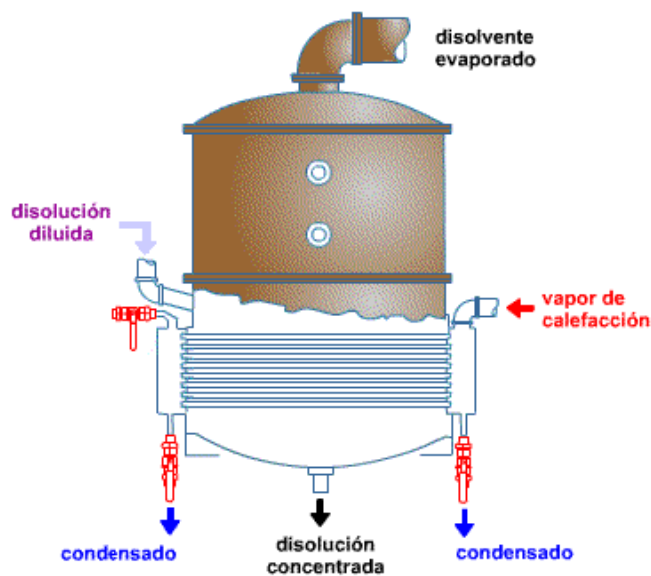




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL**  
FACULTAD REGIONAL ROSARIO

CÁTEDRA DE “Balances de Materia y Energía”



## DIAGRAMAS DE ENTALPÍA – CONCENTRACIÓN

Prof. Adj.: Ph.D. Néstor Hugo Rodríguez  
Aux 1°: Ing. Mabel Dupuy

MMXXV  
1

## UNIDAD 4: DIAGRAMAS DE ENTALPÍA – CONCENTRACIÓN

Los diagramas de entalpía - concentración son muy adecuados para representar los datos de entalpía de mezclas binarias.

Si se dispone de ellos, son de gran utilidad para realizar balances de materia y energía en procesos de destilación, cristalización, y en todos los tipos de problemas relacionados con el mezclado y la separación. En el **Anexo I** se encontrarán algunos ejemplos de diagramas entalpía-concentración.

En determinado momento de la carrera del ingeniero químico, se tendrá la necesidad de realizar numerosos cálculos consecutivos de balances de materia y de energía de algún sistema binario. Probablemente se llegue a decidir que los diagramas de entalpía-concentración del sistema en estudio son de cierta utilidad, aunque éstos no se encuentran en su totalidad en la bibliografía o en la información disponible. Si no se dispone del diagrama ¿cuál sería la forma de proceder para construirlo?

### 1. Construcción de un diagrama de entalpía-concentración.

Supongamos que se desee construir un diagrama de entalpía – concentración de una mezcla de dos componentes: **A** y **B** (siendo estos dos componentes volátiles).

Estos diagramas se construyen a una presión total determinada. Como siempre, lo primero que debe hacerse es escoger la base, alguna cantidad conocida de la mezcla, generalmente un kilogramo, gramo o un kmol o mol gramo, etc. Luego se selecciona el estado de referencia (el estado y la temperatura de los componentes puros para la cual se consideraran las entalpías de estos como cero,  $H_A = H_B = 0$ ) para los cálculos de la entalpía. Suponiendo que un kilogramo es la base, entonces el primer paso es establecer las entalpías de las mezclas binarias a distintas concentraciones a la temperatura de referencia:

$$\overline{\Delta H}_{MEZCLA} = x_A \times \overline{\Delta H}_A + x_B \times \overline{\Delta H}_B + \overline{\Delta H}_{MEZCLADO} \quad (1)$$

en donde:

$\overline{\Delta H}_{MEZCLA}$  = entalpía de 1 kg de mezcla.

$\overline{\Delta H}_A$ ;  $\overline{\Delta H}_B$  = entalpía de los componentes puros por unidad de masa (1 kg) respecto a la temperatura de referencia; la temperatura de referencia no tiene que ser la misma para **A** y para **B**

$\overline{\Delta H}_{MEZCLADO}$  = calor de mezclado (disolución) por unidad de masa de la mezcla a la Temperatura del cálculo respectivo.

Si uno de los componentes es agua, es conveniente elegir agua líquida como estado de referencia y 0° C como temperatura de referencia ya que de este modo coinciden con el estado de referencia de las Tablas de Vapor, las cuales se pueden utilizar como fuente de suministro de datos. Si ambos componentes tienen la misma temperatura de referencia, la isoterma correspondiente a esa temperatura interceptará a los dos lados del diagrama en 0, aunque no existe ninguna ventaja en particular con esto.

Una vez establecido el estado y temperatura de referencia para los dos componentes, el primer paso es establecer las entalpías de todas las mezclas a la temperatura de referencia por medio de la **Ecuación 1**. Pero como a la temperatura de referencia  $\overline{\Delta H}_A$ ;  $\overline{\Delta H}_B = 0$ , la **Ecuación 1** queda:

$$\overline{\Delta H}_{MEZCLA} = \overline{\Delta H}_{MEZCLADO} \quad (2)$$

Si el calor de mezclado es exotérmico, la isoterma correspondiente a esa temperatura tendrá valores negativos de entalpías.

Una vez determinada la isoterma correspondiente a la temperatura de referencia se pasa a construir las isotermas correspondientes a otras temperaturas. Supongamos que se quiera construir la isoterma correspondiente a 25° C. Si se conoce la entalpía a la temperatura de referencia, la entalpía a 25° C será:

$$\left(\overline{\Delta H}_{MEZCLA} - \overline{\Delta H}_{t_0}\right) = \int_{t_0}^{t=25^{\circ}C} C_{p_A} \times dt \quad (3)$$

se puede encontrar  $\overline{\Delta H}_A$  a 25° C y, en forma semejante, obtener  $\overline{\Delta H}_B$  a 25° C. En esta forma se tendrán localizados los puntos **A** y **B**.

Una vez definidas  $\overline{\Delta H}_A$  y  $\overline{\Delta H}_B$  a 25° C (o a cualquier otra temperatura a la cual se conozca  $\overline{\Delta H}_{MEZCLADO}$ ) es posible calcular  $\overline{\Delta H}_{MEZCLA}$  a 25° C mediante la **Ecuación 1**. Para diversas mezclas, tales como 10% de **A** y 90% de **B**, 20% de **A** y 80% de **B**, etc., se colocan en una gráfica los valores calculados de  $\overline{\Delta H}_{MEZCLA}$ , como se muestra en la **Figura 1** con los puntos **C**, **D**, **E**, etc., y se unen los puntos mediante una línea continua.

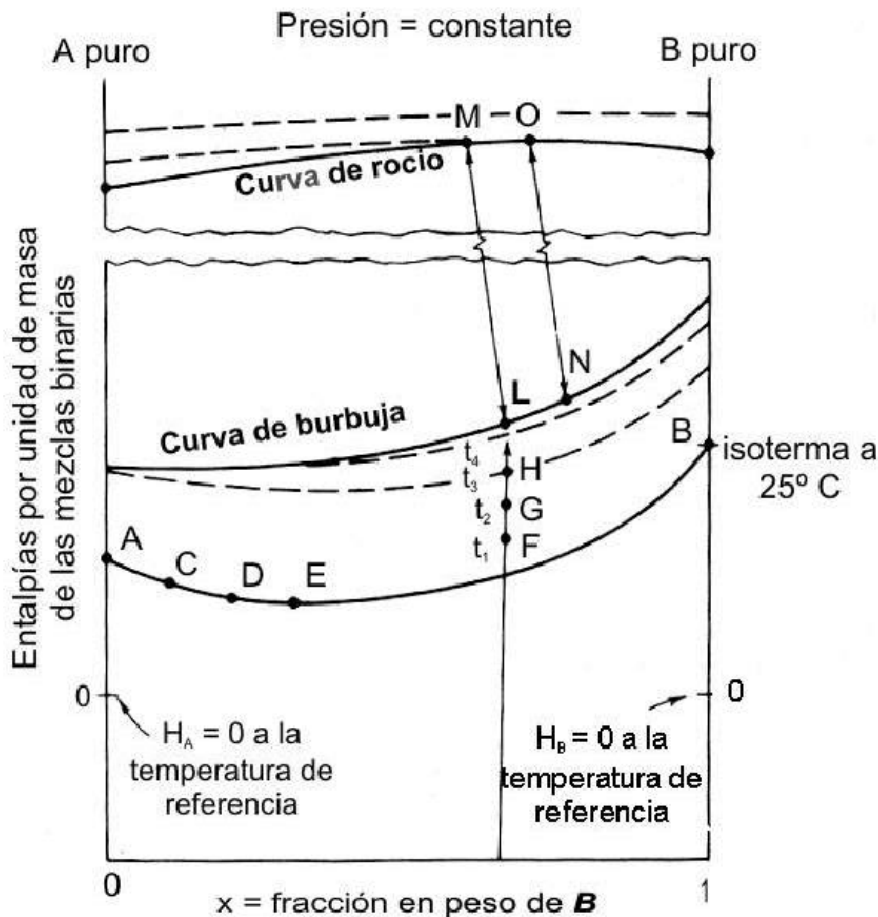
$\overline{\Delta H}_{MEZCLA}$  puede calcularse a cualquier otra temperatura (t) después de haber construido la isoterma de 25° C para lo cual se realiza el balance de entalpía como

$$\overline{\Delta H}_{MEZCLA \text{ a cualquier temp.}} = \overline{\Delta H}_{a 25^{\circ}C} + \int_{25^{\circ}C}^t C_{p_{px}} \times dt \quad (4)$$

en donde  $C_{px}$  es el calor específico de la solución a la concentración **x**. Los calores específicos deben determinarse experimentalmente, aunque en un cómputo aproximado pueden calcularse. Los puntos **F**, **G**, **H**, etc., pueden determinarse en esta forma para una composición dada, y luego, otros cálculos semejantes para diversas concentraciones, darán lugar a la cantidad necesaria de puntos de forma tal que pueden trazarse todas las isotermas hasta la línea del punto de burbuja para la mezcla. Posteriormente se debe determinar la curva de burbuja, es decir la entalpía de las distintas mezclas que corresponden a líquidos saturados (a su temperatura de ebullición).

También se debe construir la curva de rocío (entalpías de las mezclas que corresponden a vapor saturado a la presión a la que fue construido el diagrama) con objeto de incluir la región del vapor en el diagrama de entalpía - concentración, con lo cual es necesario conocer:

- el calor de vaporización de los componentes puros (para obtener los puntos **J** y **K**)
- la composición del vapor en equilibrio con una composición dada del líquido (para definir las líneas de equilibrio **L-M**, **N-O**, etc.)
- las temperaturas de rocío del vapor (para establecer las isothermas en la región del vapor).
- los calores de mezclado en la región del vapor, que generalmente son despreciables (para fijar los puntos **M**, **O**, etc., por medio de la Ecuación 1. También puede utilizarse el calor de vaporización de cierta composición para obtener los puntos **M**, **O**, etc.



**Figura 1**

La construcción y el uso de los diagramas de entalpía-concentración en los problemas de balance de material y de energía combinados se ilustran a continuación.

**Ejemplo:** Construcción de un diagrama de entalpía-concentración de dos componentes volátiles considerados ideales.

Preparar el diagrama de entalpía-concentración para el sistema n - butano y n - heptano de acuerdo con los siguientes datos. Suponer que los calores de mezclado (disolución) son despreciables.

Presión del sistema: 100 lb/plg<sup>2</sup> abs

### Entalpía de los Hidrocarburos Líquidos a 100 [lb abs /plg<sup>2</sup>]

Estado de Referencia: n-butano y n-heptano líquidos a 32° F y 14.7 lb/plg<sup>2</sup> abs

Temperatura ° F	Entalpía del n-butano [BTU por mol Lb]	Entalpía del n - heptano [BTU por mol Lb]
140	3800	7100
160	4500	7700
200	6050	9100
240	7700	11400
280	9400	14000
320	11170	16700
360	13350	19400

### Entalpía de los Vapores Saturados de Hidrocarburo a 100 [lb abs /plg<sup>2</sup>]

Temperatura °F	Entalpía del n-butano [BTU/mol lb]	Entalpía del n-heptano [BTU/mol lb]
140	11300	19300
160	11800	20100
200	12820	21600
240	13900	23250
280	15030	25000
320	16200	26900
360	17550	29300

Las composiciones de las fases vapor y líquido en equilibrio entre sí como función de la temperatura son también datos esenciales, y se encuentran en las primeras columnas de los cálculos siguientes. Los valores intermedios de la entalpía se interpolan de la gráfica de entalpía en función de la temperatura preparada con los datos anteriores.

**Base:** 1 mol lb de mezcla

Estado de Referencia: n-butano y n-heptano líquidos a 32° F y 14.7 lb/plg<sup>2</sup> abs

**1° Paso:** Colocar en una gráfica las temperaturas de ebullición del n-butano puro (146° F) y del n-heptano puro (358° F). Definir la escala de entalpías desde 0 hasta 30000 BTU/mol lb de mezcla. Si se colocan los datos de temperatura - entalpía en gráficas separadas, se podrá observar que la entalpía de n-butano puro a 146° F es de 3970 BTU/mol lb y que la del n-heptano puro a 358° F es de 19250 BTU/mol lb. Estos valores están representados en el diagrama mediante los puntos **A** y **B**, respectivamente.

**2º Paso:** Ahora se escogen otras composiciones diferentes de líquido entre **A** y **B** (a temperaturas conocidas) y se multiplica la entalpía del componente puro por mol por la fracción mol presente:

$$\overline{\Delta H}_{MEZCLA\ LIQUIDA} = \overline{\Delta H}_{C4} \times x_{C4} + \overline{\Delta H}_{C7} \times x_{C7} \quad (5)$$

Como se supuso en condiciones ideales, no existe el calor de mezclado. En esta forma puede establecerse la línea del punto de burbuja entre **A** y **B**.

**Cálculos de entalpía – composición para la mezcla líquida (saturada) de c4 – c7 a 100 lb/pulg<sub>2</sub> abs.**

Temperatura °F	Fracción Molar		Entalpía: [BTU/mol lb]				
	x <sub>C4</sub>	x <sub>C7</sub>	ΔH <sub>C4</sub>	ΔH <sub>C7</sub>	x <sub>C4</sub> ·ΔH <sub>C4</sub>	x <sub>C7</sub> ·ΔH <sub>C7</sub>	ΔH <sub>VAPOR</sub> = x <sub>C4</sub> ·ΔH <sub>C4</sub> + x <sub>C7</sub> ·ΔH <sub>C7</sub>
358,0	0,00	1,00	13200	19250	0	19250	19250
349,0	0,02	0,98	12700	18650	254	18250	18 504
340,5	0,04	0,96	12220	18000	490	17280	17770
331,5	0,06	0,94	11750	17380	710	16300	17010
315,0	0,10	0,90	11000	16200	1100	14600	15700
296,0	0,15	0,85	10100	14900	1515	12650	14165
278,5	0,20	0,80	9350	13750	1870	11000	12870
248,0	0,30	0,70	8050	11850	2420	8300	10720
223,5	0,40	0,60	7000	10400	2800	6240	9040
204,0	0,50	0,50	6200	9400	3100	4700	7800
188,0	0,60	0,40	5600	8700	3360	3480	6840
173,8	0,70	0,30	5000	8120	3500	2440	5940
160,5	0,80	0,20	4500	7700	3600	1540	5140
151,0	0,90	0,10	4150	7400	3740	740	4480
147,8	0,95	0,05	4000	7310	3800	366	4166
146,0	1,00	0,00	3970	7280	3970	0	3970

**3º Paso:** Colocar en el diagrama los valores para el vapor saturado puro (punto de rocío) correspondientes a los puntos **C** y **D**. De nuevo, se requiere una gráfica suplementaria para obtener los datos de entalpía interpolados.

**4º Paso:** Incluir en la curva del vapor saturado, entre **C** y **D**, los siguientes cálculos:

$$\overline{\Delta H}_v = \overline{\Delta H}_{C4} \times y_{C4} + \overline{\Delta H}_{C7} \times y_{C7} \quad (6)$$

donde: **y<sub>C4</sub>** : composición del n-butano en el vapor; **y<sub>C7</sub>** : composición del n-heptano en el vapor.

Temperatura °F	Fracción molar		Entalpía: [BTU/mol lb]				
	y <sub>C4</sub>	y <sub>C7</sub>	ΔH <sub>C4</sub>	ΔH <sub>C7</sub>	x <sub>C4</sub> ·ΔH <sub>C4</sub>	x <sub>C7</sub> ·ΔH <sub>C7</sub>	ΔH <sub>VAPOR</sub> = x <sub>C4</sub> ·ΔH <sub>C4</sub> + x <sub>C7</sub> ·ΔH <sub>C7</sub>
358,0	0,000	1,000	17500	29250	0	29250	29250
349,0	0,084	0,914	17150	28700	1440	26200	27640
340,5	0,160	0,840	16850	28100	2700	23600	26300
331,5	0,241	0,759	16500	27550	3970	20860	24830
315,0	0,378	0,622	16050	26700	6060	16600	22660
296,0	0,518	0,482	15800	25800	8050	12420	20470
278,5	0,630	0,370	14980	24900	9425	9210	18635
248,0	0,776	0,224	14100	23600	10950	5290	16240
223,5	0,857	0,143	13420	22550	11500	3220	14720
204,0	0,907	0,093	12950	21700	11750	2020	13770
188,0	0,942	0,058	12500	21100	11780	1225	13005
173,8	0,968	0,032	12100	20600	11700	659	12359
160,5	0,986	0,014	11800	26100	11620	282	11902
151,0	0,996	0,004	11500	19720	11450	79	11529
147,8	0,999	0,001	11450	19600	11430	20	11450
146,0	1,000	0,000	11400	19540	11400	0	11400

**5° Paso:** Trazar las líneas de equilibrio (líneas punteadas) entre las líneas pertenecientes al punto de burbuja y el punto de rocío (líneas **E-F**, **G-H**, etc.). Estas líneas de temperatura constante representan las concentraciones de equilibrio en la fase vapor y en la fase líquida. Los datos experimentales fueron seleccionados de tal forma que se utilizaran las mismas temperaturas en los cálculos anteriores para cada fase; en caso de no disponer de tales datos, se tendrían que preparar gráficas adicionales para usarse en la interpolación de los datos a presión constante (datos a 100 lb/plg<sub>2</sub> abs) con respecto a la fracción molar de **y** o **x**. Si se desearan trazar las líneas a intervalos uniformes de temperatura, tal como a 140°, 160°, 180° F, etc., también sería necesario interpolar.

**6° Paso:** Trazar las líneas isotermas a 140° F, 160° F, etc., en las zonas del líquido y del vapor. Estas son líneas rectas ya que no existe el calor de mezclado. En consecuencia

$$x_{C7} + x_{C4} = 1 \quad (6)$$

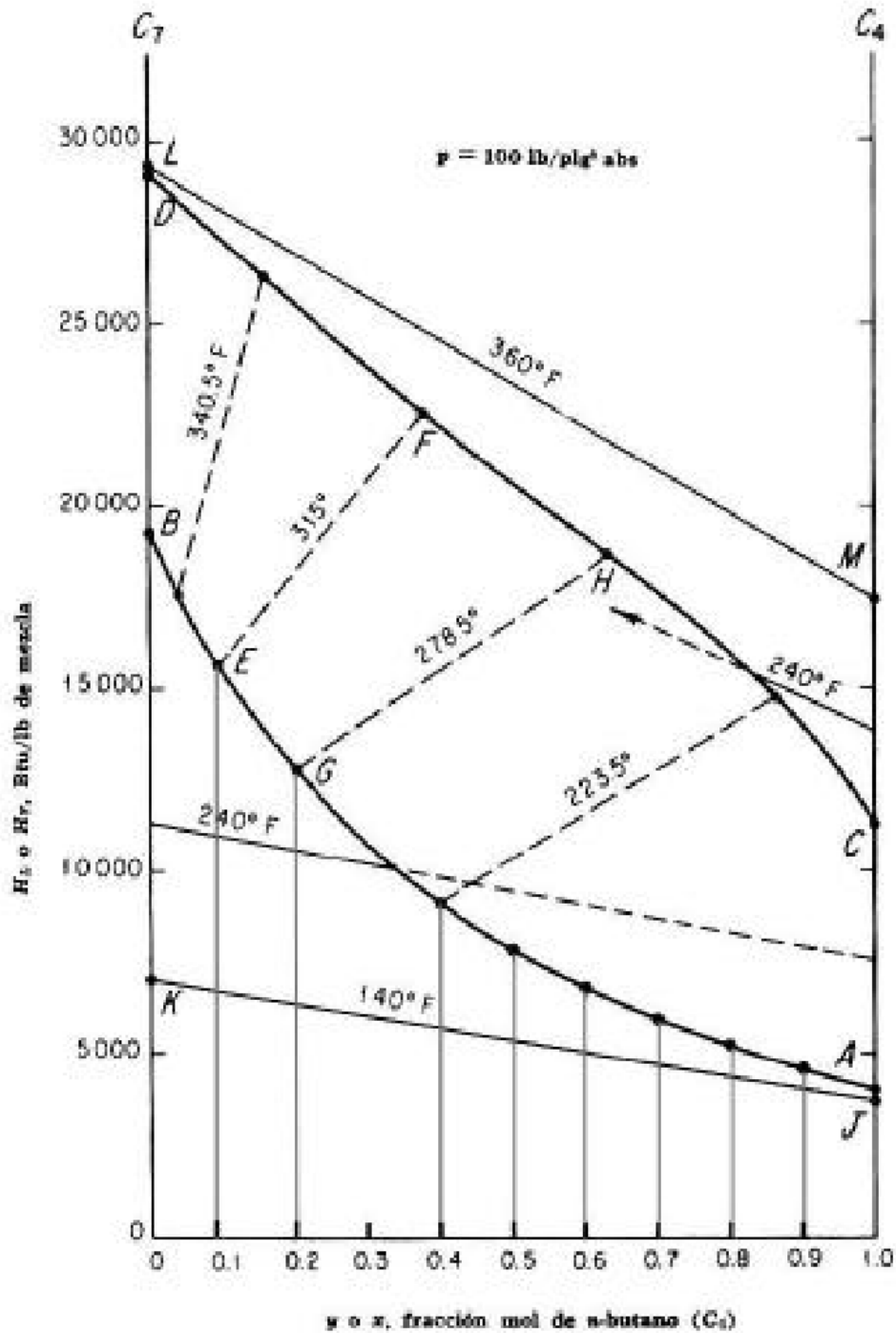
$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}_L &= \overline{\Delta H}_{MEZCLA} = x_{C4} \times \overline{\Delta H}_{C4} + x_{C7} \times \overline{\Delta H}_{C7} = x_{C4} \times \overline{\Delta H}_{C4} + (1 - x_{C4}) \times \overline{\Delta H}_{C7} \\ &= (\overline{\Delta H}_{C4} - \overline{\Delta H}_{C7}) \times x_{C4} + \overline{\Delta H}_{C7} \end{aligned} \quad (7)$$

Ya que  $\overline{\Delta H}_{C4}$  y  $\overline{\Delta H}_{C7}$  son constantes a cualquier temperatura dada,  $(\overline{\Delta H}_{C4} - \overline{\Delta H}_{C7})$  es también constante, y la **Ecuación 7** es la ecuación de una línea recta en la gráfica de  $\overline{\Delta H}_{MEZCLA}$  en función de  $x_{C4}$ .

La isoterma de 140° F se fija por medio de los puntos **J** y **K** en la zona del líquido, y la isoterma de 360° F se fija mediante los puntos **L** y **M** en la zona del vapor.

	140° F, líquido		360° F, vapor
	$\overline{\Delta H}_L$ (BTU/mol)		$\overline{\Delta H}_V$ (BTU/mol)
J (C <sub>4</sub> )	3800	L (C <sub>4</sub> )	17550
K (C <sub>7</sub> )	7100	M (C <sub>7</sub> )	29300

La isoterma de 240° F (y otras de temperatura superior a 140° F) en la zona del líquido es real únicamente hasta la línea del líquido saturado, la porción de puntos es ficticia. Los trazos de las isotermas en la zona del vapor, menores de 380° F, también son ficticias como, por ejemplo, la de 240° F.



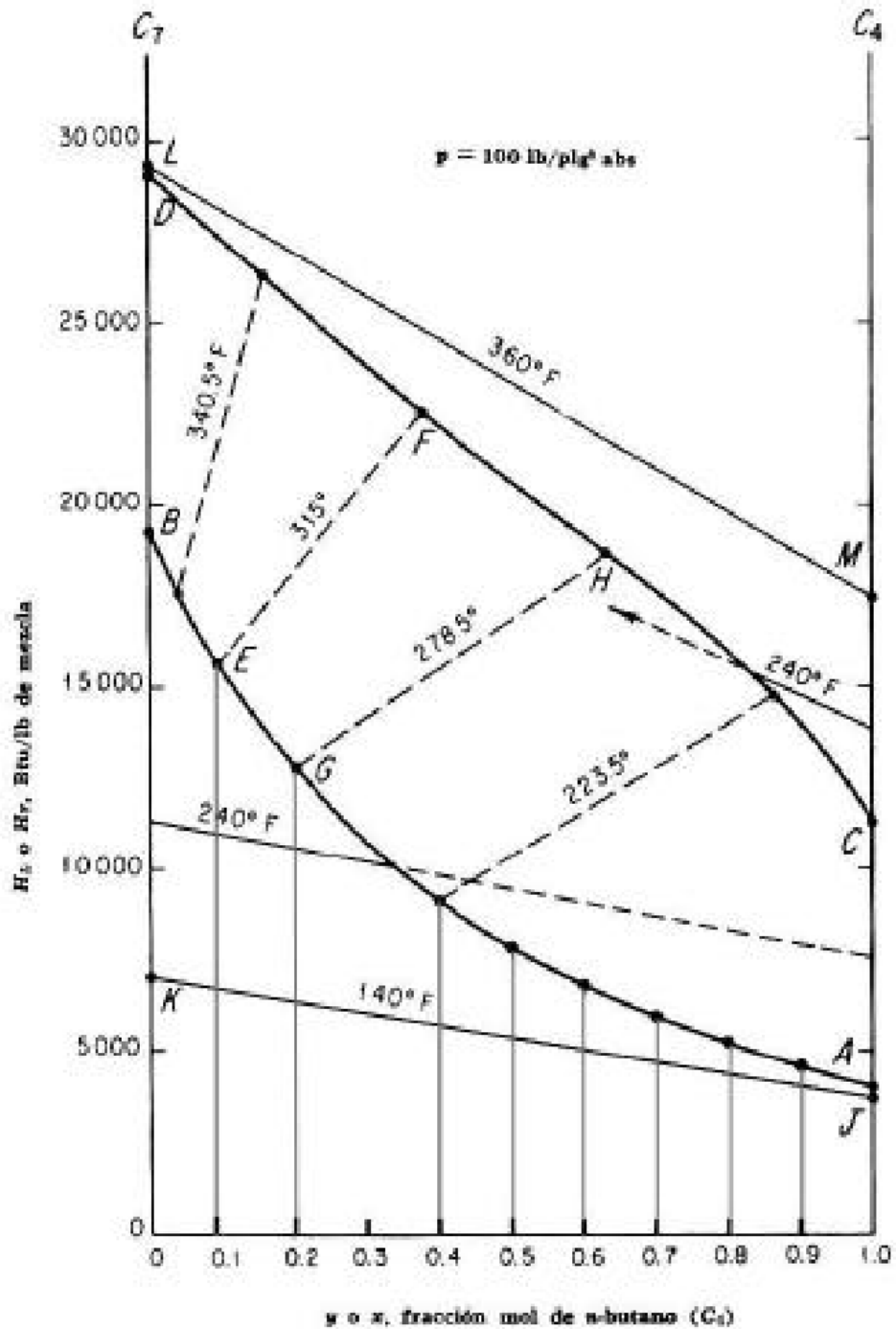
**Figura 2**



**2. Tipos de diagramas.** Los diagramas de entalpía – composición se pueden resumir en dos tipos:

- 1). Diagramas donde los dos componentes son volátiles.
- 2). Diagramas donde un componente es volátil y el otro no.

Los diagramas del primer tipo responden a los de la **Figura 3**:



**Figura 3**

La curva de vapor (o rocío) representa las entalpías de los vapores saturados (a su temperatura de condensación) de todas las mezclas. Por encima de la curva de vapor todas las mezclas están al estado vapor.

La curva de líquido (o burbuja) representa las entalpías de todos los líquidos saturados (a su temperatura de ebullición) de todas las mezclas. Por debajo de la curva de líquido todas las mezclas están al estado líquido. Entre la curva de vapor y la de líquido existen dos fases es equilibrio (una al estado vapor y otra al estado líquido)

Las isotermas en la zona de líquidos son las entalpías de cualquier mezcla al estado líquido a una temperatura determinada.

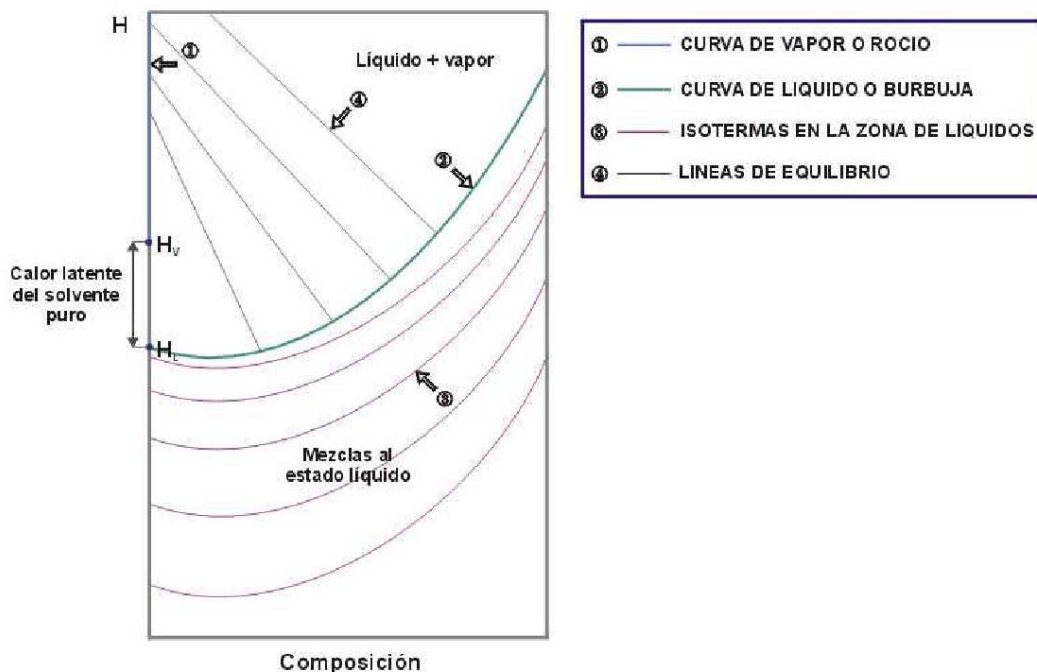
Las isotermas en la zona de vapor son las entalpías de cualquier mezcla al estado vapor a una temperatura determinada (normalmente son rectas ya que los vapores no tienen calor de mezcla).

La composición de un líquido y un vapor en equilibrio son distintas, por eso se las une por medio de una línea de equilibrio. Estas líneas son verticales para los componentes puros (ya que para ellos la composición del líquido es igual a la del vapor) y tienen una cierta inclinación dentro del diagrama (ya que las composiciones del líquido y vapor son distintas).

Una isoterma (a una temperatura  $t_i$ ) cuando toca la curva de líquido intercepta a una línea de equilibrio (que une las composiciones de un vapor y un líquido en equilibrio a la misma temperatura). Cuando la curva de equilibrio toca a la curva de vapor intercepta a otra isoterma (correspondiente a la zona de vapor) que tiene la misma temperatura  $t_i$ ; por lo que una isoterma de la zona de líquidos, la línea de equilibrio y la isoterma de la zona de vapor, constituyen una sola isoterma.

Para los componentes puros, las diferencias de entalpías entre la curva de vapor y la de líquido constituye el calor latente de vaporización del mismo.

Los diagramas del primer tipo responden a los de la **Figura 4**:



**Figura 4**

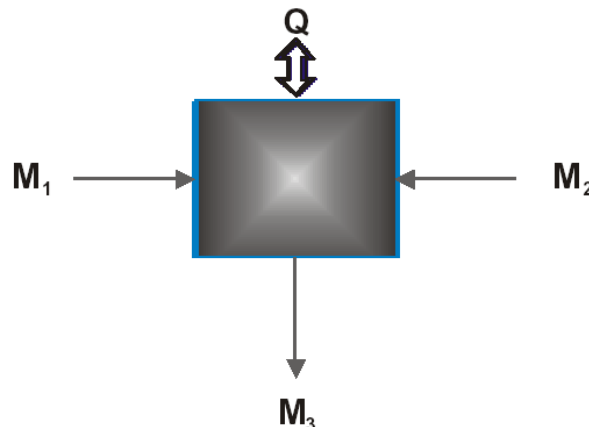
En este tipo de diagrama uno de los componentes es volátil y el otro no (puede ser una sal, una base, etc.). La diferencia que presenta con el diagrama anterior es que el vapor en equilibrio con una mezcla (a la misma temperatura) está constituido solamente por solvente puro (ya que el otro componente es no volátil), es por ello que la curva de vapor es una línea recta que coincide con el componente volátil puro y todas las líneas de equilibrio se dirigen hacia ella.

Normalmente en este tipo de diagramas las composiciones de las mezclas varían desde el componente volátil puro hasta una solución concentrada (ya que la curva de líquido, ha medida que aumenta la concentración del componente no volátil, se hace muy empinada, ya que la temperatura de ebullición aumenta considerablemente).

**3. Soluciones gráficas en el diagrama de entalpía-concentración.** Una de las mayores ventajas del diagrama de entalpía - concentración es que, los mismos problemas que se han usado como ejemplos y una gran variedad de otros problemas, pueden resolverse directamente por medios gráficos en el diagrama.

Solamente se indicará el alcance de esta técnica la cual, en su forma completa, generalmente se denomina el método de Ponchon – Savaritt.

Supongamos un sistema binario cuyos componentes puros sean **A** y **B** y se procede a mezclar dos corrientes (**M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>**) de composiciones y entalpías distintas, intercambiando calor con el medio, para obtener una tercer corriente (**M<sub>3</sub>**). Si se tiene la composición y la entalpía de cada una de las corriente a mezclar, el análisis siguiente tiene como objeto ubicar la composición y la entalpía de la corriente mezcla (**M<sub>3</sub>**) en el diagrama en forma gráfica. Los puntos correspondientes a cada corriente en el diagrama entalpía – composición se indicarán con sus números respectivos (**1, 2, 3, etc.**). El caudal másico de cada corriente se designará como **M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, ..etc.** (las unidades del caudal másico podrán ser cualquiera de masa/tiempo). La composición de cualquier corriente (en fracciones en peso o molares) respecto a un determinado componentes se indicará como  $x_i$ , donde el subíndice corresponderá al número de la corriente.



Para cualquier proceso en estado uniforme, con tres corrientes e intercambio neto de calor **Q** con los alrededores, es posible trazar un diagrama simplificado como el de la **Figura 5**. El balance de materia total es:

$$M_1 + M_2 = M_3 \quad (8)$$

y el balance de un componente (supongamos **A**) es:

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times M_3 \quad (9)$$

El balance de energía para un proceso con flujo (sin tomar en cuenta el trabajo y los efectos de la energía cinética y potencial) es:

$$Q = \Delta H$$

$$Q + M_1 \times \overline{\Delta H}_1 + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 = M_3 \times \overline{\Delta H}_3 \quad (10)$$

En lo que sigue, **H** siempre es la entalpía relativa por unidad de masa con respecto a determinado estado de referencia.

## 2.1. Procesos adiabáticos.

### 2.1.a. Suma de dos corrientes.

Como caso especial, considérese el proceso adiabático (**Q = 0**). De esta forma, el balance de energía será:

$$M_1 \times \overline{\Delta H}_1 + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 = M_3 \times \overline{\Delta H}_3 \quad (11)$$

Reemplazando **M<sub>3</sub>** por **M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub>**:

$$M_1 \times \overline{\Delta H}_1 + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 = (M_1 + M_2) \times \overline{\Delta H}_3$$

Sacando factor común **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>**, reacomodando:

$$M_1 \times (\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3) = M_2 \times (\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)} \quad (12)$$

El balance por componente es: (siendo **x<sub>i</sub>** la composición de la mezcla **i** en cualquier componente)

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times M_3 \quad (13)$$

Reemplazando **M<sub>3</sub>** por **M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub>**:

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times (M_1 + M_2)$$

Sacando factor común **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>**, reacomodando:

$$M_1 \times (x_1 - x_3) = M_2 \times (x_3 - x_2)$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{(x_3 - x_2)}{(x_1 - x_3)} \quad (15)$$

Igualando las **Ecuaciones 12** y **15**:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)} = \frac{(x_3 - x_2)}{(x_1 - x_3)} \quad (16)$$

reacomodando los dos últimos términos de la **Ecuación 16**:

$$\frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(x_3 - x_2)} = \frac{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)}{(x_1 - x_3)} \quad (17)$$

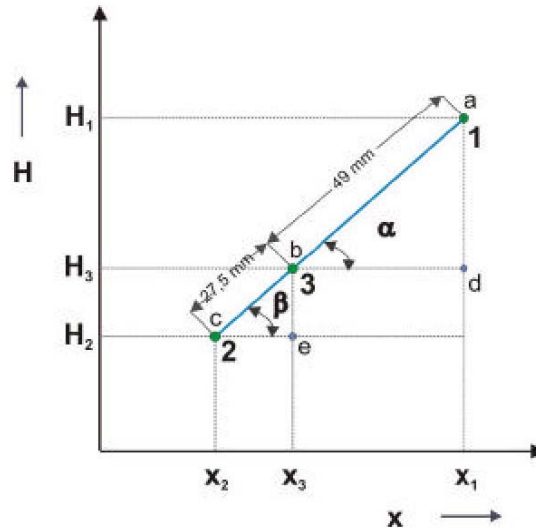
Como se observa en la **Figura 6** las proyecciones de los segmentos **ab** y **bc** sobre el eje de las entalpías y composición son  $(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3); (x_1 - x_3)$ ;  $(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2); (x_3 - x_2)$  respectivamente y estos a su vez son iguales a los siguientes segmentos:

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2) &\rightarrow be \\ (\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3) &\rightarrow ad \\ (x_3 - x_2) &\rightarrow ce \\ (x_1 - x_3) &\rightarrow bd \end{aligned}$$

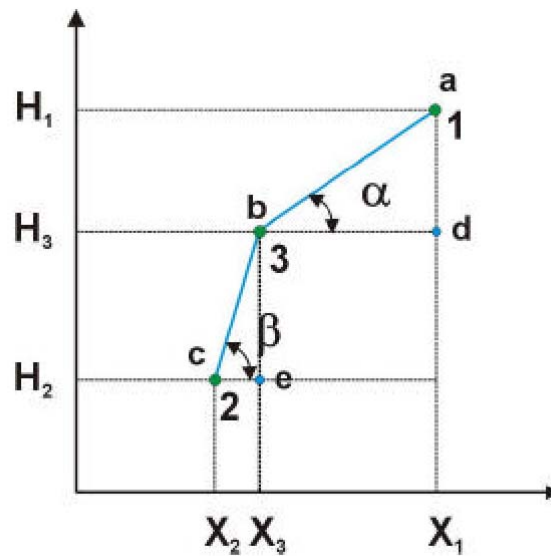
Si se reemplaza en la **Ecuación 17** las diferencias de entalpías y de concentraciones por los segmentos dados anteriormente:

$$\frac{be}{ce} = \frac{ad}{bd}$$

Como se observa en la **Figura 6** la relación de segmentos **be/ce** es la tangente del ángulo  $\beta$  y **ad/bd** es la tangente del ángulo  $\alpha$ . Como los triángulos **bce** y **abd** son semejantes la única forma que se cumpla esa relación es que el punto **3** sea colineal con **1** y **2**. Esto significa que el punto correspondiente a la mezcla (**3**) tiene que estar en un punto intermedio en el segmento de recta que une a los puntos **1** y **2**. Si se supusiera que el punto correspondiente a la mezcla **M<sub>3</sub>** (**3**) no fuera colineal con **1** y **2** (tal como se muestra en la **Figura 7**) daría que las tangentes de los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  serían distintas, que no es lo que indica la **Ecuación 17**.



**Figura 6**



**Figura 7**

Este tipo de arreglo da lugar a lo que se denomina como regla del “**brazo de palanca**”.

En una mezcla del tipo  $M_1 + M_2 = M_3$ , los puntos que representan cada una de esas mezclas binarias en el diagrama entalpía – composición son colineales, es decir que los puntos **1**, **2** y **3** que están representados en el diagrama **H-x** mediante las coordenadas  $1(\overline{\Delta H}_1, x_1)$ ,  $2(\overline{\Delta H}_2, x_2)$  y  $3(\overline{\Delta H}_3, x_3)$ , pertenecen a un mismo segmento de recta.

Esto de igual forma se podría haber demostrado resolviendo los balances de material y de energía reemplazando  $M_2$  en **Ecuación 13** por  $M_3 - M_1$ , realizando luego los mismos pasos anteriores:

$$M_1 \times \overline{\Delta H}_1 + (M_1 - M_3) \times \overline{\Delta H}_2 = M_3 \times \overline{\Delta H}_3$$

$$M_1 \times (\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_2) = M_3 \times (\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)$$

$$\frac{M_1}{M_3} = \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_2)} \quad (18)$$

igualmente, realizando el balance de materia con respecto a algún componente:

$$M_1 \times x_1 + (M_1 - M_3) \times x_2 = M_3 \times x_3$$

$$M_1 \times (x_1 - x_2) = M_3 \times (x_3 - x_2)$$

$$\frac{M_1}{M_3} = \frac{(x_3 - x_2)}{(x_1 - x_2)} \quad (19)$$

Igualando las **Ecuaciones 18** y **19**:

$$\frac{M_1}{M_3} = \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_2)} = \frac{(x_3 - x_2)}{(x_1 - x_2)} \quad (20)$$

reacomodando los dos últimos términos de la **Ecuación 20**:

$$\frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(x_3 - x_2)} = \frac{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_2)}{(x_1 - x_2)} \quad (21)$$

Realizando un razonamiento similar al anterior, se demuestra que los puntos **1, 2** y **3** son colineales.

Si se analiza la **Ecuación 12** con respecto a la **Figura 6**, se observará que la diferencia de entalpía  $(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)$  es proporcional al segmento **bc** y  $(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_2)$  proporcional a **ab**, con lo que reemplazando la relación de entalpías en la **Ecuación 12** por la relación de segmentos:

$$\frac{M_1}{M_3} = \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_2)} = \frac{bc}{ab}$$

O

$$\frac{M_1}{M_3} = \frac{bc}{ab} \quad (22)$$

Como se observa en la **Ecuación 22** la mezcla **M<sub>1</sub>** (cuyo punto representativo en el diagrama  $\overline{\Delta H} - x$  es el **1**, es directamente proporcional al segmento **bc**, igualmente **M<sub>2</sub>** es proporcional a **ab**; es decir que cada mezcla binaria es proporcional al segmento opuesto, esto se denomina “**regla de la inversa de la palanca**”.

El principio de la “**inversa**” del brazo de palanca d’a el método para determinar la distancia a tomar en el segmento **ab** a fin de encontrar el punto indicativo de la Ocorriente mezcla **M<sub>3</sub>** (**3**) en el diagrama, si **M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub> = M<sub>3</sub>**, Como se observa en la **Ecuación 31** la relación en peso (o en moles) de **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>** está dada por la relación de los segmentos **bc** y **ab**. De acuerdo a la **Ecuación 20**, si la relación entre **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>** es igual a la relación de las proyecciones pertenecientes a los segmentos de los segmentos **bc** y **ab** en el eje de  $\overline{\Delta H}$  o de **x**, entonces la cantidad de **M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub>** deberá ser proporcional a la suma de los segmentos de línea  $(x_3 - x_2) + (x_1 - x_3)$ , o  $(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2) + (\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)$ , es decir que **M<sub>3</sub>** será proporcional al segmento suma **bc + ab = ac**.

Para ubicar el punto correspondiente a la mezcla **M<sub>3</sub>** en el diagrama, de acuerdo a la “**regla de la inversa de la palanca**” hay que medir los primero al segmento **ac**.

Supóngase que **M<sub>1</sub> = 100 kg** y **M<sub>2</sub> = 178 kg**, por lo que **M<sub>3</sub> = 278 kg**. De acuerdo a sus entalpías y composición, se encuentra primero los puntos correspondientes a

estas dos mezclas en el diagrama (puntos **1** y **2**) y se traza el segmento **ac** (supóngase que el mismo mide 76,5 cm, ver **Figura 6**)

La relación entre **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>** será:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{100}{178} = 0,562 = \frac{bc}{ab}$$

Si **bc/ab = 0,562** y **bc + ab = ac = 76,5 cm**, resolviendo las dos ecuaciones con dos incógnitas se obtiene que **bc = 27,5 cm** y **ab = 49,0 cm**, por lo que el punto correspondiente a la mezcla **M<sub>3</sub>** (punto **3** en el diagrama) estará ubicado a 27,5 cm del punto **c** (correspondiente a la mezcla **M<sub>2</sub>**) y a 49,0 cm del punto **a** (correspondiente a **M<sub>1</sub>**). Los segmentos de recta se pueden medir con una regla. Como se observa en la **Figura 6** el punto **3** está más cerca de **2** que de **1** ya que **M<sub>2</sub>** es mayor que **M<sub>1</sub>**.

### 2.1.b. Separación de dos corrientes.

Cuando dos corrientes se suman (es decir **M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub> = M<sub>3</sub>**), entonces el punto correspondiente a la mezcla suma (**3**) queda dentro del segmento de recta **ab** y cerca del punto que representa a la corriente de mayor caudal másico (en el caso anterior **M<sub>2</sub>**), si el caudal de esta corriente aumenta, el punto **3** se acercará más al punto **2**.

Cuando dos corrientes se restan, la corriente resultante quedará afuera de la zona de una línea colocada entre las dos corrientes restadas, y cercana a la que se encuentra en mayor proporción. Por lo tanto, si **M<sub>3</sub> - M<sub>2</sub> = M<sub>1</sub>**, y **M<sub>3</sub>** es mayor que **M<sub>1</sub>**, entonces el punto **1** quedará en una línea recta que pasa por los puntos **3** y **2**, y más cerca de **3** que de **2**. Obsérvese la **Figura 6** e imagínese que el punto **2** se aleja de **3**.

Una vez que **M<sub>2</sub>** se resta de **M<sub>3</sub>**, se tendrá que **M<sub>1</sub>** representará lo que queda. o qué distancia considerar en la línea **bc** si **M<sub>3</sub> - M<sub>2</sub> = M<sub>1</sub>**.

### 2.2 Suma de dos corriente con intercambio de calor.

Considérense ahora las circunstancias en que al mezclarse **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>** se le entrega al sistema una cantidad de calor **Q**.

Para efectuar los cálculos de mezclas con intercambio de calor en el diagrama de entalpía – composición se va a definir los siguientes valores: **Q<sub>1</sub>**, **Q<sub>2</sub>** y **Q<sub>3</sub>**, de la siguiente manera:

$$\bar{Q}_1 = \frac{Q}{M_1} \quad (23)$$

$$\bar{Q}_2 = \frac{Q}{M_2} \quad (24)$$

$$\bar{Q}_3 = \frac{Q}{M_3} \quad (25)$$

Por lo tanto:

$$Q = \bar{Q}_1 \times M_1 = \bar{Q}_2 \times M_2 = \bar{Q}_3 \times M_3$$

Realizando el balances de energía, partiendo de la **Ecuación 10**:

$$Q + M_1 \times \bar{\Delta H}_1 + M_2 \times \bar{\Delta H}_2 = M_3 \times \bar{\Delta H}_3$$



Reemplazando en esta  $Q$  por  $\overline{Q}_1 \times M_1$ :

$$\begin{aligned}\overline{Q}_1 \times M_1 + M_1 \times \overline{\Delta H}_1 + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 &= M_3 \times \overline{\Delta H}_3 \\ M_1 \times (\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1) + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 &= M_3 \times \overline{\Delta H}_3 \\ M_1 \times (\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1) + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 &= M_3 \times \overline{\Delta H}_3 \\ M_1 \times (\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1) + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 &= (M_1 + M_2) \times \overline{\Delta H}_3 \\ M_1 \times (\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3) &= M_2 \times (\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2) \\ \frac{M_1}{M_2} &= \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)}\end{aligned}\quad (26)$$

El balance de componente es el mismo de la **Ecuación 13**:

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times M_3$$

Reemplazando  $M_3$  por  $M_1 + M_2$ :

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times (M_1 + M_2)$$

Sacando factor común  $M_1$  y  $M_2$ , reacomodando:

$$\begin{aligned}M_1 \times (x_1 - x_3) &= M_2 \times (x_3 - x_2) \\ \frac{M_1}{M_2} &= \frac{(x_3 - x_2)}{(x_1 - x_3)}\end{aligned}\quad (27)$$

Igualando la **Ecuaciones 26 y 27**:

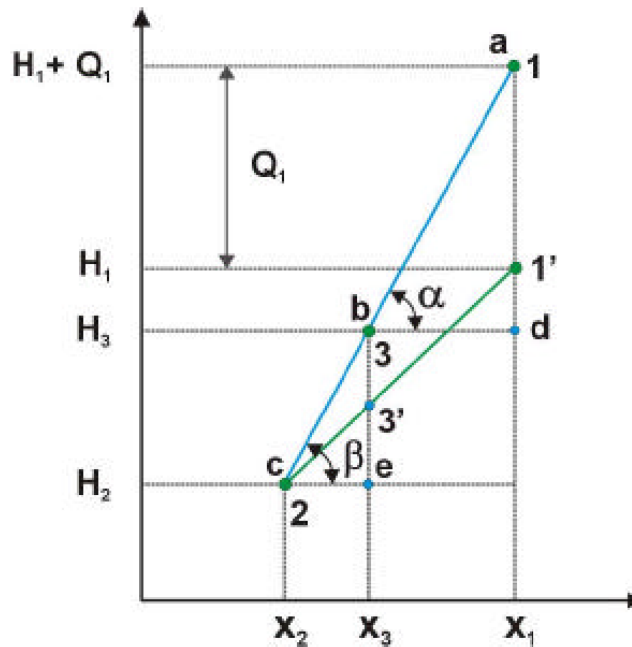
$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)} = \frac{(x_3 - x_2)}{(x_1 - x_3)}\quad (28)$$

Reordenando los dos últimos términos de la **Ecuación 28**:

$$\frac{(\overline{\Delta H}_3 - \overline{\Delta H}_2)}{(x_3 - x_2)} = \frac{(\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta H}_3)}{(x_1 - x_3)}\quad (29)$$

El primer término de la **Ecuación 29** es, en la **Figura 8**, la tangente del ángulo  $\beta$ , y el segundo término, la tangente del ángulo  $\alpha$ , lo que indica, siguiendo el mismo razonamiento anterior, que en el diagrama  $\Delta H - x$  los puntos **a**, **b** y **c** son colineales,

si sus coordenadas son:  $1(\overline{\Delta H}_1 + Q; x_1)$ ,  $2(\overline{\Delta H}_2; x_2)$ ,  $3(\overline{\Delta H}_3; x_3)$ , respectivamente (como se ilustra en la **Figura 8**).

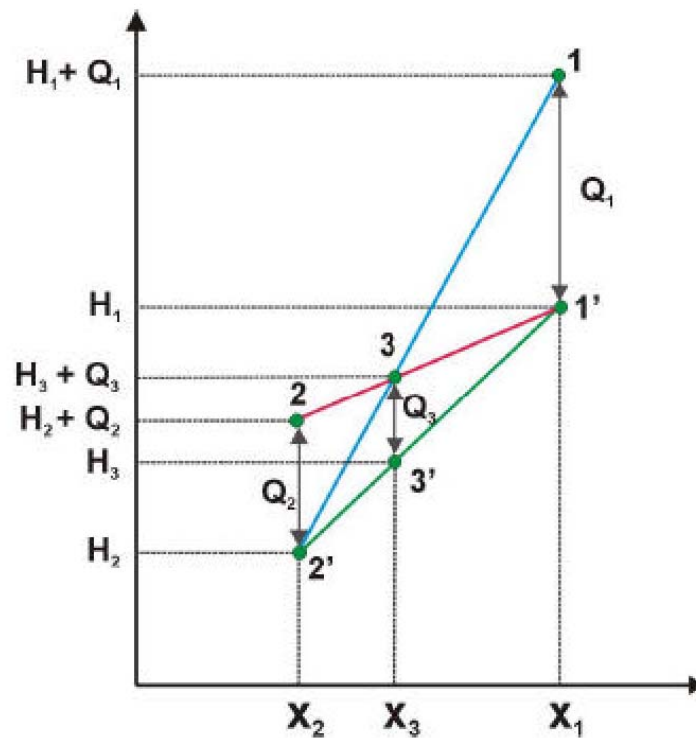


**Figura 8**

Como la entalpía es una función de estado, es decir no interesa el camino recorrido, el procedimiento anterior se puede interpretar como si todo el calor  $Q$  se le entregara a la corriente  $M_1$  la cual luego se mezclaría con la corriente  $M_2$  para obtener la corriente  $M_3$ . Si las dos corrientes se mezclarían sin intercambio de calor, los tres puntos colineales serían  $1'$ ,  $2$ ,  $3'$  (tal como se muestra en la **Figura 8**); al entregarse todo el calor  $Q$  a la corriente  $M_1$  esta aumenta su entalpía por unidad de masa ( $\overline{\Delta H}_1$ ) en un valor  $\overline{Q}_1 = Q/M_1$  (recordar que en los diagramas  $\overline{\Delta H} - x$ , las entalpías de las corrientes se grafican siempre en entalpías por unidad de masa), con lo que la entalpía por unidad de masa de la corriente  $M_1$  sera ahora de  $\overline{Q}_1 + \overline{\Delta H}_1$ , esta corriente ahora se mezclará con  $M_2$  para obtener  $M_3$ , con lo que los tres puntos en línea son  $1$ ,  $2$  y  $3$ .

Se puede hacer un razonamiento similar entregándole todo el calor  $Q$  a la corriente  $M_2$  (con lo que se incrementaría su entalpía en un valor  $\overline{Q}_2 = Q/M_2$ ) y luego mezclarla con la corriente  $M_1$  a fin de obtener  $M_3$ . Igualmente se puede suponer que se mezclan  $M_1$  y  $M_2$  obteniéndose  $M_3$  a la cual luego se le entrega todo el calor  $Q$  (incrementándose su entalpía por unidad de masa en el valor  $\overline{Q}_3 = Q/M_3$ ).

En la **Figura 9** se muestran todas estas posibilidades a fin de resolver gráficamente una mezcla de dos corrientes con intercambio de calor.



**Figura 9**

- Si se le añade el calor  $Q$  a la corriente  $M_1$  y luego se mezcla con  $M_2$  para obtener  $M_3$ , los tres puntos en línea son: **1, 2', 3**.
- Si se le añade el calor  $Q$  a la corriente  $M_2$  y luego se mezcla con  $M_1$  para obtener  $M_3$ , los tres puntos en línea son: **1', 2, 3**.
- Si se mezcla la corriente  $M_1$  con  $M_2$  para obtener  $M_3$  y luego entregar el calor  $Q$  a  $M_3$ , los tres puntos en línea son: **1', 2', 3'** y el punto mezcla final se halla en **3**.

En todos los casos el punto correspondiente a la mezcla final es el **3**.

#### 4. Resumen.

Aquí se resumirán todas las posibilidades de mezcla de corrientes con o sin intercambio de calor en un diagrama entalpía – composición.

##### 4.1. Suma de dos corrientes sin intercambio de calor.

Balance de masas:

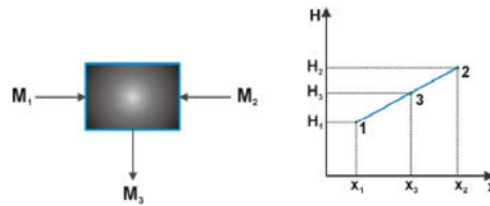
$$M_1 + M_2 = M_3$$

Balance de un componente:

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times M_3$$

Balance de energía:

$$M_1 \times \overline{\Delta H}_1 + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 = M_3 \times \overline{\Delta H}_3$$



##### 4.2. Separación de dos corrientes sin intercambio de calor.

Balance de masas:

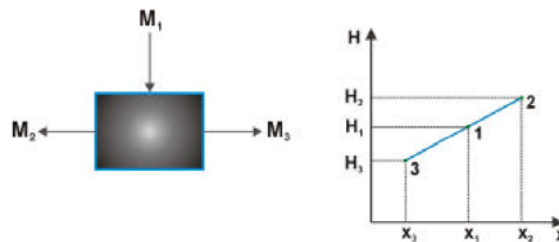
$$M_1 = M_2 + M_3$$

Balance de un componente:

$$x_1 \times M_1 = x_2 \times M_2 + x_3 \times M_3$$

Balance de energía:

$$M_1 \times \overline{\Delta H}_1 = M_2 \times \overline{\Delta H}_2 + M_3 \times \overline{\Delta H}_3$$



##### 4.3. Suma de dos corrientes agregándole calor al sistema.

Balance de masas:

$$M_1 + M_2 = M_3$$

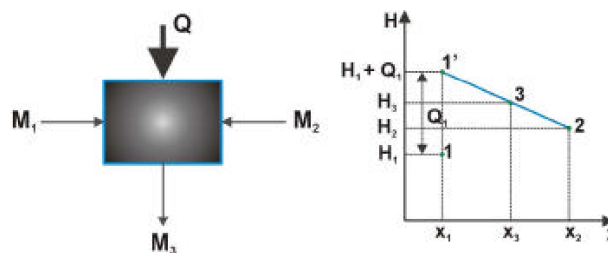
Balance de un componente:

$$x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times M_3$$

Balance de energía:

$$M_1 \times (\overline{\Delta H}_1 + \overline{Q}_1) + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 = M_3 \times \overline{\Delta H}_3$$

(suponiendo que todo el calor **Q** se entregara a la corriente **M<sub>1</sub>**)

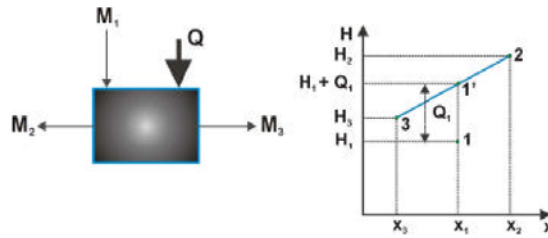


#### 4.4. Separación de dos corrientes agregándole calor al sistema.

Balance de masas:  $M_1 = M_2 + M_3$

Balance de un componente:  $x_1 \times M_1 = x_2 \times M_2 + x_3 \times M_3$

Balance de energía:  $M_1 \times (\overline{\Delta H}_1 + \overline{Q}_1) = M_2 \times \overline{\Delta H}_2 + M_3 \times \overline{\Delta H}_3$   
 (suponiendo que todo el calor **Q** se entregara a la corriente **M1**)

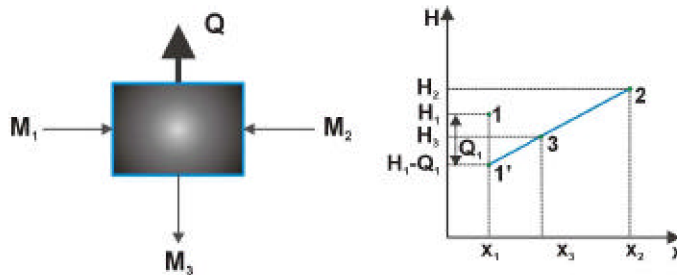


#### 4.5. Suma de dos corrientes extrayéndole calor al sistema.

Balance de masas:  $M_1 = M_2 + M_3$

Balance de un componente:  $x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 = x_3 \times M_3$

Balance de energía:  $M_1 \times (\overline{\Delta H}_1 - \overline{Q}_1) + M_2 \times \overline{\Delta H}_2 = M_3 \times \overline{\Delta H}_3$   
 (suponiendo que todo el calor **Q** se extrajera a la corriente **M1**)

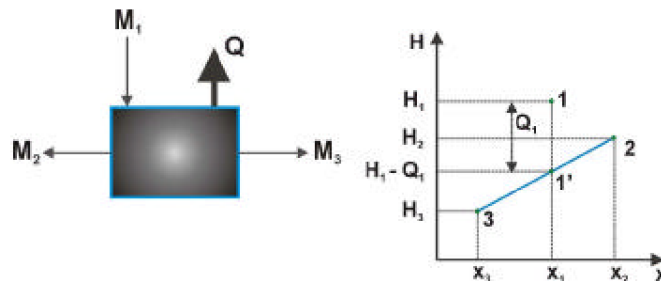


#### 4.6. Separación de dos corrientes extrayéndole calor al sistema.

Balance de masas:  $M_1 = M_2 + M_3$

Balance de un componente:  $x_1 \times M_1 = x_2 \times M_2 + x_3 \times M_3$

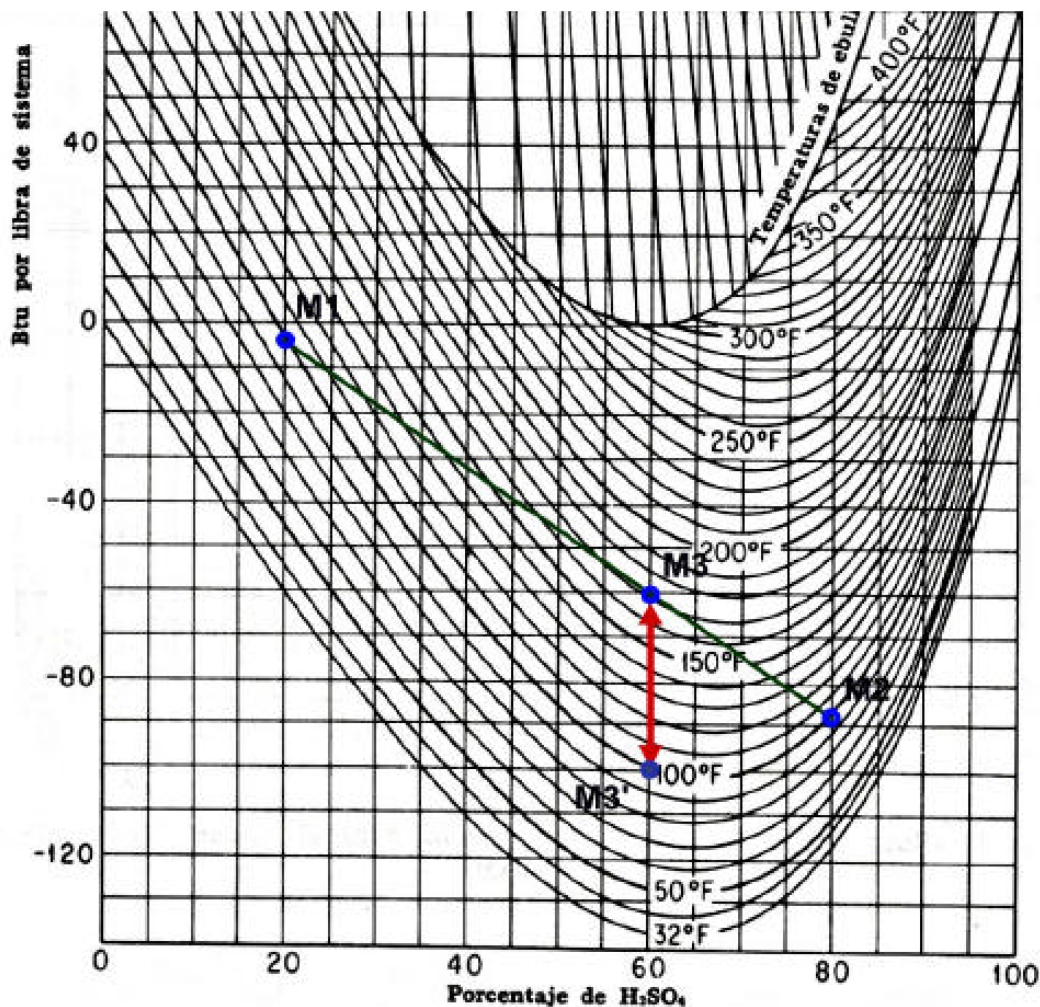
Balance de energía:  $M_1 \times (\overline{\Delta H}_1 - \overline{Q}_1) = M_2 \times \overline{\Delta H}_2 + M_3 \times \overline{\Delta H}_3$   
 (suponiendo que todo el calor **Q** se extrajera a la corriente **M1**)



### 5. Ejemplos de utilización de los diagramas de entalpía – composición.

**5.1. Mezcla de dos corrientes a la misma temperatura, siendo su calor de mezcla exotérmico. Determinar la cantidad de calor a extraer para mantener la temperatura constante.**

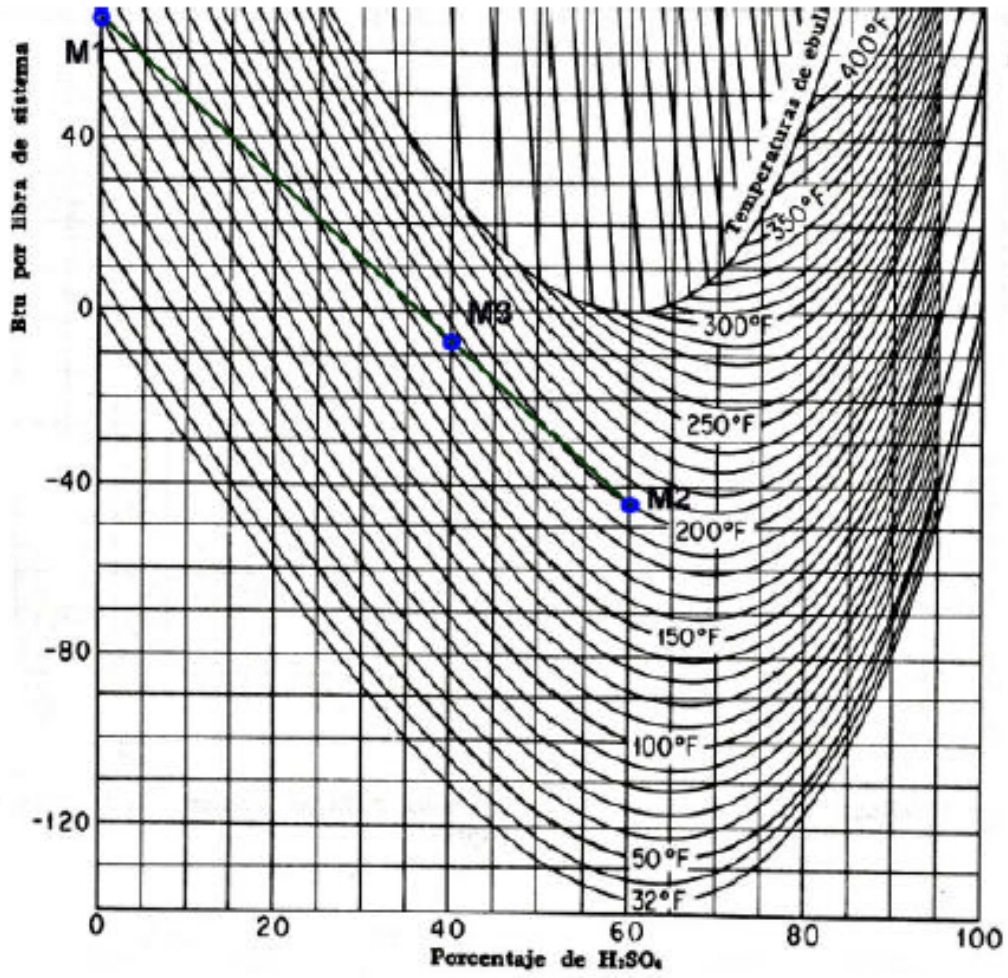
Para este ejemplo se utilizará el diagrama de entalpía – composición correspondiente al de las mezclas  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Supongamos que se quiera mezclar 100 lb de ácido sulfúrico al 20 % P/P y a  $100^\circ \text{F}$  ( $\mathbf{M}_1$ ), con 200 lb de ácido sulfúrico al  $80^\circ$  y a la misma temperatura ( $\mathbf{M}_2$ ). Si se realiza un simple balance de masa y componente se observará que la mezcla final será de 300 lb con una composición de 60 % P/P de ácido sulfúrico ( $\mathbf{M}_3$ ). Como esa mezcla es exotérmica implica un aumento de temperatura. Si se desea mantener la temperatura constante se tendrá que extraer una cantidad de calor a determinar. El cálculo gráfico se realiza de la siguiente manera: se ubica en el diagrama  $\overline{\Delta H} - x$  los puntos correspondientes a las dos mezclas y se las une con un segmento de recta, como se sabe que la mezcla final tiene una concentración del 60 %, se ubica ese punto sobre el segmento de recta. Como se observa la temperatura ya no es de  $100^\circ \text{F}$  (es de aproximadamente  $170^\circ \text{F}$ ), si se quiere mantener la temperatura en  $100^\circ \text{F}$  habrá que extraer la cantidad de calor por unidad de masa que indica la flecha hasta llevar la mezcla final a la temperatura de  $100^\circ \text{F}$  ( $\mathbf{M}_3'$ ). La mezcla  $\mathbf{M}_3$  tiene (como se observa en el diagrama) una entalpía relativa de  $-60 \text{ BTU/lb}$ , mientras que  $\mathbf{M}_3'$  es de  $-100 \text{ BTU/lb}$ , por lo que habrá que extraer  $40 \text{ BTU/lb}$ . Como se tiene 300 lb de mezcla, la cantidad de calor total a extraer será de:  $300 \times 40 = 12000 \text{ BTU}$  en total.



**5.1. Determinar la temperatura final cuando se mezclan dos corrientes de distinta concentración y temperatura.**

Se seguirá usando el mismo diagrama de  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Supongamos que se desee mezclar 150 lb de agua pura a 100° F ( $M_1$ ) con 300 lb de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 60 % P/P y a 200° F ( $M_2$ ). Determinar la temperatura final de la mezcla. Haciendo un simple balance de masa y componente se determina que la concentración final de la mezcla es de 40 %. Para realizar el cálculo gráfico primero se ubican los puntos correspondientes a  $M_1$  y  $M_2$  en el diagrama, se unen con un segmento de recta y el punto mezcla ( $M_3$ ) se ubica sobre el segmento al 40 % de concentración. Se observa que isoterma pasa por el punto  $M_3$  y esa será la temperatura final de la mezcla. Como se observa en el diagrama por el punto  $M_3$  pasa la isoterma correspondiente a la temperatura de 180° F.







## Símbolos del capítulo:

Letras Latinas	Descripción
T	Temperatura absoluta
t	Temperatura en °C
$\Delta H$	Entalpía (siempre relativa a un estado de referencia)
C <sub>p</sub>	Capacidad calorífica a presión constante
Q	Calor
x	Fracción molar (fase líquida)

Subíndices	Descripción
V	Vapor
L	Líquido

Letras griegas	Descripción
$\alpha, \beta$	Ángulos

Especiales	Descripción
$\bar{P}$	Propiedad "P" específica