediante las variables características  $\rho V$ . Si se selecciona el recipiente en sí como volumen de control, éste cumple adecuadamente con la prueba de que  $\rho$  tiene un valor constante en todos los puntos. Aplicando la ley de la conservación de la masa se obtiene:

$$\frac{d\rho V}{dt} = \rho_f q \quad (14.21)$$

Puesto que el gas ocupa siempre el total del recipiente,  $V$  es una constante y puede integrarse la ecuación 14.21

$$\rho = \rho_0 + \frac{\rho_f q}{V} [t - t_0] \quad (14.22)$$

Aquí  $\rho_0$  es la densidad inicial de cualquier gas en el recipiente a la temperatura  $T_0$  y la presión  $p_0$ .

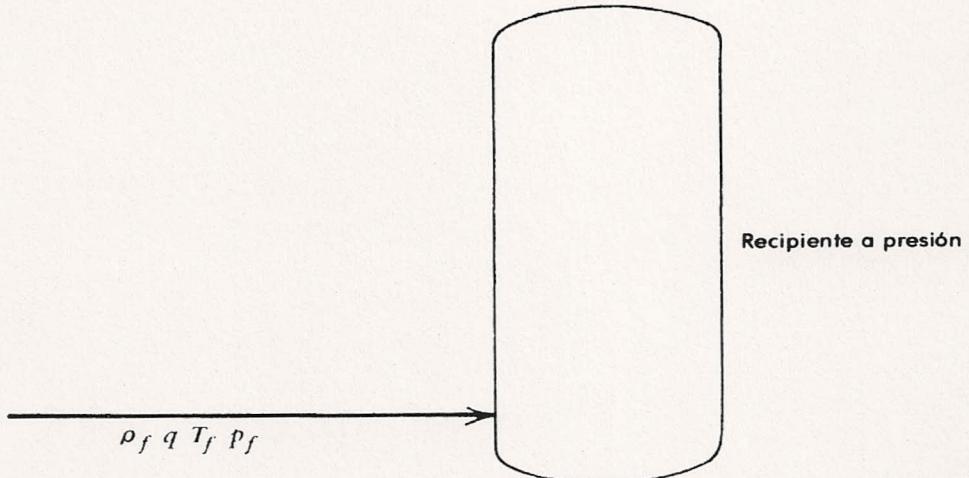


FIGURA 14.3 Llenado de un recipiente con un gas a velocidad de flujo de masa constante.

Naturalmente, la densidad de un sistema gaseoso depende de la temperatura y de la presión del sistema. Este no es el caso para líquidos, y en el análisis anterior de los diversos sistemas líquidos siempre se hizo la suposición válida, de que la densidad del líquido era constante o dependía únicamente de la composición. Más aún, el proceso del flujo del líquido que

## 488 Sistemas no isotérmicos

entra a un tanque es isotérmico, y puesto que no hay efectos caloríficos asociados con él, es posible determinar el comportamiento del sistema, utilizando solamente la masa como variable dependiente fundamental. Esto puede no ser cierto para los sistemas gaseosos, y por eso aun con un conocimiento previo limitado del comportamiento de los sistemas gaseosos no puede esperarse que el proceso sea isotérmico. Puesto que la ecuación 14.22 contiene a  $\rho$ , la cual depende de las variables características  $T$  y  $p$  según se sabe por la ecuación 14.7, y puesto que no puede suponerse comportamiento isotérmico, es obvio que debe incluirse el término correspondiente a la energía del sistema como segunda variable fundamental dependiente. La ecuación 10.10 puede simplificarse para el sistema que se está considerando para obtener

$$\frac{dU}{dt} = \rho_f q H_f + Q \quad (14.23)$$

Se ha supuesto que los efectos derivados de las energías/potencial y cinética son despreciables en comparación con los efectos térmicos, y el análisis efectuado se limitó al caso en el que en el trabajo de la flecha no lo hace el sistema ni se realiza dentro del mismo.

Para determinar el comportamiento del sistema, la ecuación 14.23 debe reescribirse en términos de las variables características que pueden medirse o que están tabuladas. Siguiendo el procedimiento que se efectuó en sistemas intermitentes, primero se trabajará con la ecuación en términos de la entalpía.

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{dpV}{dt} = \rho_f q H_f + Q$$

El cambio de entalpía del gas en el tanque con respecto al tiempo,  $dH/dt$ , puede expresarse en términos de  $T$ ,  $p$ , y la composición del sistema se puede obtener utilizando la ecuación 10.46:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial t} \right]_{p,n_i} \frac{dp}{dt} \\ &\quad + \tilde{H}_1 \frac{\dot{dn}_1}{dt} + \cdots + \tilde{H}_s \frac{dn_s}{dt} \end{aligned}$$

Si se supone que el sistema tiene un solo gas, entonces habrá una sola especie,  $\tilde{H}_1[dn_1/dt] = H[dn/dt]$ , y el balance de energía se convierte en

$$\rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial t} \right]_{p,n} \frac{dp}{dt} + H \frac{dn}{dt} - \frac{dpV}{dt} = \rho_f q H_f + Q \quad (14.24)$$

Se puede eliminar  $H_f$  del balance de energía, si se expresa  $H_f$  en términos de la temperatura y presión de entrada del gas,  $T_f$  y  $p_f$ , y la temperatura y presión del recipiente,  $T$  y  $p$ . Se emplea la ecuación 10.45 y la relación  $H = H/\rho V$ , reconociendo que no es necesario considerar los cambios en composición, para obtener:

$$H_f(T_f, p_f) - H_f(T, p) = \underline{c}_p [T_f - T] + \left[ \frac{1}{\rho} - T \frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial T}_{p,n} \right] [p_f - p]$$

Para mayor simplicidad se ha supuesto una capacidad calorífica constante. Puesto que se trata de un solo gas  $H_f(T, p)$  es igual a  $H(T, p)$ . La ecuación 14.24 puede simplificarse utilizando esta característica, del balance de masa (ecuación 14.21) y de la definición de  $\rho$ .

$$\begin{aligned} H \frac{dn}{dt} &= H \frac{d\rho V}{dt} = \rho_f q H_f(T, p) \\ \rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial T}_{p,n} \right] \frac{dp}{dt} - \frac{dpV}{dt} &= \rho_f q \underline{c}_p [T_f - T] \\ &+ \rho_f q \left[ \frac{1}{\rho} - T \frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial T}_{p,n} \right] [p_f - p] + Q \quad (14.25) \end{aligned}$$

El comportamiento del sistema puede determinarse con mucho menos complejidad matemática, si se supone que el gas se comporta como ideal. Ya se demostró que el coeficiente de  $dp/dt$  es cero, y esto también se aplica para el coeficiente de  $p_f - p$ . La ecuación 14.25 se convierte en

$$\rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} - \frac{dpV}{dt} = \rho_f q \underline{c}_p [T_f - T] + Q$$

Al utilizar la ecuación 14.7 para reescribir el término  $dpV/dt$  para este sistema a volumen constante, se simplifica más.

$$\begin{aligned} \frac{dpV}{dt} &= V \frac{dp}{dt} = \frac{VR}{M_w} \frac{d}{dt} [\rho T] \\ &= \frac{VR}{M_w} \left[ T \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dT}{dt} \right] \\ &= \frac{RT}{M_w} \rho_f q + \frac{\rho VR}{M_w} \frac{dT}{dt} \end{aligned}$$

## 490 Sistemas no isotérmicos

Por consiguiente, el balance de energía expresado enteramente en términos de las variables características se convierte en

$$\rho V \left[ \frac{c_p}{M_w} - \frac{R}{M_w} \right] \frac{dT}{dt} = \rho_f q c_p [T_f - T] + \frac{\rho_f q R T}{M_w} + Q \quad (14.26)$$

La ecuación 14.26 puede expresarse, en forma equivalente en términos de  $c_V$  utilizando la ecuación 14.12:

$$\rho V c_V \frac{dT}{dt} = -\rho_f q c_V T + \rho_f q c_p T_f + Q \quad (14.27)$$

Esta ecuación puede deducirse también a partir de las ecuaciones 14.23 y 10.50, utilizando  $U$  y  $U_f$  en la manipulación en lugar de  $H$  y  $H_f$ .

La ecuación 14.27 puede integrarse para obtener la temperatura del gas en el recipiente en función del tiempo, tomando en cuenta que  $\rho$  es una función del tiempo dada por la ecuación 14.22. La integración es análoga en su forma matemática a la que se encontró en la sección 4.52. Para simplificar las operaciones se restringirá el estudio al caso adiabático donde  $Q = 0$ . Esta restricción se elimina fácilmente al aplicar el álgebra en forma similar a los procedimientos utilizados en el capítulo 11. La forma integrada es:

$$\ln \left[ \frac{\gamma T_f - T}{\gamma T_f - T_0} \right] = \ln \left[ \frac{V \rho_0 / \rho_f q}{\frac{V \rho_0}{\rho_f q} + t} \right]$$

o, reordenando para dar una expresión explícita para  $T$ ,

$$T = \gamma T_f - \left\{ \frac{\gamma T_f - T_0}{1 + \frac{\rho_f q t}{V \rho_0}} \right\} \quad (14.28)$$

donde  $\gamma = c_p / c_V$ . Si el tanque está inicialmente vacío, entonces  $\rho_0 \simeq 0$  y la ecuación 14.28 se reduce  $T = \gamma T_f = \text{constante}$ .

### Ejemplo 14.5

Se vierte nitrógeno a un tanque vacío aislado, a una velocidad de flujo de masa constante a la temperatura de 70°F. ¿Cuál es la temperatura del gas en el tanque durante el llenado?

Para el nitrógeno  $\gamma = 1.40$ .  $T_f = 70^\circ\text{F} = 530^\circ\text{R}$ . Por consiguiente

$$T = 1.4 \times 530 = 742^\circ\text{R} = 282^\circ\text{F}$$

## 14.5 MEZCLAS DE GASES

En el estudio de las mezclas de líquidos iniciado en la sección 4.4, se encontró que la principal complicación radica en expresar las propiedades de la mezcla, tales como densidad, en términos de las propiedades de los componentes puros. Con los gases sucede algo similar. La ecuación básica más simple para mezclas de gases se obtiene en la siguiente forma. Defina la presión parcial  $p_i$  de la especie  $i$  en una mezcla como

$$p_i \equiv y_i p \quad (14.29)$$

$y_i$  es la fracción mol de la especie  $i$  en la mezcla. La presión total es entonces, por definición, la suma de las presiones parciales, puesto que la suma de las fracciones mol es igual a la unidad:

$$\sum p_i = \sum y_i p = p \sum y_i = p$$

Para una mezcla que se comporta como un gas ideal se tiene:

$$p_i = y_i p = y_i \frac{n_i R T}{V} = n_i \frac{R T}{V} \quad (14.30)$$

$n_i$  es el número de moles de  $i$  en la mezcla. La ecuación 14.30 se conoce como *ley de Dalton* y puede enunciarse como sigue:

La presión total de una mezcla de gases, es la suma de las presiones que cada uno de los gases ejercería si ocupara por sí solo todo el volumen a la temperatura en cuestión.

Si todos los gases componentes y la mezcla son ideales, entonces la ley de Dalton es una consecuencia del gas ideal. Por lo general, no hay razón para suponer que una mezcla será ideal, aun si los componentes estuvieran presentes por sí solos, de manera, que la ley de Dalton es de hecho una suposición constitutiva adicional.

Otra ecuación básica que se emplea a menudo para las mezclas gaseosas se conoce como la *ley de Amagat*. Defina el volumen parcial de  $v_i$  como:

$$v_i = y_i V$$

La suposición de una mezcla ideal conduce a

$$v_i = n_i \frac{R T}{p} \quad (14.31)$$

y la afirmación de que el volumen total de una mezcla gaseosa es igual a la suma de los volúmenes de cada uno de los gases, evaluados a la temperatura y presión del sistema. Para gases ideales las "leyes" de Dalton y Amagat

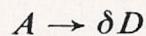
## 492 Sistemas no isotérmicos

conducen a resultados idénticos. Para sistemas no ideales son contradictorias y deben conducir a diferentes propiedades para la mezcla.

### 14.6 SISTEMAS INTERMITENTES DE REACCIONES

El desarrollo de sistemas de reacciones en esta sección es paralelo al de los capítulos 5 y 12. Se verá que aunque los sistemas gaseosos son en general más complejos que los sistemas líquidos correspondientes, existe un caso en el cual el sistema gaseoso es más sencillo. Este es la determinación experimental de las constantes de velocidad. Mientras que en los líquidos es necesario determinar alguna forma para conocer las concentraciones de las especies que reaccionan, en función del tiempo, en el gas será suficiente controlar la presión.

Se restringirá el estudio a la reacción simple de pseudoprimer orden:



$$r_{A-} = kc_A \quad (14.32)$$

Se pueden manejar esquemas más generales utilizando más procedimientos algebraicos. Es evidente que el balance total de masa en el reactor intermitente es el mismo que para la ecuación 14.1

$$\frac{d\rho V}{dt} = 0 \quad (14.1)$$

Los balances de los componentes son los mismos para un sistema líquido, es decir, las ecuaciones 5.3 y 5.5 sin los términos de flujo:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A V}{dt} = -r_{A-} V \quad (14.33a)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \frac{dc_D V}{dt} = +r_{D+} V \quad (14.33b)$$

Usualmente, para los gases es más conveniente utilizar número de moles en vez de concentración, y esto se efectuará en lo sucesivo. Se puede escribir la velocidad intrínseca como:

$$r = -r_{A-} = +\frac{r_{D+}}{\delta} = kc_A$$

en cuyo caso la ecuación 14.33 se convierte en:

$$\frac{dn_A}{dt} = -rV = -kn_A \quad (14.34a)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = +\delta rV = +\delta kn_A \quad (14.34b)$$

Claramente, la combinación de las ecuaciones 14.34 conduce a

$$n_A - n_{A0} = -\frac{1}{\delta} [n_D - n_{D0}] \quad (14.35)$$

donde  $n_{A0}$  y  $n_{D0}$  se refieren al número de moles iniciales.

Despreciando el trabajo a la flecha, el principio de la conservación de la energía es:

$$\frac{dU}{dt} = Q \quad (14.36)$$

Esto puede escribirse de nuevo en términos de la entalpía utilizando  $U = H - pV$ , y entonces la velocidad de cambio de la entalpía se expande por medio de la ecuación 10.46. Entonces la ecuación de la energía toma la forma:

$$\begin{aligned} \rho V \underline{c_p} \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right]_{p,n_i} \frac{dp}{dt} + \tilde{H}_A \frac{dn_A}{dt} \\ + \tilde{H}_D \frac{dn_D}{dt} - \frac{dpV}{dt} = Q \quad (14.37) \end{aligned}$$

Utilizando las ecuaciones 14.34 para los balances de componentes de masa así como la ecuación 12.12, es decir, la definición de calor de reacción, se obtiene finalmente:

$$\rho V \underline{c_p} \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right]_{p,n_i} \frac{dp}{dt} - \frac{dpV}{dt} = rV[-\Delta H_R] + Q \quad (14.38)$$

La ecuación 14.38 es válida para cualquier gas, ideal o no ideal, y una cuidadosa consideración de la derivación demostrará que es válida para cualquier expresión de velocidad, no solamente para la ecuación 14.32. En este punto es útil suponer que se tiene un gas ideal. En este caso desaparece el coeficiente  $dp/dt$ . El término de  $dpV/dt$  puede escribirse

$$\frac{dpV}{dt} = \frac{d}{dt} [nRT] = nR \frac{dT}{dt} + RT \frac{dn}{dt} \quad (14.39)$$

Asimismo  $n = n_A + n_D$ . A partir de las ecuaciones 14.34

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} [n_A + n_D] = [\delta - 1]rV \quad (14.40)$$

## 494 Sistemas no isotérmicos

Combinando las ecuaciones 14.38 a la 14.40, junto con la 14.12 y relacionando  $\underline{c}_p$  y  $\underline{c}_V$  se obtiene la forma final de trabajo de la ecuación de energía para un gas ideal.

$$\rho V \underline{c}_V \frac{dT}{dt} = rV\{-\Delta H_R + [\delta - 1]RT\} + Q \quad (14.41)$$

Excepto por el intercambio de  $\underline{c}_V$  y  $\underline{c}_p$ , esto difiere del caso líquido, solamente en la adición de  $[\delta - 1]RT$  al calor de reacción.

La descripción matemática completa del sistema intermitente de reacciones para un gas ideal está formada por las ecuaciones 14.32, 14.34, y 14.41, aunadas a la ecuación básica. Para determinar el comportamiento se deben especificar dos cantidades. Se pueden distinguir varios casos importantes.

### Caso I: $T$ y $V$ constantes

El caso más importante en un laboratorio para la obtención de datos respecto a la velocidad de reacción es el reactor isotérmico de volumen constante. Para la reacción de primer orden se puede integrar directamente la ecuación 14.34a si  $K$  es relativamente independiente de la presión. Este resultado es:

$$n_A = n_{A0}e^{-kt} \quad (14.42)$$

Para simplificar se hará  $n_{D0} = 0$ . Entonces de la ecuación 14.35

$$n_D = \delta n_{A0} - \delta n_{A0}e^{-kt} \quad (14.43)$$

$$n = n_A + n_D = \delta n_{A0} + [1 - \delta]n_{A0}e^{-kt} \quad (14.44)$$

La presión en el reactor para cualquier tiempo se puede calcular de la siguiente manera:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\delta n_{A0}RT}{V} + \frac{n_{A0}RT}{V} [1 - \delta]e^{-kt} \quad (14.45)$$

Si se denomina  $p_0$  la presión en  $t = 0$  con  $n_{A0}$  moles en el reactor, y  $p_\infty$  la presión cuando la reacción ha terminado y existen de  $\delta n_{A0}$  moles en el reactor, entonces se puede escribir la ecuación 14.45 como se indica a continuación

$$p = p_\infty + p_0[1 - \delta]e^{-kt}$$

$$\frac{p_\infty - p}{p_0} = [\delta - 1]e^{-kt} \quad (14.46)$$

De esta forma, una gráfica de  $\ln \{[p_\infty - p]/p_0\}$  en función de  $t$  tendrá una pendiente  $-k$  y una intercepción  $\delta - 1$ . La constante de velocidad de reacción se puede obtener simplemente controlar la presión. La velocidad a que necesita eliminarse el calor para mantener el reactor a temperatura constante se deduce de la ecuación 14.41 haciendo que  $dT/dt = 0$ :

$$Q = -kn_{A0}e^{-kt}\{-\Delta H_R + [\delta - 1]RT\} \quad (14.47)$$

### Ejemplo 14.6

La descomposición de peróxido de di-t-butilo,



se considera como de primer orden. Los datos para la presión con respecto al tiempo en un reactor a  $154.6^\circ\text{C}$  se muestran en la tabla 14.5. Verifique la suposición de que es de primer orden y calcule  $K$ .

En la figura 14.4 se grafican los datos como  $\ln \{[p_\infty - p]/p_0\}$  en función de  $t$  en la figura 14.4 y se muestra una buena dependencia lineal, según lo requiere la ecuación 14.46. El valor de  $k$  se calcula a partir de la pendiente y es:

$$k = 2.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 3.4 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

Aplicando la ecuación 14.46 cuando  $t = 0$  se tiene

$$\delta = 1 + \frac{p_\infty - p_0}{p_0} = 1 + 1.83 = 2.83$$

TABLA 14.5 Descomposición del peróxido de di-t-butilo a  $154.6^\circ\text{C}$

Tiempo, min	Presión mmHg	$\frac{p_\infty - p}{p_0}$	$\ln \left[ \frac{p_\infty - p}{p_0} \right]$
0	$p_0 = 174$	1.83	0.60
3	193	1.72	0.54
6	211	1.62	0.48
9	229	1.52	0.42
12	244	1.42	0.35
15	259	1.34	0.29
18	274	1.26	0.23
21	287	1.18	0.17
$\infty$	$p_\infty = 492$	0	

Fuente. Datos de Raley, y Vaughan, *J Am. Chem. Soc.*, 70, 98 (1948).

## 496 Sistemas no isotérmicos

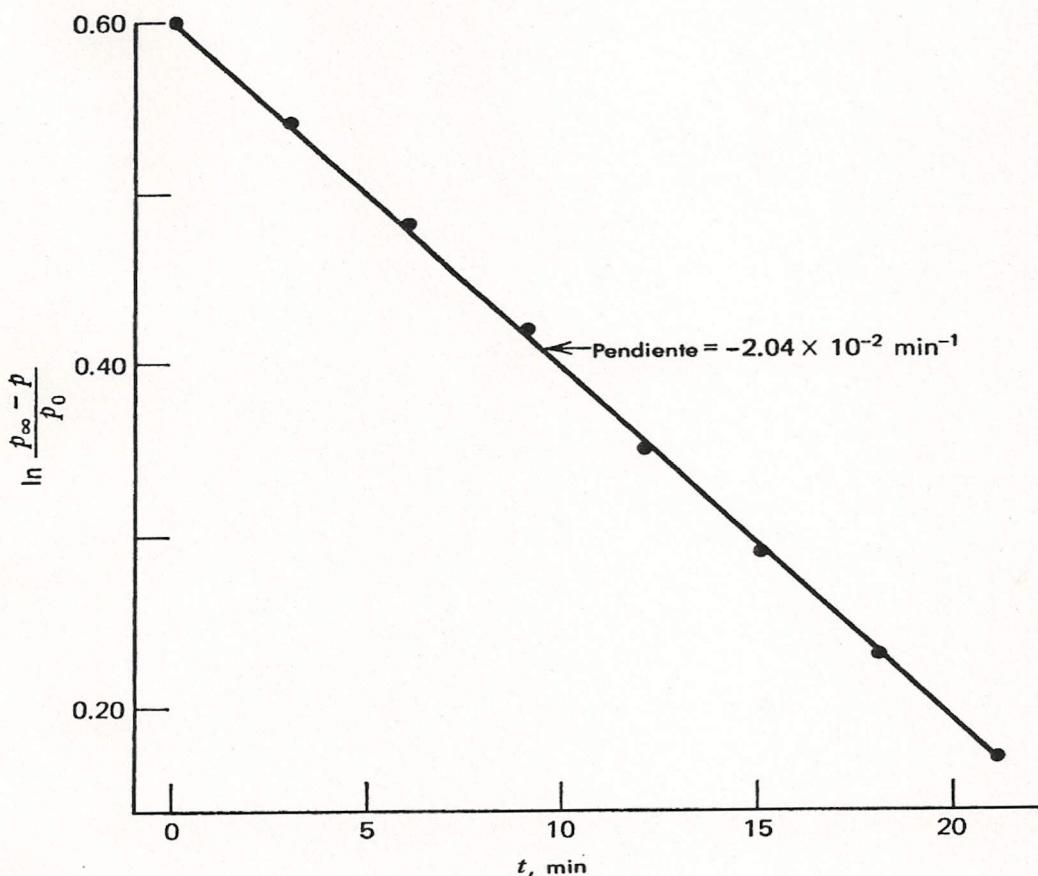


FIGURA 14.4 Cálculo de la constante de velocidad de primer orden para la descomposición del peróxido de di-t-butilo a 154.6°C, siguiendo el cambio de presión con el tiempo. [Datos de Raley, Rust, y Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 88 (1948).]

Este valor no integral se explica por el hecho de que el producto de la reacción normal es dos moles de acetona y uno de etano, es decir, un total de tres moles, pero existen pequeñas cantidades de otros productos de descomposición.

### Caso II: $p$ y $T$ constantes

Este caso describiría un reactor isotérmico adaptado con pistón para permitir un cambio en el volumen como se puede observar en la figura 14.1. Debido a que  $k$ , es una constante, las soluciones a las ecuaciones del balance de masa y la velocidad de eliminación de calor son las mismas que en el caso I. Mediante un razonamiento idéntico se puede demostrar que el volumen puede seguir la relación:

$$\frac{V_\infty - V}{V_0} = [\delta - 1]e^{-kt} \quad (14.48)$$

De esta manera, se puede evaluar el coeficiente de velocidad de reacción siguiendo la variación del volumen con respecto al tiempo.

**Caso III:  $V = \text{constante}$ ,  $Q$  especificado**

El reactor de volumen constante con un flujo de calor especificado es el caso que se encuentra más frecuentemente en la producción real. Si se puede despreciar la dependencia de  $k$  respecto a la presión, entonces la única relación, existente entre las ecuaciones de masa y energía es a través de la relación con respecto a la temperatura del coeficiente de velocidad de reacción

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (14.49)$$

Esta es la misma dependencia que para el caso de los sistemas líquidos, y la aproximación a la solución es casi idéntica excepto que  $-\Delta H_R$  es sustituida por  $-\Delta H_R + [\delta - 1]RT$ .

Para  $\delta = 1$  las ecuaciones se reducen en forma idéntica a las del sistema líquido. Para  $\delta \neq 1$ , es útil considerar la ecuación 12.20 que muestra la dependencia de la temperatura del calor de reacción:

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_0) + [\delta \underline{c}_{pD} - \underline{c}_{pA}][T - T_0] \quad (14.50)$$

A partir de la ecuación 14.12 se tiene  $\underline{c}_p = \underline{c}_V + R$ . Para simplificar las operaciones algebraicas se hará una restricción respecto a los gases para los cuales  $\underline{c}_{pD}$  y  $\underline{c}_{pA}$  son aproximadamente iguales. De esta forma la ecuación 14.50 puede escribirse como

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_0) + \underline{c}_p[\delta - 1][T - T_0]$$

y la ecuación 14.41 se convierte en

$$\rho V \underline{c}_V \frac{dT}{dt} = rV\{-\Delta H_R(T_0) + \underline{c}_p[\delta - 1]T_0 - \underline{c}_V[\delta - 1]T\} + Q \quad (14.51)$$

Para el caso especial  $Q = 0$ ,  $\underline{c}_p$  y  $\underline{c}_V$  son constantes, y por tanto, se resuelve como se hizo en la sección 12.7 para líquidos. Las ecuaciones 14.51 y 14.34 se combinan para dar

$$\frac{1}{-\underline{c}_V[\delta - 1]T - \Delta H_R(T_0) + \underline{c}_p[\delta - 1]T_0} \frac{dT}{dt} = - \frac{V}{M_0 \underline{c}_V} \frac{dn_A}{dt}$$

la cual se integra obteniéndose:

$$\begin{aligned} T &= T(n_A) \\ &= -\frac{\Delta H_R}{\underline{c}_V[\delta - 1]} + \frac{\underline{c}_p T_0}{\underline{c}_V} \end{aligned}$$

## 498 Sistemas no isotérmicos

$$+ \left\{ T_0 + \frac{\Delta H_R}{\zeta_r[\delta - 1]} - \frac{\zeta_p T_0}{\zeta_V} \right\} e^{\{-\zeta_V[\delta-1]V/M_0\zeta_V\}[n_{A0}-n_A]} \quad (14.52)$$

Al sustituir las ecuaciones 14.49 y 14.34 e integrar se llega a la relación para  $n_A$

$$\int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{e^{E/RT(n)} dn}{n} = -k_0 t \quad (14.53)$$

La ecuación 14.53 es análoga a la ecuación 12.33 para sistemas líquidos y, por lo tanto, requerirá integración numérica para obtener  $n_A$  como una función de  $t$ . La variación de la temperatura con respecto al tiempo se puede obtener a partir de la ecuación 14.52.

En este texto no se profundizará sobre sistemas gaseosos. Ahora bien, deberá aclararse que el proceso de análisis puede ampliarse como tal a otras situaciones tales como gases que reaccionan en flujo, y separación líquido-vapor, aunque las ecuaciones finales de trabajo pueden ser muy complejas.

## 14.7 CONCLUSIONES

Este capítulo abarca gran parte del tema. Es posible hacerlo así, debido a que solamente se introdujo un cambio principal al considerar los sistemas gaseosos, o sea, la necesidad de incluir ecuaciones básicas para la densidad en términos de la temperatura, presión, y composición. Las secciones 14.2, 14.3 y 14.5 son secciones claves para asegurar un mejor entendimiento. Las ecuaciones para gases son más complicadas que para sistemas líquidos, pero pueden utilizarse exactamente de la misma forma. Es muy fácil regresar a cada capítulo, y volver a revisar las ecuaciones para situaciones similares en relación a sistemas gaseosos, en el caso de los capítulos 8 y 9, para sistemas líquido-gas.

Muchos textos comunes de química tienen buenas secciones de introducción respecto a relaciones fundamentales para gases. Vea, por ej.,

**14.1** J. V. Quagliana y L. M. Vallarino, *Chemistry*, 3<sup>a</sup> ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1969.

En muchos textos de introducción de ingeniería química se desarrollan problemas de gases que operan en condiciones constantes, tales como

**14.2** D. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 2<sup>a</sup> ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967.

**14.3** O. A. Hougen, K. M. Watson, y R. A. Ragatz, *Chemical process Principles, Part I: Material and Energy Balance*, 2nd ed., Wiley, Nueva York, 1954.

Vea también los textos de termodinámica citados en el capítulo 10, y los textos de cinética y diseño de reactores que se citan en los capítulos 5 y 7.

## 14.8 PROBLEMAS

- 14.1** Se puede efectuar un experimento sencillo para determinar el peso molecular aproximado de un gas desconocido, si se llena con gas un recipiente de volumen conocido, se pesa, y se registran presión y temperatura. Calcule el peso molecular de 0.100 g de gas que ocupa un recipiente de 100 ml a una temperatura de 180°C y a una presión de 810 mm de Hg.
- 14.2** El aire para un SCUBA (aparato respiratorio submarino autónomo) está contenido en un cilindro de "72 pies cúbicos" diseñado para llenarse a 2,250 psig a 70°F. A menudo, estos cilindros se almacenan en camiones o están expuestos al sol. Es práctica común, utilizar la siguiente regla para calcular el incremento en la presión bajo estas condiciones; "la presión aumentará 5 psig por cada 1°F de aumento en la temperatura".
- Demuestre mediante una gráfica de  $p$  en función de  $T$  en el intervalo de 40°F a 200°F, qué tan adecuada es esta regla. Se puede suponer que se puede aplicar la ecuación 14.6.
  - Obtenga la relación para la velocidad de cambio de la presión con respecto a la temperatura y compruebe dicha regla.
- 14.3** En condiciones normales, un nadador promedio utiliza aproximadamente 1 pie cúbico de aire por minuto. Si el nadador está obteniendo su suministro de aire de un "tanque de 72 pies cúbicos" (problema 14.2) ¿cuánto tiempo satisfará el tanque las necesidades del nadador en agua dulce a una profundidad de
- 30 pies?
  - 70 pies?
  - 110 pies?
- Suponga una temperatura constante del agua a 65°F.
- 14.4** Las condiciones normales de temperatura y presión para las industrias de gas natural son 60°F y 14.7 psia, respectivamente. ¿Cuántos pies cúbicos ocupará una libra mol de gas ideal en estas condiciones?
- 14.5** ¿Cuál será la presión de diseño de un cilindro de 0.75 pies<sup>3</sup> de oxígeno, si éste debe contener 2.0 lb<sub>m</sub> de oxígeno y va a estar sujeto a una temperatura de 150°C?
- 14.6** Se van a almacenar 6 lb<sub>m</sub> de aire en un recipiente de 0.5 pies<sup>3</sup>, que inicialmente está a 70°F. Si se coloca este recipiente en un baño que suministra 2000 BTU de calor, ¿cuál será la temperatura del gas que se logra alcanzar y qué presión debe soportar el cilindro?
- 14.7** Si la temperatura de la operación de llenado que se describe en el ejemplo 14.5 debe mantenerse constante a la temperatura de

## 500 Sistemas no isotérmicos

alimentación, ¿cuántos BTU de calor deben eliminarse? Si este calor se elimina mediante un serpentín que contiene agua fría a 60°F, ¿cuál es la longitud mínima de tubería de cobre de 1/4 plg que es necesaria si se supone que  $h$  es igual a 5 BTU/hr pie<sup>2</sup> °F? La velocidad de llenado es de 10 lb<sub>m</sub>/min.

- 14.8 Un recipiente a presión que contiene nitrógeno se calienta mediante un serpentín en el que se condensa a vapor a una temperatura constante  $T_c$ .
- (a) Efectúe la descripción matemática básica para esta situación, utilizando como relación básica para  $Q$  la ecuación estudiada en la sección 11.10. Note que se puede mantener una temperatura constante en el serpentín si se hace variar la presión en éste mediante una trampa de vapor.
- (b) El recipiente a presión tiene un volumen de 10 pies<sup>3</sup>, y contiene 10 lb<sub>m</sub> de nitrógeno a 70°F antes de que se permita la entrada del vapor en el serpentín. El vapor se condensa a 260°F. El serpentín está formado de 400 pies de tubería de cobre de diámetro 1/2 plg y se puede suponer que el valor del coeficiente de transmisión de calor  $h$ , es de 5 BTU/hr pie<sup>2</sup> °F. Prepare una gráfica de la presión y de la temperatura en el recipiente contra el tiempo.
- 14.9 Evalúe el coeficiente de  $dV/dt$  en la ecuación 14.5 para un gas que obedece la ecuación básica de Benedict-Webb-Rubin, y derive una expresión semejante a la ecuación 14.17.
- 14.10 Un reactor con un volumen de 8 pies<sup>3</sup> contiene 90 lb<sub>m</sub> de etano. Si un medidor de presión en este reactor da una lectura de 820 psig, ¿cuál es la temperatura del gas? Calcule la temperatura utilizando:
- (a) la ley de los gases ideales.  
(b) la ecuación de van der Waals.  
(c) la carta de compresibilidad.
- 14.11 Si el proceso de llenado descrito en la sección 14.4 se efectúa, de tal manera, que la operación total es isotérmica a  $T_f$ , desarrolle una descripción matemática que proporcione la presión del tanque,  $p$ , en función del tiempo. Utilice como ecuaciones básicas la ley de los gases ideales y la ecuación de van der Walls.
- 14.12 Deduzca la ecuación 14.27, utilizando  $\underline{U}$  y  $\underline{U}_f$  en las manipulaciones con la ecuación 14.23.
- 14.13 Encuentre el coeficiente de  $dV/dt$  en la ecuación 10.50 para un gas que sigue la ecuación básica de van der Waals.
- 14.14 Considere la operación de llenado en forma adiabática que se presentó en la sección 14.4, y grafiique la temperatura del tanque,  $T$

con respecto al tiempo, para el metano, utilizando el desarrollo de los gases ideales. Se aplican las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} T_0 &= 20^\circ\text{C} & e_0 &= 0.046 \text{ lb}_m/\text{seg} \\ V &= 10 \text{ pies}^3 \\ T_f &= 10^\circ\text{C} \\ \rho_{fq} &= 0.1 \text{ lb}_m/\text{seg} \end{aligned}$$

- 14.15** (a) Desarrolle las ecuaciones básicas del modelo para el caso en el que un gas está fluyendo desde un recipiente a presión de volumen  $V$ . Antes de que se inicie el flujo, las condiciones en el tanque pueden designarse mediante  $n_0$ ,  $p_0$ , y  $T_0$ .  
 (b) Estas ecuaciones no pueden manipularse en un desarrollo que es semejante al análisis del llenado de un tanque de la sección 14.4. Explique por qué no puede hacerse esto. Sea específico en su explicación y puntualice las diferencias esenciales del problema del drenado de un líquido de un tanque.
- 14.16** En el problema anterior, si el gas fluye desde el tanque a través de una boquilla de convergencia, la máxima velocidad de flujo posible de la masa en libras por segundo está dada por la siguiente relación

$$\rho_t q_t = S_c \sqrt{\gamma p \rho \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{[\gamma+1]/[\gamma-1]} g_c}$$

$p$  y  $\rho$  son las condiciones en el tanque y  $\gamma = c_p/c_v$ .  $S_c$  es una constante.

Desarrolle una expresión que permitiría calcular la presión en el tanque,  $p$ , y la temperatura en el tanque,  $T$ , como una función del tiempo. Se puede demostrar que  $T = T_t$  para un gas ideal.

- 14.17** Desarrolle una ecuación para  $\rho_i$  semejante a la ecuación 14.30 para un gas que sigue  
 (a) la ecuación de van der Waals.  
 (b) la ecuación de Benedict-Webb-Rubin.
- 14.18** La siguiente mezcla de gases está contenida en un recipiente de 5 pies<sup>3</sup> a una temperatura de 90°C.

Gas	Composición en
	lb-mol
Metano	0.20
Etano	0.30
Hidrógeno	0.20
Nitrógeno	0.30

## 502 Sistemas no isotérmicos

Calcule la presión en el tanque utilizando la "ley" de Dalton con  
 (a) la ecuación del gas ideal  
 (b) la ecuación de van der Waals  
 (c) un método utilizando un factor de compresibilidad medio que  
 sea desarrollado por el propio lector.

- 14.19 En la sección 14.6 repita el desarrollo que condujo a la ecuación 14.41 para la siguiente reacción en fase gaseosa:

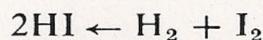


- 14.20 Si la reacción del problema 14.19 se efectúa en un reactor intermitente en el que se mantienen constantes  $T$  y  $p$ , demuestre cómo varían  $n_A$ ,  $n_B$ , y  $n_R$  con el tiempo. Describa cómo se haría el diseño de tal reactor. ¿Cómo se calcularía el volumen total necesario?  
 $\alpha_A n_{AO} = \alpha_B n_{BO}$ ,  $n_{RO} = 0$ .
- 14.21 La descomposición del pentóxido de nitrógeno ha sido ordenada como se indica a continuación (F. Daniels, *Chemical Kinetics*, Cornell Univ. Press, 1938).

Tiempo (segundos)	$P_{N_2O_5}$ , (mm de Hg)
0	348.4
600	247
1200	185
1800	140
2400	105
3000	78
3600	58
4200	44
4800	33
5400	24
6000	18
7200	10
8400	5
9600	3
$\infty$	0

Los datos de la presión parcial se obtuvieron en un reactor intermitente a 45°C. Proponga una expresión de velocidad de reacción, justifique la forma, y calcule la constante específica de velocidad de reacción a partir de los datos dados.

- 14.22 La descomposición reversible en la fase vapor del yoduro de hidrógeno se caracteriza por la siguiente ecuación química:



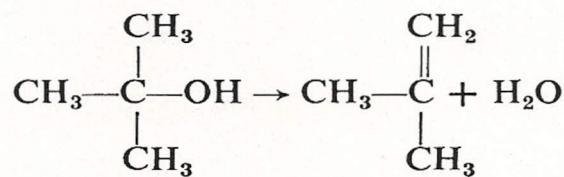
Postule una ecuación básica para las velocidades de reacción,  $r_{\text{HI}-}$ ,  $r_{\text{H}_2+}$ , y  $r_{\text{I}_2+}$  y desarrolle las ecuaciones del modelo para el reactor intermitente.

- 14.23 Las siguientes referencias contienen los datos que permitirán comprobar las expresiones de velocidad postuladas en el problema 14.22. Examine detalladamente una o dos de ellas en detalle, y verifique o cambie las expresiones de velocidad de reacción obtenidas con objeto de que correspondan con los datos. M. Bodenstein, *Z. Physik Chem.*, **13**, 56 (1894); *Z. Physik Chem.*, **22**, 1 (1897); *Z. Physik Chem.*, **29**, 295 (1898); H. A. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **28**, 984 (1924); G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2315 (1928).

Tiempo (minutos)	Litros de isobutileno a 25°C y 1 atm
0	0
2	0.133
4	0.385
6	0.625
8	0.965
10	1.235
12	1.510
14	1.793
16	2.055
18	2.310
20	2.555
24	3.060
28	3.540
33	4.090
36	4.423
40	4.830
44	5.207
48	5.556

## 504 Sistemas no isotérmicos

14.24 El alcohol butílico terciario en presencia de ácido *p*-toluen-sulfónico reacciona para formar isobutileno y agua:



El desarrollo de la reacción intermitente puede seguirse midiendo la cantidad de isobutileno que se produce como vapor. Los siguientes datos se obtuvieron en esta forma en una corrida experimental a 77°C.

Desarrolle una descripción matemática del experimento intermitente y pruebe la siguiente expresión de velocidad de reacción para la desaparición del alcohol butílico terciario,  $A. n_{AO} = 2.1$  g-moles.

$$r_{A-} = kc_A$$

Si esta expresión no se ajusta en forma adecuada a los datos, ¿se puede encontrar una mejor? (Datos de H. W. Heath, Jr., M. Ch. E. Thesis, Univ. of Delaware, 1971.)

# *Conclusiones*

El objetivo de este texto es desarrollar un procedimiento lógico para resolver los problemas de ingeniería química. Al hacerlo, nuestra atención se ha centrado en el modelo de elementos específicos de equipo que pueden clasificarse en forma amplia como tipo tanque o tubulares. Hemos utilizado la aplicación de las descripciones matemáticas de estos sistemas para ilustrar todo el proceso del análisis desde la experimentación hasta el diseño. Los problemas de diseño siempre han implicado el uso de una relación básica, y se han introducido y enfatizado las relaciones para la velocidad de reacción, velocidad de transferencia de masa y velocidad de transferencia de calor.

Por lo general, es necesario obtener en forma experimental los coeficientes que caracterizan las velocidades de transmisión de calor y de masa, pero al estudiar el movimiento detallado del fluido dentro de una parte del equipo uno puede aprender mucho de la influencia que tienen sobre éstas las variables del sistema. La conservación de la cantidad de movimiento junto con los otros principios de conservación a pequeños volúmenes de control dentro de un dispositivo más amplio. Otras relaciones básicas que se requieren en este caso relacionan las tensiones existentes en el fluido con las otras variables características. También es necesario tener un conocimiento más profundo de la termodinámica, basado en el concepto de entropía y sus consecuencias. Los mismos principios de análisis se aplican a este problema más complejo, aunque, por lo general, las descripciones matemáticas resultantes, no son tan fáciles de manipular como aquellas estudiadas en este texto.

En base a la experiencia obtenida con los problemas prácticos de ingeniería, hemos encontrado que el enfoque de este libro siempre proporciona la descripción correcta de un problema o revela aquellas relaciones desconocidas que no permitían obtener el conjunto de ecuaciones

## 506 Conclusiones

de trabajo. A menudo, se han encontrado métodos rápidos que de haberse aplicado nos habrían llevado a la respuesta correcta en menor tiempo. También se ha encontrado que estos métodos rápidos, que abundan en los libros sobre la materia han introducido errores sutiles, cuyas consecuencias algunas veces son graves.

Por último, es importante repetir que si bien la habilidad en el análisis, es necesaria, no es suficiente para resolver los problemas reales. Hay muchos aspectos de la ingeniería que no pueden cuantificarse. Aquí se han estudiado los aspectos introductorios de aquellos que sí es posible cuantificar, y se espera que el lector considere sus aptitudes de análisis como una técnica importante que debe usar junto con cualesquiera otras que la experiencia y los casos específicos requieran.