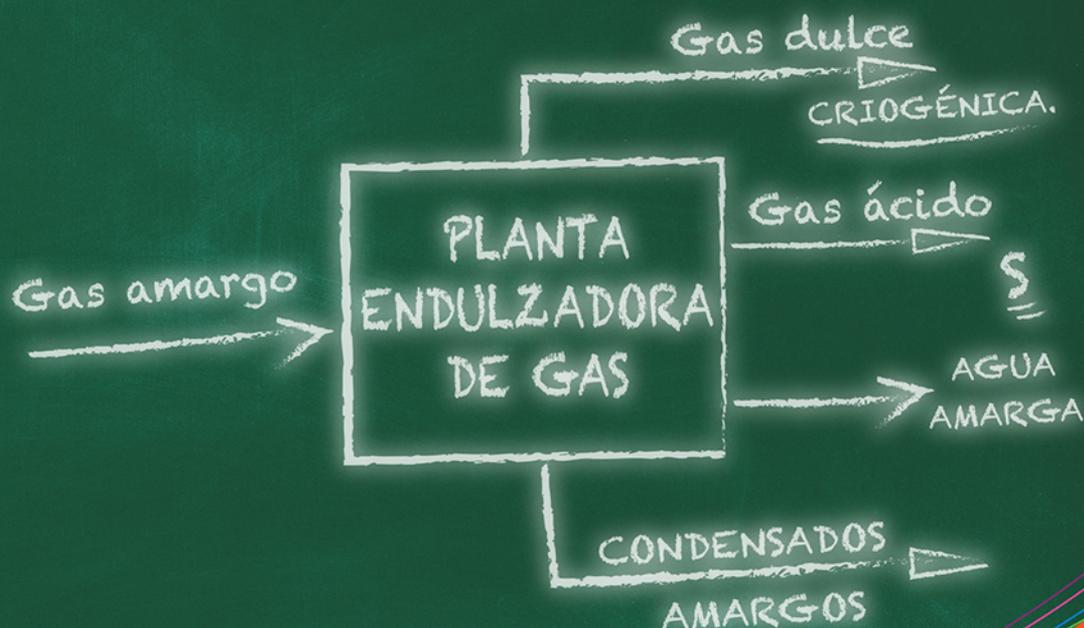


# Termodinámica de Procesos y Operaciones Unitarias en Ingeniería Química



**EDITOR**  
Rafael Sánchez Dirzo

**AUTORES**  
Alejandro Juvenal Guzmán Gómez  
Arturo Enrique Méndez Gutiérrez  
José Antonio Zamora Plata  
Rodolfo Alberto Herrera Toledo  
Consuelo Matías Garduño  
Ma. Estela de la Torre Gómez Tagle  
Rafael Sánchez Dirzo



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA



# **Termodinámica de Procesos y Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**

**EDITOR**

**Rafael Sánchez Dirzo**

**AUTORES**

**Alejandro Juvenal Guzmán Gómez**

**Arturo Enrique Méndez Gutiérrez**

**José Antonio Zamora Plata**

**Rodolfo Alberto Herrera Toledo**

**Consuelo Matías Garduño**

**Ma. Estela de la Torre Gómez Tagle**

**Rafael Sánchez Dirzo**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Estudios Superiores Zaragoza



### **Datos para catalogación bibliográfica**

Editor: Rafael Sánchez Dirzo.

Autores: Alejandro Juvenal Guzmán Gómez, Arturo Enrique Méndez Gutiérrez, José Antonio Zamora Plata Rodolfo Alberto Herrera Toledo, Consuelo Matías Garduño, Ma. Estela de la Torre Gómez Tagle, Rafael Sánchez Dirzo.

### **Termodinámica de Procesos y Operaciones Unitarias en Ingeniería Química.**

UNAM, FES Zaragoza, julio de 2019.

238 páginas.

Diseño de portada: Carlos Raziel Leños Castillo

Formación de interiores: Claudia Ahumada Ballesteros

Diseño gráfico: Gabriel Romero Nuñez

ISBN: 978-607-30-1995-8.

---

#### **DERECHOS RESERVADOS**

Queda prohibida la reproducción o transmisión total o parcial del texto o las ilustraciones de la presente obra bajo cualesquiera formas, electrónicas o mecánicas, incluyendo fotocopiado, almacenamiento en algún sistema de recuperación de información, dispositivo de memoria digital o grabado sin el consentimiento previo y por escrito del editor.

### **Termodinámica de Procesos y Operaciones Unitarias en Ingeniería Química.**

**D.R. © Universidad Nacional Autónoma de México**

Av. Universidad # 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, C.U.,  
Alcaldía de Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México

**Facultad de Estudios Superiores Zaragoza**

Av. Guelatao # 66, Col. Ejército de Oriente,  
Alcaldía de Iztapalapa, C.P. 09230, Ciudad de México, México

*Todo cambia. Nada permanece.*  
*Heráclito*

*Todo permanece. Nada cambia.*  
*Parménides*



**Yuri Knórosov. Cero Maya. Compendio Xcaret.  
Universidad de Quintana Roo/Grupo Xcaret Editorial Sestante, 1999**



**Mary E. D. Pohl, Kevin O. Pope, Christopher von Nagy.  
Olmec Origins of Mesoamerican Writing Science298(5600), 1984-1987 Dec. 2002.**



# CONTENIDO

<b>PRÓLOGO</b> .....	11
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	13
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	15
<b>PRIMERA PARTE. Introducción a la termodinámica</b> .....	17
1. Procesos termodinámicos e Ingeniería Química .....	17
2. Los inicios de la termodinámica. El calor hace variar la temperatura y el gradiente de temperaturas hace fluir al calor .....	20
3. El calor como una sustancia llamada flogisto .....	21
4. Ley cero de la termodinámica .....	22
5. El calor como una sustancia llamada calórico. Cálculo del calor .....	23
6. El calor como movimiento .....	26
7. El trabajo como esfuerzo físico .....	27
8. Cálculo del trabajo .....	28
9. La potencia .....	29
10. El calor se transforma en trabajo: el cilindro y el pistón .....	31
11. Trabajo para levantar un peso .....	34
12. Trabajo de flecha .....	35
13. Trabajo de resorte .....	36
14. La 1a. Ley de la termodinámica. Los móviles perpetuos de 1a. especie .....	37
15. De las máquinas a la termodinámica .....	38
16. La máquina de Carnot .....	42
17. La 2a. Ley de la termodinámica (desde la imposibilidad de los perpetuum mobile) .....	47
18. La 3a. Ley de la termodinámica .....	49
19. La 2a. ley según Clausius .....	51
20. Máquinas térmicas .....	52
21. La energía, el equivalente calor-trabajo y el descubrimiento de la primera ley .....	55



22. La 2a ley, la entropía y la flecha del tiempo .....	60
23. El calor se transforma en trabajo: los ciclos de potencia .....	66
24. La termodinámica se funde con la química .....	71
25. Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica .....	75
26. Propiedades y procesos termodinámicos de los gases ideales .....	81
27. Termodinámica de las sustancias puras .....	84
28. Ecuaciones de estado tipo Van der Waals .....	87
29. Propiedades dentro de la campana .....	90
30. La regla de fases de Gibbs .....	93
31. Propiedades y procesos termodinámicos de las sustancias puras .....	94
32. Coeficiente de compresibilidad isotérmica .....	95
33. Coeficiente de dilatación térmica .....	96
34. Capacidad calorífica a presión y volumen constante .....	97
35. Relación entre $C_p$ y $C_v$ .....	98
36. Propiedades residuales o de exceso .....	99
37. Energía interna .....	100
38. Entalpía .....	101
39. Entropía .....	103
40. Fugacidad y coeficiente de fugacidad. Coeficiente de compresibilidad .....	104
41. Coeficiente de Joule-Thomson .....	108
42. Cálculo de los parámetros durante los procesos termodinámicos de las sustancias puras .....	110
43. Procesos isocóricos .....	111
44. Procesos isobáricos .....	112
45. Procesos isotérmicos .....	113
46. Procesos adiabáticos .....	114
47. Termodinámica de las mezclas .....	115
48. Termodinámica de las reacciones químicas .....	118

<b>SEGUNDA PARTE. Introducción a la Ingeniería Química .....</b>	<b>123</b>
Los procesos industriales y la Ingeniería Química .....	123
I. Sistemas termodinámicos .....	130
I.1. Balances usando el principio de conservación de la masa .....	134
I.2. Balances usando el principio de conservación de la energía .....	136
I.3. Balances usando el principio de incremento de entropía .....	140
I.4. Balances usando el principio de destrucción de la exergía .....	142



II.	Las operaciones unitarias como casos particulares de sistemas abiertos .....	149
II.1.	Balances en tuberías .....	149
II.2.	Balances en difusores .....	150
II.3.	Balances en toberas .....	152
II.4.	Balances en válvulas .....	152
II.5.	Balances en bombas .....	154
II.6.	Balances en compresores .....	154
II.7.	Balances en turbinas .....	156
II.8.	Balances en intercambiadores de calor .....	157
II.9.	Balances en mezcladores .....	159
III.	Los procesos en Ingeniería Química .....	162
III.1.	De las materias primas a los productos .....	162
III.2.	Recursos, reservas y TRE .....	162
III.3.	Los procesos de transformación como operaciones unitarias secuenciadas .....	163
III.4.	Todas las plantas de procesos requieren servicios .....	164
III.4.1.	Electricidad. Ciclos de potencia termodinámicos .....	164
III.4.2.	Agua de enfriamiento. Torres .....	166
III.4.3.	Vapor. Calderas .....	166
III.4.4.	Aire. Compresores .....	167
IV.	Procesos de transformación en la industria química .....	168
IV.1.	Gas natural .....	170
IV.2.	Formalina .....	173
IV.3.	Petróleo .....	175
IV.4.	Hidróxido de sodio .....	178
IV.5.	Magnesio .....	182
IV.6.	Ácido fosfórico .....	184
IV.7.	Amoníaco .....	187
IV.8.	Hidrógeno .....	189
IV.9.	Ácido sulfúrico .....	192
IV.10.	Ácido nítrico .....	195
V.	La simulación en la Ingeniería Química .....	197
V.1.	Introducción a los simuladores de procesos químicos .....	198
V.2.	Ejemplos de uso de un simulador de procesos químicos .....	201
V.2.1.	Simulación del proceso de flujo de un fluido en un segmento de tubería .....	201



V.2.2. Simulación del proceso de flujo de un fluido en un divisor de corriente .....	203
V.2.3. Simulación del proceso de unión de corrientes en un mezclador de corrientes .....	205
V.2.4. Simulación de la operación de estrangulamiento o expansión de una corriente de fluido en una válvula .....	208
V.2.5. Simulación de la operación de bombeo de un fluido .....	210
V.2.6. Simulación de la operación de compresión de un fluido .....	212
V.2.7. Simulación de la operación de expansión de un fluido para la obtención de trabajo: turbina .....	215
V.2.8. Simulación de la operación de intercambio de calor entre dos fluidos: intercambiador de calor ..	217
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>223</b>
<b>SEMBLANZAS DE LOS AUTORES .....</b>	<b>235</b>



# PRESENTACIÓN

Existen diversas maneras de introducir los conceptos y las leyes de la *Termodinámica* y su aplicación a la *Ingeniería Química*, en específico las cuatro leyes de la *Termodinámica* y los *Balances de Masa, Energía, Entropía y Exergía* aplicadas a las *Operaciones Unitarias* y los *Procesos de la Ingeniería Química*. Todas tienen sus pros y sus contras y ninguna se ha mostrado superior a las otras. La mayoría siguen las propuestas originales de *Rudolf Clausius* y *Willard Gibbs* en sus monumentales obras "*The Mechanical Theory of Heat*" publicada en 1872 y "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*" publicada en 1878, respectivamente, en el caso de las leyes termodinámicas, y para el caso de la *Ingeniería Química*, las obras de *Lavoisier*: "*Elements of Chemistry*", 1789; *Mendeléeff*: "*The Principles of Chemistry*", 1897; y *George E. Davis*: "*A Hand Book of Chemical Engineering*", 1904, que son los antecedentes más destacados al "*Manual del Ingeniero Químico*" de *Perry*; "*Los Principios Elementales de los Procesos Químicos*" de *Felder*; la "*Termodinámica*" de *Çengel y Boles*; la "*Molecular Thermodynamics*" de *Prauznitz*, la monumental enciclopedia *Kirk-Othmer* y los *Documentos BREF de la Unión Europea*. Es positivo conocer todos los intentos didácticos que a través de la historia se han propuesto para difundir la considerada madre de todas las ciencias: la *Termodinámica* y su aplicación a los procesos en *Ingeniería Química*. Este pequeño texto pretende tender puentes entre los contenidos de estos materiales clásicos sin pretender, de ninguna manera, sustituirlos.

En ingeniería se tiene el buen hábito de pasar inmediatamente a calcular los conceptos después de sus definiciones pero el proceso del cálculo hace olvidar un poco las reales dificultades del tratamiento teórico de las leyes y conceptos termodinámicos. Se considera además que operando y aplicando las variables mediante su manipulación matemática, éstas vayan adquiriendo mayor significación física. Lo ideal es que de vez en vez, después de realizar un buen número de resoluciones de problemas típicos, el buen estudiante acicateado por el buen profesor, se detenga a reflexionar sobre las ideas que está utilizando. Un buen ejercicio filosófico en este sentido es regresar a las fuentes originales, por ejemplo a las obras clásicas ya citadas en el primer párrafo así como a los trabajos de *Rumford*, *Carnot*, *Clapeyron*, *Clausius*, *Kelvin*, *Mayer*, *Joule*, *Helmholtz*, *Maxwell*, *Boltzmann* y *Gibbs*, por citar los autores cuyos apellidos engalanan conceptos, ecuaciones y variables de permanente uso en *Termodinámica*. Todavía hace diez años sus trabajos eran inaccesibles a la mayoría de los estudiantes y sus profesores, lo que representaba una gran desventaja respecto a otras latitudes del mundo, pero en la actualidad, su consulta está a un clic de distancia lo que permite enriquecer la enseñanza y el aprendizaje de esta *Ciencia* fundamental y sus aplicaciones.

La propuesta de este texto como ya se dijo, es construir puentes didácticos entre el desarrollo teórico e histórico de la *Termodinámica* y su lectura constituye la primera parte del texto. La segunda parte es dedicada a su aplicación concreta a los problemas y procesos de la *Ingeniería Química*, en esta sección las ecuaciones para el cálculo están expuestas así como su aplicación a elementales problemas de *Operaciones Unitarias* básicas y a *Procesos de Transformación* clásicos descritos mediante los *Diagramas Insumos-Productos* y *Diagramas de Flujo de Procesos* sencillos pero que requieren grandes dosis de conocimientos y concentración para ser comprendidos. El texto está dirigido a los estudiantes de *Ingeniería Química* desde los primeros semestres con la guía imprescindible



de su profesor. También puede ser útil a todo estudiante y colegas dedicados al estudio de cualquier rama de las *Ingenierías* y ¿por qué no?, la economía, la biología, la medicina, la psicología y las ciencias sociales también son beneficiarias directas de la *Termodinámica*.

No está de más solicitar al atento lector avisar los yerros que se suelen cometer en este tipo de proyectos editoriales por lo que los autores agradecerán y corregirán, si se presenta la oportunidad, que ya la estamos buscando, en una futura edición aumentada y corregida.

***Rafael Sánchez Dirzo***



## PRÓLOGO

Este libro ilustra cómo las teorías científicas tienen su origen en la observación cotidiana del mundo real y práctico. De aquí que se recurra a la historia científica para tender puentes entre observaciones naturales y los conceptos y leyes que dieron forma a una de las ramas más poderosas y básicas de la ciencia: la Termodinámica. Este paseo histórico de una parte de la ciencia finaliza, resaltando la importancia de la Termodinámica y de todos sus conceptos en la práctica profesional de la Ingeniería Química.

A diferencia de otros libros científicos, este texto es novedoso porque busca subsanar una de las carencias más importantes de los hacedores de ciencia en general, y de los ingenieros químicos en particular, que es el ejercicio dogmático de su labor profesional, al hacer de éste una simple aplicación de manuales, códigos y programas de cómputo. Así, en este libro no se omite que la ciencia es más que un cúmulo de conocimientos; es una forma de vivir y pensar, en el centro de la cual se encuentra el escepticismo, que como diría *Carl Sagan*: “si somos incapaces de hacer preguntas escépticas para interrogar a aquellos que nos dicen que algo es verdad, entonces estaremos a merced de ellos”. Por lo tanto, este libro hace del aprendizaje de la Ingeniería Química, un ejercicio de razonamiento, verificación y reflexión de ideas y conceptos fundamentales, y no sólo un mero ejercicio dogmático de aprendizaje sistemático. En otras palabras, este libro busca hacer de la enseñanza de la Ingeniería Química una aplicación práctica del método científico. En este orden de ideas, los ejemplos numéricos, operaciones y procesos analizados ilustran y refuerzan las ideas y conceptos científicos que dan forma a la Ingeniería Química; por lo que este libro no debe faltar en los primeros semestres de la formación de los profesionales de dicha disciplina.

***Dr. Bernardo Carreón Calderón***  
***Investigador del Instituto Mexicano del Petróleo***





# INTRODUCCIÓN

Este texto se encuentra dividido en dos partes, ambas con una introducción que enfatiza el saber por qué y el saber cómo de la *Ingeniería Química* fundamentada en gran parte en las ideas, conceptos y leyes termodinámicas. Se pretende vincular desde un principio los conceptos termodinámicos con la práctica de la *Ingeniería Química* mediante la introducción del concepto de *Sistema* en forma de *Operación Unitaria* y cómo un conjunto de *Operaciones Unitarias* son capaces de encadenarse para conformar *Procesos* que transforman *Materias Primas* en *Productos*. Este énfasis se encuentra al inicio de cada una de las dos partes en los que se divide el texto. Es una propuesta didáctica que se intenta desarrollar a lo largo de todo el documento y tiene la intención de vincular las leyes termodinámicas a su aplicación que es al final de cuentas de donde tales leyes han surgido y donde de manera permanente son una y otra vez puestas a prueba. Aquí como en el caso de todo el texto la guía del *Profesor* es imprescindible. La primera parte desarrolla los conceptos y principios termodinámicos desde una perspectiva histórica pero contemplada en su comprensión y simbología moderna. Las cuatro leyes de la *Termodinámica* son enumeradas en sentido contrario a la época en que fueron descubiertas y da una idea de lo complejo que ha sido alcanzar su actual estado de desarrollo. Así por ejemplo la *Ley Cero* descubierta en los trabajos de *Joseph Black* en el siglo XVIII fue bautizada como tal hasta 1930 dada su trascendencia para la comprensión y medición de la temperatura y de la noción de equilibrio térmico. La *Primera Ley*, cuyo descubrimiento se considera fundamental en la historia de la ciencia, fue un esfuerzo colectivo realizado de manera simultánea por diversos y excepcionales sabios como *Mayer*, *Joule* y *Helmholtz* entre otros. La idea central de la *Primera Ley* es el concepto de *Energía*; su conversión, transporte, almacenamiento y conservación sustenta gran parte de nuestra actual manera de ver y producir en el mundo moderno. La *Segunda Ley* fue establecida por el ingeniero *Sadi Carnot* en 1824 considerándose su obra el origen de la ciencia de la *Termodinámica*. La *Segunda Ley* tuvo un desarrollo determinante mediante los trabajos de *Kelvin* y *Clausius* que le dieron su sentido completo mediante el concepto de *Entropía* y fueron los trabajos de *Gibbs* y *Boltzmann* quienes finalmente le dieron la interpretación que actualmente se acepta. La *Flecha del Tiempo*, el incremento de la *Entropía*, la disminución de la *Exergía*, *Orden* y *Desorden*, *Reversibilidad* e *Irreversibilidad*, *Equilibrio* y *Desequilibrio*, la *Evolución* de *Darwin* y los *Sistemas Complejos* como los son las *Cadenas Tróficas*, las *Sociedad Humanas* y la *Industria Química*, son solo unos cuantos temas donde la *Segunda Ley* es básica para su descripción y entendimiento. Finalmente la *Tercera Ley* es descubierta por *Nernst* a través de métodos calorimétricos, encontrando un valor mínimo a la *Entropía* que resulta ser *Cero a Cero kelvin de temperatura absoluta*. Esta *Ley* permite calcular los valores absolutos de la *Entropía* de las sustancias entre otras predicciones que incrementan de manera notable el *Poder* de esta *Ciencia* fundamental. El marco conceptual del desarrollo sobre todo de la *Primera* y *Segunda* leyes de la *Termodinámica*, enfatiza la imposibilidad de la existencia de los *Perpetuum Mobile*: las siempre buscadas y nunca encontradas máquinas de movimiento perpetuo. La *Historia* de la *Termodinámica* es apasionante y el lector interesado encontrará gran información en la *Bibliografía General*.

La segunda parte del texto no es menos apasionante. Finalmente las leyes termodinámicas no son más que el resultado de la observación y práctica de la humanidad a lo largo de miles de años de historia. Desde el control del fuego para mejorar la alimentación, iluminarse y protegerse, pasando por la práctica de los alquimistas para sintetizar el vitriolo, la soda, los álcalis y cientos de sustancias más hasta llegar al laboratorio de *Lavoisier* y con su obra fundar la *Química Moderna* y con la misma sentar las bases de la *Industria Química*. Llegó un momento en que esas raras, tóxicas y peligrosas sustancias se convirtieron paradójicamente en imprescindibles y básicos ladrillos para la construcción de la



base material de la actual civilización sin importar credos, religiones, gobiernos, ideologías y maneras de ver el mundo. El requerimiento de alimentos, agua potable, vidrios, concretos, aceros, combustibles, ropa, jabones, tintes y medicamentos se incrementó, tanto por el aumento demográfico de la humanidad como por su afán de elevar sus niveles de bienestar, derroche y presunción propias de la especie. Se empezaron a necesitar no dos o tres mililitros de ácido sulfúrico sino de miles de toneladas del mismo. No dos o tres gramos de soda sino cientos de kilogramos de ella. Pasar del laboratorio a la fábrica conllevó resolver miles de problemas nuevos, muchos de ellos se resolvieron, otros se encuentran en mejora y otros tantos van a requerir de nuevas ideas que solo gente preparada que domine la *Termodinámica* y otras ciencias, podrá resolver. En esta segunda parte se enfatizan los *Principios de Conservación* en forma de balances de masa y energía así como el concepto fundamental de *Sistema* en la forma de *Operación Unitaria*. Por razones tanto de espacio como didácticas nos concentramos en las *Operaciones Unitarias* “más básicas” sin pretender ser exhaustivos en las mismas donde la aplicación de la *Termodinámica* podrá ser entendida desde los primeros semestres de la carrera. Con cálculos sencillos alrededor de tubos, toberas, bombas, turbinas y compresores se pretende iniciar al futuro *Ingeniero Químico* en los “trucos” de los *Balances* para preparar su acceso a las “ligas mayores” calculando equipos de mayor complejidad analizados en los semestres superiores. La misma idea prevalece en la propuesta de encadenar los diversos equipos para constituir *Procesos de Transformación* que permiten convertir los *Insumos* en *Productos*, por ejemplo para transformar *Agua, Azufre y Aire* en *Ácido Sulfúrico*. Se propone una secuencia didáctica que inicia con el *Diagrama Insumo-Producto*, le sigue un *Diagrama de Bloques* y finalmente el *Diagrama de Flujo de Procesos* que se pretende lo más sencillo posible pero con la suficiente información que permita comprender el cómo es posible transformar física y químicamente materias primas en los productos deseados. Sabemos que no hay reglas pedagógicas universales para llevar a buen fin esta propuesta y no dejamos de insistir que su desarrollo siempre tenga adicionales datos, tips, observaciones y comentarios por parte del profesor. El último capítulo introduce a los sofisticados cálculos de la *Simulación* en *Ingeniería Química* sin los cuales en la actualidad sería casi imposible diseñar, calcular y predecir las modernas plantas de procesos. El desarrollo de este capítulo no está separado de los anteriores: nuestra propuesta didáctica, que se ha ensayado en cursos de actualización para profesores en el manejo de los simuladores, consiste en seleccionar un *Proceso de Transformación* de los capítulos III y IV y, basados en los cálculos básicos realizados “a mano” del capítulo II, llevarlos a cabo haciendo uso de los *Simuladores*. Esta propuesta pedagógica de introducir a la *Simulación* tiene varias ventajas:

1. Pone a los *Procesos* como la columna vertebral en la formación del *Ingeniero Químico*, sustentados en una profunda comprensión de los conceptos y principios termodinámicos.
2. El comprender cómo se transforman los insumos para fabricar productos, puede motivar la creatividad para proponer diversas secuencias para el encadenamiento de las *Operaciones Unitarias* o equipos necesarios para llevar a cabo tales *Procesos* y finalmente,
3. El cálculo, sea hecho “a mano” o de manera sofisticada a través del *Simulador*, es función de los *Procesos* y la secuencia del encadenamiento de las *Operaciones Unitarias* que los conforman y no al revés.

Somos conscientes de la complejidad del problema que deseamos contribuir a resolver y sabemos que falta un buen trecho por caminar pero creemos que este texto da respuestas positivas a la problemática y como ya hemos dicho, estamos trabajando para mejorarlo en futuras y deseables ediciones.



# AGRADECIMIENTOS

Imposible citar a todos los maestros de ayer y hoy que generosamente hicieron posible este libro. Sin embargo el mejor agradecimiento que les podemos ofrecer es seguir difundiendo su obra: nuestra base de datos se compone de cientos de documentos entre ilustraciones, diagramas, fotografías, textos, artículos y documentos originales, almacenados en una memoria de 20 GB. De estos magníficos documentos de los siglos XVII, XVIII, XIX y XX, hemos seleccionado la mayoría de las imágenes que ilustran nuestro texto. Tal base de datos la ponemos a la disposición del lector acucioso y curioso que quiera seguir profundizando en estas apasionantes regiones del conocimiento humano. Esta base de datos la puede solicitar a cualesquier autor de este texto o a la *Jefatura de Ingeniería Química de la FES-Zaragoza*.

Damos gracias a nuestra universidad por la oportunidad de elaborar este documento que estamos seguros contribuirá a elevar el nivel académico de nuestros alumnos (y sus profesores). Agradecimientos especiales a la cátedra “Dr. Guillermo Soberón Acevedo” y a DGAPA que a través de los PAPIME PE104312 “Producción de material didáctico interactivo y audiovisual en Físicoquímica y Termodinámica para el mejoramiento de su enseñanza orientada a la Ingeniería Química”, PAPIME PE104816 “Construcción de kit’s para la enseñanza de la termodinámica experimental” y PAPIME PE112416 “Construcción de kit’s para la enseñanza de la física experimental”, contribuyeron a completar los recursos necesarios para la realización del texto. Agradecimientos especiales a la licenciada *Emma* de la hermosa y eficiente *Biblioteca Central de la UNAM*, cuyo profesionalismo colocó en nuestras manos libros, artículos y documentos cuyo valor lo consideramos incommensurable como cualquier lector podrá constatar al acceder a nuestra base de datos general y agradecemos también a la artista plástica *Laura Cobos* cuya obra ilumina de color todo el texto desde su fondo de la tercera de forros.

Finalmente agradecemos también a la estructura de nuestra bella, útil e imprescindible *Carrera de Ingeniería Química* por el apoyo recibido para el buen término de este *Proyecto* y le informamos que ya empezamos a planear y trabajar en su segunda parte.





# PRIMERA PARTE

## INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

### 1. Procesos Termodinámicos e Ingeniería Química

De ramas, troncos y hojas se construyeron las primeras casas. De pieles de animales los primeros vestidos. De plantas, minerales y crustáceos los primeros pigmentos. Luego de miles de años el homo sapiens continúa obteniendo sus bienes y servicios de transformar física, química y biológicamente la naturaleza. Una asombrosa simbiosis entre la producción robotizada, sofisticada y automatizada interacciona con formas artísticas, artesanales y manuales pero en el fondo, los principios utilizados, son los mismos. El yeso, concreto, cemento y acero sustituyeron en gran medida a la madera para levantar las inmensas urbes en todo el planeta. El acceso al agua potable y el tendido de drenajes no sería posible sin el invento de tuberías, toberas, difusores, bombas y válvulas de todo tipo. El hambre se sacia con alimentos cultivados, cosechados, almacenados y distribuidos haciendo uso de fertilizantes, bajas temperaturas, gasolinas y materiales poliméricos que garantizan su conservación y distribución. El control de plagas, bichos, bacterias y virus no sería posible sin la producción masiva de insecticidas, pesticidas y medicamentos. La búsqueda de la belleza y el bienestar ha acompañado al hombre desde las cavernas y hoy está convertida en la poderosa industria de los cosméticos. La higiene sin jabones, papel, detergentes y limpiadores de todo tipo sería poco menos que inútil. Las etapas intermedias de las transformaciones de las materias primas ha dado lugar también a la producción masiva de sustancias químicas donde el ácido sulfúrico, ácido nítrico, amoníaco, ácido fosfórico, hidróxido de sodio, etileno, propileno, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y la cal sobresalen por las decenas de millones de toneladas al año que se requieren so pena de provocar crisis indeseables. Estas moléculas intermedias acicatearon a su vez, la necesidad de sintetizar procesos para su obtención como por ejemplo los *Procesos Solvay* en la obtención de hidróxidos, el *Proceso Haber-Bosh* en la síntesis del amoníaco, el *Proceso Perkin* para obtener colorantes, los *Procesos Criogénicos* para separar los componentes del *Gas Natural*, el *Proceso de Contacto* para obtener el ácido sulfúrico y cientos de *Procesos* más que sustentan toda la *Industria Química*. Al mismo tiempo que se concebían los *Procesos* para transformar insumos en productos, un fantástico proceso de creatividad ingenieril daba lugar a las *Operaciones Unitarias*, las etapas más elementales con las que se arman los *Procesos*: bombas, compresores, turbinas, válvulas, destiladores, cristalizadores, sedimentadores, reactores y muchos más equipos básicos han sido permanentemente innovados para incrementar la eficiencia de los *Procesos*, disminuir sus costos e impactar lo mínimo al ambiente.

En todas estas actividades, desde la obtención y preparación de las materias primas y auxiliares, su concentración y purificación, las reacciones químicas, pasando por moléculas intermedias, la separación y purificación del producto final, verificando su calidad, costos, pertinencia e impacto ambiental, hasta su almacenamiento, distribución y venta, se encuentra la *Ingeniería Química*. Podemos modelar estas actividades mediante el *Diagrama Insumos-Productos* de la figura 1.1.



FIGURA 1.1. Diagrama Insumos-Productos.



Y mediante un “zoom” expandiendo tal *Diagrama* como se muestra en la fig. 1.2.

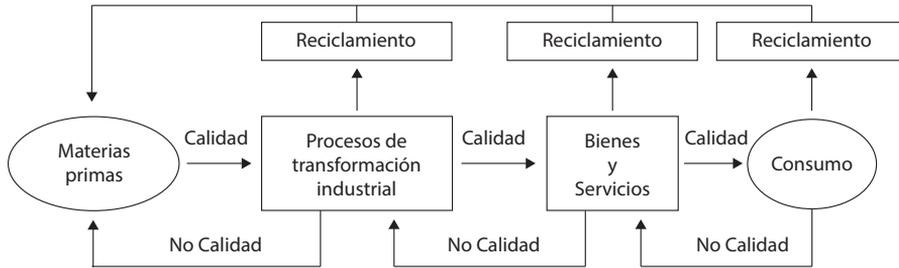


FIGURA 1.2. Del insumo al consumo mediante procesos termodinámicos.

Este esquema puede volverse tan detallado y complejo como se quiera pero así de simple es la idea que representa: la exploración y explotación de las materias primas que pueden ser minerales, plantas, petróleo, gas natural, carbón, animales, etcétera, su transformación física, química y biológica en bienes y servicios, su transporte, comercialización y venta al consumidor final o intermediario, su reciclamiento y control de calidad, implica el manejo de millones de datos, la operación de miles de instrumentos, la actividad de millones de trabajadores, la construcción de infraestructura civil, eléctrica, marítima, aérea, alimentaria, financiera, de salud y de comunicaciones y el marco jurídico, social y recientemente, ecológico y de sustentabilidad, donde todas esas actividades se llevan a cabo y son posibles realizarlas.

La mayor parte de los bienes que cotidianamente consumimos y que incluyen el agua potable, electricidad, gasolinas, clavos, papel, jabones, detergentes, medicinas, tintas, computadoras, pastas dentales, ropa, zapatos, celulares, bicarbonato de sodio, plásticos, cremas, plumas, lápices, gomas, sal de mesa, lubricantes, insecticidas, fertilizantes, duraznos en almibar, concreto, yeso, adhesivos y mil productos más han sido concebidos, diseñados, calculados, producidos y distribuidos por ingenieros. Esto no es nuevo ya que si hay algo que diferencia al hombre del resto de los seres vivos es que antes de realizar cualquier actividad productiva que satisfaga sus necesidades, reales o no, las imagina, piensa y planea a largo plazo, esto es, las diseña.

El producto de la ingeniería tiene muchas maneras de presentación: un artículo, ensayo, libro, dibujo, plano, maqueta, diagrama etcétera. Tales presentaciones son función de cuál va a ser su utilidad. Por ejemplo si sólo va a servir para incrementar y difundir el conocimiento un artículo o libro bastará. Si se requiere producir una mercancía digamos el gas LP, el conocimiento deberá tener otras presentaciones, en particular las patentes y el llamado “paquete tecnológico” o *Know How* (Saber Hacer). La creación de *Know How*, su transferencia, adaptación y operación es una de las actividades más importantes de la ingeniería moderna. Su desarrollo en general se divide en dos etapas, la primera denominada *Ingeniería Básica* y la segunda *Ingeniería de Detalle*.

La *Ingeniería Básica* conlleva especificar datos como las *Bases de Diseño*, esto es, no se pueden producir de manera arbitraria tantos kilogramos por segundo de gas LP sino que se tiene que fijar las toneladas por mes, barriles por día o metros cúbicos por semana que la futura planta deberá producir. Fijas las *Bases de Diseño* se procede realizar los balances de masa, energía y exergía que las diferentes *Operaciones Unitarias* que conforman tal *Proceso*, transformarán física, química y/o biológicamente las materias primas, en este caso gas natural en el producto gas LP. Tales cambios físicos, químicos y biológicos, conllevan el diseño de tales *Operaciones Unitarias*. El conocimiento para poder transformar las



materias primas en bienes y servicios conlleva el uso desde los niveles atómicos y moleculares propios de la mecánica cuántica y estadística, pasando por el nivel ya citado de las operaciones unitarias junto a los llamados fenómenos de transporte hasta los análisis financieros, de mercado y económicos de tal suerte que el producto final posea alta calidad y satisfaga las necesidades para las cuales fue producido con el menor costo y mínimo impacto ambiental posibles. Toda esta información de la *Ingeniería Básica* se sintetiza en planos de ingeniería conocidos como *Diagramas de Flujo de Proceso, Manuales de Diseño y Filosofía de Operación, Arranque y Paro de las Plantas Químicas*. Y todos los balances de materia, energía, entropía y exergía, se sustentan, básicamente, en la *Termodinámica (y otras ciencias)*.

Teniendo lista la *Ingeniería Básica* inicia la *Ingeniería de Detalle*. La *Ingeniería de Detalle* abarca cuestiones tan fundamentales como los materiales con que la nueva *Central* va a ser construida, los instrumentos con las que va a poder ser controlada y los servicios de agua, aire, combustible, electricidad, etcétera, que va a requerir para su operación normal. Las *Normas, Estándares, Controles de Calidad y Seguridad*, deberán ser especificados y respetados si se quiere que el *Producto* tenga la calidad requerida. La *Ingeniería de Detalle* tiene su síntesis más sobresaliente en los llamados *Diagramas de Tubería e Instrumentación* y las *Hojas de Datos* de todos los equipos, instrumentos y accesorios que componen en su totalidad la *Planta de Procesos*.

Con las ideas expuestas no es difícil entender entonces cómo un líquido negro, aceitoso, tóxico y apesoso como el petróleo puede llegar a transformarse en la camisa que nos viste, los plásticos que nos rodean, las llantas de los autos o la tinta de los plumones. Cómo la arena de las playas puede transformarse en el vidrio de las ventanas o los semiconductores de los celulares. Cómo la semilla del girasol se transforma en el aceite para freír los alimentos. Cómo los minerales se transforman para dar lugar a los hilos de cobre de los devanados de los motores, la carcasa de las bombas o los álabes de las turbinas o, cómo los troncos de árboles se transforman para obtener el papel.

La idea central es concebir a la materia constituida por átomos y moléculas cuyas propiedades están tabuladas precisamente en la tabla periódica de *Mendeleiev*. Con esta simple aproximación teórica tendremos un puñado de alrededor de 100 átomos que sólo se diferencian por el número de protones en su núcleo. Estos constituyentes básicos de la materia conforman a cualquier material sea sólido, líquido o gaseoso de interés para el bienestar de toda sociedad. Se entiende con esto que el petróleo, la arena, la semilla de girasol, los minerales, los troncos y cualquier otra materia prima candidata a convertirse en alguna buena mercancía de circulación internacional están simplemente formados por alguno o algunos de esos 100 elementos y que la camisa, plástico, tinta, vidrio, semiconductor, papel o cualquier otro bien también están conformados por alguno o algunos de esos 100 átomos pero en diferente composición. Y aquí está la clave de la *Ingeniería Química*: tan sólo hay que extraer los átomos apreciados en una cantidad predicha con antelación desde las materias primas para con los mismos, combinarlos y unirlos hasta obtener la mercancía deseada. Fácil ¿no? Tal proceso implica tiempo, dinero, esfuerzo y mucho conocimiento y como ya se dijo, cada bien posee su propio *Paquete Tecnológico o Know How* para ser producido.

Una consecuencia inmediata de este enfoque es que el lector atento sabrá de inmediato que el concepto de reciclamiento en el diagrama de transformación expuesto arriba, se refiere a todos aquellos átomos no deseados que no participaron en la elaboración del bien y servicio final y que necesariamente son desechados en forma de “basura” y por lo tanto tendrán un impacto ambiental que hoy por hoy es universal. Su reciclamiento por tanto es uno de los retos que actualmente tiene la *Ingeniería Química*.

Una herramienta de primer orden que todo ingeniero debe poseer para poder transformar la materia y la energía en esos procesos de conversión de insumos a productos es sin lugar a dudas la *Termodinámica*. Su estudio exige gusto, disciplina y responsabilidad. Como ya se dijo en el prólogo, su dominio implica una interacción creativa entre el alumno y su profesor. La *Termodinámica* es una disciplina que debe ser cultivada durante toda la vida profesional del ingeniero químico.



## 2. Los inicios de la termodinámica. El calor hace variar la temperatura y el gradiente de temperaturas hace fluir al calor

Cientos de años antes de que apareciera el primer termómetro construido por *Galileo* el calor era asociado con el fuego y el fuego constituyó uno de los cuatro “elementos” básicos del *Universo* en la cosmología griega. Pero el fuego no solo impresionó a los griegos, de hecho alrededor del mismo se constituyeron las creencias de prácticamente todas las culturas del mundo y su control marca el inicio del dominio del homo sapiens sobre la *Tierra*. El calor tenía su opuesto, el frío; ambos siguen formando una de las diadas más socorridas tanto en la ciencia como en la cotidianidad y de alguna manera han permitido describir cualitativamente, de acuerdo a la percepción de cada quien, los fenómenos térmicos. Se sabe, por experiencia universal que cuando “se calienta” un cuerpo este se expande, aumenta su volumen y, al revés, cuando se “enfria” se comprime, disminuye su volumen. Estos resultados permitieron a los griegos inventar diversas máquinas que funcionaban mediante mecanismos de expansión-compresión tanto del aire como del vapor de agua. Este mecanismo también le sirvió a *Galileo* para construir su termómetro de aire alrededor de 1592, que era un tubito sumergido en un líquido y terminado en la parte superior en forma de una esfera. Ver fig. 2.1.



FIGURA 2.1. Termómetro de *Galileo* a la izquierda. El mismo fue mejorado colocando graduaciones y usado por primera vez por *Santori* como termómetro clínico, a la derecha.

Sin graduación y sensible tanto a la temperatura como a la presión atmosférica, el termómetro de *Galileo*, sin embargo le sirvió a su discípulo *Torricelli* para inventar el barómetro. En el siglo XVIII, con la capacidad para moldear el vidrio en forma de capilares, se pudo contener diversos líquidos, entre ellos el mercurio, se establecieron puntos de referencia, se graduó y pese a que la termodinámica tardó todavía 150 años en establecerse para definir la temperatura absoluta, los termómetros de entonces tenían ya la capacidad de realizar mediciones rigurosas y con ellas, los primeros experimentos que describían la interacción entre los flujos de calor y las variaciones de temperatura y al revés, las diferencias de temperaturas que daban lugar a flujos caloríficos. Pero antes de sistematizar la experimentación, el siglo XVII vio nacer la primera teoría sobre la naturaleza del calor aunque es seguro que también surgieran otras, incluida la molecular que actualmente se acepta.



### 3. El calor como una sustancia llamada flogisto

*Johann Joachin Becher*, nació el 6 de mayo de 1635. *Alquimista*. Propuso una de las primeras tablas periódicas. Ver fig 3.1. Considerado padre de la teoría del flogisto al que concibió como un principio de inflamabilidad, o sea cuando una sustancia arde, otra sustancia se libera. *Georg Ernst Stahl*, nacido en 1660, adoptó esta idea para proponer que esa sustancia liberada era precisamente el flogisto, del griego “hacer arder”. Así los combustibles como el carbón poseían grandes cantidades de flogisto que lo liberaban durante su combustión y las cenizas sobrantes dejarían de arder porque se habían vaciado de flogisto. La teoría empezó a fallar cuando no pudo explicar los procesos de oxidación de los metales, el flogisto debería tener una masa negativa, por lo que empezó a abandonarse. *Stahl* también sugirió de manera similar, la existencia del “ánima” o “fuerza vital” que los buenos médicos aplicaban a sus pacientes para recuperar su salud. La teoría del flogisto perduró 100 años hasta la llegada de los trabajos de *Lavoisier* y *Laplace*.

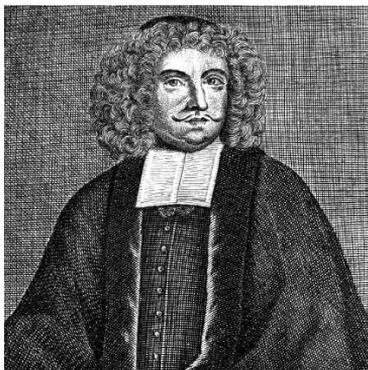


FIGURA 3.1. *Johann Joachin Becher*:  
y su tabla de clasificación de materiales, mostrada abajo.



FIGURA 3.2. *Georg Ernst Stahl*.

SCHEMA MATERIALIUM		LABORATORIO PORTATILI F X							
		PRO							
I	MINERÆ								
II	METALLA								
III	MINERALIA		Bismuth	Zinc	Marcasit	Kobolt	Zaffra	Magnesia	Magnes
IV	SALIA							Borax	Amysfole
V	DECOMPOSITA								
VI	TERRÆ		Groni	Groni	Utrum	Utrum	Utrum	Cadmia	Ochra
VII	DESTILLATA			Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp
VIII	OLEA							Liquor	Ocherone
IX	LIMI	CV	Arena	Creta	Sand	Hamatres	Talam	Granati	Albitus
X	COMPOSITONES	Fucus	Pucus	Matresina	Coloria	Decoctio	Tirapelle		



## 4. Ley cero de la termodinámica. El calor sensible y calor latente

*Joseph Black*. Nació en Burdeos, Francia, el 16 de abril de 1728. Vivió la mayor parte de su vida en Escocia. Estudió medicina en la *Universidad de Glasgow* titulándose en 1754. Descubrió el bióxido de carbono al que llamó “gas fijo”. También estudió el magnesio pero no pudo separarlo de su óxido hasta la llegada de la electrólisis aplicada por *Davy* en 1808. Observó que diversas sustancias aumentan diferentes temperaturas al absorber la misma cantidad de calor descubriendo así el calor “sensible” y la capacidad calorífica de las sustancias. También observó cómo el hielo se funde absorbiendo calor sin modificar su temperatura y de manera similar el proceso de ebullición del agua líquida absorbiendo calor manteniéndose la temperatura constante. A tal calor le llamó “latente”. En un pasaje histórico de su obra *Black* afirma que: “Debemos adoptar que una de las leyes más generales del calor es el principio de que todos los cuerpos que se comunican libremente entre sí y que no están expuestos a desigualdad alguna debido a acción externa, adquieren la misma temperatura como es indicada por un termómetro”, es decir descubre la *Ley Cero* de la *Termodinámica*. La *Ley Cero* fue establecida hasta 1930 por *Ralph Fowler* y bautizada así por *A. Sommerfeld*. Históricamente fue la última *Ley Termodinámica* establecida “oficialmente” pese a que también históricamente fue la *Primera Ley Termodinámica* descubierta. Una ley que permite realizar la medición de la temperatura de los sistemas termodinámicos mediante termómetros. Black muere en 1899.

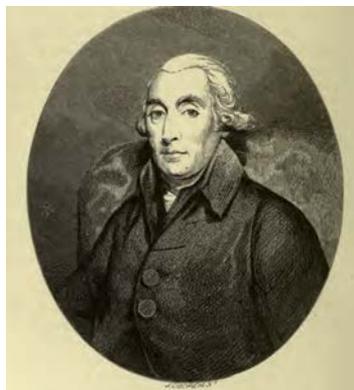
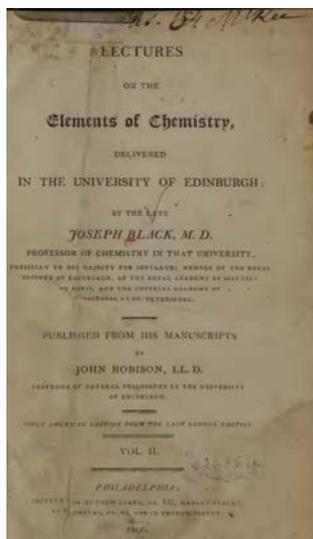


FIGURA 4.1. *Joseph Black* y su obra *Elementos de Química*.



## 5. El calor como una sustancia llamada calórico. Cálculo del calor

*Antoine-Laurent De Lavoisier y Pierre-Simon Laplace.* De la inmensa y extensa obra de estos dos hombres, la que aquí interesa resaltar vinculada con la naturaleza del calor, es cuando encontraron que durante las reacciones de oxidación en metales el producto final contenía más masa que el metal inicial, iniciaron una contundente crítica a la teoría del flogisto vigente, ya bastante popular en esa época; tal teoría afirmaba, como ya se dijo en el capítulo anterior, que los materiales poseían una sustancia llamada flogisto que se desprendía al quemarse los mismos. Esto es, el calor era considerado como una sustancia impregnada al combustible por lo que predecía que durante los experimentos de combustión la masa de los productos debería ser menor. *Lavoisier y Laplace* encontraron lo contrario: la masa de los productos se incrementaba. Para que así fuera, el flogisto debiera tener una masa negativa por lo que la teoría fue desechada. Pero la teoría sustituta también era errónea: consideraron al calor también como otra sustancia pero más sutil. Tal sustancia, que llenaba todos los espacios entre las moléculas constituyentes de las sustancias, se le denominó calórico. En particular y a partir de la observación de que las sustancias se expanden al elevar su temperatura y comprimen al disminuirla, concluían que las moléculas no se tocan y que los espacios entre las mismas estaban llenos de calórico. Con esto en mente consideraban que los estados de la materia son función del equilibrio entre las fuerzas de atracción intermolecular (apoyada por la presión exterior) y la fuerza de repulsión del calórico. También su teoría explicaba los calores específicos de las sustancias ya que los gases al tener mayores espacios para el calórico que los líquidos y sólidos entonces su capacidad para absorber calórico era mayor para poder elevar su temperatura. Sus trabajos establecieron las célebres ecuaciones para el cálculo del calor a presión y volumen constantes respectivamente:

$$Q_p = mC_p \Delta T$$

$$Q_v = mC_v \Delta T$$

De estas relaciones se define el calor específico de manera general como la capacidad de un sistema de absorber calor para elevar un grado su temperatura:

$$C = \frac{Q}{m\Delta T} \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ} \right]$$

Por esa época se definió la caloría como la energía requerida para elevar la temperatura de 14.5 a 15.5 grados de un gramo de agua. Durante los procesos de mezclado sin reacción química independientemente de cómo se realice el proceso de transferencia de calor, el calor se conserva. O sea, no se crea ni se destruye.

Para el caso particular de una mezcla entre la sustancia A de temperatura inicial  $T_A^0$  y la sustancia B de temperatura igual a  $T_B^0$ , donde  $T_A^0 > T_B^0$ , el calor que pierde A es igual al calor que gana B en dirección contraria:

$$Q_A = -Q_B$$

$$Q_A + Q_B = 0$$

En términos modernos de cambio de entalpía:

$$\Delta H_A + \Delta H_B = 0$$

$$m_A \tilde{H}_A + m_B \tilde{H}_B = 0$$



Para  $C_i$  componentes en la mezcla:

$$\sum_i \Delta H_i = 0$$

Para mezclas binarias de agua líquida:

$$m_A \tilde{C}_A \Delta T^A + m_B \tilde{C}_B \Delta T^B = 0$$

$$\tilde{C}_A = \tilde{C}_B$$

$$m_A \Delta T^A + m_B \Delta T^B = 0$$

Si

$$m_A = m_B$$

Se llega a un resultado experimental notable obtenido desde aquéllas épocas:

$$\Delta T^A + \Delta T^B = 0$$

$$\Delta T^A = -\Delta T^B$$

$$T_0^A - T_c = T_c - T_0^B$$

$$T_c = \frac{T_0^A + T_0^B}{2}$$

Si

$$m_A \neq m_B$$

Entonces la temperatura final de equilibrio será:

$$T_c = \frac{m_A T_0^A + m_B T_0^B}{m_A + m_B}$$

Comprobar que estas ecuaciones son válidas cuando no hay cambios de fases. Por ejemplo al mezclar un kilogramo de agua a 20°C con un kilogramo de otra agua a 50°C, la temperatura de equilibrio será:

$$T_c = \frac{T_0^A + T_0^B}{2} = \frac{20^\circ\text{C} + 50^\circ\text{C}}{2} = 35^\circ\text{C}$$

Pero si la primera agua se mezcla con tres kilogramos de la segunda agua la temperatura de equilibrio será:

$$T_c = \frac{m_A T_0^A + m_B T_0^B}{m_A + m_B} = \frac{1\text{kg} \cdot 20^\circ\text{C} + 3\text{kg} \cdot 50^\circ\text{C}}{1\text{kg} + 3\text{kg}} = 42.5^\circ\text{C}$$



Tales experimentos son en extremo sencillos en nuestros días y siguen constituyendo una fuente inagotable de resultados verificables en particular, la temperatura final de equilibrio puede predecirse con notable exactitud. Estas expresiones fortalecieron la teoría del calórico de *Lavoisier*: indestructible, imponderable (sin masa) y eterno; no se podía crear ni destruir, en analogía a su célebre principio de conservación de la masa.

El calórico sustituyó al flogisto pero no duró tanto como éste. A principios del siglo XIX, los trabajos de *Rumford* pronto lo cuestionaron. El calórico (materia de fuego como también le llamaban) a diferencia del flogisto, estaba sustentado en resultados experimentales y reflexiones profundas llevadas a cabo por estos dos hombres y el que se hayan equivocado respecto a la naturaleza del calor, muestra el difícil problema al que se enfrentaban y que ya llevaba dos siglos sin solución.



FIGURA 5.1. *Lavoisier* y su obra *Tratado Elemental de Química*.



FIGURA 5.2. *Laplace*.



## 6. El calor como movimiento

El *Conde de Rumford* nació el 26 de marzo de 1753 en *Woburn, Massachusetts*. Fue un espía británico en contra de la independencia de su país de origen. Al triunfar ésta se traslada a *Londres* y posteriormente se muda a *Baviera* donde establece el cultivo de la patata mejorando la dieta del ejército y abriendo los primeros comedores a favor de los hambrientos. Diseña la cocina moderna, los sistemas de calefacción e inicia la fotometría para elevar la calidad de la iluminación en las casas. Eleva la calidad de vida de la comunidad al diseñar y construir el célebre jardín inglés de *Munich*, espacio público de un área mayor al *Central Park* de *Nueva York*. Inicia los estudios de explosión de diversas pólvoras, mide capacidades caloríficas y las propiedades de conductividad térmica de diversos materiales que le permiten diseñar la primera ropa térmica. Descubre la convección y predice con la misma las corrientes marinas de los océanos. Su más famoso experimento lo realiza perforando los orificios de los cañones, haciendo hervir el agua sin necesidad de usar el fuego tan solo con la fricción del taladro sobre el metal y concluye que el calor no es una sustancia sino movimiento molecular, movimiento caótico de las moléculas. Todavía tuvieron que pasar varios lustros antes de que esta idea desplazara la teoría del calórico. Funda la famosa *Royal Institution* de *Londres* y su país de origen perdona sus “traiciones”, reconoce sus aportaciones y lo nombra miembro de la *Academia Estadunidense* de las *Artes* y las *Ciencias*. En 1804 contrae matrimonio con la viuda de *Lavoisier* separándose tres años después. Fallece en *París* el 21 de agosto de 1814.

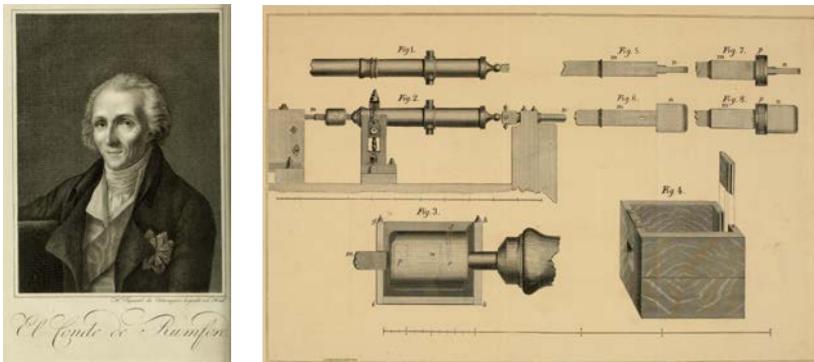


FIGURA 6.1. Conde de Rumford y la perforación de cañones.



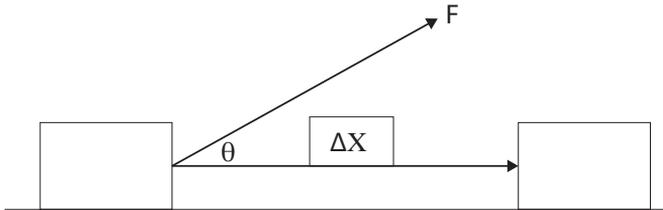
## **7. El trabajo como esfuerzo físico**

De manera similar al calor, el concepto de trabajo fue forjándose en el transcurso de los siglos y de manera diferente fue midiéndose y calculándose a través de sus propias reglas y expresiones que en nada se parecían a las del calor. Ahora sabemos que el calor y el trabajo son dos formas diferentes de transferir la energía pero durante miles de años ambos términos se desarrollaron por vías diferentes hasta que llegaron a coincidir durante la fundación de la *Termodinámica*. Mientras que el calor tiene su símil en el fuego y el dios supremo de todas las culturas es el mismo sol, el trabajo se vinculaba a fenómenos más pedestres como el esfuerzo de todos los días para elaborar, distribuir, almacenar y llevarse un pan a la boca y, en esta última fase, el fuego tenía una contribución esencial: que el alimento llegara calentito al estómago. El trabajo humano y el de los animales (principalmente caballos, camellos, elefantes y bueyes), representó hasta la llegada de las máquinas de vapor, la principal fuente de energía organizada para llevar a cabo tanto la siembra como la cosecha de los alimentos, el cuidado de su almacenaje y el transporte para su distribución y venta. Tal esfuerzo, que en términos modernos representa energía organizada, en esas épocas fue forjándose y describiéndose con la palabra “trabajo”, que al igual que la palabra “calor”, ambos conceptos sobrevivieron a la fecha pero con diferente significado. Para los mejores observadores de la naturaleza no se les pasaba el hecho de que después de realizar un gran “trabajo” el organismo sentía un gran “calor” que se eliminaba con el sudor y el abanico. Por la experiencia secular de la humanidad quedaba claro que el esfuerzo por levantar cargas a diferentes alturas y el transportarlas a diferentes distancias y tiempos implicaba diferentes cantidades de trabajo y potencia invertidos en esos menesteres. Así elevar el agua de pozos para luego transportarla hacia su consumo implicaban el mismo proceso pero con etapas energéticas bien diferenciadas: a saber, trabajo para elevar verticalmente el agua y trabajo para su transporte horizontal.



## 8. Cálculo del trabajo

La obra de *Isaac Newton* y *Leonardo Euler* permitió la definición, cálculo y medición moderna del trabajo. Su cálculo definitivo quedó establecido con los estudios de *Lazare Carnot*, padre de *Sadi Carnot*. En 1783 al establecer *Lazare* que esa forma organizada de disponer de la energía, donde las moléculas mantienen una trayectoria fija como por ejemplo el movimiento circular del eje de toda máquina, el vaivén de un pistón o la tensión de un cordel al ser jalada por caballos, permite que una fuerza cause un movimiento definido y calculable. *Lazare* definió al trabajo precisamente como la fuerza multiplicada por la longitud recorrida por el objeto y multiplicada también por el coseno del ángulo entre ambos, ver fig. 8.1.



**FIGURA 8.1.** El trabajo es igual al producto de la fuerza por la distancia por el coseno del ángulo que ambos vectores hacen.

La ecuación de *Lazare* es en la dirección x:

$$W = F\Delta x \cos\theta$$

La que corresponde al producto “punto” en nomenclatura moderna:

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

o

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$



## 9. La potencia

La potencia se define como el trabajo realizado en la unidad de tiempo y establece la rapidez de uso de la energía. En sus orígenes tal rapidez fue tomada del brío del caballo. Los *Caballos de Potencia* se volvieron la unidad universal de medición de la *Potencia*. En el siglo XIX, cuando *Carnot* escribe sus *Réflexions*, su concepto de “*Potencia Motriz*” se refiere al trabajo y no a la *Potencia* en sentido moderno aunque es seguro que el genio francés tenía clara la diferencia. La definición de *Potencia* es:

$$\dot{W} = \frac{W}{\Delta t} \left[ \frac{J}{s} = \text{Watt} \right]$$

Donde un *Caballo de Potencia* (HP, *Horse Power* en inglés), equivale a 745.7 Watt. El lector debe observar que mientras el *Trabajo* es una forma de energía organizada y dirigida a mover (manipular) los sistemas (los sistemas no poseen trabajo, ni calor) a través del espacio (cambiando su lugar), la *Potencia* es mover tal sistema, además de lugar, durante el transcurso del tiempo. Los caballos corriendo siguen siendo una excelente descripción física para ejemplificar el trabajo realizado transportando una carga de un lugar a otro durante un tiempo determinado, esto es, realizar un esfuerzo (trabajo) en el transcurso del tiempo (*Potencia*). Ver fig. 9.1.



**FIGURA 9.1.** Metafóricamente los caballos en brío siguen describiendo con éxito la *Potencia* física. Dibujo de Leonardo

Es notable cómo *James Watt* logró modelar mediante el ahora llamado *Diagrama Presión-Volumen* (*Diagrama Indicador de Watt*), el comportamiento de sus máquinas y poder calcular su *Potencia*: el área del paralelepípedo es el trabajo realizado durante un ciclo mientras con la medición del tiempo que tarda el pistón en completar tal ciclo, es posible cuantificar la potencia. Ver fig. 9.2.

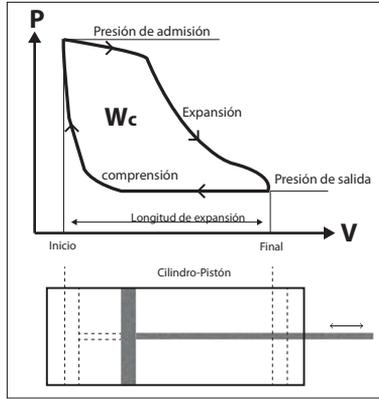
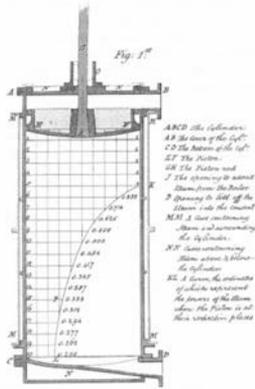


FIGURA 9.2. Diagrama Indicador de Watt para el cálculo de la potencia de sus máquinas.

Este sobresaliente instrumento geométrico fungió durante lustros como uno de los secretos industriales más preciados de Watt hasta que Clapeyron lo hizo famoso al usarlo y describir con el mismo el ciclo de Carnot como se verá más adelante. En la actualidad el Diagrama de Watt forma parte fundamental en la formación de todo científico e ingeniero moderno.



## 10. El calor se transforma en trabajo: el cilindro y el pistón

Aunque la vinculación entre calor y trabajo estaba sutilmente establecida en los célebres pasajes bíblicos de ganarse el pan con el sudor de la frente y en los trabajos de *Crawford* y *Lavoisier* que establecieron que el metabolismo y la respiración para el trabajo humano y animal no eran más que fenómenos de combustión, tuvieron que pasar décadas hasta la llegada de la *Termodinámica* que estableció su relación definitiva. Quien inicia los experimentos para producir trabajo del calor dentro de las máquinas fue de manera sobresaliente *Denis Papin*. *Papin* nació en Francia el 22 de agosto de 1647. Estudió medicina en la universidad de *Angers*. En *París* conoce a *Leibniz* con quien traba una amistad de toda la vida. Ambos fueron ayudantes de *Huygens* en la *Academia de Ciencias Francesas*. En 1675 se traslada a *Londres* donde trabaja con *Boyle* y perfecciona la bomba de vacío. En 1680 es elegido miembro de la *Royal Society* presentando su famosa olla a presión con válvula de seguridad también conocida como marmita. En 1690 presenta en *Alemania* su también célebre dispositivo cilindro-pistón sentando las bases de la transformación del calor en trabajo en las máquinas de vapor y los modernos motores de combustión interna. Al regresar a *Londres* la presidencia de la *Royal* estaba en manos de *Newton*. Su amistad con *Leibniz* no fue su mejor carta. Muere en la miseria en 1714. Es difícil concebir que el inventor del dispositivo que utilizan todos los autos y camiones modernos para obtener trabajo del calor haya muerto en la pobreza.

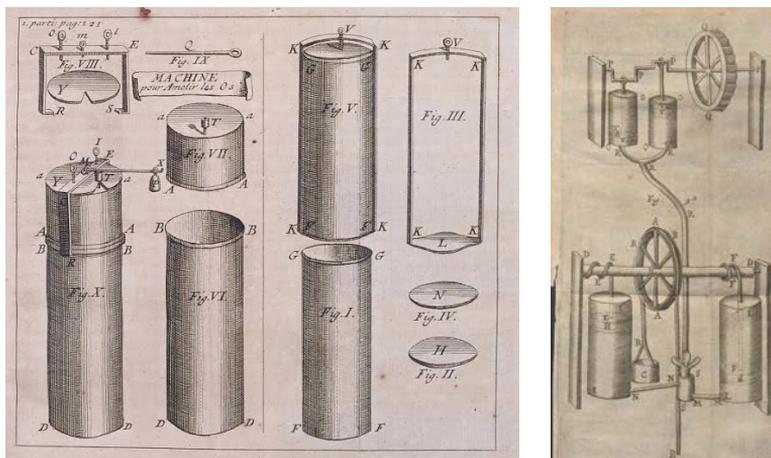
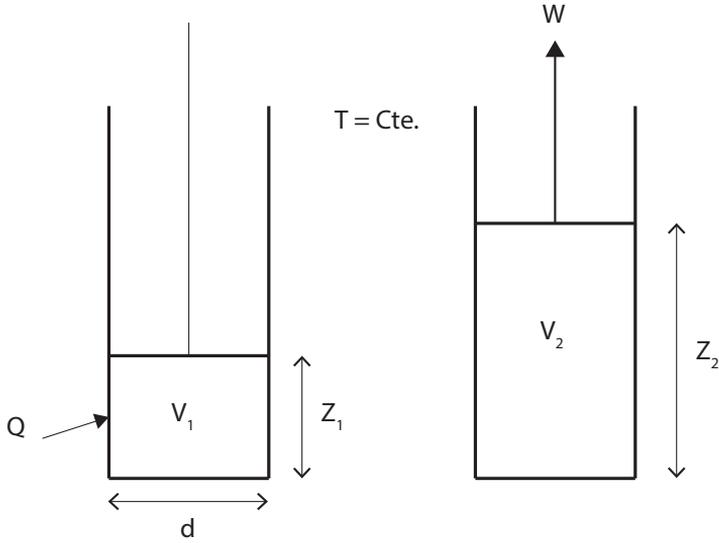


FIGURA 10.1. Los inventos de Denis Papin: la marmita y el cilindro-pistón.

El cálculo del trabajo obtenido del dispositivo de Papin es:

El dispositivo tiene forma cilíndrica y contiene un gas ideal cuyo volumen inicial es  $V_1$  que se expande al volumen final  $V_2$  al absorber el calor  $Q$  a temperatura constante. Tal expansión genera un trabajo  $W$ .



El trabajo es:

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

En la dirección z:

$$W = \int_{z_1}^{z_2} F_z dz$$

De

$$F_z = PA$$

$$dV = Adz$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Finalmente del modelo del gas ideal:

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



Integrando a temperatura constante:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En un diagrama P-V el proceso de expansión puede ser descrito como indica la fig. 10.2:

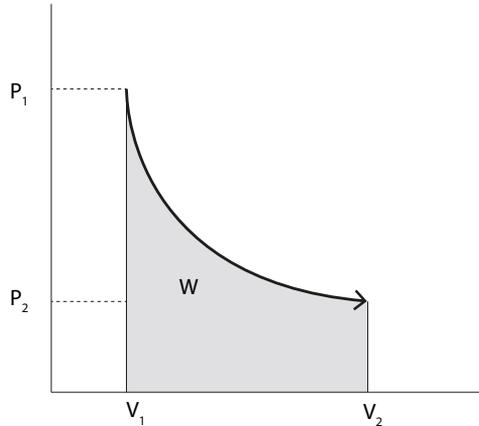


FIGURA 10.2. Diagrama indicador de Watt que permite calcular el trabajo de expansión-compresión.

Así 6 moles de aire a 25°C al expandirse de 1m<sup>3</sup> a 2m<sup>3</sup> realiza un trabajo de:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 6 \text{ mol} \cdot 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln \frac{2 \text{ m}^3}{1 \text{ m}^3}$$
$$W = 10290 \text{ J}$$

Y si la expansión se realiza en un segundo, la potencia será:

$$\dot{W} = \frac{W}{\Delta t} = \frac{10290 \text{ J}}{1 \text{ s}} = 10290 \text{ Watt}$$

El trabajo de expansión es igual al área bajo la curva dentro de un proceso denominado reversible. A este diagrama también se le llama, como ya se dijo, diagrama indicador o de *Watt* ya que fue de los primeros en calcular la potencia de sus máquinas por medio del mismo.



## 11. Trabajo para levantar un peso

Levantar un sistema de masa  $m$  a una altura  $\Delta z$  puede realizarse a través de la energía humana, del caballo y de una máquina cilindro-pistón, ver fig. 11.1.

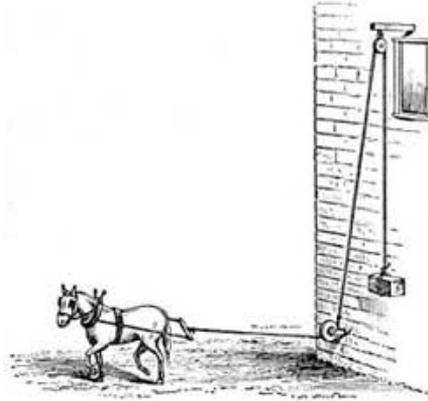


FIGURA 11.1. Trabajo para levantar un objeto a cierta altura.

El trabajo se calcula como:

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int_{z_1}^{z_2} F_z dz = \int_{z_1}^{z_2} mg dz$$

$$W = mg\Delta z$$

Así levantar una tonelada de agua a una altura de 1 metro equivale a realizar un trabajo de:

$$W = mg\Delta z = 1000 \text{ kg} \cdot 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 1 \text{ m} = 9810 \text{ J} \sim 10 \text{ kJ}$$

Y si se realiza en un segundo, la potencia realizada es:

$$\dot{W} = \frac{W}{\Delta t} = \frac{10 \text{ kJ}}{1 \text{ s}} = 10000 \text{ Watt}$$

Checkar lo fácil que le sería a una máquina cilindro-pistón, levantar esta tonelada de agua.



## 12. Trabajo de eje o flecha

La mayoría de las máquinas transfieren su energía o ésta les es transferida a través de un eje o flecha que gira, ver fig. 12.1.

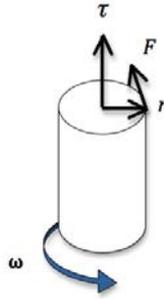


FIGURA 12.1. Giro de la flecha.

La flecha no es más que un cilindro alargado que gira dando  $\omega$  vueltas debido a un momento de torsión  $\tau = Fr$ . La fuerza actúa a lo largo de la trayectoria circular:  $s = 2\pi r\omega$ . Entonces el trabajo de la flecha es:

$$W = F s = \frac{\tau 2\pi r \omega}{r}$$

$$W = 2\pi\omega\tau$$

Sobre la unidad de tiempo, la potencia es:

$$\dot{W} = 2\pi\dot{\omega}\tau$$

**Ejemplo.** El motor de un auto posee un momento de torsión de 300 Nm haciendo que la flecha gire a 2000 revoluciones por minuto. Calcular la potencia de la flecha.

**Solución.** De

$$\dot{W} = 2\pi\dot{\omega}\tau = 2 \cdot 3.1416 \cdot 2000 \frac{1}{\text{min}} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot 300 \text{ Nm} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ Nm}}$$

$$\dot{W} = 62 \text{ kW} \frac{1 \text{ hp}}{0.746 \text{ kW}} = 84 \text{ hp}$$

**Comentarios.** Estos números son del orden de magnitud de los carros compactos que circulan por las ciudades. El momento de torsión es un dato de fábrica y el odómetro mide la velocidad angular en el instante en que el auto se mueve. Ambos números determinan la potencia que el auto es capaz de proporcionar en ese momento.



### 13. Trabajo de resorte

Cuando una fuerza se aplica longitudinalmente a lo largo de la dirección de un resorte su longitud varía directamente proporcional a la fuerza aplicada:

$$F_x = kx$$

El trabajo es:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F_x dx = \int_{x_1}^{x_2} kx dx$$

$$W = \frac{k}{2}(x_2^2 - x_1^2)$$

Donde  $k$  es la constante específica del resorte,  $x_2$  su desplazamiento final y  $x_1$  su desplazamiento inicial.

**Ejemplo.** Una persona se cuelga de un resorte cuya constante es de 2000 N/m. Si el resorte se estira dos centímetros, calcular el trabajo de estiramiento realizado.

**Solución.** De

$$W = \frac{k}{2}(x_2^2 - x_1^2) = \frac{2000 \frac{\text{N}}{\text{m}}}{2}(0.02 \text{ m})^2$$

$$W = 0.4 \text{ J}$$

**Comentarios.** Es común la experiencia de estar estirando cuerpos de todo tipo (como las ligas) de manera cotidiana, incluso hasta su rompimiento.



## 14. La 1ª. Ley de la Termodinámica

### Los móviles perpetuos de 1ª especie

La búsqueda de los móviles perpetuos, máquinas capaces de producir trabajo sin hacer uso del calor de los combustibles o de ninguna otra forma de energía primaria a ser transformada, se une a la búsqueda del *Santo Grial*, la *Piedra Filosofal* y el *Túnel del Tiempo* como el carteto supremo en la cima de los deseos humanos. Innumerables son los prototipos propuestos como móviles perpetuos pero ninguno ha pasado la prueba de la realidad. Algunos son asombrosamente ingeniosos. Ver fig. 14.1.

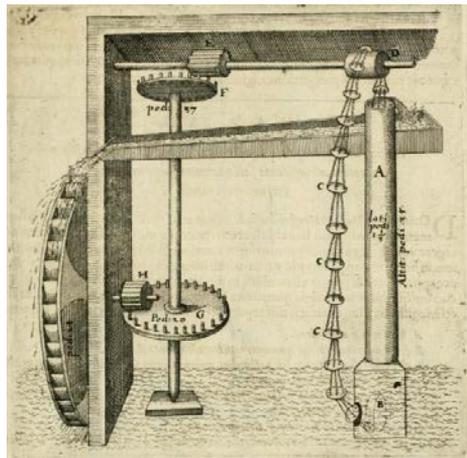


FIGURA 14.1. Móviles perpetuos.

Se sabe que *Leonardo* rechazó la posibilidad de su construcción y 300 años después, en 1775, la *Academia de Ciencias de París* decidió no examinar más ninguna máquina de supuesto movimiento perpetuo toda vez que su construcción es “absolutamente imposible”. Esta es una manera de expresar la 1ª *Ley de la Termodinámica*. Otras maneras de describirla las iremos analizando posteriormente. Tiene que observarse que la decisión tomada por la *Academia* francesa no fue seguida por el resto de las *Academias*. En la naturaleza humana se encuentra el deseo abierto de encontrar tal tipo de máquinas y eso se muestra en el producto de su imaginación por ejemplo al inventar innumerables héroes y villanos que a todos los une la capacidad de crear energía con cualquier pretexto ya sea volando o lanzando telarañas sin fin. Con todo, la decisión de la *Academia* francesa continua siendo sujeta a intensos debates. A su favor se encuentra el impedir el derroche de tiempo y recursos al perseguir quimeras. En contra, que la búsqueda de quimeras es lo que acicatea el ingenio y la imaginación. Son precisamente este tipo de paradojas los motores que impulsan toda civilización ¿o no?



## 15. De las máquinas a la termodinámica

Es imposible concebir nuestra civilización sin el movimiento de las máquinas. Para que las máquinas tengan utilidad deben moverse, adquirir movimiento organizado y resolver un problema. Esto es lo que hicieron las primeras máquinas de vapor al bombear el agua que inundaban las minas de carbón que por el desarrollo de la siderurgia se requería cada vez mayor cantidad de energía que el mismo carbón proporcionaba. Las minas se perforaban a mayor profundidad encontrándose anegadas. Bombear agua constituyó el gran problema a resolver. Para entonces ya existían las dos grandes propuestas para transformar el calor en trabajo: la primera que llegaba desde la época griega con los trabajos de *Herón de Alejandría* donde la expansión del vapor provocaba un movimiento por reacción. En la fig. 15.1. se muestra la célebre máquina de vapor de *Herón*.

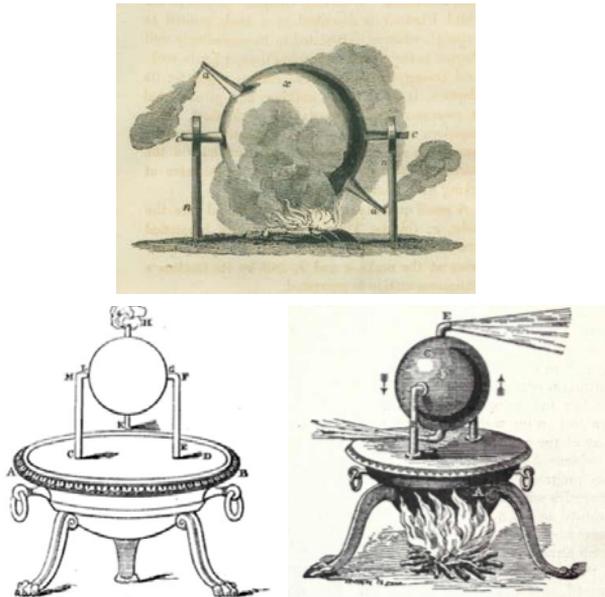


FIGURA 15.1. Turbina de Herón.

Esta máquina pese a sus grandes ventajas respecto a la de *Watt*, no tuvo el impacto de ésta tal vez por no encontrarse en el lugar y tiempo preciso (la industria del carbón) que le hubiera permitido su desarrollo tecnológico desde el siglo XVII y tuvo que esperar hasta finales del siglo XIX, con las turbinas de *Parson* y de *Laval*, en donde alcanzaría su primacía para generar trabajo, relegando a las máquinas de *Watt* como obras de arte de museo. Un dato histórico interesante es que el español *Jerónimo de Ayans* se le adelantó a *Saveri* en echar a andar la primera máquina de vapor. La lucha por la primacía es encarnizada en cualquier área de la ciencia y la ingeniería y, el lector interesado, puede acceder a mayor información al final del texto, en la bibliografía respectiva. Lo cierto es que el mecanismo que permitía a las máquinas de *Watt* operar: el dispositivo cilindro-pistón, que fue la segunda gran propuesta para transformar el calor en trabajo, ver figura 15.2 fue perfeccionada por *Denis Papin* a sugerencia de *Huygens*. *Papin* como ya se dijo, también es el inventor de la olla a presión.

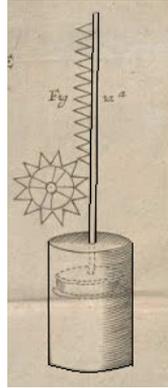


FIGURA 15.2. Mecanismo cilindro-pistón de Papin.

El mecanismo cilindro-pistón es el que predomina durante la Revolución Industrial (hasta nuestros días), y antes de su uso masivo, Thomas Saveri patenta en 1698 la que se considera la primera máquina de vapor en forma y a la que se le denominó “amigo del minero”, ver fig. 15.3.

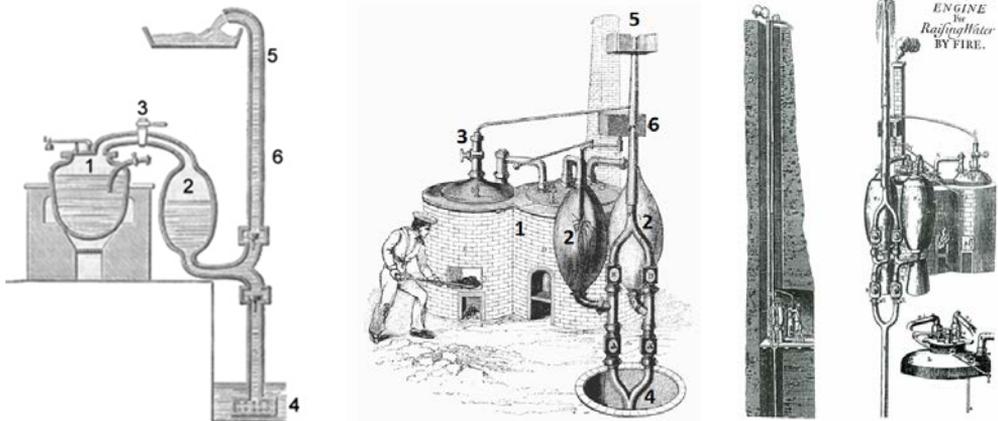


FIGURA 15.3. Máquina de Saveri.

La máquina de *Saveri* generaba vapor en la caldera 1. Al abrir la válvula 3, el vapor ingresaba al depósito 2 donde condensa provocando un vacío que hace funcionar la bomba 4 que llena el depósito 2 de agua líquida. Cerrando la bomba 4, se volvía abrir la válvula 3 y el vapor empuja el líquido por el ducto 6 hasta alcanzar la superficie 5, con lo que se desaguaba la mina. Como podrá observarse la máquina era muy ineficiente hasta la llegada de *Thomas Newcomen* que la mejoró ligeramente en el año 1705 y la puso en operación en 1710. La máquina de *Newcomen* se muestra en la fig. 15.4.

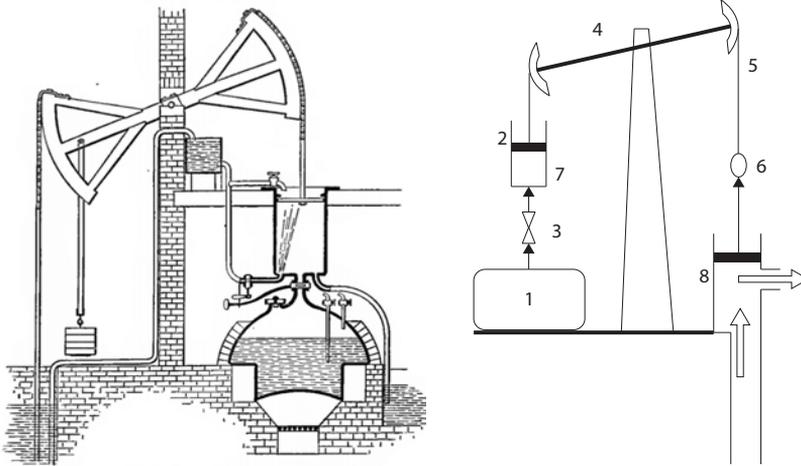


FIGURA 15.4. Máquina de Newcomen.

En ésta, al abrir la válvula (3) ingresa vapor de la caldera (1) al cilindro (2). Al llenarse de vapor se cierra (3) y el cilindro se baña de agua fría y el vapor se condensa. El pistón (7) desciende por medio del balancín (4), bielas (5) y contrapeso (6), la aspiración del agua por la bomba (8). Las mejores máquinas de *Newcomen* tenían un cilindro (2), de 53 centímetros de diámetro y 2.4 metros de altura, realizando 12 ciclos por minuto, elevando 189 litros de agua por minuto. Pese a que mejoró la máquina de *Saveri* la máquina de *Newcomen* seguía siendo bastante ineficiente y con todos sus defectos operó 50 años antes de su innovación por parte de *James Watt*, cuya máquina se muestra en la figura 15.5.

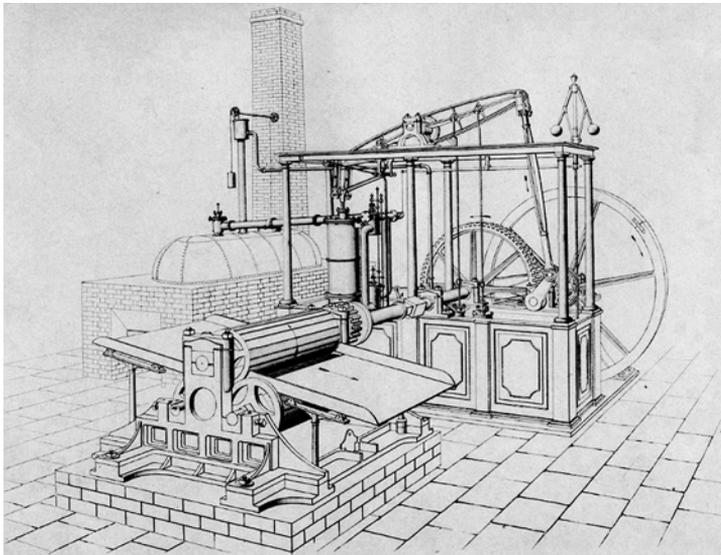


FIGURA 15.5. Máquina de Watt.



Desde la secuencia de la transformación del calor en trabajo, la diferencia entre las máquinas de vapor de *Papin*, *Saveri*, *Newcomen* y *Watt* se muestra en la fig. 15.6.

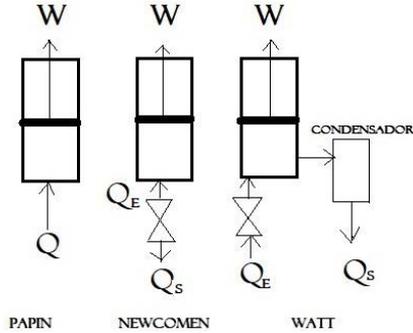


FIGURA 15.6. Desarrollo de los mecanismos para transformar el calor en trabajo.

Toda vez que una máquina térmica genera un trabajo  $W$  a costa de transformar el calor  $Q$  por medio de un dispositivo cilindro-émbolo, el dispositivo original de *Papin* solo se desplazaba la longitud del cilindro cuando la transferencia de calor se le transmitía dentro de sus paredes. El dispositivo mejoró cuando se permitió la entrada del vapor pero éste se condensaba dentro del mismo cilindro, con todo, el ciclo había sido mejorado. *Watt* innovó la máquina al inventar el condensador que permitió una sola entrada y una sola salida del calor luego de realizar el trabajo. Estaba todo listo para las reflexiones de *Carnot* y sigue abierta la pregunta de por qué *Watt* no pudo teorizar primero que *Carnot* teniendo todo servido en la mesa.



## 16. La máquina de Carnot

Nicolás Leonardo *Sadi Carnot* nació en *París* el primero de junio de 1796. Hijo mayor del ilustre héroe de la *República* francesa *Lázare Nicolás Marguerite Carnot* y tío del presidente de Francia *Sadi Carnot*. A los 16 años, *Nicolás Leonardo Sadi* entra a estudiar en la *École Polytechnique* donde imparten clases *Laplace*, *Lagrange*, *Monge* y *Poisson* entre otros célebres profesores. Posteriormente accede a la escuela de artillería de *Metz* y es nombrado parte del cuerpo de *Ingenieros Militares* pero pronto abandonó la milicia. A partir de 1820 vive en *París* dedicado a la vida civil y frecuentar el *Conservatoire d'Arts et Métiers*, un centro de formación superior donde se impartían clases de mecánica, química y física orientadas a la industria. A los 28 años, en 1824, publica con sus propios medios su única obra titulada: “*Reflexiones sobre la Fuerza Motriz del Fuego y las Máquinas Adecuadas para Desarrollar tal Potencia*”, donde establece los fundamentos de una nueva ciencia: la *Termodinámica*. Durante sus últimos 8 años de vida se sabe que *Sadi* descubrió el *Principio* de conservación de la *Energía*, conocido como *Primera Ley* de la *Termodinámica* y encontró el equivalente mecánico del calor doce años antes de que *Mayer* y *Joule* lo hicieran. En 1831 adquiere la escarlatina y cuando empezaba a recuperarse, una epidemia de cólera invade *París*; *Sadi* la contrajo y muere el 24 de agosto de 1832, a los 36 años de edad.

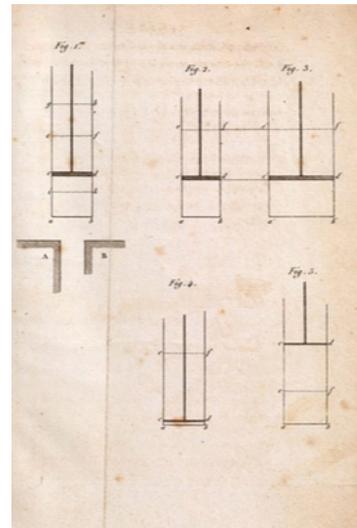
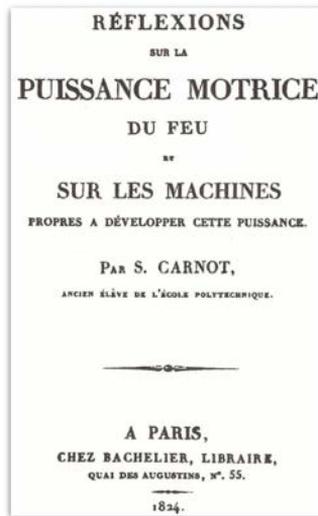
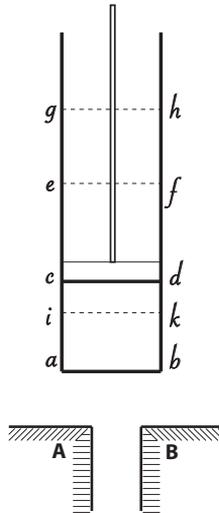


FIGURA 16.1. Sadi Carnot y su obra que inaugura la ciencia de la Termodinámica

Hasta el estudio de *Carnot*, la observación directa de la naturaleza había permitido llegar a leyes generales como la gravitación newtoniana pero ahora el modelo no fue tanto el universo sino las máquinas de vapor creadas por el hombre. “Nadie ignora que el calor puede ser la causa del movimiento, que incluso posee una gran potencia motriz: las máquinas de vapor, hoy tan difundidas, son una prueba elocuente de ello”, escribe *Carnot* como introducción a su obra *Réflexions*, en 1824. Poco más adelante plantea el problema fundamental: “Se ha suscitado la cuestión de saber si la potencia motriz es limitada, o si no tiene límites... también se ha intentado saber si no existen sustancias mejores al vapor de agua para desarrollar el vapor motriz del fuego”. *Carnot* desarrolla las respuestas de la siguiente forma: “Allí donde existe una diferencia de temperatura, puede haber producción de potencia motriz. Recíprocamente, donde quiera que se pueda



consumir esta potencia, será posible producir una diferencia de temperatura.” Un poco más adelante *Carnot* describe su famoso *Ciclo*, ver figura 16.2:



**FIGURA 16.2.** Ciclo de *Carnot*.

“Imaginamos un fluido elástico, el aire por ejemplo, encerrado en un vaso cilíndrico *abcd*, provisto de un diafragma móvil o émbolo *cd*; supongamos además dos cuerpos A y B que se mantienen a temperatura constante, siendo la de A más elevada que la de B; nos figuramos ahora la serie de operaciones que se van a describir.

1. Contacto del cuerpo A con el aire encerrado en el volumen *abcd*, con una pared que transmite fácilmente el calórico. Por tal contacto el aire se encuentra a la misma temperatura del cuerpo A; *cd* es la posición actual del émbolo.
2. El émbolo se levanta gradualmente, llegando a tomar la posición *ef*. El cuerpo A y el aire están siempre en contacto, por lo que el segundo se mantiene a temperatura constante durante la rarefacción. El cuerpo A proporciona el calórico necesario para mantener la temperatura constante.
3. Se aleja el cuerpo A, y el aire ya no se encuentra más con ningún cuerpo capaz de proporcionarle calórico; el émbolo sin embargo continúa moviéndose y pasa de la posición *ef* a la posición *gh*. El aire se rarifica sin recibir calórico, y su temperatura descende. Imaginemos que descende así hasta llegar a ser igual a la del cuerpo B: en este momento el émbolo se detiene y ocupa la posición *gh*.
4. Se pone el aire en contacto con el cuerpo B; se le comprime por el retroceso del émbolo que le lleva de la posición *gh* a la posición *cd*. Este aire sin embargo permanece a temperatura constante a causa de su contacto con el cuerpo B al cual cede su calórico.



5. Separado el cuerpo B, se continúa la compresión del aire que, al encontrarse entonces aislado, se eleva su temperatura. Se continúa la compresión hasta que el aire haya adquirido la temperatura del cuerpo A. El émbolo pasa durante ese tiempo a la posición *ik*.
6. El aire se vuelve a poner en contacto con el cuerpo A; el émbolo vuelve de la posición *ik* a la posición *ef*; la temperatura permanece invariable.
7. El periodo descrito en el punto 3 se repite después a continuación los periodos 4, 5, 6, 3, 4, 5, 6, 3, 4, 5 y así sucesivamente.

... Todas las operaciones descritas pueden realizarse en un sentido y en un orden inverso... El resultado de las primeras operaciones había sido la producción de una cierta potencia motriz y el transporte del calórico del cuerpo A al cuerpo B; el resultado de operaciones inversas es el consumo de potencia motriz y la vuelta de calórico del cuerpo B al cuerpo A: de modo que estas dos series de operaciones se anulan, se neutralizan de alguna manera la una a la otra... La potencia motriz del calor es independiente de los agentes que intervienen para realizarla; su cantidad se fija únicamente por la temperatura de los cuerpos entre los que se hace, en definitiva, el transporte del calórico.”

Para mayor comprensión de las ideas de *Carnot* haremos uso del diagrama indicador de *Watt* como en su momento lo analizó el ingeniero de minas *Émily Clapeyron* (ver fig. 16.3), diez años después de publicada las *Réflexions* de *Carnot*.

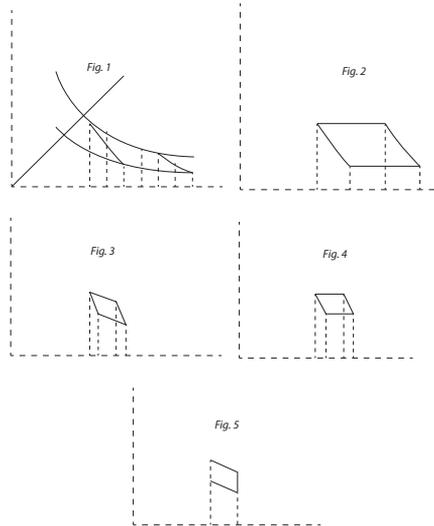
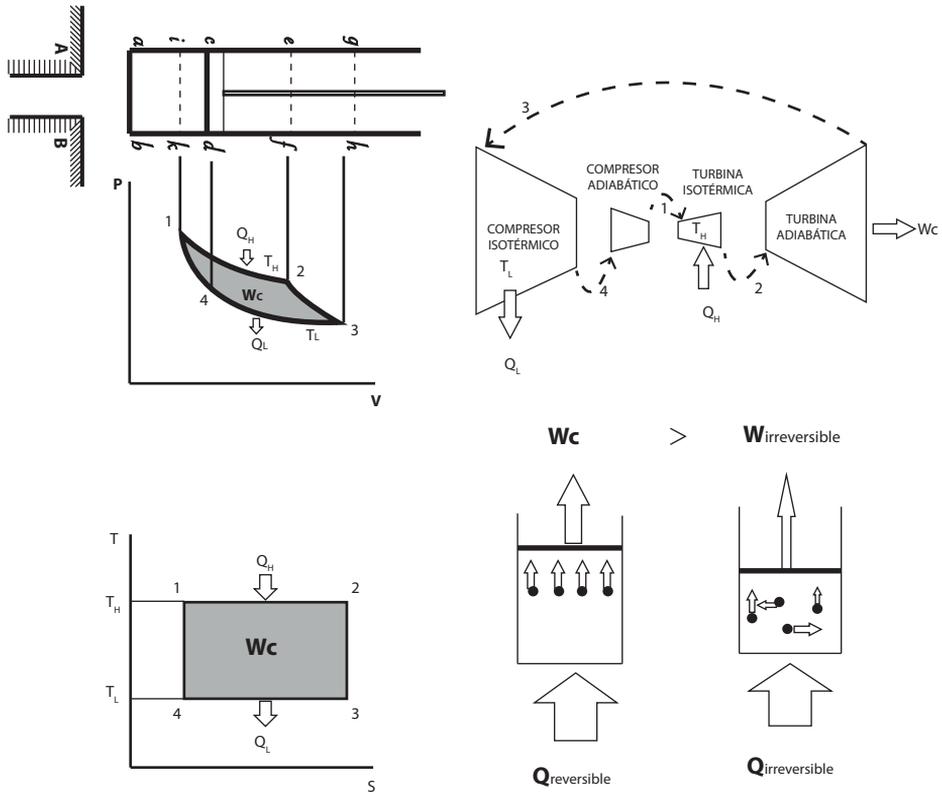


FIGURA 16.3. *Émily Clapeyron* y su famosa propuesta del ciclo de *Carnot*.



Sea la fig. 16.4.



**FIGURA 16.4.** Ciclo de Carnot.

El ciclo de *Carnot* lo hemos construido con los resultados de cinco momentos históricos descritos en dirección contraria al movimiento del reloj (ver fig 16.4): el primero haciendo uso del dibujo original de *Carnot*, modificado un poco en la secuencia que originalmente publicó *Carnot* para hacerlo coincidir con la que actualmente se describe, mostrado en el dispositivo cilindro-pistón en forma horizontal. El segundo, debajo del pistón y, haciendo coincidir las condiciones del ciclo cerrado, se encuentra el diagrama *Presión-Volumen* utilizado por *Clapeyron* diez años después de la publicación de *Réflexions* y, como ya se indicó, describe geométricamente el ciclo de *Carnot*; tercero, abajo del diagrama de *Clapeyron*, se encuentra el diagrama *Temperatura-Entropía* debido a *Gibbs* y *Belpaire* propuesto en 1872 y que hace mucho más comprensible no solo el ciclo de *Carnot* sino la *Segunda Ley*. A la derecha del diagrama *Gibbs-Belpaire* se encuentra una interpretación de la *Teoría Cinético Molecular* desarrollada a finales del siglo XIX donde los procesos reversibles e irreversibles son “explicados” en términos de movimientos “ordenados” en el primer caso y “desordenados” en el segundo. Es claro que entre mayor “orden” molecular exista mayor será el trabajo obtenido. Finalmente, arriba a la derecha, el ciclo de *Carnot* es operado con modernos equipos que seguramente le hubiese encantado haber utilizado al genial francés. Así, el ciclo de *Carnot* se forma a través de cuatro procesos:



- 1) De 1 a 2. Transferencia del calor  $Q_H$  que causa una expansión reversible isotérmica a la temperatura alta  $T_H$ .
- 2) De 2 a 3. Expansión adiabática reversible, también llamada proceso isentrópico.
- 3) De 3 a 4. Transferencia de calor  $Q_L$  hacia los alrededores causada por una compresión reversible isotérmica a la temperatura baja  $T_L$ .
- 4) De 4 a 1. Compresión adiabática reversible.

Durante el ciclo se genera el trabajo  $W_C$ .

En este *Ciclo* se encuentran todas las variables básicas para definir la 2ª. Ley de la Termodinámica.



## 17. La 2ª. Ley de la termodinámica

### (Desde la imposibilidad de los Perpetuum Mobile)

Sea un gradiente de temperatura  $T_H$  y  $T_L$  entre dos fuentes divididas respectivamente en cinco regiones para el análisis, ver figura 17.1, y que llamaremos esquemas de *Carnot*, donde  $T_H > T_L$ . Tal gradiente térmico provoca un flujo de calor  $Q_H$  en la dirección de la disminución de temperatura, de arriba hacia abajo en tales esquemas de *Carnot*.

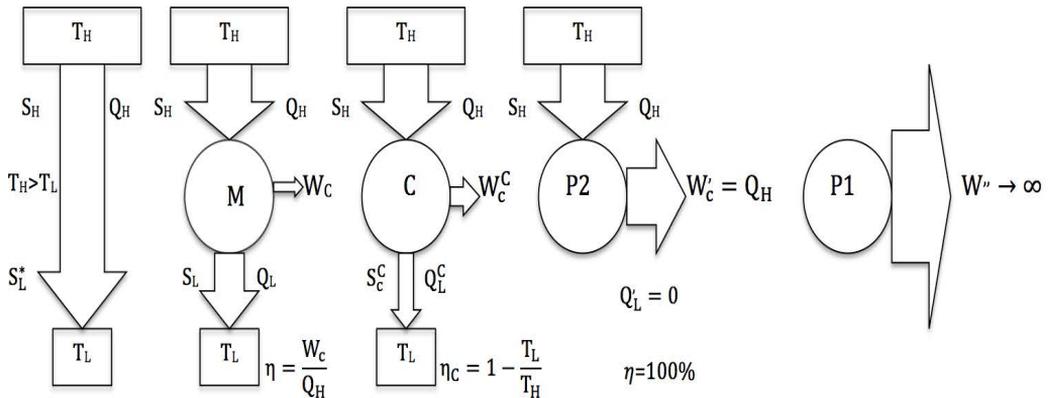


FIGURA 17.1. Esquemas de *Carnot* para la Segunda Ley de la Termodinámica.

A la izquierda, el flujo de calor se transfiere directamente de la fuente de mayor temperatura  $T_H$  hacia la fuente de menor temperatura  $T_L$ . En el segundo esquema de *Carnot* se coloca una máquina *M* cualquiera operando en ciclos, y que transforma un porcentaje del calor  $Q_H$  en trabajo del ciclo  $W_C$ . En el tercer esquema, se coloca una máquina de *Carnot*, *C*, y que también opera en ciclos, que transforma una mayor cantidad de calor  $Q_H$  en trabajo  $W_C^C$  que es un trabajo mucho mayor al obtenido por la máquina precedente *M* y que, como veremos más adelante, es el máximo trabajo físicamente posible que puede ser obtenido. En el cuarto esquema de *Carnot* se coloca una máquina *P2*, capaz de transformar todo el calor en trabajo, o sea  $W_C^C = Q_H$  y por lo tanto no hay emisiones o contaminación al medio:  $Q_L^C = 0$ . Una máquina así es deseable, buscada y se le llama *Máquina de Movimiento Perpetuo de Segunda Especie*. La imposibilidad de construirla también se le conoce como *Segunda Ley de la Termodinámica*. Se coloca un quinto esquema de *Carnot* donde la máquina colocada *P1*, sería capaz de que sin transferirse nada de energía:  $Q_H = 0$ , podría crear un trabajo diferente de cero,  $W_C'' \neq 0$  o sea, obtener energía de la nada: una máquina así también es deseable y ha sido buscada incesantemente en la historia de la humanidad y se le conoce como *Móvil Perpetuo de Primera Especie*. Notar que todas las variables experimentales básicas se encuentran en los esquemas de *Carnot*. Así se observa de izquierda a derecha que el trabajo obtenido crece hasta un máximo, físicamente posible descrito por *Carnot*; otro límite deseable pero inalcanzable es el trabajo igual a la energía suministrada a la *Máquina de Movimiento Perpetuo de Segunda Especie* y, finalmente, la creación de energía obtenida de una *Máquina de Movimiento Perpetuo de Primera Especie*. Si definimos la eficiencia de cualquier máquina como la relación del trabajo obtenido durante el ciclo  $W_C$  sobre el calor total introducido  $Q_H$ , entonces:  $\eta = \frac{W_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$  también observamos que ésta aumenta de izquierda a derecha, alcanzando un límite máximo físicamente posible con la máquina de *Carnot* e igual a  $\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$  donde:  $\eta_c > \eta$ . En la *Máquina de Movimiento Perpetuo de Segunda Especie*



la eficiencia alcanzaría el 100%. Todo esto lo sabía *Clausius* cuando en 1865, propuso la variable entropía (del griego “transformación”). Al parecer toda la mesa estaba servida para que la entropía pudiera aparecer. Del análisis de los esquemas de *Carnot*, es “natural” y atractivo definir una nueva variable como la relación calor a la temperatura absoluta, o sea:  $S = \frac{Q}{T}$ . *Clausius* propuso esta genial idea que resultó trascendente para toda la ciencia moderna. Era solo cuestión de aplicarla a ver qué tan útil pudiera ser. Así la entropía ya definida puede ser aplicada a las cuatro primeras fuentes calientes siendo igual en todas a:  $S_H = \frac{Q_H}{T_H}$  y las entropías de las fuentes frías son respectivamente:

$$S_L^* = \frac{Q_H}{T_L}$$

$$S_L = \frac{Q_L}{T_L}$$

$$S_C^c = \frac{Q_L^c}{T_L}$$

$$S_C' = 0$$

Notar que:

1. Para el primer esquema cuando no hay máquinas en el camino del flujo de calor:  $S_L^* > S_H$  entonces:  $S_L^* - S_H > 0$ . Esto es, cualquier gradiente de temperatura provoca un incremento de entropía. En palabras de *Clausius*: los flujos de calor causados por gradientes finitos de temperatura, son irreversibles.
2. El segundo esquema cuando colocamos cualquier máquina que transforme parte del calor en trabajo la entropía vuelve a crecer pero no tanto como en el primer esquema. Esto es, la máquina introducida en el camino del flujo de calor, además de transformar parte del calor en trabajo útil, opera también como un reductor de entropía. Su eficiencia es  $\eta = \frac{W_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$ .
3. El tercer esquema introduce la máquina de *Carnot* y ésta reduce la entropía manteniéndola constante durante el proceso ( $S_H = S_C^c$ ), ya que  $W_C^c > W_C$ . Su eficiencia es:  $\eta_c = \frac{W_C^c}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L^c}{Q_H} = 1 - \frac{T_L \cdot S_C^c}{T_H \cdot S_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$ . Este es un resultado notable: nos indica que todos los procesos reversibles mantienen la entropía constante. Los irreversibles la aumentan.



## 18. Tercera ley de la termodinámica

4. En el cuarto esquema la entropía alcanza su mínimo valor:  $S'_L = 0$  y  $Q'_L = 0$  cuando todo el calor es transformado en trabajo ( $W'_C = Q_H$ ). O sea su eficiencia es del 100%. Este caso describe a las *Máquinas Perpetuas de Segunda Especie*. Para que la entropía alcance su mínimo valor de cero la temperatura absoluta deberá ser de 0 K. A la imposibilidad de alcanzar tal valor también se le conoce como tercera ley de la termodinámica. Para mayor información sobre esta tercera ley acceda directamente a la obra de *Nernst* en la bibliografía general.
5. El quinto esquema describe a las *Máquinas Perpetuas de Primera Especie*. En este caso la entropía carece de significado. Tal máquina no necesita calor ni ningún otro tipo de energía que la alimente para obtener trabajo. Simplemente crea este último. Es por esto que es y seguirá siendo buscada.

En los análisis termodinámicos, los móviles perpetuos son descartados, se consideran imposibles, por lo que la diferencia de entropía entre una máquina real y la de *Carnot* es:

$$S_H - S_L > S_H - S_C = 0$$

Esto es, para los procesos reales:

$$S_H - S_L > 0$$

$$\Delta S > 0$$

Un resultado fundamental propio de la Segunda Ley de la Termodinámica y que seguiremos analizando.

La variación de entropía es cero en el caso de la máquina cíclica de *Carnot*: la entropía se mantiene constante:

$$\Delta S = 0$$

Y tal variación es mayor tratándose de cualquier otra máquina. La entropía aumenta y tal aumento es menor cuando se interpone una máquina en el trayecto del calor. *Clausius* definió los procesos donde la entropía se mantiene constante como procesos reversibles y los que impone la naturaleza, como irreversibles. El concepto de reversibilidad permite usar el signo de igualdad por lo que la entropía quedó definida en términos de diferenciales como:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Si los ciclos diferenciales son sumados a lo largo del ciclo completo obtenemos:

$$dS \sim \sum \frac{\delta Q}{T}$$

En el límite:

$$dS = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

Para el ciclo de *Carnot* donde son realizados los procesos reversibles:

$$\Delta S = 0$$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Si dividimos el ciclo en la suma de dos trayectorias reversibles:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Para los procesos irreversibles ya sabemos que;

$$\eta_c > \eta$$

$$1 - \frac{T_L}{T_H} > 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} < 0$$

Para muchos ciclos diferenciales:

$$\sum \frac{\delta Q}{T} < 0$$

En el límite:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Conocida como desigualdad de *Clausius*. De la anterior desigualdad podemos obtener:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

Y en términos de la entropía:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

*Clausius* postuló la muerte térmica del universo cuando los gradientes térmicos desaparecen y por tanto:  $\delta Q_{\text{irrev}} = 0$  entonces:

$$\Delta S > 0$$

La entropía del universo crece hasta alcanzar un máximo que corresponde a su equilibrio térmico por lo que tarde o temprano nuestro universo dejará de "funcionar". El concepto de energía es el único que le podría competir a la entropía en su utilidad y aplicaciones en todas las ramas de la ciencia y la tecnología pero en los debates históricos sobre su significado, la entropía la supera. Siempre ha estado sujeta a apasionadas discusiones que nunca han disminuido hasta nuestros días desde que *Clausius* la propuso a insinuación de *Carnot*.



## 19. La 2ª ley según Clausius

*Rudolf Julius Emmanuel Clausius.* Nace el 2 de enero de 1822 en *Köslin, Prusia*. Catorceavo hijo de 18 hermanos, su familia se desplaza hacia *Pomerania*, cerca del *Báltico*. A los 18 años ingresa a la *Universidad de Berlín*. En 1850 publica su primer artículo sobre el calor titulado: “Sobre la fuerza motriz del calor y sobre las leyes que pueden deducirse de ella” donde establece que el calor y el trabajo son dos formas diferentes de transferir la energía y que además son convertibles uno en otro pero tal conversión tiene sus límites: mientras todo el trabajo se convierte en calor solo un porcentaje del calor puede convertirse en trabajo. Para dar cuenta del fenómeno *Clausius* propone el concepto de *Entropía*. En 1875 publica la última edición de su obra cumbre sobre el calor titulada: *Mechanical Theory of Heat*. Muere el 24 de agosto de 1888.

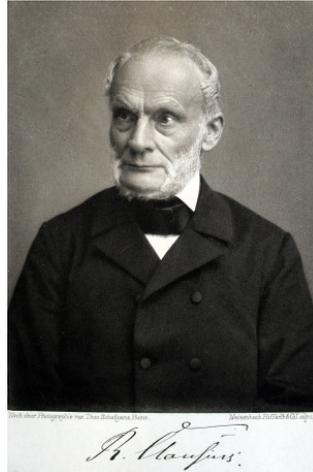
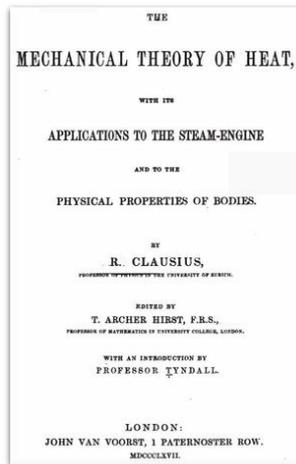


FIGURA 19.1. *Rudolf Julius Emmanuel Clausius.*

En su obra, *Clausius* afirma que todo lo que sabemos sobre el intercambio de calor entre dos cuerpos de diferente temperatura manifiesta una tendencia a igualar las diferencias de temperatura y por lo tanto, a transportarse de un cuerpo más caliente a uno más frío. Otorga por tanto un voto de verdad a este principio. Tal principio puede expresarse más brevemente así: el calor por sí mismo no puede pasar de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura a menos que se invierta un trabajo para llevarlo a cabo. *Clausius* afirma:

“Si para el universo entero concebimos la misma magnitud a ser determinada, consistentemente y con la debida consideración a todas las circunstancias, que para un solo cuerpo he llamado entropía, y si al mismo tiempo presentamos la otra y más simple concepción de la energía, puede expresarse de la siguiente manera las leyes fundamentales del universo que corresponden a los dos teoremas fundamentales de la teoría mecánica del calor:

1. La energía del universo es constante.
2. La entropía del universo tiende a un máximo.”



## 20. Máquinas térmicas

Podemos concluir que sea cual fuere el nivel de desarrollo de cualquier civilización, ésta para poder funcionar, requiere la existencia de máquinas. La mayor parte de las máquinas que hacen que nuestra civilización actual opere son llamadas máquinas térmicas; transforman el calor en trabajo. Con el establecimiento de la termodinámica las máquinas térmicas se clasificaron en tres categorías básicas: de potencia, refrigeradores y bombas de calor. Las tres son modeladas por medio de los siguientes esquemas de *Carnot*, ver fig. 20.1:

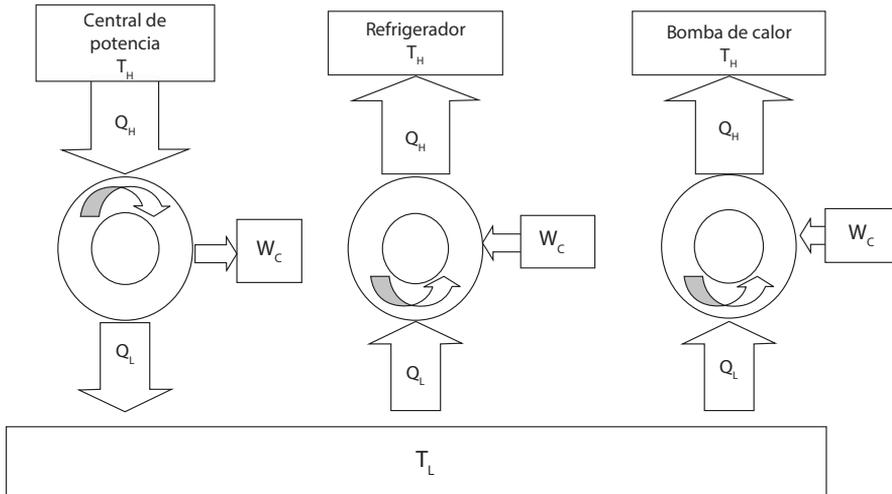


FIGURA 20.1. Esquemas de las máquinas térmicas: de potencia, refrigeradores y bombas de calor.

Como fue establecido por *Carnot*, todas las máquinas requieren para funcionar un gradiente de temperaturas  $T_H > T_L$ . La misma provoca en el caso de las máquinas de potencia un flujo de calor  $Q_H$  que la máquina transforma mediante procesos cíclicos en un trabajo  $W_C$ . No todo el flujo de calor  $Q_H$  se convierte en trabajo  $W_C$ , la mayoría  $Q_L$  fluye a un sumidero que puede ser la atmosfera, lagos, ríos o mares. La máxima eficiencia de *Carnot* como ya se estableció es:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Cuando se cambia el sentido de los flujos energéticos, los ciclos se invierten y aparecen los refrigeradores y las bombas de calor. El objetivo de los refrigeradores es mantener la temperatura del sumidero baja, transportando calor hacia el medio utilizando como energía suministrada el trabajo eléctrico. Tal conversión se mide mediante el llamado *Coficiente de Operación* del refrigerador definido como:

$$\text{COP}_R = \frac{Q_L}{W_C} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$



El máximo coeficiente es el de *Carnot*:

$$\text{COP}_R^c = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

De manera similar para las bombas de calor cuya meta es calentar una habitación bombeando el calor del sumidero, su *Coficiente de Operación* de la misma se define como:

$$\text{COP}_{BC} = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

El máximo coeficiente es el de *Carnot*:

$$\text{COP}_{BC}^c = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

El análisis termodinámico permite así medir los límites de conversión energética de cualquier máquina térmica. Debe observarse que la máxima eficiencia de las máquinas de potencia llamada de *Carnot* y los máximos coeficientes de operación o de desempeño de los refrigeradores y bombas de calor, también llamados de *Carnot*, son obtenidos durante los procesos reversibles dentro de un determinado intervalo de temperatura, esto es, aquellos que mantienen su entropía constante. Como podrá suponerse todas las máquinas reales, que realizan procesos irreversibles, o sea cuya entropía aumenta, tendrán números menores a los de *Carnot*. No se conoce excepción alguna a la regla. Una pregunta abierta y muy interesante es: ¿Cómo sería el comportamiento de las máquinas térmicas en la luna, en otros planetas o en gravedad cero?

**Ejemplo.** Se deben enfriar plátanos de 24 a 13 °C a razón de 200 kg/h mediante un sistema de refrigeración. La entrada de potencia es de 1.5 kW. Calcular la tasa de enfriamiento y el COP del refrigerador. El calor específico de los plátanos es de 3.35 kJ/kg°C.

**Solución.** La tasa térmica requerida para enfriar 200 kg/h de plátanos es:

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{m}C_p\Delta T$$

Que es la que debe ser extraída por el refrigerador. Esto es la tasa de enfriamiento es igual a la tasa de disminución de la temperatura por parte de los plátanos:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_L$$

Entonces

$$\dot{Q}_L = 200 \frac{\text{kg} \cdot 1 \text{ h}}{\text{h} \cdot 3600 \text{ s}} \cdot 3.35 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \cdot 11^\circ\text{C}$$

$$\dot{Q}_L = 2.05 \text{ kW}$$

De la primera ley:

$$\dot{W}_c = \dot{Q}_H - \dot{Q}_L$$

$$\dot{Q}_H = 1.5 \text{ kW} + 2.05 \text{ kW}$$

$$\dot{Q}_H = 3.55 \text{ kW}$$



Finalmente el  $COP_R$  es:

$$COP_R = \frac{Q_L}{W_c} = \frac{2.05 \text{ kW}}{1.5 \text{ kW}}$$

$$\dot{Q}_L = 2.05 \text{ kW}$$

**Comentarios.** Es difícil no sobrevalorar la utilidad de la termodinámica. Ha resuelto un sinfín de problemas desde que fue establecida. La resolución cotidiana de problemas redundará en el desarrollo de las habilidades para resolverlos por parte de un estudiante disciplinado y orientado por un profesor comprometido con su formación.



## 21. La energía, el equivalente calor-trabajo y el descubrimiento de la 1ª Ley

El análisis histórico realizado sobre todo por *Thomas S. Kuhn*, establece el descubrimiento del *Principio de Conservación de la Energía* como un descubrimiento realizado por diversos actores. *Kuhn* hace referencia a *Sadi Carnot* quien la estableció antes de 1832, *Marc Séguin* en 1839, *Julius Mayer*, *James Joule*, *L. A. Colding* y *H. Helmholtz* quienes la plantearon entre 1842 y 1847. Otros nombres aparecen en su clásica obra como *M. Faraday*, *W. Grove*, *K. Holtzmann* y *G. Hirn* entre varios más quienes contribuyeron a establecer la *Ley Fundamental del Universo* aunque otras opiniones le dan ese privilegio a la *Segunda Ley*. La lucha por la prioridad es encarnizada como ya se comentó, cada quien quería llevarse la máxima gloria y, ahora, cuando todos los protagonistas han desaparecido, la reflexión y el análisis histórico ha colocado a todos en su lugar y puede decirse que la mayoría se encuentra en el pináculo haciendo de aquella época histórica la de mayor riqueza conceptual y creación de paradigmas de toda la *Historia de la Ciencia y la Tecnología*. El primer gran problema a resolver fue precisamente el cálculo y la medición del equivalente calor-trabajo planteado, como ya se vio, por el invento de las máquinas térmicas. El término *Energía* lo propuso en 1807 *Thomas Young* y a lo largo del siglo XIX se consolidó considerándose al calor y al trabajo como formas de energía en tránsito y convertibles una en otra salvo por un gran detalle: su conversión es asimétrica, esto es, mientras el trabajo puede transformarse en calor al 100%, el calor se transforma en trabajo en menos del 100%. Ya vimos que esto dio lugar al descubrimiento de la *Segunda Ley*. Cuando *Carnot* edita sus *Réflexions*, hace uso de la teoría del calórico de *Lavoisier*, esto es, el calor considerado como una sustancia. La naturaleza conservativa del calórico le hace llegar a conclusiones válidas pero poco después *Sadi* renuncia al calórico inclinándose abiertamente por las ideas de *Rumford*, el calor como movimiento molecular. En sus trabajos póstumos que no pudo publicar por su prematura muerte afirma: “Cuando una hipótesis no basta para la explicación de los hechos, debe ser abandonada. En este caso se encuentra la hipótesis por la que se considera el calórico como una materia, como un fluido sutil... el calor, ¿es el resultado de un movimiento de las moléculas?... (Hay) que repetir la experiencia de *Rumford* sobre la perforación... y estimar la potencia motriz consumida y la cantidad de calor producida, haciendo la comparación... Ahí donde hay destrucción de potencia motriz, existe simultáneamente producción de calor en una cantidad proporcional a la cantidad de potencia motriz destruida. Recíprocamente, ahí donde hay destrucción de calor, hay producción de potencia motriz... La producción de una unidad de potencia motriz necesita la destrucción de 2.7 unidades de calor”. En ese tiempo la unidad de trabajo era la *dinamia* definida como el trabajo efectuado para elevar un metro cúbico de agua a un metro de altura que equivale a:  $W = \Delta E_p = mg \Delta z = 1000 \text{ kg} \cdot \frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}} \cdot 1 \text{ m} = 9810 \text{ J} \approx 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}$ . *Carnot* calculó que este trabajo equivale a 2.7 kcal de calor, entonces el equivalente trabajo/calor será:  $J = \frac{W}{Q} = \frac{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}}{2.7 \text{ kcal}} = 370 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{kcal}} = 3.63 \frac{\text{J}}{\text{cal}}$ .

Doce años después un médico alemán llamado *Julius Robert Mayer* nacido en *Heilbronn, Alemania* el 25 de noviembre de 1814, durante un largo viaje a *Java* hizo la observación que la sangre venosa de los marinos que atendía era más brillante en los trópicos donde se dirigía que en los puertos de partida en *Europa*. Esta simple observación médica lo llevó a concluir que en los trópicos se requiere quemar menos alimentos para conservar la temperatura normal del cuerpo humano de alrededor de 37°C, que en los países fríos como los nórdicos. La brillantez de la sangre implica menos oxidación de la comida y por tanto menos calor generado que además no es requerido en ambientes de alta temperatura como los trópicos. *Mayer* conocía los trabajos de *Lavoisier* sobre la combustión y el calor metabólico de los seres vivos y no dudó en compararlos como complejas máquinas térmicas que funcionaban de manera similar a cualquier otra máquina de vapor de entonces. Así, el calor proveniente de la quema de los alimentos (Q) se transformaba en el trabajo muscular que permite su movimiento vital (W) más la manutención de una temperatura constante y por tanto una energía interna también constante ( $\Delta U = 0$ ), proceso conocido como homeóstasis. En conceptos modernos *Mayer* había descrito la *Primera Ley* para sistemas cerrados:

$$Q = W + \Delta U$$

$$\delta Q - \delta W = dU$$



*Mayer* publica sus ideas en 1842 en un estilo filosófico algo confuso en donde planteaba que todas las energías (en ese tiempo se llamaban fuerzas) se podrían considerar como las causas de múltiples efectos:

“Las energías son causas; por tanto, podemos aplicarles el principio de que “*causa aequat effectum*”: Si la causa  $c$  tiene el efecto  $e$  entonces  $c = e$ , a su vez  $e$  es la causa de un segundo efecto  $f$ , tenemos  $e = f$  y así sucesivamente... Ningún término puede volverse cero (desaparecer). Esta primera propiedad (de todas las energías) la llamaremos su indestructibilidad. Si la causa (energía)  $c$  ha producido un efecto (otra energía)  $e$ ... esta capacidad de tomar varias formas (energéticas) es la segunda propiedad esencial de todas las causas (energías). Tomando ambas propiedades juntas podemos decir que las causas (energías) son cuantitativamente indestructibles y cualitativamente entes convertibles...”

*Mayer* no se quedó en estas formidables intuiciones sino que procedió a calcular el equivalente trabajo/calor (J) de la siguiente manera:

Al aplicar sus tesis de conservación y conversión de la energía al proceso de expansión de un gas ideal dentro del dispositivo cilindro-pistón, *Mayer*, basado en los experimentos de *Gay Lussac* (posteriormente mejorados por *Joule* y *Thompson*), cuyos resultados más importantes se referían a que cuando un gas se expandía en el vacío el trabajo realizado por el gas es cero y no hay transferencia de calor mientras que durante su expansión en contra de la atmósfera a presión constante su temperatura también se mantenía constante y el cambio de su energía interna es cero. Por tanto el calor transferido es transformado (convertido) al trabajo realizado por el gas. En términos modernos *Gay Lussac* encontró experimentalmente que durante los procesos isotérmicos  $Q_T = W$  y  $\Delta U = 0$ , pero *Mayer* fue quien realizó el análisis teórico y dedujo las consecuencias de este resultado experimental por demás olvidado por el resto de los científicos. *Mayer* entonces obtuvo que el calor transferido a presión constante  $Q_p$  fuera igual al trabajo de expansión del gas  $W$  más el incremento de *Energía Interna* del gas al pasar del volumen inicial  $V_1$  al volumen final  $V_2$ . Esto es, el calor transferido se transformaba una parte en un incremento de su *Energía Interna*  $\Delta U$  y el resto en el trabajo de expansión a presión constante,  $W = P\Delta V$ . Entonces:

$$Q_p = P\Delta V + \Delta U$$

$$\delta Q_p = PdV + dU$$

Años después esta idea definió lo que se llamó Entalpía:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta(U + PV)$$

Y la Primera Ley de la Termodinámica para sistemas cerrados obtuvo la forma a presión constante:

$$\delta Q_p = dH$$

$$Q_p = \Delta H$$

Y a volumen constante:

$$\delta Q_v = dU$$

$$Q_v = \Delta U$$



Ver fig. 21.1.

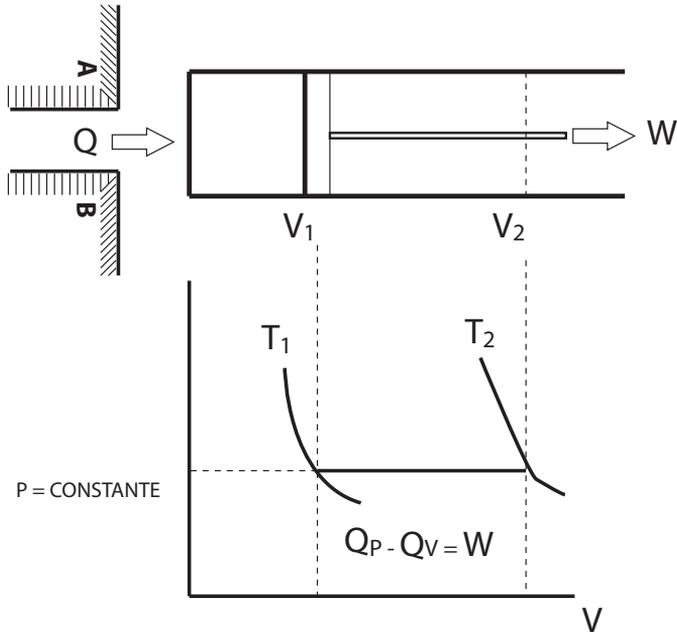


FIGURA 21.1. La Primera Ley según Mayer.

Entonces:

$$Q_p - Q_v = W$$

Como se observa el lado izquierdo de la ecuación describe la energía calorífica transformada en trabajo como un ejemplo de la idea de Mayer:  $c = e$ . El calor es equivalente al trabajo. En función de las capacidades caloríficas:

$$C_p \Delta T - C_v \Delta T = P \Delta V$$

Del modelo del gas ideal:

$$P \Delta V = nR \Delta T$$

$$C_p - C_v = nR$$

Conocida como la ecuación de Mayer. El equivalente trabajo/calor será:

$$J = \frac{W}{Q} = \frac{nR}{C_p - C_v}$$



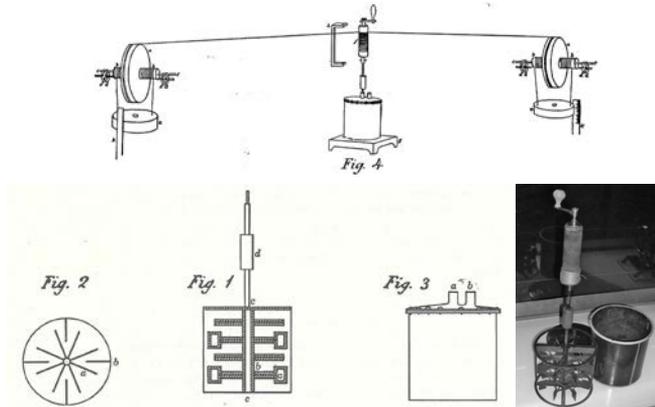
Para los datos actuales de las propiedades del aire:

$$J = \frac{nR}{C_p - C_v} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{1 \text{ mol} \cdot (6.9528 - 4.9654) \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$

$$J = 4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}}$$

En aquella época los valores de las capacidades caloríficas tenían errores y *Mayer* llegó a la relación  $J = 3.58 \frac{\text{J}}{\text{cal}}$ . Si bien su cálculo fue menos preciso que el de *Carnot* su método para llegar al mismo se le considera actualmente exacto.

Los resultados definitivos del equivalente trabajo/calor llegaron con los experimentos realizados por *James Prescott Joule*, inglés nacido el 24 de diciembre de 1818 en *Salford, Manchester*. Discípulo de *John Dalton* fue heredero de una tradición dedicada a la producción de cerveza que le permitió desarrollar sus sobresalientes habilidades experimentales. Estudió el calor generado por las corrientes eléctricas, el motor eléctrico, el efecto *Joule-Thomson* y estableció la mejor medida del equivalente trabajo/calor por medio de un experimento ya clásico, llegando a  $J = 4.15 \frac{\text{J}}{\text{cal}}$ , bastante cercano al aceptado hoy e igual a:  $J = 4.187 \frac{\text{J}}{\text{cal}}$ . Ver fig. 21.2.



**FIGURA 21.2.** Dispositivo utilizado por Joule para determinar el equivalente trabajo/calor.

Estos resultados contribuyeron de manera definitiva a establecer la 1ª *Ley de la Termodinámica* y a llamar Joule a la *Unidad Internacional de Energía*, en su honor. Pero *Joule* también fue un gran filósofo del principio de *Conservación de la Energía* y su relación con el desarrollo de la *Ciencia* en aquel tiempo, estableciendo que la inercia es la incapacidad de todo sistema para cambiar su estado de reposo o movimiento sin la intervención de alguna fuerza y una vez en movimiento no puede detenerse tampoco por sí mismo. El sistema en movimiento se consideraba que poseía una fuerza viva (*vis viva*) hoy conocida como *Energía Cinética* misma que se regula por la masa y la velocidad al cuadrado del sistema. *Joule* argumentaba que tal *vis viva* no era destruida por ejemplo en una caída libre sino que se transformaba en calor. Hoy se sabe que antes de transformarse en calor la energía cinética se convierte en un incremento de entalpía del sistema y posteriormente al regresar a su estado inicial transfiere el calor a los alrededores. Pero las ideas de *Joule*



apuntaban en la dirección que hoy se considera correcta: argumentaba que donde la *vis viva* desapareciera por caída libre, choque, fricción o cualquier otro fenómeno, la misma se convierte en un equivalente exacto de calor. Y *Joule* empieza a generalizar sus resultados afirmando que la energía cinética, la luz, la electricidad, el magnetismo y otras manifestaciones materiales jamás se pierden y todas son interconvertibles. La 1ª *Ley de la Termodinámica* empezaba a tomar la forma con la que aún se le reconoce en la actualidad.



**FIGURA 21.3.** *Julius Robert Mayer.*



**FIGURA 21.4.** *James Prescott Joule.*



## 22. La 2ª Ley, la entropía y la flecha del tiempo

Desde que *Clausius* introdujo la entropía en la ciencia en 1865, abrió un debate que perdura en la actualidad. La *Segunda Ley* causa una curiosa fascinación en quienes se acercan a la misma tanto para estudiar su naturaleza como para su aplicación en los más variados temas. Es en esta última donde los textos de ingeniería se han concentrado con mayor énfasis y eso da una idea de que la *Segunda ley* ha permitido resolver todo tipo de problemas. Pero no solo la *Segunda ley* proporciona soluciones ingenieriles, la misma ya tiene un lugar en la *Biología, Economía, Astronomía, Informática* y más bien es difícil encontrar un tema donde la entropía no sea referencia obligada. Ya *William Thomson (Lord Kelvin)* había sugerido que la naturaleza tenía una marcada tendencia a la disipación energética y que esa era la dirección seguida por los fenómenos naturales. Kelvin también reflexionó sobre si en determinado momento todas las moléculas del universo se movieran en sentido contrario el curso de la naturaleza se modificaría radicalmente y todos los fenómenos incluidas las historias humanas regresarían a su punto de origen. El concepto de entropía vino a darle mayor coherencia a esa idea. Los fenómenos siguen patrones que no vuelven a repetirse si logran regresar a su estado inicial del cual partieron. Así un jarrón roto podría volverse a reconstruir uniendo las miles de partes que quedaron dispersas por el suelo y el trabajo no estaría garantizado. La obra darwiniana transformó este problema en otro de mayor complejidad. Ya no se trataba de un jarrón sino de sistemas vivos que nacían, crecían, se reproducían, envejecían, morían y sus sucesores, evolucionaban o, los “menos adaptados”, desaparecían de manera definitiva. Jarrones y seres vivos parecían “fluir en el tiempo”. La entropía parecía el concepto esperado para darle algo de racionalidad a estos asuntos. Fue un sabio austriaco llamado *Ludwig Edward Boltzmann*, quien vio la oportunidad de vincular la entropía con la flecha del tiempo. El problema no lo pudo resolver y a la fecha sigue sin solución pero dejó un precedente que sigue siendo universalmente utilizado. *Boltzmann* nace el 20 de febrero de 1844 en *Viena, Austria*. Para entonces una gran diversidad de trabajos habían sido realizados para vincular las variables termodinámicas con la mecánica newtoniana y el concepto central para hacerlo había nacido dos mil años atrás considerándose a los griegos *Leucipo, Demócrito y Epicuro*, los creadores del mismo: el átomo. La respuesta a la pregunta: ¿de qué está constituida la materia?, sigue abierta pero las ideas de *Leucipo, Demócrito y Epicuro* resurgieron con notable fuerza durante todo el desarrollo de la ciencia moderna y siguen siendo centrales en toda discusión sobre la naturaleza de la materia. En su extraordinario poema, *De rerum natura, De la Naturaleza de las Cosas*, *Lucrecio* recoge las concepciones de *Leucipo, Demócrito y Epicuro*, donde recrea sus ideas considerando que la materia está formada por átomos y vacío donde los mismos se mueven de manera caótica y perpetua, que solo moviéndose pueden ellos interaccionar para formar todas las cosas que vemos. Los átomos chocan entre ellos ya sea a cortas o largas distancias dependiendo si las sustancias son sólidas, líquidas o gaseosas. Considera átomos a las partículas provenientes del sol, lo que ahora llamamos fotones, neutrinos y demás partículas. Sus aglomeraciones producen una y otra vez las mismas cosas y a pesar de que éstas puedan estar en aparente quietud a nuestros sentidos, los átomos que las constituyen se encuentran en constante agitación. Los átomos son eternos, indestructibles y se diferencian en forma, tamaño y peso para constituir la aparente diversidad del mundo. *Lucrecio* considera que las cosas pueden constar de diferentes tipos de átomos y cuanto más complejas son tales cosas, más abundantes en diversidad de átomos se encuentran constituidas y da como ejemplo a la misma naturaleza. Establece que la combinación de los átomos está sujeta a leyes inviolables que hace que se formen moléculas bien definidas. Considera también que las cualidades que nuestros sentidos perciben de los sistemas se deben a tales combinaciones. Establece literalmente el principio de conservación de la materia al afirmar que ninguna cosa nace de la nada, ni nada puede reducirse a la nada. La obra de *Lucrecio* es lectura obligada para todos los que hacen de la naturaleza su objeto de interés, contemplación y estudio. A partir de aquí la visión atomística y molecular de la materia permeó en todas las direcciones del pensamiento, en particular la física, química y biología contemporánea. Así los parámetros termodinámicos: *Presión, Densidad, Temperatura y Composición de un Sistema* pueden ser descritos en términos de la naturaleza molecular de la misma. Los sistemas termodinámicos ocupan un lugar en el espacio, poseen una masa  $m$  y un volumen  $V$ , por tanto tienen una densidad  $\rho = \frac{m}{V} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$  o una densidad molar  $\bar{\rho} = \frac{n}{V} \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right]$ . La masa y mol del sistema están relacionados por el *Peso Molecular* de la sustancia que la conforma:  $n = \frac{m}{PM} = \frac{Nm_i}{N_A m_i} = \frac{N}{N_A}$ .



La masa del sistema  $m$  es igual al producto de la masa  $m_i$  de cada molécula por el número de moléculas  $N$  que conforman al sistema:  $m = Nm_i$  y el *Peso* (o masa) *Molecular* es la masa constituida por un número de moléculas igual al número de *Avogadro*:  $PM = N_A m_i$ . Así el número de moléculas por mol de sustancia actualmente se conoce y es igual precisamente al número de *Avogadro*  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$ . Este número es mucho mayor al número de neuronas que existen en un cerebro normal o al número de estrellas conocidas en el Universo. Conociendo la masa y el peso molecular de cualquier sistema, puede calcularse el número de moléculas que lo conforman. Como decían los griegos, las moléculas en un gas se mueven caóticamente. En términos modernos se dice que las moléculas adquieren una *Energía Cinética*  $E_c = \frac{1}{2} m_i v^2$  y un *Momentum*  $M = m_i v$ , que permanentemente intercambian con ellas mismas y con las paredes del recipiente que las contiene. Cuando los choques son elásticos conservan su energía cinética pero modifican su momentum. Así cuando las moléculas chocan contra las paredes del recipiente provocan lo que nuestros manómetros miden: la presión. La ecuación que las vincula es:  $P = \frac{Nm_i \langle v_c^2 \rangle}{3V} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_c \rangle$ . Donde  $N$  es el número de moléculas del sistema,  $m_i$  es la masa de cada molécula,  $V$  el volumen del sistema,  $\langle v_c \rangle =$  Velocidad cuadrática media y  $\langle E_c \rangle$  la energía cinética media. Si despejamos  $V$  obtenemos la ecuación de los gases ideales:  $PV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle = nRT$ . Sabiendo que  $n = \frac{N}{N_A}$  entonces:  $T = \frac{2}{3} \frac{N_A}{R} \langle E_c \rangle$ . De

aquí obtenemos  $\langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{PM}}$ . Donde  $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31447 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{moléculas} \cdot \text{K}}$  conocida como

constante de *Boltzmann*. Despejando la energía cinética promedio la encontramos en función de la temperatura absoluta:  $\langle E_c \rangle = \frac{3kT}{2}$ . Estos resultados sugieren que la temperatura absoluta del sistema es una medida de la energía cinética media del movimiento caótico de las moléculas. Desde esta perspectiva molecular tanto la presión como la temperatura son magnitudes estadísticas y determinan el movimiento molecular promedio de billones y billones de moléculas que se mueven dentro de un sistema e impactan contra las paredes del recipiente que las contiene.

Por ejemplo, la energía cinética media de una molécula de oxígeno a 25°C es:

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3 \cdot 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}} = 617 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{moléculas}}$$

y su velocidad cuadrática media:

$$\langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{2 \cdot 617 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{molécula}}}{m_{\text{O}_2}}}$$

donde:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{PM_{\text{O}_2}}{N_A} = \frac{0.032 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{molécula}}{\text{mol}}}$$

Sustituyendo en:

$$\langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{2 \cdot 617 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{molécula}}}{m_{\text{O}_2}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 617 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{molécula}}}{\frac{0.032 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{molécula}}{\text{mol}}}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 617 \cdot 6.023}{0.032} \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 481.94 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 1735 \frac{\text{km}}{\text{h}}$$

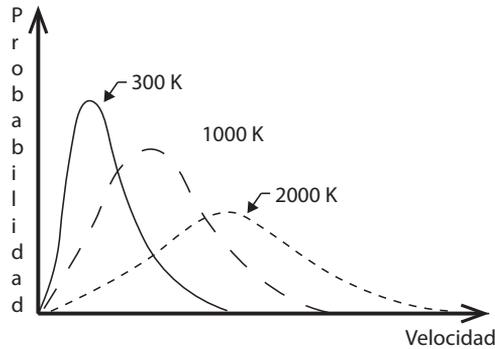


Las velocidades de las diversas moléculas a condiciones normales suelen ser de miles de kilómetros por hora. A medida que la temperatura se incrementa su velocidad también lo hace. Pero estas velocidades son promedios y no todas las moléculas del sistema se moverán a tal velocidad, algunas se moverán más lento y otras más rápido.

Para un gas con  $N$  moléculas de masa  $m$ , a la temperatura  $T$  confinadas en un volumen  $V$ , la fracción de moléculas  $dn_v$  que se mueven en el intervalo de velocidades  $dv$ , se calcula por la llamada *Distribución de Maxwell* que tiene la forma:

$$\frac{1}{N} \frac{dn_v}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

En un diagrama de *Probabilidad contra Velocidad*, esta distribución tiene la forma de la fig. 22.1. donde a medida que la temperatura se eleva, la curva se aplana y una mayor cantidad de moléculas adquiere mayores velocidades.



**FIGURA 22.1.** Distribución de velocidades en el equilibrio.



**FIGURA 22.2.** James Clerk Maxwell.



La función tiene un máximo que corresponde a la velocidad más probable que se calcula derivando e igualando a cero la función de *Maxwell* dando:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{PM}}$$

La velocidad promedio  $\langle v_p \rangle$  se calcula como:

$$\langle v_p \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v dn_v}{N} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi PM}}$$

Comparando la velocidad cuadrática media  $\langle v_c \rangle$ , con la velocidad más probable  $v_{mp}$  y la velocidad promedio  $\langle v_p \rangle$ , tenemos:

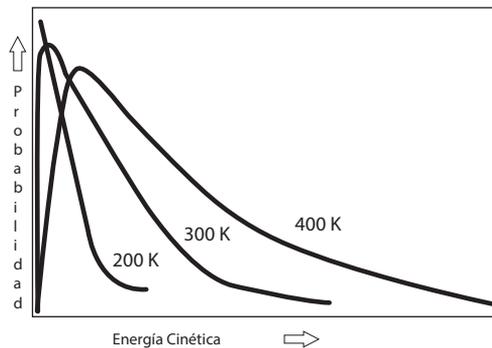
$$v_{mp} < \langle v_p \rangle < \langle v_c \rangle$$

$$\sqrt{\frac{2RT}{PM}} < \sqrt{\frac{8RT}{\pi PM}} < \sqrt{\frac{3RT}{PM}}$$

La distribución de velocidades  $\frac{1}{N} \frac{dn_v}{dv}$  puede transformarse en una distribución de energías cinéticas  $\frac{1}{N} \frac{dn_{E_c}}{dE_c}$ . El resultado es:

$$\frac{1}{N} \frac{dn_{E_c}}{dE_c} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E_c^{1/2} e^{-E_c/kT}$$

En una gráfica *Probabilidad contra Energía Cinética* la función tiene el comportamiento de la figura 22.3.



**FIGURA 22.3.** Distribución de energías cinéticas



Todos estos resultados surgidos de lo que hoy se conoce como *Teoría Cinético Molecular* de la materia o *Mecánica Estadística* sugirió una atractiva propuesta al problema de “explicar” la *Termodinámica* desde la concepción atomística, corpuscular o molecular de la materia. Los parámetros *Presión, Densidad, Temperatura y Composición* de los sistemas bien podían ser “explicados” en términos moleculares como hemos visto: los sistemas están conformados por moléculas (átomos o partículas) que se mueven al azar. Pueden contarse mediante el concepto de mol, el peso molecular, el número de *Avogadro* y la masa del sistema. Su número es tan grande que su comportamiento solo puede ser descrito mediante variables promedio. Su incesante golpeteo contra las paredes del sistema que los contiene nos da una medida de la *Presión* y su velocidad promedio que define una *Energía Cinética* también promedio describe la *Temperatura* del sistema. Su masa es la suma de las masas de cada molécula y el volumen está determinado por las dimensiones del sistema o recipiente que las contiene. La distribución de sus diferentes velocidades y energías cinéticas está dada por la función de *Maxwell* y cuando el sistema se pone en contacto con otro sistema de menor temperatura, las colisiones de las moléculas “rápidas” (mayor temperatura) con las moléculas “lentas” (menor temperatura) provocan que sus velocidades y energías cinéticas alcancen un “promedio” (equilibrio térmico) dado también por la función de distribución maxwelliana. El calor se “explica” también por esta visión corpuscular de la materia y no es otra cosa que movimiento caótico de tales moléculas que cuando se les obliga a moverse de manera organizada a través, por ejemplo, de un dispositivo cilindro-pistón, provocan lo que hemos dado en llamar trabajo. Así que el calor es una forma de transferir la energía en forma de movimiento caótico molecular y el trabajo otra forma de transferir la energía en forma organizada. Tal transferencia se realiza en la frontera del sistema y son dos maneras de modificar su estado termodinámico. Es claro ahora que los sistemas no poseen calor ni trabajo sino que solo aparecen durante los procesos donde el sistema puede intercambiar energía en forma de calor o de trabajo. Cuando los procesos cesan, el flujo de energía en forma de calor o de trabajo también se detiene y el sistema alcanza un nuevo estado. La energía no se crea ni se destruye solo se transforma y la expresión  $Q - W = \Delta U$  adquiere mayor significación física: el movimiento molecular es indestructible, tampoco se puede crear y solo se puede modificar, esto es, el trabajo puede convertirse en calor o al revés y ambos, contribuir a incrementar o disminuir la energía interna de cualquier sistema termodinámico. También se comprende el por qué las diferenciales del calor y del trabajo son inexactas  $\delta Q - \delta W = dU$  toda vez que tales diferenciales describen procesos (cambios) y no estados del sistema (como la energía interna  $U$ ). La *Primera Ley* quedaba así “explicada” según la *Teoría Cinético Molecular*.

Pero, ¿cómo podía “explicarse” la *Segunda Ley*  $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{inev}}}{T}$  desde la visión cinético molecular? ¿Cómo “demostrar” la *2ª Ley* a partir de principios mecánicos? ¿Por qué la entropía crece desde la perspectiva de la cinética molecular? ¿Qué significado tienen las irreversibilidades desde la perspectiva de la física estadística? ¿Puede equipararse el crecimiento de la entropía con la flecha del tiempo? ¿Puede dilucidarse la naturaleza del tiempo mediante el estudio de los procesos irreversibles? ¿Por qué percibimos y podemos diferenciar el pasado, del presente y del futuro? Estos problemas no son sencillos y al presente continúan abiertos a la investigación, pero en aquél tiempo (1872), la naturaleza estadística de la *2ª Ley* había sido expuesta por el mismo *Maxwell* a través de un “ser” singular que tenía la capacidad de diferenciar y separar las moléculas lentas de las rápidas dentro de un sistema cerrado, haciendo que las moléculas lentas se acomodaran a la izquierda del recipiente y las moléculas rápidas se dirigieran a la derecha. Este “ser” mágico fue llamado por *Kelvin* el “*Diablo de Maxwell*” y como puede verse tenía la capacidad de violar la *2ª Ley* de la *Termodinámica* (como si la tasa de café tibio volviera a elevar su temperatura de inicio cuando fue servido).

Esta primera interpretación estadística de la *2ª Ley* no fue aceptada por *Clausius*, entre otros fundadores de la termodinámica y que irónicamente, también había contribuido a desarrollar la *Teoría Cinética Molecular*. También por esas fechas la flecha del tiempo estaba ya establecida en los procesos geológicos, astronómicos, sociales y biológicos. Existía un origen, desarrollo y final para diversos acontecimientos naturales y políticos y la propuesta del crecimiento de la entropía durante los procesos irreversibles sugería una relación con el tiempo, sino es que fuese el mismo tiempo. *Ludwig Boltzmann* no dejó pasar esta oportunidad de vincular el crecimiento de la entropía con la flecha del tiempo a través de las leyes de la mecánica, pero, en palabras del gran filósofo *Karl Popper*: “*Boltzmann* perdió la batalla. Y fue derrotado en un asunto de



importancia fundamental: su audaz derivación probabilística de la segunda ley de la termodinámica, la ley del incremento de entropía, a partir de la teoría cinética (el *Teorema-H de Boltzmann...*)...” no describía el devenir: la flecha del tiempo sigue siendo una de las grandes (sino es que la más) incógnitas a resolver por la ciencia y el pensamiento modernos. Pese a que *Boltzmann* no pudo resolver el problema su contribución no es menor: a él se debe todo el enfoque moderno de cómo se presenta la *Segunda Ley* en todos los textos contemporáneos, la entropía como medida del desorden molecular y la creación de una rama de la ciencia imprescindible: la *Física Estadística*. Con estas ideas *Boltzmann* relaciona la entropía  $S$  con el logaritmo natural de la probabilidad molecular de micro-estados del sistema,  $\ln \omega$ , mediante la célebre ecuación:

$$S = k \cdot \ln \omega$$



**FIGURA 22.4.** *Ludwig Edward Boltzmann.*



## 23. El calor se transforma en trabajo: los ciclos de potencia

Mientras la discusión teórica, filosófica y la pelea por la prioridad de las ideas termodinámicas se desarrollaban sin tregua, de manera paralela y a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, su aplicación era un hecho en prácticamente todas las ramas de la industria en particular la química. Ya describimos que existen dos tipos de dispositivos básicos para transformar el calor en trabajo: el cilindro-pistón y la turbina. El primero sirvió para descubrir las leyes termodinámicas y formar el motor de todas las máquinas de vapor, ferrocarriles, buques, autos, camiones y tractores modernos. Su desarrollo tecnológico sigue siendo sobresaliente, ver fig. 23.1.

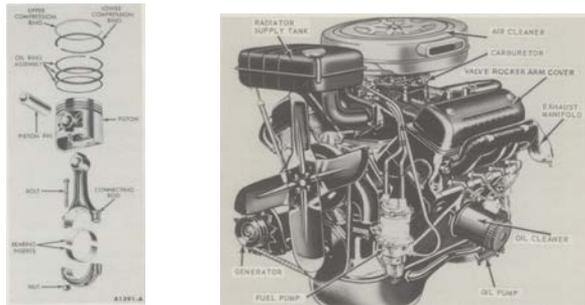


FIGURA 23.1. Del cilindro-pistón al motor de auto.

El dispositivo cilindro-pistón no solo forma parte central de los motores sino que dio lugar a dos ciclos termodinámicos: el *Otto* y el *Diesel*. Tales ciclos permiten transformar el calor de combustión de los hidrocarburos en la energía cinética que posibilita el transporte por todas las carreteras del mundo e introdujo la máquina en la agricultura moderna y en la industria de la construcción sin las cuales no habría alimento ni casas suficientes para toda la humanidad y sus mascotas.

La turbina pese a que históricamente es más antigua que el cilindro-pistón, tuvo que esperar más tiempo para su desarrollo. Después de la turbina de *Herón* donde el vapor generado se movía junto al mismo sistema, el italiano *Giovanni Branca* propuso separarlo y enviarlo en forma de jet en lo que hoy se considera la turbina de vapor moderna. Ver fig. 23.2.

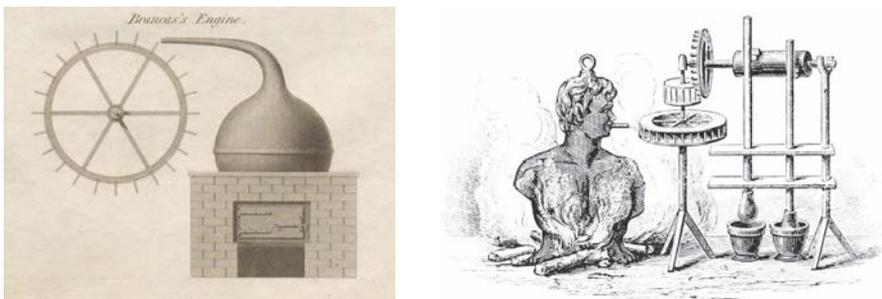
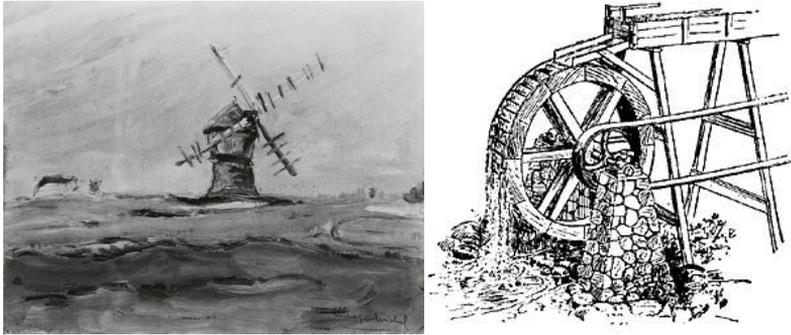


FIGURA 23.2. Turbinas de vapor.



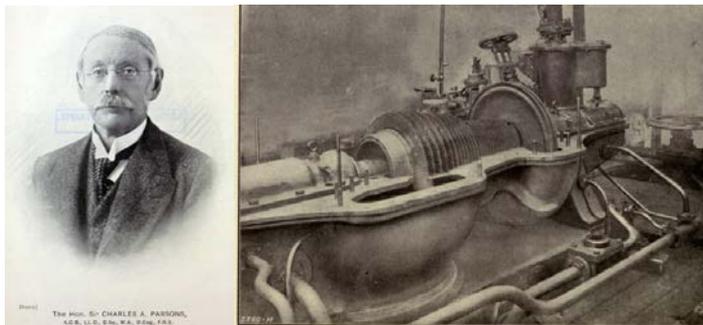
Cientos de años antes, chorros de viento y agua realizaban también trabajo. Ver fig. 23.3.



**FIGURA 23.3.** Turbinas de viento y agua.

Es curioso que hayan sido las máquinas de vapor las detonadoras de la *Termodinámica* y no las máquinas hidráulicas y eólicas, mucho más antiguas que las primeras. Tal vez este singular fenómeno histórico pueda explicarse debido a la naturaleza de la fuente primaria de energía a ser transformada en trabajo; esto es, el carbón y el petróleo, cuya singularidad radica en su alta densidad de energía química almacenada y que puede ser transportada en las mismas máquinas que la transforman en energía cinética. Cosa contraria sucede con las fuerzas eólicas, oceánicas, solares, geotérmicas e hídricas donde las máquinas deben levantarse ahí donde los recursos energéticos de tales fuentes alcancen la suficiente densidad para que la conversión energética sea rentable. Solo en las últimas décadas la investigación para el almacenamiento masivo de dichas fuentes en forma de hidrógeno, conocidas como renovables, sugiere la posibilidad de competir económicamente en un futuro que se precia ya cercano (2050).

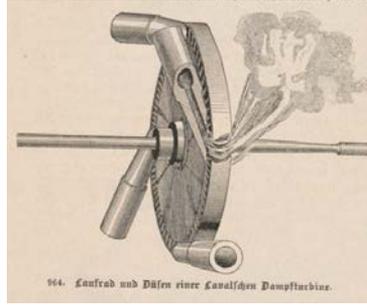
*Charles Algernon Parson* nació el 13 de junio de 1854 en *Londres*. Ingeniero e innovador de la turbina de *Branca* que prácticamente desplazó a las máquinas de *Watt* en su función de transformar el calor en trabajo. Antes de la turbina de *Parson*, las máquinas de *Herón* y *Branca* solo podían girar a no más de 250 revoluciones por minuto (rpm), la turbina de *Parson* logró girar a miles de rpm. Esto marcó la diferencia. Ver fig. 23.4.



**FIGURA 23.4.** *Charles Algernon Parson* y su turbina de vapor.



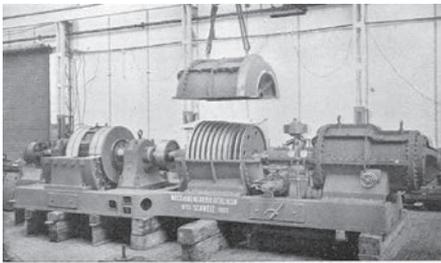
De manera paralela el ingeniero *Carl Gustav Patrick de Laval*, nacido el 9 de mayo de 1845 en *Orsa, Suecia*, inventaba una turbina similar a la de *Parson* misma que patentó en 1883. A diferencia de la de *Parson* la turbina de *Laval* enviaba radialmente el chorro de vapor. Ver fig. 23.5.



**FIGURA 23.5.** *Carl Gustav Patrick de Laval* y su turbina de reacción.

Aún esta clasificación se sigue usando: a las turbinas de *Parson* se les llama de acción y las de *Laval* de reacción. Como toda clasificación, es arbitraria, pero lo sobresaliente es que la turbina como máquina de giro que nació con *Herón* y *Branca* había llegado a tal desarrollo que fue capaz de desplazar a las máquinas de *Watt*. Las turbinas fueron colocadas en los buques, aviones y son parte fundamental en las *Centrales de Potencia* para generar la energía eléctrica.

Como se podrá comparar de la fig. 23.6. el diseño de las turbinas en 1927 sigue siendo similar a las contemporáneas 2017.



Turbina Oerlikon-Bosch de 1.200 caballos — 1.200 vueltas.



**FIGURA 23.6.** Innovación en las turbinas de *Parson* a *Siemens*.

Las turbinas son máquinas complejas pero su tarea termodinámica es elemental: transformar la disminución del flujo energético entálpico del vapor en trabajo:

$$\dot{W}_T = -\dot{\Delta H} = -\dot{m}\Delta\hat{H}$$

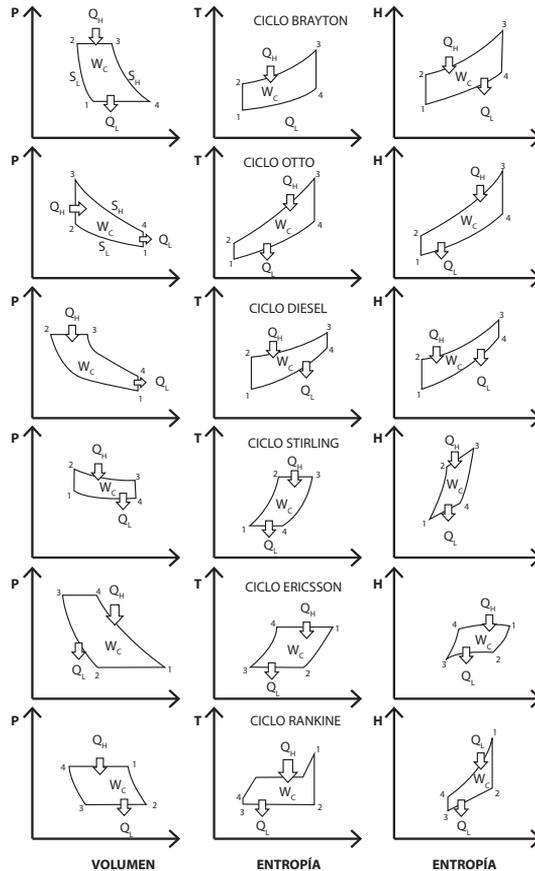


El trabajo de la turbina se obtiene de la disminución de la entalpía del vapor de agua.

Para finales del siglo XIX, junto a las turbinas de vapor y gas se encontraba ya el generador al cual se acoplaron para producir electricidad, también se acoplaron fácilmente a la bomba centrífuga para mover el fluido a la caldera donde se quemaba inicialmente el carbón para generar vapor y al condensador, el gran invento de *Watt*. En otras palabras se encontraban todas las operaciones unitarias para cerrar los dos ciclos que actualmente son la base para la generación de la energía eléctrica y para el movimiento de aviones y cohetes: los ciclos termodinámicos *Rankine* y *Brayton*.

El modelo de *Carnot* rendía frutos espectaculares. Junto a los ciclos termodinámicos de *Otto*, *Diésel*, *Rankine* y *Brayton* se agregaron dos más: el ciclo *Stirling* y el *Ericsson*. Estos seis ciclos son los procesos termodinámicos que más beneficios han aportado a la civilización: son la manera en cómo el calor se transforma en trabajo, fundamentalmente cinético para la movilidad y el transporte y la generación de la forma de energía de mayor versatilidad: la electricidad.

La *Termodinámica* los describe en forma geométrica haciendo uso de tres tipos de coordenadas y son mostrados en la fig. 23.7.



**FIGURA 23.7.** Ciclos termodinámicos.



Todos estos procesos operan de manera similar al ciclo de *Carnot*. Existe un gradiente de temperaturas que provoca que el calor  $Q_H$  fluya de la zona de mayor temperatura a la zona de menor temperatura. Durante el trayecto una fracción del calor se transforma en trabajo del ciclo  $W_c$  (dado por el área del paralelepípedo formado), el calor restante  $Q_L$  inevitablemente se disipa. Cuando hay equilibrio las temperaturas son iguales y el área del paralelepípedo es cero. Los ciclos de potencia operan en la dirección de las manecillas del reloj y sugiere que si el sentido de los flujos de energía se invierten los procesos de refrigeración aparecerán. En efecto, los refrigeradores funcionan principalmente con el ciclo *Rankine* inverso. El lector interesado podrá acceder a mayor información en los textos de la bibliografía general.



## 24. La termodinámica se funde con la química

El concepto de “sistema” se transformó en un concepto central de similar trascendencia al de “coordenadas de referencia” en mecánica para describir el movimiento de un objeto. El “sistema” se define como una región del universo que puede ser una sustancia pura, cambiando de fase, o mezclas reactivas o no, que ocupa un lugar en el espacio (posee volumen), También posee masa, una energía interna y se encuentra a ciertas condiciones de temperatura y presión. Puede además estar sometida a campos gravitacionales, eléctricos, magnéticos y otros. El sistema por consiguiente tiene fronteras precisas donde a través de las mismas puede intercambiar masa y energía. El sistema termodinámico por consiguiente está conformado por billones y billones de moléculas. Hasta 1873, cuando *Gibbs* publica sus primeros trabajos; “*Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluid*” y “*A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*”, tales sistemas eran estudiados desde la perspectiva de sus intercambios energéticos a través del calor y el trabajo. Se sabía entonces que su energía interna podía ser modificada precisamente mediante los flujos de calor y trabajo ya salieran o ya entraran al sistema a través de su frontera. La primera ley de la termodinámica daba cuenta de tales procesos tanto en sistemas cerrados como abiertos, cuando el sistema permitía flujos de masa y energía a través de sus límites. Esto fue definitivo en su aplicación a los procesos químicos pero faltaba un detalle: ¿Cómo se definían las propiedades del sistema (de las sustancias) en el equilibrio? La respuesta la dio al que se considera el más importante científico nacido en los EU: *Josiah Willard Gibbs*. Ver fig. 24.1.

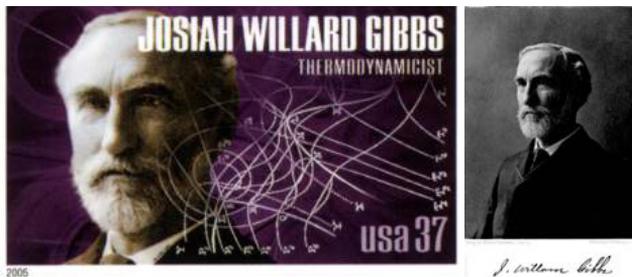


FIGURA 24.1. *Josiah Willard Gibbs*.

*Gibbs* nace el 11 de febrero de 1839 en *Connecticut*. En 1863 se titula de *Doctor* en *Ingeniería* en la universidad de *Yale*. En 1873 publica sus métodos gráficos para describir las propiedades termodinámicas de las sustancias y en 1878 publica lo que se considera los fundamentos de la *Termodinámica Química*: “Sobre el equilibrio de las sustancias heterogéneas”. Establece lo que hoy se conoce como entalpía, energía de *Gibbs*, el potencial químico y la regla de las fases. Contribuye al desarrollo del *Análisis Vectorial*, la *Matemática* y la *Física Estadística*. Establece lo que se conoce como *Termodinámica Clásica* con una generalidad tal que es independiente de todo modelo molecular que se le pueda dar a los sistemas. Muere en la misma ciudad el 28 de abril de 1903.

Con algunas pequeñas variantes todos los textos de *Termodinámica Clásica* desarrollan la propuesta de *Gibbs*. Aquí la expondremos ensayando una propuesta didáctica para el desarrollo de la teoría y en el próximo capítulo sintetizamos los resultados fundamentales para la aplicación en *Ingeniería Química* durante los procesos fisicoquímicos, aunque es evidente que otras carreras, incluida la *Biología*, *QFB*, *Medicina*, *Economía* y *Psicología inclusive*, pueden hacer uso de este marco conceptual.



Empecemos describiendo las magnitudes termodinámicas:

Las variables termodinámicas se clasifican dentro de los siguientes grupos:

a) Parámetros de estado

1.- Presión 
$$P = \frac{F}{A} = \left[ \frac{N}{m^2} = Pa \right]$$

2.- Volumen 
$$V = m\rho \left[ kg \cdot \frac{m^3}{kg} \right]$$

3.- Temperatura 
$$T[K]$$

4.- Composición 
$$C_i \left[ \frac{mol}{L} \right], \left[ \frac{g}{kg} \right], [ppm], etc.$$

b) Funciones de estado básicas

5.- Energía interna 
$$U[J]$$

6.- Entropía 
$$S \left[ \frac{J}{K} \right]$$

c) Funciones de estado auxiliares

7.- Entalpía 
$$H = U + PV [J]$$

8.- Energía de Gibbs 
$$G = H - TS [J]$$

9.- Energía de Helmholtz 
$$A = U - TS [J]$$

d) Funciones de Trayectoria

10.- Trabajo 
$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV + w^* [J]$$

11.- Calor 
$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} CdT [J]$$

Las variables V, U, S, H, G, A, W y Q son llamadas también variables extensivas que al dividirse por el número de moles o masa del sistema generan las variables intensivas simbolizándose las molares,  $\bar{V}$ ,  $\bar{U}$ ,  $\bar{S}$ ,  $\bar{H}$ ,  $\bar{G}$ ,  $\bar{A}$ ,  $\bar{W}$  y  $\bar{Q}$ , y las específicas  $\hat{V}$ ,  $\hat{U}$ ,  $\hat{S}$ ,  $\hat{H}$ ,  $\hat{G}$ ,  $\hat{A}$ ,  $\hat{W}$  y  $\hat{Q}$ . Esto es:



Variables intensivas molares

$$n = \frac{m}{PM} = \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kg/mol}} = \text{mol} \right]$$

Variables intensivas específicas

$$m = \text{masa [kg]}$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad \text{Volumen molar}$$

$$\hat{V} = \frac{V}{m} \quad \text{Volumen específico}$$

$$\bar{U} = \frac{U}{n} \quad \text{Energía interna molar}$$

$$\hat{U} = \frac{U}{m} \quad \text{Energía interna específica}$$

$$\bar{S} = \frac{S}{n} \quad \text{Entropía molar}$$

$$\hat{S} = \frac{S}{m} \quad \text{Entropía específica}$$

$$\bar{H} = \frac{H}{n} \quad \text{Entalpía molar}$$

$$\hat{H} = \frac{H}{m} \quad \text{Entalpía específica}$$

$$\bar{G} = \frac{G}{n} \quad \text{Energía de Gibbs molar}$$

$$\hat{G} = \frac{G}{m} \quad \text{Energía de Gibbs específica}$$

$$\bar{A} = \frac{A}{n} \quad \text{Energía de Helmholtz molar}$$

$$\hat{A} = \frac{A}{m} \quad \text{Energía de Helmholtz específica}$$

$$\bar{W} = \frac{W}{n} \quad \text{Trabajo molar}$$

$$\hat{W} = \frac{W}{m} \quad \text{Trabajo específico}$$

$$\bar{Q} = \frac{Q}{n} \quad \text{Calor molar}$$

$$\hat{Q} = \frac{Q}{m} \quad \text{Calor específico}$$

Estas once magnitudes constituyen el puñado de conceptos que forman parte de la *Termodinámica Clásica*. Las mismas están relacionadas unas con otras a través de sus leyes.

**1ª LEY DE LA TERMODINÁMICA**

Matemáticamente la primera ley tiene la forma:

$$\delta Q - \delta W = dU$$

$$\delta Q = dU + PdV + dw^*$$

donde  $w^*$  es todo trabajo diferente al de expansión-compresión  $PdV$ , (por ejemplo trabajo eléctrico, mecánico, magnético, de tensión superficial, gravitacional, etc.).

**2ª- LEY DE LA TERMODINÁMICA**

Matemáticamente la segunda ley tiene la forma:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Donde la igualdad describe los procesos reversibles y la desigualdad los irreversibles.

De aquí se despeja  $\delta Q$ :

$$\delta Q \leq TdS$$



## 25. Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica

Combinando la ecuación de la 1ª Ley con la ecuación de la 2ª Ley obtenemos:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta w^*$$

Despejando la energía interna:

$$dU \leq TdS - PdV - \delta w^*$$

Para procesos reversibles y sistemas que solo realizan trabajo de expansión-compresión  $\delta w^* = 0$ :

$$dU = TdS - PdV$$

Conocida como la primera ecuación fundamental de la Termodinámica. Debe observarse que todas las variables termodinámicas están relacionadas por esta expresión. Conociendo dos es posible el cálculo de las restantes. Esto es posible ya que:

$$U = U(S, V)$$

La energía interna es función de la entropía y el volumen del sistema. Obteniendo su diferencial total:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$dU = MdS + NdV$$

Comparando término con término:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Y realizando la derivación cruzada:

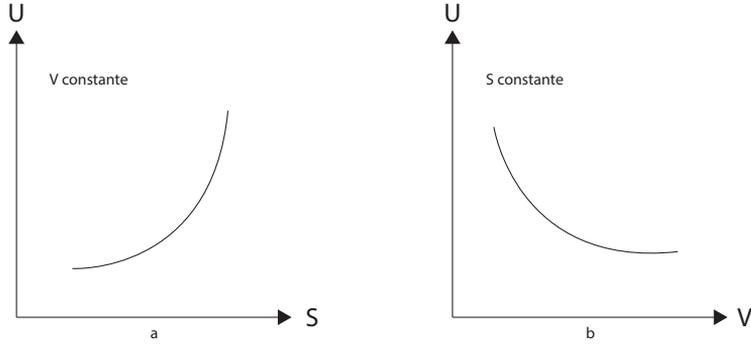
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Y su inversa:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$$



A la pregunta, ¿Cómo cambia la energía interna de cualquier sustancia cuando varía su entropía a volumen constante? La respuesta termodinámica lo da la gráfica 25.1.a.



**FIGURA 25.1.**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$dU = TdS$$

$$\Delta U = \int_{S_1}^{S_2} TdS$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$dU = -PdV$$

$$\Delta U = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Cuando la entropía se incrementa a volumen constante, la energía interna también lo hace siendo la temperatura absoluta una medida de tal incremento. Y cuando el volumen aumenta a entropía constante, la energía interna disminuye siendo la presión absoluta una medida de tal decremento. Ver gráfica 25.1.b.

Se pueden obtener otras tres ecuaciones fundamentales siguiendo exactamente la misma metodología mediante la definición de entalpía:

$$H = U + PV$$

*Energía de Gibbs:*

$$G = H - TS$$

Y la *Energía de Helmholtz:*

$$A = U - TS$$

Obteniéndose respectivamente:

$$dH = TdS + VdP$$



$$dG = -SdT + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

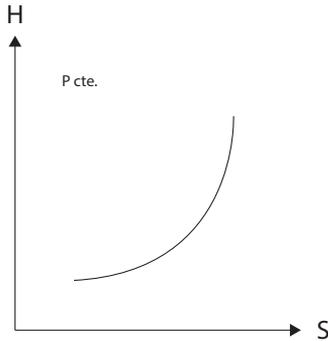
Llamadas segunda, tercera y cuarta ecuaciones fundamentales de la termodinámica, respectivamente. De igual manera a la primera ecuación fundamental, calculando sus diferenciales exactas, comparando términos y determinando sus derivadas cruzadas se obtienen los resultados siguientes:

Para la segunda ecuación fundamental:

$$dH = TdS + VdP$$

$$H = H(S, P)$$

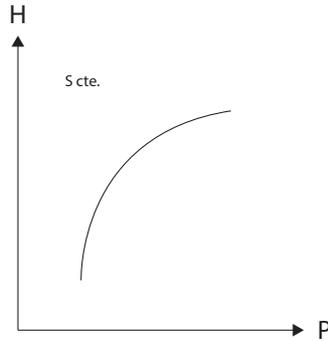
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$



$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$dH = TdS$$

$$\Delta H = \int_{S_1}^{S_2} TdS$$



$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$dH = VdP$$

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

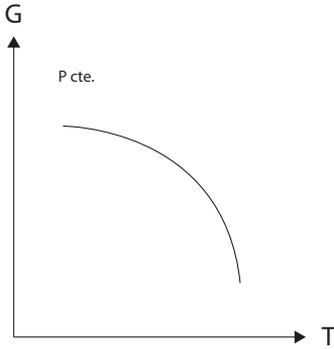
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

Para la tercera ecuación fundamental:

$$dG = -SdT + VdP$$

$$G = G(T, P)$$

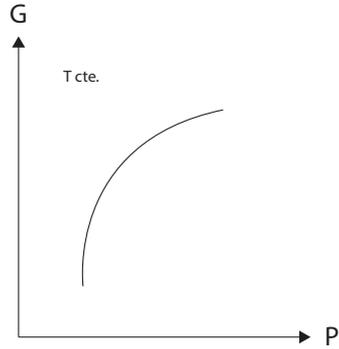
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$dG = -SdT$$

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} SdT$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$dG = VdP$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

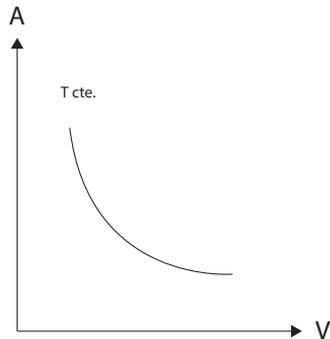
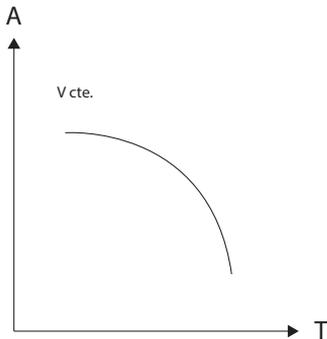
$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

Para la cuarta ecuación fundamental:

$$dA = -SdT - PdV$$

$$A = A(T, V)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$





$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$dA = -SdT$$

$$\Delta A = -\int_{T_1}^{T_2} SdT$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$dA = -PdV$$

$$\Delta A = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Estos resultados son notables: la *Termodinámica* permite predecir las propiedades termodinámicas de las sustancias en el equilibrio tan solo conociendo dos variables. Ya que la *Presión* y la *Temperatura* son las variables que en mayor medida manipulamos en los experimentos, es precisamente la tercera ecuación fundamental la que mayor aplicación tiene. Pero este poder predictivo de la *Termodinámica* no queda aquí. Volvamos a la expresión general:

$$dU \leq TdS - PdV - \delta w^*$$

Rearreglando obtenemos:

$$dU + PdV - TdS \leq -\delta w^*$$

Finalmente a presión y temperatura constantes:

$$d(U + PV - TS) \leq -\delta w^*$$

$$d(H - TS) \leq -\delta w^*$$

$$dG \leq -\delta w^*$$

$$-\Delta G \geq w^*$$

$$\Delta G \leq -w^*$$

Este resultado es fundamental y soberbio. Expone a la *Segunda Ley de la Termodinámica* no en términos de la *Entropía* sino en función de la *Energía de Gibbs*. *Carnot* ya había respondido afirmativamente a la pregunta de si existía un trabajo máximo que una máquina puede entregar dado un gradiente de temperatura. Tal trabajo es igual a:

$$W_c = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$$

En la jerga ingenieril tal trabajo máximo se le conoce como *Exergía*:

$$W_c = \xi$$

Pero *Carnot* solo se refería a las máquinas térmicas. *Gibbs* generaliza el resultado para responder que de toda la energía contenida en un sistema solo la que corresponde al cambio de su *Energía de Gibbs* es capaz de transformarse en trabajo



durante procesos isotérmicos-isobáricos. Esto es, el trabajo será máximo durante los procesos reversibles e igual a la disminución de la *Energía de Gibbs*:

$$-\Delta G = w_c^*$$

Lo que favoreció una mejor definición de *Exergía*;  $G = \xi$  toda vez que se puede definir con gran certeza, aunque de manera arbitraria, tanto el estado inicial, el estado final y la trayectoria que sigue el sistema para pasar del primero al segundo. Puesto que todos los procesos reales son irreversibles el trabajo obtenido es menor al cambio de la *Energía de Gibbs*:

$$-\Delta G > w^*$$

Y si el sistema no realiza ningún tipo de trabajo durante los procesos isotérmicos-isobáricos, la *Energía de Gibbs* establece un nuevo criterio de espontaneidad y equilibrio.

$$\Delta G \leq 0$$

Durante los procesos reales los sistemas se desplazan en la dirección de la disminución de la *Energía de Gibbs*:

$$\Delta G < 0$$

El sistema alcanza el equilibrio cuando la *Energía de Gibbs* alcanza el mínimo:

$$\Delta G = 0$$

Este resultado permite aplicar la *Segunda Ley* a las reacciones químicas, electroquímicas y a los cambios de fases de las sustancias entre otras fundamentales aplicaciones fisicoquímicas, como veremos más adelante. Similares conclusiones son obtenidas con la *Energía de Helmholtz* cuando los procesos se llevan a cabo a volumen y temperatura constantes.

Estos resultados obtenidos por *Gibbs* ampliaron el ya de por sí extenso territorio donde solo la Termodinámica domina. Ésta no solo es la ciencia que estudia el calor, el trabajo, la energía y sus transformaciones sino que también abarcó el estudio de las propiedades de la materia en el equilibrio y las condiciones en el que tal equilibrio puede ser alcanzado. No establece los tiempos en los que tales equilibrios se alcanzan, eso le corresponde a otra rama de la fisicoquímica conocida como *Cinética Química*.

Antes de obtener las expresiones generales para el cálculo de las propiedades termodinámicas de los sistemas en el equilibrio, deduzcamos las propiedades termodinámicas de los gases ideales.



## 26. Propiedades y procesos termodinámicos de los gases ideales

De la 1ª. Ley para sistemas cerrados:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Durante los procesos adiabáticos  $\delta Q = 0$ .

$$dU = -\delta W$$

$$\Delta U = -W$$

El trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores es a costa de la disminución de la energía interna del sistema y al revés: cuando se realiza trabajo sobre el sistema existe un incremento de su energía interna.

Sabemos ya que:  $dU = C_v dT$  y  $\delta W = PdV$ . Sustituimos en la 1ª ley:

$$C_v dT + PdV = 0$$

Para gases ideales:  $P = \frac{nRT}{V}$

$$C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

De la ecuación de Mayer:  $C_p - C_v = nR$

$$C_v \frac{dT}{T} + (C_p - C_v) \frac{dV}{V} = 0$$

Se define:  $k = \frac{C_p}{C_v} =$  Coeficiente adiabático

$$\frac{dT}{T} + \left( \frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando y reorganizando:

$$PV^k = P_0 V_0^k$$

Que vincula los parámetros de estado durante los procesos adiabáticos. Esta relación es para los procesos isotérmicos igual a:

$$PV = P_0 V_0$$



Para los procesos isobáricos:

$$P = \text{constante}$$

Para los procesos isocóricos:

$$V = \text{constante}$$

En general para los procesos politrópicos:

$$PV^N = P_0V_0^N$$

Donde:

$$N = \text{Coeficiente politrópico}$$

De la 1ª ecuación fundamental para procesos reversibles:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Para procesos isocóricos  $V = \text{cte}$  y  $C_v = \text{cte}$ :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T}{T_0}$$

Para procesos isotérmicos  $T = \text{cte}$ :

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_0} = -R \ln \frac{P}{P_0}$$

De la 2ª ecuación fundamental para procesos reversibles:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Para procesos isobáricos  $P = \text{cte}$  y  $C_p = \text{cte}$ :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

Si  $C_p = C_p(T)$ :

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Las condiciones estándar son:  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ . A estas condiciones por convención para los gases ideales:  $S_0 = 0$ . Entonces la última ecuación se reduce a:



$$S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - R \ln P$$

$$S = S^0 - R \ln P$$

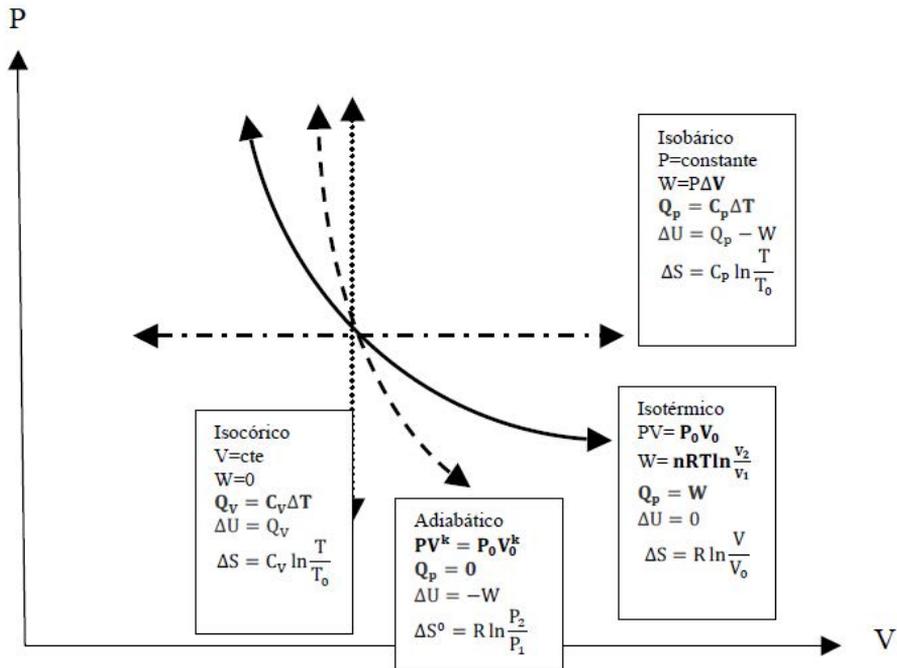
La diferencia entre dos estados es:

$$S_2 - S_1 = S_2^0 - S_1^0 - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Esta relación es útil para los procesos isentrópicos  $S_2 - S_1 = 0$  (adiabáticos reversibles):

$$\Delta S^0 = S_2^0 - S_1^0 = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

En el diagrama Presión-Volumen, los procesos anteriores pueden ser descritos como se muestra en la fig. 26.1:



**FIGURA 26.1.** Procesos de los gases ideales en sistemas cerrados.



## 27. Termodinámica de las sustancias puras

La experiencia indica que al modificar las condiciones de presión y temperatura una sustancia pura puede modificar su estado de agregación. También se sabe que tales estados de agregación molecular puede ser una fase sólida, líquida o gaseosa. Así una fase es un sistema homogéneo, físicamente perceptible y mecánicamente separable. Cada fase por tanto podrá ser descrita termodinámicamente a través de cualquier ecuación fundamental.

Como ya se dijo la ecuación:

$$G = G(T, P)$$

Es la adecuada toda vez que son la presión y la temperatura las variables de mayor manipulación experimental. Pero la *Energía de Gibbs* de una fase también intercambiará moles o masa con cualquier otra fase con la que se encuentre en equilibrio. Así que la función se convierte en una función de tres variables independientes.

O sea:

$$G = G(T, P, n)$$

La diferencial total es:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn$$

Donde:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \text{Potencial Químico}$$

Y la Ecuación Fundamental es:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

Los procesos de cambio de fase son procesos isotérmicos-isobáricos. Por lo que la condición de equilibrio entre la fase 1 y la fase 2 es:

$$\mu_1 = \mu_2$$

Cada fase a su vez cumple con su respectiva Ecuación Fundamental:

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$

De aquí se obtiene la ecuación de los cambios de fases, conocida como ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$



En el diagrama *Presión-Temperatura-Volumen* esta ecuación muestra toda su potencialidad, ver fig. 27.1:

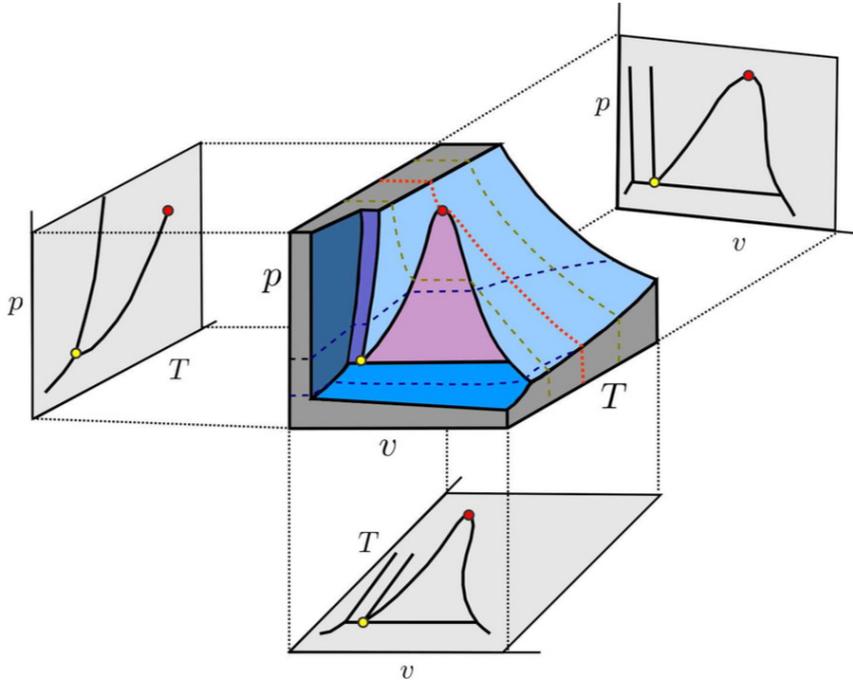


FIGURA 27.1. Cambios de fase.

**Ejemplo.** La temperatura de fusión de benceno es  $5.6^{\circ}\text{C}$ , la diferencia de volúmenes específicos entre el estado líquido y sólido es de  $1.301 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ . Calcular el cambio de temperatura de fusión con un incremento de presión de  $101.3 \text{ kPa}$ . Su calor de fusión es de  $128 \text{ kJ/kg}$ .

**Solución.**

De:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta P = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



$$101.3 \text{ kPa} = \frac{128 \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg}}}{1.301 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} \ln \frac{T_2}{278.75 \text{ K}}$$

Despejando la incógnita:

$$T_2 = 278.75 \text{ K} \cdot e^{\frac{101.3 \cdot 1.301 \cdot 10^{-5}}{128}}$$

$$T_2 = 279.118 \text{ K}$$

Finalmente:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 279.118 \text{ K} - 278.75 \text{ K}$$

$$\Delta T = 0.37 \text{ K}$$

**Comentarios.** Comparados con las variaciones que existen dentro de la campana (equilibrio líquido-vapor) las variaciones de las propiedades en la zona de equilibrio sólido-líquido son muy pequeñas.



## 28. Ecuaciones de estado tipo Vanderwaals

La relación entre los parámetros de estado *Presión*, *Densidad* y *Temperatura* se conoce como *Ecuación de Estado* y se simboliza como:  $F(P, \rho, T) = 0$ . Por ejemplo:

a) Ideal  $PV = nRT$

b) Van der Waals 
$$P = \frac{nRT}{v-nb} - n^2 \frac{a}{v^2}$$

c) Soave

$$P = \frac{nRT}{v - 0.0867 \frac{nRTc}{Pc}} - \frac{0.4278 \frac{n^2 R^2 Tc^2}{Pc} \left[ 1 + (0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{Tc}} \right) \right]^2}{v(v + 0.0867 \frac{nRTc}{Pc})}$$

d) Peng – Robinson

$$P = \frac{nRT}{v - 0.0778 \frac{nRTc}{Pc}} - \frac{0.45724 \frac{n^2 R^2 Tc^2}{Pc} \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26492 \omega^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{Tc}} \right) \right]^2}{v(v + 0.0778 \frac{nRTc}{Pc}) + 0.0778 \frac{nRTc}{Pc} (v - 0.0778 \frac{nRTc}{Pc})}$$

Estas ecuaciones de estado se les conocen como ecuaciones tipo Van der Waals y son cúbicas en términos del volumen. Tienen la forma general:

$$x^3 + \bar{a}x^2 + \bar{b}x + \bar{c} = 0$$

Cuyas raíces son encontradas mediante la siguiente secuencia de cálculo:

$$R = \bar{b} - \frac{\bar{a}^2}{3}$$

$$Q = \frac{2}{27} \bar{a}^3 - \frac{\bar{a}\bar{b}}{3} + \bar{c}$$

$$D = \frac{Q^2}{4} + \frac{R^3}{27}$$

Entonces:

Si  $D > 0$ , existe una raíz real.

$$\alpha = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} + \sqrt{D}}$$



$$\beta = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} - \sqrt{D}}$$

$$Y_1 = \alpha + \beta$$

$$x_1 = Y_1 - \frac{\bar{a}}{3}$$

Si  $D = 0$ , existen 3 raíces reales, 2 iguales.

$$\alpha = \sqrt[3]{-\frac{Q}{2}}$$

$$Y_1 = 2\alpha$$

$$Y_2 = Y_3 = 2\alpha$$

$$x_1 = Y_1 - \frac{\bar{a}}{3}$$

$$x_2 = x_3 = Y_2 - \frac{\bar{a}}{3}$$

Si  $D < 0$ , existen 3 raíces reales diferentes.

$$a' = -\frac{Q}{2}$$

$$b' = \sqrt{-D}$$

$$r = \sqrt{(a')^2 + (b')^2}$$

$$\varphi = \arctg \frac{b'}{a'}$$

$$\alpha_1 = 2\sqrt[3]{r} \cos \frac{\varphi}{3}$$

$$\alpha_2 = 2\sqrt[3]{r} \cos \frac{\varphi + 2\pi}{3}$$

$$\alpha_3 = 2\sqrt[3]{r} \cos \frac{\varphi + 4\pi}{3}$$

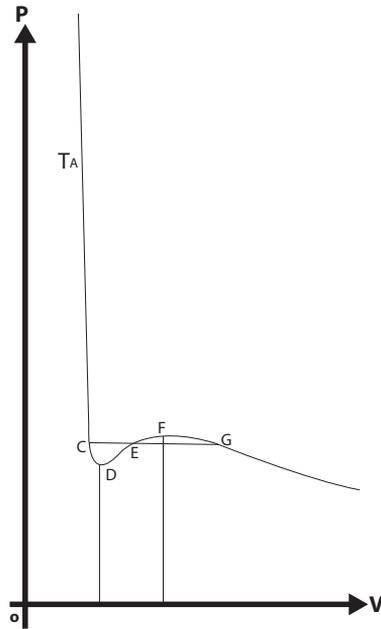
$$x_1 = \alpha_1 - \frac{\bar{a}}{3}$$

$$x_2 = \alpha_2 - \frac{\bar{a}}{3}$$

$$x_3 = \alpha_3 - \frac{\bar{a}}{3}$$

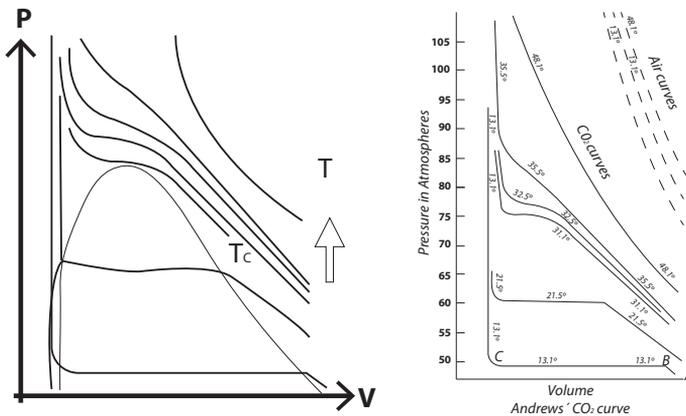
La raíz más pequeña corresponde al volumen de la fase líquida, la mayor a la fase vapor y la intermedia carece de significado físico.

Dibujadas sobre el diagrama P-V las curvas tienen la forma, ver fig. 28.1:



**FIGURA 28.1.** Isotherma de Van der Waals.

La isoterma  $T_A$  menor a la crítica  $T_c$  genera tres raíces, C, E y G. La menor corresponde al volumen de la fase líquida, la mayor al volumen de la fase vapor, la intermedia E carece de significado físico, como ya se dijo. Las tres raíces delimitan el área CDE que es igual al área EFG. Haciendo variar la temperatura, las ecuaciones tipo Van der Waals son capaces de predecir la fase líquida y la zona de su coexistencia con la fase vapor, la célebre “campana”, ver fig. 28.2:



**FIGURA 28.2.** Campana donde coexiste el líquido con su vapor. A la derecha el  $\text{CO}_2$  como ejemplo.



## 29. Propiedades dentro de la campana

Un ejemplo fundamental por su amplia aplicación en ingeniería es la zona donde coexiste el líquido y el vapor de una sustancia, zona a la cual se le llama “campana” por su evidente forma campanal. De la *Regla de Fases de Gibbs* sabemos que solo requerimos la temperatura o la presión para determinar el resto de sus propiedades termodinámicas. Tal presión o temperatura se les conoce como “saturadas” por ser las que inician el proceso de ebullición o condensación y como que el calor se “satura” dentro de la sustancia haciendo que tanto su presión y temperatura se mantengan constantes mientras dura el cambio de fases.

Ampliando la campana en el diagrama Entropía-Temperatura tenemos la fig. 29.1:

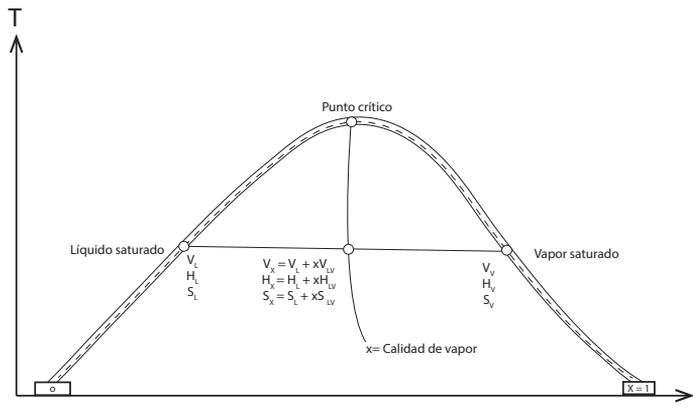


FIGURA 29.1. Propiedades dentro de la campana.

La campana es la región donde coexiste en equilibrio la fase líquida y la fase vapor de una sustancia pura. Esta delimitada a la izquierda por la curva del líquido saturado, cuando empiezan a aparecer las primeras burbujas de vapor; a la derecha por la curva del vapor saturado, cuando empiezan a aparecer las primeras gotas de condensado; al punto máximo se le conoce como punto crítico, arriba de cuya temperatura los gases no pueden condensar, y abajo por el punto triple, donde las tres fases, sólida, líquida y vapor, coexisten. Lavoisier pensaba que si por alguna razón la atmósfera desapareciera se volvería a formar otra atmósfera pero ahora del agua de los océanos. Esta reflexión es correcta: a medida que la presión disminuye la temperatura de ebullición también disminuye y una disminución de la presión atmosférica provocaría que los océanos vaporizaran a temperaturas menores a los 100 °C. ¿A qué presión vaporizaría el agua a la temperatura de 25°C? Las tablas de vapor del agua nos indican que tal presión sería de 3.17 kPa. Tal presión la encontramos a una altura de más de 18 kilómetros donde prácticamente, la atmósfera es inexistente. Por fortuna, nuestra atmósfera no desaparecerá en mucho tiempo pero esas bajas presiones pueden ser alcanzadas por la técnica moderna haciendo posible disponer de vapor motriz a esas condiciones dentro de unas *Centrales* de potencia marina que funcionan mediante el gradiente de temperaturas marinas conocidas como OTEC (Ocean Thermal Energy Central).

Cuando una sustancia alcanza la temperatura de saturación a una presión determinada (por el ejemplo el agua vaporiza alrededor de los 100°C a una atmósfera de presión), llega a la curva del líquido saturado. A esas condiciones la *Regla de Fases de Gibbs* indica que solo es necesaria una variable (ya sea la temperatura o la presión de saturación) para determinar



completamente el *Estado Termodinámico* del sistema. En tal punto la fase líquida saturada tiene las propiedades ( $V_L$ ,  $H_L$ ,  $S_L$ ) y la fase vapor ( $V_v$ ,  $H_v$ ,  $S_v$ ). Ver figura 29.1. A medida que avanza el proceso de vaporización, tales propiedades quedan fijas. Lo que cambia son las propiedades de la mezcla líquido-vapor. Estas propiedades varían porque mayor cantidad de masa de la fase líquida pasa a la fase vapor. La medida de esta transferencia de masa entre las fases se mide a través del concepto de *Calidad de Vapor*;  $x$ , definido como:

$$x = \frac{\text{Masa del vapor}}{\text{Masa del líquido} + \text{Masa del vapor}} = \frac{m_v}{m_L + m_v}$$

Es evidente que:

$$V_x = V_L + V_v$$

$$m\tilde{V}_x = m_L\tilde{V}_L + m_v\tilde{V}_v$$

$$\tilde{V}_x = \frac{m_L}{m}\tilde{V}_L + \frac{m_v}{m}\tilde{V}_v$$

$$\tilde{V}_x = \frac{m_L}{m}\tilde{V}_L + \frac{m_v}{m}\tilde{V}_v$$

$$\tilde{V}_x = \frac{m - m_v}{m}\tilde{V}_L + \frac{m_v}{m}\tilde{V}_v$$

$$\tilde{V}_x = \left(1 - \frac{m_v}{m}\right)\tilde{V}_L + \frac{m_v}{m}\tilde{V}_v$$

$$\tilde{V}_x = (1 - x)\tilde{V}_L + x\tilde{V}_v$$

Finalmente:

$$\tilde{V}_x = \tilde{V}_L + x(\tilde{V}_v - \tilde{V}_L) = \tilde{V}_L + x\tilde{V}_{LV}$$

Lo mismo para el resto de propiedades termodinámicas:

$$\tilde{H}_x = \tilde{H}_L + x\tilde{H}_{LV}$$

$$\tilde{S}_x = \tilde{S}_L + x\tilde{S}_{LV}$$

Que son las propiedades termodinámicas dentro de la campana.

**Ejemplo.** Calcular el volumen de un recipiente lleno de vapor húmedo con calidad del 65% si la masa del vapor es de 160 kg y la temperatura del sistema de 280°C.

**Solución.** El volumen específico del vapor húmedo es:  $\tilde{V}_x = \tilde{V}_L + x(\tilde{V}_v - \tilde{V}_L)$ . De las tablas de saturación a la temperatura de 280°C (ver Çengel):



$$\tilde{V}_x = 0.001333 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} + 0.65 \left( 0.030153 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 0.001333 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) = 0.020066 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Ya que:

$$x = \frac{m_v}{m}$$

$$\text{Entonces: } m = \frac{m_v}{x} = \frac{160 \text{ kg}}{0.65} = 246.15 \text{ kg}$$

Finalmente de:

$$\tilde{V}_x = \frac{V_x}{m}$$

$$V_x = m \tilde{V}_x = 246.15 \text{ kg} \cdot 0.020066 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$V_x = 4.9 \text{ m}^3$$

**Comentarios.** Los cálculos de las propiedades dentro de la campana son de todos los días. El equilibrio entre la fase líquida y vapor (así como las zonas de coexistencia entre el sólido-líquido y sólido-vapor), son de amplia aplicación en ingeniería. Se recomienda resolver tantos problemas como sea posible.



### 30. La regla de fases de Gibbs

En ingeniería son cinco las magnitudes termodinámicas que universalmente son medidas y calculadas para determinar completamente el *Estado Termodinámico* de los sistemas: *Entalpía, Entropía, Presión, Densidad y Temperatura*. Generalmente son tabuladas en las llamadas tablas de propiedades de las sustancias y son únicas para cada una de las mismas. Un ejemplo bastante bien conocido en ingeniería por su extensa aplicación son las tablas y los diagramas de fases del vapor del agua tanto en su zona de equilibrio líquido-vapor, en su zona hielo-líquido y en la región de vapor sobrecalentado. Pero si bien el agua es la sustancia más conocida por la ciencia una enorme cantidad de las sustancias que mayor aplicación ingenieril han encontrado y que se cuentan por miles, también sus propiedades termodinámicas se encuentran disponibles en la bibliografía. Los métodos termodinámicos permiten estudiar sistemáticamente cada sustancia siendo sus tablas y diagramas de fases similares a las del agua. Esto no debería de sorprender ya que todos los datos son vinculados por una ecuación fundamental como la de Gibbs:  $dG = -SdT + VdP$ , la de *Clausius-Clapeyron*:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  y la ecuación de estado:  $F(P, \rho, T) = 0$ .

Cualquiera nota que las cinco variables básicas ( $H, S, P, \rho$  y  $T$ ) están contenidas en tales ecuaciones. El resto de las magnitudes termodinámicas pueden ser calculadas como se verá en el próximo capítulo e incluyen propiedades tan diversas y básicas como el coeficiente de compresibilidad isotérmica, el coeficiente de dilatación, las capacidades caloríficas, las propiedades de exceso, el factor de compresibilidad, el factor de avance, el coeficiente de fugacidad y el coeficiente de actividad entre otras magnitudes de amplia aplicación de la Ingeniería Química. En pocas palabras: la determinación de las propiedades de la materia (de las sustancias) en su estado de equilibrio termodinámico, que puede ser físico y químico, es la meta central de la *Termodinámica Química*.

El número de variables intensivas requerido para determinar el *Estado Termodinámico* del sistema se le conoce como *Grados de Libertad*:  $L$ . Los *Grados de Libertad* son igual al número de *Componentes* químicamente independientes que conforman al sistema  $C$  menos el número de *Fases* en equilibrio:  $F$  más dos (generalmente presión y temperatura pero no siempre):

$$L = C - F + 2$$

Conocida como *Regla de Fases de Gibbs*. Así para una sustancia pura  $C = 1$ , la *Regla de Fases* se reduce a:

$$L = 3 - F$$

En las zonas donde la sustancia existe en una sola fase (sólido, líquido o gas), se requieren:  $L = 3 - F = 3 - 1 = 2$  magnitudes (generalmente presión y temperatura pero no siempre) para determinar el *Estado Termodinámico* de la sustancia. O sea poder calcular el resto de las variables termodinámicas sin necesidad de hacer experimentos adicionales. En las regiones donde coexisten dos fases, la regla de Gibbs se reduce a:  $L = 3 - F = 3 - 2 = 1$  magnitud (generalmente presión o temperatura pero no siempre). Finalmente cuando coexisten tres fases:  $L = 3 - F = 3 - 3 = 0$ . Se dice que tal punto es invariante y específico de cada sustancia al cual se le llama *Punto Triple*.



### **31. Propiedades y procesos termodinámicos de las sustancias puras**

De las diversas propiedades termodinámicas de la materia sobresalen el coeficiente de compresibilidad isotérmica, el coeficiente de dilatación térmica, la capacidad calorífica a volumen y presión constante, las propiedades residuales o de exceso para la energía interna, la entalpía y la entropía, el coeficiente de fugacidad, el coeficiente de compresibilidad y el coeficiente de Joule-Thompson. Este puñado de propiedades de las sustancias bastará para calcular y llevar a cabo diversos procesos termodinámicos donde las sustancias pueden ser manipuladas y entre los que sobresalen los procesos isobáricos, isotérmicos, isocóricos, adiabáticos y politrópicos. Los procesos termodinámicos y el cálculo de las propiedades de las sustancias es la base teórica de los balances de masa, energía, entropía y exergía de las operaciones unitarias y procesos de la ingeniería química por lo que su estudio exige de parte del estudiante una buena dosis de concentración, hábitos de estudio, búsqueda bibliográfica y cálculos sistemáticos para lograr una buena memoria de cálculo de los mismos que no deje lugar a dudas sobre los resultados finales. Todo lo anterior con la orientación permanente de su profesor.



## 32. Coeficiente de compresibilidad isotérmica

Toda la materia en sus tres estados de agregación, sufrirá un cambio en su volumen al hacer variar las condiciones de presión cuando mantenemos la temperatura constante. La medida de tal variación nos la da el coeficiente de compresibilidad isotérmica, definido como:

$$\beta = -\frac{V - V_0}{V_0(P - P_0)}$$

$$\beta = -\frac{\Delta V}{V_0 \Delta P}$$

Donde  $V_0$  es el volumen inicial a la presión  $P_0$  y  $V$  el volumen final a la presión  $P$ .

Re-arreglando en términos de  $V$ :

$$V = V_0 (1 - \beta \Delta P)$$

Donde  $\beta$  es constante en un amplio rango de presiones, siendo característico para cada sustancia y para cada fase de la misma.

Generalmente a  $\beta$  se le da una definición matemática más amplia, que es:

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

**Ejemplo.** El coeficiente de compresión isotérmica del agua a 20 °C es  $\beta = 4.456 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Pa}}$ . Calcular la disminución de su volumen específico al incrementar la presión en 100 000 kPa.

**Solución.** De:

$$\beta = -\frac{\Delta V}{V_0 \Delta P}$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\beta \Delta P$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -4.456 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Pa}} \cdot 100\,000\,000 \text{ Pa}$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -0.04456$$

**Comentarios.** A 20°C el volumen específico del agua es  $\tilde{V}_0 = 0.00100177 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$  por lo que al aumentar la presión en 100 millones de Pascales apenas su volumen disminuyó en 4.46%. Esta capacidad de sólidos y líquidos en casi no variar su volumen a grandes cambios de presión se le conoce como incompresibilidad.



### 33. Coeficiente de dilatación térmica

La mayoría de las sustancias aumentan su volumen al incrementarse la temperatura a presión constante: “Cuando se calienta un cuerpo sólido o líquido aumenta de extensión en todas direcciones”, escribía Lavoisier. Hoy sabemos que los cuerpos sólidos poseen asimetría o sea, su dilatación es desigual y que en el caso de los líquidos la más notable excepción la constituye el agua, la cual en el rango de 0 a 3.98 °C, su volumen disminuye al elevarse la temperatura a 1 atm de presión debido a la formación de los llamados puentes de hidrógeno.

La medida de tal variación nos la da el coeficiente de dilatación térmica, definido como:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)}$$

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T}$$

Donde  $V_0$  es el volumen a la temperatura  $T_0$  y  $V$  el volumen a la temperatura  $T$ . Re-arreglamos en términos de  $V$ :

$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$\alpha$  es característica de cada sustancia y para cada fase de la misma. También a  $\alpha$  se le da una definición matemática más general, que es:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

**Ejemplo.** Calcular cuánto varía el volumen de 27 toneladas de un derivado de petróleo dentro de un depósito cuando la temperatura se eleva de 20 a 50°C, si a 20°C su densidad es de 900 kg/m<sup>3</sup> y su coeficiente de dilatación de 0.001°C<sup>-1</sup>.

**Solución.** De:

$$V_0 = \frac{m}{\rho_0} = \frac{27000 \text{ kg}}{900 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 30 \text{ m}^3$$

Entonces:

$$\Delta V = V - V_0 = \alpha V_0 \Delta T = 0.001 \frac{1}{^\circ\text{C}} \cdot 30 \text{ m}^3 \cdot (50^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})$$

$$\Delta V = 0.9 \text{ m}^3$$

**Comentarios.** Como ya se ha estudiado, toda la materia se dilata o contrae cuando elevamos o disminuimos su temperatura. El que se pueda predecir este comportamiento reditúa en un mejor diseño de los recipientes de almacenamiento, por ejemplo.



### 34. Capacidad calorífica a presión y volumen constante

La capacidad calorífica a presión constante se define como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$$

A volumen constante se define como:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v$$

Por unidad de masa (mol):

$$\bar{C}_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_p$$

y

$$\bar{C}_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_v$$

**Ejemplo.** La capacidad calorífica molar del cloro a presión constante en función de la temperatura es:

$$\bar{C}_p = 36.69 + 1.05 \cdot 10^{-3}T - 2.52 \cdot 10^{-5}T^2 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

Calcular su capacidad a 1000 K.

**Solución.**  $\bar{C}_p = 36.69 + 1.05 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 - 2.52 \cdot 10^{-5} \cdot 1000^2 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

$$\bar{C}_p = 36.69 + 1.05 - 2.52 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\bar{C}_p = 37.488 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

**Comentarios.** En intervalos de temperatura “pequeños” entre 200 y 400 grados suele considerarse constante a las capacidades caloríficas sobre todo cuando se desconoce alguna ecuación que la ponga en función de la temperatura como en este ejemplo. Cuando tal funcionalidad es conocida se recomienda usarla para resolver los problemas.



### 35. Relación entre $C_p$ y $C_v$

La relación entre  $C_p$  y  $C_v$  nos la dan las siguientes ecuaciones:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2$$

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$$

**Ejemplo.** Determinar la relación  $C_p - C_v$  para el gas ideal.

**Solución.** De  $P = \frac{nRT}{V}$ , calculamos  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V}$  y  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P}$ .

$$\text{Sustituimos en } C_p - C_v = T \frac{nR}{V} \frac{nR}{P} = \frac{TnRnR}{nRT}$$

Finalmente:  $C_p - C_v = nR$

**Comentarios.** Esta ecuación también es conocida como ecuación de *Mayer*.



### 36. Propiedades residuales o de exceso

Los gases cuyo comportamiento se somete a la ecuación de estado de la forma:

$$PV = nRT$$

se les conoce como gases ideales. La termodinámica del gas ideal es importante ya que cuando las temperaturas son mayores a las críticas de los gases reales y cuando la presión tiende a cero, todas las sustancias se comportan como lo predice la ecuación de los gases ideales. En otras palabras, las propiedades del gas ideal constituyen un límite a las propiedades de las sustancias reales, pudiéndose llevar a cabo una comparación entre las propiedades de las sustancias reales y las propiedades de los gases ideales, lo que permite medir en cuánto se aleja el comportamiento de las primeras del comportamiento de los segundos. Esto también trae como consecuencia la simplificación del simbolismo matemático como se verá a continuación.

Una propiedad residual o de exceso se define como la diferencia entre una propiedad ideal y una propiedad real, o sea:

$$R^E = R^{\text{Ideal}} - R^{\text{real}}$$

Donde **R** puede ser la energía interna, la entalpía, la entropía, la energía de *Gibbs* o la energía de *Helmholtz*.



## 37. Energía interna

Las variables “naturales” de la energía interna lo son la entropía y el volumen. Pero medir directamente del experimento la entropía no es posible, por lo que poner a la energía interna en función de la presión, volumen y temperatura es una transformación que podemos realizar en base a las leyes y métodos de la termodinámica.

Si queremos evaluar:

$$U = U(V,T)$$

Su diferencial total es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

De la ecuación fundamental:

$$dU = TdS - PdV$$

Calculamos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Además sabemos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$$

Y de la ecuación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Sustituimos:

$$dU = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

Esta ecuación diferencial nos da la dependencia de la energía interna con respecto al volumen y a la temperatura para los sistemas reales.

Para los sistemas ideales la ecuación se reduce a:

$$dU = C_v dT$$

Por lo que la energía interna residual es:

$$U^E = \Delta U^I - \Delta U^R = \int_{\infty}^V \left[ P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV$$



## 38. Entalpía

De la misma manera que la energía interna, nos interesa poner a la entalpía en función de las magnitudes medibles directamente del experimento, funcionalidad que las leyes y métodos termodinámicos nos lo permiten. Así:

Si queremos evaluar

$$H = H(T, P)$$

Su diferencial total es:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

De la ecuación fundamental:

$$dH = TdS + VdP$$

Calculamos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Además sabemos que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

Y de la ecuación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Sustituimos:

$$dH = C_P dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

Esta ecuación diferencial nos da la dependencia de la entalpía con respecto a la presión y la temperatura para los sistemas reales.

Para los sistemas ideales la ecuación se reduce a:

$$dH = C_P dT$$



Por lo que la entalpía residual es:

$$H^E = \Delta H^I - \Delta H^R = \int_0^P \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_v - V \right] dP$$

Otra forma útil de esta ecuación se obtiene sustituyendo las siguientes relaciones:

$$VdP = d(PV) - PdV$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Sustituyendo y reorganizando obtenemos:

$$dH = C_p dT + d(PV) - PdV + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Ecuación que nos da la dependencia de la entalpía, ahora con respecto al volumen y a la temperatura.



### 39. Entropía

Similarmente a la energía interna y a la entalpía evaluaremos a la entropía en función de las magnitudes medibles directamente en el experimento.

Sea

$$S = S(T, V)$$

Su derivada total es:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V dV$$

De la ecuación fundamental:

$$dU = TdS - PdV$$

Calculamos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

De la ecuación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Sustituimos:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

De manera análoga evaluamos  $S = S(P, T)$ .

Obteniendo:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Para los sistemas ideales se reduce a:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{P} dP$$

Por lo que la entropía residual es:

$$S^E = \Delta S^I - \Delta S^R = \int_0^P \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P} \right] dP$$



## 40. Fugacidad y coeficiente de fugacidad. Coeficiente de compresibilidad

En 1925 *G.N. Lewis*, en un trabajo considerado ya clásico, propuso la introducción de un artificio matemático, cuyos conceptos centrales les llamó fugacidad y coeficiente de fugacidad aplicados a las sustancias puras y actividad y coeficiente de actividad aplicados a las soluciones líquidas. *Lewis* propuso introducir los conceptos de fugacidad y su coeficiente, con el objetivo de estudiar sistemáticamente el comportamiento de los sistemas reales, utilizando las ecuaciones, matemáticamente sencillas, de los sistemas ideales.

Así el concepto de presión en las ecuaciones para los gases ideales, *Lewis* lo cambió por el concepto de fugacidad para los gases reales, utilizando las mismas ecuaciones, condicionándolo a satisfacer:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad \phi = \frac{f}{P}$$

Donde  $P$  es la presión absoluta,  $f$  es la fugacidad y  $\phi$  es el coeficiente de fugacidad. Por lo que este último se nos presenta como una medida de cuánto el comportamiento de un sistema real se aleja de su comportamiento ideal.

La ecuación de Lewis cuya obtención la omitimos aquí, tiene la forma:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{V_R - V_I}{RT} dP \quad T = \text{cte.}$$

Donde  $V_R$  es el volumen específico (molar) real y  $V_I$  es el volumen específico (molar) ideal evaluados a las condiciones de temperatura y presión dadas.

Otro concepto útil para evaluar las propiedades de los sistemas reales es el llamado coeficiente de compresibilidad, definido como:

$$z = \frac{V_R}{V_I} = \frac{PV_R}{nRT} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

Donde  $V_R$  es el volumen real y  $V_I$  el volumen ideal.

La relación entre el coeficiente de fugacidad y el de compresibilidad nos la da la misma ecuación de Lewis, a través de la combinación de las anteriores ecuaciones, obteniendo después de tal arreglo:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP$$

Otra forma bastante útil de la ecuación de Lewis se obtiene a través de las siguientes sustituciones:

Diferenciando:

$$P\bar{V} = zRT$$



$$Pd\bar{V} + \bar{V}dP = RTdz$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dz}{z} - \frac{d\bar{V}}{\bar{V}}$$

Obtenemos finalmente:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_V^{\infty} (z-1) \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} + z - 1 - \ln z$$

**Ejemplo 1.** Calcular la fugacidad del gas ideal.

**Solución.** Para el gas ideal  $z = 1$ . Entonces:  $\ln \frac{f}{P} = \int_V^{\infty} (1-1) \frac{dV}{V} + 1 - 1 - \ln 1$

$$\ln \frac{f}{P} = 0$$

$$f = P$$

**Comentarios.** El coeficiente de fugacidad es una herramienta valiosa para conocer cuánto un gas real se desvía de su comportamiento ideal. Para el caso particular de un gas ideal tal desviación es nula y por tanto su fugacidad es equivalente a su presión absoluta.

**Ejemplo 2.** Obtener la ecuación general para calcular la entalpía residual de un gas Van der Waals.

**Solución:** La ecuación de Van der Waals en términos del volumen molar es:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

Y en función del coeficiente de compresibilidad  $z$ :

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{RTV} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V} \frac{RT}{P} \frac{P}{RT}} - \frac{aP}{(RT)^2} \frac{RT}{PV} = \frac{1}{1 - \frac{Pb}{RT} \frac{1}{z}} - \frac{aP}{(RT)^2} \frac{1}{z}$$

Donde:

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

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

$$z = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z}$$



Finalmente:

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

Calculo de la entalpía residual  $H^E$ :

De:

$$dH = C_p dT + d(PV) - PdV + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Calculamos  $H^E$ :

$$H^E = \Delta H^I - \Delta H^R = \int_{\substack{V \rightarrow \infty \\ P \rightarrow 0}}^V \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV - \int_{\substack{PV=RT \\ P \rightarrow 0}}^{PV} dPV$$

De la ecuación de Vanderwaals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

Sustituimos en  $H^E$ :

$$H^E = \int_{\infty}^V \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} \right) dV - PV + RT$$

$$H^E = \frac{a}{V} - PV + RT$$

Y en función de  $z$ :

$$H^E = \frac{a}{V} \frac{RT}{P} \frac{P}{RT} - \frac{PV}{RT} RT + RT = \frac{aP}{(RT)^2} \frac{1}{z} RT - zRT + RT$$

$$H^E = RT \left[ \frac{A}{Z} - z + 1 \right]$$

Donde  $V$  y  $z$  se calculan respectivamente con las ecuaciones:

$$V^3 - \left( b + \frac{RT}{P} \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0$$

Y

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



**Comentarios.** Ecuaciones similares son obtenidas para calcular las propiedades residuales de las sustancias que se modelan con el resto de las ecuaciones de estado cúbicas como *Soave y Peng Robinson*. La aparente complejidad matemática para la obtención de los resultados finales es solo eso: apariencia. Se sugiere que el alumno asesorado por su profesor obtenga todas las propiedades residuales así como el coeficiente de fugacidad tanto en función de los volúmenes como del factor de compresibilidad de las tres ecuaciones de estado cúbicas de extensa aplicación en ingeniería como son *Van der Waals, Soave y Peng Robinson*.



## 41. Coeficiente de Joule-Thomson

Es bien conocido el fenómeno de enfriamiento que experimenta el aire de nuestros pulmones al ser expelido por la fuerza de los pulmones, transformado en un soplo y ser estrangulado por los labios. Es el mismo fenómeno que se utiliza para hacer funcionar los refrigeradores y las plantas petroquímicas conocidas como criogénicas durante la estrangulación del gas natural a través de válvulas.

Al fenómeno se le llama efecto de *Joule-Thomson*, por ser éstos los primeros que realizaron las primeras investigaciones cuantitativas del mismo. La medida de la variación de la temperatura del sistema nos la da el coeficiente de *Joule-Thomson*, definido como:

$$\alpha_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Las leyes y métodos termodinámicos nos permiten expresar al coeficiente de una forma más adecuada, así:

De la ecuación fundamental cuando la entalpía es constante:

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = 0$$

Rearreglando:

$$\alpha_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_p}$$

De la relación:

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

Obtenemos:

$$\alpha_{JT} = \frac{-T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{C_p \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

Que nos pone el coeficiente de J-T como una función de las magnitudes medibles en el laboratorio.

**Ejemplo.** Calcular el coeficiente de J-T para el gas ideal.



**Solución.**  $P = \frac{nRT}{V}$ , calculamos  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$

$$\text{Sustituimos: } \alpha_{JT} = \frac{-T \frac{nR}{V} - V \left(-\frac{nRT}{V^2}\right)}{C_p \left(-\frac{nRT}{V^2}\right)}$$

$$\alpha_{JT} = 0$$

**Comentarios.** Como se esperaba. La interacción entre las moléculas en el modelo ideal es inexistente.

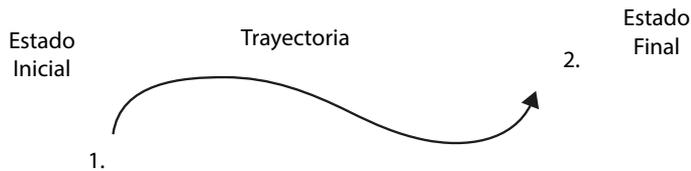


## 42. Cálculo de los parámetros durante los procesos termodinámicos de las sustancias puras

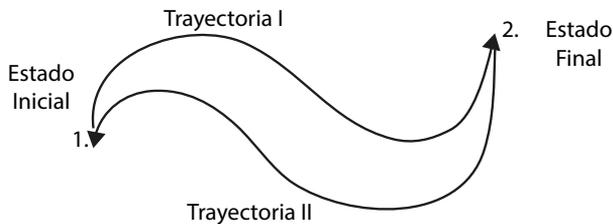
Recordemos que el estado de un sistema termodinámico se establece cuando determinamos los valores de los parámetros de estado.

Geoméricamente el estado de un sistema se representa por un punto. Cada punto del diagrama termodinámico establece un valor concreto de Temperatura, Presión, Volumen Específico (o molar), Entalpía y Entropía. Dichos valores no son más que la determinación del estado del sistema a esas condiciones. Un proceso termodinámico es cuando además de establecer el estado del sistema al inicio, establecemos el estado del sistema al final junto con la trayectoria seguida por el sistema para llegar del estado inicial al final.

Todo esto se simboliza geoméricamente como ya se dijo:



El proceso cíclico es cuando:



Si bien los procesos reales son en extremos complejos, la termodinámica permite modelarlos y con ello poder estudiarlos y aplicarlos. Los procesos termodinámicos más utilizados son los isocóricos, isobáricos, isotérmicos y adiabáticos. Todos estos procesos pueden describirse en cualquier diagrama termodinámico. Aquí los modelamos como reversibles y los describimos sobre el diagrama *Entalpía-Entropía*, llamado de *Molliere*.



### 43. Procesos isocóricos

La fig. 43.1 muestra tales procesos:

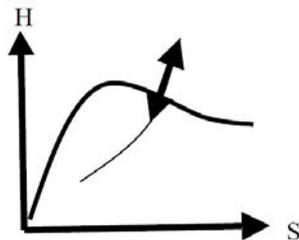


FIGURA 43.1. Procesos isocóricos.

A volumen constante la variación de energía interna es:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (H_2 - P_2 V_2) - (H_1 - P_1 V_1)$$

Esta relación es válida para todos los procesos.

El calor  $Q_v$  es de acuerdo a la primera ley:

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

**Ejemplo.** Calcular el calor requerido para vaporizar isocóricamente un kilogramo de agua líquida saturada de 25°C hasta su estado de vapor saturado.

**Solución.** El proceso cruza toda la campana desde el estado líquido saturado hasta el vapor saturado a volumen constante. El volumen específico y la energía interna a las condiciones de inicio es:  $\tilde{V}_1 = 0.001003 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$  y  $\tilde{U}_1 = 104 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ , el volumen específico se conservará constante durante todo el proceso  $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$  donde el volumen específico final corresponderá al del vapor saturado a la temperatura de 344°C aproximadamente. A estas condiciones finales la energía interna específica es:  $\tilde{U}_2 = 2449 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ . Entonces el calor requerido para la vaporización es :

$$Q_v = m(\tilde{U}_2 - \tilde{U}_1) = 1 \text{ kg} \left( 2449 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 104 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$$

$$Q_v = 2345 \text{ kJ}$$

**Comentarios.** La consulta de diferentes tablas de vapor de las sustancias va a conllevar diferentes valores de las propiedades y por lo tanto una diferencia en los resultados finales. Tales diferencias no deben ser muy grandes y solo la experiencia y el sentido común podrán indicar si los resultados obtenidos son “razonablemente buenos”.



## 44. Procesos isobáricos

La figura 44.1 muestra tales procesos:

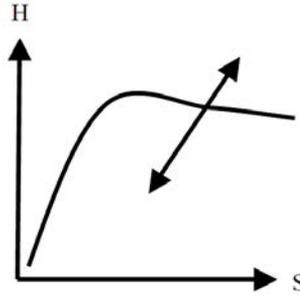


FIGURA 44.1. Procesos isobáricos.

El calor a presión constante  $Q_p$  es por la primera ley:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

El trabajo del proceso es:

$$W_{1-2} = P (V_2 - V_1)$$

**Ejemplo.** Calcular el calor de vaporización de un kilogramo de agua líquida saturada a 25°C hasta vapor saturado.

**Solución.** El proceso cruza toda la campana pero ahora a presión constante:

$$Q_p = m(\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1) = 1 \text{ kg} \left( 2546.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 104.83 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$$

$$Q_p = 2441.7 \text{ kJ}$$

**Comentarios.** Observar que la constancia de la presión durante el cambio de fase conlleva también la constancia de la temperatura por lo que la temperatura final del vapor saturado es de 25°C.



## 45. Procesos isotérmicos

Se muestra en la figura 45.1.

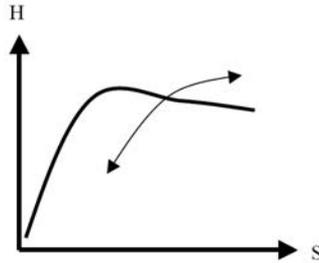


FIGURA 45.1. Procesos isotérmicos.

La cantidad de calor  $Q$  del proceso es por la segunda ley:

$$Q = T(S_2 - S_1)$$

El trabajo se calcula por la primera ley:

$$W = Q - \Delta U$$

$$W = T(S_2 - S_1) - ((H_2 - P_2 V_2) - (H_1 - P_1 V_1))$$

**Ejemplo.** Calcular el trabajo realizado por un kilogramo de líquido saturado al vaporizarse isotérmicamente a  $25^\circ\text{C}$  hasta vapor saturado.

**Solución.** De las tablas sustituimos los datos en la expresión (recordar que  $P_1 = P_2$ ):

$$W = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$W = 1 \text{ kg} \cdot 298 \text{ K} \left( 8.5567 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} - 0.3672 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right) - 1 \text{ kg} \cdot \left( 2441.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) + 1 \text{ kg} \cdot 3.17 \text{ kPa} \cdot \left( 43.34 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 0.001003 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right)$$

$$W = 2440.471 \text{ kJ} - 2441.7 \text{ kJ} + 137.3561 \text{ kJ}$$

$$W \sim 137 \text{ kJ}$$

**Comentarios.** Es en el extraordinario aumento de volumen en los vapores respecto a los líquidos donde se fundamenta el gran trabajo de expansión logrado en cualquier máquina térmica. En este caso tal incremento asciende a  $\frac{V_{\text{vapor}}}{V_{\text{liquido}}} = \frac{43.34}{0.001003} \sim 43\,000$  veces de aumento. Lo que se traduce en grandes potencias.



## 46. Procesos adiabáticos

Se muestra en la figura 46.1:

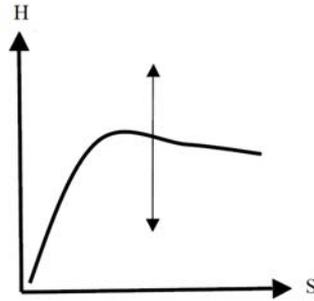


FIGURA 46.1. Procesos adiabáticos.

El trabajo se calcula por la primera ley:

$$W = -\Delta U = (H_1 - P_1V_1) - (H_2 - P_2V_2)$$

**Ejemplo.** Calcular el trabajo realizado por un kilogramo de vapor sobrecalentado a 400 °C y 10 MPa al expandirse reversible y adiabáticamente hasta vapor saturado.

**Solución.** De las tablas sustituimos los datos en la expresión:  $W = -\Delta U$ , esto es, el trabajo se adquiere a costa de la disminución de la energía interna del sistema cerrado. La entropía al inicio es igual a la entropía al final:  $S_1 = 6.2141 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} = S_2$ . A estas condiciones finales la energía interna es:  $U_2 = 2600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  y la energía inicial:  $U_1 = 2833 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ .

Entonces:

$$W = -1 \text{ kg} \cdot \left( 2600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 2833 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$$

$$W = 233 \text{ kJ}$$

**Comentarios.** Puede considerarse que la expansión se realiza en un dispositivo cilindro-pistón donde no hay intercambio de calor.

Puede observarse que el cálculo de las funciones termodinámicas según el proceso termodinámico elegido así como el cálculo de los parámetros de estado tanto al inicio como al final del proceso son sencillos por los métodos geométricos aquí expuestos con la ventaja adicional de que los métodos son generales y aplican para cualquier sustancia.



## 47. Termodinámica de las mezclas

Si bien son un poco más del ciento los elementos químicos, sus compuestos se cuantifican en millones conformando mezclas sólidas, líquidas y gaseosas, todas de gran complejidad como el aire, lagos, océanos, petróleo, gas natural, rocas, piedras, sangre y jugos, por nombrar algunas. Aquí el modelo termodinámico expuesto solo aborda mezclas homogéneas “sencillas” como las soluciones binarias agua-etanol, oxígeno-nitrógeno o butano-propano. Como podrá inferirse, esta es un área de intensa investigación actual que el alumno lo debe comentar con su profesor.

La ecuación  $G = G(T, P, n)$  puede generalizarse a  $n_i$  componentes:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

A presión y temperatura constante:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Que puede reducirse a:

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Donde:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \text{Potencial Químico de la sustancia } i$$

Para una mezcla binaria a presión y temperatura constante:

$$G_{\text{mezcla}} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Sobre las moles del sistema n:

$$\bar{G}_{\text{mezcla}} = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$$

La energía de *Gibbs* de mezclado será:

$$\Delta G_{\text{mez}} = G_{\text{mezcla}} - (G_1^0 + G_2^0)$$

$$\Delta G_{\text{mez}} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 - (n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0)$$

$$\Delta G_{\text{mez}} = n_1(\mu_1 - \mu_1^0) + n_2(\mu_2 - \mu_2^0)$$

Para  $n_i$  componentes:

$$\Delta G_{\text{mez}} = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0)$$



Donde:

$$\mu_i^0 = \text{Potencial químico del componente } i \text{ puro}$$

Estas relaciones pueden generalizarse para calcular el resto de propiedades termodinámicas. Por ejemplo, para soluciones binarias:

$$\bar{V}_{\text{mezcla}} = \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial X_1} \right)_{T,P,x_2} x_1 + \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial X_2} \right)_{T,P,x_1} x_2$$

$$\bar{H}_{\text{mezcla}} = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial X_1} \right)_{T,P,x_2} x_1 + \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial X_2} \right)_{T,P,x_1} x_2$$

$$\bar{S}_{\text{mezcla}} = \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial X_1} \right)_{T,P,x_2} x_1 + \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial X_2} \right)_{T,P,x_1} x_2$$

En general:

$$\bar{M}_{\text{mezcla}} = \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial X_1} \right)_{T,P,x_2} x_1 + \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial X_2} \right)_{T,P,x_1} x_2$$

$$\bar{M}_{\text{mezcla}} = \bar{M}_1 x_1 + \bar{M}_2 x_2$$

$$\bar{M}_{\text{mezcla}} = \sum_i \bar{M}_i x_i$$

Luego

$$\bar{M}_{\text{mezclado}} = x_1(\bar{M}_1 - \bar{M}_1^0) + x_2(\bar{M}_2 - \bar{M}_2^0)$$

Donde  $\hat{M}_i$  se le llama *Propiedad Molar Parcial* del componente  $i$  y es su contribución parcial a la propiedad total  $\bar{M}_{\text{mezcla}}$  de la mezcla en cuestión.

**Ejemplo.** Calcular el calor de mezclado de 1 mol de HCl en 3 moles de H<sub>2</sub>O si los cambios de entalpías molares parciales del H<sub>2</sub>O es 36.28 kJ/mol y del HCl de -5.77 kJ/mol.

**Solución.** De :

$$\Delta \bar{H}_{\text{mezclado}} = x_{\text{HCl}} \Delta \bar{H}_{\text{HCl}} + x_{\text{H}_2\text{O}} \Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{mezclado}} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \left( -5.77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \frac{3 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \left( 36.28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

Por la 1ª. Ley:

$$\bar{Q}_P = \Delta \bar{H}_{\text{mezclado}} = -1.4425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 27.21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 25.7675 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



Finalmente:

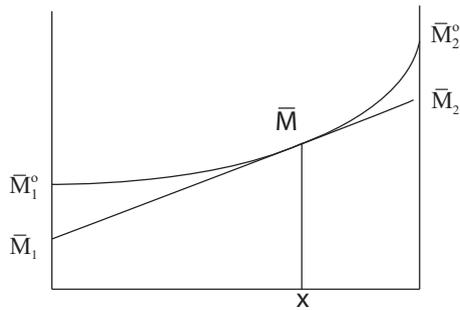
$$Q_p = n\bar{Q}_p = 4 \text{ mol} \cdot 25.7675 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q_p = 103 \text{ kJ}$$

**Comentarios.** Observar que la expresión general

$$\Delta\bar{M}_{\text{mezclado}} = x_1(\bar{M}_1 - \bar{M}_1^\circ) + x_2(\bar{M}_2 - \bar{M}_2^\circ)$$

Puede ser graficada de la siguiente manera:





## 48. Termodinámica de las reacciones químicas

Todas las reacciones químicas pueden simbolizarse mediante:

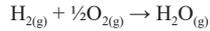
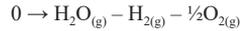
$$0 \rightarrow \sum_i \vartheta_i \mathcal{N}_i$$

Donde:

$\vartheta_i$  = Coeficiente estequiométrico. Negativo para los reactivos positivo para los productos

$\mathcal{N}_i$  = Fórmula química de  $i$

Por ejemplo:



Sean:

$n_{\text{H}_2}^0$  = moles iniciales de hidrógeno

$n_{\text{O}_2}^0$  = moles iniciales de oxígeno

$n_{\text{H}_2\text{O}}^0$  = moles iniciales de agua

Al ocurrir un avance  $\xi$  de la reacción en la dirección del producto agua, las moles de cada componente serán:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 - \xi$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \xi$$

Las moles totales son:

$$n = n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2}^0 - \xi + n_{\text{O}_2}^0 - \frac{1}{2}\xi + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \xi$$

$$n = n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{O}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{1}{2}\xi$$

Si:

$$n_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2}^0 = \frac{1}{2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 \text{ mol}$$



$$n = 1 \text{ mol} + \frac{1}{2} \text{ mol} + 0 \text{ mol} - \frac{1}{2}\xi$$

$$n = 1.5 - 0.5\xi$$

Para el componente  $i$  de cualquier reacción estos resultados pueden generalizarse a:

$$n_i = n_i^0 + \vartheta_i \xi$$

Diferenciando:

$$dn_i = \vartheta_i d\xi$$

Donde:

$\vartheta_i$  = Coeficiente estequiométrico: (-) reactivos, (+) productos.

Recordemos la ecuación de *Gibbs* a presión y temperatura constantes:

$$(dG)_{P,T} = \sum_i \mu_i dn_i$$

Introduciendo el grado de avance:

$$(dG)_{P,T} = \sum_i \mu_i \vartheta_i d\xi$$

La condición de equilibrio es:

$$(dG/d\xi)_{P,T} = \sum_i \mu_i \vartheta_i = 0$$

La variación de la energía de *Gibbs* para una reacción química será:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \vartheta_i$$

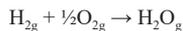
En el equilibrio:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \vartheta_i = 0$$

Para gases ideales:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

Para la reacción:



$$\Delta G = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$$

$$\Delta G = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} - (\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}) - \frac{1}{2}(\mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln p_{\text{O}_2})$$

$$\Delta G = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} - RT \ln p_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}RT \ln p_{\text{O}_2}$$



Finalmente:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

En el equilibrio  $\Delta G = 0$ :

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Se define la constante de equilibrio para esta reacción como:

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{p_1}$$

En función de la presión total P y la composición molar  $x_i$ :

$$p_{\text{O}_2} = P x_{\text{O}_2}$$

$$p_{\text{H}_2} = P x_{\text{H}_2}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = P x_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_{p_1} = \frac{P x_{\text{H}_2\text{O}}}{P x_{\text{H}_2} P^{1/2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$K_{p_1} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{1/2} x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

De:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} = \frac{\xi}{1.5 - 0.5\xi}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} = \frac{1 - \xi}{1.5 - 0.5\xi}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n} = \frac{0.5(1 - \xi)}{1.5 - 0.5\xi}$$

Sustituyendo en  $K_{p_1}$

$$K_{p_1} = \frac{\frac{\xi}{1.5 - 0.5\xi}}{P^{1/2} \left( \frac{1 - \xi}{1.5 - 0.5\xi} \right) \left( \frac{0.5(1 - \xi)}{1.5 - 0.5\xi} \right)}$$



Finalmente:

$$K_{p_1} = \frac{\xi(3 - \xi)}{P^{1/2}(1 - \xi)^2}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{\xi(3 - \xi)}{P^{1/2}(1 - \xi)^2}$$

De datos experimentales del grado de avance cuando la reacción llega a su estado de equilibrio se puede calcular el cambio de la energía de *Gibbs* y al revés, determinando  $\Delta G^{\circ}$ , de tablas, puede ser calculada la composición de la reacción en el equilibrio. Esta metodología es similar para cualquier otra reacción en fase gaseosa.





# SEGUNDA PARTE

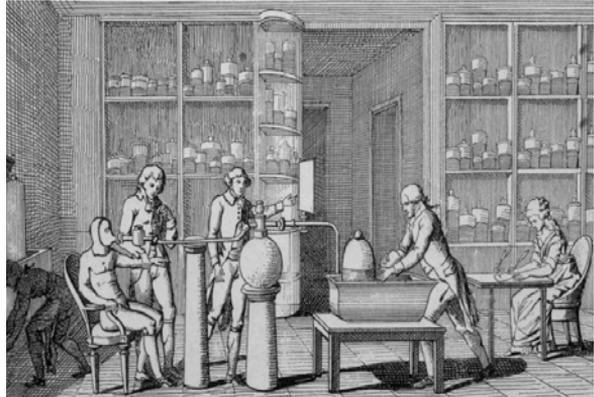
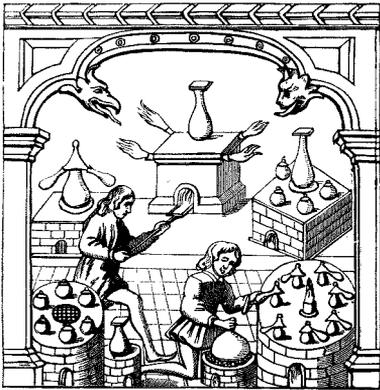
## INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA QUÍMICA

### Los procesos industriales y la ingeniería química

Muchos siglos antes de la llegada de los primeros alquimistas, el hombre ya controlaba el fuego: lo producía, conservaba, transportaba y sobre todo hacía uso del mismo para preparar sus alimentos (quizá la cocina fuese el primer gran laboratorio de química); el fuego también se utilizaba para calentar, proteger, iluminar, fabricar el bronce, el vidrio, el barro, la pólvora y la cerámica. Pero no todo se hacía a las temperaturas de las fogatas, con fibras, lana, algodón y seda confeccionaron los primeros vestidos y haciendo uso de pigmentos naturales coloreaban y teñían no solo las telas sino sus mismos cuerpos: la cosmetología es más antigua de lo que comúnmente se piensa. Lo mismo para el uso de las plantas en su alimentación y la búsqueda de medicamentos para sus enfermedades. Miles de años antes de nuestra era, decenas de productos, tecnologías para su elaboración e ideas y teorías respecto a su existencia y devenir, poblaron este mundo. Tradiciones, conocimientos, tecnologías y formas de ver el mundo se transmitieron de generación en generación, la mayoría en forma hablada y hasta la llegada de la escritura, invento relativamente novel, la transmisión empezó a realizarse en forma de símbolos escritos, que representaban sonidos y que fueron plasmados en piedra y papel. Para cuando llegaron los primeros alquimistas, éstos tenían ya a su disposición una inmensa y diversa cantidad de tradiciones, aparatos y prácticas para elaborar productos que ellos mismos, a lo largo de los siglos que les tocó actuar, enriquecieron de manera sobresaliente. De esta manera, la búsqueda del elixir de la vida y la transmutación de metales en oro por parte de los alquimistas dio lugar al descubrimiento y síntesis de innumerables sustancias tan actuales como el ácido sulfúrico y el nítrico, aparatos tan modernos como el vaso de precipitado y el tubo de ensayo y métodos de análisis y separación que el siglo XVI en poco se diferenciaría de siglo XXI: para 1651, *John French* en su impresionante obra *El Arte de la Destilación*, daba cuenta de prácticamente todos los procesos de separación y mezclado que todavía son extensamente usados en la actualidad. El fenómeno químico siempre ha causado admiración y no es raro que los grandes iniciadores de la física moderna como *Newton* quedaran subyugados ante el encanto de la alquimia. Tampoco es raro que durante cientos de años la alquimia se desarrollara en cualquier sótano, cuarto o esquina de alguna habitación misma que servía a los alquimistas venidos a naturalistas realizar sus actividades. Las imágenes de “magos” dentro de cuevas, espacios oscuros apenas iluminados por velas dándole vueltas a un perol encima de una fogata donde mezclaban todo tipo de sustancias incluidas alas de murciélagos y otros bichos, sigue siendo no solo simbólica: describe fielmente las actividades de los primeros químicos. Cientos de años después, las cuevas se transformaron en laboratorios, los peroles en hornos y las palas en recipientes mezcladores. Lo que no han cambiado son esas viejas sustancias descubiertas a través de lamentables explosiones en los casos extremos o mediante pacientes y repetitivos procesos elaborados a través de vidas enteras y ocultadas a la vista de ignorantes y plagiadores de secretos para curar toda enfermedad. Los métodos de elaboración del ácido sulfúrico, el nítrico, el azufre y cientos de sustancias más, se pierden en el tiempo y son la mejor herencia de los alquimistas. Como ya ha sido dicho, los alquimistas a su vez heredaron de otros el vidrio, el fierro, esencias, colorantes, vinos, licores, tejidos y medicamentos. Cuando *Lavoisier* publicó su inmensa obra “*Tratado Elemental de Química*” en 1789, y antes de su lamentable decapitamiento a manos de revolucionarios rencorosos, había construido el mejor laboratorio del mundo en aquél tiempo. *Lavoisier* y otros, transformaron la cueva alquimista en espacios amplios e iluminados donde el genio francés introdujo, además de la herencia y prácticas alquimistas, balanzas, termómetros, lupas,



calorímetros y decenas de instrumentos y equipos que solo los modernos laboratorios son capaces de superar, más de 200 años después. Lo que *Lavoisier* modificó también de manera radical fue la manera de ver el fenómeno químico, ya no como producto de supercherías sino de teorías susceptibles de argumentarse, probarse y rechazarse. Introdujo el moderno lenguaje de la química con los símbolos y nombres a los elementos y sus compuestos. Fue de los primeros en introducir el concepto de molécula. Descubrió el principio de conservación de la masa, esbozó el de la energía y aunque su teoría del calórico fue posteriormente rechazada, con la misma explicó en gran parte los cambios de fases de las sustancias cien años antes de que *Gibbs* propusiera las ideas actualmente aceptadas al respecto. Como todo hombre en busca de la fama y el reconocimiento desconoció las aportaciones de otros como *Scheele* y *Priestley* por ejemplo en el descubrimiento del oxígeno en un periodo histórico excepcional que *Djerassi* y *Hoffmann* recrean de manera magistral en su obra *Oxígeno*. Pero su actividad no se limitó al laboratorio sino que sus investigaciones para mejorar la pólvora hicieron que *Francia* dominara la industria de la guerra hasta la llegada de la dinamita de *Nobel*. Finalmente su actividad de recaudador de impuestos lo acercó a su etapa final de vida.



Del laboratorio alquimista al laboratorio de química de Lavoisier.

El laboratorio es una herencia alquimista que *Lavoisier* la elevó casi a obra artística y desde la perspectiva educativa puede ser considerado una ampliación del salón de clases sino es que el salón de clases es una ampliación del laboratorio. En aquel entonces no existía ninguna diferencia. Es más, los talleres de producción artesanal también mejoraron con la invención del laboratorio-aula. Una de las mejores propuestas para enriquecer las actividades del aula es precisamente regresarle algunas de las actividades del laboratorio y de taller a la misma. Hoy es difícil explicar esta separación entre la exposición de las ideas y las teorías científicas y el espacio donde se recrean los fenómenos de manera segura y controlada. En las imágenes de esa época tales espacios estaban fundidos incluso con bibliotecas enteras. Claro, eran actividades realizadas por un mínimo de notables personalidades pero incluso la masificación, que llegó cien años después, tampoco justificaría la separación aula-laboratorio-taller. Describamos un poco uno de los grandes logros de esos espacios heredados por los alquimistas: los talleres artesanales que décadas después se transformaron en las grandes industrias químicas todavía dominantes en el mundo moderno.



Laboratorio de Faraday s. XIX



Laboratorio del siglo XX.

En aquella época los laboratorios se diversificaron rápidamente y los talleres existentes se enriquecieron con tal diversificación: unos empezaron a producir pigmentos, ladrillos, papel, jabones, fierro, medicamentos o tejidos. Otros, vinos, leche, quesos, carne y alimentos varios. Otros más, medicamentos, pomadas y tintes para la piel. Nacieron así pequeños talleres artesanales así como las farmacias de los médicos. Los talleres devinieron en industrias y a medida que avanzaba la demanda de diversos bienes, el conocimiento y la mejor manera de elaborarlos, encontraba los necesarios vasos comunicantes entre los laboratorios de investigación, los talleres de producción y la distribución y comercialización de los bienes producidos. Todo el circuito se encontraba vinculado: un descubrimiento daba lugar a una nueva rama industrial y cuando ya existía ésta (por ejemplo los tejidos y los hilados), los pigmentos artificiales descubiertos por *William Perkin* le daban un nuevo impulso. Puede decirse que la innovación tecnológica nació también en esos espacios descritos mediante el cuarteto aula-laboratorio-taller-industria (educación-investigación-producción-comercialización-consumo, en otros términos). De los diversos ejemplos que se pueden encontrar resaltaremos la fabricación de la soda o carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) utilizada desde la antigüedad para fabricar jabón y vidrio. Era obtenida de la ceniza de vegetales y el incremento de su demanda obligó a Nicolás Leblanc en 1787 a innovar un nuevo proceso donde la soda era obtenida de la sal de mesa. El proceso era altamente ineficiente, caro y dejaba grandes residuos contaminantes (como el sufuro que al combinarse con el agua de la atmosfera generaba el ácido sulfhídrico), pero resolvió inicialmente el problema de obtener masivamente la soda y con ella, producir en grandes cantidades jabones, vidrio y papel. *Leblanc* murió en la miseria ya que todo su dinero lo invirtió en el proceso, mismo que el gobierno al negarle reconocer la patente para su explotación, otros más la usaron prácticamente gratis en su provecho y sin haber gastado el mínimo peso en su investigación y desarrollo: *Leblanc* perdió por consiguiente la oportunidad de recuperar su capital. El proceso fue mejorado con mayor fortuna por un belga llamado *Ernesto Solvay* quien sí pudo crear un emporio que entre otras cosas financió los famosos congresos *Solvay* donde la *Mecánica Cuántica* fue discutida, marcando todo un hito en la historia de la ciencia a principios del siglo XX. En 1861 *Solvay* patenta su proceso del cual también se obtiene la sosa cáustica o hidróxido de sodio:  $\text{NaOH}$  y la potasa o hidróxido de potasio:  $\text{KOH}$ . Los procesos *Solvay* inauguran los procesos industriales continuos armados con las clásicas operaciones unitarias y estimularon la síntesis industrial del amoniaco, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el clorhídrico, entre otros varios compuestos que sustentan la moderna industria de la química inorgánica.



Talleres artesanales de transformación química.

Regresando al inglés *William Henry Perkin*, es histórico que su búsqueda de la síntesis de la quinina, medicamento contra la malaria y obtenida de lejanas selvas, lo llevó a descubrir en 1856 la malva, una anilina morada, el primer pigmento sintético. Para esto montó un pequeño laboratorio en su propia habitación. Su descubrimiento se transformó en una nueva industria química. En ese entonces solo se conocían dos colorantes naturales que se adherían a la seda sin descolorarse: el azul índigo y el rojo alizarina. La anilina se fabrica haciendo reaccionar el benceno (en ese tiempo se obtenía del alquitrán de hulla), con el ácido nítrico (en ese tiempo se obtenía del nitrato de Chile y el ácido sulfúrico), formándose el nitrobenzenceno y posteriormente éste se hidrogena en presencia de catalizadores. También se prepara a partir del fenol y del amoniaco. Con la anilina se fabrica además de los tintes, caucho, herbicidas, explosivos y barnices. *Perkin* patenta en 1856, a la edad de 18 años, su proceso de fabricación del tinte al que llamó púrpura de anilina. El mercado de la moda francesa llegó a cotizar el *Violeta de Perkin* al mismo precio que el platino en peso. *Perkin* abandona la universidad y funda en 1857 su empresa *Perkin&Sons*. Millonario y reconocido como un gran químico fallece en 1907 a los 69 años de edad.

Otro ejemplo básico es el vinculado con el amoniaco. A finales del siglo XIX se profetizaba que el agotamiento del salitre chileno conllevaría al exterminio, por hambre, de la humanidad. El salitre empezaba a ser insuficiente para nutrir las cada vez más extensas tierras dedicadas a la agricultura. Las plantas no pueden incorporar al nitrógeno directamente del aire pese a que este último está constituido por el mismo en un 79%. De manera natural las apoyan unas bacterias situadas en sus raíces que capturan el nitrógeno del aire y lo transforman en complejos nitrificados. De manera artificial el hombre en ese tiempo fertilizaba con el salitre chileno y a partir de la obra de *Fritz Haber* y *Carl Bosch* en 1908 al registrar su patente, lo hace con fertilizantes fabricados a partir del amoniaco. Con el amoniaco se fabrica el ácido nítrico y es a partir de este magnífico compuesto con lo que se generan no solo fertilizantes sino también explosivos, pigmentos, forrajes, nylon, refrigerantes, sulfamidas, vitaminas y todo tipo de cosméticos. En la reacción  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ , la *Termodinámica Química* tuvo sus primeras pruebas de fuego y todas las aprobó. La molécula del amoniaco se convirtió en el eje del crecimiento de la industria química del siglo XX.

Otro ejemplo muy conocido desde la perspectiva política y energética pero poco analizado desde la perspectiva de la *Ingeniería Química* es la historia del petróleo. Se sabe que *Edwin L. Drake* el 27 de agosto de 1859, inició en Pensilvania EU, la moderna historia de la que a la postre se transformó en la más poderosa industria del orbe. Para 1886 las perforaciones en la búsqueda del “oro negro” alcanzaron los 1760 metros haciendo uso de un invento francés como lo fueron las brocas de diamantes. Para inicios del siglo XX, *Rusia* producía más de 11 millones de toneladas al año. 150 años después, en nuestros días, los pozos pueden alcanzar más de 7 mil metros de fondo y su producción se cuantifica en



más de 80 millones de barriles diarios asociado a miles de millones de metros cúbicos de gas natural. Si bien el petróleo era conocido y usado por diversas culturas desde la egipcia hasta la azteca, no fue la materia prima que usaron los primeros químicos en sus laboratorios sino tal función le correspondió al alquitrán de hulla que a su vez se obtenía del gas de hulla y este a su vez se extraía del carbón. Desde finales del siglo XVIII, el gas de hulla tuvo como principal uso la iluminación de las primeras ciudades y grandes habitaciones además de contribuir a disminuir la matanza de ballenas cuya grasa era muy apreciada precisamente para quemarla y generar iluminación, entre otros innumerables usos. El alquitrán obtenido era un producto excepcional desde la perspectiva química: su destilación producía el benceno, tolueno, fenol, piridina entre otros trascendentes compuestos orgánicos que para mediados del siglo XIX constituían parte del arsenal que los químicos habían atesorado. Cuando tales compuestos se hicieron reaccionar con ácidos como el sulfúrico y el nítrico dio lugar a los tintes como ya se describió en la obra de *Perkin*, pero no fueron los únicos. En 1839 *Charles Goodyear* descubre accidentalmente la vulcanización, la reacción entre el caucho natural y el azufre a altas temperaturas. La materia con la que se iban a fabricar las futuras llantas se colocó en estado de espera mientras su inventor moría endeudado y en la pobreza en 1860. Nueve años más tarde en 1869, *John Wesley Hyatt* obtuvo el celuloide disolviendo piroxilina en alcohol y éter con el fin de sustituir al marfil en la producción de bolas de billar. Al celuloide se le considera el primer plástico que podía moldearse por lo que poco después el francés *Louis Marie Hilaire* obtuvo fibras al hacer fluir la piroxilina a través de pequeños agujeros obteniendo hilos que al ser tejidos adquirían la suavidad de la seda. *Hilaire* patentó su invento y lo llamó rayón. Estaban listos los materiales que sostendrían inicialmente a la industria cinematográfica, surgió la industria de los plásticos, aparecieron las resinas, el caucho sintético, el nailon, el poliestireno y el polietileno que décadas después se transformó en el polímero de mayor producción en el mundo. Para cuando el petróleo hizo su aparición la ciencia química tenía todo servido para su transformación y creación de riqueza. Pero esto no sucedió de manera automática. Desde *Drake* tuvieron que pasar casi 100 años para que el petróleo se convirtiera en la principal proveedora de materia prima de la civilización occidental y la *Ingeniería Química* jugó el papel central en tal transformación.

Hoy cualquiera no solo podría generar una fogata mediante una chispa, cerillos o encendedor sino llevado al extremo por pirómanos, provocar verdaderas hecatombes con grandes pérdidas humanas, materiales y económicas. El dominio del fuego es más que evidente y se olvida que tuvieron que pasar miles de años para que así sucediera. Si bien la leña, madera y carbón constituyeron los primeros combustibles sólidos en proporcionar luz y calor, desde los albores de la civilización, combustibles líquidos como el petróleo ya eran conocidos. Lo más interesante de estas historias es cuando el hombre descubre a los combustibles gaseosos que incluye al “gas de pantano”, constituido mayoritariamente por metano y en menor proporción etano. Muchos años después, en 1766 es descubierto el hidrógeno por parte de *Cavendish* y cuyo nombre actual lo sugirió *Lavoisier*. Con la llegada de los combustibles gaseosos dos conceptos centrales vinculados al fenómeno de combustión hicieron su aparición: los intervalos de combustibilidad y explosividad. El famoso triángulo del fuego adquirió un poder simbólico solo conocido entre los ingenieros. Para poder obtener el fuego es necesaria la combinación de intervalos específicos de combustible, aire (oxígeno) y una chispa de energía inicial. El mismo *Cavendish* observó que el hidrógeno se quemaba mejor cuando se mezclaba un volumen del mismo con dos volúmenes de aire. *Volta*, el famoso inventor de la pila, estudiando el gas del pantano (metano), también observó que éste se incendiaba cuando un volumen del gas se mezclaba con ocho volúmenes de aire. A la fecha, el triángulo de fuego y los intervalos de combustión y explosión para las decenas de combustibles existentes, forman parte del conocimiento básico de los ingenieros químicos y sustento del diseño termodinámico de toda máquina térmica.

Regresando a *Alessandre Volta* quien nació el 18 de febrero de 1745 en *Como, Italia*. Para cuando anuncia el invento de la pila el 20 de marzo de 1800 ante la *Royal Society* de *London*, un trabajo de 30 años realizado por *Luigi Galvani* que culminó con el descubrimiento del primer circuito electroquímico en las ancas de las ranas (que evidentemente él no pudo interpretarlo correctamente a través de su famosa teoría de la “electricidad animal”), dejó el camino para que *Volta* construyera uno de los inventos más trascendentes en la historia de la ciencia y con el mismo, el inicio de la electroquímica ya que el mismo *Volta* al aplicar su pila, logró descomponer el agua en sus componentes hidrógeno

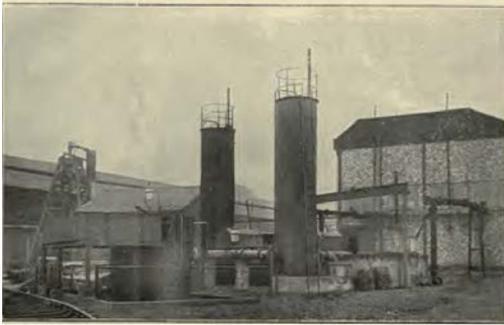


y oxígeno. Dos meses después de su comunicación ante la *Royal*, los ingleses *William Nicholson* y *Anthony Carlisle*, repitieron el mismo experimento. La pila voltaica permitió descubrir adicionales propiedades de la materia entre ellas la descomposición de las soluciones en iones, obra de *Svante August Arrhenius* que junto a los trabajos de *Michael Faraday*, establecieron sus leyes fundamentales. En 1839, *W. R. Grove* publica que el proceso de electrólisis es reversible e inventa lo que posteriormente fue llamada *Celda de Combustible*. Ya se conocían las propiedades que el hidrógeno poseía como combustible y con la invención de la *Celda de Electrólisis* y la *Celda de Combustible*, la electroquímica sustentó lo que 100 después fue denominada la *Economía del Hidrógeno*; esto es, se abría la única alternativa para sustituir a los hidrocarburos en su función de combustible, un tema de actualidad donde la *Ingeniería Química* tiene un papel determinante en su consecución.

Un último ejemplo es el relacionado con el caucho pero desde esa curiosa manía del homo sapiens de masticar chicle. Al parecer este tipo de manía (antes de la llegada del auto y con él del neumático) fue la que acicateó inicialmente la explotación del famoso árbol “del chicle”, del cual es obtenida la célebre resina en forma de látex que escurre al realizarse incisiones sobre la corteza del tronco. Se dice que en el caso de *México* fueron los chicleros los verdaderos descubridores de la asombrosa civilización maya pues eran los únicos que se adentraban en las selvas en busca de su sustento en forma de látex. También se sabe que de tal material se fabricaban las pelotas con los que las civilizaciones mesoamericanas recreaban sus modelos cosmogónicos. Es seguro que también la masticaban con resultados adicionales de beneficios higiénicos colaterales al placer de su masticado. Seguramente también en su función de chicle, el látex era mezclado con saborizantes y aromatizantes adicionales. Los chicles siguen siendo productos de alta demanda aunque la mayoría ya no se obtiene del histórico árbol; no obstante, una empresa mexicana ha reiniciado bajo nuevas perspectivas ecológicas la explotación del caucho natural con notable éxito: su producto tiene una calidad superior que proviene de las características propias de látex natural. El caucho está formado de diferentes polímeros de los cuales los más abundantes son el *Estireno-butadieno*, *Polisopreno*, *Butadieno*, *Butilo*, *Etilenpropileno*, *Nitrilo*, *Silicona*, *Cloropreno* y *Polisulfuros*. Vulcanizado con azufre sus propiedades de elastómero (capacidad de regresar a su estado inicial inmediatamente después de sufrir una deformación: excelentes amortiguadores de vibraciones) son únicas, de aquí que constituye el material principal en la fabricación de llantas. Ya sea de origen natural o sintético, el caucho es de los materiales imprescindibles cuyas innovaciones para mejorar su obtención, propiedades y nuevas aplicaciones, sigue siendo objeto de estudio de la *Ingeniería Química*.

Existen tantos ejemplos como moléculas sintetizadas para beneficio de la humanidad.

Finalmente suele decirse que la *Ingeniería Química* nació al inicio del siglo XX cuando *George Davis* del *Manchester Technical College* publica en 1901 el primer texto de *Ingeniería Química* y, durante el transcurso del siglo, se sistematiza el concepto de *Operación Unitaria*, se lleva a cabo la automatización de los *Procesos Continuos*, se profundiza en la teorización de los *Fenómenos de Transporte* y el escalamiento de la producción a escalas de millones de toneladas anuales de diversos productos se vuelve cotidiano. En 1908 se forma el *Instituto Americano de Ingenieros Químicos*. En el caso particular de *México*, fue *Juan Salvador Agraz* quien le presentó al presidente *Madero* en 1913, el proyecto para levantar una escuela de química. La misma fue inaugurada hasta el 23 de septiembre de 1916 en el pueblo de *Tacuba* con el nombre de *Escuela Nacional de Química Industrial*. Once años después, en 1927, *Estanislao Ramírez* trajo a *México* la novel profesión de *Ingeniería Química*. Fue décadas después, en 1958, que se conforma el *Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos* que ha dado coordinación, apoyo y catalizado el esfuerzo del gremio de ingenieros químicos en su esfuerzo por hacer de este país una nación más amable, sustentable y habitable para los mexicanos y resto de especies vivas que les acompañan.



Planta de procesos de inicios del s. XX



Planta de procesos a finales del s. XX.



## I. Sistemas Termodinámicos

Los sistemas termodinámicos son regiones delimitadas arbitrariamente para su estudio. Son superficies cerradas que delimitan un *Volumen de Control*. Cuando tal superficie no deja pasar masa ni energía se dice que el sistema está aislado. Cuando deja transferir energía pero no masa es un sistema cerrado y cuando existe transferencia de masa y energía a través de la superficie se llama sistema abierto. Las *Operaciones Unitarias* de la ingeniería son sistemas abiertos, también son sistemas abiertos los Procesos que forman tales *Operaciones Unitarias*. Asimismo, los sistemas vivos estudiados por la biología como una célula, una mitocondria, los pulmones, el corazón y todo organismo vivo, son ejemplos de sistemas abiertos.

Matemáticamente una superficie cerrada es descrita mediante la ecuación:

$$\oint \beta \cdot ds$$

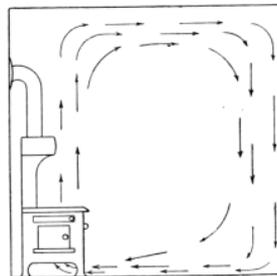
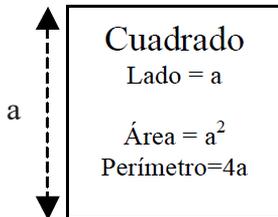
Tal superficie delimita un volumen dado por:

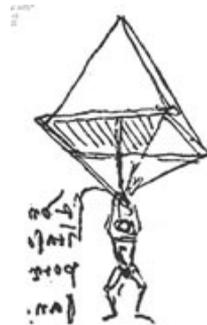
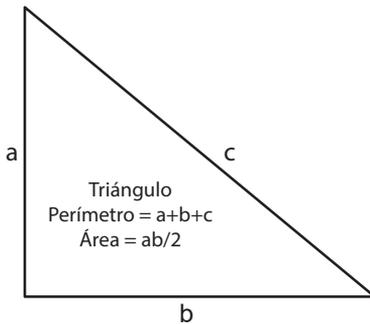
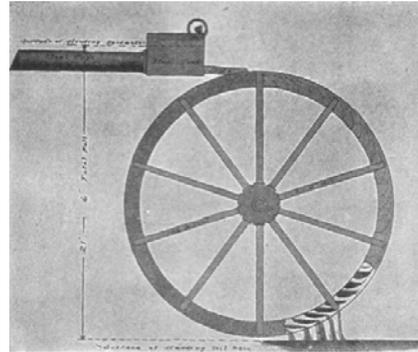
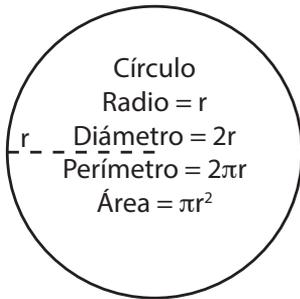
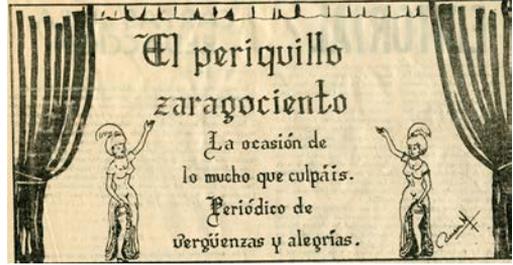
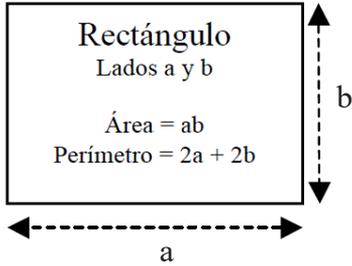
$$\iiint \nabla \cdot \beta dV$$

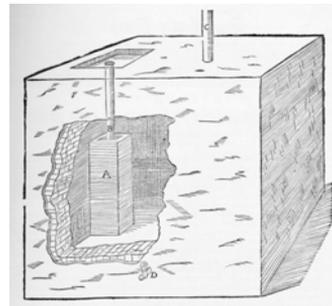
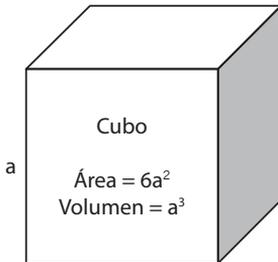
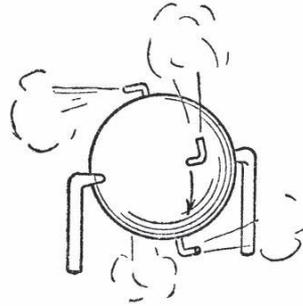
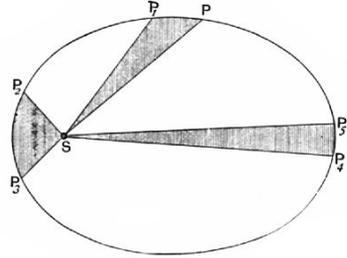
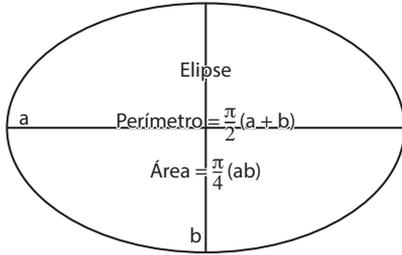
Su igualdad:

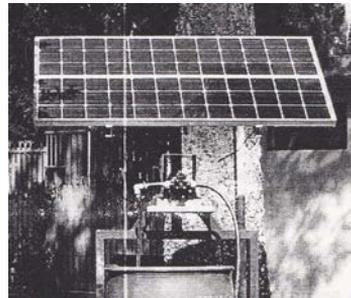
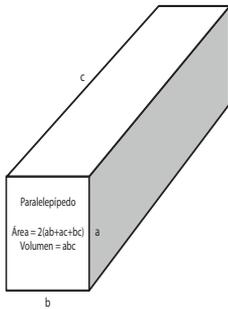
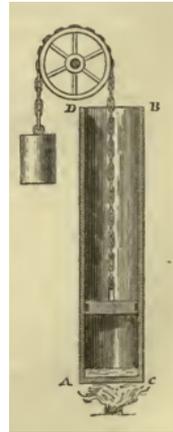
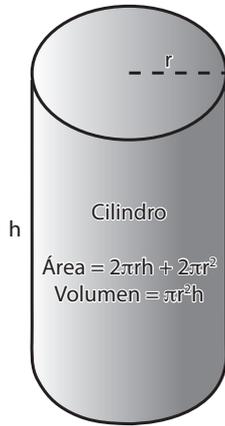
$$\oint \beta \cdot ds = \iiint \nabla \cdot \beta dV$$

Es conocida como teorema de *Gauss*, describe matemáticamente el principio de conservación de la masa y el momento, entre otros resultados fundamentales. Beta  $\beta$  puede describir el flujo de masa, energía o momento que atraviesa la superficie. Lo importante aquí es que los volúmenes de control de mayor uso en ingeniería están descritos por las formas geométricas de *Euclides* tanto en dos como en tres dimensiones:

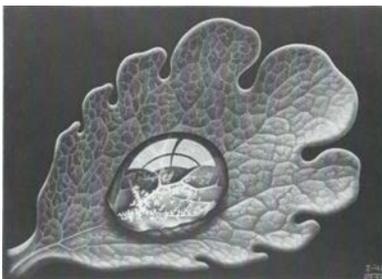








La forma de los sistemas termodinámicos no se reduce a la geometría de *Euclides* sino abarca la geometría fractal, propia de las formas vivas.



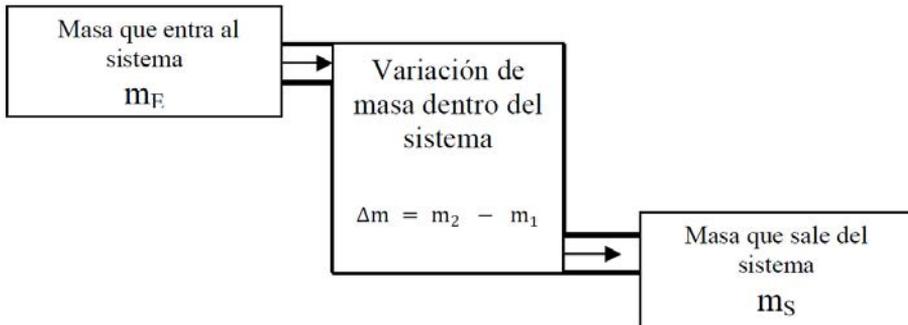
Fractales. Dibujos de Escher y Leonardo.



Resumiendo: un sistema termodinámico es una región del universo que se delimita de manera arbitraria para su estudio. Es una superficie cerrada que delimita un volumen. El mismo se conforma de billones y billones de moléculas y se determina fijando su presión, densidad, temperatura y composición. Los volúmenes de control permiten modelar matemáticamente los flujos de masa, energía, entropía y exergía que cruzan sus fronteras así como la variación de tales magnitudes dentro de los mismos. Entonces si el sistema (o volumen de control) solo dispone de una entrada de materia, describirá los procesos de llenado de recipientes. Si de una salida, describe los procesos de vaciado y si dispone de una entrada y una salida, modelará la mayoría de los procesos que se llevan a cabo en cualquier *Operación Unitaria*.

## I.1. Balances usando el principio de conservación de la masa

Sea un sistema termodinámico con una entrada y una salida de materia.



El principio de conservación de la masa establece que:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Variación de masa} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Masa que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Masa que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$\Delta m = m_E - m_S$$

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

$m_2$  = Masa al interior del sistema al final del proceso.

$m_1$  = Masa al interior del sistema al inicio del proceso.

Sobre la unidad de tiempo  $\Delta t$ :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_E}{\Delta t} - \frac{m_S}{\Delta t}$$



En el límite:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{dm}{dt}$$

$$\dot{m}_E = \frac{m_E}{\Delta t} = \text{Flujo másico de entrada al sistema} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

$$\dot{m}_S = \frac{m_S}{\Delta t} = \text{Flujo másico de salida del sistema} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

El balance de masa en forma de ecuación diferencial es:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_E - \dot{m}_S$$

Físicamente se observan tres casos:

1. El flujo másico que entra es mayor al de salida  $\dot{m}_E > \dot{m}_S$
2. El flujo másico que entra es menor al de salida  $\dot{m}_E < \dot{m}_S$
3. El flujo másico que entra es igual al de salida  $\dot{m}_E = \dot{m}_S$

En el primer caso la masa final  $m_2$  es mayor que la inicial  $m_1$  y su variación es positiva  $\Delta m > 0$ . Lo que significa que la masa del sistema se incrementa pudiendo desbordar sus límites. De manera particular el nivel de un líquido almacenado se elevaría.

En el segundo caso la masa final  $m_2$  es menor que la inicial  $m_1$  y su variación es negativa  $\Delta m < 0$ . Lo que significa que la masa del sistema disminuye pudiendo vaciarse completamente. De manera particular el nivel de un líquido almacenado bajaría.

En el tercer caso la masa final  $m_2$  es igual a la inicial  $m_1$  y su variación es cero  $\Delta m = 0$ . Lo que significa que la masa del sistema se mantiene constante. Este tipo de proceso es fundamental en ingeniería y se le conoce como flujo permanente y se aplica en la mayoría de los problemas de ingeniería. Por ejemplo, el flujo de un fluido a la velocidad  $v \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$  y la densidad  $\rho \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$  a través de un tubo de diámetro  $D[\text{m}]$  se describe como:



El caudal másico a régimen permanente se calcula con:  $\dot{m} = \rho v A \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$

Y el balance de masa es:

$$\rho_E v_E A_E = \rho_S v_S A_S$$



Donde:

$$A = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2 \text{ [m}^2\text{]}$$

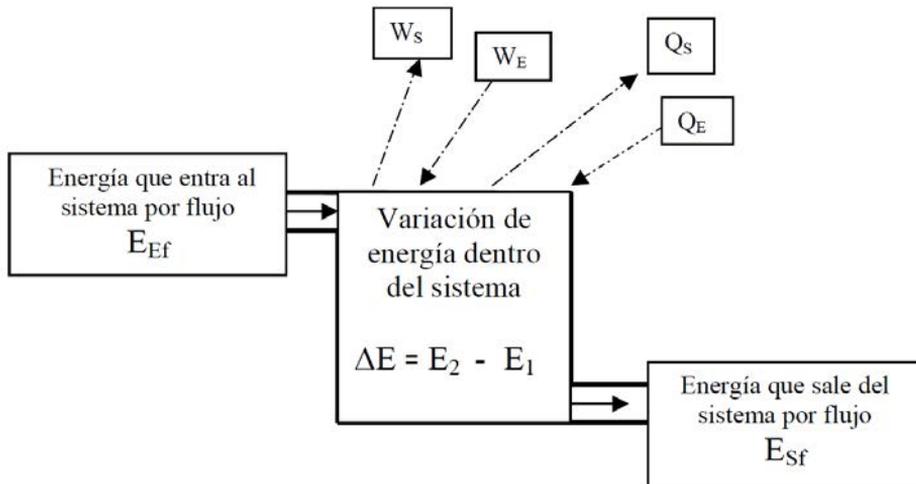
**Ejemplo:** Inicialmente un recipiente dispone de 10 kg de ácido sulfúrico. Se le adicionan 20 kg más y posteriormente se hace uso de 26 kg. Calcular cuánto ácido quedó en el recipiente y cuál fue la variación de la masa dentro del recipiente.

**Solución.** Inicialmente hay  $m_1 = 10$  kg de ácido. Entran al sistema  $m_E = 20$  kg. Salen  $m_S = 26$  kg. El balance de masa muestra que  $\Delta m = m_E - m_S$ . Introduciendo los datos:  $\Delta m = 20 \text{ kg} - 26 \text{ kg} = -6 \text{ kg}$  y de  $\Delta m = m_2 - m_1$  despejamos  $m_2 = \Delta m + m_1 = -6 \text{ kg} + 10 \text{ kg} = 4 \text{ kg}$ .

**Comentarios:** La variación de la masa dentro del recipiente muestra que la cantidad de ácido disminuyó en -6 kg, dejando finalmente 4 kg de los 10 kg iniciales de ácido dentro del recipiente. Generalmente se cree que este tipo de problemas son “sencillos” pero la realidad indica que el concepto de conservación de la masa es complejo. Se recomienda resolver tantos problemas como sean necesarios hasta que el principio sea lo bastante claro como para avanzar en los balances de masas haciendo uso de flujos másico y molares.

## I.2. Balances usando el principio de conservación de la energía

Sea un sistema termodinámico con una entrada y una salida de materia y las fronteras permeables a los flujos de calor y trabajo:





La Energía Total, el trabajo y el calor son respectivamente:

$$E_T = E_f + Q + W + \dots = E_c + E_p + H + Q + W + \dots$$

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int_{V_1}^{V_2} PdV + w_i$$

$$Q = Q_{\text{Conducción}} + Q_{\text{Convección}} + Q_{\text{Radiación}}$$

La Primera Ley de la termodinámica establece que:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Variación de energía} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Energía total que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Energía total que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$\Delta E = E_{TE} - E_{TS}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$E_2$  = Energía al interior del sistema al final del proceso.

$E_1$  = Energía al interior del sistema al inicio del proceso.

$E_c$  = Energía cinética.

$E_p$  = Energía potencial.

$E_f$  = Energía de flujo másico.

H = Entalpía.

$W_i$  = Otros trabajos diferentes al de expansión-compresión.

$E_T$  = Energía total debida al flujo másico, al calor y al trabajo.

Sobre la unidad de tiempo  $\Delta t$ :

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{E_{TE}}{\Delta t} - \frac{E_{TS}}{\Delta t}$$

En el límite:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{dE}{dt}$$



$$\dot{E}_{TE} = \frac{E_{TE}}{\Delta t} = \text{Potencia total de entrada al sistema} \left[ \frac{J}{s} = W \right]$$

$$\dot{E}_{TS} = \frac{E_{TS}}{\Delta t} = \text{Potencia total de salida del sistema} \left[ \frac{J}{s} = W \right]$$

El balance de energía en forma de ecuación diferencial es:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_{TE} - \dot{E}_{TS}$$

Físicamente se observan tres casos:

1. La potencia total que entra es mayor a la de salida  $\dot{E}_{TE} > \dot{E}_{TS}$
2. La potencia total que entra es menor a la de salida  $\dot{E}_{TE} < \dot{E}_{TS}$
3. La potencia total que entra es igual a la de salida  $\dot{E}_{TE} = \dot{E}_{TS}$

En el primer caso la energía final  $E_2$  es mayor que la inicial  $E_1$  y su variación es positiva  $\frac{dE}{dt} > 0$ . Lo que significa que la energía del sistema aumenta.

En el segundo caso la energía final  $E_2$  es menor que la inicial  $E_1$  y su variación es negativa  $\frac{dE}{dt} < 0$ . Lo que significa que la energía del sistema disminuye.

En el tercer caso la energía final  $E_2$  es igual a la inicial  $E_1$  y su variación es cero  $\frac{dE}{dt} = 0$ . Lo que significa que la energía del sistema se mantiene constante. Este tipo de proceso es fundamental en ingeniería y se le conoce como proceso de flujo permanente y se aplica en la mayoría de los problemas de ingeniería.

Para este último caso establezcamos el balance general de energía para flujos permanentes:

$$E_{TE} = E_{TS}$$

$$(E_p + E_c + H + Q + W) \text{ Entrada} = (E_p + E_c + H + Q + W) \text{ Salida}$$

Reareglando:

$$Q_E - Q_S + W_E - W_S = \Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p$$

o

$$Q_S - Q_E + W_S - W_E = -\Delta H - \Delta E_c - \Delta E_p$$

En forma diferencial sabiendo por convención que  $Q_S = W_E = -$  y  $Q_E = W_S = +$ :

$$\delta Q - \delta W = dH + dE_c + dE_p$$



Para sistemas cerrados (no hay flujo de masa a través de la frontera del sistema y éste a su vez está en el origen respecto a un sistema de referencia pero sí hay flujos de calor y trabajo en la frontera del sistema), la *Primera Ley* se reduce a:

$$Q_E - Q_S + W_E - W_S = \Delta U$$

En forma diferencial:

$$\delta Q - \delta W = dU$$

Donde:

$$U = \text{Energía interna del sistema y } H = U + PV = \text{Entalpía del sistema}$$

Para flujo isotérmico de líquidos (densidad constante y  $\Delta U = 0$ ), sin intercambio de calor ni trabajo, la expresión se reduce a la ecuación de *Bernoulli*:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta PV = 0$$

$$\frac{1}{2} \Delta v^2 + g\Delta h + \frac{\Delta P}{\rho} = 0$$

**Ejemplo:** Una bola de acero de 10 kg se suelta en caída libre de una altura de 10 metros. Calcular su velocidad un instante antes de chocar. Calcular lo mismo pero para una bola de algodón de 1 kg. ¿Qué bola cae primero? Desprecie primero la existencia del aire y luego considérela.

**Solución.** Del balance de energía mecánica:  $\frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + g(h_2 - h_1) = 0$ ,  $\frac{1}{2}(v_2^2 - 0) + g(0 - h_1) = 0$ . Despejando la única incógnita:  $v^2 = \sqrt{2gh_1} = \sqrt{2 \cdot 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 10 \text{ m}} \sim 14.2 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$ .

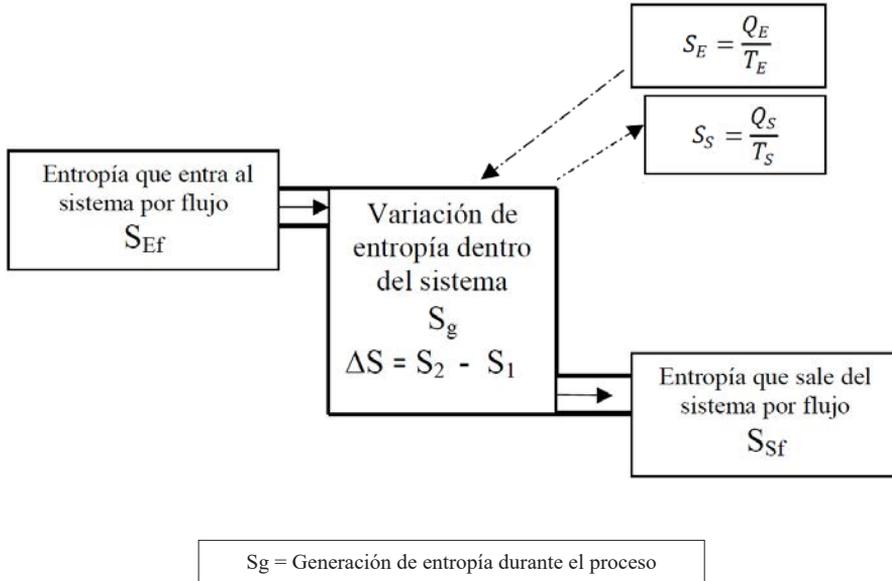
La misma velocidad sería para cualquier otro cuerpo diferente cuando se menosprecia la presencia del aire, o sea, el experimento se realiza en el vacío. Cuando se toma en cuenta el aire, la bola de acero llegará más rápido que la de algodón.

**Comentarios.** La caída libre de los cuerpos sigue siendo una experiencia vital para intentar comprender el principio de conservación de la energía entre otros múltiples fenómenos involucrados. Se observa que cuando un sistema se deja caer libremente (sin un impulso inicial) su energía potencial va transformándose en energía cinética a medida que se acerca al suelo. Un instante antes de impactar toda tal energía potencial es convertida en energía cinética. Cuando el sistema impacta inelásticamente la energía cinética es transformada en un incremento de energía interna del cuerpo, elevando un poco su temperatura. Cuando el sistema regresa a su temperatura inicial, tal energía cinética se transforma en energía calorífica que se difunde al medio. Si el sistema impacta elásticamente, rebota hasta alcanzar su altura inicial y por consiguiente su energía potencial original. Por experiencia la altura de rebote va disminuyendo hasta que el sistema, que puede constituirse de diversos materiales, queda inmóvil. La caída libre conlleva múltiples fenómenos físicos que es recomendado analizar con el estudiante y orientarlo a la comprensión del principio de conservación de la energía o *Primera Ley de la Termodinámica*.



### I.3. Balances usando el principio de incremento de entropía

Sea un sistema termodinámico con una entrada y una salida de materia y las fronteras permeables a los flujos de calor y trabajo:



La Segunda Ley de la Termodinámica establece que:

$$\left( \text{Variación de entropía dentro del sistema} \right) = \left( \text{Entropía total que entra al sistema} \right) - \left( \text{Entropía total que sale del sistema} \right) + \left( \text{Generación de entropía durante el proceso} \right)$$

$$\Delta S = S_{TE} - S_{TS} + S_g$$

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Durante el transcurso del tiempo :

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{S_{TE}}{\Delta t} - \frac{S_{TS}}{\Delta t} + \frac{S_g}{\Delta t}$$

En el límite:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{dS}{dt}$$



$$\dot{S}_{TE} = \frac{S_{TE}}{\Delta t} = \text{Flujo de entropía total de entrada al sistema} \left[ \frac{\text{J}}{\text{sK}} = \frac{\text{W}}{\text{K}} \right]$$

$$\dot{S}_{TS} = \frac{S_{TS}}{\Delta t} = \text{Flujo de entropía total de salida del sistema} \left[ \frac{\text{J}}{\text{s}} = \frac{\text{W}}{\text{K}} \right]$$

$$\dot{S}_g = \frac{S_g}{\Delta t} = \text{Flujo de entropía generado durante el proceso} \left[ \frac{\text{J}}{\text{s}} = \frac{\text{W}}{\text{K}} \right]$$

El balance de entropía en forma de ecuación diferencial es:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{TE} - \dot{S}_{TS} + \dot{S}_g$$

Cuando no existe generación de entropía se dice que el proceso es reversible. En este caso existen tres posibilidades:

1. La entropía total que entra es mayor a la de salida  $\dot{S}_{TE} > \dot{S}_{TS}$
2. La entropía total que entra es menor a la de salida  $\dot{S}_{TE} < \dot{S}_{TS}$
3. La entropía total que entra es igual a la de salida  $\dot{S}_{TE} = \dot{S}_{TS}$

En el primer caso la energía final  $S_2$  es mayor que la inicial  $S_1$  y su variación es positiva  $\frac{dS}{dt} > 0$ . Lo que significa que la entropía del sistema aumenta.

En el segundo caso la energía final  $S_2$  es menor que la inicial  $S_1$  y su variación es negativa  $\frac{dS}{dt} < 0$ . Lo que significa que la entropía del sistema disminuye.

En el tercer caso la entropía final  $S_2$  es igual a la inicial  $S_1$  y su variación es cero  $\frac{dS}{dt} = 0$ . Lo que significa que la entropía del sistema se mantiene constante.

Cuando  $S_g > 0$  existe generación de entropía y se dice que el proceso es irreversible. Los casos más interesantes son:

1. Cuando el universo está aislado sin flujos de masa ni energía. Entonces la entropía crece  $\Delta S > 0$ .
2. Cuando el sistema es cerrado con flujos de energía (calorífica), sin flujos de masa. El cambio de entropía es  $\Delta S > \int \frac{\delta Q}{T}$  y si el proceso es reversible  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$  combinando ambas formas:  $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$  donde la igualdad describe procesos reversibles y la desigualdad, irreversibles. En forma diferencial:  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ .
3. Cuando el sistema es abierto con una entrada y una salida de flujo másico:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q_E}{T_E} - \frac{Q_S}{T_S} + S_{Ef} - S_{Sf} + S_g$$

4. Cuando el flujo es estacionario o permanente:

$$S_g = -\frac{Q_E}{T_E} + \frac{Q_S}{T_S} - S_{Ef} + S_{Sf}$$



5. Cuando el proceso es adiabático:

$$S_g = S_{Sf} - S_{Ef}$$

6. Si el proceso es reversible y adiabático:

$$S_{Sf} = S_{Ef}$$

7. Si el proceso es irreversible y adiabático:

$$S_{Sf} > S_{Ef}$$

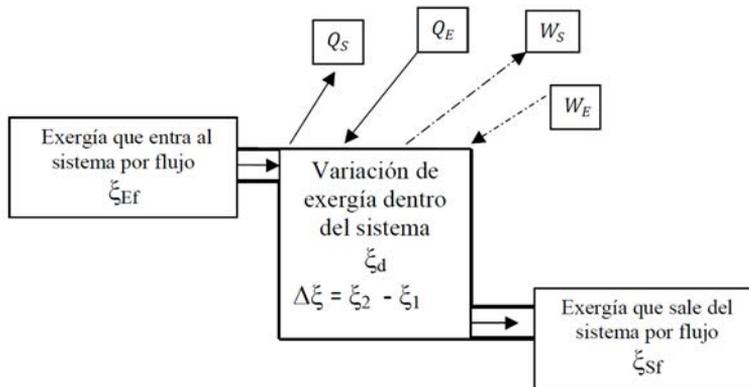
**Ejemplo:** Calcular el cambio de entropía cuando 2 kg de agua pasa de líquido saturado a vapor saturado a 1 atmósfera de presión.

**Solución.** De  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = m \frac{\Delta \hat{H}}{T} = 2 \text{ kg} \cdot \frac{2256 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{373 \text{ K}} = 12.1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$

**Comentario.** Cuando se resuelven este tipo de problemas siempre hay que considerar además de los cambios de fases, donde la temperatura y la presión se mantienen constantes y el flujo de calor se le llama “latente”, los cambios de temperatura y presión, cuando las sustancias se calientan o enfrían, cuyos flujos de calor se le llaman “sensibles”. En este ejemplo se consideró solo un cambio de fase de líquido a vapor, por lo que no fue necesario adicionar términos vinculados con el calor sensible.

## I.4. Balances usando el principio de disminución de la exergía

Sea un sistema termodinámico con una entrada y una salida de materia y las fronteras permeables a los flujos de calor y trabajo:





$$\xi_d = \text{Destrucción de exergía durante el proceso}$$

La Segunda Ley de la Termodinámica establece que:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Variación de exergía} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Exergía total que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Exergía total que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Destrucción de exergía} \\ \text{durante el proceso} \end{array} \right)$$

$$\Delta \xi = \xi_{TE} - \xi_{TS} - \xi_d$$

$$\Delta \xi = \xi_2 - \xi_1$$

Durante el transcurso del tiempo :

$$\frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{\xi_{TE}}{\Delta t} - \frac{\xi_{TS}}{\Delta t} + \frac{\xi_d}{\Delta t}$$

En el límite:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{d\xi}{dt}$$

$$\dot{\xi}_{TE} = \frac{\xi_{TE}}{\Delta t} = \text{Flujo de exergía total de entrada al sistema} \left[ \frac{J}{s} = W \right]$$

$$\dot{\xi}_{TS} = \frac{\xi_{TS}}{\Delta t} = \text{Flujo de exergía total de salida del sistema} \left[ \frac{J}{s} = W \right]$$

$$\dot{\xi}_d = \frac{\xi_d}{\Delta t} = \text{Flujo de exergía destruida durante el proceso} \left[ \frac{J}{s} = W \right]$$

El balance de exergía en forma de ecuación diferencial es:

$$\frac{d\xi}{dt} = \dot{\xi}_{TE} - \dot{\xi}_{TS} + \dot{\xi}_d$$

La exergía es el trabajo máximo que un sistema puede proporcionar hasta alcanzar el equilibrio con los alrededores. El estado del sistema a las condiciones de los alrededores se simbolizan como:  $P_0$ ,  $T_0$ ,  $H_0$ ,  $U_0$  y  $S_0$ .

Es común considerar:  $P_0 = 101.325 \text{ kPa}$  (1 atm o 14.7 psia) y  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ . En este estado de equilibrio con los alrededores, el sistema tiene exergía cero. No es capaz de realizar trabajo. Por consiguiente para que el sistema pueda llevar a cabo un trabajo es necesario alejarlo del equilibrio y llevarlo a condiciones diferentes a las de los alrededores. Solo en desequilibrio puede obtenerse trabajo. En particular, solo en el desequilibrio los sistemas biológicos pueden sobrevivir: el equilibrio significa su muerte.

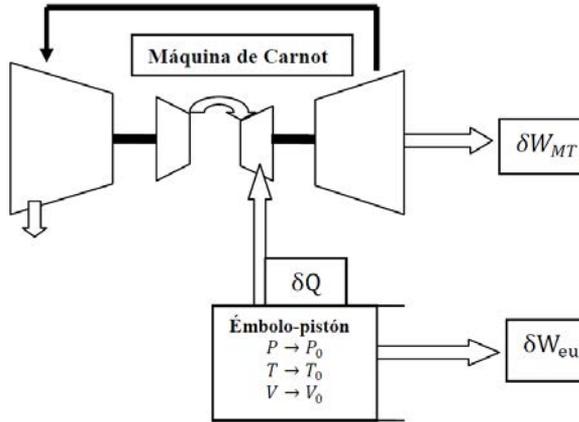
Para determinar la exergía total  $\xi_T$  que entra y sale del sistema en función de variables medibles hay que considerar que la exergía se transfiere a través del trabajo al 100%, esto es, el trabajo es exergía pura, por lo tanto el trabajo no transfiere



entropía. La exergía también se transfiere por medio del flujo másico y finalmente, el calor también es capaz de transferir exergía. Determinemos las expresiones para el cálculo de la exergía por medio de los flujos de trabajo, másico y térmico:

1. Exergía por Trabajo. Para un sistema cerrado, el sistema al expandir realiza un trabajo útil  $\delta W_{eu}$  y el calor desprendido del sistema  $\delta Q$  puede transformarse en una máquina de *Carnot* para obtener el trabajo  $W_{MT}$ . La Primera Ley obtiene la forma:

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



El trabajo total útil  $\delta W_{TU}$  que puede proporcionar tal sistema al pasar de las condiciones iniciales PVT a las condiciones finales de los alrededores  $P_0 V_0 T_0$ , es la suma del trabajo de expansión útil  $\delta W_{ue}$  realizado por la máquina émbolo-pistón más el trabajo proporcionado por la máquina térmica de *Carnot*  $\delta W_{MT}$ , debido a la transformación del calor  $\delta Q$  emitido por el sistema:

$$\delta W_{TU} = \delta W_{MT} + W_{eu}$$

El trabajo que sale del sistema émbolo-pistón  $\delta W$  es la suma del trabajo de expansión útil  $\delta W_{ue}$  más el trabajo requerido para empujar el aire de la atmósfera:

$$\delta W = PdV = PdV + P_0dV - P_0dV = (P - P_0) dV + P_0dV = \delta W_{eu} + P_0dV$$

A su vez el calor  $\delta Q$  que fluye entre la temperatura superior  $T$  del sistema y la inferior del ambiente  $T_0$ , se transforma en trabajo  $\delta W_{MT}$  en la máquina de *Carnot* en la magnitud:

$$\delta W_{MT} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q = \delta Q - T_0 \frac{\delta Q}{T} = \delta Q - T_0(-dS)$$

Sustituyendo  $\delta W$  y  $\delta Q$  en la Primera Ley obtenemos:

$$\delta W_{MT} - T_0dS + \delta W_{eu} + T_0dV = -dU$$



Rearreglamos, donde  $\delta W_{TU}$  es el trabajo total útil:

$$\delta W_{TU} = \delta W_{MT} + W_{cu} = -dU - P_0 dV + T_0 dS$$

Integramos:

$$\delta W_{TU} = - \int_U^{U_0} dU - P_0 \int_V^{V_0} dV + T_0 \int_S^{S_0} dS$$

Finalmente:

$$W_{TU} = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0)$$

Que por definición es la exergía transferida por el trabajo total  $\xi_w = W_{TU}$

Un sistema cerrado también puede poseer energía cinética  $E_c$  y energía potencial  $E_p$

$$\xi_w = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) + \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$

En general durante un cambio del Estado 1 al 2, el cambio de exergía debido al trabajo de frontera es:

$$\Delta \xi_w = (U_2 - U_1) + P_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1) + \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(h_2 - h_1)$$

En general la transferencia de exergía total por trabajo es la suma de diversos trabajos (de flecha, eléctrico, tensión superficial, nuclear...)  $W^*$  más el de frontera  $W$  menos el realizado contra la presión atmosférica  $P_0(V_2 - V_1)$ .

$$\xi_{wT} = W^* + W - P_0(V_2 - V_1)$$

Cuando el sistema reposa los cambios de energía cinética y potencial desaparecen. Debe observarse que la exergía no es otra cosa que la *Energía de Gibbs* bajo las condiciones finales  $P_0 V_0 T_0$ . En general la Energía de Gibbs definida como  $G = H - TS = U + PV - TS$  es la que le da el sentido físico a la exergía. Todo sistema posee energía pero solo una fracción de la misma es capaz de transformarse en trabajo útil. El trabajo máximo que puede obtenerse es precisamente la *Energía de Gibbs* y es la definición de exergía a las condiciones  $P_0 V_0 T_0$  de los alrededores.

2. Exergía de flujo de fluido  $\xi_{ff}$ . Es la suma de la exergía del flujo  $\xi_{ff} = (P - P_0)V$  y la exergía del sistema en reposo  $\xi$ .

$$\xi_{ff} = \xi_{ff} + \xi$$

$$\xi_{ff} = (P - P_0)V + (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) + \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$

$$\xi_{ff} = H - H_0 - T_0(S - S_0) + \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$

Y durante un cambio del estado 1 al 2:

$$\xi_{ff} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(h_2 - h_1)$$



Si los cambios de energía cinética y potencial son insignificantes:

$$\Delta \xi_{ff} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1)$$

Y el cambio de la Energía de Gibbs vuelve a aparecer. El flujo de masa es un mecanismo que permite transportar energía, entropía y exergía hacia afuera del sistema o hacia adentro del mismo. En particular la transferencia de exergía por masa es entonces:

$$\xi_{ff} = m \xi_{ff}$$

### 3. Transferencia de exergía debido al calor.

Se uso en el primer caso y es:

$$\xi_c = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) Q$$

El balance de exergía para flujo estacionario es:

$$\xi_{TE} - \xi_{TS} - \xi_d = 0$$

$$\xi_{calor} - \xi_{trabajo} + \xi_{masa\ entra} - \xi_{masa\ sale} - \xi_{destruida} = 0$$

Sustituyendo con los resultados anteriores:

$$\sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i - [W - P_0(V_2 - V_1)] + (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_2^2) + mg(h_2 - h_1) - \xi_d = 0$$

Para una corriente adiabática sin interacciones de trabajo, esta expresión se simplifica:

$$\xi_d = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_2^2) + mg(h_2 - h_1)$$

O sea, un fluido disminuye su exergía mientras fluye dentro de un dispositivo adiabático sin realizar ningún trabajo o llevar a cabo un trabajo sobre el mismo.

Cuando:

$$\xi_d = 0$$

$$W = W_{reversible}$$

Entonces:

$$W_{reversible} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_2^2) + mg(h_2 - h_1) + \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i$$

Para una corriente adiabática se reduce a:

$$W_{reversible} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_2^2) + mg(h_2 - h_1)$$



Cuando no hay destrucción de exergía el trabajo de las turbinas es máximo y el trabajo hacia los compresores, mínimo.

**Ejemplo.** Entra vapor de agua a una turbina adiabática a 6 MPa y 600°C y sale a 50 kPa y 100°C. Si la producción de potencia de la turbina es de 5 MW, calcular la potencia máxima posible y la eficiencia según la segunda ley.

**Solución.** La potencia máxima posible es cuando el proceso es reversible, o sea la entropía se mantiene constante. El balance de energía es:

$$\begin{aligned}\dot{H}_1 &= \dot{H}_2 + \dot{W}_T \\ -\dot{W}_T &= \dot{H}_2(100^\circ\text{C}, 50 \text{ kPa}) - \dot{H}_1(600^\circ\text{C}, 6 \text{ MPa}) \\ \dot{W}_T &= 3658.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 2682.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ \dot{W}_T &= 976.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\end{aligned}$$

De las tablas de vapor:

$$\begin{aligned}\dot{H}_1(600^\circ\text{C}, 6 \text{ MPa}) &= 3658.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ \dot{H}_2(100^\circ\text{C}, 50 \text{ kPa}) &= 2682.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ \dot{S}_1(600^\circ\text{C}, 6 \text{ MPa}) &= 7.1693 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = \dot{S}_2\end{aligned}$$

La entropía final a 50 kPa se encuentra dentro de la campana y la calidad de tal vapor es:

$$\begin{aligned}\dot{S}_2 &= \dot{S}_L + x\dot{S}_{LV} \\ x &= \frac{\dot{S}_2 - \dot{S}_L}{\dot{S}_{LV}} = \frac{7.1693 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} - 1.0912 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{6.5019 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}} \\ x &= 0.93\end{aligned}$$

La entalpía final a tales condiciones (entropía constante) será:

$$\begin{aligned}\dot{H}_2 &= \dot{H}_L + x\dot{H}_{LV} \\ \dot{H}_2 &= 340.54 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 0.93 \cdot 2304.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ \dot{H}_2 &= 2484.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\end{aligned}$$



La máxima potencia específica es:

$$\tilde{W}_{\dot{\xi}} = -(\tilde{H}_{\dot{\xi}} - \tilde{H}_1) = 3658.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 2484.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\tilde{W}_{\dot{\xi}} = 1173.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

El flujo másico es:

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_T}{\tilde{W}_T} = \frac{5000 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}}{976.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

$$\dot{m} = 5.12 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

La máxima potencia:

$$\tilde{W}_{\dot{\xi}} = \dot{m} \tilde{W}_{\dot{\xi}} = 5.12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 1173.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\tilde{W}_{\dot{\xi}}^s = 6 \text{ MW}$$

La eficiencia:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_T}{\tilde{W}_{\dot{\xi}}^s} = \frac{5 \text{ MW}}{6 \text{ MW}}$$

$$\eta_{II} = 83.33\%$$

**Comentarios.** Notar que las eficiencias según la segunda ley son las que realmente indica los porcentajes que una máquina o proceso aún disponen de potenciales caminos para su mejora.

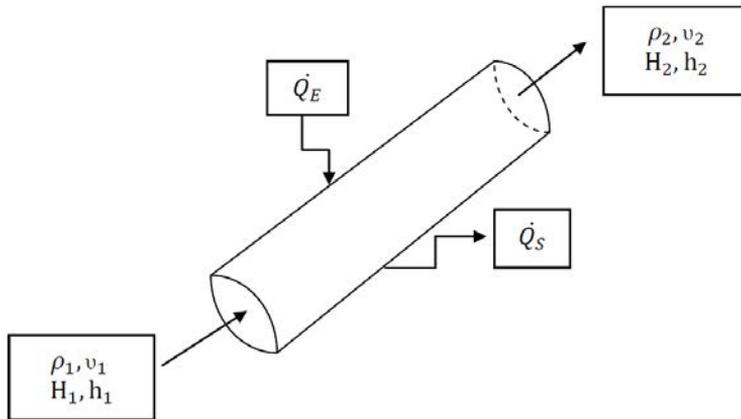


## II. Las operaciones unitarias como casos particulares de sistemas abiertos

Los procesos pueden dividirse en diversas secuencias de transformación llamadas *Operaciones Unitarias*, que suelen repetirse para que en su conjunto conformar todos los procesos de la *Industria Química*. Las *Operaciones Unitarias* no son más que casos particulares de sistemas termodinámicos que se basan en los balances generales expuestos en el capítulo anterior. No es objetivo de este texto introductorio abarcar el universo de las *Operaciones Unitarias*, tan solo describir las más elementales para ejemplificar la aplicación de los balances expuestos en la primera unidad mediante el cálculo “a mano” y mediante el uso de las poderosas herramientas de simulación que el *Ingeniero Químico* dispone en la actualidad. Complemento a lo anterior el siguiente capítulo ilustrará cómo pueden ser integradas las *Operaciones Unitarias* para construir *Procesos* relativamente sencillos ejemplificados en los *Servicios Auxiliares de las Plantas Químicas*. Empecemos por el que consideramos la *Operación Unitaria* más sencilla de todas y que forma parte de todos los *Procesos* existentes.

### II.1. Balances en tuberías

Sea un segmento de tubo de diámetro  $D$ , dentro del cual fluye un fluido con las siguientes características:



Balance de masa:

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

Donde:

$$A = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2 \text{ [m}^2\text{]}$$



Balance de energía:

$$E_{TE} = E_{TS}$$

$$(E_p + E_c + H + Q) \text{ Entrada} = (E_p + E_c + H + Q) \text{ Salida}$$

$$Q_E - Q_S = \Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p$$

Si el flujo es adiabático, isotérmico y lo suficientemente corto para despreciar las fricciones el balance se reduce a la conocida expresión de conservación de la energía mecánica:

$$\Delta E_c + \Delta E_p = 0$$

**Ejemplo.** Calcular el flujo másico del agua dentro de una tubería de diámetro 412 mm si su velocidad media es de 3 m/s y densidad 917 kg/m<sup>3</sup>.

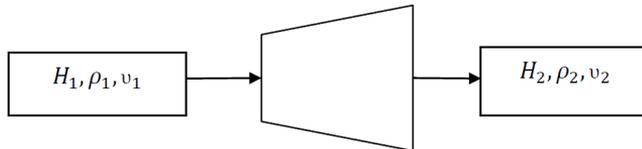
**Solución.** El flujo másico es:

$$\dot{m} = \rho v A = 917 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 3 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 3.1416 \cdot \frac{0.412^2 \text{m}^2}{4}$$

$$\dot{m} \approx 367 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

## II.2. Balances en difusores

Sea un difusor adiabático de diámetro de entrada  $D_1$  y salida  $D_2$ . El fluido pasa de un área menor a otra mayor.



Balance de masa:

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$



Donde:

$$A = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2 \text{ [m}^2\text{]}$$

Balance de energía:

$$E_{TE} = E_{TS}$$

$$(E_c + H) \text{ Entrada} = (E_c + H) \text{ Salida}$$

$$\Delta H + \Delta E_c = 0$$

Un difusor es un accesorio que transforma la energía cinética en energía entálpica. Disminuye la energía cinética (disminuye la velocidad) y la transforma en un incremento de entalpía (aumenta la temperatura y presión) del fluido.

**Ejemplo.** Entra nitrógeno a un difusor a 60 kPa y 7 °C de manera estacionaria a una velocidad de 275 m/s y sale a 85 kPa y 27 °C. Calcular su velocidad de salida.

**Solución. De:**

$$\Delta H + \Delta E_c = 0$$

$$\dot{m} \tilde{C}_p (T_2 - T_1) + \frac{\dot{m}}{2} (v_2^2 - v_1^2) = 0$$

Despejando la incógnita:

$$v_2 = \sqrt{2\tilde{C}_p (T_1 - T_2) + v_1^2}$$

$$v_2 = \sqrt{2 \cdot 1039 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} (7 - 27)\text{K} + \left(275 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2}$$

$$v_2 = \sqrt{-41560 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} + 75625 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}$$

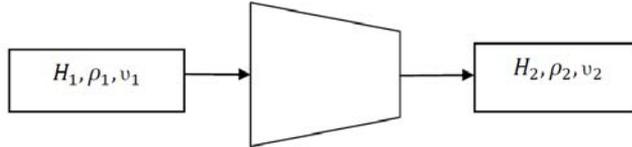
$$v_2 = 184 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

**Comentarios.** Como se esperaba el difusor frenó el flujo de nitrógeno. Recordar también que  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$ .



### II.3. Balances en toberas

Sea una tobera adiabática de diámetro de entrada  $D_1$  y salida  $D_2$ . El fluido pasa de un área mayor a otra menor.



Balance de masa:

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

Donde:

$$A = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2 \text{ [m}^2\text{]}$$

Balance de energía:

$$E_{TE} = E_{TS}$$

$$(E_c + H) \text{ Entrada} = (E_c + H) \text{ Salida}$$

$$\Delta H + \Delta E_c = 0$$

Una tobera es un accesorio que transforma la energía entálpica en energía cinética. Disminuye la energía entálpica (disminuye la temperatura) y la transforma en un incremento de energía cinética (aumenta la velocidad) del fluido. Esto es, una tobera es el accesorio inverso de un difusor, como podría esperar el sentido común.

### II.4. Balances en válvulas estranguladoras

Sea una válvula estranguladora adiabática:





Balance de masa:

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

Donde:

$$A = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2 \text{ [m}^2\text{]}$$

Balance de energía:

$$(H) \text{ Entrada} = (H) \text{ Salida}$$

$$\Delta H = 0$$

$$H_1 = H_2$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

Las válvulas estranguladoras son usadas para bajar la temperatura a los fluidos en los sistemas de refrigeración. Hacen uso de llamado efecto *Joule-Thomson*. El mismo también es usado cotidianamente durante el proceso de soplar con nuestros labios el aire de los pulmones, haciendo la tarea de una válvula de estrangulamiento.

**Ejemplo.** Vapor de agua a 1 MPa y 300 °C se estrangula isoentálpicamente hasta la presión de 0.4 MPa. Calcular la temperatura de salida.

**Solución.** De:

$$H_1(1 \text{ MPa}, 300^\circ\text{C}) = H_2(0.4 \text{ MPa}, T_2)$$

De las tablas de vapor:

$$H_1(1 \text{ MPa}, 300^\circ\text{C}) = 3052 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Entonces:

$$H_2(0.4 \text{ MPa}, T_2) = 3052 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

De las mismas tablas:

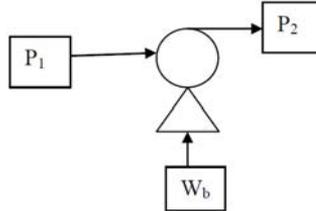
$$T_2 \approx 290^\circ\text{C}$$

**Comentarios.** Este tipo de válvulas son regularmente usadas para bajar la temperatura de los fluidos. Son imprescindibles en los sistemas de refrigeración.



## II.5. Balances en bombas

Sea una bomba de líquidos:



El trabajo  $W_b$  transferido por la bomba al fluido es transformado en un incremento de la energía del flujo:

$$W_b = \Delta PV$$

Sobre masa y considerando que la densidad es constante:

$$\tilde{W}_b = \Delta P \tilde{V} = \frac{\Delta P}{\rho}$$

**Ejemplo.** Calcular la potencia de una bomba que impulsa  $20 \text{ m}^3/\text{h}$  de agua mediante un gradiente de presión de 10 atmósferas.

**Solución.** La potencia de la bomba es:

$$\dot{W}_b = \dot{m} \tilde{W}_b = 20 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{10 \text{ atm} \cdot \frac{101 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$$

$$\dot{W}_b = 5.6 \text{ kW}$$

**Comentarios.** Esta potencia disponible de la bomba puede ser usada para elevar el flujo de agua a una altura de

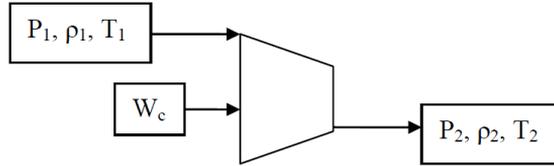
$$\Delta z = \frac{\dot{W}_b}{\dot{m}g} = \frac{5600 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^3}}{5.55 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 104 \text{ m.}$$

Considerando que no hay pérdidas por fricción. Como éstas siempre existen la altura de bombeo será menor.



## II.6. Balances en compresores

Son dispositivos que transfieren energía a los gases. A diferencia de los líquidos, la densidad de éstos varía. Los compresores pueden ser de pistón o centrífugos. Independiente de su naturaleza el balance es similar a una bomba:



El trabajo del compresor se transforma en energía de flujo del gas y vamos a tener tres casos comunes:

1. Compresión isentrópica ( $P_2 V_2^k = P_1 V_1^k$ ).

$$\tilde{W}_c = \frac{kR(T_2 - T_1)}{k - 1} = \frac{kRT_1}{k - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

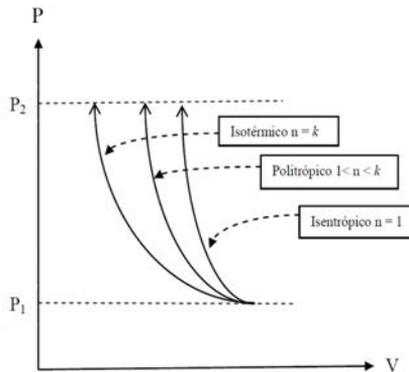
2. Compresión politrópica ( $P_2 V_2^n = P_1 V_1^n$ ).

$$\tilde{W}_c = \frac{nR(T_2 - T_1)}{n - 1} = \frac{nRT_1}{n - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

3. Compresión isotérmica ( $P_2 V_2 = P_1 V_1$ ).

$$\tilde{W}_c = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Los tres procesos se grafican con sus características propias en el diagrama siguiente:





El trabajo de compresión isotérmica es el menor de los tres casos. La energía suministrada al gas para comprimirlo será mínima si se lleva a cabo a temperatura constante.

**Ejemplo.** Un compresor comprime isotérmicamente (25°C) aire de 0.1 a 0.6 MPa. Calcular el flujo másico comprimido si la potencia de la máquina es de 55 kW.

**Solución.** De

$$\dot{W}_c = \dot{m}\tilde{W}_c = \frac{\dot{m}}{PM} RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

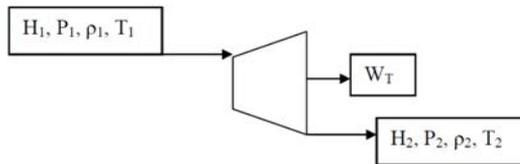
Despejando la incógnita:

$$\dot{m} = \frac{PM \cdot \dot{W}_c}{RT \ln \frac{P_2}{P_1}} = \frac{28.97 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot 55 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}}{8.31447 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln \frac{0.6 \text{ MPa}}{0.1 \text{ MPa}}}$$

$$\dot{m} = 0.36 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

## II.7. Balances en turbinas

Contrario a las bombas y compresores, las turbinas son dispositivos donde obtenemos un trabajo a costa de disminuir la energía entálpica de los fluidos como es el caso del vapor de agua. El balance será:



Balance de masa:

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$

Donde:

$$A = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2 \text{ [m}^2\text{]}$$



Balance de energía:

$$H_{\text{Entrada}} = H_{\text{Salida}} + W_T$$

$$W_T = -\Delta H$$

El trabajo obtenido de la turbina se realiza a costa de la disminución de la entalpía del fluido.

**Ejemplo.** 1.5 kg/s de vapor de agua se expande en una turbina adiabática de 4 MPa y 500 °C a 1 MPa y 250 °C. Calcular la potencia obtenida.

**Solución.** De:

$$\dot{W}_T = -\dot{m} [\hat{H}_2 (1 \text{ MPa}, 250^\circ\text{C}) - \hat{H}_1 (4 \text{ MPa}, 500^\circ\text{C})]$$

De las tablas de vapor:

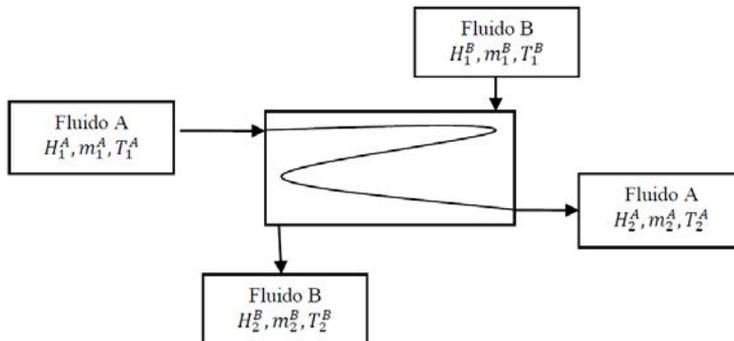
$$\dot{W}_T = 1.5 = \frac{\text{kg}}{\text{s}} (3446 - 2943) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\dot{W}_T = 755 \text{ kW}$$

**Comentarios.** En la disminución de entalpía del vapor motriz se encuentra la obtención del trabajo mecánico obtenido por una turbina.

## II.8. Balances en intercambiadores de calor

El intercambiador más sencillo se muestra en la figura, donde el fluido A se enfría y el fluido B se calienta:





Balance de masa para el fluido A es:

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

Balance de masa para el fluido B es:

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

Balance de energía es:

$$H_1^A + H_1^B = H_2^A + H_2^B$$

$$\Delta H^A = -\Delta H^B$$

La energía térmica que pierde el fluido A es ganada por el fluido B.

**Ejemplo.** Se enfrían  $3.2 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$  de etilenglicol ( $\tilde{C}_p^A = 2.56 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ ) de 80 a 40°C usando agua ( $\tilde{C}_p^B = 4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ ) que entra al intercambiador a 20 y sale a 70°C a una tasa de  $3.2 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ . Calcular la tasa térmica intercambiada y el flujo másico de agua requerido.

**Solución.** El balance de masa es:

$$\dot{m}^E + \dot{m}^A = \dot{m}_2^E + \dot{m}_2^A$$

$$\dot{m}^E = \dot{m}_2^E$$

$$\dot{m}^A = \dot{m}_2^A$$

Balance de energía:

$$\dot{H}^E + \dot{H}^A = \dot{H}_2^E + \dot{H}_2^A$$

$$\dot{m}^E \tilde{H}^E + \dot{m}^A \tilde{H}^A = \dot{m}_2^E \tilde{H}_2^E + \dot{m}_2^A \tilde{H}_2^A$$

$$\dot{m}^E \Delta \tilde{H}^E + \dot{m}^A \Delta \tilde{H}^A = 0$$

La tasa de calor intercambiada es:

$$\dot{Q}^E = -\dot{Q}^A$$

$$\dot{m}^E \Delta \tilde{H}^E = -\dot{m}^A \Delta \tilde{H}^A$$

El calor que pierde el etileno es igual al calor que gana el agua con signo contrario.

$$\dot{Q}^E = 3.2 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 2.56 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot (-40)\text{K}$$

$$\dot{Q}^E = -327.68 \text{ kW}$$



Y el flujo requerido de agua es:

$$\dot{m}^A = \frac{\dot{m}^E \Delta \tilde{H}^E}{\Delta \tilde{H}^A} = \frac{327.68 \text{ kW}}{4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 50 \text{ K}}$$

$$\dot{m}^A = 1.567 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

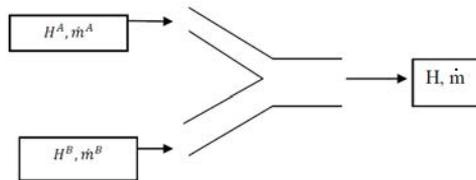
**Comentarios.** Se está considerando que no existen pérdidas de calor hacia el exterior del intercambiador. Recordar también que:

$$T_K \neq T_{cC}$$

$$\Delta T_K = \Delta T_{cC}$$

## II.9. Balances en mezcladores

Dos fluidos a la misma presión pero diferentes temperaturas son mezclados en una cámara de la figura:



Balance de masa:

$$\dot{m}^A + \dot{m}^B = \dot{m}$$

Dividiendo entre:

$$\frac{\dot{m}^A}{\dot{m}} + \frac{\dot{m}^B}{\dot{m}} = 1$$

$$x + y = 1$$

Balance de energía:

$$H^A + H^B = H$$



**Ejemplo.** Un flujo de agua caliente a 80°C entra a una regadera a una tasa de 0.5 kg/s mezclándose con un flujo de agua fría a 20°C. Se quiere que la mezcla salga a 42°C. Calcular el flujo de agua fría. Todas las corrientes están a 0.25 MPa.

**Solución.** El balance de masa es:

$$\dot{m}^C + \dot{m}^F = \dot{m}$$

$$x + y = 1$$

El balance de energía:

$$H^C + H^F = H$$

$$H^C + H^F = H$$

$$\dot{m}^C \tilde{H}^C + \dot{m}^F \tilde{H}^F = \dot{m} \tilde{H}$$

$$x \tilde{H}^C + y \tilde{H}^F = \tilde{H}$$

Las propiedades PpT de las tablas de vapor:

$$\tilde{H}^C (80^\circ\text{C}, 250 \text{ kPa}) = 335.02 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\tilde{H}^F (20^\circ\text{C}, 250 \text{ kPa}) = 83.915 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\tilde{H} (42^\circ\text{C}, 250 \text{ kPa}) = 176 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Obtenemos dos ecuaciones:

$$x + y = 1$$

$$335.02x + 83.915y = 176$$

Con dos incógnitas x e y. Resolvemos mediante las reglas de *Kramer*:

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 176 & 83.915 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 335.02 & 83.915 \end{vmatrix}}$$

$$x = \frac{83.915 - 176}{83.915 - 335.02} = \frac{-92.085}{-251.105} = 0.367$$

$$y = 1 - x = 1 - 0.367 = 0.633$$



Entonces:

$$x = \frac{\dot{m}^C}{\dot{m}}$$

$$\dot{m} = \frac{\dot{m}^C}{x} = \frac{0.5 \text{ kg/s}}{0.367} = 1.362 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Finalmente:

$$\dot{m}^F = y\dot{m} = 0.633 \cdot 1.362 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}^F = 0.862 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Que es el flujo de agua fría requerido.

Comentarios. Observe que dependiendo de la referencia consultada para obtener las propiedades  $P\rho T$ , éstas podrían variar un poco.



### III. Los Procesos en Ingeniería Química

#### III.1. De las materias primas a los productos

Los economistas hablan de crear riqueza cuando a una dada materia prima se le agrega valor en forma de capital, conocimiento y trabajo humano. En realidad lo que sucede no es tanto crear sino transformar. El problema es que los economistas se refieren al valor creado en términos monetarios y no tanto a la conversión física, química y biológica que puede sufrir la materia prima. Esta “creación de riqueza monetaria” ha conllevado la falsa creencia que tal creación puede ser ilimitada. Así los economistas de todas las corrientes (salvo los que conocen termodinámica) han inventado otra manera de presentar el móvil perpetuo. Cuando la humanidad no pasaba de mil millones de habitantes el asunto era una mera anécdota académica: la riqueza “creada” podría alcanzar para todos, pero hoy, con más de siete mil millones de seres, los límites de tal creación se ven a simple vista y no tanto por la inmensa riqueza mostrada sino por la basura y polución que las millones de transformaciones de las materias primas dejan a su paso. Y es que los economistas clásicos tampoco han considerado las ineficiencias que existen en todo proceso de transformación de la materia y la energía. En el primer capítulo se mostró un diagrama que enfatiza no tanto la producción lineal del insumo al producto sino la sugerencia que toda economía deberá construirse “circularmente” en el sentido de atenerse a las predicciones de la segunda ley de la termodinámica, esto es a la idea de que todo proceso de conversión conlleva la generación de residuos que bien pueden ser utilizados en algún otro proceso productivo o si ello no es posible, entonces establecer las mejores condiciones de confinamiento a tales desperdicios humanos. Sin pretender agotar el tema ni mucho menos solo abordaremos la transformación de las materias primas que pueden ser transformadas en el llamado sector primario de una economía donde se sitúa precisamente gran parte de la industria química inorgánica y de los hidrocarburos. Esto es, nos concentraremos en los procesos de obtención de moléculas simples como el amoníaco, el ácido sulfúrico y el gas natural entre otros, a partir de sus insumos que provienen de minas y pozos. Pero antes de hacerlo una introducción a los conceptos de *Ingeniería de Procesos* y a la *Ingeniería de Servicios* permitirá establecer las expresiones básicas de la *Ingeniería Química* requeridos para aplicar los balances desarrollados en el capítulo anterior a los *Procesos Industriales*.

#### III.2. Recursos, reservas y TRE

Es célebre el dato de que de mil kilogramos de pechblenda *Marie Curie* obtuvo apenas un decigramo de radio. Estos números no son excepcionales sino la regla. Se conocen miles de minerales “en bruto” pero solo unos dos mil son transformados por su gran impacto en la civilización. Tal perspectiva también aplica a los hidrocarburos y a los insumos biológicos como la madera, el henequén o la pesca. Por ejemplo de un pozo de petróleo que pudiera contener cien millones de barriles en promedio solo son extraídos entre 30 y 40%. Se dice entonces que los recursos de un insumo se encuentran en bruto en la naturaleza y las reservas son los porcentajes de tales insumos que pueden ser extraídos con la tecnología y el capital disponible en ese momento. Se puede disponer del capital pero no de la tecnología y al revés. Así tanto recursos como reservas también son función del tiempo en que se desarrollan las técnicas y/o se dispone del capital. En los últimos años la energía se volvió parte de esta realidad. Esto es, antaño se disponía de la energía cuando el capital y las técnicas podrían concentrar algún material. Ahora, no necesariamente disponiéndose de capital y tecnologías el insumo estará a nuestra disposición: si no existe la energía suficiente tal insumo no podrá adquirirse. Esto se aplica a la misma energía dentro de un concepto denominado *Trayecto de Retorno de la Energía* (TRE). Así, hace 100 años, la energía de un barril



de petróleo retornaba 100 barriles. Hoy es poco menos que 25. Es claro que estos datos corresponden a la información confidencial de cualquier empresa dedicada a la exploración, explotación, enriquecimiento y transformación de toda materia prima. El tema da para tomos enteros pero las ideas expuestas son suficientes para los objetivos de este texto.

### III.3. Los procesos de transformación como operaciones unitarias secuenciadas. El Diagrama Insumo-Producto

La portada del texto muestra un ejemplo de *Diagrama Insumo-Producto* por medio de un *Proceso de Transformación*, en este caso gas amargo, en varios productos, gas dulce que se dirige a otra planta denominada criogénica, gas ácido que se dirige a una recuperadora de azufre, agua amarga que va a una planta tratadora y condensados amargos dirigidos a otra planta de recuperación. Los *Procesos de Transformación* son llevados a cabo dentro de límites físicos conocidos como *Volumen de Control*. En este ejemplo el *Volumen de Control* corresponde a una planta *Endulzadora de Gas*. Estos aparentemente elementales esquemas describen los insumos que se van a transformar en productos a través de un *Proceso* que puede representar miles de transformaciones físicas, químicas y/o biológicas.



Cuando un *Diagrama Insumo-Producto* “se explaya” conforma los *Diagramas de Flujo de Proceso* (DFP) y los *Diagramas de Tuberías e Instrumentación* (DTI). Tales *Diagramas* describen los *Procesos de Transformación* paso por paso en la conversión de los insumos a productos. Estos *Diagramas* son tan complejos que no es posible su reproducción completa en ningún texto, sintetizan miles de horas hombre de trabajo ingenieril de la más alta calidad, resumen años de investigación y desarrollo, forman parte de los documentos básicos del *Know How* de la *Ingeniería Básica*, y son material fundamental en la formación de los buenos ingenieros químicos. Ejemplos de tales *Diagramas* son presentados en el capítulo IV.

Existen tantos diagramas como procesos de transformación de insumos en productos y son una respuesta de ingeniería a la fundamental pregunta: ¿Cómo se transforman las materias primas en productos? Lo que aquí interesa resaltar es que independientemente de cuál sea el proceso utilizado para transformar un insumo en producto, tal proceso no es otra cosa que una secuencia organizada de las operaciones unitarias analizadas en el segundo capítulo. Y los procesos más sencillos corresponden a los *Servicios Auxiliares* que toda planta de proceso debe disponer y que sin los mismos, es imposible que operen.

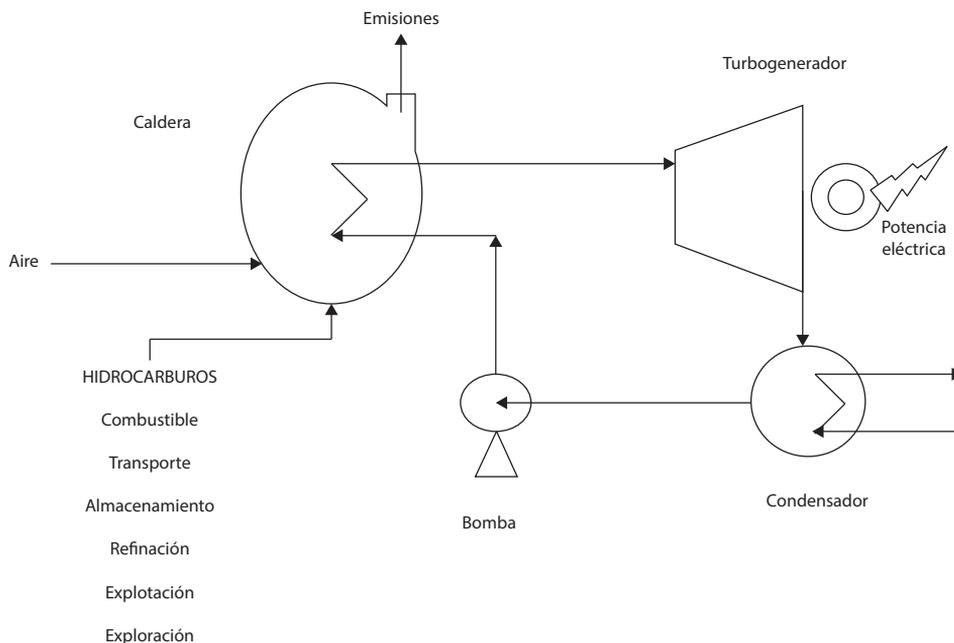


### III.4. Todas las Plantas de Procesos requieren Servicios

Los servicios básicos requeridos por toda planta de procesos suelen clasificarse en: electricidad, agua, vapor y aire. No está de más enfatizar que si alguno de estos servicios falla, colapsa toda la planta. Existen más servicios conocidos como secundarios pero no por ello menos importantes. Entre ellos se encuentran por ejemplo los sistemas de drenaje, protección contra incendios y todo el sistema de seguridad y comunicación de la planta. Para nuestros objetivos estos cuatro son suficientes.

#### III.4.1. Electricidad. Ciclos de Potencia Termodinámicos

La electricidad es un bien de muy alta calidad. Es generada a partir de los ciclos de potencia termodinámicos. En particular el *Rankine*, el *Brayton* y su combinación. Un diagrama de flujo de proceso del ciclo *Rankine* simple, se muestra a continuación:

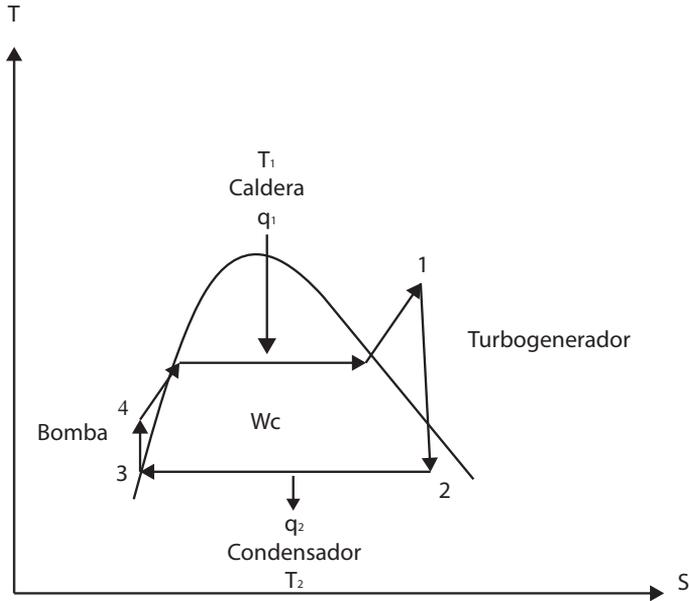


El ciclo *Rankine* se compone de cuatro operaciones unitarias básicas: 1) La caldera donde se llevan a cabo los procesos de combustión de los hidrocarburos con la meta de vaporizar el agua líquida, 2) El turbogenerador, una turbina acoplada a un generador de electricidad donde la electricidad es producida, 3) El condensador, un intercambiador de calor que licua



el vapor extenuado luego de realizar trabajo y 4) La bomba, que hace fluir al agua líquida hacia la caldera donde el ciclo vuelve a iniciar.

El ciclo Rankine es descrito también por medio del diagrama de fases *Temperatura-Entropía*. Fig. III.4.1.1.



**FIGURA III.4.1.1.** Ciclo Rankine en el diagrama Temperatura-Entropía.

El trabajo neto específico del ciclo en kJ/Kg es:

$$w_c = w_T - w_B \approx h_1 - h_2$$

Donde  $w_T$  es el trabajo específico de la turbina y  $w_B$  el trabajo específico de la bomba.  $h_1$  es la entalpía específica del vapor a la entrada de la turbina y  $h_2$  a la salida. El trabajo de la bomba es mucho menor que el de la turbina:

$$w_B \ll w_T$$

El calor específico adicionado por la caldera es:

$$q_1 \approx h_1 - h_2'$$



Donde  $h_2$  es la entalpía del líquido saturado a  $P_2$ . La eficiencia del ciclo es:

$$\eta = \frac{w_c}{q_1} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2'}$$

**Ejemplo.** Una *Central* eléctrica genera 150 MW de potencia y consume carbón a razón de 60 ton/h. Si el poder calorífico del carbón es de 30 MJ/kg, calcular la eficiencia de la *Central*.

**Solución.** De:

$$\eta = \frac{w_c}{q_1} = \frac{150 \text{ MW}}{60 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \cdot 30 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}$$

$$\eta = 30\%$$

**Comentarios.** Hasta la llegada de las *Centrales* de ciclo combinado, 30% era la eficiencia promedio de las centrales de potencia eléctrica. Los ciclos combinados son un parte aguas ya que alcanzan el doble de eficiencia. Hay que recordar también que el carbón sigue siendo el combustible principal para generar la electricidad en el mundo.

### III.4.2. Agua de servicios

El agua que proviene de la naturaleza siempre ha de tratarse para alcanzar alguna utilidad en específico. Esto es, su nivel de pureza es función de su uso final. Si el agua es usada como sustancia entre los compuestos reaccionantes, solvente o alimentar calderas, tal agua debe ser altamente pura. Si el agua será usada como corriente de enfriamiento, su grado de pureza no será tan alto como las anteriores y deberá estar libre de carbonato de calcio que es el compuesto que causa la mayoría de las incrustaciones. El agua para usos sanitarios debe estar libre de patógenos y un proceso de clorado será requerido de manera regular. El agua potable deberá someterse a estándares y normas ya establecidas para la misma. Diversas son los usos del agua y cada uno de los mismos deberá someterse a procesos específicos de purificación para alcanzar los fines deseados.

### III.4.3. Vapor de servicios

El vapor no solo es usado para generar electricidad como ya se vio en el ciclo *Rankine* sino que es imprescindible para proporcionar la energía calorífica durante los procesos de calentamiento y como fuerza motriz directa para mover turbinas y bombas. El vapor usado no es saturado sino sobrecalentado. Con ello se intenta evitar la fase líquida que erosiona los materiales de equipos y tuberías. El equipo usado para generar vapor se le llama caldera y en general está compuesta de dos áreas: el hogar, zona donde el combustible es quemado y la caldera, zona donde el calor se transfiere para vaporizar el agua líquida. Las calderas pueden ser de tubos de humo donde el combustible quemado es transportado o de tubos de agua donde son las corrientes de agua las que fluyen para su vaporización.



### **III.4.4. Aire de servicios**

Aire comprimido es una forma de almacenar la energía de manera portátil, continua, sencilla y fácil de controlar en todo tipo de ambientes incluidos los de mayor riesgo. Los procesos para obtener gas comprimido incluyen como equipos básicos los filtros para separar las partículas del aire y los compresores. La distribución del aire para toda la planta de procesos generalmente hace uso de un sistema de distribución única pero la versatilidad del servicio permite el uso de equipos individuales.



## IV. Procesos de transformación en la industria química

### INTRODUCCIÓN

La *Industria Química* es el área de transformación de materias primas en productos más compleja de nuestra civilización. Como ya ha sido descrito, su historia es milenaria y abarca prácticamente todas las ramas de la industria moderna. Enciclopedias enteras como la *Kirk* han sido publicadas para dar testimonio de la diversidad y complejidad del tema. Como se infiere, este capítulo tan solo resguarda aquéllas moléculas que por la trascendencia de su escala de producción industrial son parte constitutiva de nuestra civilización pese al gran desconocimiento del público en general sobre su existencia y modos de obtención. El objetivo de este capítulo es introducir al alumno de *Ingeniería Química* desde el primer semestre al conjunto de operaciones básicas que constituyen los procesos particulares para obtener ácidos, álcalis, sales y otras moléculas sin cuya presencia nuestra vida cotidiana sería más *penosa* y difícil de sobrellevar. No pretende ser exhaustivo sino mostrar las operaciones básicas en forma de *Diagramas Insumo-Producto* y *Diagramas de Flujo de Procesos* elementales para llevar a cabo las transformaciones físicas y químicas necesarias para transformar materias primas en productos. Todos los ejemplos mostrados siguen la siguiente secuencia, cuya estructura se pretendió lo más didáctica posible: *Antecedentes, Diagrama Insumo-Producto, Fundamentos Físicoquímicos del Proceso, Descripción del Proceso* y *Diagrama de Flujo de Procesos*.

Como podrá ya comprenderse a estas alturas es difícil no sobrevalorar el sector de la industria química. En este capítulo solo se hará una descripción general enfatizando que su estudio por parte del alumno debe ir acompañado de las indicaciones de su profesor. La figura IV.1 describe las conexiones entre los diferentes procesos planteados y debe considerarse meramente ilustrativo dada la gran complejidad de la interrelación real pero permite observar la secuencia de las cadenas verticales y horizontales que son las que predominan en toda la industria química. Cada eslabón de las cadenas se lleva a cabo en instalaciones especializadas altamente complejas según *know how* producto de décadas, incluso centurias, de investigación y permanentemente sujetas a mejoras e innovaciones. Las capacidades de producción varían en amplios intervalos y pueden ir desde los cientos a las miles de toneladas por día. Todos los procesos son grandes consumidores de energía en forma de calor para bajar, subir o mantener constante la temperatura dentro de los intercambiadores de calor, vaporizadores, cristalizadores o generadores de vapor; en forma de trabajo mediante el movimiento de compresores, ventiladores, bombas o turbinas y en forma de energía eléctrica para la iluminación, seguridad y operación de miles de motores y aparatos eléctricos, electro-mecánicos o electrónicos. Hay que observar cómo del aire, agua y minerales sólidos, líquidos y gaseosos la Ingeniería Química es capaz de transformarlos en moléculas específicas como el amoníaco, ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidrógeno, formalina, hidróxido de sodio, ácido fosfórico, combustibles y materiales que a su vez son intermediarios para fabricar fertilizantes, plásticos, telas, medicamentos y un sinnfin de bienes como ya ha sido descrito y que conforman la base material de nuestra actual civilización. Los procesos estudiados aquí son introductorios y enfatizamos el requerimiento de que el alumno los analice acompañado con las indicaciones de su profesor.

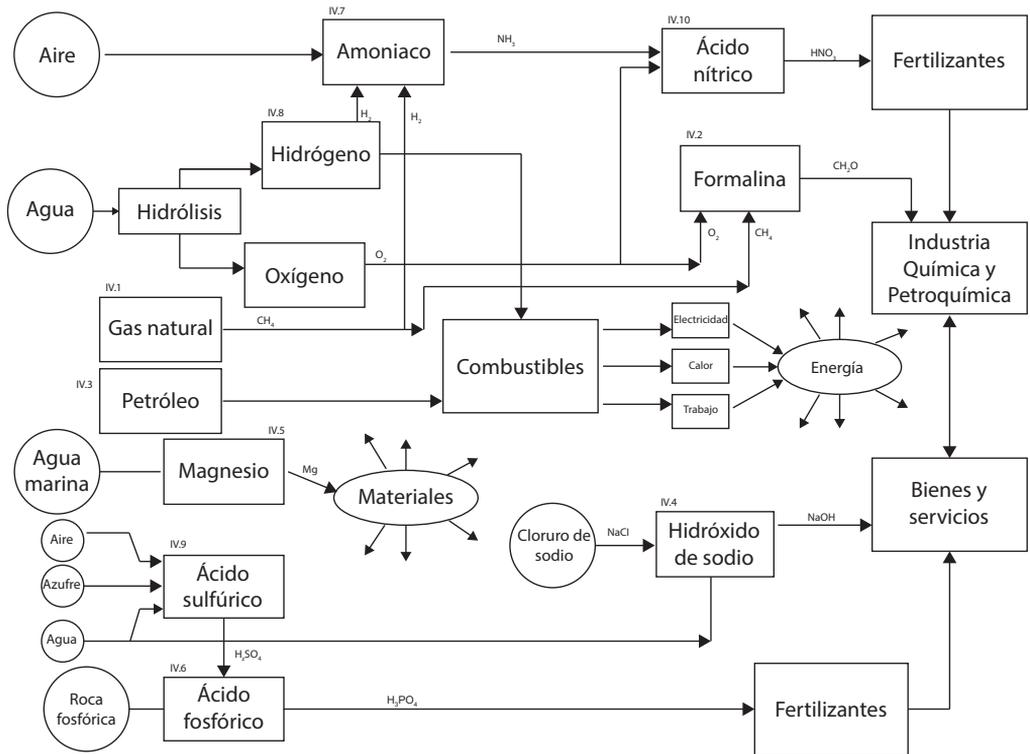


FIGURA IV.1. Conexiones del capítulo IV.



## IV.1. Gas natural

### ANTECEDENTES

Vinculado a la historia del petróleo pero conservando sus propias particularidades, el gas natural está constituido principalmente por metano  $\text{CH}_4$ , etano  $\text{C}_2\text{H}_6$ , propano  $\text{C}_3\text{H}_8$  y butano  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , naftas, ácido sulfhídrico  $\text{H}_2\text{S}$  y dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ . Sus fuentes naturales se encuentran tanto asociadas con el petróleo (gas húmedo) como sin él (gas seco e hidratos de metano). Conocido por los persas y chinos, su historia moderna comienza con su uso como gas de alumbrado en *Londres* y *París* a finales del siglo XVIII. En 1855 *R.W. Bunsen* inventa su famoso mechero y con el mismo inicia la industria de los quemadores de gas. Producto de procesos de descomposición orgánica el metano también es hallado en pantanos y basureros. Es constituyente del gas de hulla (carbón), conocido como grisú. Condensa a  $-162^\circ\text{C}$ , sus intervalos de explosividad están entre 5 y 15 % en volumen de aire y su calor de combustión asciende a 50 MJ/kg. El metano es el combustible principal para generar electricidad en las *Centrales de Potencia de Ciclo Combinado* y también es materia prima para la síntesis química de metanol, formaldehído, formalina y adhesivos entre otras muchas cadenas de producción industrial. Del etano se obtiene el polímero de mayor importancia económica y de impacto ambiental como lo es el polietileno. La mezcla propano-butano constituye el célebre combustible casero GLP (*Gas Licuado a Presión*). De las naftas, que es una cotizada y compleja mezcla de hidrocarburos ligeros de muy alta calidad, se obtienen lubricantes, tintes y medicamentos entre otros bienes de consumo cotidiano y del ácido sulfhídrico se obtiene hidrógeno y azufre. Como puede verse el gas natural es de una importancia similar a la del petróleo. El consumo mundial de *Gas Natural* asciende a 3 670 billones de metros cúbicos por año. Las modernas plantas pueden procesar hasta 14 millones de metros cúbicos cada día.

En este capítulo solo se describirá el proceso criogénico para la obtención del metano separado del resto de hidrocarburos ligeros a partir del gas dulce, libre de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO



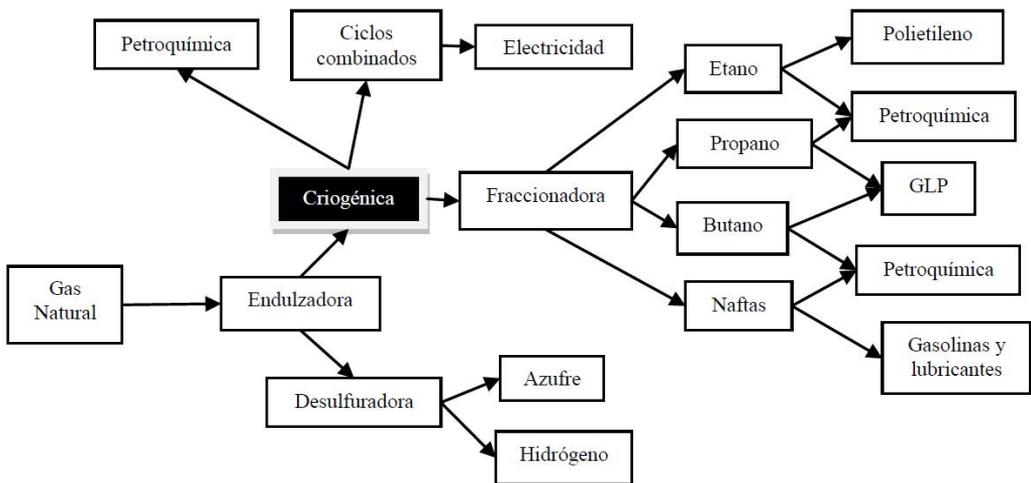
### FUNDAMENTOS FISIQUÍMICOS DEL PROCESO

La temperatura de condensación del metano es  $-162^\circ\text{C}$ ; etano  $-89^\circ\text{C}$ ; propano  $-42^\circ\text{C}$  y el butano  $-1^\circ\text{C}$ . Esta diferencia de temperaturas permite aplicar un proceso de separación por destilación inversa; esto es, en vez de separar por fraccionamiento los componentes de una mezcla por calentamiento, tal separación se realiza por enfriamiento. Para alcanzar la temperatura de condensación del etano que permitiría separar al metano como gas mientras el etano y resto de hidrocarburos ligeros se separa en fase líquida se hace uso de la alta presión con la que el gas natural llega al *Complejo* y mediante trenes de enfriamiento, expansiones adiabáticas y el fenómeno de *Joule-Thomson*, bajas temperaturas son alcanzadas. El gas natural extraído de pozos pasa a través de separadores líquido-vapor en los límites de batería. El gas natural, como ya se dijo, está constituido por metano, etano, propano, butano y naftas. Se le denomina “amargo” por integrar entre 2-3% en volumen de ácido sulfhídrico y 3-4% en volumen de dióxido de carbono. El proceso para quitarle



estos dos componentes se llama “endulzamiento” y se lleva a cabo en dos plantas diferentes: una para endulzar los líquidos y la otra para endulzar los gases. El producto de ambas plantas es un gas libre del ácido sulfhídrico y dióxido de carbono que son enviados a otra planta donde se recupera el azufre y el hidrógeno. Para separar los componentes del gas natural haciendo uso de estas propiedades son requeridas cuatro plantas de procesos diferentes: la primera llamada “endulzadora” tiene como meta quitar el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono al gas natural “amargo” de entrada. La segunda llamada “desulfuradora” descompone el ácido sulfhídrico en sus componentes hidrógeno y azufre. La tercera llamada “criogénica” separa el metano como gas y deja una mezcla de condensados que son enviados a la cuarta planta de procesos llamada “fraccionadora” donde se obtiene el etano, propano, butano y naftas.

El *Diagrama de Bloques* que describe estas transformaciones se muestra en la fig. IV.1.1.



**FIGURA IV.1.1.** Diagrama de bloques para el procesamiento del gas natural.

El proceso estudiado en este capítulo corresponde a la planta criogénica.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE LA PLANTA CRIOGENICA

El gas natural “dulce” procedente de las respectivas plantas endulzadoras llega a una presión de 70 kg/cm<sup>2</sup> (7 MPa o 1029 psig) y 45°C. Ver figura IV.1.2. Entra al enfriador EA-1 que disminuye su temperatura a 35°C. Se envía a los deshidratadores DA-01 que tienen como propósito quitarle toda el agua y evitar que por las bajas temperaturas sus cristales taponen los conductos. Ya seco, el gas se dirige al tren de enfriamiento EA 2,3,4 y a los sistemas de expansión-compresión GC-GB 1 y 2, que baja su temperatura a -18°C, -45°C, -75°C y -97°C respectivamente, cuyas corrientes líquidas que proceden de los separadores FA-2,3,4,6, alimentan los platos 18, 8, 6 y 1 de la torre desmetanizadora CA-01. El gas que sale de la torre desmetanizadora a -97°C por su domo es usado como fluido que contribuye a enfriar el gas dulce de entrada el cual, ya frío, es comprimido en el compresor de alta presión GB-03 a 8 MP que es enviado fuera de



los límites de batería a las *Plantas* petroquímicas y de *Ciclo Combinado*. Una pequeña fracción de este gas es enviado al calentador EA-01 para formar la corriente de secado usada en los deshidratadores DA-01 misma que es reciclada. El etano, propano, butano y naftas en fase líquida y que se salen de los fondos de la torre desmetanizadora CA-1, son enviados fuera de los límites de batería hacia la planta Fraccionadora.

## DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

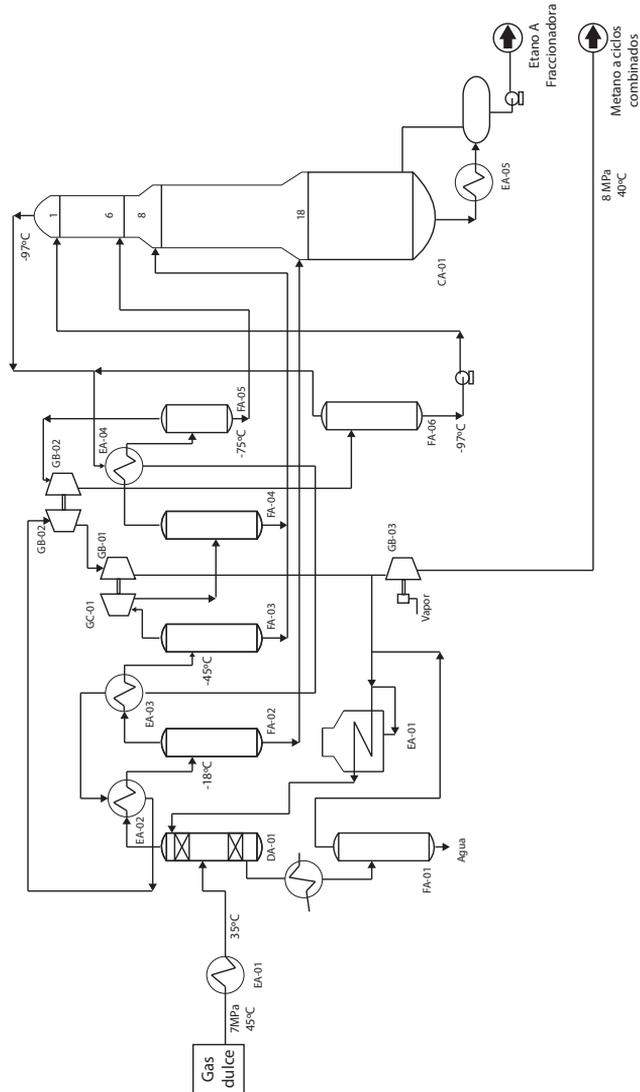


FIGURA IV.2. Diagrama de Flujo de Procesos de la Criogénica.



## IV.2. Formalina

### ANTECEDENTES

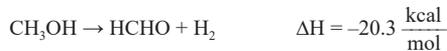
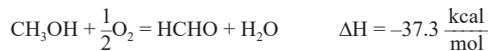
La formalina es una solución al 37% en peso de formaldehído en agua con menos del 1% en peso de metanol utilizado como estabilizador. Constituye uno de los eslabones verticales más importantes en el procesamiento industrial del gas natural del cual es obtenido el metano y a partir de éste se sintetiza el metanol y con el mismo se obtiene el formaldehído que al ser diluido en agua es obtenida la formalina. La formalina es precursora básica para sintetizar adhesivos, recubrimientos, resinas, aditivos y otros diversos bienes de consumo cotidiano. La producción mundial asciende a más de 780 mil toneladas al año. Las plantas en promedio tienen una capacidad de producción de 96 toneladas diarias.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO



### FUNDAMENTOS FISCOQUÍMICOS DEL PROCESO

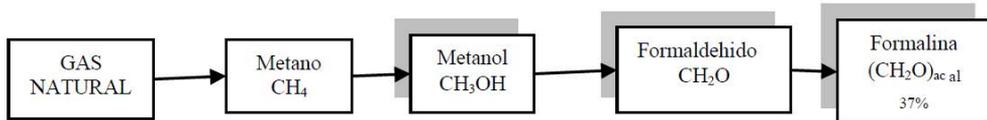
Las dos reacciones fundamentales y deseadas son orientadas al hacer uso de catalizadores de plata. Las mismas son:



La reacción se considera casi instantánea debido a las condiciones de presión y temperatura a las cuales se llevan a cabo y a la presencia del catalizador.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El siguiente *Diagrama de Bloques* resume la cadena de su obtención.

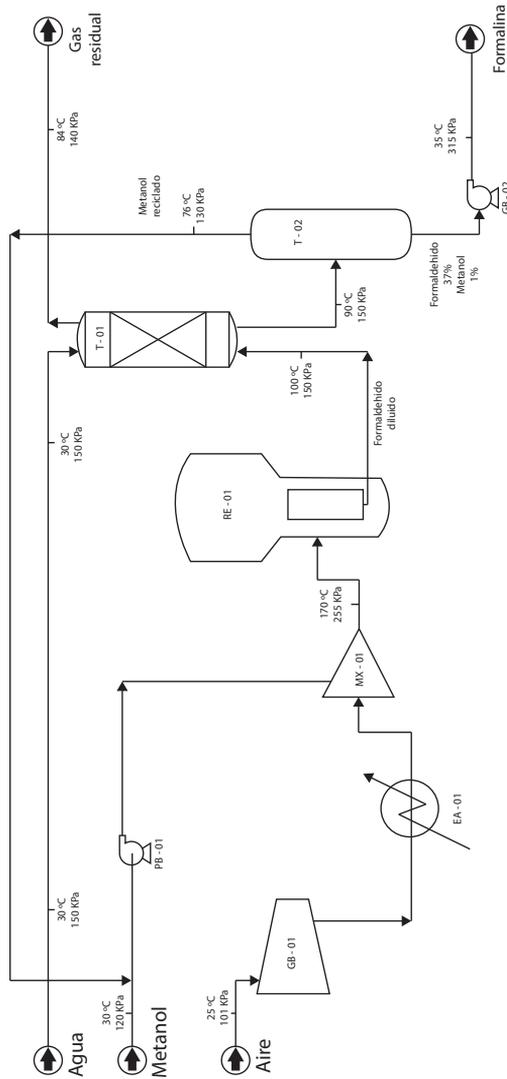


El proceso descrito aquí es a partir del metanol (recuadros sombreados). Ver también figura IV.2.1. Se inicia con el acondicionamiento de la materia prima al comprimir aire en el compresor GB-01, calentarlo en el intercambiador EA-01 y mezclarlo con el metanol previamente bombeado en la bomba PB-01. La mezcla obtenida sale a 170°C y 255 kPa la cual es enviada al reactor RE-01 donde se sintetiza el formaldehído el cual sale del reactor a 100°C y 150 kPa y se



alimenta al absorbedor T-01 que le quita gases residuales enviados a límites de batería a 84°C y 140kPa. La solución agua-formaldehído se envía a la torre de destilación T-02 donde se concentra hasta el 37% con 1% de metanol obteniéndose la solución formalina siendo bombeada por el equipo GB-02 hacia los límites de batería a 35°C y 315kPa. El metanol sobrante es reciclado para reiniciar el proceso a 76°C y 130kPa.

### DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO



**FIGURA IV.2.1.** Diagrama de Flujo de Procesos para obtener formalina.



## **IV.3. Petróleo**

### **ANTECEDENTES**

Con más de 90 millones de barriles extraídos diariamente en el mundo, el petróleo es la materia prima fundamental de la actual civilización. Conocido por egipcios, babilonios y mayas era usado como impermeabilizante, combustible y lubricante. Se clasifica según su densidad en  $\text{g/cm}^3$ : *Extra-pesados* más de 1; *Pesado* 1-0.92; *Mediano* 0.92-0.87; *Ligero* 0.87-0.83 y *Super-ligero* menos de 0.83. Su composición es compleja y depende del lugar geográfico del cual se extrae pero sus contenidos de carbono e hidrógeno son mayoría encontrándose entre el 90 y 95%, el resto corresponde al azufre 0.1-8% y en mucho menor porcentaje metales como vanadio, níquel, magnesio, cobalto, cromo y titanio. Los compuestos hidrocarbonados abarcan moléculas lineales como alcanos, alquenos y alquinos y sus isómeros; aromáticos como bencenos, toluenos y xilenos; cicloalcanos mono y policíclicos; sustancias resinosas y asfálticas y compuestos complejos que integran al oxígeno, nitrógeno y al azufre, este último formando mercaptanos que son mezclados con el gas natural y GLP para identificar sus potenciales fugas mediante su olor característico.

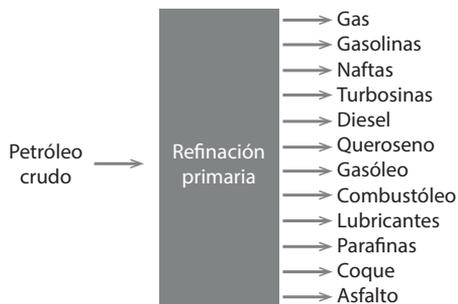
Las cadenas de transformación del petróleo abarcan cientos de ramificaciones que no es posible reproducir aquí. Dentro de las mismas se encuentran procesos de fraccionamiento donde se separan mezclas de hidrocarburos más o menos homogéneas como las gasolinas y el diesel; la desintegración molecular que rompe grandes moléculas para obtener otras más pequeñas; el rearreglo de la estructura molecular para obtener moléculas en forma de anillo o procesos de mezclado, por ejemplo entre el propano y el butano para obtener el célebre GLP. Para hacer posible estas transformaciones, junto a la densidad, se hace uso de otras propiedades como la viscosidad, masas moleculares, temperaturas de ebullición, temperaturas de cristalización, propiedades ópticas y eléctricas, conductividades térmicas, capacidades caloríficas, calores de combustión y propiedades de solubilidad entre otras tantas propiedades del petróleo.

En general la tecnología petrolera suele dividirse en cuatro partes: exploración, explotación, refinación y petroquímica. Cada una con sus propias características y proyectos de innovación tecnológica, prácticamente inexistentes en México. La exploración hace uso de métodos geológicos y geofísicos mediante muestreo en campo y uso de sondas acústicas y electromagnéticas cuyos resultados son interpretados mediante algoritmos computacionales bastante sofisticados y cuyos resultados integran modelos tridimensionales que permiten visualizar las dimensiones y características del recurso. Detectado el recurso se procede a su explotación a través de una recuperación primaria que depende de la presión del pozo y de la naturaleza del suelo que lo rodea. Por sí sola esta energía potencial del pozo apenas permitiría extraer entre 15 y 20% del recurso y es necesario aplicar técnicas de bombeo de fluidos para una recuperación secundaria que podría alcanzar el 40% de extracción del crudo. Técnicas aún más sofisticadas podrían aumentar tal porcentaje hasta un límite que es económico: si el crudo que se extrae resulta más barato que las tecnologías que se aplican en su extracción, es práctica dejar tal petróleo y esperar el desarrollo de técnicas más económicas. Ya extraído, el crudo se somete a un proceso de separación y destilación primaria donde por precipitación se le quita el agua, por hidrogenación se le quita el azufre y por destilación se separan hidrocarburos cuyas propiedades fisicoquímicas son homogéneas como gasolinas, turbosinas y diesel. Estos procesos se realizan en plantas conocidas como Refinerías. Las refinerías proporcionan entre el 40-45% de la energía consumida en el mundo (el resto se distribuye entre el gas natural, el carbón y la leña), y fabrica el 95% de los combustibles requeridos en el transporte terrestre, marítimo y aéreo. Existen más de 600 refinerías en el mundo con una capacidad instalada para procesar más de 98 millones de barriles diarios. Las capacidades de producción de cada refinería oscilan entre los 133 mil barriles hasta 1.2 millones de barriles diarios. Finalmente un pequeño porcentaje de las mezclas de hidrocarburos obtenida de la refinación del petróleo se somete a un conjunto de procesos llamados petroquímicos cuyo universo se mide en cientos si no es que en miles de etapas para obtener prácticamente la mayoría de los bienes que consumimos todos los días.



Aquí solo se describirá la llamada destilación primaria del crudo.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO



### FUNDAMENTOS FISICOQUÍMICOS DEL PROCESO

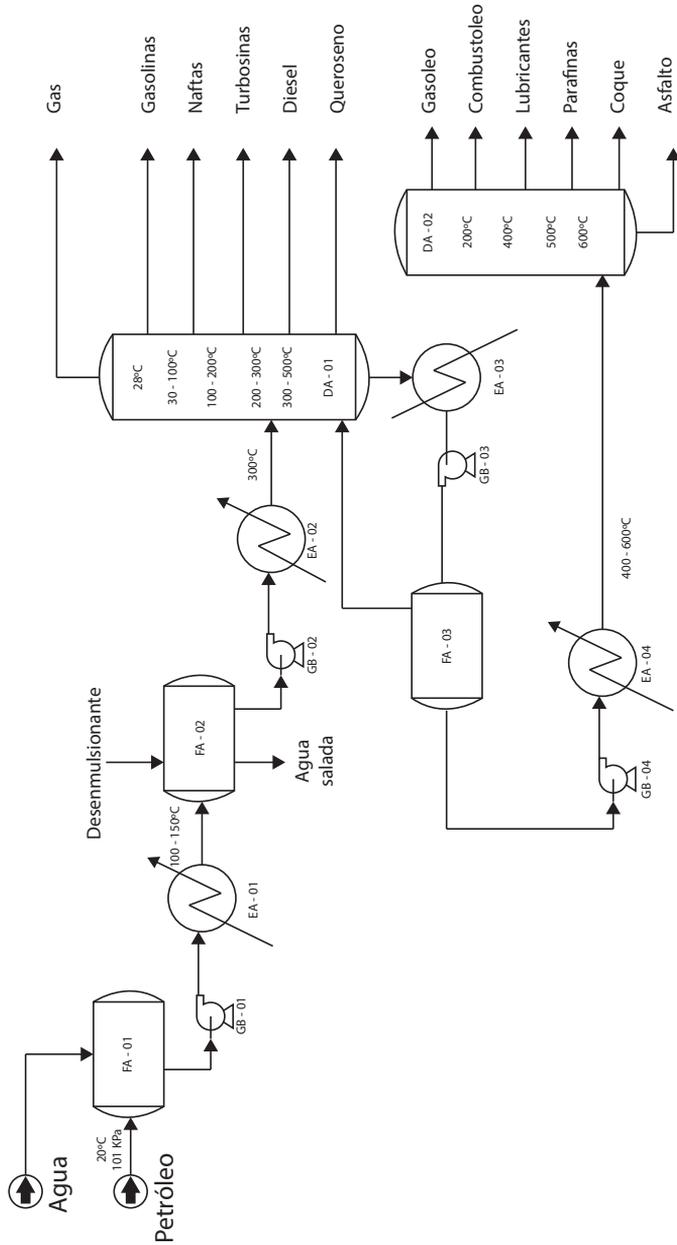
Pese a la alta complejidad de la composición del petróleo, algunas decenas de sus moléculas pueden conformar mezclas cuyas propiedades son homogéneas como el gas natural, las naftas, el queroseno, las gasolinas, las turbosinas, los diesel y los combustóleos. Algunos de estos como el queroseno y las gasolinas fueron obtenidos al inicio de la industria pero solo el primero se usaba para iluminar y las segundas, antes de la llegada del automóvil, se desechaban. Cada mezcla de hidrocarburos homogénea posee su propia temperatura de ebullición y cuya diferencia hace posible el proceso de destilación. Así por ejemplo el gas ebulle debajo de cero grados Celsius, las naftas entre los 30-200 °C, el queroseno 170-300 °C y el combustóleo 200-350 °C.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Ver figura IV.3.1. Petróleo crudo a 20°C y 101 kPa proveniente de los pozos entra al tanque FA-01 donde parte del agua se precipita. Se bombea y calienta hasta los 150°C por medio de la bomba GB-01 y EA-01 respetivamente y se envía al separador FA-02 donde sales y residuos sólidos son separados del petróleo mediante técnicas desmenuzantes y campos eléctricos que permiten aglutinar las salmueras que por diferencia de densidades son depositados en los fondos del tanque. El crudo así tratado es bombeado con la bomba GB-02 y calentado en el intercambiador EA-02 a 300°C y enviado a un tanque refinador a presión atmosférica DA-01 que opera entre los 28 y 500°C. En tal tanque atmosférico se separan por diferencias de puntos de ebullición el queroseno, diesel, turbosinas, naftas, gasolinas y gas. Estos tres últimos son los componentes más ligeros y son enviados a diversas plantas para su tratamiento. Los componentes más pesados del petróleo son bombeados a través de la GB-03 y 04 a un segundo proceso de refinación a la temperatura de 600°C mediante el calentador EA-04. La torre DA-02 trabaja a bajas presiones (al vacío) y recibe los componentes más pesados del petróleo. En esta torre DA-02, que opera entre 200 y 600°C, son obtenidos los asfaltos, el coque, parafinas, lubricantes, combustóleo y gasóleos. Estos productos también son enviados a diversas plantas para un tratamiento adicional.



**DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO**



**FIGURA IV.3.1.** Diagrama de Flujo de Proceso para la Refinación Primaria del Petróleo.



## IV.4. Hidróxido de sodio

### ANTECEDENTES

Junto a la sosa ash o soda (carbonato de sodio) y el bicarbonato de sodio, el hidróxido de sodio (sosa cáustica) constituyen la triada de compuestos del sodio (álcalis), masivamente utilizados en la historia de la civilización hasta la actualidad. Extraído originalmente de plantas, árboles y arbustos que crecían en suelos salitrosos, los álcalis de alta calidad provenían de las especies *salsola sativa*, papilosa y kali pero, también, el fresno, pacana, haya, arce y castaño eran usados como insumos importantes. El proceso de obtención consistía en que durante el periodo de floración, a finales de la primavera, los vegetales se cortaban, machacaban y quemaban durante varios días hasta obtener una especie de roca azulada. Esta era pulverizada y mezclada con agua obteniendo una solución de álcalis la cual era usada para fabricar jabón, vidrio y el blanqueo de tejidos. Su demanda creció a tal grado en las ciudades que los bosques europeos empezaron a resentir la deforestación. El rey *Luis XVI* ordenó a la *Academia de Ciencias de Francia* ofrecer un premio a quien obtuviera la sosa con otras materias primas. Fue *Nicholas Leblanc*, nacido en *IvroyePré* el 6 de diciembre de 1742, quien instalando un pequeño laboratorio en la *Universidad de Paris*, obtuvo los primeros cristales de carbonato de sodio a partir de la sal común y el ácido sulfúrico. Machacaba el sulfato sódico obtenido y lo calentaba mezclado con caliza y carbón vegetal en un horno hasta la obtención del carbonato de sodio. Éste era separado y concentrado por medio de la cristalización. En 1791 *Leblanc* patentó su proceso pero el gobierno de entonces, controlado por los revolucionarios franceses, no reconoció su trabajo. El proceso de *Leblanc* al no tener la protección de ley, fue utilizado en diversos países que así se ahorraron tiempo, dinero y esfuerzo empezando a beneficiarse de inmediato mientras *Leblanc*, no pudo recuperar su inversión; desesperado y en la miseria se suicida el 16 de enero de 1806. Décadas después el gobierno quiso enmendar su error, favoreciendo con una renta a los herederos del ilustre químico.

En la actualidad el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y el cloro se obtienen mayoritariamente por medio de la electrólisis de una solución salina. Las tres principales tecnologías al respecto son la electrólisis en pilas de mercurio que predomina en un 55% en *Europa*; la electrólisis de diafragma (*Asbestos*) que predomina en EU en un 75% y, la electrólisis de membrana (*Nafion*, *Flemión*), que en Japón predominan hasta en el 90%. Los dos primeros procesos son un invento de finales del siglo XIX y la electrólisis de membrana de la década de los setentas del siglo XX debido a la investigación de *Dupont* al sintetizar las membranas *Nafion*. El hidróxido de sodio es usado para la síntesis de compuestos, en la industria metalúrgica, papelera y textil, para fabricar jabones y para el tratamiento de las aguas. Su producción mundial asciende a más de 90 millones de toneladas al año. El proceso estudiado aquí es la electrólisis de membrana por ser el más amigable con el ambiente y el que desplazará a los otros en las próximas décadas.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO





**FUNDAMENTOS FISICOQUÍMICOS DEL PROCESO**

Los procesos de separación por electrólisis se fundamentan en las leyes de *Faraday*. La *Primera Ley* establece que la masa teórica o de *Faraday*:  $m_T$  en gramos de una sustancia que se deposita en un electrodo, es directamente proporcional a la corriente eléctrica  $Q$  en *Coulomb*, que pasa por el electrolito durante el tiempo  $t$  en horas.

$$m_T \propto Q$$

$$m_T = EQ$$

$$m_T = EIt$$

Donde:

$E =$  *Equivalente electroquímico*  $\frac{g}{A-h}$ . Por ejemplo Para el cloro  $E_{Cl_2} = 1.3236 \frac{g}{A-h}$ . Para el hidróxido de sodio  $E_{NaOH} = 1.492 \frac{g}{A-h}$ . Para el hidrógeno  $E_{H_2} = 0.036 \frac{g}{A-h}$ .

$I =$  Intensidad de corriente [A].

La segunda ley de *Faraday* afirma que los equivalentes electroquímicos  $E$  de las sustancias son proporcionales a sus equivalentes químicos:

$$E \propto \frac{M}{g}$$

$$E = \frac{1}{F} \frac{M}{g}$$

Sustituyendo en la primera ley:

$$m_T = \frac{Mit}{Fg}$$

Donde:

$M =$  Masa molecular de la sustancia.

$g =$  Valencia o número de electrones transferidos.

$$F = 96497 \frac{C}{g - equiv} = 0.0268 \frac{A-h}{g - equiv} = \text{Constante de Faraday}$$

Con estas leyes se define la eficiencia del proceso o corriente.

$$\eta_c = \frac{m_e}{m_T} = \frac{\text{masa experimental depositada}}{\text{masa de Faraday}}$$

$$\eta_c = \frac{1000 \frac{g}{kg} \cdot m_e}{EIt}$$



Y la eficiencia energética:

$$\eta_E = \frac{E_T}{E_e} = \frac{\text{Energía teórica}}{\text{Energía experimental}}$$

$$E_T = \frac{\sqrt{T} It}{m_T}$$

$$E_e = \frac{\sqrt{e} It}{m_e}$$

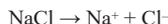
$$\eta_E = \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{e}} \eta_e$$

Donde:

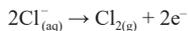
$$\sqrt{T} = \text{Voltaje teórico [Volt} = \frac{\text{J}}{\text{C}}\text{]}.$$

$$\sqrt{e} = \text{Voltaje experimental [Volt]}.$$

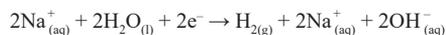
Para el caso particular de la obtención del hidróxido de sodio a partir del cloruro de sodio. El cloruro de sodio se disocia en solución como:



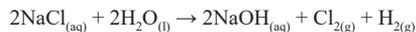
En el ánodo se lleva a cabo la siguiente reacción:



En el cátodo:



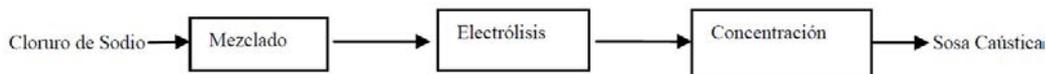
Y la reacción total es:



Esta reacción electroquímica como se verá más abajo se lleva a cabo en la celda EA-01.

## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

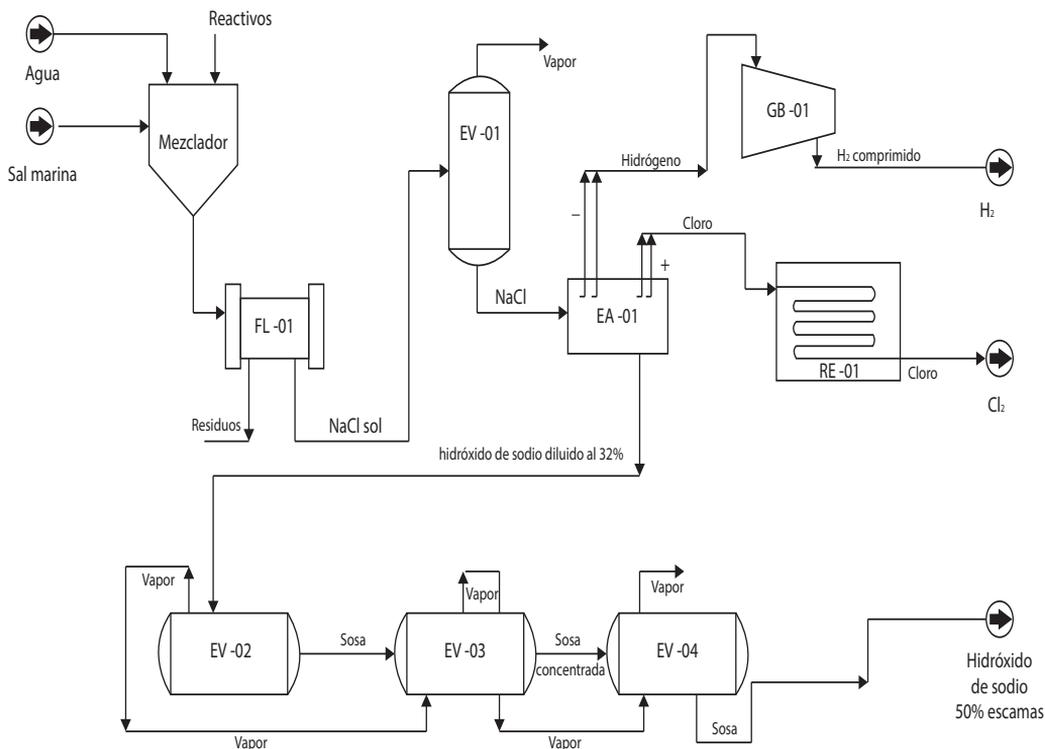
El diagrama de bloques que resume el proceso se muestra a continuación:





Sal es mezclada con agua en el equipo *Mezclador* (ver figura IV.4.1), para formar una solución de cloruro de sodio la cual se filtra en el filtro FL-01, obteniéndose residuos y la solución de cloruro de sodio. La solución es enviada al evaporador EV-01 para conformar una solución saturada. El cloruro de sodio se alimenta en la cuba electrolítica EA-01 donde es separado en sus componentes: *Cloro*, que se desprende como gas en el ánodo, se condensa en el refrigerador RE-01 y se envía a otra planta de procesos para su uso particular; el *Sodio* reacciona con el *Agua* para obtener el *Hidróxido de Sodio* al 32%, el cual a través del tren de evaporaciones sucesivas en los equipos EV-02, 03 y 04 se obtiene un álcali del 50% son enviadas fuera de límites de batería para su empaque y distribución. Finalmente se obtiene el *Hidrógeno* en el cátodo de la cuba de electrólisis el cual se comprime en el compresor GB-01 y es enviado fuera de los límites de batería hacia otra planta de procesos. Los parámetro típicos de operación del electrolizador son a 80-85°C para el voltaje de celda 3-3.6 volt, densidad de corriente 3-5 kA/m<sup>2</sup> y el mejor consumo de electricidad por tonelada de hidróxido de sodio producido de 2400 kWh.

**DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO**



**FIGURA IV.4.1.** Diagrama de Flujo de Proceso de la Obtención del Hidróxido de Sodio.



## IV.5. Magnesio

### ANTECEDENTES

El magnesio es un metal plateado y dúctil que pertenece al grupo de los alcalinotérreos de la tabla de Mendeleiev. En 1808 *Davy* lo obtuvo por electrólisis. Sus materias primas son la dolomita, magnesita, carnalita y las salmueras marinas. También es obtenido del reciclado de diversos residuos y chatarra que lo contienen. La mayoría del magnesio se alea con el aluminio para dar piezas ligeras de gran resistencia. Después del hierro, zinc y el aluminio, el magnesio es el metal de mayor demanda en el mundo proporcionando propiedades anticorrosivas, facilidad de soldadura y de bajas densidades a las aleaciones donde es constituyente. Con tales aleaciones se fabrican bicicletas, herramientas eléctricas, autopartes y componentes de aviones y diversos equipos. Como carbonato de magnesio se extrae de sus minerales dolomita y magnesita. Como óxido de magnesio es usado en la fertilización de los suelos y en suplementos dietéticos. Forma parte de la molécula de clorofila en los vegetales. El agua de mar lo contiene en grandes cantidades en forma de cloruro de magnesio, siendo el compuesto de mayor abundancia después del cloruro de sodio. En 1941 la *Dow Chemical* obtuvo de su primera planta 22 toneladas diarias de magnesio del agua marina por electrólisis que para la década de los sesenta la incrementó a 92 mil toneladas al año. Su producción anual asciende en el mundo a 500 mil toneladas. El proceso que se describe en este capítulo es la obtención del magnesio del agua marina.

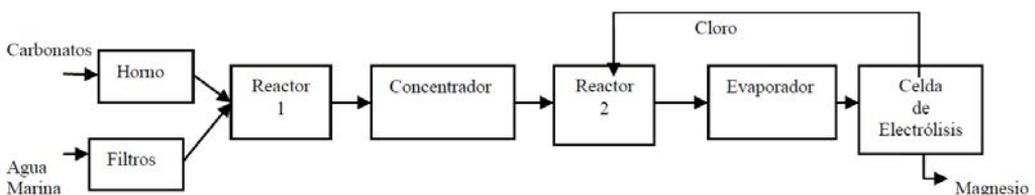
### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO



### FUNDAMENTOS FISCOQUÍMICOS DEL PROCESO

El hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es un compuesto de menor solubilidad ( $K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-11}$ ) que el cloruro de magnesio  $\text{MgCl}_2$  de solubilidad ( $w_{\text{MgCl}_2} = 54.5 \frac{\text{g}}{100\text{g}_{\text{Agua}}}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), que es el compuesto más abundante después del cloruro de sodio en el agua marina como ya se dijo. Una etapa fisicoquímica clave del proceso es obtener el hidróxido del cloruro, precipitarlo mediante el proceso del ión común, concentrarlo y volver a obtener el cloruro que es el que finalmente es separado por electrólisis para obtener el magnesio.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO





El agua marina se filtra y se hace reaccionar con la cal,  $\text{CaO}$  (ver figura IV.5.1), obtenida previamente de la calcinación del carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , para obtener el hidróxido de calcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , éste reacciona con el cloruro de magnesio,  $\text{MgCl}_2$ , para formar el hidróxido de magnesio,  $\text{Mg(OH)}_2$ , en el reactor 1. El mismo que precipita por ser menos soluble que el cloruro mediante el llamado efecto de ión común. El hidróxido se filtra y concentra haciéndose reaccionar con ácido clorhídrico en el reactor 2, para volver a obtener el cloruro de magnesio pero ahora ya concentrado y en mayor cantidad. Finalmente el cloruro se seca, funde y electroliza obteniéndose cloro que vuelve a recircularse para reiniciar el circuito y también se obtiene el magnesio, mismo que se prepara para su distribución y venta.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

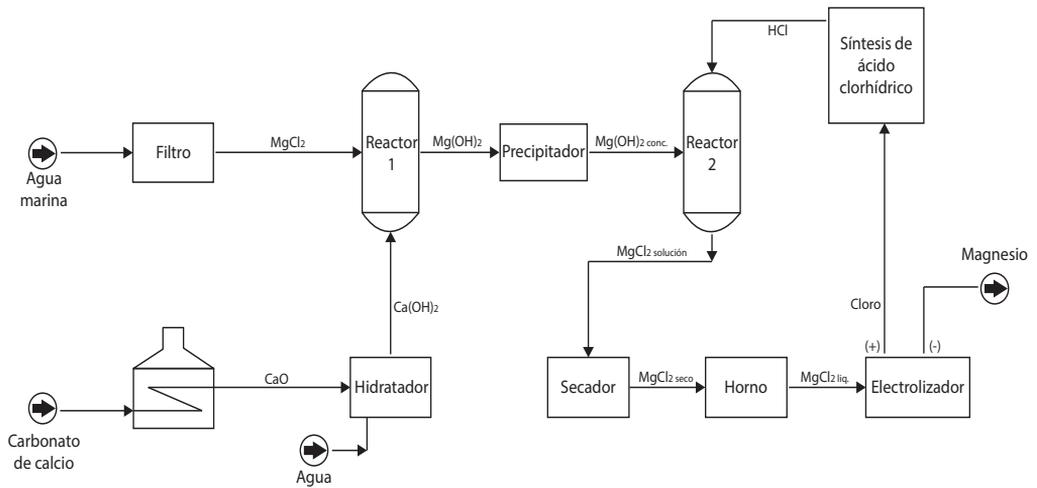


FIGURA IV.5.1. Diagrama de Flujo de Procesos para la Obtención del Magnesio.



## IV.6. Ácido fosfórico

### ANTECEDENTES

El ácido fosfórico  $H_3PO_4$ , es un compuesto incoloro, cristalino y soluble en agua. El 80% se usa para obtener fertilizantes y el resto para complementos alimenticios, obtener fosfatos de sodio, potasio, calcio y amonio. También es usado para acidular bebidas y alimentos y tratar superficies metálicas.

El ácido fosfórico fue descubierto en 1777 por dos de los mejores químicos del siglo XVIII, *Karl Wilhelm Scheele* y *Johan Gottlieb Gahn*, aplicando ácido nítrico sobre cenizas de hueso. Sin embargo, el ácido fosfórico así obtenido no tuvo aplicaciones generales ni prácticas durante años.

El interés inicial en la fabricación del ácido fosfórico para uso como fertilizante aparece descrito en el libro titulado: “*Química Orgánica y su aplicación en la Agricultura y Filosofía*” de *Justos Von Liebig*, (1840). Sin fósforo no hay vida y las plantas lo absorben a través de las soluciones del ácido fosfórico  $H_3PO_4$ . Industrialmente se obtiene del mineral apatita  $Ca_3(PO_4)_2$  que será el proceso estudiado aquí. También el ácido fosfórico es obtenido directamente del elemento fósforo en un proceso interesante que por razones de espacio no es analizado aquí pero el lector puede estudiarlo en las referencias respectivas. La reacción básica para la obtención del elemento fósforo es la reducción del fosfato de calcio terciario con silicato y carbón a  $1500^\circ C$ .

Uno de los problemas a resolver son los desperdicios que en forma de fosfoyeso, una mezcla compleja formada principalmente de sulfato de calcio, provocan al ambiente. Una idea interesante es que el fosfoyeso pueda ser considerada materia prima para la obtención de tierras raras, insumos imprescindibles en la electrónica.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO



### FUNDAMENTOS FÍSICOQUÍMICOS DEL PROCESO.

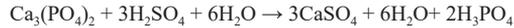
El fosfato de calcio terciario  $Ca_3(PO_4)_2$  principal componente de los minerales fosfatados es insoluble en agua ( $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-29}$ ), por ello las plantas no pueden integrarlo a su metabolismo. En cambio el fosfato de calcio primario,  $Ca(H_2PO_4)_2$  si lo es: ( $w_{Ca(H_2PO_4)_2} = 15.4 \frac{g}{100g_{Agua}}$  a  $25^\circ C$ ). La modificación molecular se realiza haciendo uso del ácido sulfúrico (también son utilizados el ácido clorhídrico y ácido nítrico). Para esto se aumenta la superficie de contacto entre el mineral fosfórico y el ácido, lo que tiende a incrementar la velocidad de reacción, por lo que el primer paso es moler la apatita. La reacción con el ácido sulfúrico también tiene como resultado la formación de sulfato de calcio (yeso fosfatado, insoluble) el cual es separado por filtración del compuesto principal que es el ácido fosfórico. Sucesivas evaporaciones y decantaciones permiten la obtención del ácido fosfórico hasta una concentración del 52-54%, meta del proceso propuesto.



## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Un diagrama de bloques elemental describe el proceso general de obtención del ácido fosfórico.

Se extrae el mineral y se pulveriza en el molino MR-01 (ver Figura IV.6.1). Ya molido se alimenta ácido sulfúrico y agua en el reactor RE-01 de acuerdo a la reacción:



Donde se forma fosfoyeso, ácido fosfórico y agua. En la primera etapa se forma el fosfato ácido de calcio  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Éste se envía al siguiente reactor RE-02 en el cual se hace reaccionar con ácido fosfórico recirculado del equipo CO-01 previamente enfriado para favorecer la formación de difosfato ácido de calcio mediante la reacción:



El difosfato se envía al reactor RE-03 al cual se le adiciona ácido sulfúrico dando la reacción:



En el filtro F-01 se elimina el fosfoyeso para separar el ácido fosfórico disuelto en el agua y el sulfato de calcio se decanta en el D-01 y filtra en el F-01, con lo que se separa en forma sólida el fosfoyeso mientras que el ácido fosfórico pasa disuelto en agua y se manda al evaporador EV-01 obteniéndose un ácido fosfórico al 54%, mismo que se envía fuera de límites de batería. Por cada tonelada de ácido producido se generan en promedio 4-6 toneladas de fosfoyeso.



## DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

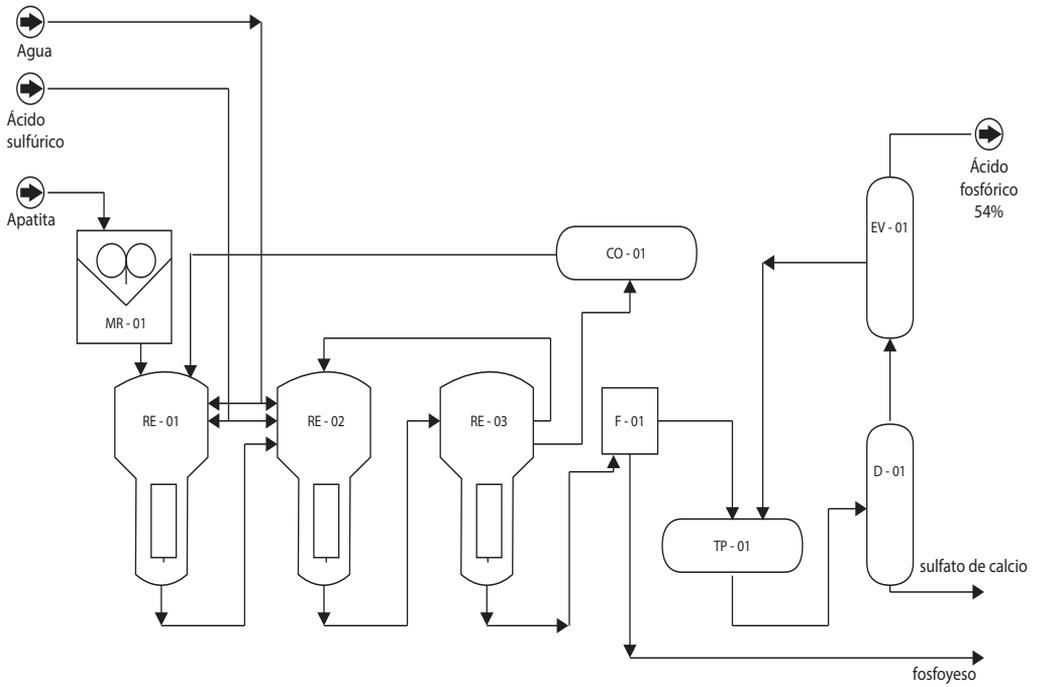


FIGURA IV.6.1. Diagrama de Procesos para Obtener Ácido Fosfórico.



## IV.7. Amoniaco

### ANTECEDENTES

A mediados del siglo XIX una compleja mezcla de compuestos de nitrógeno (nitratos y nitritos de sodio y potasio, principalmente), conocida como el “oro blanco” chileno, fue la principal fuente de fertilizantes nitrogenados del mundo y el principal producto de exportación de Chile entre 1880 y 1930. Pese a que vivimos dentro de un océano de gas nitrógeno, éste no es fácil de fijar y solo lo logran hacerlo un limitado grupo de bacterias en simbiosis con las plantas mediante un complejo proceso aún poco comprendido donde una enzima llamada nitrogenasa, en cuya estructura yace un átomo de molibdeno, realiza la tarea principal de fijar el nitrógeno atmosférico. Hasta finales del siglo XIX la población humana y las tierras de cultivo eran relativamente escasas y debido a esto el salitre y guano sudamericanos podían satisfacer la demanda de fertilizantes nitrogenados. A finales de tal centuria las voces de alarma empezaron a surgir ante el declive del salitre sudamericano y el incremento de la población que para entonces rebasaba los mil millones de seres. Diversos métodos entre ellos el del arco eléctrico para obtener los óxidos de nitrógeno fueron ensayados a costos excesivos. Fueron el químico *Frits Haber* y el ingeniero *Carl Bosh* los que propusieron el proceso universalmente aceptado en la actualidad: hacer reaccionar el nitrógeno del aire con el hidrógeno del gas natural para la síntesis del amoniaco. Se calcula que de cuatro átomos de nitrógeno que posee nuestro organismo, tres provienen del método *Haber-Bosh*. Además de fertilizantes y de su uso revalorado como refrigerante, del amoniaco se obtiene el ácido nítrico, explosivos como el trinitrotolueno, la urea, aminoácidos, colorantes, pasta de papel, fibras de nylon y plásticos como el acrilonitrilo, entre otros variados y muy utilizados productos. Las plantas modernas tienen capacidades de producción entre 1000 y 2200 toneladas diarias de amoniaco del cual se producen más de 100 millones de toneladas al año. Sus consumos de energía para producir una tonelada de amoniaco disminuyeron de 75 GJ en los años sesenta a menos de 30 GJ en la actualidad. Las innovaciones de los procesos se concentran además del ahorro energético, en la integración de las operaciones unitarias, el mejoramiento de los equipos y la investigación de catalizadores más eficientes buscando los mejores beneficios ambientales. Actualmente el 77% del amoniaco obtenido procede de reformar el gas natural para obtener el hidrógeno.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO



### FUNDAMENTOS FISICOQUÍMICOS DEL PROCESO

La reacción de síntesis del amoniaco a partir de sus elementos es exotérmica:  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$   $\Delta\bar{H} = -46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . La reacción se desplazará hacia la formación del amoniaco al bajar la temperatura pero tendrá como consecuencia disminuir la velocidad de reacción cuando la temperatura esté por debajo de los 400°C. Esta temperatura será un límite que puede compensarse por medio del incremento de la presión a partir de las 200 atmósferas y el uso de catalizadores de fierro-aluminio-potasio que serán las variables manipuladas para desplazar la reacción en la dirección de la formación del amoniaco.



## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Reformado primario (ver figura IV.7.1). Metano y vapor de agua entran a la torre DA-01 donde, calentando a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $34\text{ atm}$ , se obtendrá monóxido de carbono más hidrógeno:  $\text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$ ,  $\Delta\bar{H} = 206\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Reformado secundario. La solución monóxido de carbono-hidrógeno es mezclada con aire limpio para añadir el nitrógeno requerido en el ML-01 cuya mezcla se introduce a los reactores DA-02 y RT-1 que permiten completar la reacción de monóxido a bióxido de carbono y disminuir el contenido de metano:  $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ ,  $\Delta\bar{H} = -41\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . La mezcla se comprime en el compresor GB-01 y es enviada al absorbedor DA-03 donde el bióxido de carbono es extraído junto con otros componentes mediante un proceso de absorción con monoetanolamina (MEA), metildietanolamina activada (aMDEA) o soluciones de carbonato potásico caliente. Extraído el dióxido y monóxido restantes que podrían envenenar los catalizadores, la mezcla nitrógeno-hidrógeno se comprime hasta las  $200\text{ atm}$  en el compresor GB-02 elevando su temperatura a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  y enviándola al reactor RT-02 que usa catalizadores de hierro-aluminio-potasio. Como solo se convierte entre  $20$  y  $30\%$  en amoníaco, el nitrógeno e hidrógeno no reaccionantes se enfrían en el intercambiador EA-02 y el amoníaco se separa en el refrigerador CD-01 donde los gases hidrógeno y nitrógeno se reciclan para reiniciar el proceso. El amoníaco se almacena en cilindros FB-01 presurizado de  $3000$  toneladas de capacidad o, refrigerado, en tanques de hasta  $50\ 000$  toneladas de capacidad.

## DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

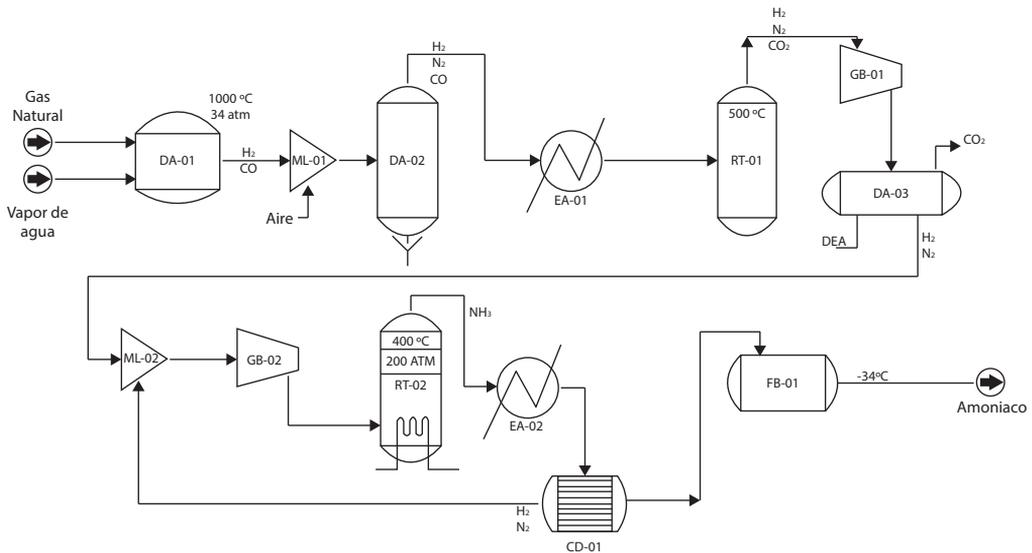


FIGURA IV.7.1. Diagrama de Flujo de Procesos para la Síntesis del Amoníaco.



## IV.8. Hidrógeno

### ANTECEDENTES

Vislumbrando una futura *Economía del Hidrógeno*, *Julio Verne* en su obra: “La isla misteriosa”, escribe en 1874-75: “Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formado, usados por separado o de forma conjunta, proporcionará una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz... El agua será el carbón del futuro”. *Verne* no vio la etapa intermedia donde el petróleo y el gas natural predominan y que es la etapa en la que actualmente nos encontramos. Pero antes y un poco después de *Verne*, en el año 1923, *J. B. S. Haldane* publica: “*Daedalus, or, Science and the Future*”, donde retoma el tema y pronostica el almacenamiento de la energía de los vientos en forma de hidrógeno, pero para entonces el boom petrolero solo permite que el *Daedalus* sea conocido por la élite académica, hasta la fecha. Por la época de *Haldane* ya se tenía desarrollada una tecnología básica para el uso del hidrógeno en motores, aviones, autos y zeppelin *Hindenburg*, detiene abruptamente el desarrollo del hidrógeno como combustible hasta que la visión de *Verne* y *Haldane* fue retomada en 1974, cuando un grupo de académicos, empresarios y petroleros organiza la primera *Conferencia sobre la Energía del Hidrógeno* fundando la *International Association for Hydrogen Energy* (IAHE) de la que forma parte la *Sociedad Mexicana de Hidrógeno* desde 1999 y se empieza a publicar el *International Journal of Hydrogen Energy*. La idea es elemental: se trata de descarbonizar nuestro actual sistema energético y solo el hidrógeno es capaz de sustituir a los hidrocarburos en su función de combustibles. El problema fundamental es cómo obtenerlo y almacenarlo de manera masiva a través de las energías renovables. Aquí solo tocaremos los aspectos básicos como lo hemos hecho en todos los anteriores procesos.

### DIAGRAMA INSUMO-PRODUCTO

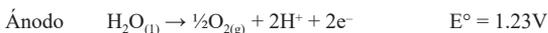


### FUNDAMENTOS FISICOQUÍMICOS DEL PROCESO

Para romper la molécula del agua puede usarse corriente eléctrica de baja calidad: intermitente no necesariamente continua, entre 1.7 a 3 volts de bajo voltaje y, un amperaje en función de cuánto hidrógeno se requiere producir. Tales corrientes eléctricas son las que en promedio se obtienen de las energías renovables provenientes del sol, los vientos y los mares.

Una celda electroquímica es un dispositivo que puede producir trabajo eléctrico hacia el exterior como es el caso de las celdas de combustible [ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{W}_{\text{elec}}$ ] o puede transferírsele trabajo eléctrico desde el exterior como es el caso de las celdas de electrólisis [ $\text{H}_2\text{O} + \text{W}_{\text{elec}} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ] donde la molécula del agua se rompe.

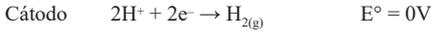
En el ánodo (+) se alimenta agua la cual se descompone y se lleva a cabo una reacción de oxidación con la liberación de oxígeno sobre el electrodo, los electrones circulan del ánodo al cátodo por el circuito externo, dejando iones de carga positiva.





El potencial reversible de reducción ( $E^\circ$ ) para esta semi-reacción es 1.23V.

En el cátodo (-) se lleva a cabo la reacción de reducción del protón, que en presencia de los electrones, forman el hidrógeno molecular en forma gaseosa que es liberado en este electrodo.



Para esta semi-reacción el potencial estándar es el del electrodo de hidrógeno, 0V. La reacción global en una celda de electrólisis con membrana de intercambio protonico es la correspondiente a la reacción:



El potencial estándar termodinámico de la celda queda:

$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{C}}^0 - E_{\text{A}}^0 = 0\text{V} - 1.23\text{V} = -1.23\text{V}$$

La energía teórica para romper la molécula de agua es igual a su entalpía de formación a condiciones estándar:  $\Delta H^\circ = -286$  kJ/mol. Esta energía está relacionada con el voltaje termonetral de la celda ( $V_{\text{m}}^\circ$ ) de electrólisis por la ecuación:

$$V_{\text{m}}^\circ = -\Delta H/nF$$

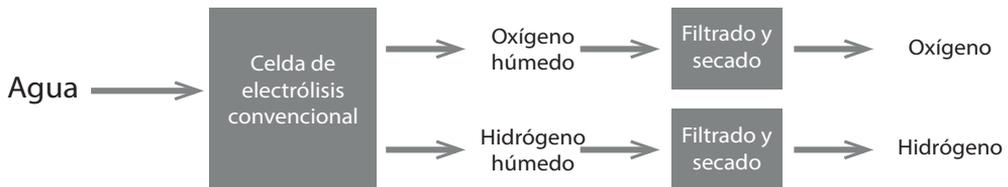
Siendo **F** igual a 96 494 C/electrón conocida como constante de *Faraday* y **n** el número de electrones de valencia ( $n = 2$  en el caso de la electrólisis del agua), lo que da:

$$V_{\text{m}}^\circ = 1.48 \text{ V}$$

Que es el voltaje teórico mínimo para romper la molécula del agua, pero las irreversibilidades propias del proceso hacen que en la práctica tal voltaje se eleve arriba de los 1.7 Volt hasta los 3 Volt

## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Un diagrama de bloques que describe el proceso es:



Agua electrolítica de alta pureza es almacenada en el tanque FB-01 y enviada a las torres FA-01 y 02 donde se forma una solución al 35% de hidróxido de potasio (ver figura IV.8.1). Tal solución es calentada hasta los 80°C en los intercambiadores EA-01 y 02 y alimentada a la Celda Electrolítica EC-01 donde el agua es separada en sus componentes hidrógeno y oxígeno. Estos gases son enviados a las torres FA-01 y 02 para separar el líquido que arrastran y posteriormente enviados a los separadores de neblina SE-01 y 02 terminando de secarse en los secadores de gases S-01 y 02 para ser almacenados, el hidrógeno en el tanque TA-01 y el oxígeno en el tanque TA-02.



DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

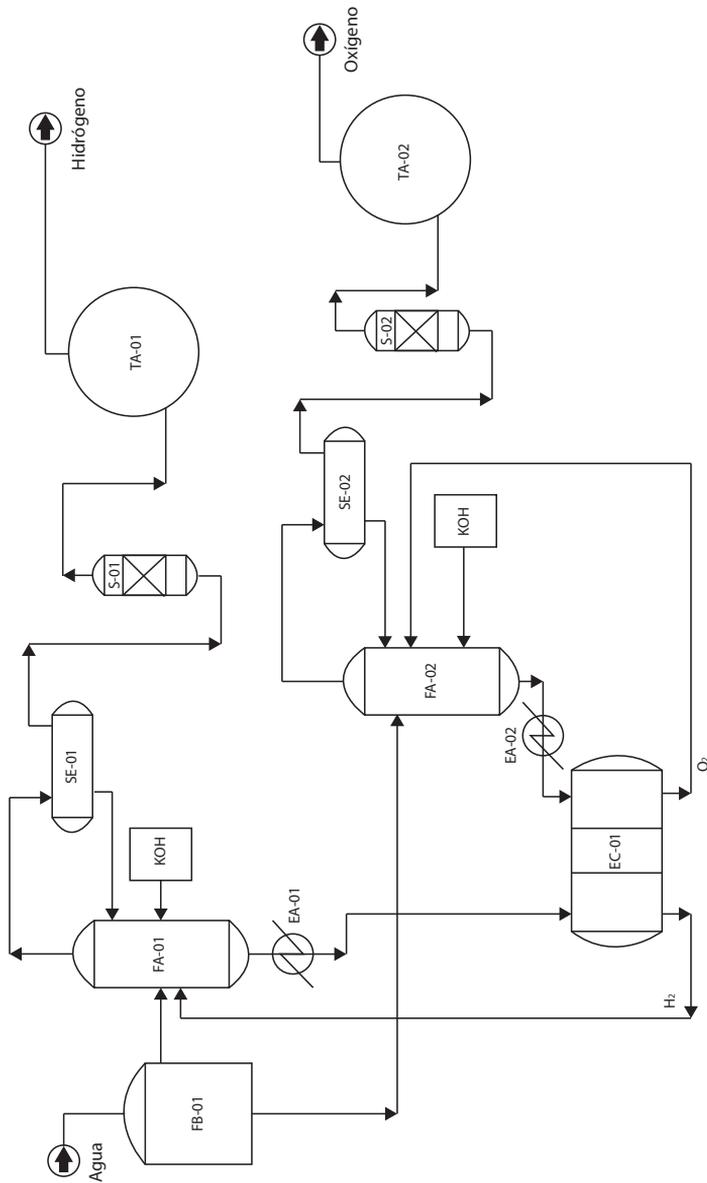


FIGURA IV.8.1. Diagrama de Flujo de Procesos de la Electrólisis Convencional del Agua.



## IV.9. Ácido sulfúrico

### ANTECEDENTES

Se considera que el árabe alquimista *Jabir ibn Hayyan* (721-815 D.C.) fue el primero en sintetizar el ácido sulfúrico pero existe evidencia que mil años antes los asirios ya lo habían obtenido. Al parecer el aceite de vitriolo, como se le solía llamar y que fuera obtenido de quemar azufre o sulfatos en atmósferas húmedas, ha acompañado al hombre durante todas sus civilizaciones y la moderna no es la excepción. El ácido sulfúrico es la sustancia que más se produce en el mundo (más de 150 millones de toneladas anuales en plantas cuyas capacidades van de 250 a 4 400 toneladas diarias) y es uno de los termómetros utilizados para medir el nivel de desarrollo de las naciones. Se sintetiza a partir del azufre (44%), de los residuos de la siderurgia de los metales no ferrosos (39%), de la regeneración y recuperación del propio ácido en sus múltiples aplicaciones (13%) y del procesamiento al mineral pirita (4%). Es extensamente usado en la producción de fertilizantes nitrogenados, fosfóricos y potásicos. Se usa también en la refinación del petróleo, el decapado del acero, en la síntesis del ácido nítrico, extracción de metales no férreos, fabricación de explosivos, detergentes y fibras artificiales, se usa como catalizador, disolvente e intermediario en la producción de colorantes y medicamentos. Y otras cientos de aplicaciones más, imposibles de enumerar aquí, tiene esta imprescindible molécula cuyos procesos de síntesis son de los más estudiados.

### FUNDAMENTOS FISICOQUÍMICOS DEL PROCESO

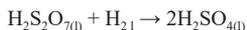
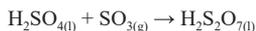
Para la producción del ácido sulfúrico se necesita una serie de reacciones, en el primer paso, el azufre se quema para producir dióxido de azufre.



El dióxido de azufre se oxida luego a trióxido de azufre utilizando oxígeno en presencia de un catalizador de óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), se debe tener atención al respecto ya que, por debajo de 400 °C, el  $\text{V}_2\text{O}_5$  es inactivo como un catalizador, y por encima de 620 °C, comienza a descomponerse, la reacción de oxidación es reversible y la formación del trióxido de azufre es exotérmica:



La reacción se favorece al disminuir la temperatura a no menos de 400°C como ya se dijo aumentar la concentración de oxígeno, extraer el trióxido de azufre, aumentar la presión y prolongar el tiempo de reacción. El trióxido de azufre se absorbe en 97-98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar “óleum”, también conocido como ácido sulfúrico fumante. El óleum se diluye luego con agua para formar ácido sulfúrico concentrado.



Se debe considerar que no es práctico disolver directamente  $\text{SO}_3$  en agua, debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción entre el trióxido de azufre y el agua. La reacción forma un aerosol corrosivo que es muy difícil de separar, en lugar de un líquido.



Aunque se puede producir casi el 99% de ácido sulfúrico, la pérdida subsiguiente de  $\text{SO}_3$  en el punto de ebullición lleva la concentración al 98,3% de ácido. La calidad del 98% es más estable en almacenamiento y es la forma habitual de lo que se describe como “ácido sulfúrico concentrado”.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La producción de ácido sulfúrico inicia al hacer reaccionar el azufre con el oxígeno en reactor RE-01 para producir dióxido de azufre  $\text{SO}_2$  (ver figura IV.9.1). La combustión de azufre está en exceso de aire al 10-11%. La temperatura del dióxido de azufre disminuye hasta  $450^\circ\text{C}$  en el intercambiador EA-01 y se envía al reactor catalítico RE-02 donde el dióxido de azufre reacciona con oxígeno para formar trióxido de azufre  $\text{SO}_3$ . La misión del catalizador de vanadio es aumentar la velocidad de reacción, pero no cambia el punto de equilibrio y de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*, una temperatura más baja desplaza el equilibrio químico hacia la derecha de una reacción exotérmica, por lo tanto, aumenta el rendimiento. Las temperaturas en el convertidor se sitúan alrededor de los  $450^\circ\text{C}$  y las presiones entre 1-2 atm. Como la reacción es exotérmica después de pasar por una bandeja de catalizador el gas se saca del reactor y se enfría hasta los  $400^\circ\text{C}$  antes de volver a introducirlo. Para iniciar otra etapa de conversión donde la temperatura varía entre  $500$  y  $600^\circ\text{C}$ . Esta se selecciona para obtener una constante óptima de equilibrio con una conversión máxima a un coste mínimo. Los rendimientos de conversión del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en una planta en funcionamiento normal oscilan entre el 96 y 97 %.

El trióxido de azufre procedente de RE-02 se enfrían a unos  $100^\circ\text{C}$  en el intercambiador EA-03 y se envían a un absorbedor intermedio DA-01 y los gases restantes que todavía contienen  $\text{SO}_3$  ingresan una segunda torre de absorción DA-02. En ambas torres el  $\text{SO}_3$  se lava con ácido sulfúrico de 98 %, obteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$  para finalmente adicionar agua y obtener la concentración estable de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en los mezcladores MX-01 y 02. Por último, los gases no absorbidos se descargan a la atmósfera a través de la chimenea CH-01, conteniendo en su mayoría el nitrógeno presente del aire atmosférico.

El Diagrama de Bloques que resume el proceso es:





## DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

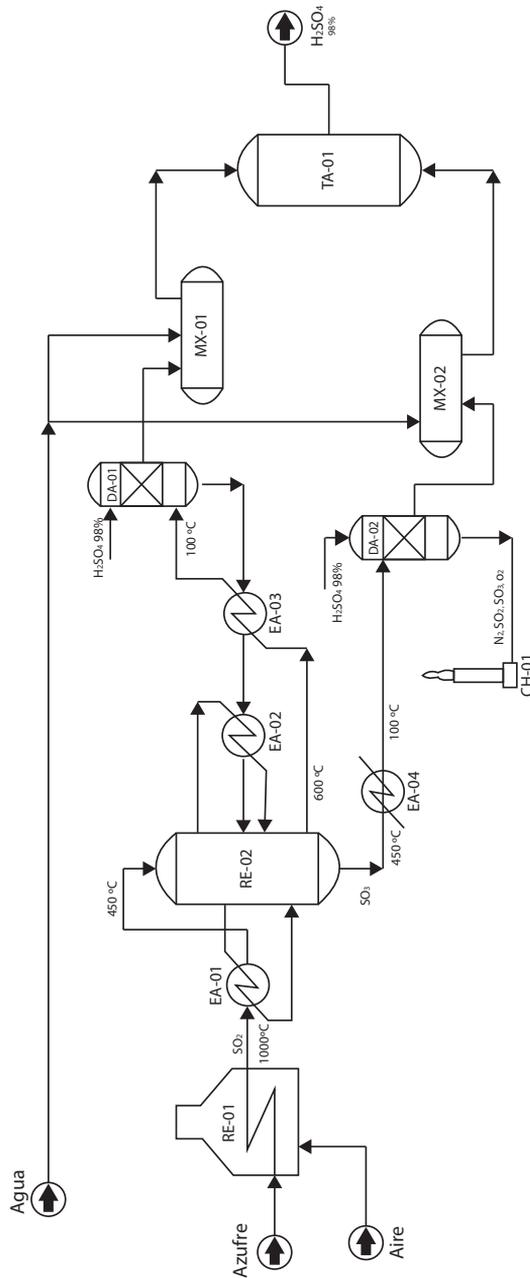


FIGURA IV.9.1. Diagrama de Flujo de Procesos para Síntesis del Ácido Sulfúrico.



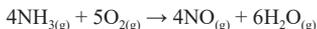
## IV.10. Ácido nítrico

### ANTECEDENTES

Conocido desde el siglo VIII, era obtenido tratando el salitre con el ácido sulfúrico concentrado a altas temperaturas:  $\text{NaNO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{3(l)} \rightarrow \text{NaHSO}_{4(s)} + \text{HNO}_{3(g)}$ . La mayor parte del ácido nítrico es usado para producir fertilizantes inorgánicos reaccionando con el amoníaco para formar el nitrato de amonio. También es materia prima para fabricar explosivos, caprolactama, sintetizar colorantes, obtener medicamentos, sintetizar ácido adípico y nitrobenzeno, entre otros valiosos productos. A principios del siglo XIX su producción dependía del salitre chileno lo que conllevaba una preocupante dependencia que fue superada hasta inicios del siglo XX con la obtención de amoníaco, materia prima básica para la síntesis moderna del ácido nítrico. Las plantas modernas pueden producir hasta 2000 toneladas de ácido nítrico diariamente. Actualmente se obtiene el llamado “ácido débil” 50-65% que es el usado para fabricar los fertilizantes y el “ácido fuerte” 99% para el resto de las aplicaciones. En este capítulo se describe el primero considerando procesos de absorción de alta eficiencia para obtener el ácido nítrico con emisiones de óxidos de nitrógeno menores a las 40 ppm.

### FUNDAMENTOS FÍSICOQUÍMICOS DEL PROCESO

La oxidación del amoníaco da lugar a la síntesis de dos o más moléculas, fenómeno conocido como ramificación:



La segunda reacción es la deseable para sintetizar el ácido nítrico y ello se puede lograr mediante el uso de catalizadores selectivos como el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o el platino-rodio (Pt-Ro), capaces de transformar hasta el 98% del amoníaco en óxido nítrico. El rendimiento más alto de NO (94-98%), se consigue con relaciones en volumen  $\frac{\text{NH}_3}{\text{AIRE}} = 9.5 - 10.5\%$ , presiones entre 1 – 4 atm y temperaturas entre 750 – 900°C.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Tanto el amoníaco como el aire se someten a procesos de filtrado en los equipos FI-01 y FI-02 (ver figura IV.10.1). Mezclados en MX-01 se alimenta al convertidor RE-01 llevándose a cabo la reacción  $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Tal reacción genera el calor suficiente para generar vapor motriz. El óxido nítrico (NO) vuelve a oxidarse para obtener dióxido de nitrógeno en el reactor RE-02:  $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$ . Finalmente en el absorbedor DA-01 el dióxido de nitrógeno reacciona con el agua para dar el ácido en solución al 60%:  $2\text{NO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{HNO}_{3(\text{sol})}$ . La reacción se desplaza hacia la derecha al disminuir la temperatura, aumentar la presión y elevar la concentración del dióxido de nitrógeno en el agua.



## DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

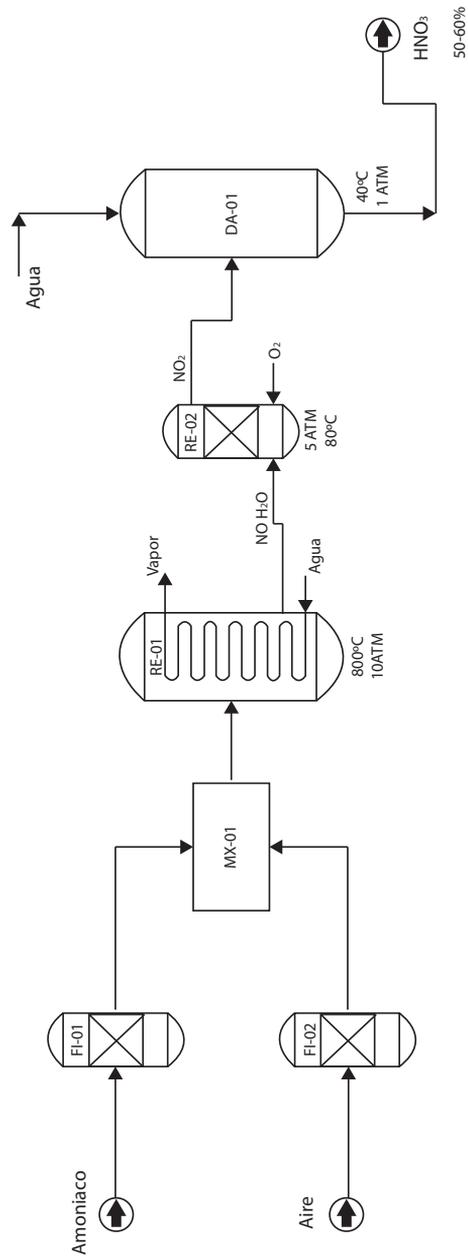


FIGURA IV.10.1. Diagrama de Flujo de Procesos para la Síntesis del Ácido Nítrico.

## V. La simulación en la Ingeniería Química

### ANTECEDENTES

La figura 1 exhibe un tipo de esquema muy importante en la formación y el ejercicio profesional del ingeniero químico, como ya se sabe, se le conoce como *Diagrama de Flujo de Proceso* (DFP) y en este caso representa la generación y distribución de vapor de agua en una planta química.

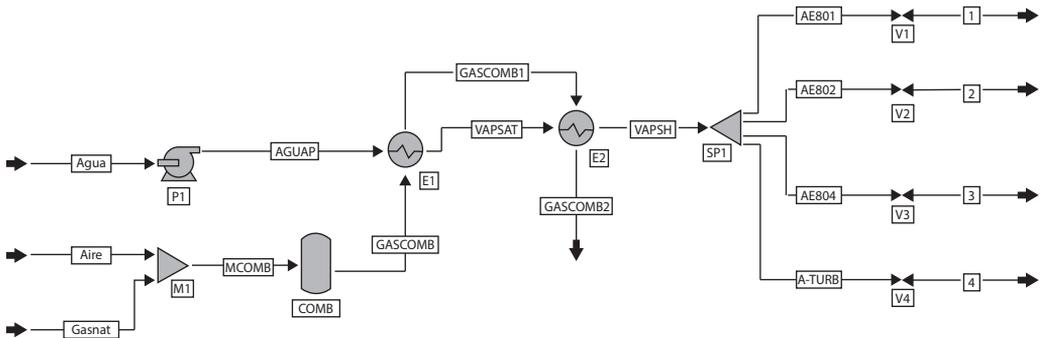


FIGURA 1. Diagrama de flujo de proceso de la generación y distribución de vapor de agua.

De forma particular, el que se muestra fue elaborado mediante un simulador de procesos químicos. Este capítulo tiene como intención exponer una breve descripción acerca de estos softwares, herramientas muy importantes de la ingeniería química. Se divide en dos secciones: la primera presenta lo que es un simulador de procesos químicos; la segunda muestra algunos ejemplos en los que se utiliza estos softwares para realizar los cálculos de interés en ingeniería química.



## V.1. Introducción a los simuladores de procesos químicos

Algunas fuentes citan la década de 1880 como aquella en que nace en Inglaterra la *Ingeniería Química* como una profesión. Desde entonces, ésta tuvo la necesidad de realizar numerosos cálculos para resolver los problemas de la industria química, mismos que se ejecutaban *a mano* y/o con los instrumentos tecnológicos para ello disponibles en cada época. Conforme la ciencia y tecnología de la computación fue evolucionando y creando dispositivos capaces de realizar cálculos más sofisticados cada vez, la ingeniería química los iba incorporando a su caja de herramientas para aumentar su capacidad de enfrentar los desafíos en el entorno industrial siempre cambiante.

Se puede mencionar a la década de 1960 como aquella en que surge la idea de automatizar los algoritmos de cálculo realizados en ingeniería química, utilizando para ello las computadoras, aparatos que ya eran empleados en ciertas áreas de la investigación científica. No obstante, es en la década de 1970 cuando esta propuesta toma fuerza y se convierte en realidad, dando origen así a los primeros programas de cómputo o programas informáticos específicos para esta profesión, cuyo propósito principal fue realizar de manera más ágil los cálculos largos y repetitivos que deben llevarse a cabo para el diseño y/o análisis de los procesos de producción de la industria química. En la actualidad, a esos programas de cómputo o *softwares* especializados en los cálculos de ingeniería química se les llama simuladores de procesos químicos.

En términos de su relación con la informática y la computación un simulador de procesos químicos es un programa de computadora que es capaz de recrear y describir los fenómenos fisicoquímicos que se encuentran en la operación de un proceso para la elaboración de un bien o servicio utilizado dentro de tal proceso, por ejemplo, el mostrado en la figura 1.

Por su relación con la ingeniería química, un simulador de procesos químicos puede definirse de forma simplificada como una *calculadora* especial para ingenieros químicos y los procesos que diseña, analiza, opera y controla, porque de manera análoga a una calculadora convencional que resuelve cálculos matemáticos de acuerdo con unos datos de entrada, un simulador de procesos químicos resuelve los cálculos relacionados con los procesos propios de la industria química, también basado en datos de entrada muy precisos.

Realizar la simulación de un proceso en ingeniería química significa calcular los balances de materia y energía, y otras propiedades de ese proceso con la ayuda de un simulador de procesos. Entre los propósitos de utilizarlos en la industria química se encuentran: (1) realizar en forma ágil los cálculos en las etapas de diseño, síntesis, análisis y optimización de un proceso; (2) llevar a cabo experimentos con un proceso desde la computadora antes que ejecutarlos en la práctica para identificar cuáles son los efectos que producen en el proceso la modificación en alguna condición de su operación, y para comprender cómo se comporta ante tales circunstancias; (3) identificar las áreas de oportunidad para la mejora de las eficiencias en el uso de los recursos disponibles y (4) proponer alternativas al proceso analizado basado en criterios de operación, mantenimiento, minimización de emisiones y generación de residuos, uso eficiente de energía, sustentabilidad, ahorros económicos, entre otros.

Los simuladores de procesos químicos son herramientas informáticas que utilizan inherentemente conocimientos científicos de las áreas de matemáticas, física, química, termodinámica, y otras ciencias derivadas de las anteriores relacionadas con la ingeniería química. Además de ello, los simuladores de procesos contienen series de datos almacenados en forma de bibliotecas o librerías para los usos que se necesiten durante los cálculos, estas series de datos forman lo que se conoce en informática como bases de datos o bancos de datos, y consisten principalmente de los valores de las propiedades de muchas sustancias químicas tomados de las fuentes científicas publicadas originalmente como resultado de las actividades de investigación experimental. Esto implica que tales *softwares* son revisados y actualizados con cierta periodicidad dando origen a nuevas versiones con el propósito de incluir tanto metodologías de cálculo recientes como valores de propiedades de las sustancias que no se encontraban en versiones anteriores del software. A partir de este análisis se afirma



que una característica importante de los simuladores es que son herramientas con estrategias de cómputo y datos vigentes, y realizan los cálculos para determinar las propiedades con métodos rigurosos.

En el ejercicio profesional, se está generalizando que el ingeniero químico utilice algún simulador de procesos para realizar los diversos tipos de balances asociados con los procesos de elaboración de los productos químicos que la sociedad requiere. Aquí es importante acotar que un simulador de procesos no sustituye al ingeniero químico en las actividades que a este profesionista le toca realizar en la industria química, porque aunque dicho software cuenta con mucha información en su organización y estructura, no es capaz (todavía) de saber qué hacer en favor del proceso que analiza a partir de los resultados que proporciona, y tampoco puede decidir sobre la veracidad y coherencia de los datos que recibe como entrada; estas dos acciones le corresponde al ingeniero químico realizarlas. Más bien, el simulador de procesos es una herramienta que aligera su trabajo y le permite dedicar tiempo al análisis de los resultados en lugar de usarlo para ejecutar los cálculos. Por lo tanto, el ingeniero químico debe poseer conocimientos sólidos acerca del proceso que pretende examinar con detenimiento con la ayuda del simulador de procesos.

Los simuladores de procesos fueron creados y desarrollados en universidades mediante equipos académicos de trabajo. Sin embargo, la comercialización de estos productos se realizó por empresas ajenas a la universidad de creación o por empresas creadas para ese propósito. Desde su aparición en el mercado como un producto de apoyo a las labores del profesionista en ingeniería química y profesiones relacionadas, los simuladores de procesos han incorporado a su portafolio de usuarios a ciertas ramas industriales. Las que actualmente usan intensivamente los simuladores de procesos químicos son: la industria química en general, la de refinación de petróleo, la industria petroquímica, la farmacéutica, la industria minera, la de energía, la de procesamiento de gas natural, entre otras. Desde la época en que se gestó la idea de utilizar las computadoras para realizar los cálculos en ingeniería química y hasta el día de hoy, han sido creados y utilizados muchos simuladores de procesos, también muchos han sido desechados, otros tantos han sido modificados. Los que ahora se encuentran vigentes son el resultado de la evolución natural que experimentan los productos de acuerdo con las demandas y necesidades del mercado.

Existen varias empresas que se dedican a diseñar, construir, mejorar y comercializar los simuladores de procesos químicos, cada una de ellas con diferentes productos de esta índole y para diversas aplicaciones y tipos de industrias. Entre las compañías que destacan y lideran el mercado de estos *softwares* se encuentran SIMSCI® by *Schneider Electric*, y, *Aspen Tech*, cada una con un catálogo de productos que abarca desde el diseño de equipos y plantas químicas, hasta la optimización de los procesos. Por ejemplo, SIMSCI ofrece su simulador de procesos llamado PRO/II®, utilizado ampliamente por los ingenieros químicos para la simulación de la operación de plantas químicas con el propósito de establecer las mejores condiciones en el procesamiento de las materias primas y la obtención de los productos. En cambio, *Aspen Tech* dispone de sus productos llamados Aspen HYSYS® y Aspen Plus®, con algunas variantes entre sí, para el mismo propósito que PRO/II®. Otra compañía que también está en el mercado de los simuladores de procesos químicos es *Chemstations* con su producto llamado Chemcad®, que tiene un perfil similar a los tres anteriores. Desde luego no son las únicas empresas ni los únicos *softwares*, hay más en ambos casos, y la diversidad en los tipos de productos que ofrecen las primeras también es amplia, lo importante al respecto es saber para qué área particular de la industria se requiere el simulador de procesos y con qué fines, para decidir cuál o cuáles adquirir en un momento específico.

El trabajo con simuladores de procesos químicos hace necesaria la revisión de dos conceptos importantes en ingeniería química: (1) *Operación Unitaria*, y, (2) *Diagrama de Flujo de Proceso*. Una operación unitaria es el cambio físico y/o químico que se realiza sobre una sustancia cuando ésta es expuesta a alteraciones controladas de sus propiedades como la presión, temperatura y composición química. Existen en una variedad relativamente amplia y en la industria química se emplean para lograr la transformación de la materia y obtener los productos químicos requeridos por la sociedad. Ejemplos de operaciones unitarias son: el bombeo de líquidos, la compresión de gases, el calentamiento y enfriamiento,



el mezclado y otras de mayor complejidad. Este concepto es importante en la simulación de procesos porque los *softwares* que realizan esta actividad están organizados considerando este tipo de operaciones.

Un *Diagrama de Flujo de Proceso*, DFP por sus siglas, como el de la figura V.1, es un esquema muy importante utilizado en ingeniería química para representar en forma gráfica la secuencia de transformaciones, llamadas operaciones unitarias, por las que pasan las sustancias que participan en un determinado proceso, desde su ingreso como materia prima hasta su salida como producto, subproducto o residuo. Emplea símbolos especiales para indicar qué tipo de operación unitaria se está realizando en una etapa específica, y entre éstos se colocan líneas que representan las tuberías o los conductos de flujo a través de los cuales se desplazan las sustancias para ir de una operación unitaria a otra. Para aumentar la utilidad de estos *Diagramas de Flujo de Proceso* como herramienta indispensable de los ingenieros químicos, se les asocia con los balances de materia y energía realizados para cada una de las operaciones unitarias que participan en el proceso, o de todo el proceso, y estos se colocan sobre el mismo DFP contenidos en tablas, mostrando la información de las corrientes de proceso y/o de las operaciones unitarias. Un simulador de procesos químicos tiene la capacidad de mostrar el DFP del proceso y las tablas de resultados en forma combinada.

Cualquiera de los simuladores de procesos disponibles actualmente en forma comercial, como los descritos en párrafos anteriores, necesita recibir la información acerca del tipo y forma del proceso para el que será utilizado a través de su interfaz y a manera de un DFP. De hecho, sin la creación y configuración de este diagrama mediante la interfaz del simulador de procesos, éste no realiza ninguna acción, incluidos los cálculos. En cambio, cuando el proceso a analizar es indicado al simulador de procesos en forma de DFP, los cálculos se realizan de acuerdo con los datos suministrados y los resultados se presentan en forma concreta contenidos en tablas. Como se afirma al inicio de esta exposición, en épocas previas a la era de los simuladores de procesos químicos, tanto el DFP de un proceso como los cálculos de los balances de materia y energía y de otras propiedades asociados con éste, se realizaban por separado y con las herramientas de dibujo y de cálculo disponibles en el momento; para el caso del DFP, la herramienta era el dibujo técnico realizado a mano o algún tipo de mecanización, y para los cálculos se empleaban las reglas de cálculo, o, las calculadoras programables o las computadoras, ambos dispositivos con capacidades muy limitadas, o si se realizaban a mano servían de apoyo los diagramas y las tablas de propiedades y los métodos cortos o aproximados para los diseños o determinación de propiedades. En la actualidad, este panorama aún puede observarse en la mayor parte de la industria de los países en vías de desarrollo, a menos que se trate de una empresa multinacional; en cambio en los países industrializados, es común que las empresas de la industria química utilicen simuladores de procesos para realizar los cálculos relacionados con sus quehaceres cotidianos.

En este capítulo se hace uso del simulador de procesos químicos llamado *PRO II®* de *SIMSCI®* by *Schneider Electric*, en su versión 10.0 para crear los *Diagramas de Flujo de Proceso* similares al de la figura V.1. y realizar los balances de materia y energía de algunas de las operaciones unitarias descritas en capítulos anteriores y que aquí son aplicadas a procesos particulares con el objetivo de: 1) Manipular el simulador de procesos y, 2) Aplicar los principios de conservación. Por ejemplo, se ilustra el flujo de agua en un tramo de tubería, la división de una corriente de agua en dos corrientes separadas, el mezclado de dos corrientes para formar una sola, y otras operaciones unitarias más.



## V.2. Ejemplos de uso de un simulador de procesos químicos

Esta sección contiene muestras simples del uso de uno de los simuladores de procesos químicos comercialmente disponibles. Como se indica al final de la sección anterior, se trata de *PRO/II*® versión 10.0. Cuando se trabaja con simuladores de procesos químicos, similar al caso de otros tipos de *softwares*, la versión es importante señalarla porque es indicativo del nivel de actualización y vigencia que tiene, y por lo tanto, de la información y metodologías de cálculo que emplea para resolver los retos planteados. Para cada ejemplo presentado aquí, se hace una somera descripción sobre el tema abordado en él para poner en antecedente al lector, se exhibe el Diagramas de Flujo de Procesos elaborado en el simulador para realizar los cálculos y, enseguida, se explican brevemente los resultados mostrados sobre las tablas adjuntas. Cabe señalar que varios de los conceptos expuestos en otros capítulos se retoman en las ilustraciones presentadas a continuación, sobre todo aquellas relacionados con la primera y segunda leyes de la termodinámica, y con los balances de materia y energía.

### V.2.1. Simulación del proceso de flujo de un fluido en un segmento de tubería

Un fluido es una sustancia que se encuentra en estado líquido o gaseoso. Al aplicarle una presión se desplaza en la dirección de la fuerza ejercida de acuerdo con la segunda ley de Newton. A este movimiento del fluido debido a la presión, en ingeniería química se llama flujo del fluido. Esta propiedad de flujo de los fluidos es aprovechada en la industria de procesos químicos para transportarlos entre dos puntos en donde son empleados con algún propósito, mismos que generalmente representan la salida de una operación unitaria y la entrada a otra, respectivamente. El flujo de fluidos dentro de una planta se realiza mediante un sistema de tuberías, similar al que se encuentra en los edificios de casas habitación, oficinas, centros comerciales u otros servicios para la distribución y uso de agua potable; sólo que a diferencia de éstos, el sistema de tuberías de una planta de productos químicos maneja o contiene diferentes fluidos, y no sólo agua, por ejemplo soluciones ácidas o alcalinas, mezclas de líquidos o gases o ambos; por ello, también hay diversos materiales utilizados para su construcción. Independientemente de los propósitos del transporte de los fluidos, este proceso se puede definir como una operación unitaria, y por lo tanto, es susceptible de aplicarle los balances de materia y energía.

El ejemplo mostrado en la figura 2 ilustra el DFP de la simulación realizada para el transporte de agua dentro de un segmento de tubería en alguna planta de fabricación de productos químicos, y la tabla 1 muestra los resultados obtenidos de la simulación de esta operación unitaria.



FIGURA 2. Transporte de agua en un tramo de tubería.



Stream Name Stream Description		Entrada Agua	Salida Agua
Stream Phase		Water	Water
Temperature	C	25.000	25.000
Pressure	KPA	100.000	79.175
Total Mass Rate	KG/HR	1000.000	1000.000
Total Molecular Weight		18.015	18.015
Total Weight Comp. Fractions			
H2O		1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*KJ/HR	0.105	0.105
Total Sp. Entropy	KJ/KG-K	0.367	0.367
Total Liquid Mole Fraction		1.0000	1.0000

**TABLA 1.** Resultados para la simulación de la figura 2.

En el DFP de la figura 2 lo que se muestra es la representación esquemática de lo que sucede en el proceso analizado, que es el transporte (flujo) de agua (fluido) a través de un tramo de tubería. La flecha con la leyenda ENTRADA identifica el punto en el que el fluido de interés, el agua en este caso, ingresa al segmento de la tubería que lo transporta hasta otro sitio en que será utilizado, y la flecha con la leyenda SALIDA especifica el punto en que dicho fluido abandona la tubería e ingresa al equipo receptor. El segmento de tubería está identificado con la clave P11.

Los resultados de esta simulación se hallan contenidos en la tabla 1 que muestra que el agua fluye desde un punto que puede interpretarse como la salida de un equipo en el que fue utilizada y en el que la presión y temperatura son 100 kPa y 25 °C respectivamente, hasta otro punto en el que la presión es de 79.17 kPa y la temperatura es la misma que en el punto anterior. Esta diferencia en las presiones entre los dos puntos representa lo que en los procesos se llama caída de presión, que sucede por factores tales como las pérdidas de energía que experimenta el fluido debido a la fricción (rozamiento) entre las paredes de la tubería y el mismo fluido durante su transporte, y el cambio en la elevación de la tubería. Además de éstos, también se indica cuál es el flujo másico del fluido dentro de la tubería (que es la cantidad de masa que circula por unidad de tiempo), la sustancia o fluido transportado, y las propiedades de entalpía y entropía del mismo.

La tabla 2 muestra parte de los resultados de la simulación. A diferencia de la tabla 1, que contiene datos de las corrientes ENTRADA y SALIDA, la tabla 2 presenta los resultados asociados con el equipo en el que la operación unitaria involucrada fue realizada, un segmento o tramo de tubería en este caso. Indica que el diámetro interior del tubo utilizado es de 50.8 mm (2 pulgadas), su longitud total es de 200 m, y el cambio en la elevación de la tubería al ir el agua desde la ENTRADA hasta la SALIDA, es de 2 m. También muestra la presión y la temperatura del agua a la salida de la tubería, y su velocidad promedio, 79.17 kPa, 24.99 °C y 0.137 m/s, respectivamente.



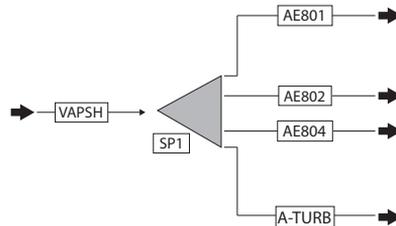
Pipe Name Pipe Description		P11 Tubería
Temperature	C	24.9999
Pressure	KPA	79.1747
Line Inside Diameter	MM	50.8000
Line Length	M	200.0000
Average Velocity	M/SEC	0.1375
Net Change In Elevation	M	2.0000

**TABLA 2.** Resultados para la simulación de la figura 2.

## V.2.2. Simulación del proceso de flujo de un fluido en un divisor de corriente

Un divisor de corriente es un dispositivo que se utiliza en los procesos de flujo de ingeniería química para hacer que la corriente de un fluido se divida en dos o más corrientes nuevas. Dependiendo de cuántas corrientes nuevas se deseen, el divisor de flujo en la práctica es un accesorio del sistema de tuberías que se llama *te* si solo son dos las corrientes nuevas que se obtienen de una entrada, o se llama *cabezal* si el número de corrientes nuevas es más de dos.

El DFP de la figura 1 contiene un divisor de corriente, muestra una corriente de entrada y cuatro corrientes nuevas o de salida, éste se indica más específicamente en la figura 3. El divisor de corriente está etiquetado con la clave SP1 y en este caso es un cabezal porque hay cuatro corrientes de salida. La corriente de entrada al divisor es vapor de agua sobrecalentado, identificada como VAPSH, ésta debe utilizarse para cuatro propósitos dentro de un proceso de fabricación por eso el divisor de corriente tiene cuatro corrientes de salida: como calentador de tres corrientes (identificadas como AE801, AE802 y AE804), y como fluido de potencia para accionar una turbina que producirá el trabajo necesario para comprimir aire (etiquetada como A-TURB).



**FIGURA 3.** Divisor de corriente.



En la práctica, cada una de las corrientes de salida del divisor o cabezal conduce cierta cantidad de materia, es decir, cada corriente tiene diferente flujo porque cada uso necesita diferente cantidad suministrada; no obstante, las propiedades de presión, temperatura y concentración son iguales para todas las corrientes de salida. Esto se observa en la tabla 3, que contiene los resultados que arrojan los cálculos realizados con el simulador de procesos.

Stream Name Stream Description		VAPSH Vapor	AE801 a	AE802 alta	AE804 temperatura	A-TURB
Stream Phase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	321.795	321.795	321.795	321.795	321.795
Pressure	KPA	2400.000	2400.000	2400.000	2400.000	2400.000
Total Mass Rate	KG/HR	26322.305	2063.000	45.430	18949.000	5264.875
Total Molecular Weight		18.015	18.015	18.015	18.015	18.015
Total Weight Comp. Fractions H2O		1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*KJ/HR	80.656	6.321	0.139	58.063	16.132
Total Sp. Entropy	KJ/KG-C	6.757	6.757	6.757	6.757	6.757
Total Liquid Mole Fraction		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

**TABLA 3.** Resultados de la simulación del divisor de corriente.

Cuando se trata de transportar sustancias dentro de una planta de procesos químicos, la cantidad material que se transporta se puede indicar en diferentes unidades de medida. Por ejemplo, para sustancias sólidas se emplean unidades de flujo másico que es el número de unidades de masa por unidad de tiempo de sustancia sólida que circulan por algún conducto, que pueden ser kg/h o lb/h (kilogramos por hora o libras por hora, respectivamente), dependiendo de la preferencia de unidades. Por otro lado, para fluidos transportados en los procesos se pueden emplear hasta tres tipos de unidades de medida para indicar la cantidad de éste que fluye: flujo másico, flujo volumétrico o flujo molar. El flujo másico para un fluido transportado se expresa de manera similar que para un sólido y se explica renglones arriba. El flujo volumétrico indica el número de unidades de volumen del fluido por unidad de tiempo que fluyen a través de las tuberías, que pueden ser m<sup>3</sup>/h o ft<sup>3</sup>/h (metros cúbicos por hora o pies cúbicos por hora), o incluso la combinación de otras unidades de volumen y tiempo; el flujo molar en cambio, precisa el número de moles de fluido por unidad de tiempo que son transportados por el sistema de conductos, mol/h, kgmol/h o lbmol/h (gramos-mol por hora, kilogramos-mol por hora, libras-mol por hora, respectivamente).

Así, en la tabla 3 se muestra la cantidad de vapor de agua sobresaturado que entra al divisor de corriente como un flujo másico y es de 26322.3 kg/h. Esta cantidad se fragmenta en cuatro porque son cuatro los servicios que este vapor ha de satisfacer en la planta, como se muestra en el DFP de la figura 3 y se explica en los párrafos anteriores. Nótese que el flujo másico de cada corriente es diferente: 2063.0 kg/h para la corriente AE801, 45.43 kg/h para el flujo AE802, 18949.0 kg/h para la corriente AE804 y 5264.8 kg/h para el flujo A-TURB, porque cada usuario de este vapor en el proceso necesita cantidades diferentes de calentamiento. Sin embargo, si se suman las cantidades de flujo de cada corriente se observa que el resultado coincide con la cantidad suministrada al divisor de flujo, 26322.3 kg/h, esto demuestra que el principio básico de conservación de la materia debe cumplirse en los cálculos de los procesos químicos.

El divisor de flujo tiene solamente una función dentro del proceso en el que participa: distribuir la corriente de materia que se le suministra a cierto número de usuarios. Por lo tanto, esto permite realizar las siguientes aseveraciones: 1) lo único que varía en comparación con la corriente de entrada son los flujos, 2) esto implica que todas las propiedades que estén relacionadas con los flujos serán modificadas en las corrientes de salida y, 3) mientras que aquellas propiedades que no



dependan de los flujos van a permanecer con los mismos valores que en la corriente de entrada, es decir, serán constantes en las corrientes de salida. La primera aseveración se analiza en el párrafo precedente.

La segunda aseveración puede demostrarse con lo ocurrido a la propiedad termodinámica llamada entalpía total. Para una corriente de fluido, el valor de esta propiedad depende de la cantidad de materia que contenga tal corriente. En el caso de la corriente alimentada al divisor de flujo, VAPSH, como se ilustra en la figura 3 y en la tabla 3, la entalpía total que contiene es de  $80.6 \times 10^6$  kJ/h (80.6 millones de kilojoule por hora, que son unidades de potencia), misma que debe ser repartida en las cuatro corrientes de salida del divisor en función de la cantidad de materia que cada una tenga. Así, a la corriente AE801 le corresponden  $6.32 \times 10^6$  kJ/h de entalpía total, el flujo AE802 contiene  $0.13 \times 10^6$  kJ/h, la corriente AE804 tiene  $58.06 \times 10^6$  kJ/h y al flujo A-TURB le corresponden  $16.13 \times 10^6$  kJ/h de entalpía total. Sin embargo, si se suman estas cantidades de entalpía total de cada corriente se observa que el resultado coincide con la cantidad de esta propiedad que ingresa con la corriente VPSH,  $80.6 \times 10^6$  kJ/h, esto demuestra otro principio básico de la física que debe cumplirse en los cálculos de los procesos químicos: el principio de conservación de la energía.

La tercera aseveración se demuestra con los valores de presión y temperatura. Si se observan la figura 3 y la tabla 3, se aprecia con claridad que la corriente VAPSH que es la alimentación al divisor, tiene 321.7 °C de temperatura y 2400 kPa de presión, y las cuatro corrientes de salida del divisor también tienen los mismos valores para estas propiedades, respectivamente. Esto se debe, como se afirma en un párrafo anterior, a que la temperatura y la presión no dependen de la cantidad de materia que es transportada por alguna de las corrientes. Las propiedades que no dependen de la cantidad de materia se llama propiedades intensivas, y las que sí dependen de esa se llaman propiedades extensivas.

### **V.2.3. Simulación del proceso de unión de corrientes en un mezclador de corrientes**

El mezclado de corrientes es una operación que se utiliza en un proceso para crear una corriente de materia que tenga características diferentes a cualesquiera de las corrientes de entrada al mezclador, desde luego que éstas tendrán un efecto sobre las propiedades de la mezcla resultante. En la práctica, el mezclado de corrientes puede realizarse en alguna de las siguientes formas: 1) directamente en la tubería de conducción de los fluidos a mezclarse, en un accesorio como lo es una te que puede unir dos corrientes; 2) en un cabezal de mezclado antes de la entrada a un equipo de proceso; 3) dentro de un equipo dispuesto en el proceso específicamente para el mezclado de materiales, y cuyo producto será conducido a una siguiente operación unitaria; o, 4) directamente en el equipo de proceso dentro del cual será utilizada la mezcla resultante de unir las corrientes. La elección de alguna de estas formas depende de cuántas corrientes se mezclarán y en qué fase o estado de agregación se encuentren.

El esquema que ejemplifica a cualesquiera de esas formas se muestra en la figura 4, y es el resultado de la simulación de una mezcla de aire y gas natural para obtener una mezcla combustible que ha de quemarse en algún equipo de combustión.



que se incluye aquí como lo muestra la figura 4 es la misma que se expone en el párrafo "Advertencia 1" anterior para el aire: 1) recordar al lector que el gas natural es una mezcla de gases y ponerlo al tanto de que es una mezcla muy empleada en la industria de procesos químicos; 2) ilustrar que cuando se trata de simular un proceso que contiene el fenómeno de combustión, es necesario formar la mezcla gas natural a partir de sus componentes de mayor proporción, metano, etano y propano, debido a que en los cálculos que realiza el simulador relacionados con la reacción de combustión cada sustancia es tomada en forma individual.

La tabla 4 contiene los resultados de la simulación, muestra únicamente los que corresponden al mezclador de corrientes M3. Se destaca el cumplimiento del principio de conservación de la materia en los tres mezcladores y del principio de conservación de la energía, la proporción de los constituyentes de cada mezcla y las condiciones de presión y temperatura. Así, la corriente llamada AIRE indica que la proporción de nitrógeno y oxígeno que transporta es 0.79 y 0.21 en fracción mol respectivamente, para formar un flujo molar total de 10.595 kgmol/h (kilogramos-mol por hora), o su equivalente en flujo másico de 305.684 kg/h. La corriente llamada GASNAT contiene metano, etano y propano con una proporción molar de 0.88, 0.09 y 0.03 respectivamente, transportando 1 kgmol/h o su equivalente en flujo másico de 18.147 kg/h. La unión de estas dos da como resultado la corriente MEZCOMB, con el flujo molar y flujo másico correspondiente a la suma de las dos anteriores, 11.595 kgmol/h y 323.831 kg/h respectivamente, cumpliendo así con el principio de conservación de la materia. Esta corriente contiene las especies químicas que en forma individual transportan las corrientes AIRE y GASNAT, como se aprecia en la tabla de resultados.

En lo que concierne a la temperatura, en forma general se afirma para este ejercicio y para la mayoría de las operaciones de mezclado, si las corrientes por mezclar tienen temperaturas iguales, entonces la corriente resultante tendrá también la misma temperatura; aunque ocasionalmente esta corriente puede tener una temperatura ligeramente diferente por ciertos fenómenos que ocurren durante el mezclado, porque puede haber desprendimiento o absorción de energía. En cambio, si las corrientes por unirse tienen temperaturas diferentes, entonces la mezcla de estas también tendrá temperatura diferente, y será aquella que por equilibrio térmico se alcance. En la tabla de resultados para esta simulación, tabla 4, al comparar la temperatura de las corrientes se observa que todas tienen 20 °C, esto es el resultado de un mezclado ideal entre los componentes de las corrientes, en donde se ha supuesto que al entrar al mezclador todas están a la misma temperatura de 20 °C.

En cuanto a la presión, si bien la tabla de resultados muestra que todas las corrientes tienen el mismo valor, 101.325 kPa, en la práctica, el mezclador deberá tener una presión ligeramente menor que cualquiera de las corrientes de llegada, esto es para garantizar que todas ingresarán al dispositivo de mezclado. Si la presión dentro de este aparato fuera mayor que la de los flujos de llegada, estos no podrían ingresar para realizar el mezclado.

Finalmente, si atendemos el valor de entalpía total de las corrientes, las de entrada al mezclador contienen 6.3 MJ/h (mega-joule por hora) para AIRE y 2.3 MJ/h para GASNAT, mientras que la de salida, MEZCOMB, tiene 8.6 MJ/h. Si se suma la entalpía total de las primeras dos corrientes, el resultado es la entalpía total contenida en la tercera. Este hecho que evidencia el cumplimiento del principio de conservación de la energía para el proceso de mezclado llevado a cabo en el mezclador M3.



Stream Name Stream Description		Aire Comburente	GASNAT Combustible	MEZCOMB Aire-Combust
Stream Phase		Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	20.000	20.000	20.000
Pressure	KPA	101.325	101.325	101.325
Total Mass Rate	KG/HR	305.684	18.147	323.831
Total Mass Rate	KG-MOL/HR	10.595	1.000	11.595
Total Molecular Weight		28.850	18.147	27.927
Total Weight Comp. Fractions				
METHANE		0.0000	0.8800	0.0759
ETHANE		0.0000	0.0900	0.0078
PROPANE		0.0000	0.0300	0.0026
O2		0.2100	0.0000	0.1919
N2		0.7900	0.0000	0.7219
Total Enthalpy	M*KJ/HR	6.319	2.306	8.625
Vapor Mole Fraction		1.0000	1.0000	1.0000

TABLA 4. Resultados de la simulación de mezclado de corrientes.

## V.2.4. Simulación de la operación de estrangulamiento o expansión de una corriente de fluido en una válvula

El flujo de fluidos a través de los sistemas de tuberías de una planta de procesos es un hecho común, es de esta manera como se transportan de una operación unitaria a otra los gases y líquidos participantes. Para poder manipular a discreción el movimiento de estas sustancias por toda la planta, ya sea la dirección, el caudal o la cantidad transportada, o la presión, deben instalarse sobre las líneas de conducción una serie de accesorios que ayuden a mantener el dominio de tal movimiento. Entre los accesorios que ayudan a controlar el caudal y la presión en las tuberías están las válvulas en sus diferentes tipos.

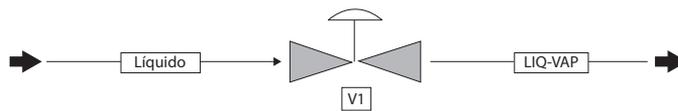
Una válvula, según la real academia española de la lengua (RAE), es un mecanismo que regula el flujo de la comunicación entre dos partes de una máquina o sistema. En los procesos de las plantas químicas, lo que una válvula regula es el flujo de fluidos entre dos secciones de tubería o entre dos operaciones unitarias. En forma natural y como lo predice la segunda ley de la termodinámica, este movimiento a través de una válvula causa disminución en la presión del fluido, efecto que es indeseable porque implica disminución del aprovechamiento efectivo de la energía empleada para transportar el fluido por los conductos.

No obstante, hay aplicaciones especiales como el proceso de refrigeración, en las que esta pérdida de presión en una válvula es aprovechada para lograr la descompresión o expansión de un líquido, y puede implicar la vaporización parcial o total del fluido. Este hecho se llama estrangulamiento del fluido y a la válvula con la que se realiza se llama válvula de estrangulamiento o de expansión. Lo que ocurre físicamente es que el fluido es forzado a pasar por una restricción que se coloca en su trayectoria, esto provoca que invariablemente disminuya su presión; no obstante, el efecto de la temperatura



no siempre es el mismo, ésta puede disminuir, aumentar, o incluso, mantenerse constante. A este fenómeno se le conoce como expansión de Joule – Thomson, y desde el punto de vista de la termodinámica se establece que ocurre a entalpía constante, es decir, el valor de la entalpía total del fluido a uno y otro lado de la restricción (o válvula de estrangulamiento) es el mismo.

La figura 5 muestra la simulación de este fenómeno en la sección de expansión de un circuito de refrigeración. La sustancia de trabajo es el refrigerante técnicamente llamado R-134a, cuyo nombre químico es 1,1,1,2-tetrafluoroetano, con fórmula química condensada  $C_2H_2F_4$ ; es un fluido muy utilizado en los sistemas de refrigeración industrial y comercial, incluyendo los refrigeradores domésticos y los equipos de aire acondicionado de los automóviles.



**FIGURA 5.** Estrangulamiento de un fluido.

La tabla 5 muestra los resultados de la simulación para esta operación junto con los datos especificados para llevarla a cabo. En este caso, los datos alimentados al simulador de procesos son la presión y temperatura de la corriente de entrada a la válvula de estrangulamiento, 5°C y 360 kPa, respectivamente; la válvula está identificada con la clave V1 en la figura 5 y la corriente que entra es llamada LIQUIDO, y el estado de agregación en que se encuentra al ingresar a la válvula es la fase líquida. Esto último es uno de los resultados del cálculo realizado por el simulador. El otro dato alimentado al simulador de procesos para realizar los cálculos del estrangulamiento del flujo es la presión de la corriente llamada LIQ-VAP, y es 106 kPa, que es la que abandona la válvula, y como lo muestran los resultados de los cálculos, se encuentra parcialmente vaporizada a esta presión.

Los parámetros o propiedades que el software calcula, además de las condiciones de fase o estado de agregación de las corrientes LIQUIDO y LIQ-VAP, ya comentados en los párrafos anteriores, son: temperatura del fluido a la salida de la válvula y su fracción de vaporización. La temperatura del fluido a la salida de la válvula de estrangulamiento es de -25.01 °C, y como se aprecia, hay una disminución de la temperatura de este fluido al someterlo a estrangulamiento a las condiciones indicadas. Por otro lado, la fracción de la vaporización del fluido es 0.1759, lo que implica que alrededor de 17.6 % de la cantidad de fluido que pasa por la válvula se vaporiza, y el resto, aproximadamente 82.4 %, permanece en fase líquida. Este es el resultado significativo del proceso de estrangulamiento, la vaporización parcial (y en ocasiones la vaporización total) del fluido que es sometido a tal operación, y en un circuito de refrigeración o aire acondicionado es aprovechado para preparar al refrigerante a absorber energía térmica que permita enfriar el recinto de interés.

Por último, si se observa el renglón de entalpía total, tanto para la corriente de entrada como para la de salida de la válvula de estrangulamiento, LIQUIDO y LIQ-VAP, respectivamente, se aprecia lo que en párrafos precedentes se afirmó: el proceso de estrangulamiento o expansión de un fluido se realiza a entalpía total constante, en este caso con un valor de 0.816 MJ/h (0.816 mega-joule por hora), este valor de entalpía total es para ambas corrientes y es calculado por el simulador de procesos.

En conclusión, en este proceso de expansión de *Joule – Thomson*, la entalpía del fluido se mantiene constante a costa de disminuir su presión y temperatura.



Stream Name Stream Description		Líquido	LIQ-VAP
Stream Phase		Liquid	Mixed
Temperature	C	5.000	-25.011
Pressure	KPA	360.000	106.000
Total Molar Rate	KG-MOL/HR	1.000	1.000
Total MassRate	KG/HR	102.032	102.032
Total Molar Comp. Fractions R134A		1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*KJ/HR	0.816	0.816
Vapor Mole Fraction		0.0000	0.1759
Total Liquid Mole Fraction		1.0000	0.8241
Thermodynamic system		SRKS01	SRKS01

TABLA 5. Resultados de la simulación de estrangulamiento de un fluido.

## V.2.5. Simulación de la operación de bombeo de un fluido

Así como hay dispositivos que provocan pérdidas o caídas de presión en los sistemas de flujo de fluidos en una planta de procesos químicos, por ejemplo las válvulas que se describen en la sección anterior, también hay dispositivos que permiten elevar la presión de las corrientes para cumplir con ciertos propósitos: transportar los fluidos desde un equipo u operación unitaria hasta otra; impulsar los fluidos en trayectorias de tubería largas; lograr que el fluido ingrese a un equipo de proceso donde la presión es mayor a la que el fluido tiene antes del incremento de presión, entre otros propósitos.

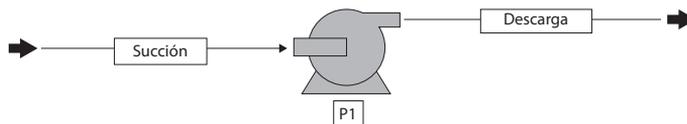
Para fluidos en fase líquida, el dispositivo empleado para incrementar la presión se denomina bomba y la operación unitaria es llamada bombeo. Una bomba se define como una máquina o artefacto para impulsar líquidos en una dirección determinada (RAE). El trabajo de impulsar un fluido la bomba lo realiza a costa de una cantidad de energía que se le suministra a través del motor eléctrico que la acciona, hecho que se realiza con muy pocas pérdidas de esa energía eléctrica por energía térmica o calor, suponiendo por esta razón que la operación de bombeo se realiza idealmente en forma adiabática. Por lo tanto, los efectos sobre el fluido son el incremento de su entalpía total y la presión; esto significa que la bomba convierte la energía eléctrica en trabajo de flujo prácticamente en su totalidad. Desde luego que esta suposición se cumple bajo condiciones especiales, en la realidad sí se tienen pérdidas de energía debido a que algunos elementos móviles de la bomba friccionan con el fluido que impulsa al entrar en contacto con él, produciendo un grado de calentamiento en el proceso, lo que se traduce en energía perdida porque se disipa al ambiente en forma de energía térmica. El modelo de operación adiabática es muy empleado para simplificar los cálculos del balance de energía en la operación unitaria de bombeo.

En los procesos de la industria química, la bomba que debe impulsar un fluido puede colocarse en diferentes sitios del sistema de tuberías y ductos, pero por lo general se coloca en la tubería de salida del equipo desde donde será transportado el fluido de interés. La sección de tubería que conduce el flujo que ingresa a la bomba se le denomina succión, y aquella que emerge de la bomba y conduce el flujo lejos de la bomba se llama descarga. Por los comentarios dados en los párrafos



precedentes, debe considerarse que la presión de la succión siempre es menor que la presión de la descarga; en cambio, la temperatura a ambos lados de este dispositivo puede tener ligeras variaciones.

La figura 6 muestra el DFP de la simulación de la operación unitaria de bombeo. El fluido transportado es etilenglicol comúnmente conocido como glicol, compuesto utilizado como materia prima en diversas aplicaciones, por ejemplo en las mezclas empleadas como anticongelantes para uso automotriz, o la fabricación de productos de mayor valor agregado como las fibras de poliéster, entre otros; su nombre químico es etano-1,2-diol y su fórmula química condensada es  $C_2H_6O_2$ .



**FIGURA 6.** Simulación de la operación de bombeo.

En el diagrama se identifica a la bomba con la clave P1, la corriente que la alimenta está identificada como SUCCION, y la que se denomina DESCARGA es la que transporta el líquido hasta otro equipo de proceso alejado de la zona de succión.

La tabla 6 contiene los resultados de los cálculos realizados por el simulador de procesos a partir de los datos de entrada especificados; éstos corresponden a la corriente SUCCION y son: el caudal o flujo molar del líquido a transportar, 300 kgmol/h (o su equivalente 18620.5 kg/h), la temperatura y la presión a la que se encuentra, 20 °C y 100 kPa, respectivamente. También es necesario indicar al software cuál es la presión a la que la corriente DESCARGA sale de la bomba, 1000 kPa, que es un dato muy importante para este tipo de equipo porque a ese nivel deberá elevar la presión de la corriente que impulsa.

Stream Name Stream Description		Succión	Descarga
Stream Phase		Liquid	Liquid
Temperature	C	20.000	19.995
Pressure	KPA	100.000	1000.000
Total Molar Rate	KG-MOL/HR	300.000	300.000
Total Mass Rate	KG/HR	18620.532	18620.532
Total Molar Comp. Fractions			
EG		1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*J/HR	379.136	394.192
Total Liquid Mole Fraction		1.0000	1.0000
Thermodynamic system		GLYC01	GLYC01

**TABLA 6.** Resultados de la simulación de la operación de bombeo. Bomba.



Con estos datos fijados, los cálculos son hechos por el simulador. Se observa el cumplimiento del principio de conservación de la materia, a uno y otro lado de la bomba el flujo de materia es el mismo, 300 kgmol/h; la temperatura de la corriente de salida de este dispositivo, 19.99 °C, se mantiene prácticamente igual a la de la entrada. Por otro lado, se aprecia cómo se incrementa la entalpía total del líquido al pasar por la bomba; esto es razonable porque como se afirma en un párrafo anterior, la energía eléctrica que acciona el motor de la bomba es convertida en trabajo de flujo, mismo que es absorbido por el fluido y expresado como entalpía total.

La tabla 7 muestra los resultados relacionados con la bomba. Lo relevante aquí, al respecto, es el valor de la potencia del motor eléctrico que impulsa a la bomba para lograr que el líquido sea transportado en la cantidad indicada y alcanzando la presión requerida en la corriente de descarga; de acuerdo con los cálculos realizados por el simulador esta potencia es de 4.18 kW (kilowatt), indicado en el renglón con la leyenda *Shaft Work* (trabajo de flecha). Esta cantidad de energía por unidad de tiempo debe suministrarse al motor para que la bomba proporcione los resultados que se necesitan. Esta potencia forma parte del balance de energía que se realiza en el sistema de bombeo, que comprende la misma bomba y las dos corrientes que involucra, succión y descarga. Si a la entalpía total de la corriente de entrada se le suma esta potencia, ambos valores en unidades congruentes, se obtiene como resultado la entalpía total de la corriente de salida, y esto es acorde con el principio de conservación de la energía.

Pump Name		P1
Pump Description		
Pressure Gain	KPA	900.0000
Head	M	82.5108
Shaft Work	KW	4.1824

TABLA 7. Resultados de la simulación de la operación de bombeo. Bomba.

## V.2.6. Simulación de la operación de compresión de un fluido

Otro aparato que es muy usado en los procesos de las plantas químicas para impulsar y transportar fluidos, es el compresor. A diferencia de una bomba que es empleada para fluidos líquidos, un compresor es utilizado para aumentar la presión de fluidos en fase gaseosa y moverlos a través de los sistemas de tuberías. La operación unitaria así realizada se llama compresión.

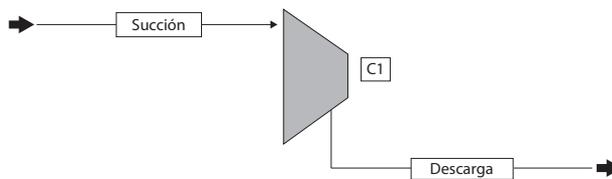
Desde una perspectiva muy general, el compresor funciona en forma similar a una bomba. El trabajo de impulsar un fluido el compresor lo realiza a costa de una cantidad de energía que se le suministra a través del motor eléctrico que la acciona, hecho que se realiza con muy pocas pérdidas de esa energía eléctrica por energía térmica o calor, suponiendo por esta razón que la operación de compresión se realiza idealmente en forma adiabática. Por lo tanto, los efectos sobre el fluido son el incremento de su entalpía y la presión; esto significa que el compresor convierte la energía eléctrica, prácticamente en su totalidad, en trabajo de flujo. Desde luego que esta suposición se cumple bajo condiciones especiales, en la realidad sí se tienen pérdidas de energía debido a que algunos elementos móviles del compresor friccionan con el fluido que impulsa al entrar en contacto con él, produciendo un grado de calentamiento en el proceso, lo que se traduce en energía



perdida porque se disipa al ambiente en forma de energía térmica. El modelo de operación adiabática es muy empleado para simplificar los cálculos del balance de energía en la operación unitaria de compresión.

Como en el caso de la bomba, el compresor que debe impulsar un fluido puede colocarse en diferentes sitios del sistema de tuberías y ductos, pero por lo general se coloca en la tubería de salida del equipo desde donde será transportado el fluido de interés. La sección de tubería que conduce el flujo que ingresa al compresor también se le denomina succión, y aquella que emerge del compresor y conduce el flujo lejos del compresor se llama descarga. Debe considerarse que la presión en la succión siempre es menor que la presión en la descarga, de hecho este es el propósito de la operación de compresión; esto mismo ocurre con la temperatura.

La figura 7 muestra el DFP de la simulación de la operación unitaria de compresión. El fluido transportado es nitrógeno en estado gaseoso, con fórmula molecular  $N_2$ , elemento usado en diferentes tipos de industrias y para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, en la industria química es muy utilizado para crear atmósferas inertes, aquellas que impiden reacciones químicas; también se utiliza para aumentar la presión en algunos recipientes, acción que se conoce como presurización.



**FIGURA 7.** Simulación de la operación de compresión.

En el diagrama se identifica al compresor con la clave C1, la corriente que ingresa a éste es identificada como SUCCION, y la que se denomina DESCARGA es la que transporta el gas hasta otro equipo de proceso alejado de la zona de succión.

La tabla 8 contiene los resultados de los cálculos realizados por el simulador de procesos a partir de los datos de entrada especificados; éstos corresponden a la corriente SUCCION y son: el caudal o flujo molar del gas a transportar, 50 kgmol/h (o su equivalente 1400.6 kg/h), la temperatura y la presión a la que se encuentra, 25 °C y 500 kPa, respectivamente. También es necesario indicar al software cuál es la presión a la que la corriente DESCARGA sale del compresor, 1000 kPa, que es un dato muy importante para este tipo de equipo porque a ese nivel deberá elevar la presión de la corriente que impulsa.

Con estos datos fijados, los cálculos son hechos por el simulador. Se observa el cumplimiento del principio de conservación de la materia, a uno y otro lado del compresor el flujo de materia es el mismo, 50 kgmol/h. Por su parte, hay propiedades que están relacionadas con el balance de energía y que durante el proceso sufren modificación, particularmente aumentan, tal es el caso de la temperatura y la entalpía total. La primera pasa del valor de 25 °C a la entrada del compresor, a 90.49 °C a la descarga; y la segunda al principio del proceso tiene un valor de -14.69 MJ/h, y al final llega al valor de 80.25 MJ/h. Ambos aumentos se explican si se considera que la energía del gas aumenta al pasar por el compresor, debido al trabajo que el motor eléctrico que acciona este dispositivo realiza sobre la sustancia, esta cantidad de trabajo eléctrico termina convirtiéndose en energía interna y trabajo de flujo para el gas, mismos que son absorbidos por el fluido y expresado como entalpía total.



Stream Name Stream Description		Succión	Descarga
Stream Phase		Vapor	Vapor
Temperature	C	25.000	90.491
Pressure	KPA	500.000	1000.000
Total Molar Rate	KG-MOL/HR	50.000	50.000
Total Mass Rate	KG/HR	1400.674	1400.674
Total Molar Comp. Fractions			
N2		1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*/J/HR	-14.696	80.254
Vapor Act. Density	KG/M3	5.661	9.263
Thermodynamic system		BWRS01	BWRS01

**TABLA 8.** Resultados de la simulación de la operación de compresión. Corrientes.

Otra propiedad que aumenta durante la compresión del gas es su densidad, en la corriente de succión tiene un valor de 5.66 kg/m<sup>3</sup> y en la descarga alcanza el valor de 9.26 kg/m<sup>3</sup>. Este aumento está relacionado con la cualidad de compresibilidad que tienen los gases, mientras mayor es la presión a la que se someten, menor es el volumen que ocupan, lo que se traduce en una mayor cantidad de materia por unidad de volumen ocupado por el gas, es decir, su densidad es mayor; en cambio a presiones bajas la densidad es menor. Esto no le sucede a la mayoría de los líquidos porque su compresibilidad es casi nula, a menos que la presión a la que se someten sea excesivamente alta podrá aumentarse su densidad. Esto implica que la densidad de los líquidos es prácticamente constante.

La tabla 9 muestra los resultados relacionados con el compresor. Lo relevante aquí, al respecto, es el valor de la potencia del motor eléctrico que impulsa a este aparato para lograr que el gas sea transportado en la cantidad indicada y alcanzando la presión requerida en la corriente de descarga; de acuerdo con los cálculos realizados por el simulador esta potencia es de 26.37 kW (kilowatt), indicado en el renglón con la leyenda *Shaft Work* (trabajo de flecha). Esta cantidad de energía por unidad de tiempo debe suministrarse al motor para que el compresor proporcione los resultados que se necesitan. Esta potencia forma parte del balance de energía que se realiza en el sistema de compresión, que comprende al compresor y las dos corrientes que involucra, succión y descarga. Si a la entalpía total de la corriente de entrada se le suma esta potencia, ambos valores en unidades congruentes, se obtiene como resultado la entalpía total de la corriente de salida, y esto es acorde con el principio de conservación de la energía.



Compressor Name Compressor Description		C1
Pressure	KPA	1000.0000
Temperature	C	90.4907
Head	M	6912.5352
Shaft Work	KW	26.3750
Isentropic coef., k		1.4076

**TABLA 9.** Resultados de la simulación de la operación de compresión. Compresor.

## **V.2.7. Simulación de la operación de expansión de un fluido para la obtención de trabajo: turbina**

Tanto la bomba como el compresor son dispositivos que requieren la alimentación de algún tipo de energía (eléctrica o mecánica) para que cumplan con su función: aumentar la presión de los fluidos para desplazarlos a través de los ductos y tuberías de una planta. El aumento de presión sobre los fluidos, estos dispositivos lo logran, por ejemplo, mediante una parte móvil dentro del equipo conocido de manera general como impulsor; éste gira para aspirar el fluido desde la tubería de succión, lo hace pasar por sobre sí mismo para empujarlo o impulsarlo, y entonces enviarlo por el ducto de descarga para que se dirija a su destino. En esta acción de empujarlo o impulsarlo, el aparato en cuestión imprime un aumento de energía cinética al fluido, el fluido lo asimila o incorpora a su energía total como trabajo de flujo aumentando su entalpía y presión. El impulsor es accionado por la energía de cierto tipo de motor, que puede ser mecánico o eléctrico. Esto permite aseverar que el bombeo o la compresión de fluidos son dos operaciones unitarias que consumen energía, porque los aparatos en los que se llevan a cabo precisan la entrada o uso de energía a partir de la cual los fluidos son impulsados a fluir.

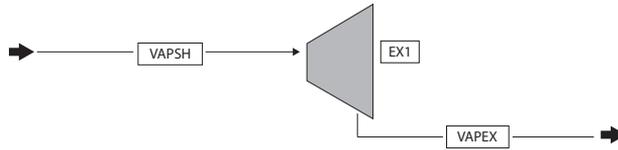
En cambio, hay aparatos o equipos que tienen el propósito contrario: a partir de un fluido que circule por ellos, proporcionar un trabajo que puede ser aprovechado para usos diversos en la planta. Un ejemplo de esto es la turbina.

Una turbina, según la real academia española (RAE), es un aparato que transforma la fuerza viva o la presión de un fluido, en movimiento giratorio de una rueda. Esto implica que el fluido en cuestión debe contener mucha energía y estar a alta presión, porque sólo así es posible usarlo en una turbina. En la industria de procesos químicos, y muchas otras, para aprovechar este giro la rueda es acoplada a una barra cilíndrica sólida conocida como flecha, para que transmita la fuerza motriz por rotación a otro equipo en donde ésta es empleada útilmente, por ejemplo, para generar electricidad. La energía del fluido que se aprovecha en una turbina es principalmente de dos tipos: energía interna y energía cinética, ambas se transforman en la energía mecánica que hace girar la rueda de la turbina y que se acopla a la flecha externa. Esto significa que la turbina aprovecha el contenido de energía del fluido para proporcionar un trabajo más allá de este dispositivo. Desde la perspectiva termodinámica, lo que provoca una turbina es la expansión de un fluido, por lo que es capaz de proporcionar un trabajo. Por eso se afirma aquí que la turbina es un equipo que opera en modo contrario al bombeo o compresión, aporta energía en forma de trabajo a un proceso, en lugar de consumirla o usarla.

En la figura 8 se muestra el diagrama de flujo de proceso de la simulación de la operación unitaria de expansión de un fluido en una turbina. El fluido utilizado es el vapor de agua, H<sub>2</sub>O, que es muy común su aplicación en este tipo de



operaciones. Por ejemplo, en las plantas o centrales termoeléctricas, la generación de energía eléctrica se lleva a cabo con generadores que son impulsados por turbinas de vapor, donde el fluido de trabajo es precisamente el vapor de agua a condiciones de altas presiones.



**FIGURA 8.** Simulación de la operación de expansión de un fluido en una turbina.

En el diagrama se identifica a la turbina, también llamada expansor, con la clave EX1, la corriente que ingresa a ésta es identificada como VAPSH, y conduce el fluido vapor de agua en estado de sobresaturación o sobrecalentamiento, o vapor de potencia como también se le llama; como se asegura en un párrafo previo este fluido contiene una gran cantidad de energía. La que se denomina VAPEX es la corriente de salida de este aparato, y conduce el vapor de agua expandido o exhausto, también llamado agotado, una vez que su energía ha sido utilizada por la turbina para producir trabajo de giro, llevándolo hasta otro equipo llamado condensador.

La tabla 10 contiene los resultados de los cálculos realizados por el simulador de procesos a partir de los datos de entrada especificados; éstos corresponden a la corriente VAPSH y son: el caudal o flujo molar del vapor de potencia, 343.53 kgmol/h (o su equivalente 6188.6 kg/h), la temperatura y la presión a la que se encuentra, 315 °C y 2000 kPa, respectivamente. También es necesario indicar al software cuál es la presión a la que la corriente VAPEX, el vapor agotado, sale de la turbina, 100 kPa, que es un dato muy importante para este tipo de equipo porque a ese nivel deberá abatir la presión de la corriente que utiliza.

Stream Name Stream Description		VAPSH	VAPEX
Stream Phase		Vapor	Mixed
Temperature	C	315.000	99.606
Pressure	KPA	2000.000	100.000
Total Molar Rate	KG-MOL/HR	343.535	343.535
Total Mass Rate	KG/HR	6188.879	6188.879
Total Molar Comp. Fractions			
H2O		1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*J/HR	18930.212	15330.208
Vapor Mole Fraction		1.0000	0.9123
Vapor Act. Density	KG/M3	7.722	0.590
Thermodynamic system		LKP01	LKP01

**TABLA 10.** Resultados de la simulación de la operación de expansión. Corrientes.



Con estos datos fijados, los cálculos son hechos por el simulador. Se observa el cumplimiento del principio de conservación de la materia, el flujo molar es el mismo a la entrada y a la salida de la turbina, 343.53 kgmol/h. Por otro lado, hay propiedades del fluido relacionadas con el balance de energía y que durante el proceso de expansión sufren modificación, particularmente disminuyen, tal es el caso de la temperatura y la entalpía total. La primera pasa del valor de 315 °C a la entrada del expensor, a 99.60 °C a la descarga; y la segunda, al principio del proceso tiene un valor de 18930.2 MJ/h, y al final llega al valor de 15330.2 MJ/h. Ambas disminuciones se explican si se considera que la energía del fluido desciende al pasar por la turbina, debido al trabajo de giro que produce sobre la rueda de esta última como se describe en un párrafo anterior. Esto provoca que la temperatura y la entalpía total a la salida del equipo sean menores a las de la corriente de entrada, es decir, el expensor utiliza la energía del fluido para generar trabajo.

Otra propiedad que disminuye significativamente durante la expansión del vapor es su densidad, en la corriente de entrada tiene un valor de 7.72 kg/m<sup>3</sup> y en la descarga alcanza el valor de 0.59 kg/m<sup>3</sup>. Como se explica en la sección de simulación de la operación de compresión, esta disminución está relacionada con la cualidad de compresibilidad que tienen los vapores y los gases.

Expander Name		EX1
Expander Description		
Inlet Pressure	KPA	2000.0000
Outlet Pressure	KPA	100.0000
Outlet Temperature	C	99.6061
Actual Work	KW	1000.0011

**TABLA 11.** Resultados de la simulación de la operación de expansión. Turbina.

La tabla 11 muestra los datos relacionados con la turbina, tanto los especificados como los resultados de los cálculos hechos por el simulador. Se resalta el valor de la potencia que proporciona este aparato utilizando como medio el vapor de agua sobrecalentado que se le suministra, cuyo valor es de 1000.0 kW y se observa en el renglón con la leyenda *Actual Work*. Esta es la cantidad de trabajo por unidad de tiempo que el expensor entrega al exterior del sistema y que se aprovecha acoplando la rueda de la turbina a una flecha para que lo transmita y sea aprovechado para algún propósito. Esta potencia forma parte del balance de energía que se realiza en el sistema de expansión del vapor de agua, que comprende a la turbina y las dos corrientes que involucra, entrada y salida. Si a la entalpía total de la corriente de entrada se le resta esta potencia, ambos valores en unidades congruentes, se obtiene como resultado la entalpía total de la corriente de salida, y esto es acorde con el principio de conservación de la energía.

## **V.2.8. Simulación de la operación de intercambio de calor entre dos fluidos: intercambiador de calor**

Un intercambiador de calor es un aparato de la industria de procesos químicos que se emplea para que dos fluidos, mientras circulan a través de este equipo, se pongan en contacto y modifiquen entre sí su cantidad de energía térmica. Ordinariamente se hace referencia a un intercambio de calor entre estos dos fluidos; sin embargo, se debe recordar que el



calor no es una propiedad que esté presente en las sustancias y que pueda intercambiarse. Más bien, lo que ocurre es que uno de los fluidos que se alimentan a este dispositivo se encuentra a mayor temperatura que el otro, por esta razón se llama corriente caliente y esta condición la convierte en un *donador* de energía térmica; en tanto, el segundo fluido suministrado está a menor temperatura, por esta razón se llama corriente fría, condición por la que se convierte en el *receptor* de esa energía térmica. En virtud de esto, lo que se lleva a cabo en un intercambiador de calor es una transferencia neta de energía térmica entre los dos fluidos, esta energía se transmite desde el fluido más caliente hasta el fluido más frío, y está en concordancia con lo que establece la segunda ley de la termodinámica. De cualquier forma y aun con esta aclaración, esta operación sigue llamándose por costumbre intercambio de calor. Por lo tanto, los intercambiadores de calor son aparatos que se emplean industrialmente para calentar y/o enfriar fluidos, y a la operación unitaria que se realiza así se le llama comúnmente intercambio de calor.

Uno de los fluidos involucrados se llama corriente o fluido de proceso, y es el que en el proceso de fabricación de un producto necesita ser tratado térmicamente, ya sea que se caliente o se enfríe, y después de esto continuar a una siguiente operación unitaria en la secuencia establecida para la obtención del producto. En cambio, el otro fluido se llama corriente o fluido de servicio, y es el que proporciona el tratamiento térmico que el fluido de proceso requiere, calentamiento o enfriamiento, tiene exclusivamente esa función y una vez que la cumple, abandona el proceso si es que ese es el diseño, o se retorna a alguna operación para reacondicionarlo y en una siguiente ocasión repetir su cometido de proporcionar el servicio a la corriente de proceso.

La figura 9 muestra la simulación de la operación unitaria de intercambio de calor. El proceso ilustrado es conocido como precalentamiento de aire para combustión, y se efectúa en muchos equipos en los que se pretende aprovechar eficientemente la energía desprendida durante la quema de un combustible, por ejemplo hornos, calderas, calentadores a fuego directo, entre otros. La transferencia de energía térmica se lleva a cabo entre la corriente de gases calientes provenientes del hogar o sección de combustión del equipo en cuestión, y el aire frío que se requiere alimentar al equipo para llevar a cabo la combustión. La corriente o fluido de alta temperatura es la que conforman los gases producidos en la combustión, y la corriente de menor temperatura es el aire que está ingresando al proceso de combustión, por lo tanto, la energía térmica se transfiere desde la corriente de gases de combustión hasta la corriente de aire para combustión.

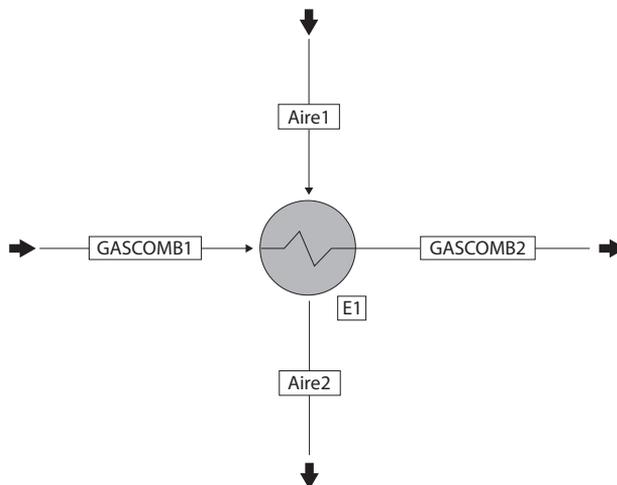


FIGURA 9. Simulación de la operación de intercambio de calor.



En el diagrama de flujo de procesos se identifica al intercambiador con la clave E1, a éste ingresan dos corrientes, como se describe en el párrafo anterior, la corriente de alta temperatura que contiene los gases de combustión llamada aquí GASCOMB1, y la corriente de baja temperatura que contiene el aire para la combustión etiquetada como AIRE1; entre estas dos se realiza la transferencia de energía térmica. Estos fluidos, una vez que cumplen este propósito, abandonan el intercambiador de calor, la primera corriente llamada GASCOMB2 que es dirigida hacia la descarga atmosférica, y la segunda denominada como AIRE2 enviada hacia el hogar del equipo de calentamiento.

La tabla 12 contiene los resultados de los cálculos realizados por el simulador de procesos a partir de los datos de entrada especificados; éstos corresponden a las corrientes de entrada, GASCOMB1 y AIRE1. Para ambas se especifican el flujo molar de materia, 10 kgmol/h en cada caso, la presión a la que entran al equipo que es de 200 kPa para las dos, y la temperatura, 500 °C para la corriente caliente y 20 °C para la corriente fría. Cabe aclarar que para simplificar el ingreso de datos al software, decide utilizarse una corriente de aire que simule la corriente de gases de combustión en la corriente GASCOMB1, y en la corriente AIRE1 sí se emplea aire.

Para que el software realice los cálculos es indispensable alimentar el valor de una característica del equipo de intercambio de calor, en este ejemplo se optó por especificar lo que se conoce como la temperatura de aproximación entre la salida de la corriente caliente y la salida de la corriente fría, que es la diferencia numérica entre la temperatura de la corriente de gases de combustión y la de aire para la combustión, ambas en sus respectivas salidas del intercambiador de calor, el valor empleado aquí es 50 °C. Otro dato ingresado al simulador como una especificación del intercambiador de calor, es la caída de presión que les ocurre a las dos corrientes al pasar por este equipo, se elige en este caso un valor de 50 kPa como pérdida o disminución de tal propiedad para ilustrar el efecto que tiene este hecho sobre la propiedad de los fluidos llamada densidad, sobre todo la densidad de los fluidos en estado gaseoso como es el caso de los gases de combustión y del aire utilizados como fluidos en el ejemplo.

Stream Name Stream Description		GASCOMB1	GASCOMB2	Aire1	Aire2
Stream Phase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperature	C	500.000	290.219	20.000	240.219
Pressure	KPA	200.000	150.000	200.000	150.000
Total Molar Rate	KG-MOL/HR	10.000	10.000	10.000	10.000
Total Mass Rate	KG/HR	289.600	289.600	289.600	289.600
Total Molar Comp. Fractions					
AIR		1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total Enthalpy	M*J/HR	150.335	85.756	6.219	70.798
Vapor Mole Fraction		1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Vapor Act. Density	KG/M3	0.900	0.927	2.379	1.017
Thermodynamic system		BWRS01	BWRS01	BWRS01	BWRS01

**TABLA 12.** Resultados de la simulación de la operación de intercambio de calor. Corrientes.

Con estos datos fijados, los cálculos son hechos por el simulador. Se observa el cumplimiento del principio de conservación de la materia entre pares de corrientes: GASCOMB1 y GASCOMB2 forman el primer par y ambas tienen 10 kgmol/h, la primera es la corriente de entrada al intercambiador de calor y la segunda es la de salida; AIRE1 y AIRE2 forman el



segundo par y las dos también tienen el flujo de 10 kgmol/h, la primera es la corriente de entrada y la segunda es la de salida del intercambiador de calor.

Por otro parte, las propiedades de los fluidos relacionadas con el balance de energía experimentan cambios, este es el resultado sobre la temperatura y la entalpía total de las dos corrientes que interactúan dentro del intercambiador de calor. La corriente GASCOMB1 disminuye tanto su temperatura como su entalpía total, la primera pasa de 500 °C a 290.2 °C y la segunda va de 150.3 MJ/h a 85.7 MJ/h, respectivamente. Este resultado se asocia con la disminución de energía que sufre dicha corriente al transferir energía térmica a la corriente fría identificada como AIRE1, la cual incrementa tanto su temperatura como su entalpía total, la primera propiedad pasa de 20 a 240.2 °C y la segunda de 6.2 MJ/h a 70.7 MJ/h. Este incremento se explica al considerar que esta corriente recibe la energía térmica que le transmite la corriente caliente, teniendo como consecuencia estos efectos. Estos resultados demuestran lo afirmado en párrafos precedentes: un intercambiador de calor se emplea para transferir energía térmica entre dos corrientes; una de ellas disminuye su temperatura y entalpía total, la corriente caliente o de mayor temperatura; y la otra aumenta su temperatura y entalpía total, la corriente fría o de menor temperatura.

Otra propiedad que en ambas corrientes se modifica durante la transferencia de energía térmica entre estos, es la densidad. La corriente inicialmente a mayor temperatura, GASCOMB1, aumenta su densidad al pasar de 0.9 a 0.92 kg/m<sup>3</sup>, y la corriente a menor temperatura al principio, AIRE1, disminuye su densidad de 2.3 a 1.0 kg/m<sup>3</sup>. En ambos casos, este efecto se debe a la variación de temperatura y presión de las dos corrientes al atravesar el intercambiador de calor, como se hace notar en párrafos precedentes. Debido a que las dos corrientes que interactúan en el intercambiador de calor están en el estado gaseoso, son más sensibles a estos cambios; hay que recordar que los fluidos gaseosos son clasificados como compresibles, lo que significa que su densidad o volumen específico puede ser modificado sensiblemente por un cambio en la presión.

Hx Name Hx Description		E1
Duty	M*/J/HR	64.5791
LMTD	C	264.9657
FT Factor		0.8786
Hot Prod Temp	C	290.2192
Cold Prod Temp	C	240.2192

**TABLA 13.** Resultados de la simulación de la operación de intercambio de calor. Intercambiador de calor.

La tabla 13 muestra los datos relacionados con el intercambiador de calor, todos son resultados de los cálculos realizados por el simulador. Se destacan tres valores: la carga térmica o cantidad de energía transferida, identificada en el renglón Duty, y las temperaturas de salida de las dos corrientes. En cuanto a la carga térmica, el valor indicado en la tabla es de 64.57 MJ/h, lo que significa que el fluido de alta temperatura cede o transfiere esta cantidad de energía térmica a la corriente de baja temperatura, por lo tanto la entalpía total de estas dos corrientes se modifica en este mismo valor, el de la corriente caliente disminuye y el de la corriente fría aumenta. Esto puede comprobarse si a la entalpía total de la corriente GASCOMB1 mostrada en la tabla 12, en unidades congruentes, se le resta el valor de la carga térmica; y a la entalpía total de la corriente AIRE1 se le suma el valor de la carga térmica. Este hecho permite confirmar para este proceso el cumplimiento, tanto del principio de conservación de energía, como del balance de energía. Por su parte, las temperaturas



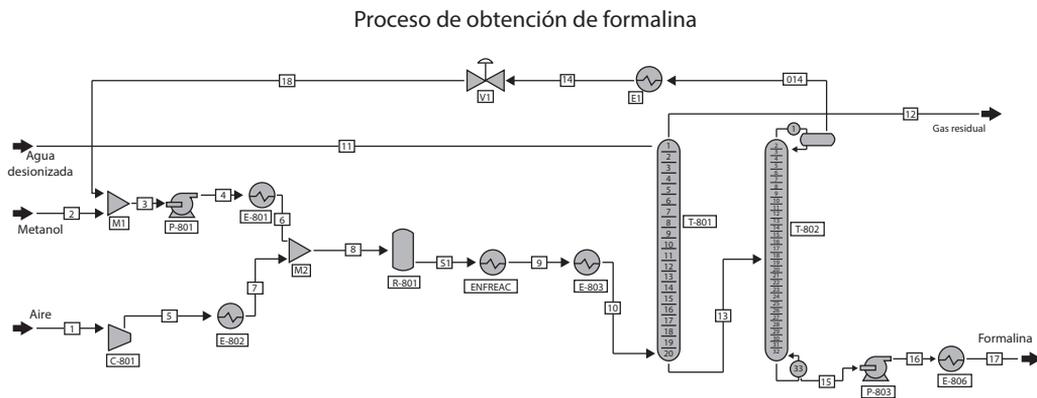
de salida de este equipo de los dos fluidos muestran que se cumple la especificación mencionada antes acerca de que la temperatura de aproximación entre sus valores respectivos es de 50 °C, esto significa que el simulador realizó los cálculos observando que la diferencia de temperatura entre la corriente GASCOMB2 y la corriente AIRE2 sea de 50 °C, no más y tampoco menos.

**CONCLUSIONES**

Se muestran en este capítulo algunos ejemplos que ilustran el uso de los simuladores de procesos químicos, que como se afirma al principio, son programas de computadora que permiten agilizar los cálculos de ingeniería química relacionados sobre todo con la operación de las plantas de procesos químicos, en donde son de interés los resultados relacionados con los balances de materia y energía. Se utiliza aquí sólo uno de los software de este tipo más empleados en la actualidad.

Como se menciona en cada uno de los modelos presentados, estos constituyen lo que en el lenguaje de la ingeniería química se llama operación unitaria. Aunque están expuestos en forma individual, en la realidad es muy raro que baste una sola operación unitaria para elaborar un producto químico; la mayoría de los procesos que se utilizan en la práctica para este propósito eslabona varias operaciones unitarias en una secuencia apropiada, similar a lo que se exhibe en la figura 1 para el proceso de generación y distribución de vapor de agua en una planta.

Un ejemplo final de uso de simulador en el que se incluye el proceso completo de elaboración de un producto químico, se exhibe en la figura 10. La sustancia elaborada se conoce comercialmente como formalina, que es una mezcla en una proporción determinada de formaldehído y agua, las materias primas requeridas son agua, aire y metanol.



**FIGURA 10.** Simulación de la fabricación de formalina.

Como se puede apreciar, las operaciones unitarias involucradas en este proceso son varias de las que se incluyen en este capítulo: bombeo, compresión, expansión en una válvula, calentamiento y enfriamiento; y otras más especializadas que no se incluyen, tal como reacción química y procesos de separación, todas concatenadas en un orden específico para cumplir con el cometido.



La representación en un simulador de procesos químicos, de un proceso como éste, requiere de los conocimientos y la formación profesional que la carrera de ingeniería química brinda, porque no sólo es el esquema conocido como diagrama de flujo de procesos presentado en la figura 10 el que es importante realizar, sino sobre todo se requiere el entendimiento de la información técnica relacionada con el proceso, y ello implica tener claros los conceptos de química, física, matemáticas, termodinámica, reacciones químicas, procesos de separación, diseño y operación de los equipos, entre otros, mismos que la ingeniería química proporciona. Además de entender a cabalidad la información técnica alimentada al software para que realice cierto tipo de cálculos, es igualmente necesaria la comprensión e interpretación de los resultados que proporciona, de modo que se puedan analizar y emitir los juicios correspondientes acerca del proceso estudiado.



# BIBLIOGRAFÍA

## LIBROS

1. Sadi Carnot. *Reflections on the Motive Power of Fire*. Editado por E. Mendoza. DOVER Publications, INC New York. 1960.
2. Juan Aroca Sanz. *La fascinante historia del movimiento continuo*. UTHEA. 1963.
3. Charles Coulston Gillispie & Raffaele Pisano. *Lazare and Sadi Carnot*. Springer. 2014. 2a edición.
4. Sthepen G. Brush. *The Kinetic Theory of Gases*. Imperial College Press. 2003.
5. T. K. Derry & Trevor Williams. *Historia de la Tecnología*. Siglo XIX, 12ª edición. 1991.
6. Karl R. Popper. *Búsqueda sin Término*. Tenos. 1994.
7. M. A. Sabadell. *Maxwell*. National Geographic. 2013.
8. Ya. Smorodinski. *La Temperatura*. MIR. 1983.
9. Thomas S. Kuhn. *La Tensión Esencial*. FCE/Conacyt. 1993.
10. Lucrecio. *De la Naturaleza de las cosas*. Ediciones Orbis. 1984.
11. Eduardo Arroyo Pérez. *Boltzmann*. National Geographic. 2012.
12. Gerardo Carmona. *Termodinámica Clásica*. Facultad de Ciencias UNAM. 2016.
13. M. A. Martínez Negrete. *Termodinámica*. Facultad de Ciencias UNAM. 2011.
14. Werner Plum. *Revolución Industrial*. Ediciones Internacionales. 1978.
15. D. S. L. Cardwell. *From Watt to Clausius*. Iowa State University Press. 1989.
16. Sadi Carnot. *Reflexiones sobre la fuerza motriz del fuego*. IPN. 1987.
17. S. C. Brown. *Count Rumford*. Greenwood Press Publishers. 1962.
18. E. Mach. *Principles of the theory of heat*. Reidel . Dordrecht, 1986
19. R. B. Lindsay. *Julius Robert Mayer*. Pergamon Press. 1973.
20. C. Truesdell. *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822-1854*. Springer-Verlag. 1980.
21. P. M. Harman. *Energy, Force and Matter*. Cambridge University Press. 1982.
22. E. Galloway. *History and Progress of the Steam Engine*. London 1836.
23. Agostino Ramelli. *Las diversas y artificiosas máquinas del capitán Agostino Ramelli de Ponte Tresa*. DOVER.
24. Giuseppe Belluzzo. *Las turbinas de vapor y gas*. Ed. Bailly Bailliere. Madrid. 1927.
25. J. A. Chamizo. *Historia y filosofía de la química*. Siglo XXI/UNAM, 2012.



26. P. K. Feyerabend. *Contra el método*. Ed Ariel, Barcelona, 1989.
27. M. L. Pérez Garrido. *Filosofía de la Química*. IPN, 2008.
28. H. F. Blum. *Time's Arrow and Evolution*. Princeton University Press. 3a. ed. 1968.
29. Y. A. Çengel & M. A. Boles. *Termodinámica*. Mac Graw Hill. 8a. ed. 2014.
30. R. Hoffmann & S. L Schmidt. *Vino Viejo, Anforas Nuevas*. FCE, 2004.
31. J. Giral. F. Barnés. A. Ramírez. *Ingeniería de procesos*. UNAM, 1977.
32. Oskar Nagel. *El romance de la química*. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart. 1914. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
33. D. Mendeléeff. *The Principles of chemistry*. Longmans, Green and Co, 1897. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
34. Lavoisier. *Elements of Chemistry*. EDINBURGH, PRINTED FOR WILLIAM CREECH, AND SOLD IN LONDON BY G. G. AND J. J. ROBINSONS. 1789.
35. William Mepherston And William E. Henderson. *An Elementary Study of Chemical*. GINN & COMPANY \* PROPRIETORS \* BOSTON \* U.S.A. 1906.
36. M. M. Pattison Muir. *The Story Of Alchemy And The Beginnings Of Chemistry*. LONDON: HODDER & STOUGHTON. CAMBRIDGE, November 1902. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
37. John French. *The Art of Distillation*. 1651.
38. George E. Davis. *A Handbook of Chemical Engineering*. Manchester, 1904.
39. Archibald Cockren. *Alchemy Rediscovered and Restored*. Global Grey ebooks, 2015. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
40. MM Pattison Muir. *La historia de la alquimia y los principios de la química*. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net), 2004.
41. C. Djerassi, R. Hoffmann. *Oxígeno*. FCE, 2003.
42. FRAZER, J. G. *Mitos sobre el origen del fuego*. Editorial Alta Fulla, Barcelona, 1986.
43. A. Mieli. *Volta y del desarrollo de la electricidad*. Colección Austral. Argentina. 1945.
44. H. Stanley Redgrove. *Alchemy: Ancient and Modern*. LONDON WILLIAM RIDER&SON, LTD 1922. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
45. THOMAS THOMSON. *The History of Chemistry*. London 1830. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
46. EDWARD THORPE. *History of Chemistry*. New York and London 1910. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
47. EDWIN E. SLOSSON. *Descriptive Of Recent Achievements In The Chemical Industries*. NEW YORK THE CENTURY CO. 1919. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
48. JAMES RENWICK. *The Steam Engine*. E. L. CAREY & A. HART. 1836. [www.gutenberg.net](http://www.gutenberg.net)
49. J.L. de los Ríos. *Químicos y química*. FCE 2014.
50. Plinio S. Fernández. *La química es puro cuento*. CONACULTA ADN editores 2012.
51. J. Van Cleave. *Química para niños y jóvenes*. LIMUSA 1977.
52. Little John & Meenaghan. *Introducción a la Ingeniería Química*. CECSA 1981.
53. Ignacio S. León. *La química nuestra de cada día*. DeBolsillo 2000.
54. Brown et al. *Química. La ciencia central*. Pearson 2014.



55. T. Gray. Los elementos. SilverDolphin 2009.
56. A.Valiente & R.P. Stivalet. El ingeniero químico ¿qué hace?. Alhambra Mexicana 1988.
57. J. Goudsblom. Fuego y Civilización. Andrés Bello 1992.
58. Antonio Chamizo, Andoni Garritz. Química Terrestre. FCE 2000.
59. Teresa de la Selva. De la alquimia a la química. FCE 2003.
60. Ya. Guerasimov et al. Curso de Química Física. MIR Moscú, 1971.
61. Dick Teresi. Los grandes descubrimientos perdidos. Drakontos, 2002.
62. Eduardo Montaña Aubert. Industrias y tecnologías químicas. Facultad de Química. UNAM 1995.
63. W.F.Magie, editor. The Second Law of Thermodynamics. Memoirs by Carnot, Clausius and Thomson. Harper & Brothers Publishers. 1899.
64. María de la Paz Ramos Lara, Felipe León Olivares, Coordinadores. Aportes Recientes a la Historia de la Química en México. UNAM, 2014.
65. Morton Mott-Smith. The history of energy. D. Appleton-Cerntury Company. 1934.
66. J. S. AMES. The Free Expansion of Gases. Memoirs by Gay-Lussac, Joule and Joule And Thomson. HARPER & BROTHERS PUBLISHERS. 1898.
67. Henry Dircks. Perpetuum Mobile. London 1870.
68. Charles A. Parsons. The steam turbine. Cambridge University Press. 1911.
69. Henry W. Sage. The Steam Engine. Cambridge University Press. 1910.
70. Percy Verance. Perpetual Motion. [www.gutenberg.org](http://www.gutenberg.org)

## ARTÍCULOS

1. Ronald Newburgh. *Carnot to Clausius: caloric to entropy*. [European Journal of Physics, Volume 30, Number 4](#)
2. Cássio C Laranjeiras **and** Sebastião I C Portela. *The Carnot cycle and the teaching of thermodynamics: a historical approach*. [Physics Education, Volume 51, Number 5](#)
3. G Falk. *Entropy, a resurrection of caloric-a look at the history of thermodynamics*. [European Journal of Physics, Volume 6, Number 2](#)
4. H L Callendar. *The Caloric Theory of Heat and Carnot's Principle*. [Proceedings of the Physical Society of London, Volume 23](#)
5. Herman Erlichson. *Sadi Carnot, 'Founder of the Second Law of Thermodynamics*. [European Journal of Physics, Volume 20, Number 3](#)
6. J H Awbery. *Heat*. [Reports on Progress in Physics, Volume 1](#).
7. J Strnad. *The second law of thermodynamics in a historical setting*. [Physics Education, Volume 19, Number 2](#)
8. J W Warren. *The teaching of the concept of heat*. [Physics Education, Volume 7, Number 1](#)
9. J W Warren. *Thermodynamics*. [Physics Education, Volume 2, Number 1](#)
10. J. Black. Lectures on the elements of chemistry. Vol 1. Editado por Robinson. Edimburgo, 1804.



11. Joan Solomon. *Teaching the conservation of energy*. Physics Education, Volume 20, Number 4
12. Martin J. Klein. *Carnot's contribution to thermodynamics*. Physics Today Volume 27, Issue 8
13. P. Lervig, Arch. Hist. Exact Sciences 9, 222 (1972).
14. T J Quinn and J P Compton. *The foundations of thermometry*. Reports on Progress in Physics, Volume 38, Number 2
15. Joel L. Lebowitz. *Boltzmann Entropy and Time's Arrow*. Physics Today September 1993. 32-38.
16. Ma. Del Carmen Durán. *La mujer en la ingeniería química en México*. L Aniversario del IMIQ. 2008.
17. J. M. Thomas. *W.R. Grove and the fuel cell*. Philosophical Magazine. Vol. 92, No. 31, Nov 2012, 3757-3765.
18. Aníbal Bascuñán Blaset. Antoine Laurent Lavoisier. El revolucionario. Educación Química, julio de 2008 p. 226-233.
19. Kim Sharp & Franz Matschinsky. Translation of Ludwig Boltzmann's Paper "On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium". Entropy 2015, 17, 1971-2009.
20. Benito Bucay. Apuntes de historia de la química industrial en México. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 45, Núm. 3 (2001) 136-142.
21. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. La Industria Química en México 2014. [www.inegi.org.mx](http://www.inegi.org.mx)
22. Sandra Milena Forero Díaz. El equivalente mecánico del calor. Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 7, No. 4, Dec. 2013.
23. M. Born and H. S. Green. The Kinetic Basis of Thermodynamics. Sciences, Vol. 192, No. 1029 (Feb. 4, 1948), pp. 166-180.
24. Howard DeVoe. Particle Model for Work, Heat, and the Energy of a Thermodynamic System. Journal of Chemical Education, Vol. 84 No. 3 March 2007 p.504-512.
25. Alejandro Morales. The second law of classical thermodynamics stated in terms of twin systems. American Journal of Physics 77, 365 (2009), p. 365-372.
26. Herman Erlichson. Sadi Carnot, 'Founder of the Second Law of Thermodynamics'. Eur. J. Phys. 20 (1999) 183-192.
27. CARL B. BOYER. The great Carnot. Mathematics Teacher, Vol. 49, No. 1 (JANUARY 1956), pp. 7-14.
28. Don S. Lemons and Margaret K. Penner. Sadi Carnot's contribution to the second law of thermodynamics. American Journal of Physics 76, 21 (2008), p. 21-25.
29. Martin K. Barnet. The Development of the Concept of Heat. The Scientific Monthly, Vol. 62, No. 3 (Mar., 1946), pp. 247-257.
30. Thomas Andrews. On the Properties of Matter in the Gaseous and Liquid States under Various Conditions of Temperature and Pressure. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 1887 **178**, 45-56.
31. Michele Aresta, Angela Dibenedetto, and Immacolata Tommasi. Developing Innovative Synthetic Technologies of Industrial Relevance Based on Carbon Dioxide as Raw Material. Energy & Fuels 2001, 15, 269-273.
32. C. Harrison Dwight. Count Rumford. Notes and Records of the Royal Society of London, Vol. 11, No. 2 (Mar., 1955), pp. 189-201.
33. José O. Valderrama. El Legado de Johannes Diderik van der Waals y su Conferencia Nobel. Información Tecnológica Vol 21(5), 3-12 (2010).
34. Ernst Mach. On the Principle of the Conservation of Energy. The Monist, Vol. 5, No. 1 (October, 1894), pp. 22-54.

35. Michinel Machado, J.L. Y D'alexandro Martínez, A. El concepto de energía en los libros de textos: de las concepciones previas a la propuesta de un nuevo sublenguaje. *ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS*, 1994, 12 (3), 369-380.
36. I. Guareschi. Nota sulla storia del movimento browniano. *Isis*, Vol. 1, No. 1 (1913), pp. 47-52.
37. Adolf Grünbaum. Time And Entropy. *American Scientist*, Vol. 43, No. 4 (OCTOBER 1955), pp. 550-572.
38. Cristina Furió-Gómez, Jordi Solbes y Carles Furió-Mas. La historia del primer principio de la termodinámica y sus implicaciones didácticas. *Rev. Eureka. Enseñ. Divul. Cien.*, 2007, 4(3), pp. 461-475.
39. Brett Criswell. Teaching Avogadro's Hypothesis and Helping Students To See the World Differently. *Journal of Chemical Education* • Vol. 85 No. 10 October 2008.
40. Jeffery Lewins. Enthalpy phase change predictions from van der Waals equation. *International Journal of Mechanical Engineering Education* 34/1.
41. Antonio García Carmona. Una propuesta de situaciones problemáticas en la enseñanza del principio de conservación de la energía. *Rev. Eureka. Enseñ. Divul. Cien.*, 2006, 3(3), pp. 496-506.
42. Monica Galleano, Alberto Boveris, and Susana Puntarulo. Understanding the Clausius–Clapeyron Equation by Employing an Easily Adaptable Pressure Cooker. *Journal of Chemical Education* • Vol. 85 No. 2 February 2008.
43. Harold Whiting. Maxwell's Demons. *Science*, Vol. 6, No. 130 (Jul. 31, 1885), p. 83.
44. L.M. Martyushev, V.D. Seleznev. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Physics Reports* 426 (2006) 1–45.
45. David Sanborn Scott. Entropy. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 985–989.
46. J. Medina-Valtierral, R. Martínez-Alvarado, J. Ramírez-Ortíz. Otra analogía para definir el equilibrio químico. *REVISTA MEXICANA DE INGENIERIA QUIMICA* Vol. 1 (2002) 81-84.
47. João Paulo M. Ferreira. Calculating and Visualizing Thermodynamic Equilibrium. *Journal of Chemical Education* • Vol. 84 No. 11 November 2007.
48. Marc A. Rosen. Exergy in industry: Accepted or not? *Exergy Int. J.* 1(2) (2001) 67.
49. Marc A. Rosen. Thermodynamics education: Is present coverage of exergy sufficient and appropriate? *Exergy, an International Journal* 2 (2002) 207–210.
50. Wolfgang Fratzscher. Exergy and possible applications. *Rev. Gt'n Therm* (1997) 36, 690-696.
51. David Sanborn Scott. Exergy. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 369–375.
52. David Sanborn Scott. The arrow of time. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 147–149.
53. William McMurtrie. The Relations of the Industries to the Advancement of Chemical Science. *Science, New Series*, Vol. 2, No. 36 (Sep. 6, 1895), pp. 283-296.
54. Rubín Battino. "Mysteries" of the First and Second Laws of Thermodynamics. *Journal of Chemical Education* Vol. 84 No. 5 May 2007.
55. Y. A. Çengel. Green thermodynamics. *Int. J. Energy Res.* (in press) 2007.
56. Thomas Andrews. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1869 159, 575-590.
57. Frank L. Lambert. The Misinterpretation of Entropy as "Disorder". *J. Chem. Educ.* 2012, 89, 310–310.



58. Ralph Baierlein. Entropy and the second law: A pedagogical alternative. *Am. J. Phys.* 62, 15 (1994).
59. Reynerio Álvarez-Borroto, Ullrich Stahl, Elvia V. Cabrera-Maldonado y Marco V. Rosero-Espín. Los paradigmas de la ingeniería química: las nuevas fronteras. *Educación Química* (2017) **28**, 196-201.
60. José Antonio Chamizo Guerrero. La cuarta revolución química (1945-1966). De las sustancias a las especies químicas. *Educación Química* (2017) **28**, 202-210
61. José Antonio Acevedo-Díaz, Antonio García-Carmona y María del Mar Aragón. Historia de la ciencia para enseñar naturaleza de la ciencia: una estrategia para la formación inicial del profesorado de ciencia. *Educación Química* (2017) **28**, 140-146.
62. James Prescott Joule. On the Mechanical Equivalent of Heat. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1850 **140**, 61-82.
63. Benjamin Count of Rumford. An Inquiry concerning the Source of the Heat Which is Excited by Friction. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1798 **88**, 80-102.
64. Paola R. Duque Vega, Jesus Gracia-Fadrique. Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado. *Educación Química* (2015) **26**, 187-194.
65. Eusebio Juaristi, Benito Bucay et al. Desarrollo de la Química en México en el siglo XX. *Ciencia*, Vol. 52, No. 3, octubre 2001, pp. 84-97.
66. Lucio Bribiesca, Juvencio Robles. En busca de la piedra filosofal. *Educación Química*. Vol. 16, No. 3, 2005.
67. A. de León D.L., L.A. de León T. Investigación e innovación tecnológica en ingeniería química. *Revista del IMIQ* 2005;46(1-2), pp. 37-43.
68. Laura Viana, Carlos Villareal. Matraces estocásticas, ¿una máquina de movimiento perpetuo? *Ciencias* No. 82, abril-junio 2006, pp. 30-37.
69. John Johnston. Willard Gibbs, an Appreciation. *The Scientific Monthly*, Vol. 26, No. 2 (Feb., 1928), pp. 128-139.
70. Wilh. Ostwald And J. H. Van't Hoff. Mit Dem Bildnis Von J. Willard Gibbs. *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, vol. 19. LEIPZIG, 1895.
71. W. Thomson. The kinetic of the dissipation of energy. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 8, 325-334, 1875.

## WEB

1. <http://marc-andre-dubout.org/bateaux/0803papin/0803papin.htm>
2. <http://www.sciencephoto.com/media/81554/view>
3. <http://musee.louislegrand.org/index.php/objets-du-musee/thermodynamique/123-the3-3>
4. <http://www.encyclopedia.com/people/science-and-technology/physics-biographies/denis-papin>
5. <http://www.uh.edu/admin/engines/epi1953.htm>
6. <http://www.klauskramer.de/Schiff/Dampf/DampfHi1/DaHi1top.html>
7. [http://www.todomotores.cl/competicion/pasador\\_descentrado.htm](http://www.todomotores.cl/competicion/pasador_descentrado.htm)
8. [https://www.larouchepub.com/spanish/reir/privado/antiores/antiores2004/2004\\_15/ciencias\\_prt.html](https://www.larouchepub.com/spanish/reir/privado/antiores/antiores2004/2004_15/ciencias_prt.html)
9. <http://www.archivingindustry.com/Indicator/contentback.htm>



10. <http://www.forest-classics.co.uk/newcomen.htm>
11. <http://www.coht.info/>
12. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/clausius.html>
13. <http://www.tecnologias.us/maquina-de-vapor/>
14. <http://rsnr.royalsocietypublishing.org/collection/history-chemistry>
15. <https://www.physicsforums.com/threads/computerised-steam-locomotive.823923/>
16. <http://www.basiccarpentrytechniques.com/Technology%201/A%20Catechism%20of%20the%20Steam%20Engine/10998-h.htm>
17. [https://en.wikisource.org/wiki/1911\\_Encyclop%C3%A6dia\\_Britannica/Becher,\\_Johann\\_Joachim](https://en.wikisource.org/wiki/1911_Encyclop%C3%A6dia_Britannica/Becher,_Johann_Joachim)
18. <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/b/becher.htm>
19. [http://denstoredanske.dk/It,\\_teknik\\_og\\_naturvidenskab/Kemi/Kemiens\\_historie\\_og\\_alkymi/flogiston](http://denstoredanske.dk/It,_teknik_og_naturvidenskab/Kemi/Kemiens_historie_og_alkymi/flogiston)
20. <https://www.britannica.com/biography/Joseph-Black>
21. <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/l/lavoisier.htm>
22. <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/l/laplace.htm>
23. <https://www.britannica.com/biography/Sadi-Carnot-French-scientist>
24. <http://chickensintheroad.com/cooking/vintage-rumford-cookbook/>
25. <http://www.kumc.edu/dc/pc/r.html>
26. <http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0314-01/flogisto.htm>
27. <http://www.arts-et-metiers.net/musee/selections-thematiques>
28. <https://www.google.com/culturalinstitute/beta/partner/mus%C3%A9-des-arts-et-m%C3%A9tiers?hl=fr>
29. <http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0314-01/calor.htm>
30. <https://historiainfinita.wordpress.com/2008/06/25/la-maquina-hidraulica-del-renacimiento-de-esztergom/>
31. <http://electricidadferrero.com/historia-de-las-bombas-de-agua/>
32. <https://ecoinventos.com/primera-turbina-eolica-de-la-historia/>
33. <https://www.loc.gov/resource/rbc0001.2008rosen1086/?st=gallery>
34. <https://www.revolvy.com/main/index.php?s=Crankshaft&uid=1575>
35. <http://www.asme.org/engineering-topics/articles/turbines/charles-a-parsons>
36. <https://sites.google.com/site/empujandoelcamion/turbinas-de-vapor/turbinas-de-vapor-1927>
37. <http://w5.siemens.com/spain/web/es/energia-sostenible/power-and-gas/Turbinas%20de%20Vapor/de%202%20a%20250%20MW/Pages/Turbinas-de-2-a-250MW.aspx?tabcardname=turbina%20sst-200>
38. <https://www.siemens.com/global/en/home.html>
39. <https://www.britannica.com/biography/Carl-Gustaf-Patrik-de-Laval>
40. <https://www.tekniskamuseet.se/lar-dig-mer/svenska-uppfinnare-och-innovatorer/gustaf-de-laval-mjolkseparatorn-och-angturbinen/>



41. <http://almadeherrero.blogspot.mx/2009/10/turbina-de-vapor-de-laval.html>
42. [https://www.gutenberg.org/wiki/ES\\_Portada](https://www.gutenberg.org/wiki/ES_Portada)
43. <https://www.gutenberg.org/browse/authors/m>
44. <http://www.nationalgeographic.com.es/>
45. [http://www.nationalgeographic.com.es/historia/actualidad/un-laboratorio-de-alquimia-en-el-centro-de-praga\\_7279](http://www.nationalgeographic.com.es/historia/actualidad/un-laboratorio-de-alquimia-en-el-centro-de-praga_7279)
46. <http://www.alchemiae.cz/cs>
47. [http://www.alchemywebsite.com/Texts\\_16\\_physical.html](http://www.alchemywebsite.com/Texts_16_physical.html)
48. <http://www.alchemywebsite.com/index.html>
49. <https://www.globalgreybooks.com/art-of-distillation-ebook/>
50. <http://www.ingenieriaquimica.org/articulos/historia-ingenieria-quimica>
51. <https://www.quiminet.com/articulos/los-inicios-de-la-carrera-de-ingenieria-quimica-en-mexico-2586874.htm>
52. <https://www.famousscientists.org/j-willard-gibbs/>
53. <https://www.indigoquimica.es>
54. [file:///E:/g\\_qumc.pdf](file:///E:/g_qumc.pdf)
55. <file:///E:/recorrido-de-la-energia-gas-natural.pdf>
56. <file:///C:/Users/TOSHIBA/Documents/curso%20materiales%20didacticos/CURSO%20TALLER%20TERMO%20Y%20MATERIALES/termodinámica%20de%20procesos%20en%20ingeniería%20química/alchemy-rediscovered-and-restored.pdf>
57. [www.quimicaysociedad.org/](http://www.quimicaysociedad.org/)
58. <https://play.google.com/store/books/author?id=Denis+Papin>
59. <http://planches.eu/planche.php?nom=DOREUR&nr=5>
60. <http://bdh-rd.bne.es/viewer.vm?id=0000099602&page=1&search=Los+veintiún+libros+de+los+ingenios+y+de+las+máquinas&lang=es&view=main>
61. <http://www.olivar.fahce.unlp.edu.ar/article/view/Oliver2015v16n23a06/7045>
62. <https://www.yorokobu.es/jeronimo-de-ayanz/>
63. <http://diglib.hab.de/drucke/20-2-geom-2f/start.htm?image=00005>
64. <http://planches.eu/planche.php?nom=DRAPERIE&nr=1>
65. <https://books.google.es/books?id=3uC9BvACDtG&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
66. <https://www.conacyt.gob.mx/index.php/comunicacion/publicaciones-conacyt/archivos-sobre-la-historia-de-la-ciencia-y-la-tecnologia-en-mexico>
67. <https://blog.sciencemuseum.org.uk/>
68. [www.prrt-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles](http://www.prrt-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles)
69. <https://www.degruyter.com/view/j/zpch.1895.18.issue-1/issue-files/zpch.1895.18.issue-1.xml>
70. <http://www.anales.org/archives/x/clapeyron.html>



71. <https://www.cambridge.org/core/journals/british-journal-for-the-history-of-science/article/lavoisier-and-the-caloric-theory/F37091B910E43FF7D61373A2EE2EAFE3>
72. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/btv1b21000856/f1.item.zoom>
73. [https://www.gracesguide.co.uk/Charles\\_Algermon\\_Parsons](https://www.gracesguide.co.uk/Charles_Algermon_Parsons)
74. <http://www.eskom.co.za/sites/heritage/Pages/early-years.aspx>
75. <https://www.gutenberg.org/files/44771/44771-h/44771-h.htm>
76. <https://lockhaven.edu/~dsimanek/museum/unwork.htm>
77. <https://archive.org>
78. <https://www.e-rara.ch/search/quick?query=Haber+&offset=81>

## BIBLIOGRAFÍA DE LA SEGUNDA PARTE

1. Alzate y Ramírez, J.A. Descubrimientos de carbón mineral y petróleo en México. Sociedad Latinoamericana de Historia de las Ciencias y la Tecnología, QUIPU, 1988.
2. Argandar Koch, B. La Producción de Sosa Caústica en México. Rev. Soc. Quím. Mex. Septiembre 26, 1958 p. 133-143.
3. Berrio-Betancur, L.F. et al. Development of the magnesium alloy industry in Colombia -An opportunity. Revista DYNA, 84(203), pp. 55-64, December, 2017.
4. Biblioteca visual del petróleo. IMP/LITORAL. 2006.
5. Brown/Lemay/Bursten/Murphy/Woodward. Química: la ciencia central. PEARSON, 2014.
6. Damaskin, B.B. & Petri, O.A. Fundamentos de la electroquímica teórica. MIR 1981.
7. Davenport, W. G., King, M.J., "Sulfuric Acid Manufacture", Elsevier, 425 pp, 2005.
8. Dever, J.P., George, K.F., Hoffman, W.C. & Soo. Ethylene Oxide. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, online versión (New York: John Wiley and Sons, 2004).
9. Documento BREF. Cap. 3. Amoníaco. Mejores técnicas de referencia europea. Industria química inorgánica de gran volumen de producción. 2009.
10. Documento BREF. Cap. 4. Ácido Nítrico. Mejores técnicas de referencia europea. Industria química inorgánica de gran volumen de producción. 2009.
11. Documento BREF. Cap. 5. Ácido fosfórico. Mejores técnicas de referencia europea. Industria química inorgánica de gran volumen de producción. 2009.
12. Dubois, R. A. Introducción a la refinación del petróleo. EUDEBA, Argentina. 2006.
13. Engel, T. & Reid, P. Termodinámica. PEARSON/Addison Wesley 2007.
14. Epshtein, D. A. Química en la Industria. ED. MIR, 1977.
15. Erisman, J.W., Sutton, M.A., Galloway, J., Klimont, Z. & Winiwarte, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 28 de septiembre de 2008.



16. File: metodo Contacto Pírta.svg. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metodo\\_contacto\\_pírta.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metodo_contacto_pírta.svg). Consultado: 1 Junio 2018.
17. García-Colín Scherer, L. La ciencia y la tecnología del petróleo. Colegio de México. 1978.
18. Granados-Hernández, E., Bravo-Álvarez, H., López-Andrade, X. & Sosa-Echeverría, R. *Refinación de petróleo y su impacto económico-tecnológico para la producción de gasolinas en México al 2030*. Ingeniería Investigación y Tecnología, volumen XIV (número 4), octubre-diciembre 2013: 475-487.
19. Hermann, M., "Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. 2000.
20. Hernández, S.G. & de la Garza C., N. Físicoquímica y termodinámica de los hidrocarburos. Facultad de Ingeniería. UNAM. 1990.
21. Herrera, R, Luna G, Reporte técnico "Diagnóstico Energético Planta Agrogen", Querétaro, México 2017.
22. Ovejero Andión, M., De La Fuente Bencomo, J.A. & Queralt Mitjans, I. Valorización de las salmueras de desalación marina mediante la obtención de magnesia y magnesio. MACLA XXVI Reunión. 2006.
23. Pemex: ambiente y energía. Los retos del futuro. UNAM/PEMEX, 1995.
24. PEMEX. Anuario Estadístico. 2016.
25. PEMEX. El petróleo. 1984.
26. Quiñones, S.O., Vega, F.M. & Valverde, E.F. Fundamentos de electroquímica. IPN 1988.
27. Robles, R. T. & Arellano, J.J.C. Procesos de refinación del petróleo. Alfaomega/IPN. 2002.
28. Romo, D. *Refinación del Petróleo en México y Perspectiva de la Reforma Energética en México*. Revista Problemas del Desarrollo, 187 (47), octubre-diciembre 2016.
29. Rosa de G. González H., Miguel A. Oliver T., F. Javier Rodríguez V. Hidrógeno, producción y almacenamiento: retos hacia su uso como vector energético sustentable. CreatedSpace 2013.
30. SENER. Prospectiva del Gas Natural en México 2016-2030. Primera Edición 2016.
31. Stoukides, M., and S. Pavlou, Ethylene Oxidation on Silver Catalysts: Effect of Ethylene Oxide and External Transfer Limitations. Chem. Eng. Commun. 44 (1986): 53-74.
32. Sullivan, T. J., "Sulphuric Acid Handbook", Topics Sulphuric acid, Publisher New York, McGraw-Hill book Co. 1<sup>st</sup> ed, publication date 1918.
33. Tema Ácido Sulfúrico. [https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_sulf%C3%BArico](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_sulf%C3%BArico). Consultado: 1 Junio 2018.
34. Williams, A.F. & Lom, W.L. *Liquefield Petroleum Gases*. Ed. John Wiley&Sons. 2<sup>a</sup>. Edición, 1982.
35. <http://www.prtr-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles>.
36. <http://www.iahe.org/>
37. <http://www.conacyprensa.mx/index.php/sociedad/asociaciones/7873-sociedad-mexicana-del-hidrogeno-reportaje>
38. <https://prezi.com/pzmkqav2wbjt/obtencion-del-acido-sulfurico-y-fosforico/>
39. [http://www.academia.edu/4948277/Proceso\\_de\\_Obtencion\\_del\\_Acido\\_Sulfurico\\_y\\_Fosforico](http://www.academia.edu/4948277/Proceso_de_Obtencion_del_Acido_Sulfurico_y_Fosforico)
40. [http://www.wipo.int/wipo\\_magazine/es/2008/06/article\\_0011.html](http://www.wipo.int/wipo_magazine/es/2008/06/article_0011.html)
41. <https://eltamiz.com/2014/05/01/nobel-quimica-1918-fritz-haber/>



42. [http://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/02/150205\\_cultura\\_chile\\_historia\\_humberstone\\_finde\\_ng](http://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/02/150205_cultura_chile_historia_humberstone_finde_ng)
43. <http://www.prtr-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles>.
44. <http://www.prtr-es.es/Data/images/ConclusionesBATcementoESabril13.pdf>
45. <http://almadeherrero.blogspot.com/2012/01/produccion-de-magnesio.html>
46. <https://tshaonline.org/handbook/online/articles/dkm01>
47. <http://www.prtr-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles>
48. <http://www.pemex.com/Paginas/default.aspx>
49. [http://www.ri.pemex.com/files/content/AnuarioEst\\_06\\_gas.pdf](http://www.ri.pemex.com/files/content/AnuarioEst_06_gas.pdf)
50. [http://www.ri.pemex.com/files/content/2\\_AE\\_08\\_Gas.pdf](http://www.ri.pemex.com/files/content/2_AE_08_Gas.pdf)
51. [http://www.ri.pemex.com/files/content/05\\_Pemex\\_Gas\\_y\\_Petro\\_B.pdf](http://www.ri.pemex.com/files/content/05_Pemex_Gas_y_Petro_B.pdf)
52. <http://www.gas.pemex.com.mx/NR/rdonlyres/05E98E6D-E390-4A3D-AAC7-5E170558FA20/0/PROCESOSINDUSTRIALESnoviembre06.pdf>





## **SEMBLANZAS DE LOS AUTORES**

### **Alejandro Juvenal Guzmán Gómez**

Ingeniero Químico por la UNAM. Maestro de Procesos por la UNAM. Estudiante del Doctorado en Ingeniería por la UNAM. Profesor de Termodinámica y Físicoquímica en la carrera de Ingeniería Química de la Fes-Zaragoza. Atiende a 300 alumnos al año en la misma carrera.

### **Arturo Enrique Méndez Gutiérrez**

Ingeniero Químico por la UNAM. Maestría en Ingeniería Química por la UNAM. Profesor de las materias de Ingeniería de Servicios y Laboratorios y Talleres de Proyectos de la carrera de Ingeniería Química desde hace veinte cinco años. Empresario, gestor y fabricante de equipos de procesos. Autor de materiales didácticos en su área de competencia. Asesor para la transferencia de tecnología en la pequeña y mediana empresa. Organizador de grupos para la planeación estratégica en las áreas de educación y producción. Atiende a 150 alumnos al año de sexto y octavo semestre de la carrera de Ingeniería Química.

### **José Antonio Zamora Plata**

Ingeniero Químico por la UNAM. Técnico académico definitivo con 22 años de antigüedad. Profesor del Laboratorio de Ciencia Básica, Métodos Numéricos e Ingeniería Eléctrica de la carrera de Ingeniería Química. Autor y coautor de diversos materiales didácticos y audiovisuales. Atiende a 150 alumnos al año en cuarto y quinto semestres de la carrera de Ingeniería Química.

### **Rodolfo Herrera Toledo**

Ingeniero Químico por la UNAM. Maestro en Ingeniería en Energía por la UNAM. Doctor en Ingeniería por la UNAM. Profesor de Termodinámica en la Facultad de Ingeniería y en la Fes Zaragoza. Profesor de Carrera de Ingeniería Química. Atiende a 150 alumnos al año en octavo y noveno semestres de la carrera de Ingeniería Química.



## **Consuelo Matias Garduño**

Ingeniera Química por la U N A M. Maestría en Criminalística INACIPE y Diplomada en Química Legal y Ética y Bioética para la educación Superior. Trabajó en la industria farmoquímica “SALICILATOS DE MÉXICO” en los departamentos de control de calidad realizando análisis químicos y en desarrollo y pruebas en materia prima, proceso y producto terminado, así como análisis de gases residuales por espectrometría de absorción atómica. Profesora de Química Industrial, Química I, Laboratorio de Ciencia Básica I y Seminario de Problemas Socioeconómicos de México en la carrera INGENIERÍA QUÍMICA de la Fes Zaragoza y de las materias de Cultura Ambiental, Mantenimiento de equipo, Análisis Químico Cualitativo, Matemáticas IV a nivel Bachillerato (UAEM). Ha participado en los proyectos **PAPIME** para la elaboración de material educativo en el área de Físicoquímica. Coordinadora de ciclo Intermedio de la carrera de Ingeniería en FES ZARAGOZA de 2014-2015, sinodal de 30 tesis y Directora de 10 tesis de Licenciatura. Atiende a 200 alumnos al año en la FES Zaragoza.

## **Ma. Estela de la Torre Gómez Tagle**

Ingeniera Química por la UNAM. 25 años de experiencia profesional con empresas alemanas y mexicanas tales como HOECHT, BAYER, RYT de MÉXICO, QUINONAS de MÉXICO, QUÍMICA HETEROCICLICA, ORPHA de MÉXICO y TECNOFARMA. Profesora del Laboratorio y Talleres de Proyectos y profesora de la asignatura Química Industrial de la carrera de Ingeniería Química desde hace 17 años. Maestra en Ingeniería y coautora de diversos materiales didácticos. Atiende a 150 alumnos al año de séptimo y octavo semestres de Ingeniería Química.

## **Rafael Sánchez Dirzo**

Ingeniero Químico por la UNAM. Maestro en Ingeniería en el área de Energía por la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Doctor en Ingeniería en el área de las Energías Renovables Oceánicas por la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Diplomado en Divulgación de la Ciencia por la UNAM. Trabajó como Ingeniero durante la construcción y arranque de las plantas Endulzadoras de Condensados, Criogénicas y Fraccionadoras del Complejo Petroquímico de Gas Natural “Nuevo Pemex”, en los límites Tabasco-Chiapas. Profesor de Carrera en el área de Físicoquímica de las carreras de Ingeniería Química, Biología y QFB de la Fes Zaragoza. Ha publicado en la revista Educación Química, en la revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, en Tópicos de Investigación y Posgrado de Zaragoza y en el Journal International Hydrogen Energy. Atiende anualmente 250 alumnos de los primeros semestres de las carreras de Ingeniería Química, Biología y QFB.



*Sembrando la vocación*

Laura Sáez

**Termodinámica de Procesos y Operaciones Unitarias en**

**Ingeniería Química**, Primera edición. Editado por la FES Zaragoza de la UNAM. Av. Guelatao Núm. 66, Col. Ejército de Oriente, C.P. 09230, México, D.F. Se terminó de imprimir el 1 de julio de 2019 en Grafitia, S.A. de C.V., GRA110728K36, Fuente de la Luna, 131, Fuentes del Pedregal, México, Tlalpan, D.F., C.P. 14140, México. Tel. 044.55.16856626. Para su composición se utilizó tipografía Times New Roman de 8 puntos e Impact de 12 puntos. Impresos en offset a una tinta, encuadernado rústico, en papel bond blanco de 90 gramos y los forros de cartulina couché blanco importado de 250 gramos.

Portada: Carlos Raziel Leños Castillo.

Formación y diseño: Claudia Ahumada Ballesteros.

Cuidado editorial: Rafael Sánchez Dirzo.

# Termodinámica de Procesos y Operaciones Unitarias en Ingeniería Química



Facultad de Estudios Superiores Zaragoza,  
*Campus I.* Av. Guelatao No. 66 Col. Ejército de Oriente,  
*Campus II.* Batalla 5 de Mayo s/n Esq. Fuerte de Loreto,  
Col. Ejército de Oriente.  
*Campus III.* Ex fábrica de San Manuel s/n,  
Col. San Manuel entre Corregidora y Camino a Zautla,  
San Miguel ConTLA, Santa Cruz Tlaxcala.

<http://www.zaragoza.unam.mx>

