

**PARTE III**

# ***Sistemas no isotérmicos***

# CAPITULO 10

## *Ley de la conservación de la energía*

### 10.1 INTRODUCCION

Al estudiar las aplicaciones de la ley de la conservación de masa se pudo suponer que el concepto de masa era conocido para el lector, así como la forma en que ésta se transporta. La masa es una variable dependiente fundamental de interés, y sus variables características se determinan fácilmente, ya que es común y evidente cómo se mide la masa total o la masa de un componente en particular. En los problemas en que la energía es la variable dependiente fundamental, la selección de las variables características no se hace tan rápidamente. No existe un aparato medidor de energía y, por lo tanto, es necesario que la primera etapa sea estudiar las diversas clases de energía y considerar las variables características que se emplean para medir la energía de un sistema. Este capítulo se dedica a esta tarea y proporciona una introducción al campo de la termodinámica. Se introduce el concepto de energía interna, se desarrolla un balance general de energía en función de las variables dependientes fundamentales para un equipo tipo tanque y, después, se estudian los procedimientos experimentales con los que efectuar el balance de energía en función de las variables dependientes características.

### 10.2 ENERGIA INTERNA

En el estudio de los problemas donde la masa es la variable dependiente fundamental, no fue necesario identificar o definir las diferentes "clases" de masa. Masa es una cantidad de la que se tiene conocimiento a partir de la experiencia diaria. La energía no es un concepto común y, por lo tanto, es necesario identificar y definir las diferentes clases de energía. Algunas clases de energía se conocieron a partir de los estudios de mecánica; la más común es la energía potencial (EP). La energía potencial por unidad de

### 324 Ley de la conservación de la energía

masa ( $EP$ ) de una sustancia puede expresarse fácilmente en función de variables que pueden medirse, dado que ésta se define como el trabajo necesario para elevar cierta masa a determinada altura:

$$\underline{EP} = \frac{hg}{g_c} \quad (10.1)$$

$EP$  está en unidades de  $\text{ft lb}_f/\text{lb}_m$ .  $h$  es la altura del material sobre nivel arbitrario,  $g$  es la aceleración gravitacional, y  $g_c$  es la constante dimensional que se requiere cuando se utilizan  $\text{lb}_m$  y  $\text{lb}_f$ ; en el capítulo 2 se estudió la constante  $g_c$ .

La energía cinética ( $EC$ ) es otro tipo de energía de la que se tiene un conocimiento razonable. Se define como el trabajo requerido para acelerar una masa constante a partir del reposo hasta una velocidad  $v$ . La energía cinética por unidad de masa ( $EC$ ) puede expresarse como:

$$\underline{EC} = \frac{v^2}{2g_c} \quad (10.2)$$

Las unidades de  $EC$  son también  $\text{ft lb}_f/\text{lb}_m$ .  $v$  es la velocidad, y en este caso se expresa en pies por segundo. Es fácil determinar experimentalmente las velocidades y las alturas, por lo tanto, las energías cinética y potencial de un sistema se pueden expresar sencillamente en función de las variables características. Por supuesto, se puede trabajar igualmente bien con unidades del sistema métrico, en cuyo caso las unidades de las ecuaciones 10.1 y 10.2 serían dinas por gramo o Newton por kilogramo.

Las energías cinética y potencial se definen según la cantidad de trabajo que debe efectuarse para que un material alcance determinada altura o cierta velocidad. La experiencia con el mundo físico indica que si se efectúa un trabajo sobre un sistema, se pueden determinar cambios bajo determinadas condiciones cuando las energías cinética y potencial permanecen constantes. Por ejemplo, si se comprime un gas en un cilindro, se puede medir un cambio en la presión y, a veces, también un cambio en la temperatura. Dado que el trabajo se hace sobre el gas (el pistón se mueve una distancia determinada) no se produce ningún cambio en la energía cinética ni en la energía potencial, y se deberá identificar otro tipo de cambio de energía que, de alguna manera, tenga relación con la temperatura y la presión del sistema. Tal energía se denomina *energía interna* del sistema. Al igual que con la energía cinética y la potencial, el cambio en un valor de la energía interna, depende solamente de los estados final e inicial de un sistema y no de los medios para lograrlo.

La razón física para definir la energía interna fue proporcionada por una serie de experimentos efectuados por Joule durante el siglo diecinueve. En

estos experimentos, se mantenía agua perfectamente aislada en un tanque y se efectuaba trabajo sobre el sistema. En el caso más conocido se sumergía una paleta en el agua y se hacía girar mediante una serie de poleas accionadas por un determinado peso. El trabajo efectuado al caer el peso se podía calcular fácilmente. Se podía observar que la temperatura del agua se incrementaba como resultado del trabajo realizado, de tal manera que una libra de agua incrementaba su temperatura en un grado Fahrenheit por cada 773 ft lb<sub>f</sub> del trabajo realizado sobre el sistema. A continuación, se enlistan otros experimentos en los que se usaron diferentes medios para efectuar el trabajo:

1. Se efectuaba trabajo mecánico para comprimir un gas en un cilindro sumergido en un recipiente bien aislado, conteniendo agua.
2. Se efectuaba trabajo mecánico sobre dos piezas de hierro que se frotaban entre sí debajo de la superficie del agua.
3. Se generaba una corriente eléctrica mediante trabajo mecánico y se sumergía en agua una bobina que conducía la corriente.

En el experimento (1) se encontró que eran necesarios 795 ft lb<sub>f</sub> para elevar en 1° F la temperatura de 1 lb<sub>m</sub> de agua. En el experimento (2) se requerían 775 ft lb<sub>f</sub> y en el experimento (3) 838 ft lb<sub>f</sub>. Considerando la exactitud que pudiera lograrse en estos primeros experimentos, es evidente que para cada uno de los métodos indicados, el valor era esencialmente el mismo. En cada uno de los experimentos el agua estaba rodeando a los recipientes perfectamente aislados, y poco o ningún calor se perdía alrededor. En términos de termodinámica, tal sistema se denomina *adiabático*, y se puede hacer el siguiente enunciado, basándose en los primeros experimentos que han sido verificados desde entonces frecuentemente:

*El cambio de un cuerpo dentro de un ambiente adiabático a partir de un estado inicial determinado para llegar a un estado final, también determinado, comprende la misma cantidad de trabajo cualesquiera que sean los medios de desarrollo del proceso.*

Este concepto se puede expresar en símbolos según se indica:

$$w = -[U_B - U_A] \quad (10.3)$$

$U$  es la energía interna, el subíndice  $A$  indica el estado inicial y  $B$  el estado final. Por convención  $w$  es el trabajo efectuado por el sistema. Si el sistema efectúa el trabajo, entonces  $U_B$  es menor que  $U_A$  y  $w$  es positivo. Ambos miembros de la ecuación 10.3 tienen las dimensiones de energía. Usualmente, se trabaja con las iniciales de ft lb<sub>f</sub> para el trabajo y BTU (British Thermal Units) para la energía; el valor aceptado actualmente para la

### 326 Ley de la conservación de la energía

conversión es que un BTU es igual a 778 ft lb<sub>f</sub>. En el sistemétrico una caloría es igual a 4.184 joules.

A partir de los experimentos iniciales se sabe que el trabajo es una forma de transferencia de energía, pero la experiencia indica que también se puede elevar la temperatura de un cuerpo si se pone dicho cuerpo en contacto con otro de mayor temperatura. Por lo tanto, deberá postularse otra forma de transferencia de energía diferente de la del trabajo, que se denomina calor y se representa por el símbolo  $q$ . (El tipo negrita es para distinguir el símbolo de calor del de velocidad de flujo volumétrico). Si se efectúa un experimento planeado, y se considera un proceso intermitente donde un cuerpo absorbe calor y efectúa trabajo, entonces, el cambio en la energía interna puede expresarse según se indica:

$$U_B - U_A = q - w \quad (10.4)$$

Esta ecuación es la representación simbólica de la *primera ley de termodinámica* y establece que el cambio de la energía interna,  $U$ , de un sistema intermitente es la suma algebraica del calor y de los efectos del trabajo. Por convención se toma  $q$  como positiva cuando se agrega calor al sistema y  $w$  como positiva, si el trabajo es efectuado por el sistema.  $U$  es una *función de estado* y su valor depende solamente de los estados inicial y final, y  $q$  y  $w$  son las formas en que la energía se transfiere entre un sistema y otro.

La ecuación 10.3 proporciona los medios experimentales para determinar los cambios en la energía interna, suponiendo que se pueda medir el trabajo realizado. El sistema intermitente deberá estar perfectamente aislado, de tal manera que no haya transferencia de calor hacia afuera del sistema, ni desde fuera de él. Si el sistema no está perfectamente aislado y existe una transferencia de calor, se puede utilizar la ecuación 10.4 para encontrar  $q$  si se ha determinado  $U_B - U_A$ , mediante el experimento adiabático y se puede medir el trabajo hecho. Efectivamente, puede utilizarse la ecuación 10.4 para determinar los cambios de energía interna si se han podido medir  $q$  y  $w$ .

Es más importante notar que tanto las definiciones de energía interna como de calor son *constructivas*, puesto que se definen solamente en función de cantidades que pueden medirse. El cambio en la energía interna se define según la ecuación 10.3, mediante el trabajo hecho por un sistema adiabático. El calor se define mediante la ecuación 10.4 en función del trabajo y del cambio de energía interna; este último se puede medir como resultado de la definición 10.3. Note también que, según se definió, la energía interna es semejante a la energía potencial en que solamente puede determinarse respecto a valores relativos. De esta manera, una descripción

del proceso físico nunca dependerá de la magnitud absoluta de la energía interna sino solamente de los cambios.

Finalmente, es importante notar que la energía interna deberá depender no solamente de la temperatura, sino también del volumen y de la composición, mientras que la energía interna por unidad de masa dependerá de la densidad (valor recíproco del volumen por unidad de masa) y de la composición. Se puede determinar, a partir de la experiencia, y sin una prueba formal, que la presión está determinada únicamente por la temperatura, la densidad y la composición de una fase única. De esta manera, para establecer la energía interna, bastará con establecer la temperatura, la densidad o el volumen, y la composición. Esta observación es muy importante en las aplicaciones del principio de la conservación de la energía a que se hará referencia repetidamente.

### 10.3 BALANCE GENERAL DE ENERGIA

La estrategia para aplicar la ley de la conservación de la energía será algo diferente de la que se utilizó para los balances de masa. Se desarrollará un balance de energía para un sistema con flujo y perfectamente agitado (en el que se permite que la masa cruce a través de la superficie de control) y después se simplificará el balance general tal como se aplica en diversos problemas. El sistema y la superficie de control que se muestra en la figura 10.1 es lo suficientemente general y se puede usar en muchos problemas de ingeniería química, sin que resulte demasiado complejo. La figura es solamente de tipo esquemático. Representa un sistema general en el que se puede efectuar trabajo, ya sea por o sobre el sistema (representado esquemáticamente por la paleta), y en el que se puede agregar o eliminar calor (representado esquemáticamente por la bobina). El material fluye hacia el sistema a una velocidad de flujo de masa específica de  $\rho_f q_f \text{ lb}_m/$  tiempo, y sale a una velocidad  $\rho_l q_l \text{ lb}_m$  tiempo. Note que se está cambiando la convención previa de utilizar "I" para expresar una corriente que sale del tanque. La justificación se hará evidente en la figura 10.1.

*La energía contenida dentro del volumen de control en el tiempo  $t + \Delta t$  debe ser igual a la energía contenida en el volumen de control en el tiempo  $t$ , más la cantidad total de energía que ha aparecido en el volumen de control en el intervalo  $\Delta t$  entre todos los procesos, menos la cantidad total de energía que ha desaparecido del volumen de control en el intervalo de tiempo  $\Delta t$  entre todos los procesos.*

Se considera que la energía total puede representarse como la suma de la energía interna, la energía cinética y la energía potencial. No se consideran otras formas de energía, como la energía superficial y la electromagnética,

328 Ley de la conservación de la energía.

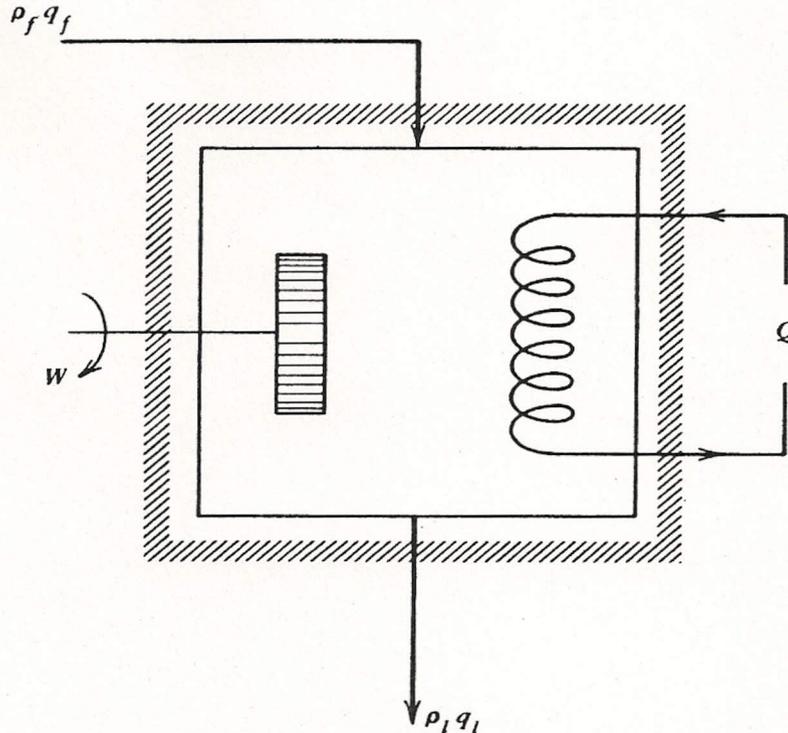


FIGURA 10.1 Sistema para balance de energía. El calor se agrega a una velocidad  $Q$ , y el trabajo se efectúa a una velocidad  $W$ .

aun cuando pueden ser de importancia en problemas que no se consideran en este texto. La energía interna total se puede representar mediante  $U$  y la energía interna por unidad de masa mediante  $U$ . Igualmente, se utiliza  $EC$  para representar la energía cinética, y  $EP$  para la energía potencial, y  $EC$  y  $EP$  son las respectivas energías por unidad de masa. Se podrá expresar el balance de energías según se indica:

$$[U + EC + EP]_{t+\Delta t} = [U + EC + EP]_t$$

+ energía total absorbida con flujo de convección durante  $\Delta t$

– energía total desprendida por flujo de convección durante  $\Delta t$

+ energía total agregada como calor (se muestra esquemáticamente, mediante la bobina) durante  $\Delta t$

– energía total perdida porque el sistema efectúa un trabajo (mostrado esquemá-

ticamente mediante la paleta) durante  $\Delta t$

La energía total que entra con la corriente de alimentación puede escribirse en términos de valor por unidad de masa:

$$\rho_f q_f [\underline{U}_f + \underline{EC}_f + \underline{EP}_f] \Delta t$$

Igualmente, la energía perdida en el flujo se escribe en términos del valor por unidad de masa:

$$\rho_l q_l [\underline{U}_l + \underline{EC}_l + \underline{EP}_l] \Delta t$$

Sea  $Q$ , BTU/tiempo la *velocidad* a que se agrega energía en forma de calor al sistema. Se tiene  $Q = dq/dt$ . Por convención,  $Q$  es positiva si el calor se agrega y es negativa si el calor se disipa. En la figura 10.1 se ha mostrado una bobina como el medio para agregar calor, pero solamente es una representación esquemática. Se entiende que  $Q$  es la representación para cualquier energía agregada o eliminada del sistema en forma de calor. Igualmente, se utiliza el símbolo  $W$  para indicar la velocidad a que desaparece del sistema la energía en forma de trabajo,  $W = dw/dt$ . Si se efectúa trabajo sobre el sistema mediante algún aditamento,  $W$  se toma, por convención, como negativa. Entonces el balance de energía puede expresarse totalmente en símbolos como:

$$\begin{aligned} [U + EC + EP] \Big|_{t+\Delta t} &= [U + EC + EP] \Big|_t \\ &+ \rho_f q_f [\underline{U}_f + \underline{EC}_f + \underline{EP}_f] \Delta t \\ &- \rho_l q_l [\underline{U}_l + \underline{EC}_l + \underline{EP}_l] \Delta t \\ &+ Q \Delta t - W \Delta t \end{aligned}$$

o, dividiendo entre  $\Delta t$  y tomando el límite cuando  $\Delta t \rightarrow 0$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d[U + EC + EP]}{dt} &= \rho_f q_f [\underline{U}_f + \underline{EC}_f + \underline{EP}_f] \\ &- \rho_l q_l [\underline{U}_l + \underline{EC}_l + \underline{EP}_l] + Q - W \quad (10.5) \end{aligned}$$

A menudo, es conveniente separar el término del trabajo en dos partes. El trabajo puede ser efectuado sobre el sistema para empujar material en la corriente de alimentación, y el trabajo, además, puede ser realizado por el sistema para empujar material hacia fuera en el efluente. Todo trabajo diferente al trabajo de *flujo* (por ej., el trabajo útil para hacer girar una turbina) se denomina *trabajo a la flecha*. La velocidad utilizada para efectuar este trabajo se designa como  $W_s$ . El trabajo de flujo para una corriente de entrada se puede calcular como se indica a continuación:

### 330 Ley de la conservación de la energía

$$\text{trabajo} = F \Delta l$$

donde  $F$  es la fuerza y  $\Delta l$  expresa la pequeña distancia a través de la que es empujada la masa sobre el límite del sistema.  $F = p_f A_f$ , donde  $p_f$  es la presión a la entrada, y  $A_f$  el área seccional. En esta forma:

$$\text{trabajo} = p_f A_f \Delta l = p_f \Delta V$$

donde  $\Delta V$  es el volumen del material que es empujado. Entonces:

$$\frac{\text{trabajo}}{\text{masa}} = p_f \frac{\Delta V}{\text{masa}} = p_f / \rho_f$$

dado que la masa por volumen es simplemente igual a la densidad. La velocidad para efectuar un trabajo es igual al trabajo sobre la masa, multiplicado por la masa por el tiempo, o sea  $\rho_f q_f p_f / \rho_f$ . Finalmente, como el trabajo se efectúa sobre el sistema, será necesario utilizar el signo negativo. De manera semejante, la velocidad del trabajo efectuado *por* el sistema para empujar una masa hacia fuera es  $\rho_i q_i p_i / \rho_i$ . En esta forma:

$$W = W_s - \rho_f q_f p_f / \rho_f + \rho_i q_i p_i / \rho_i \quad (10.6)$$

la ecuación 10.5 es una alternativa para la ecuación de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d[U + EC + EP]}{dt} &= \rho_f q_f [U_f + p_f / \rho_f + \underline{EC}_f + \underline{EP}_f] \\ &\quad - \rho_i q_i [U_i + p_i / \rho_i + \underline{EC}_i + \underline{EP}_i] \\ &\quad + Q - W_s \end{aligned} \quad (10.7)$$

A menudo en problemas de ingeniería aparece la combinación  $U + pV$  a la que se le da el nombre especial de *entalpía*, que se expresa mediante el símbolo  $H$ . Entonces, la entalpía por unidad de masa  $\underline{H}$ , será igual a  $\underline{U} + p/\rho$ :

$$H = U + pV \quad (10.8)$$

$$\underline{H} = \underline{U} + \frac{p}{\rho} \quad (10.9)$$

La ecuación 10.7 puede escribirse en la forma que se conoce comúnmente:

$$\begin{aligned} \frac{d[U + EC + EP]}{dt} &= \rho_f q_f [\underline{H}_f + \underline{EC}_f + \underline{EP}_f] \\ &\quad - \rho_i q_i [\underline{H}_i + \underline{EC}_i + \underline{EP}_i] \\ &\quad + Q - W_s \end{aligned} \quad (10.10)$$

En este aspecto será apropiado hacer un comentario respecto a las unidades. La energía interna, la entalpía, y el calor, normalmente, se miden

### 332 Ley de la conservación de la energía

figura 3.5 en la que se añade una variable fundamental dependiente con objeto de obtener un número suficiente de ecuaciones para la resolución del problema.

Este sistema se muestra en la figura 10.2. El área seccional del tanque es  $A$ , el área del orificio es  $A_0$ , la altura del líquido sobre el fondo para cualquier tiempo es  $h$ , y la densidad del líquido es  $\rho$ . El volumen de control que se utilizó previamente, se dibuja en la figura.

Se supone que la pérdida o ganancia de calor de alrededor es despreciable, de tal manera que  $Q = 0$ , y el único trabajo efectuado es el que se requiere para mover la masa cuando entra y sale del volumen de control. En esta forma,  $W_s = 0$  y la ecuación de la energía en la forma expresada en la ecuación 10.7 se convierte en:

$$\frac{d[U + EC + EP]}{dt} = \rho_f q_f [U_f + p_f/\rho_f + \underline{EC}_f + \underline{EP}_f] - \rho_l q_l [U_l + p_l/\rho_l + \underline{EC}_l + \underline{EP}_l] \quad (10.11)$$

Esto se simplifica considerablemente, haciendo notar que el aire está entrando al tanque, mientras que el líquido sale, de tal manera que  $\rho_f \ll \rho_l$ . De este modo el término del primer paréntesis cuadrado sobre el miembro derecho no será despreciable, y constituye el término de la presión  $\rho_f q_f p_f / \rho_f = q_f p_f$ . De manera semejante, sólo deberán tenerse en cuenta los términos relativos al líquido del tanque para el cálculo de las energías en el miembro izquierdo de la ecuación, debido a la gran diferencia en densidad. Existe también un flujo de aire a la misma velocidad a que sale el líquido, de tal manera que  $q_f = q_l = q$ . Por lo tanto, la ecuación de energía se convierte en:

$$\frac{d[U + EC + EP]}{dt} = q p_f - \rho q U_l - q p_l - \rho q \underline{EC}_l - \rho q \underline{EP}_l \quad (10.12)$$

Aquí se ha eliminado el subíndice "l" sobre la densidad del líquido, dado que  $\rho_l = \rho$ , la densidad del líquido en el tanque.

Se supone que el chorro de líquido a la salida está a la misma presión de los alrededores, de tal manera que  $p_f = p_l$  para un tanque que está abierto a la atmósfera y, por lo tanto, los términos de presión se anulan el uno al otro. Si se selecciona el fondo del tanque como el nivel de referencia para la energía potencial, entonces  $\underline{PE}_l = 0$ . También es conveniente expresar las energías en el miembro izquierdo a base de la masa, mediante  $U = \rho A h \underline{U}$ , etc; de tal manera que

$$\frac{d\{\rho Ah[\underline{U} + \underline{EC} + \underline{EP}]\}}{dt} = -\rho q \underline{U}_i - \rho q \underline{EC}_i \quad (10.13)$$

Deberá resolverse esta ecuación junto con la ecuación para la conservación de la masa que se derivó primeramente como ecuación 2.1

$$\frac{d[\rho Ah]}{dt} = -\rho q \quad (10.14)$$

La densidad del líquido y área a seccional son constantes y pueden eliminarse de la derivada. En esta forma:

$$\begin{aligned} \frac{d\{h[\underline{U} + \underline{EC} + \underline{EP}]\}}{dt} &= [\underline{U} + \underline{EC} + \underline{EP}] \frac{dh}{dt} \\ &+ h \left[ \frac{d\underline{U}}{dt} + \frac{d\underline{EC}}{dt} + \frac{d\underline{EP}}{dt} \right] \\ &= -\frac{q}{A} \underline{U}_i - \frac{q}{A} \underline{EC}_i \end{aligned} \quad (10.15)$$

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{q}{A} \quad (10.16)$$

Ahora será conveniente tratar uno a uno los términos restantes de la ecuación 10.15. La energía interna por unidad de masa,  $\underline{U}$ , es una constante, dado que la temperatura y densidad del líquido en el tanque no cambian. En esta forma:

$$\frac{d\underline{U}}{dt} = 0$$

Además, la corriente de salida estará a la misma temperatura y densidad del líquido en el tanque, de tal manera, que  $\underline{U} = \underline{U}_i$ . Junto con la ecuación 10.16, esto significa que:

$$\underline{U} \frac{dh}{dt} = -\frac{q}{A} \underline{U}_i$$

Todo el líquido del tanque se está moviendo a una velocidad uniforme  $q/A$  (velocidad de flujo volumétrico /área), de tal manera que

$$\underline{EC} = \frac{1}{2g_c} \left[ \frac{q}{A} \right]^2$$

### 334 Ley de la conservación de la energía

Es necesario recordar del estudio de mecánica en cursos de física elemental, que la energía potencial de una masa finita se expresa en función del centro de gravedad:

$$\underline{EP} = \frac{g}{g_c} [\text{altura del centro de gravedad sobre un nivel}]$$

El centro de gravedad en cualquier tiempo está a una altura  $h/2$ , de tal manera que

$$\underline{EP} = \frac{gh}{2g_c}$$

Finalmente, la velocidad de la corriente de salida es igual a la velocidad de flujo volumétrico/área del chorro de salida. Si se considera que el chorro de salida tiene la misma área que el orificio, esto será igual a  $q/A_0$ . De hecho, se sabe experimentalmente (y se requiere una aplicación muy difícil del principio de la conservación del momento para probarlo teóricamente) que el diámetro del chorro bajo un agujero, es solamente el 80% del orificio del diámetro. Así el área del chorro es del 60 al 65 por ciento del área del orificio y se puede expresar como:

$$\underline{EC}_t = \frac{1}{2g_c} \left[ \frac{q}{C_0 A_0} \right]^2$$

donde  $C_0$  es un número aproximadamente igual a 0.6 a 0.65.

Incluyendo todas las relaciones anteriores en la ecuación 10.15, se tiene:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{1}{2g_c} \left[ \frac{q}{A} \right]^2 + \frac{gh}{2g_c} \right\} \frac{dh}{dt} + h \left\{ \frac{1}{2g_c} \frac{d}{dt} \left[ \frac{q}{A} \right]^2 + \frac{q}{2g_c} \frac{dh}{dt} \right\} \\ = - \frac{q}{2g_c A} \left[ \frac{q}{C_0 A_0} \right]^2 \quad (10.17) \end{aligned}$$

Utilizando la ecuación 10.16 para la conservación de la masa se puede escribir:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{q}{A} \right]^2 = 2 \frac{q}{A} \frac{d}{dt} \left[ \frac{q}{A} \right] = 2 \frac{q}{A} \frac{d}{dt} \left[ - \frac{dh}{dt} \right] = -2 \frac{q}{A} \frac{d^2 h}{dt^2}$$

Factorizando el término  $[dh/dt]/2g_c$  de la ecuación 10.17, se obtiene

$$\left[ \frac{q}{A} \right]^2 + gh + 2h \frac{d^2 h}{dt^2} + gh \frac{dh}{dt} = \left[ \frac{q}{C_0 A_0} \right]^2$$

o

$$\left[ \frac{q}{C_0 A_0} \right]^2 \left\{ 1 - C_0^2 \left[ \frac{A_0}{A} \right]^2 \right\} = 2gh \left[ 1 + \frac{1}{g} \frac{d^2 h}{dt^2} \right] \quad (10.18)$$

El término  $C_0^2 A_0^2 / A^2$  puede despreciarse ya que, en comparación con uno, el error es mínimo. Si  $A_0 = 0.25A$ , entonces  $A_0^2 / A^2 = 0.063$ ; si  $A_0 = 0.1A$ , entonces  $A_0^2 / A^2 = 0.01$ ; etc. El término  $d^2 h / dt^2$  parece presentar algunos problemas, ya que la presencia de una segunda derivada significa dos integraciones; por lo tanto, dos constantes de integración y la necesidad de conocer *dos cosas* a la vez respecto al sistema a un tiempo dado. Probablemente se conoce la altura,  $h_0$ , cuando  $t = 0$ , pero sería sorprendente si la solución dependiera de la velocidad de flujo, o sea  $dh/dt$ , cuando  $t = 0$ . Esta observación intuitiva es equivalente a establecer que se espera que el término  $[1/g][d^2 h / dt^2]$  no sea de importancia para la mayoría de los casos, o sea que

$$\left| \frac{d^2 h}{dt^2} \right| \ll g \quad (10.19)$$

Esta suposición necesita verificarse posteriormente, aunque sin duda sería sorprendente encontrar aceleraciones en el vaciado de un tanque que sean del orden de 32 ft/seg./seg. Entonces la ecuación 10.18 se simplifica para dar, finalmente:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{q}{C_0 A_0} \right]^2 &= 2gh \\ q &= C_0 A_0 \sqrt{2gh} \end{aligned} \quad (10.20)$$

Esta es la relación deducida en el ejemplo 3.4, utilizando análisis dimensional. Esta proporcionalidad de  $q$  con la raíz cuadrada de  $h$  también se desarrolló experimentalmente en la sección 2.3. El valor de  $C_0$  fue de 0.65, calculado ahí a partir de los datos experimentales.

La suposición crítica que necesita verificarse es la que se expresa mediante la ecuación 10.19. Sustituyendo la ecuación 10.20 en la ecuación 10.16 para conservación de la masa, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dh}{dt} &= - \frac{C_0 A_0}{A} \sqrt{2gh} \\ h^{-1/2} dh &= - \frac{C_0 A_0}{A} [2g]^{1/2} dt \end{aligned}$$

Esto conduce después de integrarse a:

### 336 Ley de la conservación de la energía

$$h = h_0 \left[ 1 - \frac{C_0 A_0 \sqrt{2gt}}{2A\sqrt{h_0}} \right]^2$$

lo cual es, por supuesto, la forma que se ajusta a los datos experimentales en la figura 2.6. Entonces:

$$\frac{1}{g} \frac{d^2h}{dt^2} = C_0^2 \left[ \frac{A_0}{A} \right]^2 \ll 1$$

Esto es, la suposición de que  $d^2h/dt^2$  puede despreciarse, se deriva de poder despreciar  $C_0^2 A_0^2 / A^2$  en comparación con 1.

El resultado que se derivó aquí sería solamente de interés transitorio si no fuera por el hecho de que, al reflexionar, se reconoce que la “fuerza motriz” del flujo a través del orificio es la diferencia de presiones. Dentro del tanque, justamente debajo del orificio, la presión es  $p_A + \rho gh/g_c$ , donde  $p_A$  es la presión ambiente fuera del tanque y  $\rho gh/g_c$  es la presión extra debida al peso de la columna de líquido; fuera, la presión es simplemente  $p_A$ . Por consiguiente, la diferencia de presión denotada por  $\Delta p$ , es:

$$\Delta p = \rho gh/g_c$$

y la ecuación 10.20 puede reescribirse como:

$$q = C_0 A_0 \sqrt{2g_c \Delta p / \rho} \quad (10.21)$$

(Esto se obtuvo también en el ejemplo 3.4 mediante análisis dimensional). Por consiguiente, considerando el problema especial del flujo desde un tanque, el desarrollo se dirige hasta establecer una relación —que siempre debe ser válida— entre la velocidad de flujo y la diferencia de presión, para el flujo de un líquido a través de una obstrucción; en esta relación, el parámetro único,  $C_0$  debe obtenerse experimentalmente. Esta es la base para el diseño de *medidores de flujo de orificio*, donde puede obtenerse la velocidad de flujo midiendo la caída de presión a través de un orificio en un líquido que fluye.

## 10.5 CAPACIDAD CALORIFICA

La finalidad de esta sección es demostrar la forma en que la entalpía y la energía interna están relacionadas con cantidades que pueden medirse experimentalmente. Considere primero una forma experimental de determinar una cantidad llamada la *capacidad calorífica* que se relaciona como sigue a  $H$  y a  $U$ .

Si un material absorbe cierta cantidad de calor,  $\Delta q$ , por experiencia se conoce que la temperatura aumenta en una cantidad determinada  $\Delta T$ . Mediante la siguiente fórmula es posible definir una cantidad llamada capacidad calorífica promedio para el material en cuestión:

$$\Delta q = C_{AV} \Delta T$$

ó

$$C_{AV} = \frac{\Delta q}{\Delta T}$$

Una capacidad calorífica instantánea puede definirse como  $\Delta q$  y  $\Delta T$  que se hace sumamente pequeña:

$$C \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{dq}{dT} \quad (10.22)$$

La mejor forma para determinar  $C$ , es un experimento intermitente. Para un sistema intermitente  $q_f = q_t = 0$ , y el balance general de energía, ecuación 10.5, se simplifica a:

$$\frac{d[U + EC + EP]}{dt} = Q - W \quad (10.23)$$

Puesto que un sistema intermitente es un tanque en una posición fija en el laboratorio, los cambios de energía potencial y cinética serán cero y la descripción matemática se transforma en:

$$\frac{dU}{dt} = Q - W$$

ó

$$Q = \frac{dU}{dt} + W \quad (10.24)$$

$Q$  es la velocidad a que se introduce calor al sistema,  $dq/dt$ , y  $W$  es la velocidad de efectuar trabajo,  $dw/dt$ . Por consiguiente:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dw}{dt}$$

Cada término es una derivada, de manera que puede integrarse para obtener:

$$\Delta q = \Delta U + \Delta w \quad (10.25)$$

donde  $\Delta q$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta w$  se refieren, respectivamente, a los cambios en  $q$ ,  $U$  y  $w$  dentro del intervalo de tiempo especificado.

Los experimentos en este sistema intermitente pueden efectuarse en dos

### 338 Ley de la conservación de la energía

formas. Si se tiene un sistema totalmente cerrado, el volumen permanecerá constante y no podrá efectuarse trabajo. La ecuación 10.25 se convierte en:

$$\Delta q = \Delta U \quad (10.26)$$

Cuando el volumen total del sistema permanece constante (por ej. un tanque lleno, sellado) y la masa total de la composición no varía, se define la *capacidad calorífica a volumen constante*  $C_V$ , a partir de la ecuación 10.22 como:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta q}{\Delta T} \right)_{V, n_i} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_{V, n_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (10.27)$$

El símbolo  $(\partial U / \partial T)_{V, n_i}$  significa la derivada parcial de  $U$  con respecto a  $T$ , manteniendo constante el volumen ( $V$ ) y el número de moles de cada especie ( $n_i$ ). La definición de derivada parcial puede consultarse en la sección 15.11. En la ecuación 10.27 las unidades de  $C_V$  son BTU/grado  $F$  o calorías/grado  $C$ . Es más común trabajar con la *capacidad calorífica por unidad de masa*,  $\underline{c}_V$ , o *capacidad calorífica por unidad de mol*,  $\underline{\xi}_V$ , obtenidas dividiendo cada miembro de la ecuación 10.27 entre la masa total o el número de moles, respectivamente:

$$\underline{c}_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\rho, c_i} \quad (10.28)$$

$$\underline{\xi}_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\rho, c} \quad (10.29)$$

Aquí  $\underline{U}$  se refiere a la energía interna por mol y, puesto que el volumen está fijo, las derivadas parciales en la ecuación 10.28 y 10.29 se toman a densidad y concentraciones constantes. Las unidades de  $\underline{c}_V$  son BTU/lb<sub>m</sub> °F o cal/g °C y las de  $\underline{\xi}_V$  BTU/lb-mol °F o cal/g-mol °C.

Otra manera de verificar el experimento intermitente es a presión constante. Esto puede hacerse como se muestra en la figura 10.3, encerrando el cilindro con un pistón móvil, de manera que el volumen pueda variar si es necesario, para permitir que la presión permanezca siempre igual a un valor especificado. En este caso  $W_s$  no es cero, puesto que el sistema efectuará trabajo sobre los alrededores si el material se expande sin adición de calor. Entonces, se define la *capacidad calorífica a presión constante*,  $C_p$ , a partir de la ecuación 10.22 como:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta q}{\Delta T} \right)_{p, n_i} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U + \Delta w}{\Delta T} \right)_{p, n_i}$$

La relación  $\Delta q = \Delta U + \Delta w$  es la ecuación 10.25.  $\Delta w$  puede expresarse en función de la presión contra la que se efectúa la expansión o contracción, y

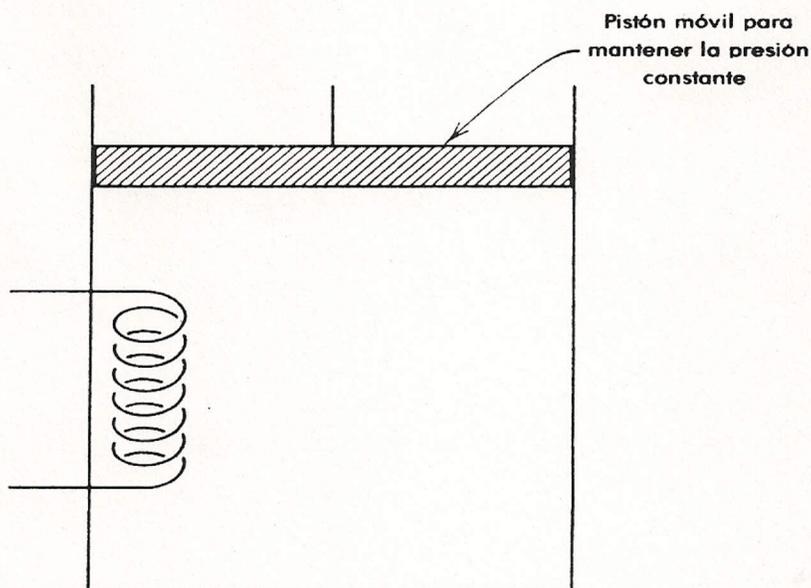


FIGURA 10.3 Sistema a presión constante.

que causa el cambio de volumen correspondiente:

$$\Delta w = p \Delta V$$

Puesto que  $p$  es constante,  $p \Delta V = \Delta pV$ . Por consiguiente:

$$\Delta U + \Delta w = \Delta U + \Delta pV = \Delta [U + pV] = \Delta H$$

donde la entalpía,  $H = U + pV$ , es un término que se introdujo por primera vez en la ecuación 10.8. Por consiguiente:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_{p, ni} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, ni} \quad (10.30)$$

Entonces, las capacidades caloríficas por unidad de masa,  $c_p$ , y por unidad de mol,  $\underline{c}_p$ , se convierten en:

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, ci} \quad (10.31)$$

$$\underline{c}_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, ci} \quad (10.32)$$

Aquí  $H$  se refiere a entalpía por mol. En la figura 10.4 y en la tabla 10.1 se muestran datos típicos de capacidades caloríficas. Se han tabulado las capacidades caloríficas de muchos materiales de interés, y se dispone de

### 340 Ley de la conservación de la energía

extensas compilaciones en: *International Critical Tables, Handbook of Chemistry and Physics*, y *Chemical Engineers' Handbook*.

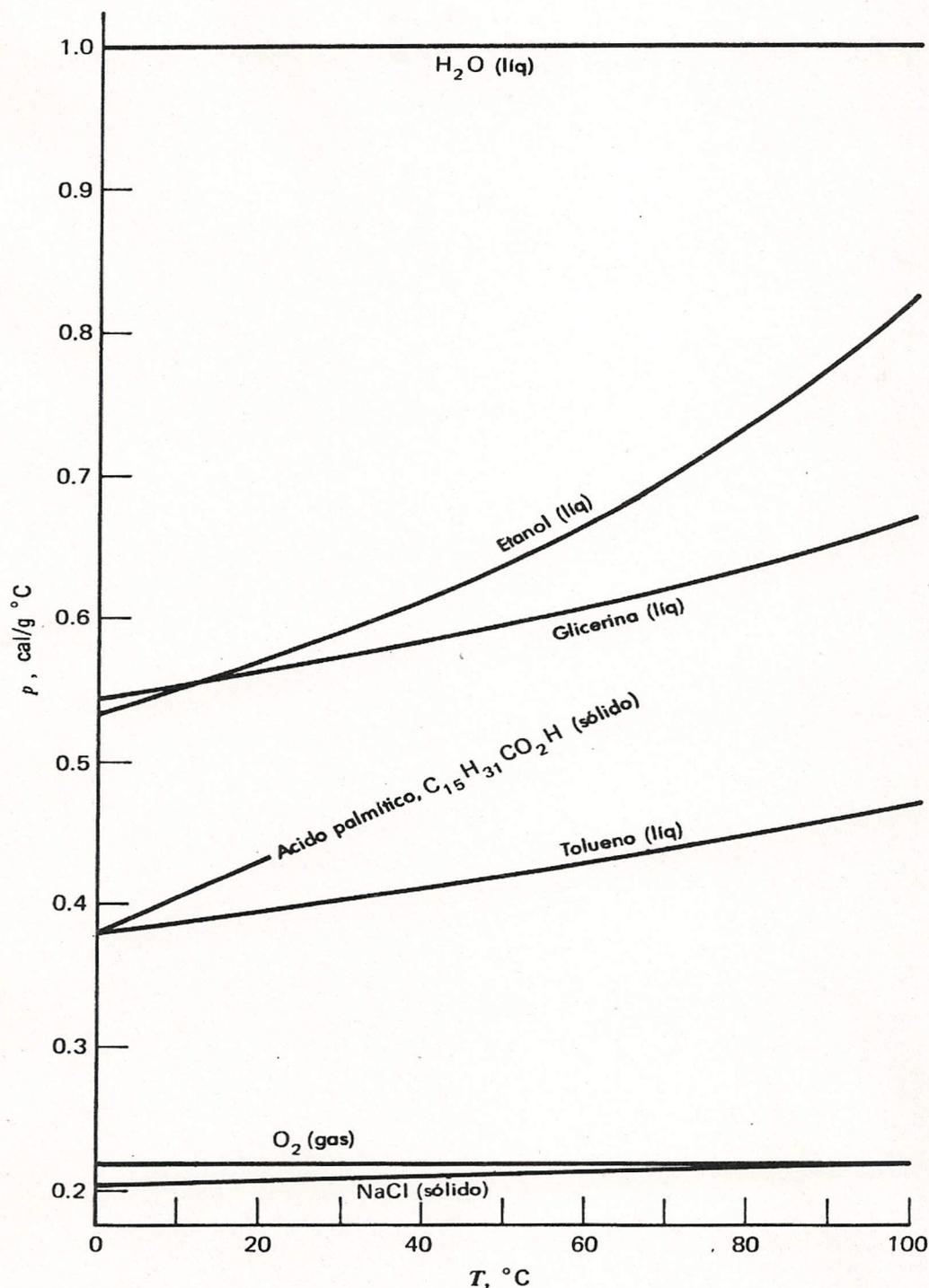


FIGURA 10.4 Capacidades caloríficas  $c_p$  para diversas sustancias como una función de la temperatura.

En la tabla 10.1 se muestran solamente datos de  $c_p$  para sólidos y líquidos. Evidentemente el cambio de volumen será despreciable para estas fases en la medida de  $c_p$ , de manera que  $\Delta q$  no debe diferir considerablemente en los experimentos a volumen y a presión constantes. Por consiguiente, para sólidos y líquidos  $c_p = c_V$ ,  $c_p = c_V$ . En fisicoquímica se demuestra que para gases monoatómicos ideales  $c_p = c_V + R$ , donde  $R$  es la constante de los gases, y para muchos gases reales la relación  $c_p/c_V$  es aproximadamente 1.4. También debe notarse que la definición de BTU y caloría son tales que:

$$1 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}_m \text{ } ^\circ\text{F}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}}$$

TABLA 10.1 Capacidades caloríficas por unidad de masa a presión y volumen constante para materiales típicos.

Material	Estado	$T, ^\circ\text{C}$	$c_p$ cal/g $^\circ\text{C}$	$c_V$ cal/g $^\circ\text{C}$
Plata	sólido	20	0.032	
Acero	sólido	20	0.11	
Carbón	sólido	10	0.16	
Cloruro de sodio	sólido	0	0.20	
Urea	sólido	20	0.32	
Agua (hielo)	sólido	-10	0.53	
Parafina	sólido	20	0.69	
Mercurio	líquido	20	0.033	
Dióxido de azufre	líquido	20	0.33	
Acido sulfúrico	líquido	20	0.34	
Tolueno	líquido	50	0.42	
Aguarrás	líquido	18	0.42	
Glicerina	líquido	15	0.56	
Aceite de oliva	líquido	15	0.57	
Etilenglicol	líquido	15	0.57	
Etanol	líquido	23	0.58	
Agua	líquido	18	1.00	
Dióxido de azufre	gas, 1 atm	15	0.15	0.12
Oxígeno	gas, 1 atm	15	0.22	0.16
Nitrógeno	gas, 1 atm	15	0.25	0.18
Etileno	gas, 1 atm	15	0.36	0.29
Agua (vapor)	gas, 1 atm	100	0.48	0.36
Hidrógeno	gas, 1 atm	15	3.39	2.42

Ocasionalmente, las capacidades caloríficas se indican en unidades de PCU/lb<sub>m</sub>  $^\circ\text{C}$ . Esta es una unidad mixta métrica-ingeniería, donde 1 PCU = 1.8 BTU y, como consecuencia:

### 342 Ley de la conservación de la energía

$$\frac{1 \text{ PCU}}{\text{lb}_m \text{ } ^\circ\text{C}} = \frac{1 \text{ BTU}}{\text{lb}_m \text{ } ^\circ\text{F}}$$

A menudo, las capacidades caloríficas se indican sin unidades como *calor específico*, que es la relación de la capacidad calorífica a la del agua líquida a una atmósfera de presión y 20°C. El valor de la última es 0.99947 cal/g°C, de manera que el calor específico, si se le asignan las unidades adecuadas, puede utilizarse directamente en lugar de la capacidad calorífica.

El conocimiento de la capacidad calorífica permite calcular los cambios de entalpía o energía interna, como resultado de los cambios de temperatura. Por ejemplo, la ecuación 10.31 puede reescribirse:

$$p, c_i: \text{ constante} \quad dH = \underline{c}_p dT$$

e integrando entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ ,

$$p, c_i: \text{ constante} \quad \underline{H}(T_2) = \underline{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \underline{c}_p dT \quad (10.33)$$

Si  $\underline{c}_p$  es una constante dentro del rango de temperatura dado, como es frecuentemente el caso en líquidos

$$\underline{c}_p = \text{ constante:} \quad \underline{H}(T_2) = \underline{H}(T_1) + \underline{c}_p [T_2 - T_1] \quad (10.34)$$

A menudo, los datos concuerdan con la ecuación empírica:

$$\underline{c}_p = a + bT + cT^2 \quad (10.35)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta, °R o °K. Entonces, la ecuación 10.33 se convierte en:

$$\begin{aligned} \underline{H}(T_2) &= \underline{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [a + bT + cT^2] dT \\ &= \underline{H}(T_1) + a[T_2 - T_1] + \frac{b}{2} [T_2^2 - T_1^2] + \frac{c}{3} [T_2^3 - T_1^3] \end{aligned} \quad (10.36)$$

En forma similar se obtienen las ecuaciones para  $\underline{U}$ ,  $\underline{U}$  y  $\underline{H}$  que son análogas a la ecuación 10.33, a partir de las ecuaciones 10.28, 10.29 y 10.32:

$$\rho, c_i \text{ constante:} \quad \underline{U}(T_2) = \underline{U}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \underline{c}_V dT \quad (10.37)$$

$$\rho, c_i \text{ constante:} \quad \underline{U}(T_2) = \underline{U}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \underline{c}_V dT \quad (10.28)$$

$$p, c_i \text{ constante:} \quad \underline{H}(T_2) = \underline{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \underline{c}_p dT \quad (10.39)$$

### Ejemplo 10.1

La capacidad calorífica del agua líquida a una atm. es prácticamente constante e igual a un BTU/lb<sub>m</sub> °F. ¿Cuál es el cambio de entalpía de 3 lb<sub>m</sub> cuando la temperatura cambia de 77°F a 32°F?

De la ecuación 10.34 para  $c_p$ , constante,

$$H(32^\circ\text{F}) = H(77^\circ\text{F}) + 1 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}_m \text{ } ^\circ\text{F}} [32 - 77]$$

$$H(32^\circ\text{F}) - H(77^\circ\text{F}) = -45 \text{ BTU/lb}_m$$

$$H(32^\circ\text{F}) - H(77^\circ\text{F}) = [3 \text{ lb}_m] [-45 \text{ BTU/lb}_m] = -135 \text{ BTU}$$

### Ejemplo 10.2

La capacidad calorífica del tolueno líquido a presión atmosférica en el rango  $280^\circ\text{K} \leq T \leq 360^\circ\text{K}$  se representa adecuadamente mediante la ecuación:

$$c_p = -0.28 + 2.3 \times 10^{-3} T, \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

donde  $T$  está en grados Kelvin. ¿Cuál es el cambio en entalpía por gramo al calentar el líquido desde  $10^\circ\text{C}$  hasta  $60^\circ\text{C}$ ?

$$10^\circ\text{C} = 283^\circ\text{K}, \quad 60^\circ\text{C} = 333^\circ\text{K}$$

De la ecuación 10.33:

$$\begin{aligned} H(333^\circ\text{K}) &= H(283^\circ\text{K}) + \int_{283}^{333} [-0.28 + 2.3 \times 10^{-3} T] dT \\ &= H(283^\circ\text{K}) - 0.28[333 - 283] \\ &\quad + \frac{2.3 \times 10^{-3}}{2} [333^2 - 283^2] \end{aligned}$$

(Advierta que  $333^2 - 283^2 = [333 - 283][333 + 283] = 50 \times 616$ .)

$$H(333^\circ\text{K}) - H(283^\circ\text{K}) = 21.4 \text{ cal/g}$$

En las publicaciones especializadas pueden obtenerse fácilmente valores  $c_p$  y  $c_V$  para materiales puros y algunas mezclas comunes. Sin embargo, para la mayoría de las mezclas de interés, no están tabulados los datos de capacidad calorífica, y es necesario efectuar medidas experimentales en el rango deseado o desarrollar procedimientos racionales para calcular las capacidades caloríficas de mezclas, a partir de las capacidades caloríficas de los componentes puros. Este último problema se tratará después de estudiar el concepto de entalpía molar parcial.

## 10.6 CANTIDADES MOLARES PARCIALES

Cuando se definió la energía interna se indicó que, puesto que a una composición fija la temperatura y el volumen fijan la presión, es suficiente considerar la energía interna como una función de la temperatura, volumen y composición. Se seleccionan la temperatura y el volumen en lugar de la temperatura y la presión debido a que la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V$ , permite calcular el cambio de energía interna cuando el volumen es fijo. En forma similar, puesto que el cambio de entalpía con la temperatura puede calcularse conociendo  $C_p$ , la capacidad calorífica a presión constante, es natural considerar la entalpía como función de la temperatura, la presión y la composición. En notación funcional, esto se escribe:

$$H = H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_S) \quad (10.40)$$

$$U = U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_S) \quad (10.41)$$

Aquí  $n_1, n_2, \dots, n_S$  se refieren al número de moles de cada especie  $S$  que forma el sistema.

Si se introducen pequeños cambios  $\Delta T, \Delta p, \Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_S$  en  $T, p, n_1, n_2, \dots, n_S$ , respectivamente, entonces el pequeño cambio en  $H$ , representado como  $\Delta H$ , puede deducirse de la definición de la derivada parcial, sección 15.11:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} \Delta T + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} \Delta p + \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_i} \Delta n_1 \\ & + \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_i} \Delta n_2 + \dots + \left( \frac{\partial H}{\partial n_S} \right)_{T, p, n_i} \Delta n_S \quad (10.42) \end{aligned}$$

La notación  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i}$  significa una derivada parcial manteniendo constante  $T, p$ , y el número de moles de cada especie presente, excepto la especie  $j$ . Por supuesto, el coeficiente de  $\Delta T$  es  $C_p$ . El coeficiente de  $\Delta p$  no se derivará en función de cantidades factibles de determinar experimentalmente, pero en los textos de termodinámica puede consultarse que es igual a:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (10.43)$$

Posteriormente, al final del capítulo se demostrará que este término es pequeño para líquidos y sólidos, donde la densidad es esencialmente constante, y que ésta es la razón de que la entalpía de un líquido no dependa considerablemente de la presión. Los coeficientes restantes en la ecuación 10.42 pueden medirse experimentalmente, y se les denomina *entalpía molar parcial*,  $\tilde{H}_j$ :

$$\tilde{H}_j = \left. \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} \quad i \neq j \quad (10.44)$$

La entalpía molar parcial tiene unidades de BTU/lb-mol o cal/g-mol. Entonces, la ecuación 10.42 puede escribirse como:

$$\Delta H = C_p \Delta T + \left[ V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right] \Delta p + \tilde{H}_1 \Delta n_1 + \tilde{H}_2 \Delta n_2 + \cdots + \tilde{H}_S \Delta n_S \quad (10.45)$$

Si los cambios pequeños  $\Delta T, \Delta p, \Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_S$  se efectúan en un intervalo de tiempo,  $\Delta t$  puede escribirse:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} + \left[ V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right] \frac{\Delta p}{\Delta t} + \tilde{H}_1 \frac{\Delta n_1}{\Delta t} + \tilde{H}_2 \frac{\Delta n_2}{\Delta t} + \cdots + \tilde{H}_S \frac{\Delta n_S}{\Delta t}$$

y en el límite cuando  $\Delta t \rightarrow 0$ :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \left[ V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right] \frac{dp}{dt} + \tilde{H}_1 \frac{dn_1}{dt} + \tilde{H}_2 \frac{dn_2}{dt} + \cdots + \tilde{H}_S \frac{dn_S}{dt} \quad (10.46)$$

La ecuación 10.46 es una aplicación de la regla de cadena, ecuación 15.29. Igualmente note que:

$$\Delta U = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} \Delta T + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} \Delta V + \left. \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_i} \Delta n_1 + \left. \frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_i} \Delta n_2 + \cdots + \left. \frac{\partial U}{\partial n_S} \right)_{T, V, n_i} \Delta n_S \quad (10.47)$$

El primer coeficiente es  $C_V$ . Sin demostración, considere la ecuación termodinámica:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} - p \quad (10.48)$$

### 346 Ley de la conservación de la energía

y defina la *energía interna molar parcial*,  $\tilde{U}_j$ :

$$\tilde{U}_j = \left( \frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_i} \quad (10.49)$$

$i \neq j$

Entonces, la ecuación 10.47 puede escribirse:

$$\Delta U = C_V \Delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} - p \right] \Delta V + \tilde{U}_1 \Delta n_1 + \tilde{U}_2 \Delta n_2 + \cdots + \tilde{U}_S \Delta n_S$$

o, en función de los cambios en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ , que tiende a cero,

$$\frac{dU}{dt} = C_V \frac{dT}{dt} + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} - p \right] \frac{dV}{dt} + \tilde{U}_1 \frac{dn_1}{dt} + \tilde{U}_2 \frac{dn_2}{dt} + \cdots + \tilde{U}_S \frac{dn_S}{dt} \quad (10.50)$$

El coeficiente de  $dV/dt$  es despreciable para la mayoría de los líquidos y sólidos de manera que puede considerarse que  $U$  depende de la temperatura y composición de estas fases.

Las ecuaciones que definen las cantidades molares parciales, ecuaciones 10.44 y 10.49, contienen intrínsecamente la descripción del experimento requerido para medir  $\tilde{H}_i$  y  $\tilde{U}_i$ . A una composición dada, la temperatura y la presión, o la temperatura y el volumen quedan fijos, y entonces se agrega una pequeña cantidad ( $\Delta n_i$ ) de la especie  $i$  y se mide el cambio en  $H$  o en  $U$ . Esto es necesario en cada mezcla de interés y es obvio que no resulta práctico. Sin embargo, resulta que frecuentemente se presentan ciertos agrupamientos de cantidades molares parciales y, a menudo, pueden medirse y registrarse sin gran dificultad. En seguida se verá cómo sucede.

Para los cálculos subsecuentes es útil derivar otras relaciones entre la entalpía de una mezcla y las entalpías molares parciales. Se efectuará un experimento a temperatura y presión constante. En la ecuación 10.45, esto significa  $\Delta T = \Delta p = 0$ . En un tanque vacío se mezclan  $\Delta n_A$  moles de  $A$  y  $\Delta n_B$  moles de  $B$ . La entalpía total es entonces:

$$\Delta H = \tilde{H}_A \Delta n_A + \tilde{H}_B \Delta n_B$$

A lo anterior, se agrega una cantidad igual de una mezcla de concentración idéntica. Puesto que todo se duplica exactamente, la entalpía se duplica a una cantidad  $2 \Delta H$ , mientras que el número de moles de  $A$  y  $B$ , es ahora  $2 \Delta n_A$  y  $2 \Delta n_B$ . Por consiguiente:

$$2 \Delta H = \tilde{H}_A [2 \Delta n_A] + \tilde{H}_B [2 \Delta n_B]$$

$\tilde{H}_A$  y  $\tilde{H}_B$  permanecen iguales, de manera que dependen solamente de las concentraciones, no del número total de moles. El proceso se repite  $N$  veces para dar finalmente:

$$N \Delta H = \tilde{H}_A [N \Delta n_A] + \tilde{H}_B [N \Delta n_B]$$

Como se empezó con un tanque vacío, el número de moles es  $n_A = N \Delta n_A$ ,  $n_B = N \Delta n_B$ , mientras que la entalpía total es  $N \Delta H$ . Por consiguiente:

$$H = n_A \tilde{H}_A + n_B \tilde{H}_B$$

En forma más general, para una mezcla de  $S$  componentes,

$$H = n_1 \tilde{H}_1 + n_2 \tilde{H}_2 + \cdots + n_S \tilde{H}_S \quad (10.51)$$

La relación equivalente para  $U$  es:

$$U = n_1 \tilde{U}_1 + n_2 \tilde{U}_2 + \cdots + n_S \tilde{U}_S \quad (10.52)$$

Si se observa que  $\underline{H} = H/\rho V$ ,  $c_i = n_i/V$ , estas ecuaciones pueden reescribirse como:

$$\underline{H} = \frac{1}{\rho} [c_1 \tilde{H}_1 + c_2 \tilde{H}_2 + \cdots + c_S \tilde{H}_S] \quad (10.53)$$

$$\underline{U} = \frac{1}{\rho} [c_1 \tilde{U}_1 + c_2 \tilde{U}_2 + \cdots + c_S \tilde{U}_S] \quad (10.54)$$

$\rho$  es la densidad de la mezcla a la temperatura y las concentraciones especificadas.

## 10.7 CALOR DE SOLUCION

El *calor de solución* o *calor de mezclado* es una cantidad relacionada a la entalpía molar parcial, que se requiere frecuentemente en casos en que se van a mezclar materiales. Considere un experimento en que  $n_A$  moles de  $A$  puro y  $n_B$  moles de  $B$  puro se mezclan en un sistema en que puede medirse exactamente la adición o extracción de calor necesarias, para mantener la temperatura en un valor constante. En la figura 10.5 se muestra la situación física. Generalmente, los datos se obtienen a 25°C.

Es conveniente trabajar en unidades molares. Aplicando la ley de la conservación de la masa a cada especie, se obtiene:

$$M_{wA} \frac{dn_A}{dt} = \rho_A q_{Af} \quad (10.55A)$$

$$M_{wB} \frac{dn_B}{dt} = \rho_B q_{Bf} \quad (10.55B)$$

### 348 Ley de la conservación de la energía

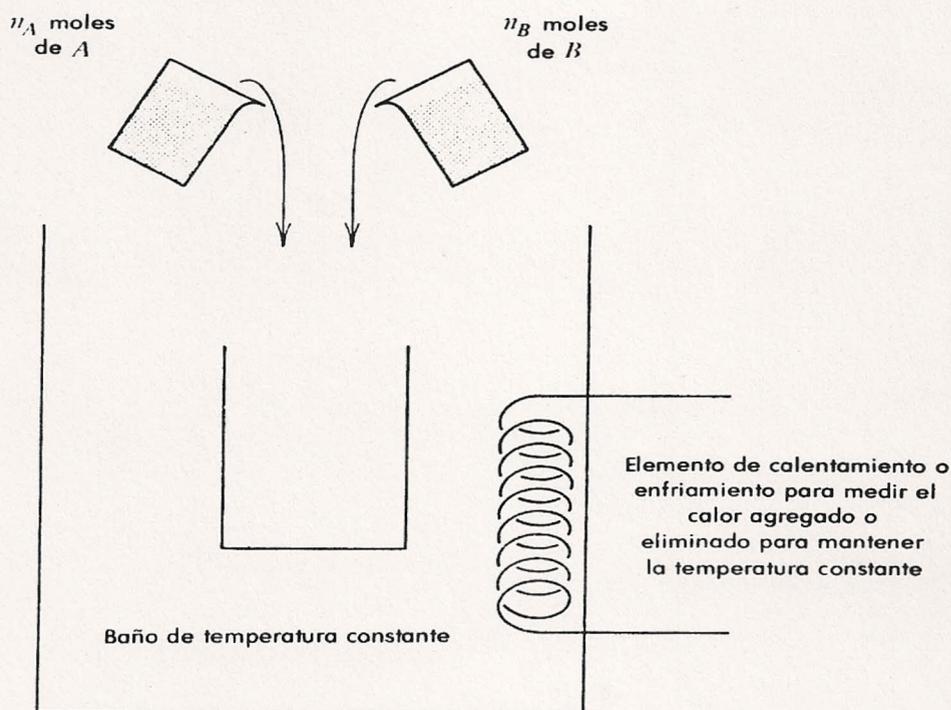


FIGURA 10.5 Determinación del calor de solución.

$M_{wA}$  y  $M_{wB}$  son los pesos moleculares y  $q_{Af}$  y  $q_{Bf}$  son las velocidades de flujo volumétrico de A y B al sistema, respectivamente. El balance de energía se obtiene modificando la ecuación 10.10 para tomar en cuenta el hecho de que hay dos corrientes de entrada. Note que  $q_i = 0$ ,  $W_S = 0$ , de manera que despreciando los términos de energía potencial y cinética:

$$\frac{dU}{dt} = \rho_A q_{Af} \underline{H}_A + \rho_B q_{Bf} \underline{H}_B + Q \quad (10.56)$$

Ahora  $\underline{H}_A = \underline{H}_A / M_{wA}$ ,  $\underline{H}_B = \underline{H}_B / M_{wB}$ , y al sustituir en las ecuaciones 10.55, el balance de energía puede escribirse como:

$$\frac{dU}{dt} = \underline{H}_A \frac{dn_A}{dt} + \underline{H}_B \frac{dn_B}{dt} + Q \quad (10.57)$$

Se supondrá que  $dpV/dt$  es despreciable en comparación con  $dH/dt$ , una estimación que se justificará más adelante, para sistemas líquidos. Por consiguiente:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{dpV}{dt} \approx \frac{dH}{dt} \quad (10.58)$$

Las entalpías por mol de material puro,  $\underline{H}_A$  y  $\underline{H}_B$ , son constantes, siempre y cuando, la temperatura sea fija, mientras que  $Q = dq/dt$ . Por

consiguiente, la ecuación 10.57 puede escribirse como:

$$\frac{d}{dt} [H - \underline{H}_A n_A - \underline{H}_B n_B - \mathbf{q}] = 0$$

$$H - \underline{H}_A n_A - \underline{H}_B n_B - \mathbf{q} = \text{constante}$$

donde  $\mathbf{q}$  es la cantidad constante de calor total agregada al sistema. Cuando el tanque está vacío  $H = 0$ , de manera que la constante es cero, y se tiene:

$$H = \underline{H}_A n_A + \underline{H}_B n_B + \mathbf{q} \quad (10.59)$$

De la ecuación 10.51, puede expresarse  $H$  en términos de las entalpías molares parciales:

$$H = \tilde{H}_A n_A + \tilde{H}_B n_B$$

Por consiguiente:

$$\tilde{H}_A n_A + \tilde{H}_B n_B = \underline{H}_A n_A + \underline{H}_B n_B + \mathbf{q} \quad (10.60)$$

Recuerde que  $\underline{H}_A$  es la entalpía por mol de  $A$  puro,  $\tilde{H}_A$  la entalpía molar parcial de  $A$  en la mezcla de  $A$  y  $B$ .

Algunas veces, al mezclar dos sustancias, no es necesario agregar o eliminar calor para mantener la temperatura constante. Entonces  $\mathbf{q} = 0$  y la ecuación 10.60 requiere que  $\tilde{H}_A = \underline{H}_A$ ,  $\tilde{H}_B = \underline{H}_B$ . O sea, las entalpías molares parciales son iguales a las entalpías por mol de componente puro. Estas soluciones se denominan *ideales*. Cuando una solución es ideal, el análisis se simplifica considerablemente, puesto que las entalpías de los componentes puros pueden sustituirse por las entalpías molares parciales y las primeras pueden relacionarse directamente a las capacidades caloríficas de los componentes puros, cuyos valores son fáciles de localizar en tablas.

Sin embargo muchas mezclas de interés pragmático muestran efectos caloríficos al formarse. La cantidad de calor medida que se requiere para mantener la temperatura se denomina *calor de solución* y se representa como  $\Delta H_s$ . La ecuación 10.60 puede escribirse entonces como:

$$\Delta H_s = \mathbf{q} = n_A [\tilde{H}_A - \underline{H}_A] + n_B [\tilde{H}_B - \underline{H}_B] \quad (10.61)$$

Generalmente, los datos se registran "por mol de soluto":

$$\Delta \underline{H}_s = \frac{\mathbf{q}}{n_A} = \tilde{H}_A - \underline{H}_A + \frac{n_B}{n_A} [\tilde{H}_B - \underline{H}_B] \quad (10.62)$$

$\Delta \underline{H}_s$  se denomina el *calor integral de solución*. En la figura 10.6, se muestran los datos típicos para varias soluciones acuosas a 25°C. Recuerde que 1 kcal = 1000 cal. Si  $\Delta \underline{H}_s$  es positivo, entonces, de acuerdo con la convención aceptada para  $\mathbf{q}$ , esto significa que debe agregarse calor durante el mezclado para mantener la temperatura. Lo que se denomina un mezclado

### 350 Ley de la conservación de la energía

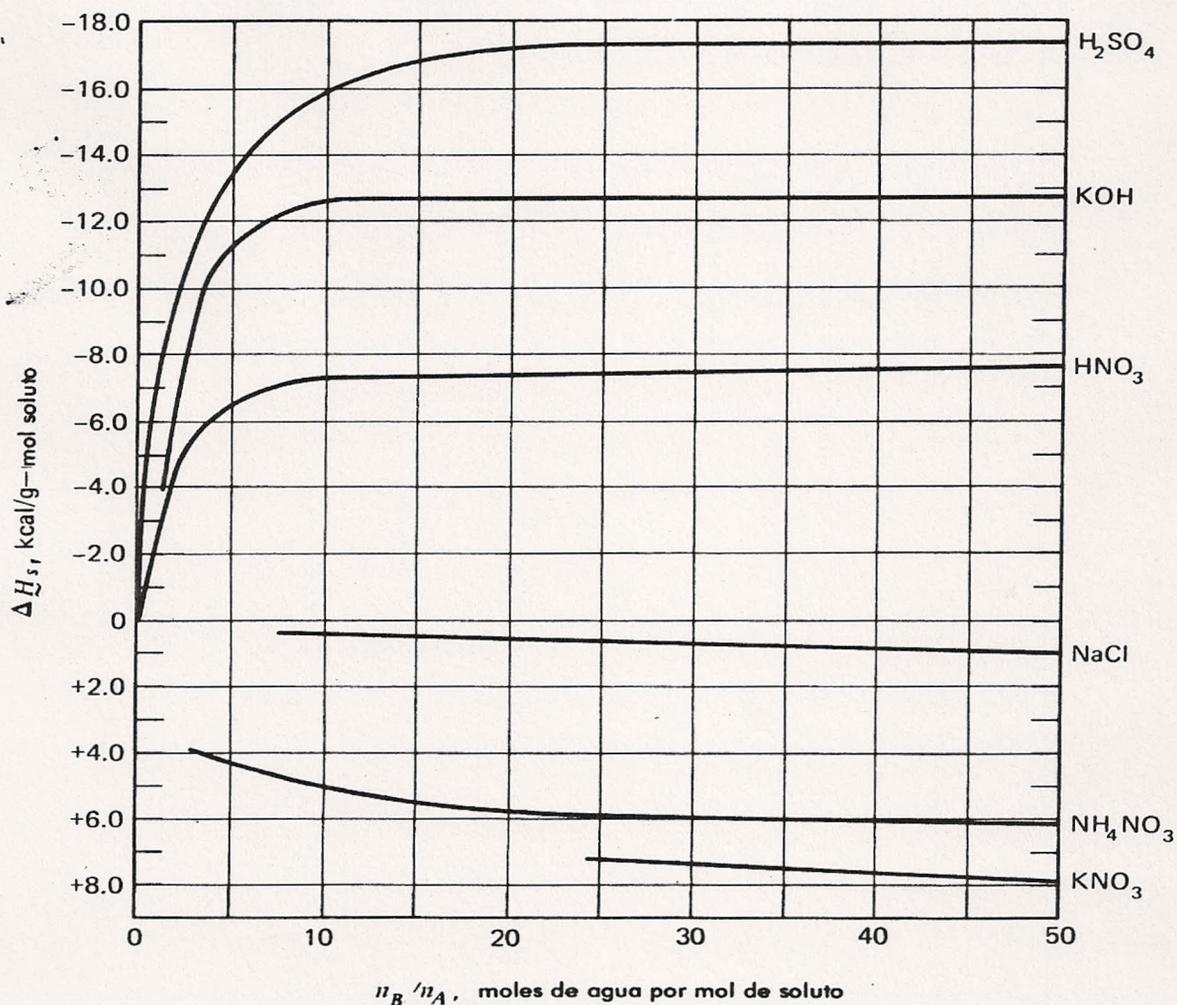


FIGURA 10.6 Calores de solución en agua 25°C. Valores seleccionados de Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Standards Circ. # 500 and supplements, 1952.

TABLA 10.2 Calor de solución a 25°C en agua a una dilución infinita para compuestos seleccionados

Compuesto	$\Delta \tilde{H}_s$ a dilución infinita (kcal/g-mol)
Acido acético	+2.3
Nitrato de amonio	+6.5
Sulfato cuproso	-11.6
Yoduro de magnesio	-50.2
o-Nitrofenol	+6.3
p-Nitrofenol	+4.5
Hidróxido de potasio	-12.9
Yoduro de potasio	+5.2
Cloruro de sodio	+1.2
Citrato de sodio	-5.3
Sacarosa	+1.3

*endotérmico*. Cuando  $\Delta H_s < 0$  debe extraerse calor para mantener la temperatura. Esto se conoce como *mezclado exotérmico*.

Los datos de calor de solución para el sistema ácido sulfúrico-agua son útiles al hacer un examen más detallado. En la nomenclatura,  $A$  será ácido sulfúrico,  $B$  agua. El calor de solución para este sistema depende considerablemente de la concentración, hasta una relación molar de 30 moles de agua a un mol de ácido. Después de este punto,  $\Delta H_s$  se hace constante en  $-17.5$  Kcal/mol ácido (1 Kcal = 1000 cal.). Frecuentemente, este valor constante se conoce como *calor de solución a dilución infinita*, y se representa por el término  $\tilde{H}_A - H_A$  en la ecuación 10.62. A dilución infinita, el segundo término de la ecuación, que representa la diferencia existente entre la entalpía molar parcial del agua y la entalpía por mol de agua, se aproxima a cero, porque la solución es agua en su mayor parte. En el otro extremo de la escala de concentración,  $\Delta H_s$  es igual a cero. No hay agua en el sistema ( $n_B = 0$ ) y la entalpía molar parcial de ácido sulfúrico  $\tilde{H}_A$  en una mezcla de ácido sulfúrico puro se hace igual a  $H_A$ , la entalpía por mol de ácido sulfúrico.

En cualquiera de las tablas estándar de constantes físicas puede encontrarse tabulado el calor de solución a  $25^\circ\text{C}$  para varias soluciones a dilución infinita. En la tabla 10.2, se muestran algunos datos representativos. Cuando no se tienen datos de las concentraciones requeridas, puede utilizarse el calor de solución a dilución infinita para obtener valores límite para propósitos de diseño.

### Ejemplo 10.3

¿Qué cantidad de calor tiene que eliminarse para mantener la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  cuando se mezclan 700 g de agua y 100 g de ácido sulfúrico, cada uno a  $25^\circ\text{C}$ ?

$$M_{wA} = 98$$

$$M_{wB} = 18$$

$$n_A = \frac{100}{98} = 1.02$$

$$n_B = \frac{700}{18} = 38.9$$

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{38.9}{1.02} = 38.1$$

De la figura 10.6, a una relación molar de 38.1:

$$\Delta H_s = q/n_A = -17.5 \text{ Kcal/g-mol}$$

$$q = -17.5 \times 1.02 = -17.8 \text{ Kcal}$$

deben eliminarse 17,800 calorías para mantener la temperatura en  $25^\circ\text{C}$ .

## 352 Ley de la conservación de la energía

### Ejemplo 10.4

¿Qué cantidad de calor debe eliminarse para mantener la temperatura a 25°C cuando se mezclan 600 g de agua con 200 g de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 50 por ciento en peso?

En la mezcla al 50 por ciento en peso:

$$n_A = \frac{1.00}{98} = 1.02 \quad n_B = \frac{1.00}{18} = 5.55$$

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{5.55}{1.02} = 5.44$$

A una relación molar de  $n_B/n_A$  el calor integral del mezclado es:

$$\Delta H_s = q/n_A = -14 \text{ Kcal/g-mol}$$

El calor eliminado al preparar 200 g de la mezcla al 50 por ciento en peso fue entonces:

$$q = -14 \times 1.02 = -14.3 \text{ Kcal}$$

En el ejemplo anterior se calculó como  $-17.8 \text{ Kcal}$ , el calor eliminado para preparar una mezcla de 700 g de agua con 100 g de ácido. El calor adicional que debe eliminarse al agregar los 600 g de agua restantes, es entonces  $-17.8 - [-14.3] = -3.5 \text{ Kcal}$ .

## 10.8 CAPACIDAD CALORIFICA DE MEZCLAS

La capacidad calorífica de una mezcla binaria puede expresarse en función de las capacidades caloríficas de los metales y del calor del mezclado. De la ecuación 10.30:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (10.30)$$

La ecuación 10.60 puede escribirse como:

$$H = \Delta H_s + n_A H_A + n_B H_B \quad (10.63)$$

Por consiguiente, sustituyendo el valor de  $H$  en la ecuación 10.30 se tiene:

$$C_p = \left( \frac{\partial \Delta H_s}{\partial T} \right)_{p, n_i} + n_A \left( \frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_{p, n_i} + n_B \left( \frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (10.64)$$

Las derivadas de  $\underline{H}_A$  y  $\underline{H}_B$  con respecto a la temperatura son simplemente las capacidades caloríficas molares de  $A$  y  $B$  puros, respectivamente, como se muestra en la ecuación 10.32. Por consiguiente, puede escribirse:

$$C_p = \left( \frac{\partial \Delta H_s}{\partial T} \right)_{p, n_i} + n_A c_{p,A} + n_B c_{p,B} \quad (10.65)$$

Puede obtenerse una forma más útil, derivando una expresión para la capacidad calorífica por unidad de masa,  $\underline{c}_p$ . Note que:

$$\rho V \underline{c}_p = C_p$$

$$\Delta H_s = n_A \underline{\Delta H}_s$$

Por consiguiente:

$$\begin{aligned} \rho V \underline{c}_p &= n_A \left( \frac{\partial \underline{\Delta H}_s}{\partial T} \right)_{p, n_i} + n_A c_{p,A} + n_B c_{p,B} \\ \underline{c}_p &= \frac{1}{\rho} \left[ c_A \frac{\partial \underline{\Delta H}_s}{\partial T} + c_A c_{p,A} + c_B c_{p,B} \right] \end{aligned} \quad (10.66)$$

Para una solución ideal, en donde  $\underline{\Delta H}_s$  es cero, la capacidad calorífica de una mezcla, es simplemente una suma ponderada de las capacidades caloríficas de los componentes puros. Esto también es cierto en una mezcla no ideal, cuando  $\underline{\Delta H}_s$  es una función débil de la temperatura. Es más frecuente encontrar tablas de capacidades caloríficas de mezclas que de calores de solución en función de la temperatura, de manera que la ecuación 10.66 no es una ecuación de gran utilidad. La figura 10.7 muestra la capacidad calorífica para el sistema ácido sulfúrico - agua. La ecuación 10.66 donde  $\partial \underline{\Delta H}_s / \partial T$  se hace igual a cero, proporciona a menudo una estimación adecuada para  $\underline{c}_p$ , aunque debe hacerse la medición experimental de la capacidad calorífica, siempre que sea posible. Cuando el calor de solución puede despreciarse, la capacidad calorífica de una mezcla de  $S$  especies puede representarse como:

$$\underline{c}_p = \frac{1}{\rho} [c_1 c_{p1} + c_2 c_{p2} + \dots + c_S c_{pS}] \quad (10.67)$$

Note que el resultado de esta sección puede utilizarse para obtener una relación de la variación de calor de solución con la temperatura. La ecuación 10.66 puede escribirse como:

$$c_A \frac{\partial \underline{\Delta H}_s}{\partial T} = \rho \underline{c}_p - c_A c_{p,A} - c_B c_{p,B}$$

Esta puede integrarse a partir de la temperatura  $T^0$ , en la que se registran los datos, hasta cualquier otra temperatura para obtener:

### 354 Ley de la conservación de la energía

$$c_A \Delta H_s(T) = c_A \Delta H_s(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T [\rho c_p(T) - c_A c_{p,A}(T) - c_B c_{p,B}(T)] dT \quad (10.68)$$

Para capacidades caloríficas constantes, esto se reduce a:

$$c_A \Delta H_s(T) = c_A \Delta H_s(T^\circ) + [\rho c_p - c_A c_{p,A} - c_B c_{p,B}][T - T^\circ] \quad (10.69)$$

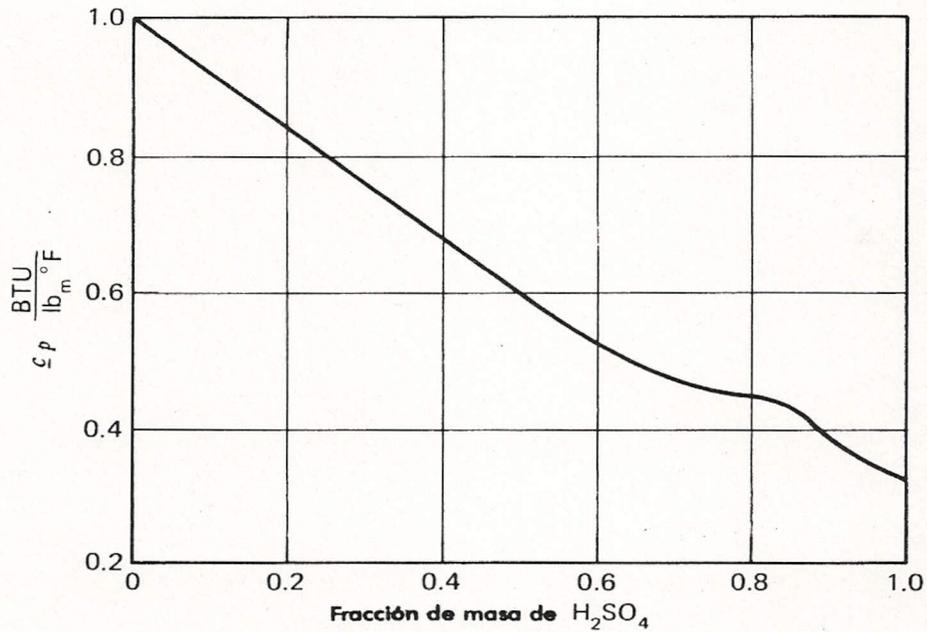


FIGURA 10.7 Capacidad calorífica de mezclas ácido sulfúrico-agua a 20°C.

### Ejemplo 10.5

Calcule la capacidad calorífica de una solución al 50% en peso de ácido sulfúrico-agua a 77°F (20°C). En la figura 10.8 se muestran los datos para el calor de solución *por libra de mezcla*, graficados en función de la temperatura.

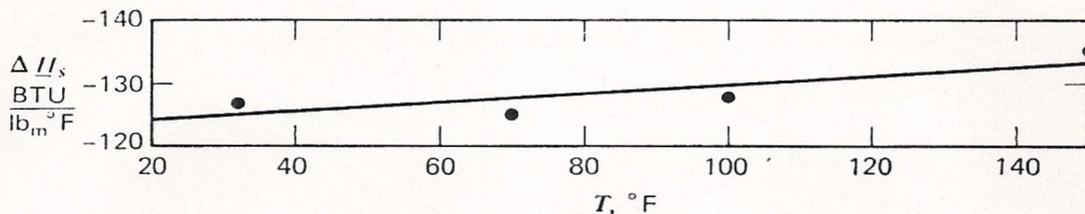


FIGURA 10.8 Calor de mezclado por libra de una mezcla al 50% en peso de ácido sulfúrico-agua como una función de la temperatura.

Debido a que los datos se presentan sobre la base de masa, será necesario volver a expresar la ecuación 10.66. Note lo siguiente:

$$\Delta H_s = \rho V \Delta \underline{H}_s \quad \rho_A \underline{c}_{pA} = c_A \underline{c}_{pA} \quad \rho_B \underline{c}_{pB} = c_B \underline{c}_{pB}$$

Aquí, a fin de evitar confusiones se han utilizado  $\rho_A$  y  $\rho_B$  para expresar las concentraciones de  $A$  y  $B$  en unidades de masa. Entonces, la ecuación 10.65 puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \rho V \underline{c}_p &= \rho V \frac{\partial \Delta \underline{H}_s}{\partial T} + \rho_A V \underline{c}_{pA} + \rho_B V \underline{c}_{pB} \\ \underline{c}_p &= \frac{\partial \Delta \underline{H}_s}{\partial T} + x_A \underline{c}_{pA} + x_B \underline{c}_{pB} \end{aligned} \quad (10.70)$$

$x_A$  y  $x_B = 1 - x_A$  son fracciones masa de  $A$  y  $B$ , respectivamente.

Los datos en la figura 10.8 son pocos y están dispersos, pero parecen estar representados en forma adecuada mediante una línea recta. La mejor línea recta calculada a partir de la ecuación 6.9 tiene una pendiente de  $-0.081 \text{ BTU/lb}_m \text{ } ^\circ\text{F}$ . En esta forma,  $\partial \Delta \underline{H}_s / \partial T = -0.081$ ,  $\underline{c}_{pA} = 0.335 \text{ BTU/lb}_m \text{ } ^\circ\text{F}$ ,  $\underline{c}_{pB} = 0.999$ ,  $x_A = x_B = 0.5$ , y

$$\underline{c}_p = -0.081 + 0.5 \times 0.335 + 0.5 \times 0.999 = 0.586 \text{ BTU/lb}_m \text{ } ^\circ\text{F}$$

Esto concuerda razonablemente con el valor medido de 0.596. Despreciando el término del calor de mezclado se obtendría un valor de 0.667, con una diferencia de un 14%.

## 10.9 EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA ENTALPIA—I

Hay un aspecto delicado sobre el cálculo de la entalpía para un líquido en un tanque con el que se tratará para complementar el cálculo. Considere las definiciones, según las ecuaciones 10.8 y 10.9

$$H = U + pV \quad (10.8)$$

$$\underline{H} = \underline{U} + p/\rho \quad (10.9)$$

En un sistema perfectamente agitado, la energía interna se define en forma exacta, dado que el volumen y la temperatura tienen significados muy evidentes. No obstante, la presión varía con la altura del líquido, de tal manera que no es muy claro lo que significa la presión en la ecuación 10.8, cuando se refiere al líquido en el tanque. El problema se trata de la siguiente forma:

### 356 Ley de la conservación de la energía

$$p = p_A + \frac{\rho gh}{g_c}$$

donde  $p_A$  es la presión a la salida del tanque. Entonces:

$$\underline{H} = \underline{U} + \frac{p_A}{\rho} + \frac{gh}{g_c}$$

$$H = \int_0^h \rho A \underline{H} dh = \int_0^h \left[ \rho A \underline{U} + p_A A + \frac{\rho gh A}{g_c} \right] dh \quad (10.71)$$

$$H = \rho V \underline{U} + p_A V + \frac{\rho g A h^2}{2g_c} = U + \left[ p_A + \frac{\rho gh}{2g_c} \right] V$$

Al comparar la ecuación 10.71 con la ecuación 10.8 se observa que deberá utilizarse la presión en el punto medio del líquido para calcular la entalpía total.

### 10.10 EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA ENTALPIA—II

En varias ocasiones se ha dicho que, generalmente, no es importante la dependencia de la entalpía de un líquido de la presión. Para justificar lo anterior, se puede escribir la ecuación 10.45 como:

$$\Delta H = \rho V \underline{c}_p \Delta T + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_i} \right] \Delta p + \dots$$

El segundo término puede ser despreciable en comparación con el primero, según se indica:

Para la mayoría de los líquidos  $T[\partial V/\partial T] \sim 10^{-3} VT$ , donde  $T$  se mide en °C. En esta forma,  $V - T[\partial V/\partial T]$  es menor que  $V$ , aunque tal vez sea del mismo orden de magnitud de  $V$ . Por lo tanto, se necesita demostrar que  $V \Delta p$  es despreciable en comparación con  $\rho V \underline{c}_p \Delta T$ . Considere la relación:

$$\frac{V \Delta p}{\rho V \underline{c}_p \Delta T} = \frac{\Delta p}{\rho \underline{c}_p \Delta T}$$

Es típico que  $\rho \simeq 60 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$ ,  $\underline{c}_p \simeq 0.8 \text{ BTU}/\text{lb}_m^\circ\text{F}$ . Si se toma  $\Delta p$  como muy aproximada a la presión atmosférica  $14.7 \text{ lb}_f/\text{in}^2 = [14.7 \times 144/778] \text{ BTU}/\text{ft}^3$ , y  $\Delta T$  solamente  $1^\circ\text{F}$ , entonces:

$$\frac{V \Delta p}{\rho V \underline{c}_p \Delta T} = \frac{14.7 \times 144}{778 \times 60 \times 0.8 \times 1} = 5.7 \times 10^{-2}$$

En esta forma, a menos que los cambios de presión sean muy grandes, el término de la presión es despreciable en un líquido. Por supuesto, esto no es verdad para los gases, en los que el término de la presión es de gran importancia.

En la ecuación 10.58 se indicó que para un sistema líquido:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{dpV}{dt} \simeq \frac{dH}{dt} \quad (10.58)$$

esto es, la rapidez de cambio de la energía interna es casi igual a la rapidez de cambio de la entalpía. Si el nivel del líquido no varía, entonces  $pV$  es una constante, y  $dpV/dt = 0$ , y la relación es exacta. De otra manera, se necesita comparar  $dpV/dt$  con  $dH/dt$ , y demostrar que predomina el último término indicado.

Considere el cambio que ocurre durante un intervalo de  $\Delta t$  y compare  $\Delta pV$  con  $\Delta H$ . De la ecuación 10.45, el término importante en  $\Delta H$  es  $\rho V \underline{c}_p \Delta T$ . Por lo tanto, se necesita estimar la relación  $\Delta pV / \rho V \underline{c}_p \Delta T$ . Si el volumen total cambia, entonces  $\Delta pV \simeq pV$  y la relación  $\Delta pV / \rho V \underline{c}_p \Delta T \simeq p / \rho \underline{c}_p \Delta T$ . Se ha demostrado ya, que cuando  $p$  es del orden de la presión atmosférica, esta relación es despreciable para cambios de temperatura aun de 1°F. En esta forma, para un sistema líquido siempre es posible intercambiar  $dU/dt$  y  $dH/dt$  sin error, lo que a menudo no es cierto para sistemas gaseosos.

## 10.11 CONCLUSIONES

En este capítulo se definen un gran número de cantidades. En la mayoría de los casos, las definiciones están motivadas por el experimento utilizado para medir la cantidad. Estas definiciones son esenciales para poder escribir una ecuación de energía en términos de variables que se puedan medir, y que de preferencia deberán memorizarse. Por ejemplo, la capacidad calorífica es una expresión de la relación entre la energía y la temperatura. Deberá revisarse cuidadosamente el estudio sobre la energía interna, la derivación del término  $p/\rho$  en el balance de energía, y la forma en que se determina la entalpía, así como el estudio sobre la capacidad calorífica. Siempre que se consideran mezclas, son de gran importancia las cantidades molares parciales. Estudie cuidadosamente la sección sobre el calor de solución. En los capítulos XI y XII se estudia la forma en que las

### 358 Ley de la conservación de la energía.

entalpías molares parciales se combinan; como en el calor de solución, es una parte esencial de la aplicación del principio de conservación de energía a situaciones prácticas.

Al trabajar con balances de energía para diversos sistemas, se utilizan unidades de masa y unidades molares. Es útil reunir las siguientes relaciones para utilizarlas posteriormente:

$$\begin{aligned} C_p &= \rho V \underline{c}_p & C_V &= \rho V \underline{c}_V \\ \underline{c}_{pi} &= \frac{\underline{c}_{pi}}{M_{wi}} & \underline{c}_{Vi} &= \frac{\underline{c}_{Vi}}{M_{wi}} \\ \rho_i \underline{c}_{pi} &= c_i \underline{c}_{pi} & \rho_i \underline{c}_{Vi} &= c_i \underline{c}_{Vi} \end{aligned}$$
  
$$\begin{aligned} \text{mezcla ideal: } \underline{c}_p &= \frac{1}{\rho} [c_1 \underline{c}_{p1} + c_2 \underline{c}_{p2} + \cdots + c_S \underline{c}_{pS}] \\ \underline{H} &= \frac{1}{\rho} [c_1 \tilde{H}_1 + c_2 \tilde{H}_2 + \cdots + c_S \tilde{H}_S] \\ H_i &= \frac{\underline{H}_i}{M_{wi}} & U_i &= \frac{\underline{U}_i}{M_{wi}} \end{aligned}$$

Este capítulo proporciona una introducción a la *termodinámica*. Los textos sobre fisicoquímica citados al final del capítulo 5 contienen uno o más capítulos sobre termodinámica. Los aspectos de termodinámica que se han utilizado en este libro se tratan con mayor amplitud en un texto escrito por Denbigh:

**10.1** K.G. Denbigh, *Principles of Chemical Equilibrium*, 3<sup>a</sup> ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1971.

Otros textos orientados hacia la ingeniería química son los siguientes:

**10.2** R. Balzhiser, M. Samuels, y J. D. Eliassen, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.

**10.3** O. A. Hougen, K. M. Watson, y R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles, Part II: Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, 1959.

**10.4** J.H. Smith y H.C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 2<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, New York, 1959.

10.12 PROBLEMAS

10.1 La energía se expresa en una gran variedad de unidades con las que es necesario familiarizarse. A continuación se enlistan algunos términos que aparecen comúnmente en balances de energía. Encuentre el factor numérico por el que deberá multiplicarse cada término para que la ecuación tenga unidades consistentes de BTU/lb<sub>m</sub>.

- (a)  $p/\rho$        $p$  [=] atm,     $\rho$  [=] lb<sub>m</sub>/ft<sup>3</sup>
- (b)  $p/\rho$        $p$  [=] dinas/cm<sup>2</sup>,     $\rho$  [=] g/cm<sup>3</sup>
- (c)  $hg/g_c$        $h$  [=] ft,     $g$  [=] ft/sec<sup>2</sup>
- (d)  $\frac{EC}{\rho}$        $EC$  [=] ft lb<sub>t</sub>/lb<sub>m</sub>
- (e)  $p/\rho$        $p$  [=] lb<sub>t</sub>/in.<sup>2</sup>,     $\rho$  [=] lb<sub>m</sub>/ft<sup>3</sup>

10.2 Si se ha elevado en 10°F la temperatura de 10 lb de un líquido con una capacidad calorífica de 1 BTU/lb°F y la cantidad de energía requerida ha sido 100 BTU. ¿A qué altura deberá elevarse este líquido para cambiar su energía potencial en 100 BTU? ¿A qué velocidad debe acelerarse el líquido para cambiar su energía cinética en 100 BTU?

10.3 Utilizando la publicación *Chemical Abstracts* o las tablas de capacidad calorífica de las referencias 4.6, 4.7 ó 4.8, encuentre un artículo original en que se describa cómo se mide la capacidad calorífica de un líquido. Lea cuidadosamente el artículo en la publicación en que fue hecho, y describa el procedimiento experimental con sus propias palabras. Muestre claramente, mediante un cálculo, cómo se determinó la capacidad calorífica a partir de los datos experimentales.

10.4 Al efectuar cálculos en ingeniería, es importante tener idea de los intervalos de valores de las variables utilizadas. Haga una tabla que muestre el valor de la capacidad calorífica  $c_p$  en BTU/lb<sub>m</sub> °F, para los siguientes líquidos, sólidos y gases a 1 atm y 25°C:

- (a) líquidos: agua, metanol, mercurio, un aceite ligero, y benceno
- (b) sólidos: madera, fierro, aluminio, cobre, y asbesto
- (c) gases: oxígeno, etileno, dióxido de carbono, óxido nítrico, nitrógeno, amoníaco, hidrógeno

10.5 Por qué factor numérico debe multiplicarse una capacidad calorífica expresada en BTU/lb<sub>m</sub> °F, para producir su propio valor en las siguientes unidades:

- (a) cal/gramo °C.
- (b) PCU/lb<sub>m</sub> °F.

### 360 Ley de la conservación de la energía

- (c) BTU/lb-mol °F (suponga un peso molecular = 18)
- (d) Kcal/gramo-mol °C (suponga un peso molecular = 18)

- 10.6 Repita el ejemplo 10.2 suponiendo que la capacidad calorífica del tolueno es constante, teniendo un valor igual al que se calculó:
- (a) 10°C
  - (b) 60°C
  - (c) 35°C

Calcule la diferencia entre  $\Delta \underline{H}$  obtenido para cada caso con el valor reportado en el ejemplo 10.2.

- 10.7 Encuentre el número de BTU requeridos para calentar una lb de cada uno los siguientes materiales de 20°C hasta 90°C:
- (a) grafito (carbono sólido)
  - (b) ácido malónico
  - (c) aluminio
  - (d) dióxido de carbono a una atm

- 10.8 Si el volumen,  $V$ , de un sistema es una función de  $T$ ,  $p$ , y los números de mol  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  derive una expresión para  $dV/dt$  en forma semejante al desarrollo efectuado en la sección 10.6.

Describa un experimento simple que pueda efectuarse para obtener los volúmenes molares parciales  $\tilde{V}_j$ .

- 10.9 Utilizando las ecuaciones 10.46 y 10.51, pruebe que la siguiente expresión deberá ser siempre cierta para sistemas binarios intermitentes a temperatura y presión constante:

$$n_1 \frac{d\tilde{H}_1}{dt} + n_2 \frac{d\tilde{H}_2}{dt} = 0$$

- 10.10 Calcule la cantidad de calor en BTU que debe adicionarse o eliminarse si se van a efectuar las siguientes operaciones bajo condiciones isotérmicas a 25°C.

- (a) 5 lb-moles de agua agregados a 1 lb-mol de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- (b) 10 lb-moles de agua agregados a 1 lb-mol de KOH
- (c) 30 lb-moles de agua agregados a 1 lb-mol de  $\text{HNO}_3$

- 10.11 Calcule la cantidad de calor en BTU, que debe adicionarse o eliminarse si se van a efectuar las siguientes operaciones bajo condiciones isotérmicas a 25°C.

- (a) adicionar 5 lb-moles de agua a una mezcla de 5 lb-moles de agua y 1 lb-mol de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- (b) adicionar 1 lb mol de KOH a una mezcla de 10 lb moles de agua y 1 lb mol de KOH.

- 10.12 (a) Calcule la capacidad calorífica a presión constante,  $c_p$ , para las siguientes soluciones acuosas, utilizando la ecuación 10.67.
- (i) 20% en mol de HCl a 20°C

- (ii) 20% en peso de  $\text{HNO}_3$  a  $20^\circ\text{C}$   
40% en peso de  $\text{HNO}_3$  a  $20^\circ\text{C}$   
60% en peso de  $\text{HNO}_3$  a  $20^\circ\text{C}$
- (iii) 37% en mol de etanol a  $20^\circ\text{C}$
- (b) Encuentre la capacidad calorífica que se ha medido experimentalmente para las soluciones anteriores, y calcule el porcentaje de error entre los valores calculados y los medidos.

**10.13** Utilizando la ecuación 10.66 y los resultados obtenidos en el problema 10.12, encuentre  $\partial \Delta \underline{H}_s / \partial T$  para cada sistema en el problema 10.12.