

Capítulo 3. Capacidades Caloríficas de gases.	2
INTRODUCCIÓN	2
3.1 CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE, c_p .	2
3.2 CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE, c_v .	2
3.3 DIMENSIONES. UNIDADES. CONVERSIÓN DE UNIDADES.	4
3.4 DEPENDENCIA DE c_p CON RESPECTO A LA PRESIÓN. DEPENDENCIA DE c_v CON RESPECTO AL VOLUMEN.	6
3.5 VARIACIÓN DE LAS CAPACIDADES CALORÍFICAS, A PRESIÓN CONSTANTE Y A VOLUMEN CONSTANTE, CON LA TEMPERATURA.	9
3.6 CAPACIDAD CALORÍFICA DE GASES.	12
3.6.1 GASES IDEALES.	12
3.6.2 GASES REALES.	15
3.7 DATOS PARA CAPACIDADES CALORÍFICAS A PRESIÓN CONSTANTE, c_p , DE GASES.	15
3.7.1 TABLAS O VALORES PUNTUALES.	15
3.7.2 GRÁFICOS	15
3.7.3 NOMOGRAMAS.	16
3.7.4. ECUACIONES.	18
3.7.4.1 MÉTODO ALGEBRAICO.	20
3.7.4.2 MÉTODO DE AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS.	22
3.7.4.3 VAPORES DE PETRÓLEO	30
3.7.4.4 ECUACIÓN DE KOTHARI - DORAISWAMY	31
Capítulo 4. Capacidades Caloríficas de sólidos y líquidos.	37
4.1 GENERALIDADES PARA c_p y c_v DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS.	37
4.2 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LÍQUIDOS.	38
4.2.1 TABLAS.	38
4.2.2 NOMOGRAMAS.	39
4.2.3 ECUACIONES.	40
4.2.4 LÍQUIDOS ORGÁNICOS	43
4.2.5 HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.	43
4.3 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE SÓLIDOS.	45
4.3.1 GRÁFICAS.	45
4.3.2 Ecuaciones.	48
4.3.3 LEY DE DULONG Y PETIT. REGLA DE KOPP.	49
4.3.3.1 LEY DE DULONG Y PETIT.	49
4.3.3.2 REGLA DE KOPP.	49
4.3.4 CARBONES.	51
4.4 CAPACIDAD CALORÍFICA DE SOLUCIONES.	51
4.5 CAPACIDAD CALORÍFICA PARA MEZCLAS DE GASES Y SÓLIDOS	54
4.5.1 SÓLIDOS.	54
4.5.2 GASES.	55
4.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES A ALTAS PRESIONES	56

Capítulo 3. Capacidades Caloríficas de gases.

INTRODUCCIÓN

El cálculo de las variaciones de energía, necesarias en la realización de balances en operaciones unitarias y procesos unitarios requiere de un método que sea fácil y general. Esto se consigue con el uso de una propiedad termodinámica conocida como capacidad calorífica.

El estudio que se hará en este capítulo se refiere a esta propiedad, a la forma como se expresa y se calcula.

3.1 CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE, c_p .

En el Capítulo III se estableció que la entalpía es una propiedad de estado y que el estado termodinámico de un sistema simple compresible queda determinado por el conocimiento de dos propiedades intensivas, intrínsecas e independientes; por tanto, una propiedad de estado cualquiera puede expresarse como una función de otras dos. De esta manera, para la entalpía puede plantearse que:

$$h = f(T, P) \quad 3-1$$

es decir, la entalpía es función de la presión y de la temperatura. Al derivar completamente se encuentra que:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad 3-2$$

Si la variación de entalpía ocurre a presión constante, la derivada se transforma en:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \quad 3-3$$

y el término $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$ se conoce con el nombre de **capacidad calorífica a presión constante** y se nota como c_p , que significa "La capacidad calorífica a presión constante, c_p , es la razón de cambio de la entalpía con respecto a la temperatura, a presión constante".

3.2 CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE, c_v .

Procediendo de manera análoga con la energía interna de un sistema simple compresible puede plantearse que:

$$u = f(T, v) \quad 3-4$$

o sea, la energía interna es función de la temperatura y del volumen.

Derivando totalmente la función anterior:

$$dh = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV \quad 3-5$$

si la variación de energía interna ocurre a volumen constante, la derivada se reduce a:

$$dh = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad 3-6$$

y el término $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$ se conoce con el nombre de capacidad calorífica a volumen constante, y su símbolo es c_v . Por definición:

"La capacidad calorífica a volumen constante, c_v , es la razón de cambio de la energía interna con respecto a la temperatura, a volumen constante".

Para visualizar físicamente estas propiedades considérese energéticamente los siguientes sistemas y procesos:

- a. Un sistema cerrado formado por una unidad de masa de una sustancia pura, al que se le suministra una cantidad de calor $d'q_1$, a volumen constante.

Del balance energético para este sistema se sabe que:

$$d'q_1 - d'w = du \quad 3-7$$

Como el volumen es constante, no se realiza trabajo, $d'w = 0$ y la ecuación se reduce a:

$$d'q_1 = du \quad 3-8$$

ecuación que dice que el suministro de energía al sistema, en forma de calor, aumenta su energía interna.

- b. Considerando el mismo sistema de la parte a., pero realizando el calentamiento a presión constante.

Al suministrar una cantidad de calor, $d'q_2$, el balance energético del proceso es:

$$d'q_2 - d'w = du \quad 3-9$$

pero $d'w = PdV$, por tanto:

$$d'q_2 = du + PdV \quad 3-10$$

y de la definición de entalpía se sigue que:

$$d'q_2 = dh \quad 3-11$$

encontrándose que el flujo de calor aumenta la entalpía del sistema.

Con base en los análisis energéticos de los dos sistemas anteriores, las capacidades caloríficas, a presión y a volumen constante, pueden definirse como:

$$c_v = \left(\frac{d'q_1}{\partial T} \right) \quad 3-12a$$

$$c_p = \left(\frac{d'q_2}{\partial T} \right) \quad 3-12b$$

es decir:

"la cantidad de energía, en forma de calor, requerida para aumentar la temperatura de una unidad de masa de una sustancia en un grado, ya sea a volumen o a presión constante".

La cantidad de calor añadida a una sustancia, entre los mismos límites de temperatura, es mayor cuando ésta se calienta a presión constante que a volumen constante, debido a la energía extra requerida para el trabajo de expansión. Esto quiere decir que $d'q_2$ es mayor que $d'q_1$ y, por tanto, la capacidad calorífica a presión constante es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante.

3.3 DIMENSIONES. UNIDADES. CONVERSIÓN DE UNIDADES.

Las dimensiones de la energía interna y la entalpía específicas son ENERGIA/MASA y las dimensiones de las capacidades caloríficas, definidas con base en ellas son:

$$\frac{\text{ENERGÍA}}{\text{MASA} \cdot \text{CAMBIO DE TEMPERATURA}}$$

por cantidad de sustancia, las dimensiones son:

$$\frac{\text{ENERGÍA}}{\text{MOL} \cdot \text{CAMBIO DE TEMPERATURA}}$$

UNIDADES.

Las unidades varían de un sistema a otro. En los sistemas Inglés o Americano, Métrico e Internacional, las unidades de las capacidades caloríficas son, respectivamente:

$$\frac{\text{BTU}}{\text{libra} \cdot F^{\circ}}$$

$$\frac{\text{Kilocaloria}}{\text{Kilogramo} \cdot C^{\circ}}$$

$$\frac{\text{KiloJoule}}{\text{Kilogramo} \cdot K^{\circ}}$$

donde, por conveniencia, se utiliza el símbolo de grados delante del símbolo que indica la temperatura para hacer énfasis en que se trata de una diferencia de grados y no de grados.

Cuando se utiliza la cantidad de sustancia, las unidades para las capacidades caloríficas en los tres sistemas citados son:

$$\frac{\text{BTU}}{\text{libramol} \cdot F^{\circ}}$$

$$\frac{\text{Kilocaloria}}{\text{Kilogramo} \cdot \text{mol} \cdot C^{\circ}}$$

$$\frac{\text{KiloJoule}}{\text{Kilogramo} \cdot \text{mol} \cdot K^{\circ}}$$

Como un cambio de temperatura en grados centígrados es igual al mismo cambio de temperatura en grados Kelvin, se puede plantear que:

$$\frac{Kcal}{Kg \cdot C^{\circ}} = \frac{Kcal}{Kg \cdot K^{\circ}} \quad \frac{Kcal}{Kg \cdot mol \cdot C^{\circ}} = \frac{Kcal}{Kg \cdot mol \cdot K^{\circ}}$$

$$\frac{KJ}{Kg \cdot mol \cdot C^{\circ}} = \frac{KJ}{Kg \cdot mol \cdot K^{\circ}}$$

análogamente, como una diferencia de temperatura en grados Fahrenheit es igual al mismo cambio de temperatura en grados Rankine se tendrá que:

$$\frac{BTU}{lb \cdot F^{\circ}} = \frac{BTU}{lb \cdot R^{\circ}} \quad \frac{BTU}{lb \cdot mol \cdot F^{\circ}} = \frac{BTU}{lb \cdot mol \cdot R^{\circ}}$$

CONVERSIÓN DE UNIDADES.

La conversión entre los diferentes sistemas de unidades se lleva a cabo conociendo las relaciones entre las unidades de energía, masa y diferencia de temperatura. Así, por ejemplo, para pasar la unidad de energía del Sistema Métrico al Sistema Internacional basta con saber que 1 Kilocaloría = 4,186 kilo Joules y, evidentemente, multiplicar la capacidad calorífica por esta cantidad.

Una conversión interesante se presenta entre las unidades de la capacidad calorífica en los sistemas Americano de Ingeniería y Métrico, la cual se muestra sabiendo que:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ kilogramo} = 1000 \text{ gramos} & 1 \text{ libra} = 453.6 \text{ g} \\ 1 \text{ kilocaloría} = 1000 \text{ cal} & 1 \text{ BTU} = 252 \text{ cal} \end{array}$$

y para la misma diferencia de temperatura: $\frac{C^{\circ}}{1,8 F^{\circ}} = 1$

Multiplicando sucesivamente por factores que son iguales a la unidad, se tiene que:

$$1 \frac{Kcal}{Kg \cdot C^{\circ}} = 1 \frac{Kcal}{Kg \cdot C^{\circ}} \cdot \frac{1000 \text{ cal}}{1 \text{ Kcal}} \cdot \frac{1 \text{ BTU}}{252 \text{ cal}} \cdot \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{453,6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \cdot \frac{1 C^{\circ}}{1,8 F^{\circ}}$$

$$\frac{1 \cdot 453,6 \cdot \text{BTU}}{252 \cdot 1,8 \text{ lb} \cdot F^{\circ}} = 1 \frac{\text{BTU}}{\text{lb} \cdot F^{\circ}}$$

resultado que muestra que las unidades son diferentes pero las capacidades caloríficas son numéricamente iguales.

Análogamente puede demostrarse que:

$$1 \frac{Kcal}{Kg \cdot mol \cdot C^{\circ}} = 1 \frac{BTU}{lb \cdot mol \cdot F^{\circ}}$$

con base en la concordancia de unidades de estos dos sistemas se utilizan los términos:

"unidades en base masa consistentes" y "unidades en base molar consistentes"

para acompañar a las capacidades caloríficas, queriendo indicar que -como numéricamente son iguales -puede utilizarse cualquiera de los dos sistemas mencionados, siempre que las unidades que la componen sean consistentes, es decir, pertenezcan al mismo sistema de unidades: si la energía se expresa en BTU, la masa y la diferencia de temperatura deberán expresarse en libras y grados Fahrenheit, respectivamente. De manera similar sucede cuando se están utilizando unidades molares consistentes: si la energía se expresa en kilocalorías, las unidades para la masa molar y la diferencia de temperatura deben ser kgmol y grados Centígrados. Otras unidades muy usadas en los sistemas Métrico e Internacional son:

$$\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{C}^\circ} \quad \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{C}^\circ} \quad \frac{\text{Joule}}{\text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^\circ} \quad \frac{\text{Joule}}{\text{g} \cdot \text{C}^\circ}$$

En general, las capacidades caloríficas para gases se expresan en base molar y las capacidades caloríficas de sólidos y líquidos en base masa. Las capacidades caloríficas no se definen cuando una sustancia pura presenta un cambio de fase, ya que la entalpía y la energía interna están variando y la temperatura se mantiene constante y al ser $dT = 0$ tendrían un valor infinito.

3.4 DEPENDENCIA DE c_p CON RESPECTO A LA PRESIÓN. DEPENDENCIA DE c_v CON RESPECTO AL VOLUMEN.

Tal como se ha definido, la capacidad calorífica a presión constante depende de la temperatura y de la presión; y de manera análoga, la capacidad calorífica a volumen constante depende de la temperatura y del volumen. La capacidad calorífica a presión constante esta relacionada con la presión por medio de la ecuación:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad 3-13$$

Para líquidos y sólidos, el efecto de los cambios de presión sobre c_p es despreciable. Cuando se trata de gases, el efecto puede despreciarse para variaciones de presión bajas (del orden de 10 atm) y por debajo de la temperatura crítica. Para variaciones grandes de presión, la capacidad calorífica a presión constante aumenta cuando lo hace la presión y llega a tener un valor infinito en el punto crítico. Para presiones por encima del valor de la presión en el punto critico, el efecto de ésta disminuye con el aumento de temperatura.

Más adelante se estudiará la forma como se evalúa la capacidad calorífica a altas presiones.

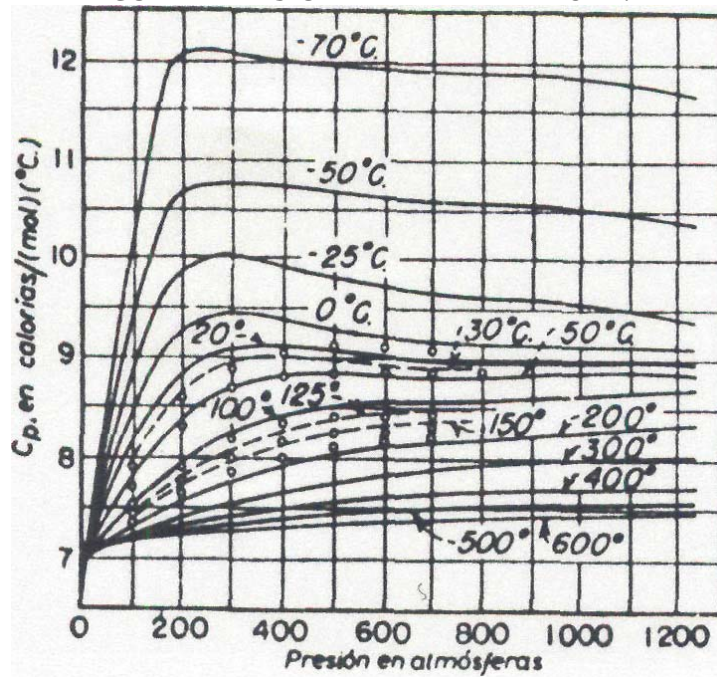
La Tabla 3.1 muestra la variación de la capacidad calorífica para el aire a presión constante, con la presión a diferentes temperaturas.

Tabla 3-1. Variación de Cp con la presión para el aire.
Presión, atmósferas. c_p en unidades másicas consistentes.

°C	1	10	20	40	70	100
100	0.237	0.239	0.240	0.245	0.250	0.258
0	0.238	0.242	0.247	0.251	0.277	0.298
-50	0.238	0.246	0.257	0.279	0.332	0.412
-100	0.239	0.259	0.285	0.370	0.846	
-150	0.240	0.311	0.505			

La Figura 3.1 muestra la variación de c_p a varias temperaturas, para el nitrógeno.

Figura 3-1. VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA CON LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA.



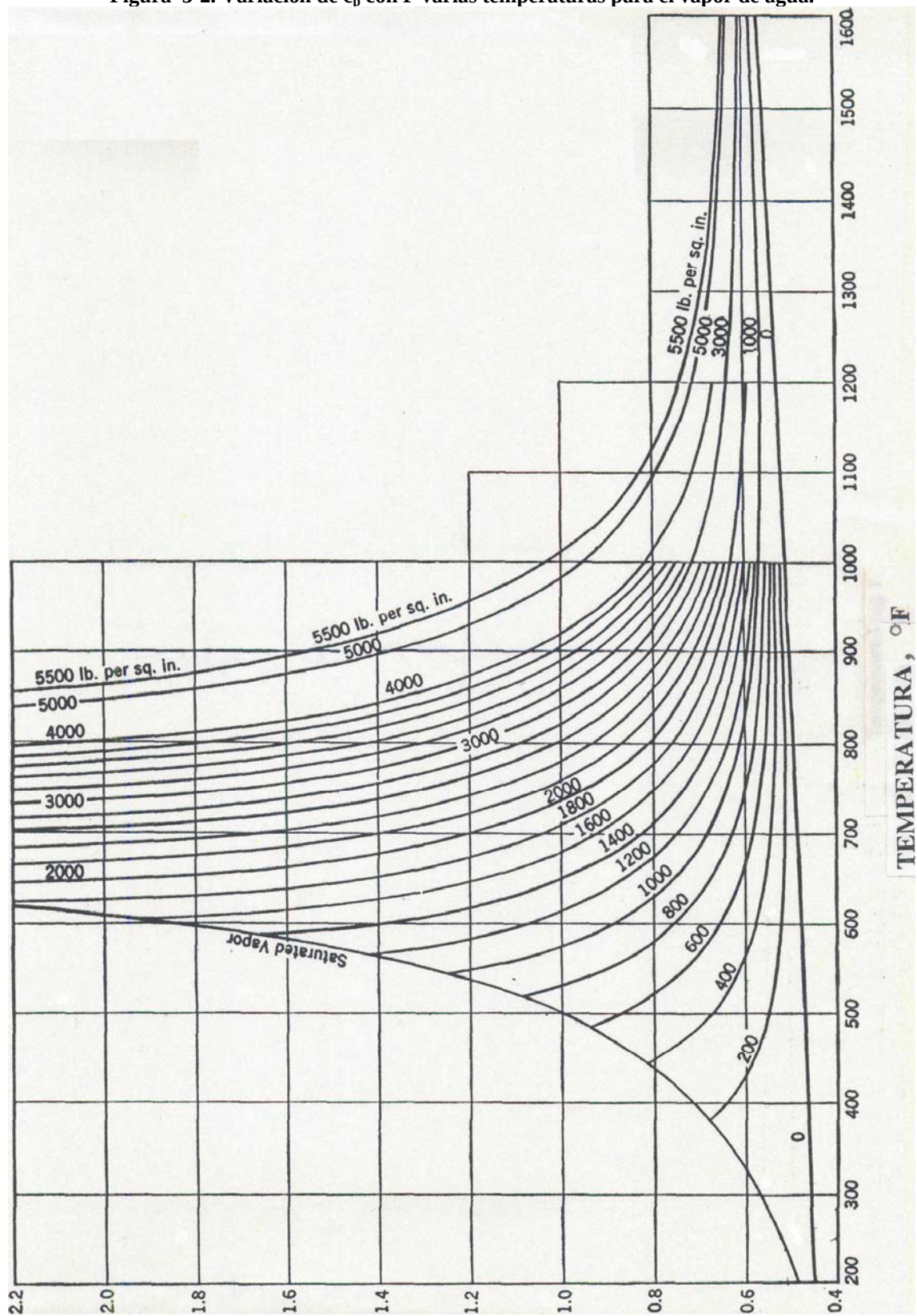
La Figura 3.2 muestra la misma variación para el vapor de agua. En esta figura la presión se encuentra expresada en libras fuerza por pulgada cuadrada.

De manera similar, la capacidad calorífica a volumen constante depende del volumen, estando relacionados por medio de la ecuación:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \quad 3-14$$

Sin embargo, la atención se centrará fundamentalmente en la capacidad calorífica a presión constante, y en caso de utilizarse, las condiciones serán tales que ésta puede considerarse independiente del volumen.

Figura 3-2. Variación de c_p con P varias temperaturas para el vapor de agua.



Las Figuras 3.2a y 3.2b muestran la capacidad calorífica del agua líquida y del vapor de agua a presión constante en unidades del Sistema Internacional, pudiendo analizarse claramente su variación con la presión y la temperatura.

3.5 VARIACIÓN DE LAS CAPACIDADES CALORÍFICAS, A PRESIÓN CONSTANTE Y A VOLUMEN CONSTANTE, CON LA TEMPERATURA.

La capacidad calorífica (a presión constante o a volumen constante) es una propiedad que cambia considerablemente con la temperatura, comenzando desde un valor de cero en el cero absoluto de temperatura y aumentando hasta el primer cambio de fase. Allí, la curva que describe el comportamiento de la capacidad calorífica con la temperatura (Figura 3.3) presenta una discontinuidad, porque en este punto tanto la entalpía como la energía interna siguen cambiando mientras que la temperatura permanece constante. Como una sustancia presenta varios cambios de fase, el resultado es que la capacidad calorífica toma valores igual a infinito varias veces (o lo que es lo mismo, no está definida) y no se puede granear de una manera continua la capacidad calorífica en función de la temperatura.

Observando la Figura 3.3 se ve que hay dos cambios de fase y una transición en la fase sólida, por lo que solo se puede tener la capacidad calorífica como una función continua de la temperatura en una fase determinada: sólida, líquida, gaseosa o alguna forma alotrópica (sólido alfa, sólido beta, etc.).

Los mejores valores experimentales de capacidades caloríficas han sido determinados como consecuencia cuántica y se llaman calores específicos espectrográficos, para distinguirlos de los determinados por pruebas calorimétricas.

La variación de la capacidad calorífica de sólidos, líquidos y gases, con la temperatura, se expresa mediante el uso de ecuaciones semiempíricas que buscan describir -lo más exactamente posible- las mediciones experimentales. En muchos casos estas ecuaciones toman la forma de expansiones polinomiales en T de orden n ($n = 1, 2, 3, \dots$), por ejemplo:

$$c_p = a + bT \quad (\text{líquidos y sólidos}) \quad 3-15$$

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{líquidos y sólidos}) \quad 3-16$$

las cuales se encuentran a partir de los datos experimentales, mediante procedimientos algebraicos o, de una forma más exacta, mediante regresión lineal por mínimos cuadrados.

En estas ecuaciones la temperatura puede expresarse en grados centígrados, Fahrenheit, Rankine o Kelvin, y la capacidad calorífica se expresa en unidades másicas o molares consistentes.

Para sólidos, la bibliografía reporta ecuaciones de la forma:

$$c_p = a + bT + cT^{-2} \quad 3-17$$

y en ellas, necesariamente, la temperatura está expresada en grados absolutos - generalmente Kelvin- ya que ésta no puede tomar el valor cero en el tercer término del lado derecho de la expresión.

Figura 3-2a. Capacidad calorífica del agua líquida.

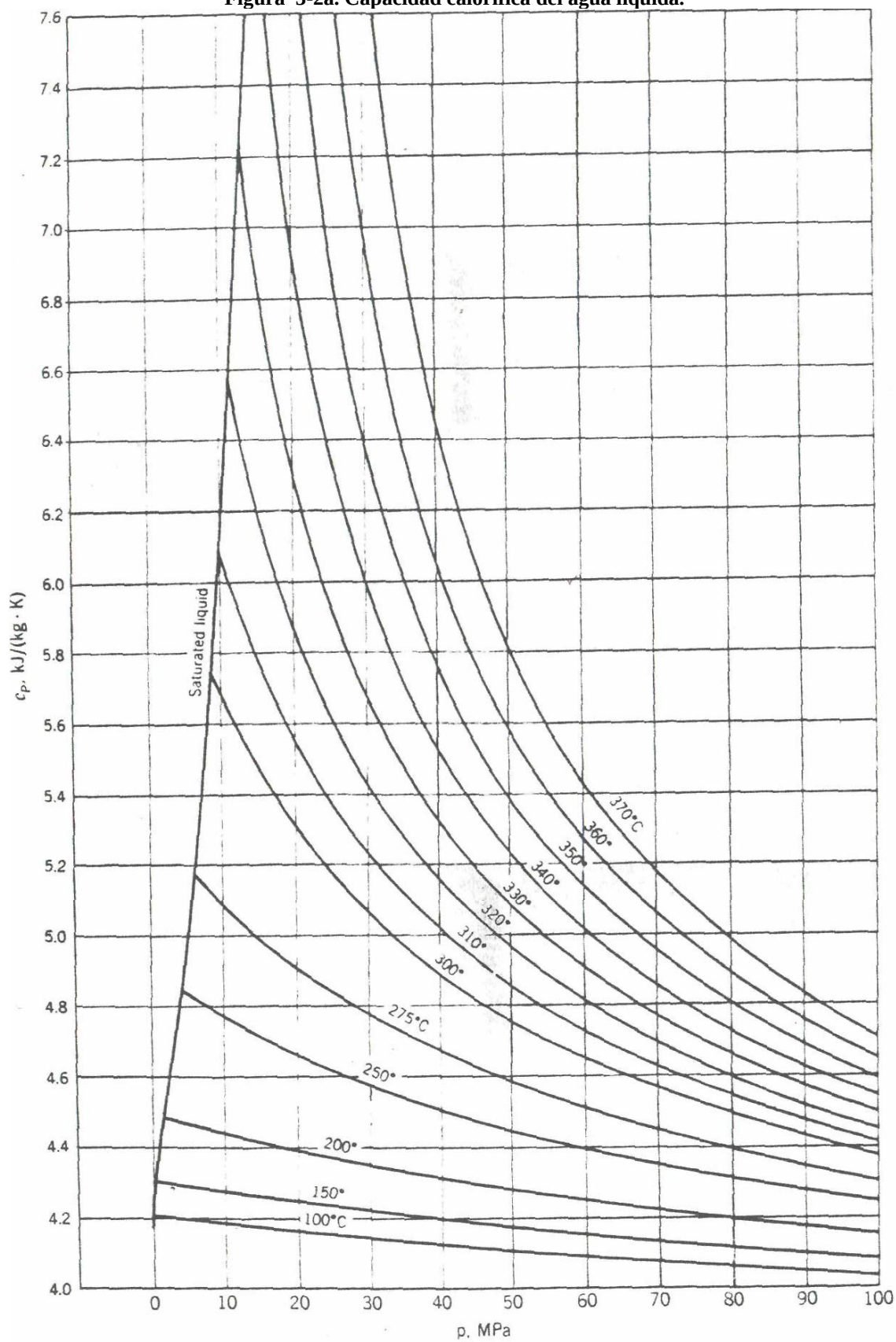


Figura 3-2b. Capacidad calorífica del vapor de agua.

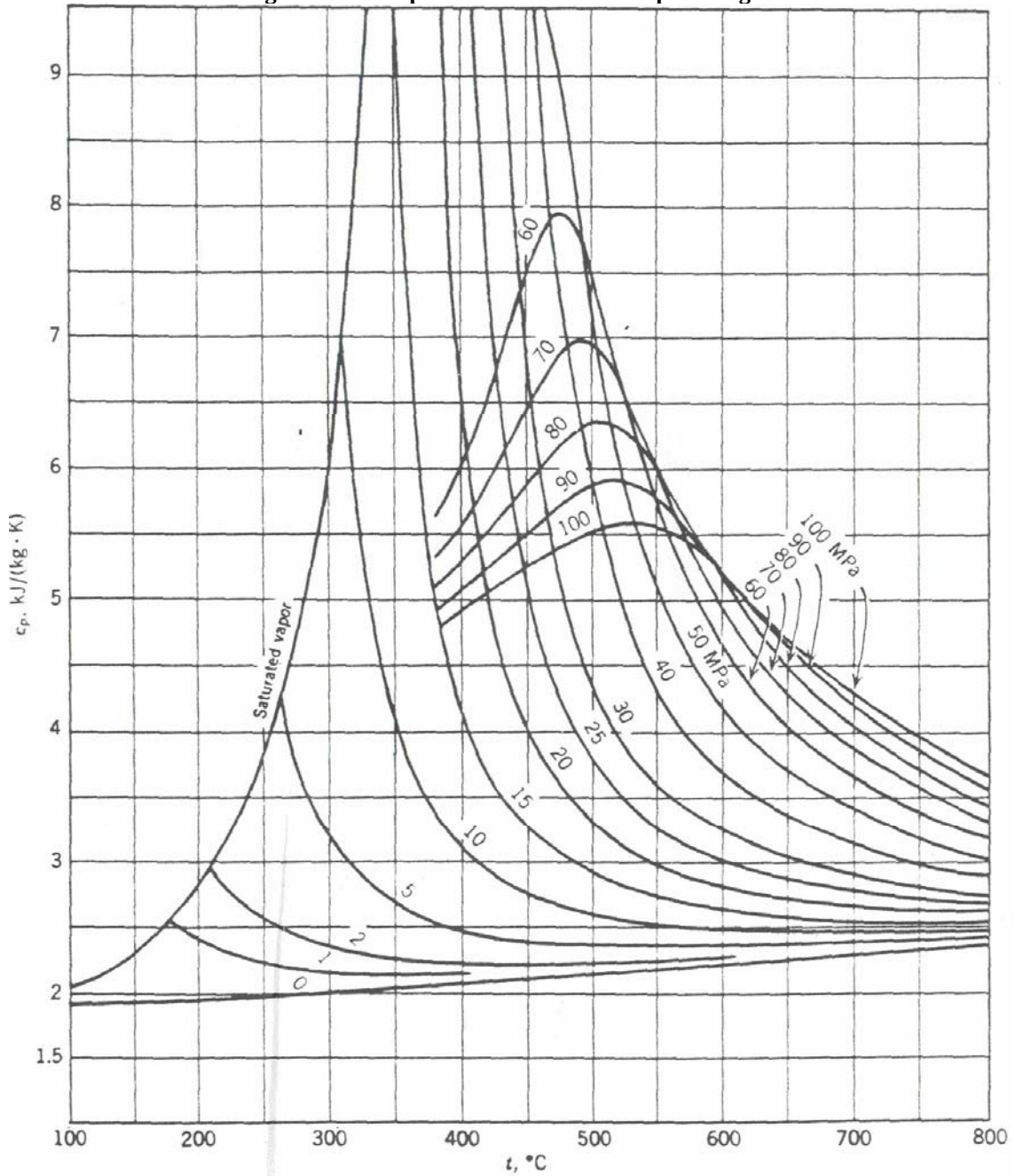
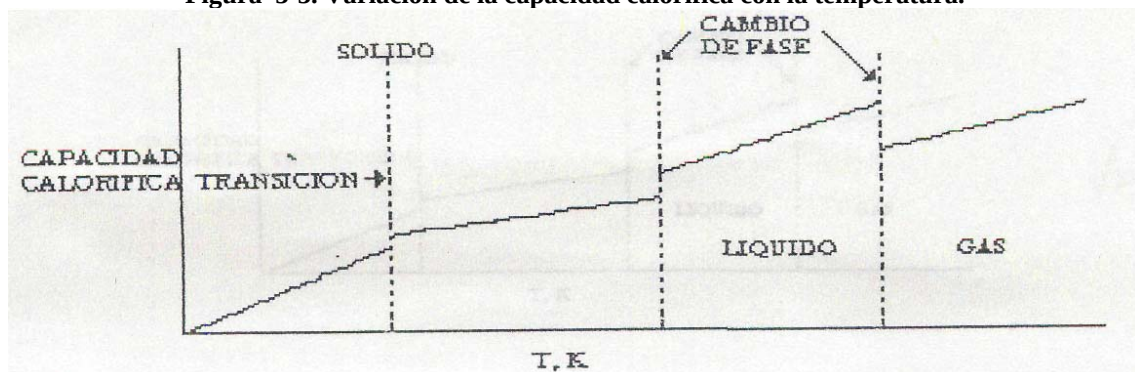


Figura 3-3. Variación de la capacidad calorífica con la temperatura.



Hay una ecuación especial para hidrocarburos, en fase gaseosa, que tiene la forma:

$$c_p = A + B e^{\left(\frac{C}{T^n}\right)} \quad 3-18$$

la cual se estudiará posteriormente.

Otras formas particulares de ecuación serán discutidas al analizar la capacidad calorífica de cada fase.

Es muy importante tener siempre en cuenta que cuando se utiliza una de estas ecuaciones debe tenerse claramente especificado:

- Las unidades en que está expresada la capacidad calorífica,
- Las unidades en que debe utilizarse la temperatura, y
- El intervalo en que la ecuación es válida.

Algunas veces también se especifica el porcentaje de error medio absoluto de la ecuación. Todo esto será discutido al encontrar las ecuaciones a partir de los datos experimentales.

3.6 CAPACIDAD CALORÍFICA DE GASES.

Para los gases reales, la capacidad calorífica a presión constante es función de la presión y de la temperatura. Sin embargo, en muchos casos es posible despreciar la dependencia de la presión, quedando en función de la temperatura únicamente. Cuando esto no es posible, hay métodos termodinámicos de cálculo para encontrar esta dependencia partiendo de unos datos de referencia.

Se comenzará por examinar algunas generalidades para los gases ideales y se hablará posteriormente de los gases reales.

3.6.1 GASES IDEALES.

Un gas ideal es aquel que cumple la ecuación de estado que relaciona la presión, P ; el volumen, V ; la temperatura, T y el número de moles, n :

$$PV = nRT$$

Para los gases ideales se encuentra que la energía interna es función de la temperatura únicamente e independiente de la presión y el volumen. Además, a partir de la definición de entalpía, $h = u + Pv$, y la ecuación de estado del gas ideal, se sigue que:

$$h = u + Pv = h + RT \quad 3-19$$

o sea que la entalpía es, también, función exclusiva de la temperatura.

La relación entre c_p y c_v para un gas ideal se muestra a continuación:

Por definición, $h = u + Pv$
Diferenciando: $dh = du + d(Pv)$

Sabiendo que:
y además,

$$dh = c_p dT \quad \text{y} \quad du = c_v dT$$

$$d(Pv) = d(RT) = R dT$$

entonces,
por tanto,

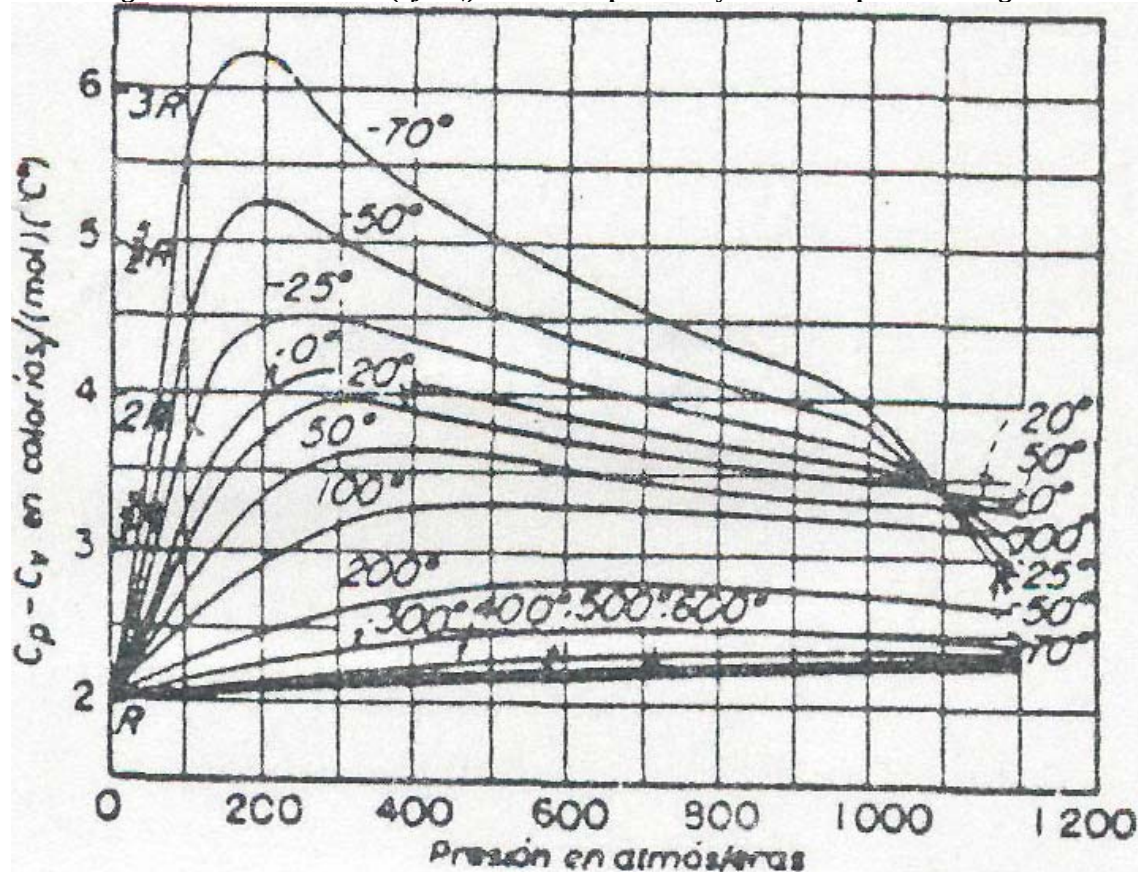
$$c_p dT = c_v dT + R dT$$

$$c_p - c_v = R$$

3-20

La Figura 3.4 muestra la variación de la diferencia ($c_p - c_v$) con la presión, a vanas temperaturas, para el nitrógeno. En ella puede observarse como, a bajas presiones y alias temperaturas, (comportamiento ideal), se cumple la Ecuación 3.20

Figura 3-4. Variación de ($c_p - c_v$) con la Temperatura y la Presión para el nitrógeno.



Para gases monoatómicos como el helio, el argón y el neón y muchos vapores metálicos como el sodio, el cadmio y el mercurio, todos a bajas presiones, puede suponerse que la única forma de energía interna es debida a la energía de traslación de las moléculas. En este caso puede demostrarse que

$$u = \frac{3}{2} RT$$

con lo que: obteniéndose que:

$$du = \frac{3}{2} R \cdot dT$$

$$\frac{du}{dT} = \frac{3}{2} R = c_v$$

Como:

$$c_p - c_v = R$$

se encuentra que:

$$c_p = \frac{5}{2} R$$

como conclusión: en los gases ideales monoatómicos, la capacidad calorífica a presión constante y a volumen constante se mantiene invariable con la temperatura. Algunas veces son llamados gases ideales aquellos gases cuyas capacidades caloríficas se mantienen constantes con la temperatura.

Para los gases diatómicos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, óxido nitroso y monóxido de carbono se encuentra experimentalmente que, a temperatura ambiente; valores que aumentan con la temperatura

Para los gases poliatómicos como el CO_2 , NH_3 , Cl_2 , Br_2 , etc., las capacidades caloríficas también varían con la temperatura y de manera diferente para cada gas. Puede darse una relación aproximada de esta variación en función del número de átomos en la molécula y de que ésta sea o no lineal. La Tabla 3.2 resume la información anterior.

Tabla 3-2. VALOR APROXIMADO DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA,

TIPO DE MOLÉCULA	ALTA TEMPERATURA	TEMPERATURA AMBIENTE
Monoatómica	$\frac{3}{2} R$	$\frac{3}{2} R$
Poliatómica Lineal	$(3n - \frac{5}{2}) R$	$\frac{5}{2} R$
Poliatómica no lineal	$(3n - 3) R$	$3 R$

n es el número de átomos en la molécula.

Para encontrar una ecuación teórica que describa la variación de la capacidad calorífica de los gases con la temperatura, habría que tener en cuenta los movimientos de traslación, rotación, vibración y los cambios electrónicos de los átomos o moléculas, de tal manera que c_p podría expresarse siempre en la forma:

$$c_p = \text{Término constante} + \text{función de la temperatura}$$

reuniéndose en el término constante los movimientos de traslación y rotación y en el término variable con la temperatura las vibraciones y los cambios electrónicos. Así, para un gas monoatómico:

$$c_p = \frac{5}{2} R + f(T)$$

y para uno diatómico:

$$c_p = \frac{7}{2} R + f(T)$$

ecuaciones en las cuales el término variable con la temperatura es complicado y de difícil manejo. Así, por ejemplo, para el monóxido de carbono, hasta 2000 K, la ecuación es:

$$c_p = \frac{7}{2} + \frac{(3080)^2}{T} \cdot R \cdot \frac{e^{\left(\frac{3080}{T}\right)}}{\left(e^{\left(\frac{3080}{T}\right)} - 1\right)^2}$$

con la temperatura en K.

Debido a su complejidad, en la práctica se utilizan ecuaciones semiempíricas.

3.6.2 GASES REALES.

El hecho de que las capacidades caloríficas, a presión y a volumen constante, sea solo función de la temperatura no es aplicable completamente a los gases reales. Sin embargo, como todos los gases reales a bajas presiones y temperatura ambiente o superior a ella cumplen la ecuación de estado del gas ideal, es útil presentar los datos de capacidades caloríficas en ese estado y realizar las correcciones necesarias para no idealidad mediante los métodos termodinámicos apropiados.

Para indicar que estos datos sólo son aplicables en el estado ideal se simbolizan con un asterisco o la letra o minúscula como superíndice, así:

$$c_p^* \quad c_p^0 \quad c_v^* \quad c_v^0$$

Finalmente, cuando la presión no está muy separada de las condiciones en que se conoce la capacidad calorífica, las correcciones necesarias pueden ser despreciadas, ya que son de muy pequeña magnitud.

3.7 DATOS PARA CAPACIDADES CALORÍFICAS A PRESIÓN CONSTANTE, c_p , DE GASES.

La información o datos sobre capacidades caloríficas a presión constante se presentan de las siguientes formas:

- Tablas de valores puntuales.
- Gráficos.
- Nomogramas.
- Ecuaciones.

A continuación se tratará, detenidamente, cada una.

3.7.1 TABLAS O VALORES PUNTUALES.

Las Tablas 3.3a, 3.3b, 3.4a y 3.4b dan valores puntuales, medidos experimentalmente, para la capacidad calorífica a presión baja y constante de varios gases, a diferentes temperaturas.

Estos valores puntuales son útiles para analizar la variación de la capacidad calorífica con la temperatura. Así por ejemplo, puede verse que la capacidad calorífica de los gases orgánicos varía más con la temperatura que la de los gases inorgánicos. También puede verse como para ambos tipos de gases esta variación se hace menor a medida que aumenta la temperatura.

3.7.2 GRÁFICOS

Una forma de presentar la información de las tablas de valores puntuales de una manera más compacta se consigue al graficar la capacidad calorífica contra la temperatura. Esta gráfica tiene el inconveniente de no dar valores muy exactos, pero son útiles en el cálculo de cambios entálpicos, tema del Capítulo V.

Las Figuras 3.5 y 3.6 son una muestra de este tipo de gráficas. Allí se ha representado la capacidad calorífica con la temperatura para algunos compuestos de las tablas anteriores.

Su utilización es sencilla, para conocer la capacidad calorífica a una temperatura dada se traza una línea perpendicular al eje de las x (la temperatura) con la curva que representa la sustancia y de ahí se traza una perpendicular al eje de las y, donde se lee el valor correspondiente a la capacidad calorífica.

3.7.3 NOMOGRAMAS.

Existe un nomograma, bastante conocido, que da la capacidad calorífica a presión constante a bajas presiones y a diferentes temperaturas. Consta de dos líneas paralelas, en una se establece una escala de temperatura y, en la otra, diferentes valores para la capacidad calorífica. Un punto entre las dos paralelas corresponde a un gas determinado. Para calcular una capacidad calorífica a una temperatura dada se une, con una línea recta, el punto que representa el compuesto y el punto sobre la línea de temperatura, y el corte de esta línea con la paralela de capacidades caloríficas da su valor.

Tabla 3-3a. VALORES PUNTUALES PARA c_p^0 DE GASES INORGÁNICOS.
(c_p^0 en unidades molares consistentes)

T (K)	H ₂	N ₂	CO	Aire	O ₂	NO	H ₂ O	CO ₂
100	6,729		6.955		6.958	7.714		
200	6.561	6.957	6.956	6.958	6.961	7.278		
300	6.895	6.961	6.965	6.973	7.019	7.134	8.026	8.894
400	6.974	6.991	7.013	7.034	7.194	7.162	8.185	9.871
500	6.993	7.070	7.120	7.145	7.429	7.289	8.415	10.662
600	7.008	7.197	7.276	7.282	7.670	7.468	8.677	11.311
700	7.035	7.351	7.451	7.463	7.885	7.657	8.959	11.849
800	7.078	7.512	7.624	7.627	8.064	7.833	9.254	12.300
900	7.139	7.671	7.737	7.785	8.212	7.990	9.559	12.678
1000	7.217	7.816	7.932	7.928	8.335	8.126	9.816	12.995
1100	7.308	7.947	8.058	8.050	8.440	8.243	10.145	13.260
1200	7.404	8.063	8.168	8.161	8.530	8.342	10.413	13.490
1300	7.505	8.165	8.265	8.258	8.608	8.426	10.668	13.680
1400	7.610	8.253	8.349	8.342	8.676	8.498	10.909	13.850
1500	7.713	8.330	8.419	8.416	8.739	8.560	11.134	13.990
1600	7.814	8.399	8.431	8.483	8.801	8.614	11.340	14.100
1700	7.911	8.459	8.536	8.543	8.859	8.660	11.530	14.200
1800	8.004	8.512	8.585	8.597	8.917	8.702	11.710	14.300
1900	8.092	8.560	8.627	8.647	8.994	8.738	11.870	14.400
2000	8.175	8.602	8.665	8.692	9.030	8.771	12.010	14.500
2100	8.254	8.640	8.699	8.734	9.085	8.801	12.140	14.600
2200	8.328	8.674	8.730	8.771	9.140	8.828	12.260	14.600
2300	8.398	8.705	8.758	8.808	9.195	8.852	12.370	14.700
2500	8.526	8.759	8.806	8.873	9.302	8.895	12.560	14.800
3000	8.791	8.861	8.898	9.006	9.552	8.981	12.900	15.000
3500	8.993	8.934	8.963	9.108	9.763	9.049	13.200	15.200
4000	9.151	8.989	9.015	9.187	9.933	9.107	13.300	15.300
4500	9.282	9.035	9.059	9.251	10.063	9.158	13.400	15.500
5000	9.389	9.076	9.096	9.315	10.157	9.208	13.500	15.60

Tabla 3-3b. VALORES PUNTUALES PARA LA CAPACIDAD CALORÍFICA DE GASES INORGÁNICOS EN EL ESTADO IDEAL (c_p° en unidades molares consistentes)

T (K)	Cl ₂	HC1	Br ₂	HBr	SO ₂	SO ₃	H ₂ S
250	7.88		8.48				
298	8.11	6.96	8.62	6.96	9.53	12.10	8.19
300	8.12	6.96	8.62	6.96	9.54	12.13	8.20
400	8.44	6.97	8.78	6.98	10.39	14.06	8.53
500	8.62	7.00	8.86	7.04	11.12	15.66	8.93
600	8.74	7.07	8.91	7.14	11.71	16.90	9.35
700	8.82	7.17	8.94	7.27	12.17	17.86	9.78
800	8.85	7.29	8.97	7.42	12.53	18.61	10.21
900	8.92	7.42	8.99	7.58	12.82	19.23	10.62
1000	8.96	7.56	9.01	7.72	13.03	19.76	11.00
1100	8.99	7.69	9.03	7.86	13.20	20.21	11.34
1200	9.02	7.81	9.04	7.99	13.35	20.61	11.64
1300	9.04	7.93	9.06	8.10	13.47	20.96	11.92
1400	9.06	8.04	9.07	8.20	13.57	21.28	12.16
1500	9.08	8.14	9.01	8.30	13.65	21.58	12.37

Tabla 3-4a. VALORES PUNTUALES PARA LA CAPACIDAD CALORÍFICA DE GASES ORGÁNICOS EN EL ESTADO IDEAL (c_p° en unidades molares consistentes)

T, K	CH ₄		C ₃ H ₈	n-butano	i-butano	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	Éter
250		11.28	15.37	20.51	20.14	25.29		
298	8.536	12.58	17.57	23.29	23.14	28.73	34.20	10.41
300	8.552	12.648	17.66	23.40	23.25	28.87	34.37	10.45
400	9.721	15.68	22.54	29.60	29.77	36.53	43.47	12.90
500	11.130	18.66	27.02	35.34	35.62	43.58	51.83	15.16
600	12.550	21.35	30.88	40.30	40.62	49.64	58.99	17.10
700	13.880	23.72	34.20	44.55	44.85	54.83	65.10	18.76
800	15.100	25.83	37.08	48.23	48.49	59.30	70.36	20.20
900	16.210	27.69	39.61	51.44	51.65	63.18	74.93	21.46
1000	17.210	29.33	41.83	54.22	54.40	66.55	78.89	22.57
1100	18.090	30.77	43.75	56.64	56.81	69.48	82.32	23.54
1200	18.880	32.02	45.42	58.74	58.39	72.02	85.30	24.39
1300	19.570	33.11	46.89	60.58	60.71	74.24	87.89	25.14
1400	20.180	34.07	48.16	62.17	62.29	76.16	90.14	25.79
1500	20.710	34.90	49.26	63.57	63.67	77.83	92.10	26.36

Tabla 3-4b. VALORES PUNTUALES PARA LA CAPACIDAD CALORÍFICA DE GASES ORGÁNICOS EN EL ESTADO IDEAL. (c_p° en unidades molares consistentes).

T, K		1-buteno	isobuteno	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	tolueno	Etilbenceno	Estireno
298	15.27	20.47	21.30	10.499	19.52	24.80	30.69	29.18
300	15.34	20.57	21.39	10.532	19.65	24.95	30.88	29.35
400	19.10	26.04	26.57	11.973	26.74	33.25	40.76	38.32
500	22.62	30.93	31.24	12.967	32.80	40.54	49.35	45.94
600	25.70	35.14	35.00	13.728	37.74	46.58	56.44	52.14
700	28.37	38.71	38.81	14.366	41.75	51.57	62.28	57.21
800	30.68	41.80	41.86	14.933	45.06	53.72	67.15	61.40
900	32.70	44.49	44.53	15.449	47.83	55.22	71.27	64.93
1000	34.46	46.32	46.85	15.922	50.16	62.19	74.77	67.92
1100	35.99	48.85	48.88	16.353	52.16	64.73	77.77	70.48
1200	37.32	50.62	50.63	16.744	53.86	66.90	80.35	72.66
1300	38.49	52.16	52.17	17.099	55.52	68.77	82.57	74.54
1400	39.51	53.50	53.51	17.418	56.58	70.36	84.49	76.16
1500	40.39	54.67	54.68	17.704	57.67	71.78	86.16	77.57

Nota: Los valores de las Tablas 3.3 a, 3.3 b, 3.4 a, 3.4 b han sido tomados de Wytwell y Watson (Ver Bibliografía), los cuales los extractan, a su vez, de "Selected Values Of Properties of Chemical Compounds Manufacturing Chemists Association Research Project, Thermodynamic Research Center, Department of Chemistry, Texas A. M. University, June 30, de 1966.

La Figura 3.5 muestra este nomograma. Allí se indica el nombre del compuesto correspondiente a cada punto y el intervalo de temperatura en que puede utilizarse. La capacidad calorífica se expresa en unidades de base masa consistente y la temperatura en grados centígrados.

La mayor o menor variación de la capacidad calorífica de un compuesto con la temperatura puede medirse cualitativamente por la distancia de su punto a la línea que representa la capacidad calorífica: a mayor distancia mayor variación.

3.7.4. ECUACIONES.

La información acerca de la variación de la capacidad calorífica con la temperatura se maneja mejor mediante el uso de ecuaciones semiempíricas que representan, con mucha exactitud, los valores puntuales.

Existen varios tipos de ecuaciones: generales y particulares. A continuación se verán las formas generales y más adelante las ecuaciones particulares:

A temperaturas por encima de 273 K la variación de c_p con la temperatura puede representarse, mediante expansiones polinomiales en T de diferente orden, es decir, ecuaciones de la forma:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + \dots \quad 3-21$$

La exactitud aumenta a medida que es mayor el orden de la ecuación, representando mejor los valores puntuales o datos experimentales.

Este tipo de ecuaciones se utiliza tanto para c_p como para c_v . Para cada una de ellas las ecuaciones son, en general, de la forma:

$$c_v = a + bT + cT^2 + \dots \quad 3-22$$

$$c_v = a' + b'T + c'T^2 + \dots \quad 3-23$$

cumpléndose a todas las temperaturas que $c_p - c_v = R$, lo que implica que:

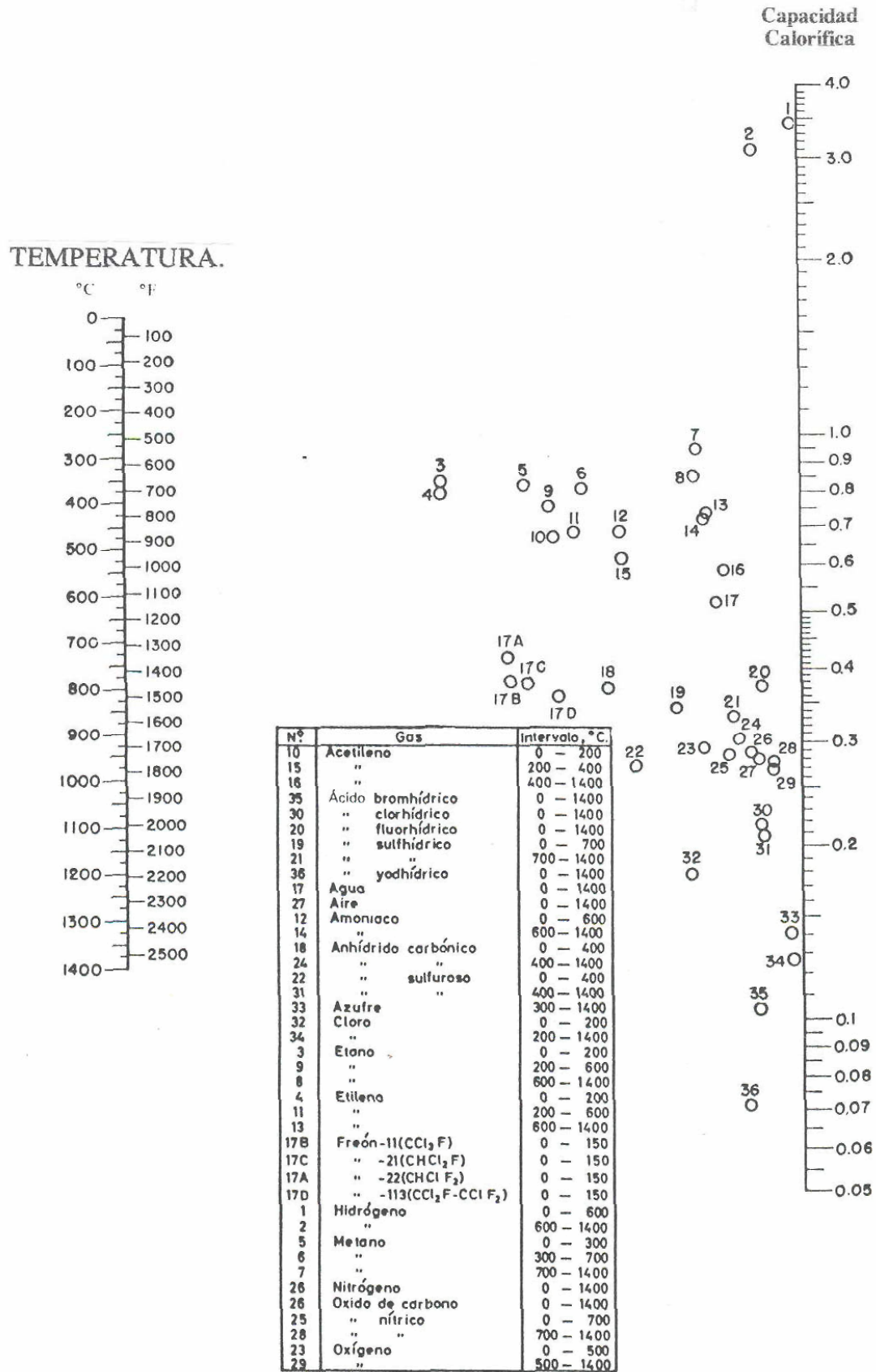
$$a' - a = R \quad ; \quad b' - b \quad ; \quad c' - c \quad ; \quad \text{etc.}$$

y al conocer ecuaciones para c_p se encuentran las ecuaciones correspondientes para c_v . En general, siempre que se hable de c_p o c_v se refiere a su medición a baja presiones, aunque no tenga el asterisco.

En estas expansiones polinomiales se utilizaban inicialmente ecuaciones de tercero y cuarto orden, pero ahora, gracias a la disponibilidad de computadoras y calculadoras se pueden utilizar ecuaciones de quinto orden o más, dependiendo de la precisión necesaria.

Los valores de las constantes a , b , c , d , etc., se encuentran de manera algebraica o mediante regresión por mínimos cuadrados. Para encontrar una ecuación es necesario disponer de valores puntuales. Además, como la temperatura y la capacidad calorífica pueden expresarse en diferentes unidades, al calcular la ecuación se utilizarán unas unidades determinadas y al reportarla debe informarse cuáles fueron usadas.

Figura 3-5. Nomograma para gases.



Por otra parte, al elegir los valores para la capacidad calorífica y la temperatura, se loman valores entre dos límites de temperatura y la ecuación es válida dentro de ese intervalo exclusivamente. Finalmente, a partir de la ecuación pueden recalcularse los valores de la capacidad calorífica y al comparar con los valores iniciales se halla el porcentaje de error medio absoluto y la máxima desviación; muchas ecuaciones en la bibliografía reportan este último parámetro.

Todo lo anterior será explicado a continuación: a partir de la Tabla 3.5, que da valores puntuales para la capacidad calorífica del SO₃ se hallarán diferentes ecuaciones para expresarla como función de la temperatura.

**Tabla 3-5. CAPACIDAD CALORÍFICA DEL SO,
A DIFERENTES TEMPERATURAS.
(cp en unidades molares consistentes).**

°R	K	°C	°F	c _p , SO ₃
540	300	27	80.6	12.13
720	400	127	260.6	14.06
900	500	227	440.6	15.66
1080	600	327	620.6	16.90
1260	700	427	800.6	17.86
1440	800	527	980.6	18.61
1620	900	627	1160.6	19.23
1800	1000	727	1340.6	19.76
1980	1100	827	1520.6	20.21
2160	1200	927	1700.6	20.61
2340	1300	1027	1880.6	20.96
2520	1400	1127	2060.6	21.28
2700	1500	1227	2240.6	21.58

3.7.4.1 MÉTODO ALGEBRAICO.

Si una ecuación de la forma:

$$c_p = a + b T + c T^2 + d T^3$$

representa correctamente los datos experimentales, se pueden plantear cuatro ecuaciones con 4 parejas de valores (c_p , T) y la solución simultánea del sistema formado dará los valores de las constantes a, b, c y d.

Obsérvese que de acuerdo con la Tabla 3.5 podría utilizarse la temperatura en diferentes unidades °C, °F, °R, K, con lo que las constantes de la ecuación varían, **no así la capacidad calorífica**. Esto se debe a que ésta se encuentra en unidades molares consistentes y es lo mismo decir, para el SO₃ a 300 K, que:

$$\begin{aligned} c_p &= 12.13 \text{ BTU/lbmol } R^\circ = 12.13 \text{ Kcal/kgmol } K^\circ = 12.13 \text{ cal/gmol } C^\circ \\ &= 12.13 \text{ cal/gmol } K^\circ = 12.13 \text{ BTU/lbmol } F^\circ \end{aligned}$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones, con la temperatura en K y c_p en unidades molares consistentes:

$$\begin{aligned}
12.13 &= a + 300 b + 300^2 c + 300^3 d \\
16.90 &= a + 600 b + 600^2 c + 600^3 d \\
19.76 &= a + 1000 b + 1000^2 c + 1000^3 d \\
21.58 &= a + 1500 b + 1500^2 c + 1500^3 d
\end{aligned}$$

cumplíéndose la ecuación que se obtenga entre 300 y 1500 K, porque éstos son los límites superior e inferior.

Resolviendo el sistema se encuentra que:

$$\begin{aligned}
a &= 3.822 \\
b &= 3.4878 \times 10^{-2} \\
c &= 2.6096 \times 10^{-5} \\
d &= 7.1561 \times 10^{-9}
\end{aligned}$$

La ecuación que describe la variación de c_p con la temperatura es:

$$c_p = 3.822 + 3.4878 \times 10^{-2} T - 2.6096 \times 10^{-5} T^2 + 7.1561 \times 10^{-9} T^3$$

cuya exactitud se establece al recalcular los datos y compararlos con los datos experimentales de la Tabla 3.5, tal como se muestra en la Tabla 3.6

Tabla 3-6. VALORES DE c_p PARA EL SO, RECALCULADOS A PARTIR DE LA ECUACIÓN Y EL PORCENTAJE DE ERROR.

TEMPERATURA K	VALOR EXPERIMENTAL	VALOR CALCULADO	PORCENTAJE DE ERROR
300	12.13	12.13	0.000
400	14.06	14.056	- 0.028
500	15.66	15.63	- 0.100
600	16.90	0.90	0.000
700	17.86	17.90	0.220
800	18.61	18.687	0.410
900	19.23	19.29	0.310
1000	19.76	19.76	0.000
1100	20.21	20.136	- 0.360
1200	20.61	20.463	- 0.710
1300	20.96	20.783	- 0.840
1400	21.28	21.139	- 0.660
1500	21.58	21.58	0.000

De la Tabla 3.6, el error absoluto medio es de 0.28 % y el error máximo es de - 0.84 % a 1300 °C. Por tanto, la ecuación representa los datos experimentales con un error medio de 0.28 %.

Las cuatro parejas de valores c_p , T con las que se plantearon las cuatro ecuaciones fueron tomadas arbitrariamente; es posible que al tomar otras parejas de valores se encuentre una ecuación más exacta.

Al plantear las ecuaciones para las parejas: (300,12.13), (700,17.86), (1100, 20.21) y (1500, 21.58) se encuentra la siguiente ecuación:

$$c_p = 4.17 + 3.3076 \times 10^{-2} T - 2.3688 \times 10^{-5} T^2 + 6.25 \times 10^{-9} T^3$$

Al recalcular los datos y compararlos con los valores experimentales, el porcentaje de error medio absoluto es de 0.26 y un error máximo de sólo - 0.59% a 500 K. Por tanto esta ecuación representa más exactamente la variación de c_p con la temperatura.

El método algebraico permite calcular diferentes ecuaciones y en ellas el porcentaje de error varía. Sin embargo, la ecuación óptima se encuentra mediante ajuste por mínimos cuadrados y se mostrará a continuación.

3.7.4.2 MÉTODO DE AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS.

La manera más exacta para calcular la ecuación que dé la variación de la capacidad calorífica con la temperatura **con la menor desviación** consiste en linealizar la función, con ajuste por mínimos cuadrados, utilizando un programa de computador que entrega directamente los valores de las constantes de la ecuación.

Las parejas de (c_p , T) de la Tabla 3.5, con la temperatura en diferentes unidades, fueron introducidas como datos en el siguiente programa, el cual permite definir el orden, n, de la ecuación:

```

COMMON IA(66), X(50), Y(101), C (10), N(A10,21), D(10), V(101)
READ (2,1) NUM,M
1  FORMAT(213)
   DO 1000 RTM= 1,3
   READ (2,2) (X(I),Y(I),I=1,N)
2  FORMAT (213)
   CALL AJCUR(NUM,M)
   N=M+1
   CALLGAUJO(N)
   CALL PREGR(NUM,N,M)
1000 CONTINUÉ
   CALLEXIT
   END
SUBROUTINE AJCUR(NUM,M)
COMMON IA(66), X(50), Y(101), C(10), A(10,21), B(10), V(101)
N=M+1
M1=2*M+1
DO 2 J=1, M1
SUM=0
DO 3 I=1, NUM
3  SUM=SUM + X(I)**(J-1)
   IF(J-M-1)4,4,5
4  L=I
   L1=J
   GO TO 6
5  L=J-M
   L1=M+1
6  DO 2 I=L, L1
   K=J-I+1
   A(I,K)=SUM
DO 7 J=1, N

```

```

      B(J)=O
      DO 7 I=1, NUM
7      B(J)=B(J)+Y(I)*(X(I)**(J-1))
      RETURN
      END
      SUBROUTINE GAUJO(N)
      COMMON IA(66),X(50), Y(101), F(10), A(10,21), D(10)
      DIMENSION B(10,10), c(10,10)
      M=2*N+1
      DO 1001 J=1,N
      K=J+N
      IF (I,J)1002,1003,1002
1002  A(I,K)=0
      GO TO 1001
      DO 1001 J=I,N
1003  A(I,K)=1
1001  CONTINUÉ
      WRITE(3,20)
20    FORMAT (1H1, ///, 38X'METODO DE GAUSS-JORDAN PARA
      SOLUCIONAR SELS.7/)
      DO 1 L=1,N
      DO 1 L1=1,N
1      B(L,L1)=A (L,L1)
      DO 2 I=1,N
      R=A(I,I)
      DO 3 K=I,M
3      A(I,K)=A(I,K)/R:
      DO 2 J=I, N
      RR=A(J,I)
      IF(J-I)4,2,4
4      DO 5 K=I,Y
5      A(J,K)=A(J,K)-A(I,K)**RR
2      CONTINUE
      DO 7 I=1,N
7      DO(I)=A(I,M)
      DO 6 I=1,N
      c(I,J)=O
      DO 6 K=1,N
      L2=K+N
6      C(I,J)=c(I,J)+A(I,L2)* B(KJ)
      WRITE(3,1004)
1004  FORMAT(//,21X' PRODUCTO DE LA INVERSA POR EL COEFICIENTE
      DE SELS DE IDENTIDAD '/')
      DO 8 I=1,N
      WRITE(3,25)(C(I,J),J=1,N)
25    FORMAT(12X,7F12,4)
8      CONTINUE
      RETIRN
      END

```



```

SUBROUTINE PREGR(NUM,N,M)
COMMON IA(66),X(50),Y(101),C(10),A(10,21),B(10),V(101)
WRITE(3,9)(X(I),Y(I),I=1,NUM)
9  FORMAT(///,21X' PAREJA DE DATOS TOMADAS DEL
LABORATORIO,/,123X'X'IIX'Y'//,(12X,8F12.5))
WRITE(3,10)(B(I),I=1,N)
10 FORMAT(//,21X'COEFICIENTES DE LA ECUACION  BUSCADA
EXP=0,1,2,...,1...N'//,(12X,6E17.9))
XMIN=0.
ESCHZ=X(NUM)/100.
DO 8 I=1,101
8  V(I)=V(I)+B(I+1)*(XVAR,ESCHZ)
RETURN
END

```

Las ecuaciones de tercer orden encontradas por medio del programa anterior son:

- Con la temperatura en °R y c_p en unidades molares consistentes:

$$c_p = 4.31 + 1.8184 \times 10^{-2} T - 7.2465 \times 10^{-6} T^2 + 1.07 \times 10^{-9} T^3$$
- Con la temperatura en °C y c_p en unidades molares consistentes:

$$c_p = 11.623 + 2.1308 \times 10^{-2} T - 1.8367 \times 10^{-5} T^2 + 6.2413 \times 10^{-9} T^3$$
- Con la temperatura en °F y c_p en unidades molares consistentes:

$$c_p = 11.2384 + 1.2204 \times 10^{-2} T - 5.7716 \times 10^{-6} T^2 + 1.07 \times 10^{-9} T^3$$
- Con la temperatura en K y c_p en unidades molares consistentes:

$$c_p = 4.31 + 3.2732 \times 10^{-2} T - 2.3479 \times 10^{-5} T^2 + 6.2412 \times 10^{-9} T^3$$

Al recalcular los datos experimentales y encontrar el porcentaje de error medio absoluto se encontró que éste era de 0.24 y el error máximo de 0.47% a 500 K. Resultados que indican que esta ecuación representa más acertadamente los valores experimentales que las encontradas por el método algebraico.

Es evidente que una ecuación de orden mayor representará más exactamente los valores experimentales: con el mismo programa se encontró que la ecuación de cuarto orden es:

$$c_p = 2.78 + 4.18 \times 10^{-2} T - 4.14 \times 10^{-5} T^2 + 2.056 \times 10^{-8} T^3 - 3.977 \times 10^{-12} T^4$$

con la temperatura en K y c_p en unidades molares consistentes.

Esta ecuación tiene un error absoluto medio de 0,05 y el error máximo es de 0.21 a 400 K, siendo - como se planteó - mucho más exacta.

Diferentes grupos de investigadores, mediante procedimientos similares, han encontrado ecuaciones que dan la variación de la capacidad calorífica con la temperatura usando expansiones polinomiales de 4 ó 5 términos.

Por ejemplo, K. A. Kobe y colaboradores, en un trabajo titulado TERMOQUIMICA PARA LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA, publicado en la revista " Petroleum Refiner ", enero 1949 - noviembre 1954, presentan ecuaciones con 4 constantes para una gran variedad de compuestos. Estos valores se muestran en la Tabla 3.7.

Un trabajo reciente, presentado en la revista " Chemical Engineering ", parte 22 de " Physical & Thermodynamic Properties ", realizado por R. W. Borrenson, G. R. Schorr y C. L. Yaws, de la Universidad de L amar, Beamont, Texas, USA, presenta las constantes para ecuaciones de la misma forma. La Tabla 3.8, presenta las constantes para 10 compuestos que no se encuentran en la Tabla 3.7.

El **Apéndice A** presenta la misma información para muchos compuestos. Es tomado del libro PROPIEDADES DE LOS GASES Y LÍQUIDOS, Serwood-Reid-Prausnitz, Editorial McGraw Hill. Al igual que las Tablas 3.7 y 3.8, la capacidad calorífica se encuentra en unidades molares consistentes y la temperatura en K. Las ecuaciones del Apéndice A pueden utilizarse entre 273 y 1500 K.

El **Apéndice B** muestra los valores de cinco constantes para expansiones polinomiales de cuarto orden, utilizadas para gases. La capacidad calorífica se encuentra en unidades del Sistema Internacional (Joule, mol, K) y la temperatura en K.

El **Apéndice C** da la misma información del Apéndice B, pero la temperatura se encuentra en  F y la capacidad calorífica en unidades molares consistentes. Las ecuaciones de los apéndices B y C pueden utilizarse entre 273 y 1500 K y son tomados del libro BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA, G. V. Reklaitis, Editorial McGraw Hill.

Diferentes grupos de compuestos han sido estudiados para determinar, mediante datos experimentales, ecuaciones semiempíricas que den la variación de la capacidad calorífica con la temperatura. Dos investigadores, Fall n y Watson, analizaron los datos experimentales para las capacidades caloríficas de hidrocarburos gaseosos y propusieron dos ecuaciones para cada gas, en intervalos diferentes de temperatura:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad \text{Entre 50 y 1400  F} \quad 3-24$$

$$c_p = 7.95 + uT^v \quad \text{Entre - 300 y 200  F} \quad 3-25$$

La Tabla 3.9 presenta los valores de las constantes a, b, c, u y v para varios hidrocarburos. En estas ecuaciones' la temperatura debe expresarse en  R y la capacidad calorífica se da en unidades molares consistentes.

Tabla 3-7. CONSTANTES a, b, c y d PARA LA EXPANSIÓN POLINOMICA DE TERCER ORDEN QUE DA LA CAPACIDAD CALORÍFICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA .

COMPUESTO	A	b x 10 ²	c x 10 ⁵	d x 10 ⁹	INTERVALO KELVIN	ERROR MEDIO
Metano	4.750	1.200	0.3030	-2.630	273-1500	0.57
Etano	1.648	4.124	-1.53 0	1.740		0.28
Propano	-0.966	7.279	-3.755	7.580		0.12
n-Butano	0.945	8.873	-4.380	8.360		0.24
Isobutano	-1.890	9.936	-5.495	11.920		0.13
neo-Pentano	-3.865	13.305	-8.018	18.830		0.12
neo-Hexano	1.657	13.190	-6.844	13.780		0.20
Etileno	0.944	3.735	-1.993	4.220	-	0.13
Propileno	0.753	5.691	-2.910	5.880		0.17
1-Buteno	-0.240	5.650	-5.110	12.070		0.18
Isobuteno	1.650	7.702	-3.981	8.020		0.06
Cis-2-Buteno	-1.778	8.078	-4.074	7.890		0.14
Trans-2-Buteno	2.340	7.220	-3.403	6.070		0.12
Ciclopentano	-12.957	13.087	-7.447	16.410		0.25
Metilciclopentano	-12.114	15.380	-8.915	20.030		0.23
Ciclo-Hexano	-15.935	16.454	-9.203	19.270		0.37

Metilciclohexano	-15.070	18.972	-10.989	2 4.090		0.22
Benceno	-8.650	11.578	-7.540	18.540		0.20
Tolueno	-8.213	13.357	-8.230	19,200		0.18
Etilbenceno	-8.398	15.935	-10.003	23.95		0.19
Estireno	-5.968	14.354	-9.150	22.030		0.23
cumeno	-9.452	15.686	-11.869	28.800		0.17
Acetileno	5.210	2 .2008	-1.559	4.349		0.59
Metilacetileno	4.210	4.073	-2.192	4.713		0.13
Dimetilacetileno	3.540	5.838	-2.760	4.974		0.16
Propanodieno	2.430	4.693	-2.781	6,484		0.19
1,3-Butadieno	-1.290	8.350	-5.582	14.240		0.47
Isopreno	-0.440	10.418	-6.762	16.930		0.43
Nitrógeno	6,903	-0.03753	0.193	-0.6861	273-1800	0,34
Oxígeno	6.085	0.3631	-0.1709	0.3133		0.28
Aire	6.713	0.04697	0.1147	-0.4696		0.33
Hidrógeno	6.952	-0.04576	0.09563	-0.2079		0.26
Monóxido de carbono	9.726	0.04001	0,1283	-0.5307		0.3?
Dióxido de carbono	5.316	1.4285	-0.8362	1 .784		0.22
Vapor de agua	7.700	0.04594	0.2 521	-0.8587		0.24
Nitrógeno	5.529	0.1488	-0.02271		273-3800	0.72
Oxigeno	6,732	0.1505	-0.01791			1 .20
Hidrógeno	6.424	0.1039	-0.007804			0.79
Aire	6.557	0.1477	-0.02148			0 ,70
Monóxido de Carbono	6.480	0.1566	-0.02387			1.01
Vapor de Agua	6.970	0.3464	-0.04533			0.66
Azufre, 2 ₂	6.499	0.5298	-0.3888	0,9520	273-1800	0.38
Anhídrido sulfuroso	6.157	1.384	-0.9103	2.057		0.24
Anhídrido sulfúrico	3.918	3.483	-2.675	7.744	273-1300	0,13
Acido sulfhídrico	7.070	0.3128	0.1364	-0.7867	273-1800	0.37
Sulfuro de carbono	7.390	1 .489	-1.096	2 .760		0.47
Sulfuro de carbonilo	6.222	1 .536	-1.058	2.560		0.49
Flúor	6.115	0.5864	-0.4186	0.9797	273-2000	0.45
Cloro	6.8214	0.57095	-0.5107	1.547	273-1500	0.23
Bromo	8.051	0.2462	-0.2128	0.6406	»	0.15
Yodo	8.504	0.13135	-0.10684	0,3125	273-1800	0.06
Fluoruro de hidrógeno	7.201	-0.1178	0.1576	-0.376	273-2000	0.09
Cloruro de hidrógeno	7.244	-0.1820	0.3170	-1.036	273-1500	0 .08
Bromuro de hidrógeno	7.169	-0.1604	0.3314	-1.161		0.12
Yoduro de hidrógeno	6.702	0.04546	0.1216	-0.4813	273-1900	0.39
Cloruro de metilo	3.050	2.596	-1.244	2 .300	273-1500	0.16
Cloruro de metileno	4.200	3.419	2.350	6.068		0.30
Cloroformo	7.610	3 .461	-2.668	7.344		0.42
Tetracloruro de carbono	12.24	3 .400	-2.995	8.828		0.57
Fosgeno	10.350	1.653	-0.8408		273-1000	0.46
Tiofosgeno	10.800	1.859	-1.045			0.71
Cianógeno	9 ,820	1 ,4858	-0.6571			0 .42
Cianuro de hidrógeno	6,34	0.8375	-0.2611		273-1500	0.76
Cloruro de cianógeno	7.97	0.0745	-0.5265		273-1000	0.58
Bromuro de cianógeno	8.82	0.9084	-0.4367			0.54
Yoduro de cianógeno	9.69	0.7213	-0.3265			0.37
Acetonitrilo	5.09	2 .7634	-0.9111		273-1200	0.26
Nitrilo acrílico	4.55	4.1039	-1.6939		273-1000	0.41
Oxido nítrico	6.461	0.2358	-0.07705	0.08729	273-3800	0.54
Oxido nítrico	7.008	-0.02244	0.2328	1 .000	273-1500	0.36
Oxido nitroso	5.758	1.4004	-0.55008	2.526		0.26
Dióxido de nitrógeno	5.48	1.365	-0.841	1 .88		0.18
Tetróxido de nitrógeno	7.90	4 .46	-2.71		273-600	0.36
Formaldehido	5.447	0.9739	0.1703	-2.078	273-1500	0.62
Acetaldehído	4.19	3.164	-0.515	-3.800	273-1000	0.17
Metanol	4.55	2.186	-0.291	-1.920		0.08
Etanol	4.75	5.006	-2.479	4.790	273-1500	0.22
Oxido de etileno	-1.12	4.925	-2.389	3 .149	273-1000	0 .14
Ceteno	4.11	2.966	-1.793	4.22	273-1500	0.17
Ciclopropano	-6.481	8.206	-5.577	15.61	273-1000	0.35
Isopentano	-2.273	12.434	-7.097	15.86	273-1500	0.14
o-Xileno	-3.789	14.291	-8.354	18.80		0.15
m-Xileno	-6.533	14.905	-8.831	20.05		0.16
p-Xileno	-5.334	14.220	-7.984	17.03		0.18
Monóxido de carbono	8.203	3 .073	-2.081	5.182		0.31

Acetona	1.625	6.661	-3.737	5.307		0.10
Alcohol isopropílico	0.7936	8.502	-5.016	11.56		0.18
Alcohol neopropílico	-1.307	9.235	-5.800	14.14		0.30
Alcohol alílico	0.5203	7.122	-4.259	9.948		0.14
Cloroetano	2.401	4.27	-2.751	6.797		0.22
1,1-dicloroetano	5.899	4.383	-3.182	8.516		0.40
cis-1, 2 - dicloroetano	4.336	4.691	-3.397	9.010		0.39
Trans-1,2-dicloroetano	5.661	4.295	-3.022	7.891		0.27
Tricloroetano	9.200	4.517	-3.600	10.10		0.50
Tetracloroetano	15.11	3.799	-3.179	9.089		0.42
Amoníaco	6.5846	0.61251	0.23663	-1.5981		0.35
Hidracina	3.890	3.554	-2.304	5.990		0.50
Metilamina	2.9956	3.6101	-1.6446	2.9505		0.07
Dimetilamina	-0.275	6.6152	-3.4826	7.1510		0.15
Trimetilamina	-2.098	9.6187	-5.5488	12.432		0.18

Tabla 3-8. CONSTANTES a, b, c y d PARA LA EXPANSIÓN POLINOMICA DE TERCER ORDEN QUE DA LA CAPACIDAD CALORÍFICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

COMPUESTO	a	b x 10 ³	c x 10 ³	d x 10 ⁹	INTERVALO
Peróxido de hidrógeno	5.52	19.8	- 13.9	3.74	298-1500 K
Naftaleno	-13.02	185.0	-126.0	31.90	298-1500 K
Cloropreno	2.93	75.6	-48.3	11.80	298-1500 K
Ciclobutano	-9.00	105.0	-62.9	14.50	298-1500 K
Clorobenceno	- 5.97	123.0	- 88.9	24.10	298-1500 K
Anilina	-8.11	143.4	-107.0	30.70	298-1500 K
Fenol	-5.68	126.0	- 85.4	20.50	298-1500 K
n-Butanol	-2.51	91.1	- 39.6	4.09	298-1500 K
Oxido de propileno	- 3.57	86.4	- 61.6	18.50	298-1500 K
Oxido de butileno	- 2.81	97.9	- 48.6	6.10	298-1500 K

Tabla 3-9. CONSTANTES PARA LAS ECUACIONES: $c_p = a + bT + c T^2$, y $c_p = 7.95 + u T^v$

COMPUESTO	A	b x 10 ³	- c x 10 ⁶	u	v
Metano	3.42	9.91	1.28	6.4×10^{-12}	4.00
Etileno	2.71	16.20	2.80	8.13×10^{-11}	3.85
Etano	138	23.25	4.27	6.20×10^{-5}	1.79
Propileno	1.97	27.69	5.25	2.57×10^{-3}	1.26
Propano	0.41	35.95	6.97	3.97×10^{-3}	1.25
n-Butano	2.25	45.40	8.83	0.93×10^{-2}	1.19
iso-Butano	2.30	45.78	8.89	0.93×10^{-2}	1.19
Pentano	3.14	55.85	10.98	3.90×10^{-2}	1.00

Los mismos investigadores encontraron, que las capacidades caloríficas de las fracciones del petróleo en fase gaseosa se podrían representar en función de la temperatura y el factor de caracterización k, entre 0 y 1400°F, por la ecuación:

$$c_p = (0.0450k - 0.0233) + (0.44 + 0.0177k) \cdot 10^{-3}T - 0.153 \cdot 10^{-6}T^2 \quad 3-26$$

en la cual la temperatura se encuentra en °F, c_p en unidades másicas consistentes y k es el factor de caracterización de la Universal Oil Products, definido por la ecuación:

$$k = \frac{T^{\frac{1}{3}}}{D} \quad 3-27$$

donde T es la temperatura normal de ebullición, en °R, y D es la densidad relativa a 60°F.

J. L. Duran; T. P. Thinh, R. S. Ramalho y S. Kaliaguine de la Universidad de Labal, Quebec, Canadá, partiendo de datos experimentales, desarrollaron ecuaciones de la forma:

$$c_p = A + B e^{\left(\frac{C}{T^n}\right)} \quad 3-28$$

para cerca de 220 hidrocarburos en la fase gaseosa. Encontraron que las ecuaciones de esta forma representaban con mayor precisión (errores medios menos de 0.1 %, generalmente) los datos experimentales que las ecuaciones de expansión polinomial de 4 y 5 términos. La temperatura se expresa en K y la capacidad calorífica en unidades molares consistentes.

La Tabla 3.10 es un extracto de este trabajo, en ella se dan los valores de las constantes A, B, C y n, el rango de temperatura en que la ecuación es válida y el porcentaje de error medio.

Algunas veces, la información acerca de la capacidad calorífica de un compuesto se conoce mediante tablas que dan la capacidad calorífica media, c_{pm} . Esta es una forma conveniente cuando se requiere calcular cambios entálpicos. La capacidad calorífica media se define como:

$$c_{pm} = \frac{dh}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p dT}{T_2 - T_1} \quad 3-29$$

y cuando la variación de c_p con la temperatura se conoce, por ejemplo, por medio de una ecuación de la forma $c_p = a + b T + c T^2 + d T^3$ la solución de la integral conduce a que:

$$c_{pm} = a + \frac{b}{2}(T_2 - T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_1 T_2 + T_1^2) + \frac{d}{4}(T_2^3 + T_2^2 T_1 + T_2 T_1^2 + T_1^3) \quad 3-30$$

Conocidos los valores a, b, c y d para un gas cualquiera, se mantiene constante T_1 y se varía T_2 , tabulándose los valores de c_{pm} para el gas entre T_1 y T_2 .

Como la mayoría de los datos termodinámicos se conocen a 25 °C, es usual tomar $T_1=25$ °C, dándose los valores de la capacidad calorífica media para el gas entre 25 °C y T. Y como también pueden variarse los valores de las constantes a, b, c y d, es fácil pensar en un programa de computador que evalúe las capacidades caloríficas medias entre 25 °C y T para diferentes gases.

Tabla 3-10. CONSTANTES A, B, C Y n PARA LA ECUACIÓN EXPONENCIAL QUE DA LA CAPACIDAD CALORÍFICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, PARA HIDROCARBUROS.

$$c_p = A + Be^{\left(-\frac{C}{T^n}\right)}$$

COMPUESTO	A	B	C	n	INTERVALO -	% ERROR
Metano	7.8234	22.2871	2295.4564	1.1411	a	0.06
Etano	9.2796	41.7753	862.2394	1.0230	a	0.09
Propano	11.0166	5904196	653.8562	0.9992	a	0.10
Butano	15.0558	74.3464	726.7993	1.0180	a	0.06
Isobutano	13.3201	76.7211	560.6888	0.9843	a	0.06
Pentano	18.3962	90.2419	733.3930	1.0223	a	0.06
Isopentano	17.1097	93.4971	647.0236	1.0046	a	0,07
Neo pentano	16.4738	89.6083	738.5166	1.0408	a	0.06
Hexano-n	21.9241	105.7232	760.7426	1.0298	a	0.06
2, Metil-pentano	20.1016	108.5226	578.1691	0.9926	b	0.05
3, Metil-pentano	21.2075	109.0628	620.0953	0.9960	b	0.04
n-Heptano	25.3038	121.7757	756.6982	1.0302	a	0.07
n-octano	28.8706	136.8702	788.7739	1.0380	a	0.07
n-nonano	32.1577	153.2757	768.9929	1.0346	a	0.06
n-decano	35.5614	169.1588	770.4296	1.0256	a	0-05
Etileno	6.8148	30,9908	502.8029	0.9570	a	0.06
Propileno	10.5707	46.2448	784.7216	1.0247	a	0.06
1-Buteno	12.3133	65-0506	549.35207	0.9791	a	0.06
Cis-2-Buteno	12.4742	62.8979	1025.0785	1.0715	a	0.06
Trans-2-Buteno	15.1451	61.1648	879.4893	1.0401	a	0.07
Isobuteno	13.9819	63.9818	515.8576	0.9735	a	0.09
1-Penteno	16.8598	78.5361	721.9314	1.0225	a	0.05
1-Hexeno	20.2060	94.4146	732.1141	1.0265	a	0.05
1-Hepteno	23.6333	110.2319	742.8954	1.0298	a	0.05
1-octeno	27.0380	126.1732	746.0431	1.0312	a	0.05
1-noneno	30.5697	141.4229	772.3539	1.0375	a	0.06
1-deceno	33.9468	157.4500	768.7377	1.0372	a	0.06
Propanodieno	8.1666	37.0551	287.2123	0.8872	a	0.06
1,2-Butadieno	12.9593	50.9527	599.9481	0.9919	a	0.08
1,3-Butadieno	3.3213	62.9571	134.8699	0.8030	a	0.07
1,4-Pentadieno	13.2687	72.6558	301.1033	0.8931	a	0.09
2,3-pentadieno	16.9651	66.4852	756.7935	1.0237	a	0.13
Iso preño	5,4860	83.6929	120.8342	0.7757	a	0.09
Ciclo-Pentano	9.5592	87.1846	1258.0838	1.1192	a	0.05
MetilCiclopentano	13.4355	102.9302	1040.8363	1.0906	a	0.06
Etil-ciclo-Pentano	9.2432	140.4183	312.1951	0.9010	a	0.31
n-propilciclo-Pentano	13.0206	155.2966	357.1634	0.9220	a	0.27
n-butilciclo-Pentano	16.4443	171.3332	382.0032	0.9323	a	0.24
Ciclo-Hexano	15.8683	96.9281	3775.8227	1.9880	a	0.09
Metilciclo-Hexano	19.5203	112.8656	2470.4850	1.2344	a	0.08
Etilciclo-Hexano	22.9290	128.1843	2165.9117	1.2143	a	0.07
n-propilciclo-Hexano	25.3982	147.1091	1465.2225	1.1521	a	0.07
Ciclo-Penteno	10,0340	70.6869	1855.2097	1.1833	a	0.04
1 ,Metilciclo-penteno	14.6007	85.2222	1617.6131	1.1591	a	0.06
Etino	3.30769	24.8917	21.3585	0.5000	a	0.34
Propino	.4757	37.0652	259.6021	0.8542	a	0.09
Butino	11.9250	54.0869	333.3507	0.9005	a	0.08

2-Butino	14.2544	49.0348	987.7639	1.0554	a	0.08
1-pentino	16.6695	66.9791	533.4160	0.9785	a	0.06
2-pentino	16.5586	67.3516	739.4708	1.0164	a	0.10
1-hexino	20.0834	82.7346	578.5180	1.9897	a	0.06
1-heptino	23.5438	98.4227	616.0149	1.0007	a	0.06
1-octino	26.9069	114.3607	633.4869	1.0060	a	0.06
1-nonino	30.4025	129.9376	661.5558	1.0135	a	0.06
1-decino	33.7729	145.8226	672.2178	1.0166	a	0.06
Benceno	8.5813	65.2801	1167.4835	1.1377	a	0.03
Tolueno	13.1234	79.9036	1228.2582	1.1337	a	0.04
Etilbenceno	15.7065	96.7804	672.3475	1.0980	a	0.04
o-Xileno	20.0559	93.1940	1137.6065	1.1076	a	0.05
m-Xileno	18.2560	94.1667	1266.8220	1.1286	a	0.04
p-Xileno	18.9192	93.3095	1414.2979	1.1428	a	0.04
n-propilbenceno	21.0674	109.5709	1100.4569	1.1125	a	0.05
Cumeno	18.3165	113.1107	904.0361	1.0875	a	0.03
n-butilbenceno	23.6357	126.5265	1024.6444	1.1005	a	0.03
n-pentil benceno	27.0759	142.2571	999.7046	1.0952	a	0.03
Estireno	14.4976	85.0718	914.1901	1.0977	a	0.03

En la Tabla: a: 298 - 1500 K,
b: 298 - 1000 K, para el intervalo.

Con esta base se realizaron dos trabajos: el primero, "**Capacidades Caloríficas Medias a partir de Expansiones Polinomiales en t de tercer orden**", publicado por la Universidad Nacional Sede Manizales, para todos los gases que aparecen en las Tablas 3.7 y 3.8, entre 25 °C y T. La Tabla 3.11a es un extracto de este trabajo.

El segundo, denominado "**Capacidades Caloríficas Medias para Hidrocarburos a partir de Ecuaciones Exponenciales**", también publicado por la Universidad Nacional Sede Manizales, para muchos de los hidrocarburos de la Tabla 3.10 y con la misma información del trabajo anterior. La Tabla 3.11b muestra una parte de éste.

La Tabla 3.12 da también valores para la capacidad calorífica media, con la diferencia de que en éste la temperatura de referencia es de 0 °C. Como se veía antes, esta capacidad calorífica se utiliza solo en el cálculo de cambios entálpicos y en ellos no interviene el estado de referencia.

3.7.4.3 VAPORES DE PETRÓLEO

La capacidad calorífica de los vapores del petróleo en unidades másicas consistentes puede calcularse por la ecuación:

$$c_p = \frac{(40 - D)(T + 670)}{6450} \quad 3-31$$

Donde: c_p = Capacidad calorífica en unidades másicas consistentes.
T = Temperatura en °F.
D = Densidad relativa, (60°F/60°F), con el aire como sustancia de referencia.

3.7.4.4 ECUACIÓN DE KOTHARI - DORAISWAMY

Los autores plantearon la ecuación:

$$c_p = a + b \cdot \log(T_r) \quad 3-32$$

donde: c_p Capacidad calorífica (másica o molar)
 T_r Temperatura reducida = T/T_c
 $a, b =$ Constantes
 T_c Temperatura crítica

Conocidas dos parejas buena precisión (c_p , T) se pueden calcular los valores de c_p a otras temperaturas con buena precisión.

Cuando no se dispone de información acerca de la capacidad calorífica de un gas, pueden utilizarse los métodos de aproximación descritos en el libro de Sherwood-Reid-Prausnitz, " PROPIEDADES DE LOS GASES Y LÍQUIDOS \ Editorial McGraw Hill, tema que se escapa del objetivo de este capítulo.

Una aproximación que puede usarse como último recurso consiste en utilizar un valor de 0.5 cal/g. C° para un gas cuya capacidad calorífica se desconoce.

Cuando se da la capacidad calorífica por medio de una ecuación, se indican las unidades de la capacidad calorífica y de la temperatura, pero las constantes tienen también unas unidades determinadas,

Tabla 3-11a. CAPACIDADES CALORÍFICAS MEDIAS
 c_p en unidades molares consistentes. Temperatura de referencia: 25 °C

T °C	N ₂	O ₂	AIRE	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	S ₂
25	6.944	7.024	6.942	6.895	6.945	8.879	8.038	7.758
50	6.952	7.057	6.955	6.896	6.958	8.991	8.060	7.798
100	6.969	7.122	6.982	6.899	6.985	9.233	8.106	7.874
150	6.988	7.185	7.010	6.902	7.013	9.456	8.155	7.945
200	7.009	7.247	7.039	6.908	7.042	9.668	8.207	8.011
250	7.031	7.304	7.069	6.914	7.072	9.870	8.260	8.073
300	7.055	7.360	7.100	6.921	7.104	10.062	8.316	8.131
350	7.081	7.414	7.131	6.930	7.135	10.244	8.374	8.185
400	7.108	7.466	7.163	6.939	7.168	10.418	8.434	8.235
450	7.136	7.517	7.196	6.950	7.201	10.583	8.496	8.281
500	7.161	7.565	7.221	6.961	7.235	10.739	8.559	8.323
550	7.196	7.612	7.262	6.973	7.269	10.888	8.623	8.362
600	7.227	7.656	7.296	6.986	7.303	11.028	8.689	8.398
650	7.259	7.699	7.330	7.000	7.338	11.161	8.756	8.431
700	7.292	7.741	7.364	7.015	7.373	11.287	8.824	8.461
750	7.324	7.781	7.398	7.031	7.407	11.407	8.892	8.489
800	7.358	7.819	7.432	7.047	7.442	11.520	8.961	8.514
850	7.391	7.857	7.466	7.064	7.476	11.626	9.031	8.537
900	7.425	7.891	7.499	7.082	7.510	11.727	9.100	8.557
950	7.458	7.925	7.533	7.100	7.544	11.823	9.170	8.576

1000	7.491	7.958	7.565	7.119	7.577	11.913	9.240	8.593
1050	7.524	7.989	7.598	7.138	7.610	11.999	9.309	8.608
1100	7.557	8.019	7.629	7.158	7.642	12.080	9.379	8.622
1150	7.589	8.049	7.670	7.178	7.673	12.158	9.447	8.635
1200	7.620	8.077	7.691	7.199	7.703	12.231	9.515	8.646
1250	7.650	8.104	7.720	7.220	7.733	12.301	9.582	8.957
1300	7.680	8.130	7.749	7.241	7.761	12.368	9.648	8.667
1350	7.708	8.156	7.776	7.263	7.788	12.432	9.713	8.677
1400	7.735	8.180	7.802	7.285	7.813	12.494	9.777	8.686
1450	7.761	8.204	7.828	7.307	7.838	12.554	9.839	8.695
1500	7.786	8.227	7.851	7.329	7.861	12.612	9.899	8.704

Tabla 3-11b. CAPACIDADES CALORÍFICAS MEDIAS
c_p en unidades molares consistentes. Temperatura de referencia: 25 °C

T, °C	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈
26.85	8.445	12.611	17.608	23.351	10.432	15.305	20.522
50	8.595	12.950	18.188	24.070	10.720	15.736	21.167
100	8.902	13.701	19.409	25.63 i	11.340	16.676	22.548
150	9.219	14.464	20.614	27.174	11.949	17.612	23.897
200	9.551	15.225	21.790	28.674	12.540	18.530	25.200
250	9.895	15.973	22.925	30.130	13,110	19.421	26.452
300	10.243	16.704	24.017	31.527	13.657	20.281	27.649
350	10.594	17.413	25.062	32.864	14.180	21.107	28.790
400	10.942	18.099	26.063	34.143	14.681	21.899	29.878
450	11.286	18.759	27.018	35.364	15,159	22.657	30.915
500	11.624	19.396	27.932	36.530	15.616	23.382	31.902
550	11.954	20.007	28.804	37.642	16.052	24.075	32.843
600	12.276	20.595	29.613	38.704	16.469	24.738	33.740
650	12.590	21.160	30.433	39.718	16.868	25.372	34.597
700	12.894	21.703	31.195	40.688	17.249	25.979	35.414
750	13.190	22.225	31.924	41.615	17.614	26.560	36.196
800	13.476	22.727	32.622	42.503	17.965	27.116	36.943
850	13.754	23.209	33.292	43.354	18.300	27.650	37,660
900	14.022	23.673	33.933	44,169	18.623	28.161	38.346
950	14.283	24.120	34.550	44.951	18.932	28.653	39.004
1000	14.535	24.551	35.142	45.702	19.230	29.126	39.637
1050	14.79	24.967	35.711	46.424	19.517	29.580	40.244
1100	15.015	25.367	36.260	47,119	19.793	30.017	40.829
1150	15.244	25.754	36.788	47.788	20.059	30.438	41.392
1200	15.466	26.127	37,297	48.432	20.316	30.844	41.934

Tabla 3-12. CAPACIDADES CALORÍFICAS MEDIAS. c_p en unidades molares consistentes.
Temperatura de referencia: 0 °C

T, °C	N ₂	O ₂	AIRE	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	6.959	6.989	6.946	6.838	6.960	9.595	8.001
18	6.960	6.998	6.949	6.858	6.961	8.706	8.009
25	6.960	7.002	6.949	6.864	6.962	8.716	8.012
100	6.965	7.057	6.965	6.926	6.973	9.122	8.061
200	6.985	7.154	7.001	6.955	7.050	9.590	8.150
300	7.023	7.265	7.054	6.967	7.057	10.003	8.256
400	7.075	7.380	7.118	6.983	7.120	10.360	8.377
500	7.138	7.489	7.190	6.998	7.196	10.680	8.507
600	7.207	7.591	7.266	7.015	7.213	10.965	8.644
700	7.277	7.684	7.340	7.036	7.351	11.221	8.785
800	7.350	7.768	7.414	7.062	7.428	11.451	8.928
900	7.420	7.845	7.485	7.093	7.501	11.680	9.070
1000	7.482	7.916	7.549	7.128	7.570	11.850	9.210
1100	7.551	7.980	7.616	7.165	7.635	12.020	9.348
1200	7.510	8.039	7.674	7.205	7.688	12.170	9.482
1300	7.665	8.094	7.729	7.227	7.752	12.320	9.613
1400	7.718	8.146	7.781	7.260	7.805	12.440	9.740
1500	7.769	8.192	7.830	7.296	7.855	12.560	9.860

En el ejemplo siguiente se analizará cómo estas ecuaciones pueden transformarse de tal manera que las unidades de la temperatura varíen.

EJEMPLO 3.1

La capacidad calorífica del H₂ está expresada por medio de la ecuación:

$$c_p = 6.946 - 0.196 \times 10^{-3} T + 0,4757 \times 10^{-6} T^2$$

con la temperatura en K y c_p en unidades molares consistentes,

a) ¿Cuáles son las unidades de las constantes a, b y c?

SOLUCIÓN:

Las unidades de la constante a deben ser las mismas de c_p , es decir:

$$\frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot K} \quad \text{o} \quad \frac{BTU}{\text{lbmol} \cdot ^\circ R}$$

La constante b está multiplicada por la temperatura en K, y este producto debe tener las mismas unidades que c_p , por tanto sus unidades serán:

$$\frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot K \cdot K} \quad \text{o} \quad \frac{BTU}{\text{lbmol} \cdot R \cdot K}$$

De manera análoga, como la constante c está multiplicada por la temperatura elevada al cuadrado, K^2 , las unidades de c deben ser:

$$\frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot K^{\circ} \cdot K^2} \quad \text{o} \quad \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol} \cdot R^{\circ} \cdot K^2}$$

b) Transforme la ecuación de tal manera que la temperatura quede expresada en grados centígrados.

SOLUCIÓN:

Como: $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$, y, $1 C^{\circ} = 1 K^{\circ}$

$$\begin{aligned} \text{luego: } c_p &= \left(\frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot C^{\circ}} \right) = 6.946 \frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot K^{\circ}} \cdot \frac{1 K^{\circ}}{1 C^{\circ}} \\ &\quad - 0.196 \cdot 10^{-3} \frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot K^{\circ} \cdot K} \cdot \frac{1 K^{\circ}}{1 C^{\circ}} \cdot \frac{(T + 273) \cdot K}{^{\circ}C} \\ &\quad + 0.4757 \cdot 10^{-6} \frac{\text{caloría}}{\text{gmol} \cdot K^{\circ} \cdot K^2} \cdot \frac{1 K^{\circ}}{1 C^{\circ}} \cdot \frac{(T + 273)^2 \cdot K^2}{^{\circ}C^2} \end{aligned}$$

efectuando productos y reorganizando:

$$c_p = 6.928 + 6.3732 \times 10^{-5} T + 0.4757 \times 10^{-6} T^2$$

con c_p en unidades molares consistentes y la temperatura en $^{\circ}C$.

c) Encuentre la ecuación para la capacidad calorífica con la temperatura en $^{\circ}F$ y c_p en BTU/lbmol $\cdot F^{\circ}$.

SOLUCIÓN:

$$\begin{aligned} \text{Como: } T(^{\circ}C) &= \frac{T(^{\circ}F) - 32}{1.8} & T(K) &= 273 + \frac{T(^{\circ}F) - 32}{1.8} \\ R^{\circ} &= F^{\circ} \end{aligned}$$

pueden plantearse las unidades de la ecuación inicial como:

$$\begin{aligned} c_p &= 6.946 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol} \cdot R^{\circ}} \cdot \frac{R^{\circ}}{F^{\circ}} - \frac{0.196 \cdot 10^{-3}}{\text{lbmol} \cdot R^{\circ} \cdot K} \cdot \left(273 + \frac{T - 32}{1.8} \right) \frac{K^{\circ}}{^{\circ}F} \cdot \frac{R^{\circ}}{F^{\circ}} \\ &\quad + 0.4757 \cdot 10^{-6} \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol} \cdot R^{\circ} \cdot K^2} \cdot \frac{R^{\circ}}{F^{\circ}} \cdot \left(273 + \frac{T - 32}{1.8} \right) \frac{K^2}{^{\circ}F^2} \end{aligned}$$

efectuando y reorganizando

$$c_p = 6.927 + 0.026 \times 10^{-3} T + 1.4682 \times 10^{-7} T^2$$

con c_p en unidades molares consistentes y la temperatura en $^{\circ}F$.

d) Encuentre la ecuación con c_p en $\text{kJoule}/(\text{kgmol K}^\circ)$ y la temperatura en K.

SOLUCIÓN:

Se trata de pasar las unidades de energía y las unidades de masa.

Como: $1 \text{ Kcal} = 1000 \text{ cal}$, y $1 \text{ kgmol} = 1000 \text{ gmol}$,

se encuentra que:
$$\frac{\text{Kcal}}{\text{Kgmol} \cdot \text{K}^\circ} = \frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot \text{K}^\circ}$$

Ahora, $1 \text{ Kcal} = 4.186 \text{ kJoule}$, luego basta multiplicar las constantes a, b y c por el factor 4,186 kJoule/Kcal , encontrándose que:

$$c_p = 29.076 - 0,82046 \times 10^{-3} T + 1.99128 \times 10^{-6} T^2$$

tal como se pedía.

EJEMPLO 3.2.

A 500 K la capacidad calorífica, c_p , para el etano es de 18.66 $\text{Kcal/kJoule K}^\circ$ (Tabla 3.4a). Utilizando la información que se ha dado hasta ahora, calcule c_p para el etano a 500 K y encuentre el porcentaje de error de cada cálculo.

SOLUCIÓN:

a) A partir del nomograma de la Figura 3.7: $T = 500 \text{ K} = 227^\circ\text{C}$, de ahí que utilizando el punto 9 que corresponde al intervalo (200 - 600) en $^\circ\text{C}$, se obtiene un valor (al unir los puntos correspondientes) de 0.62 Kcal/kg K° .

Efectuando la conversión:

$$c_p = 0.62 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot \text{K}^\circ} \cdot \frac{30 \text{ Kg}}{\text{Kgmol}} = 18.6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgmol} \cdot \text{K}^\circ}$$

$$\% \text{ Error} = (18.6 - 18.66) \times 100 / 18.66 = -0.322 \%$$

b) A partir de la Tabla 3.7 se encuentra que c_p para el etano está dado por la ecuación:

$$c_p = 1.648 + 4.124 \times 10^{-2} T - 1.53 \times 10^{-5} T^2 + 1.74 \times 10^{-9} T^3$$

con c_p en unidades molares consistentes y temperatura en K válida entre 273 y 1500 K

Reemplazando la temperatura:

$$c_p = 1.648 + 4.124 \times 10^{-2} (500) - 1.53 \times 10^{-5} (500)^2 + 1.74 \times 10^{-9} (500)^3$$
$$c_p = 18,66 \text{ Kcal/kgmol K}^\circ$$

y el porcentaje de error es de 0

c) En el Apéndice A la ecuación para el etano es:

$$c_p = 1.292 + 4,254 \times 10^{-2} T - 1.657 \times 10^{-5} T^2 + 2.081 \times 10^{-9} T^3$$

en unidades molares consistentes y la temperatura en K, válida entre 273 y 1500 K.

Reemplazando el valor de $T = 500$ K, $c_p = 18,6796$ Kcal/kgmol K° y el porcentaje de error es de 0.1 %.

d) En el Apéndice B la ecuación para el etano es:

$$c_p = 33.8339 - 1.55175 \times 10^{-2} T + 3.76892 \times 10^{-4} T^2 - 4.1177 \times 10^{-7} T^3 + 1.3889 \times 10^{-10} T^4$$

con la capacidad calorífica en Joule/gmol K° y la temperatura en K, válida en el mismo intervalo de temperaturas.

Reemplazando $T = 500$ K en la ecuación, $c_p = 77.5075$ kJoule/kgmol K° y realizando la conversión de unidades, $c_p = 18.516$ Kcal/kgmol K° y el error es de - 0.77 %.

e) En la Tabla 3.9, la ecuación para el etano es:

$$c_p = 1.38 + 23.25 \times 10^{-3} T - 4.27 \times 10^{-6} T^2$$

con T en °R y c_p en unidades molares consistentes, válida entre 50 y 1400 °F.

Para $T = 500$ K = 900 °R, $c_p = 18.8463$ Kcal/kgmol K° y el error es de 1 %.

f) En la Tabla 3.10, la ecuación para el etano es:

$$c_p = 9.2796 + 41.7753 \exp(-862.2394/T^{1.023})$$

con c_p en unidades molares consistentes y temperatura en K, válida entre 298 y 1500 K.

Reemplazando la de temperatura, $c_p = 18.6496$ Kcal/kgmol K° y el error es de 0.056 %.

EJEMPLO 3.3

Para el etano, se conocen los siguientes valores de temperatura y capacidad calorífica:

298 K	$c_p = 12.58$ Kcal/kgmol K°
900 K	$c_p = 27.69$ Kcal/kgmol K°

La temperatura crítica vale 305.39 K

Encuentre la ecuación de Kothary-Doraiswamy para el etano y calcule la capacidad calorífica a 500 K.

SOLUCIÓN:

Las temperaturas reducidas son:

$$T_{R1} = \frac{298}{305.39} = 0.976 \qquad T_{R12} = \frac{900}{305.39} = 2.947$$

puede plantearse las siguientes dos ecuaciones:

$$12.58 = a + b \log 0.976$$

$$27.69 = a + b \log 2.947$$

Resolviendo el sistema: $a = 12.912$ $b = 31.484$

$$c_p = 12.912 + 31.484 \log T_r$$

Reemplazando en ella la temperatura de 500 K, se encuentra la capacidad calorífica para el etano:

$$c_p = 12.912 + 31.484 \cdot \log \frac{500}{305.39} = 19.653 \frac{Kcal}{Kgmol \cdot K^{\circ}}$$

El porcentaje de error es del 5.3 %. Pero a medida que aumenta la temperatura disminuye el error, como puede verse al recalcular los valores de la Tabla 3.4.a para el compuesto.

Capítulo 4. Capacidades Caloríficas de sólidos y líquidos.

4.1 GENERALIDADES PARA c_p y c_v DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS.

La entalpía y la energía interna están relacionadas por la ecuación:

$$h = u + Pv \qquad 4-1$$

la cual diferenciada totalmente se transforma en:

$$dh = du + d(Pv) \qquad 4-2$$

Los análisis de procesos de calentamiento de sistemas cerrados a presión y a volumen constante llevaron a que:

$$\text{A volumen constante:} \qquad d'q_1 = c_v dt = du \qquad 3.8$$

$$\text{A presión constante:} \qquad d'q_2 = c_p dt = dh \qquad 3.11$$

para el mismo cambio de temperatura,

Al reemplazar- en la diferencial total, Ecuación 4.34, la energía interna y la entalpía en función del calor:

$$d'q_2 = dq'_1 + Pdv + vdP \quad 4-3$$

y, evidentemente, $d'q_2$ es mayor que $d'q_1$ o sea que la energía en forma de calor que es necesario suministrar es mayor cuando el proceso se realiza a presión constante que cuando se efectúa a volumen constante.

El caso general se presenta cuando tanto la presión como el volumen cambian durante el proceso; sin embargo, cuando se trata de líquidos y sólidos se encuentra que si los cambios de presión son bajos (menores de 5 atm) y cambios moderados de temperatura (debido a la dilatación térmica), los términos $P dv$ y $v dP$ tienden a cero porque, además, líquidos y sólidos son incompresibles.

En estas condiciones:

$$d'q_2 = dq'_1 \quad 4-4$$

Y de ahí se concluye que $c_p = c_v$ **para sólidos y líquidos**, siempre y cuando se cumplan las condiciones anteriores.

4.2 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LÍQUIDOS.

Las capacidades caloríficas de líquidos, a presión constante y a volumen constante, son esencialmente iguales y dependen fundamentalmente de la temperatura.

En general, c_p de un líquido es más alto el c_p del sólido correspondiente.

Solo unos cuantos líquidos, como el amoníaco, tienen una capacidad calorífica mayor que el agua.

La capacidad calorífica de líquidos se presenta, en la mayoría de los casos, en base masa y la forma de presentar la información se efectúa mediante tablas, nomogramas y ecuaciones.

4.2.1 TABLAS.

La tabla 4.13 da valores puntuales para la capacidad calorífica de sustancias orgánicas e inorgánicas. Ella es un resumen de las Tablas presentadas en los textos de Watson – Hougen – Ragatz y Williams – Johnson (ver bibliografía).

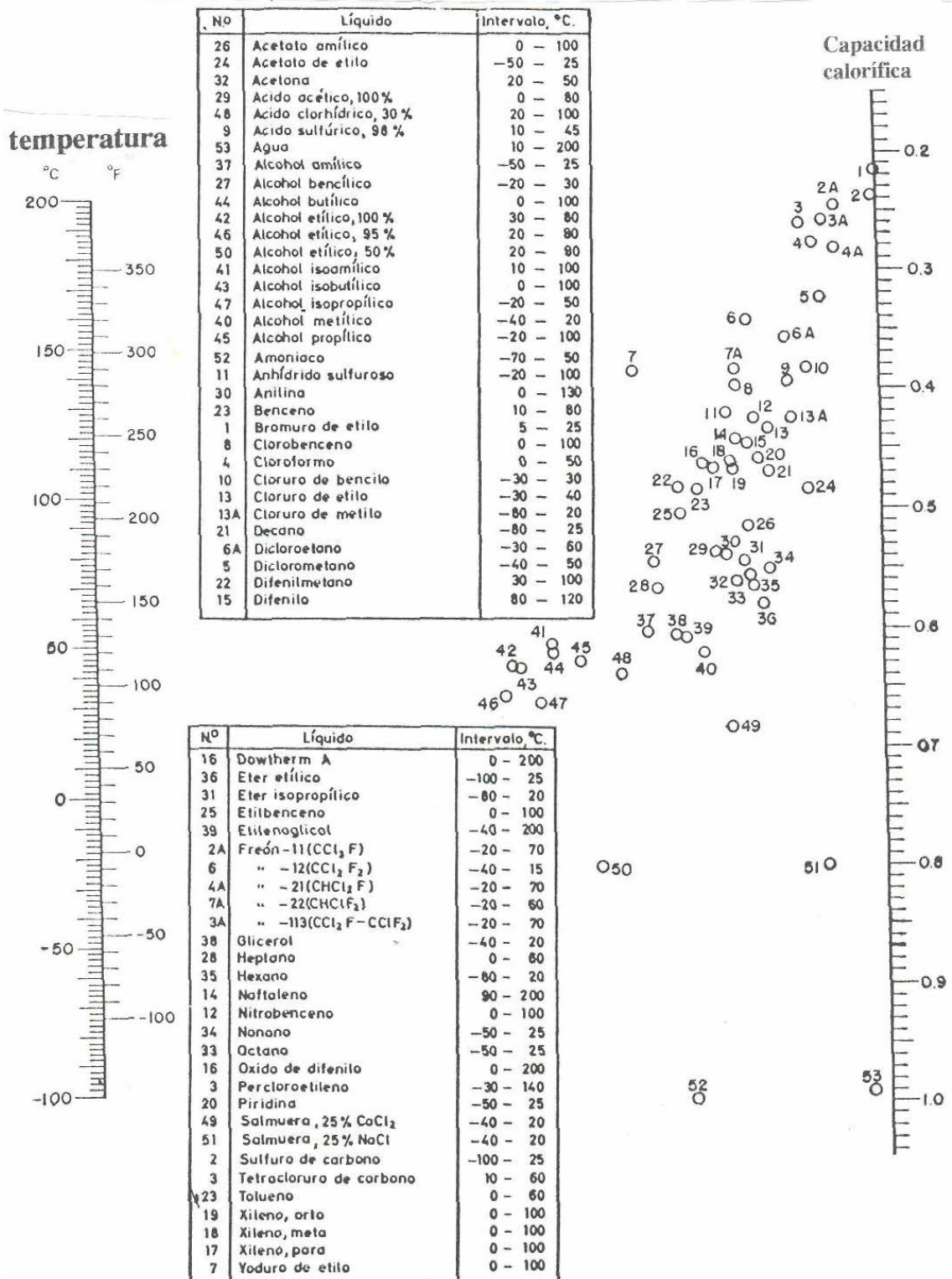
4.2.2 NOMOGRAMAS.

Un nomograma similar al utilizado para los gases se presenta en la Figura 4.6. En ella se indica la sustancia representada y el intervalo de temperatura en que puede ser utilizarse para cada sustancia. La capacidad calorífica se expresa en unidades de base masa consistente.

Tabla 4-1. CAPACIDADES CALORÍFICAS, A PRESIÓN CONSTANTE, PUNTUALES PARA LÍQUIDOS. Unidades de base masa consistentes.

COMPUESTO	T,°C	c _p	COMPUESTO	T,°C	c _p
Amoníaco	-40	1.051	n-Butano	0	0.549
	0	1.098	Isobutano	0	0.549
	60	1.215	n-Hexano	200 a 100	0.600
	100	1.479		0a50	0.527
Acido Nítrico	25	0.417		-40	0.495
Nitrato Sódico	350	0.430		-80	0.470
Agua	0	1.008	n-Decano	0a50	0.502
	15	1.000	Tolueno	0	0.386
	100	1.006		10	0.364
	200	1.061		50	0.421
	300	1.155		85	0.534
Isopentano	0	0.512		100	0.470
	8	0.526		12 a 99	0.440
n-Heptano	0a50	0.507	Etanol	- 50	0.473
	20	0.490		- 20	0.505
	30	0.518		0	0.535
Benceno	5	0.389		25	0.580
	10	0.342		50	0.672
	20	0.406		80	0.778
	40	0.425	n-Butanol	21 a 115	0.687
	50	0.444		- 76	0.443
o-Xileno	0	0.392		0	0.520
	30	0.411	Metanol	30	0.582
	60	0.434		100	0.788
	100	0.465		-40	0.536
m-Xileno	0	0.383		0	0.575
	30	0.401		15 a 20	0.601
	60	0.426		40	0.616
	100	0.458	Propanol	- 20	0.485
p-Xileno	0	0.383		0	0.530
	30	0.397		50	0.650
	60	0.425		100	0.765
	100	0.460	Glicerina	-50	0.485
Mercurio	0	0.0335		0	0.540
	60	0.0330		50	0.598
	100	0.0329		100	0.668
Acido Sulfúrico	25	0.369	Acetona	0	0.506

Figura 4-1. CAPACIDADES CALORÍFICAS PARA LÍQUIDOS
Unidades másicas consistentes.



4.2.3 ECUACIONES.

Análogamente a los gases, se dispone de diferentes ecuaciones para representar la capacidad calorífica de los líquidos en función de la temperatura.

La Tabla 4.2 muestra los valores de las constantes **a** y **b** para ecuaciones de la forma:

$$c_p = a + bT \quad 4-5$$

Con el intervalo de temperatura en el que la ecuación es válida, estando la capacidad calorífica en unidades de base masa consistente y la temperatura en °C.

Tabla 4-2. CONSTANTES PARA LA ECUACIÓN 4-5.
cp = Unidades de base masa consistente, Temperatura en grados centígrados.

COMPUESTO	FORMULA	a	b* 103	INTERVALO °C
Acido sulfúrico	H2SO4	0.339	0.38	10 a 45
Dióxido de azufre	so2	0.318	0.28	10 a 140
Acido Acético	CH3COOH	0.468	0.929	0a80
Acido fórmico	HCOOH	0.496	0.709	40 a 140
Glicol	C2H6O2	0.544	1.194	- 20 a 200
Acetona	C3H6O	0.506	0.764	- 30 a 60
Propano	C3H8	0.576	1.505	- 30 a 20
n-Bu taño	C4H10	0.550	1.910	- 15 a 10
n-Heptano		0.476	1.420	30 a 80
Difenilo		0.300	1.200	80 a 300
Tetracloruro de carbono	CCl4	0.198	0.031	0a70
Sulfuro de carbono	cs2	0.235	0.246	- 100 a 150
Cloroformo	CHCl3	0.226	0.330	- 30 a 60

A partir de los datos experimentales de c_p para los líquidos a diferentes temperaturas y mediante un programa similar al utilizado en este capítulo, Miller - Schong y Yaws de Lámar University, Beamont, Texas, encontraron ecuaciones de la forma:

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad 4-6$$

calculando las constantes A, B, C y D de la ecuación.

La Tabla 4.3 da los valores de estas constantes y el rango de temperatura válido para cada ecuación. La capacidad calorífica se encuentra en unidades de masa consistentes y la en Kelvin.

Una información similar a la Tabla 4.3 se presenta en el Apéndice D, para ecuaciones de la misma forma, con la capacidad calorífica en unidades másicas consistentes y la temperatura en grados Kelvin.

En el Apéndice E se muestran las constantes para ecuaciones de la forma:

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad 4-7$$

y el intervalo de temperatura en que la ecuación es válida.

La capacidad calorífica está en unidades másicas consistentes y la temperatura se encuentra expresada en K.

**Tabla 4-3. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LÍQUIDOS CONSTANTES
PARA LA ECUACIÓN: $c_p = A + B T + C T^2 + D T^3$.**

c_p en unidades másicas consistentes. Ten K

COMPUESTO	A	B x 10 ³	Cx 10 ⁶	Dx10 ⁹	INTERVALO, °C
F ₂	-0.288	252.8	-3.310	1464	-219 a -140
Cl ₂	-0.1322	4.720	-20.37	28.94	-101 a 80
Br _a	-0.3986	4.452	-13.36	13.22	-7 a 280
I ₂	-0.06268	51.87	-105.4	0.1247	114 a 500
so ₂	-0.5737	10.51	-40.28	52.85	-73 a 150
SO ₃	-3.978	40.16	-116.5	118.0	17 a 200
N ₂ O	-2.915	44.24	-197.5	301.3	-91 a 30
NO	-19.06	523.6	-4704.5	14217	-164 a-135
NO ₂	-1.625	18.99	-61.72	68.77	-11 a 140
CO	0.5645	4.798	-143.7	911.95	-205 a -150
co ₂	-19.30	254.6	-1095.5	1573.3	-57 a 20
HF	-1.414	20.41	-69.21	83.59	-84 a 175
Hcl	-0.1121	7.048	-35.31	66.21	-114 a 20
HBr	-0.6353	10.02	-41.47	58.95	-87 a 80
HI	-0.6418	7.739	-26.55	30.95	-51 a 140
NH ₃	-1.923	31.10	-110.9	137.6	-77 a 100
N ₂ H ₄	-4.634	49.00	-150.1	156.3	2 a 200
H ₂ O	0.6741	2.825	-8.371	8.601	0 a 350
H ₂ O ₂	0.4440	1.199	-2.738	2.615	-43 a 425
H ₂	3.7900	-329.8	12170.9	-2434.8	-259 a-245
N ₂	-1.064	59.47	-768.7	3357.3	-210 a-160
o ₂	-0.4587	32.24	-395.1	1575.1	-218 a-130
Ne	-1.726	210.97	-6982.4	79375.0	-249 a-230
Ar	-0.4778	23.17	-254.4	972.7	-189 a -130
C ₂ H ₄	0.3402	6.218	-50.12	126.3	-169 a -140
C ₃ H ₆	0.4706	1.683	-16.82	44.07	-185 a 40
C ₄ H ₈	0.5422	-1.179	3.4090	2.915	-185 a 80
CH ₄	1.2300	-10.33	72.00	-107.3	-183 a-110
C ₂ H ₆	0.1388	8.481	-56.54	126.1	-183 a 20
C ₃ H ₈	0.3326	2.332	-13.36	30.16	-188 a 80
o-Xileno	-0.4498	6.892	-18.60	17.86	-25 a 325
m-Xileno	-0.08753	3.289	-10.71	11.46	-48 a 300
p-Xileno	-0.8429	8.961	-21.46	18.45	13 a 325
C ₆ H ₆	-1.481	15.46	-43.70	44.09	6 a 250
C ₁₀ H ₈	-1.412	11.61	-25.26	19.63	81 a 410
Tolueno	-0.1461	4.584	-13.46	14.25	-95 a 310
Etilbenceno	0.04941	2.711	-7.210	7.649	-95 a 320
Isopropiibenceno	0.1201	2.457	-6.920	7.646	-95 a 340
C ₆ H ₅ Cl	-0.1467	3.286	-10.66	10.41	-45 a 340
C ₆ H ₅ NH ₂	0.1407	2.467	-6.085	5.927	6 a 360
C ₆ H ₅ OH	-0.6896	8.218	-18.42	14.47	41 a 400
C ₃ H ₆	-0.02618	6.913	-34.77	59.90	-128 a 100
1-Buteno	-0.346	7.745	-27.00	33.42	-91 a 180
1 -Penteno	-0.08117	4.146	-13.16	15.95	-94 a 220
1-Hexeno	-1.284	13.39	-35.10	32.27	7 a 260
C ₆ H ₅ CHCH ₂	-0.3154	5.465	-14.30	-14.34	-31 a 325
QH ₆	0.3785	1.049	-5.761	13.74	-109 a 120
C ₅ H ₈	0.1487	2.317	-9.089	13.66	-146 a 200
QH^CI	0.0440	2.540	-8.839	11.20	-130 a 250
C ₂ H ₄ O	0.2839	2.347	-11.66	20.04	-113 a 180
C ₃ H ₇ O	0.1610	3.670	-15.48	22.94	-112 a 200
C ₄ H ₉ O	0.3182	2.037	-9.306	14.62	-150 a 240
CH ₃ OH	0.8382	-3.231	8.2960	-0.1689	-98 a 220
C _a H ₇ OH	-0.3499	9.559	-37.86	54.59	-114 a 180
C ₃ H ₇ OH	-0.2761	8.573	-34.20	49.85	-126 a 200
ClÍ3CI	0.04123	4.188	-19.11	29.73	-98 a 120
C ₄ H ₉ OH	-0.7587	12.97	-46.12	58.59	-89 a 200
C ₆ H _a	-0.1405	3.653	-16.79	28.92	-141 a 125
CH ₂ C1 ₂	0.01117	3.009	-11.43	14.97	-97 a 230
CHCl ₃	-0.09154	3.149	-10.64	12.40	-63 a 250
CC1 ₄	-0.01228	2.058	-7.040	8.610	-23 a 260

4.2.4 LÍQUIDOS ORGÁNICOS

Para líquidos de naturaleza orgánica la siguiente ecuación da la relación entre la capacidad calorífica en unidades másicas consistentes y la masa molecular, a una temperatura de 25 °C, con bastante exactitud:

$$c_p = r M^a \quad 4-8$$

donde: M = Masa Molecular
 r y a = Constantes que dependen de la familia a que pertenece el compuesto

La Tabla 4.4 da algunos valores para esas constantes, calculados a partir de los datos experimentales, para compuestos cuya capacidad calorífica se ha medido.

Tabla 4-4. CONSTANTES PARA c_p DE LÍQUIDOS ORGÁNICOS, ECUACIÓN 4.8

FAMILIA	r	a
Alcoholes	0.85	-0.1
Ácidos	0.91	-0.152
Celonas	0.587	-0.135
Esteres	0.60	-0.0573
Hidrocarburos Alifáticos	0.873	-0.113

4.2.5 HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.

Fallón y Watson estudiaron datos experimentales de capacidades caloríficas a presión constante para muchos hidrocarburos y derivados líquidos del petróleo, proponiendo la siguiente expresión para la capacidad calorífica en función de la temperatura, los °API y el factor de caracterización k:

$$c_p = \left((0.355 + 0.128 \cdot 10^{-2} \cdot ^\circ API) + (0.503 + 0.117 \cdot 10^{-2} \cdot ^\circ API) \cdot 10^{-3} T \right) (0.05k + 0.41) \quad 4-9$$

donde:

- c_p : Capacidad calorífica, en unidades de base masa consistentes.
T: Temperatura. °F.
k: Factor de caracterización de la Universal Oil Products, el cual varía entre 10 y 13 (ya definido).
°API: Grados API, los cuales son una medida de la densidad relativa.
Se calculan por medio de la ecuación:

$$^\circ API = \frac{141.5}{D \left(\frac{60^\circ F}{60^\circ F} \right)} - 131.5 \quad 4-10$$

en la que D es la densidad relativa.

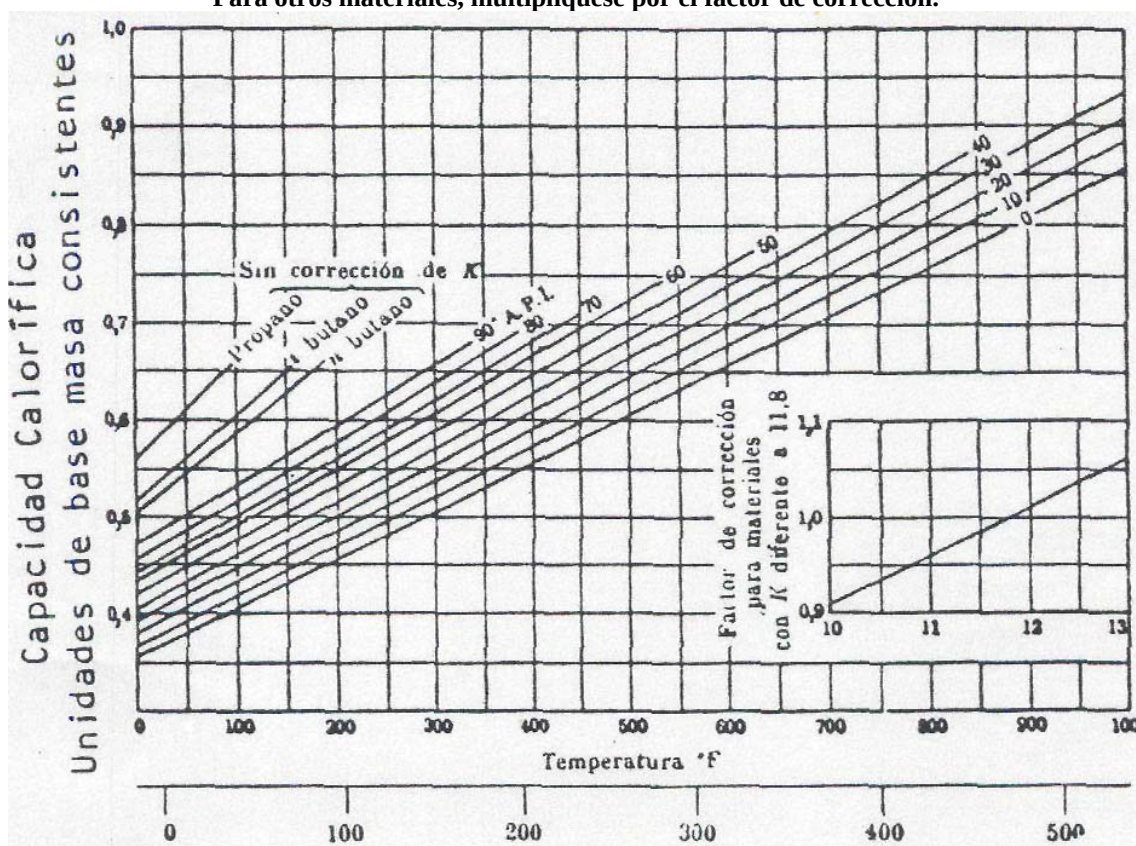
Por ejemplo, un petróleo que tiene una densidad a 60 °F de 0.9 g por centímetro cúbico, tendrá una densidad relativa de 0.9 con respecto al agua a la misma temperatura y,

$$^{\circ}\text{API} = (141.5/0.9) - 131.5 = 25.72$$

En la Figura 4.2 se representa la ecuación anterior. Las curvas sobre la gráfica principal se aplican a sustancias medias, cuyos factores de caracterización son aproximadamente 11.8.

Para otros materiales debe corregirse el valor leído, utilizando un factor derivado en función de k , colocado en el ángulo inferior izquierdo.

Figura 4-2. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE ACEITES DE PETRÓLEO LÍQUIDOS.
 $k = 11.8$, material de contenido medio.
 Para otros materiales, multiplíquese por el factor de corrección.



Cuando no se dispone de datos para la capacidad calorífica, a presión constante de líquidos puede utilizarse la Regla de Kopp, como se verá más adelante.

EJEMPLO 4.1

En la Tabla 4.1 se encuentra que a 80 °C, la capacidad calorífica, c_p , para el benceno tiene un valor de 0.465 Kcal/kg C°.

Recalcule este valor a partir del nomograma y de las ecuaciones disponibles en este capítulo y los apéndices y encuentre el porcentaje de error.

SOLUCIÓN:

En la Figura 4.1, el punto 23 representa el benceno, entre 10 y 80 °C, en unidades de basemasa consistentes. Uniendo la temperatura de 80 °C con el punto 23 y prolongando la recta hasta la línea de la derecha se lee un valor de 0.464 Kcal/kg °C y el porcentaje de error es de 0.22.

b) A partir de la Tabla 4.3 la capacidad calorífica del benceno está dada por la ecuación:

$$c_p = -1.481 + 15.46 \times 10^{-3} T - 43.7 \times 10^{-6} T^2 + 44.09 \times 10^{-9} T^3$$

con c_p en unidades másicas consistentes, T en K, válida entre 6 y 250 °C.

La temperatura es de 80 °C, la cual equivale a 353 K y reemplazando la temperatura en la ecuación se encuentra que:

$$c_p = 0.47 \text{ Kcal/k}$$

El porcentaje de error es de 1.07 %.

c) En el Apéndice E se encuentra la siguiente ecuación para el benceno:

$$c_p = 1.2149 \times 10^{-1} + 3.694 \times 10^{-3} T - 8.9381 \times 10^{-6} T^2 + 8.8258 \times 10^{-9} T^3$$

en unidades másicas consistentes y T en K.

Reemplazando en ella la temperatura de 353 K, se encuentra que $c_p = 0.457 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$ y el porcentaje de error es de -1.72 %.

4.3 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE SÓLIDOS.

De nuevo, la capacidad calorífica de sólidos depende fundamentalmente de la temperatura. El caso general es que c_p aumente con ella (el Fe alfa por ejemplo disminuye). Tiende a un valor de cero cuando la temperatura tiende a cero absoluto.

Puede calcularse a partir de gráficas, ecuaciones y, como una aproximación, mediante la Regla de Kopp.

4.3.1 GRÁFICAS.

De manera similar a los gases, existen gráficas que dan la variación de la capacidad calorífica con la temperatura. Se utilizan de la misma manera. La Figura 4.8 muestra la capacidad calorífica de algunos elementos comunes y coques, en unidades másicas consistentes.

La Figura 4.4a da la capacidad calorífica de óxidos y la Figura 4.4b la de compuestos de calcio, en unidades de base masa consistentes.

Figura 4-3. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE ELEMENTOS COMUNES Y COQUES.
Tomada de Hougen-Watson-Ragatz

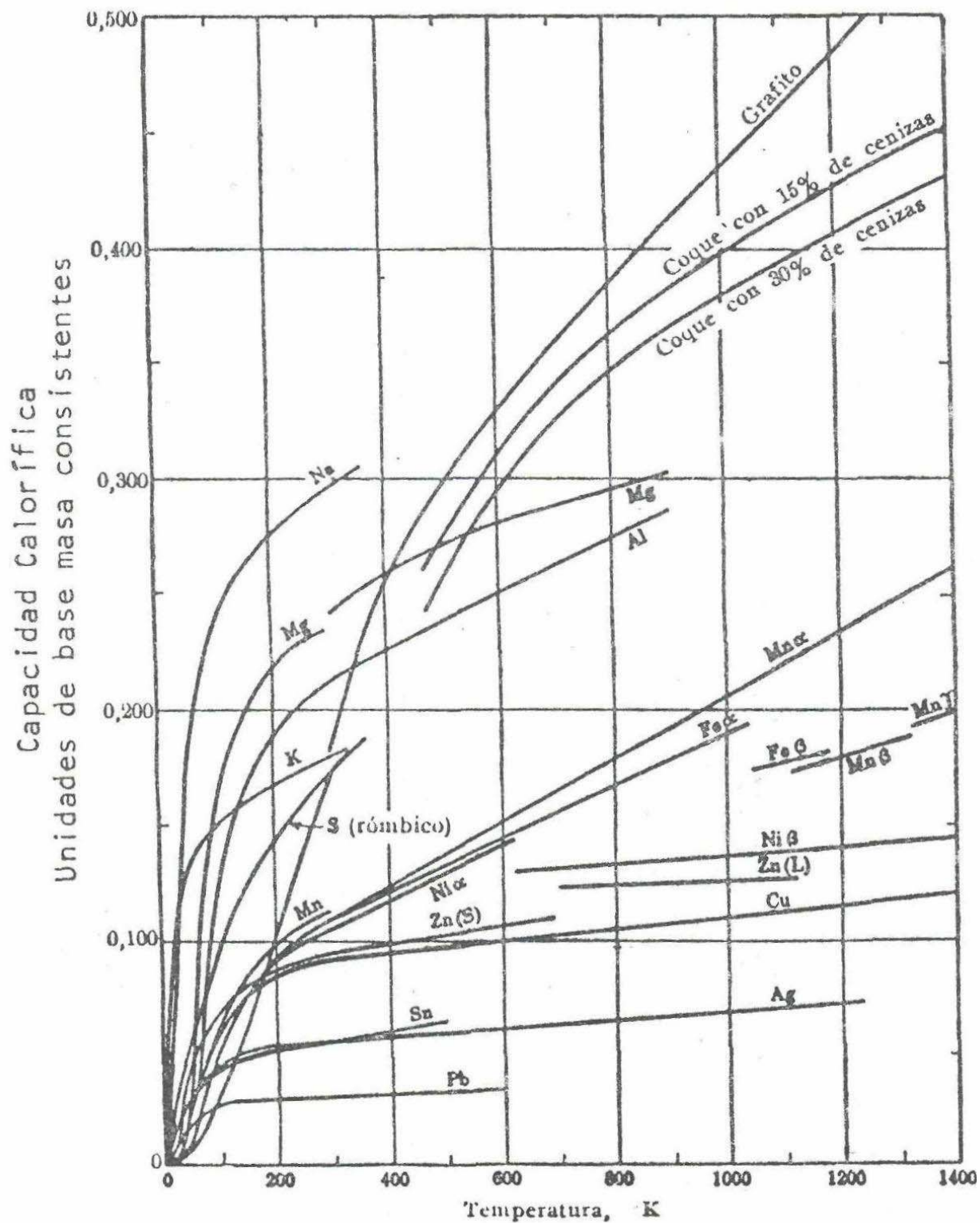


Figura 4-4a CAPACIDADES CALORÍFICAS DE ALGUNOS ÓXIDOS COMUNES.

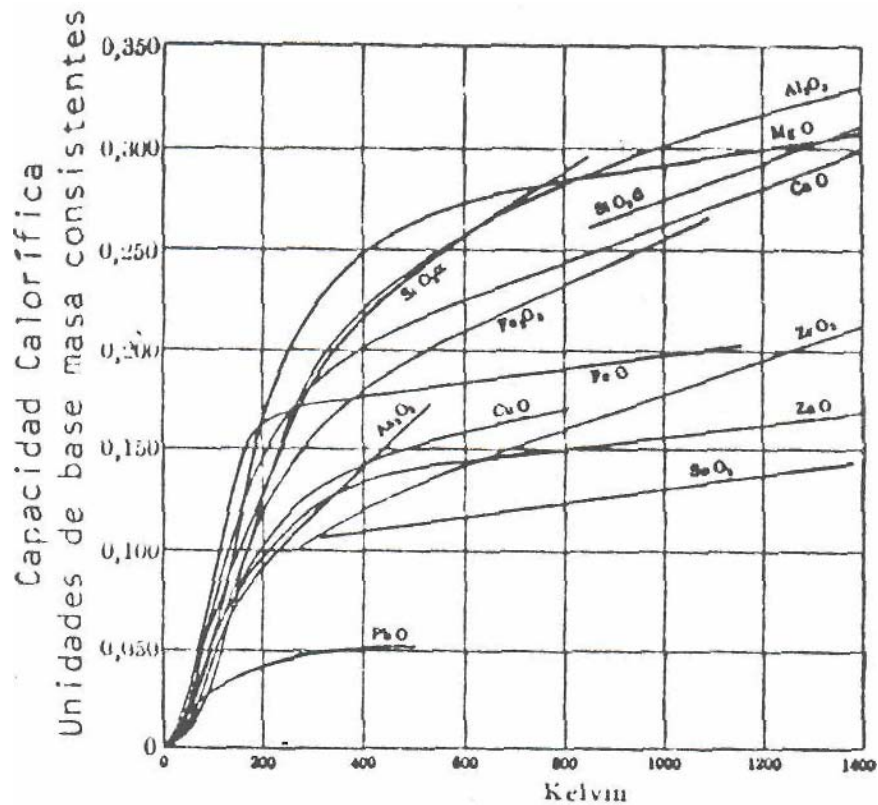
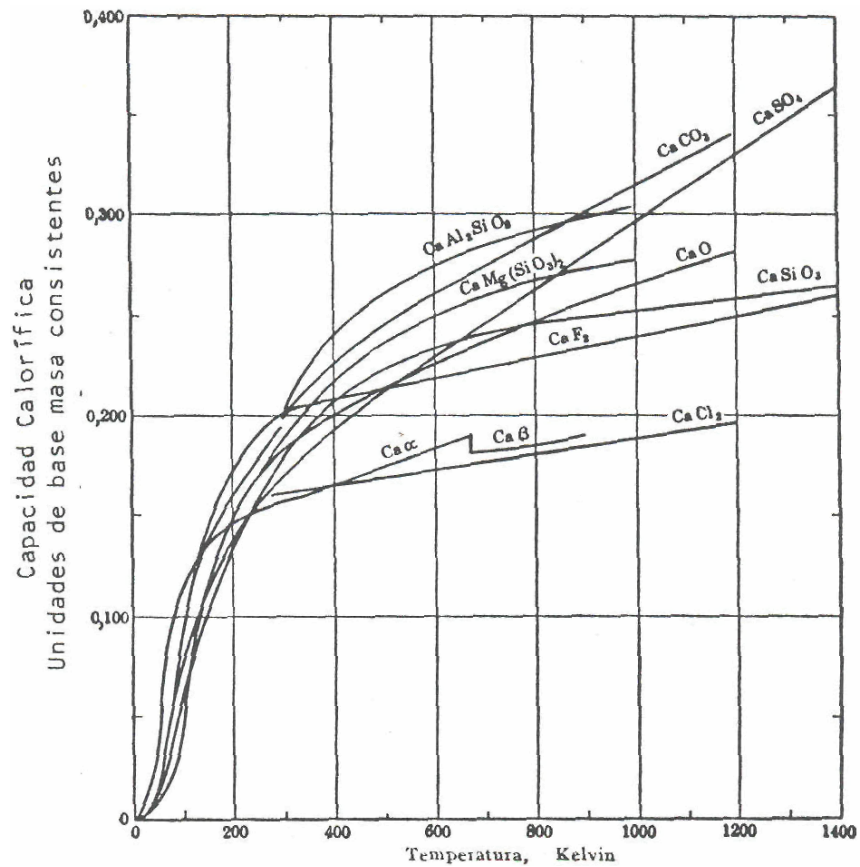


Figura 4-4b. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS DE CALCIO.



4.3.2 Ecuaciones.

Para los sólidos, las ecuaciones que describen el comportamiento de la capacidad calorífica con la temperatura tienen la forma general:

$$C_p = a + b T + c T^2 \quad 3.17$$

con la capacidad calorífica en unidades molares consistentes y la temperatura en K, de manera obligatoria, para que no se vaya a dividir por cero el tercer término del lado derecho de la ecuación.

La Tabla 4.5 da los valores de las constantes a, b y c; y el intervalo de temperatura en el que la ecuación es válida para diferentes elementos y compuestos comunes, tomadas del "Manual del Ingeniero Químico", Perry y Chilton, Editores.

**Tabla 4-5. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE SÓLIDOS.
CONSTANTES PARA LA ECUACIÓN $c_p = a + bT + c T^2$.
Unidades molares consistentes. Temperatura en K.**

SUSTANCIA	a	b x 10 ³	-c	INTERVALO, K	% DE INCERT.
Al	4.8	0.322		273 - 931	1
Al ₂ O ₃	22.08	0.8971	522500	273 - 1973	3
BaCl ₂	17.0	0.334		273 - 1198	?
BaSO ₄	21.35	1.41		273 - 1323	5
CaCl ₂	16.9	0.386		273 - 1055	7
CaCO ₃	19.68	1.189	307600	273 - 1033	3
CaO	10.00	0.484	10800	273 - 1173	2
CaSO ₄	18.52	2.197	156800	273 - 1373	5
C(gráfita)	2.673	0.2617	116900	273 - 1373	2
C(diamante)	2.162	0.3059	130300	273 - 1373	-
Cu	5.44	1.462		273 - 1357	1
CuO	10.87	0.3576	15060	273 - 810	2
Fe, alfa	4.13	0.638		273 - 1041	3
Fe, beta	6.12	0.336		1041 - 1179	-
Fe, gama	8.40			1179 - 1674	
Fe, delta	10.0			1674 - 1803	-
FeO	12.62	0.1492	76200	273 - 1173	2
Fe ₂ O ₃	24.72	1.604	423400	273 - 1097	2
Fe ₃ O ₄	41.17	1.882	979500	273 - 1065	2
FeS ₂	10.7	1.336		273 - 773	?
Pb	5.77	0.202		273 - 600	2
PbO	10.33	0.318		273 - 544	2
Mg	6.20	0.133	67800	273 - 923	1
MgCl ₂	17.30	0.377		273 - 991	7
MgO	10.86	0.1197	208700	273 - 2073	?
Ni, alfa	4.26	0.640		273 - 626	2
NH ₄ Cl, alfa	9.80	3.68		273 - 457	5
P, blanco	5.50			273 - 317	-
P, rojo	0.21	1.80		273 - 472	10
K	5.24	0.555		273 - 336	5
HBr	11.49	0.360		273 - 543	-
KCl	10.93	0.376		273 - 1043	2
KNO ₃	6.42	5.30		273 - 401	10
KNO ₃	28.8			401 - 611	-
Si	5.74	0.0617	101000	273 - 1174	2
SiC	8.89	0.291	284000	273 - 1629	2
SiO ₂ , cuarzo, alfa	10.87	0.8712	241200	273 - 848	1
Ag	5.60	0.150		273 - 1234	1

AgCl	9.60	0.929		273 - 728	2
AgNO ₃ , alia	18.83	1.60		273 - 433	2
Na	5.01	0.536		273 - 371	1.5
NaCl	10.79	0.420		273 - 1074	2
NaNO ₃	4.56	5.80		273 - 583	5
S, rómbico	3.63	0.640		273 - 368	3
S, monoclinico	4.38	0.440		368 - 392	3
Sn	5.05	0.480		273 - 504	2
SnCl ₂	16.20	0.926		273 - 520	?
Zn	5.25	0.270		273 - 692	1
ZnCl ₂	15.9	0.800		273 - 638	7
ZnO	11.40	0.145	182400	273 - 1573	1
ZnS	12.81	0.095	194600	273 - 1173	-

4.3.3 LEY DE DULONG Y PETIT. REGLA DE KOPP.

Cuando no se dispone de información para la capacidad calorífica de sólidos y líquidos, puede utilizarse una regla aproximada, que tiene el inconveniente de dar valores constantes e independientes de la temperatura y sólo debe ser utilizada como último recurso.

4.3.3.1 LEY DE DULONG Y PETIT.

Plantea que para los elementos sólidos la capacidad calorífica a volumen constante tiende a un valor invariable de 6.2 cal/at-g C° al aumentar la temperatura. Sin embargo, la temperatura a que se alcanza este valor no es la misma para todas las sustancias: el plomo lo alcanza a 100 K y el diamante a 2000 K, aunque muchos elementos alcanzan este valor a temperatura ambiente.

La anterior característica fue observada por primera vez por Dulong y Petit y a éste se le conoce como el valor de Dulong y Petit.

Esta regla es válida a temperatura ambiente y no puede ser aplicada a elementos con menor masa atómica que el potasio.

4.3.3.2 REGLA DE KOPP.

Es una ampliación de la ley anterior a los compuestos y plantea que:

"la capacidad calorífica de un compuesto es aproximadamente igual a la suma de la capacidad calorífica de los elementos que lo constituyen".

Para elementos de masa atómica inferior al potasio se asignan valores calculados a partir de datos experimentales

La regla se aplica a los líquidos, usando unos valores modificados para la capacidad calorífica de los diferentes elementos.

Para ambas fases se dan los datos respectivos en la Tabla 4.6. Es importante anotar que en el cálculo de una capacidad calorífica utilizando la Regla de Kopp deben tenerse en

cuenta todos los átomos de un elemento en su fórmula molecular y que la capacidad calorífica que se encuentra está expresada en unidades molares consistentes.

Tabla 4-6. VALORES PARA LA REGLA DE KOPP.
Temperatura: 25 °C. Unidades molares consistentes.

ELEMENTO	SÓLIDOS	LÍQUIDO
C	1.8	2.8
H	2.3	4.3
B	2.7	4.7
Si	3.8	5.8
O	4.0	6.0
F	5.0	7.0
P	5.4	7.4
S	6.2	7.4
Otros	6.2	8.0

EJEMPLO 4.2

Para el BaSO₄ sólido, calcule la capacidad calorífica a partir de la Regla de Kopp.

SOLUCIÓN

Tomando el valor de cada elemento de la Tabla 4.6 y multiplicando por el número de átomos en la molécula se tiene que:

$$c_p = (6.2 + 6.2 + 4 \times 4) \text{ cal/gmol K}^\circ = 28.4 \text{ cal/gmol}$$

el valor experimental es de 25.58 cal/gmol K°.

Se trata -de nuevo- de una aproximación utilizable sólo en última instancia, máxime cuando es un valor a 25 °C y no se conoce cómo varía con la temperatura, variación de suprema importancia en el cálculo de cambios entálpicos.

EJEMPLO 4.3

Calcule la capacidad calorífica, c_p , para el CuO, a partir de la información dada en este capítulo.

SOLUCIÓN:

a) En la Figura 4.6 la temperatura está expresada en grados Kelvin, por tanto $T = 200^\circ\text{C}$ y $T = 473 \text{ K}$. Leyendo en la figura:

$$c_p = 0.15 \text{ BTU/lb F}^\circ = 11.931 \text{ BTU/lbmol F}^\circ$$

b) A partir de la Tabla 4.5 se encuentra que c_p para el CuO está dada por la ecuación:

$$c_p = 10.87 + 0.3576 \times 10^{-2} T - 150600 T$$

en unidades molares consistentes y la temperatura en K, válida entre 273 y 810 K.

Reemplazando en la ecuación el valor de $T = 473 \text{ K}$, se encuentra que:

$$c_p = 11,188 \text{ BTU/lbmol } ^\circ\text{F}$$

c) A partir de la Regla de Kopp:

$$c_p = (6.2 + 4) \text{ BTU/lbmol } ^\circ\text{F} = 10.2 \text{ BTU/lbmol } ^\circ\text{F}$$

4.3.4 CARBONES.

La capacidad calorífica de diferentes clases de carbón, y de carbón que ha reaccionado parcialmente, puede estimarse combinando las capacidades caloríficas de los componentes que se reportan en el análisis aproximado. El Coal Conversion System Data Book cita las siguientes capacidades caloríficas de los componentes, basados en el trabajo de Kirov:

$$\text{Para carbono fijo: } c_p = 0.145 + 4.7 \cdot 10^{-2} T - 2.63 \cdot 10^{-7} T^2 + 5.25 \cdot 10^{-11} T^3 \quad 4-11$$

$$\text{Para cenizas: } c_p = 0.180 + 7.78 \cdot 10^{-5} T \quad 4-12$$

$$\text{Para materia volátil primaria: } c_p = 0.381 + 4.5 \cdot 10^{-4} T \quad 4-13$$

$$\text{Para materia volátil secundaria: } c_p = 0.699 + 3.39 \cdot 10^{-4} T \quad 4-14$$

Humedad: se utiliza la capacidad calorífica del agua líquida.

Ecuaciones en las cuales la capacidad calorífica está en unidades másicas consistentes y la temperatura en $^\circ\text{F}$.

La materia volátil secundaria, MVS, se define como igual al 10 % del carbón seco y libre de cenizas.

La materia volátil primaria, MVP, es la diferencia entre la materia volátil total y la materia volátil secundaria.

En estas condiciones, la capacidad calorífica de un carbón se calcula como el promedio ponderado, másico, de las capacidades caloríficas de sus componentes.

4.4 CAPACIDAD CALORÍFICA DE SOLUCIONES.

Se conoce información sobre la capacidad calorífica de soluciones acuosas, de diferentes solutos a diferentes concentraciones, en forma de gráficos y tablas.

Las capacidades caloríficas de soluciones no son aditivas (igual sucede con el volumen), lo que si ocurre con las mezclas de gases y sólidos, pero en ausencia de información puede considerarse que lo son.

La capacidad calorífica de soluciones aumenta con la temperatura, existiendo ecuaciones que describen este comportamiento.

En el caso de no existir información acerca de la capacidad calorífica de una solución acuosa, puede emplearse, como regla aproximada, la capacidad calorífica del agua, multiplicada por su fracción másica o molar en la solución. Esto es prácticamente cierto cuando se trata de soluciones diluidas.

Las Figuras 4.5a, b, c, d y e dan la capacidad calorífica para diferentes soluciones acuosas, a varias concentraciones y a una temperatura constante de 20 °C.

Las capacidades caloríficas de soluciones no acuosas pueden consultarse en las Tablas Críticas Internacionales.

En el Apéndice F se muestran valores puntuales para diferentes soluciones, tomadas del Manual del Ingeniero Químico, a una misma temperatura y diferentes concentraciones.

Figura 4-5a. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDOS A 20 °C

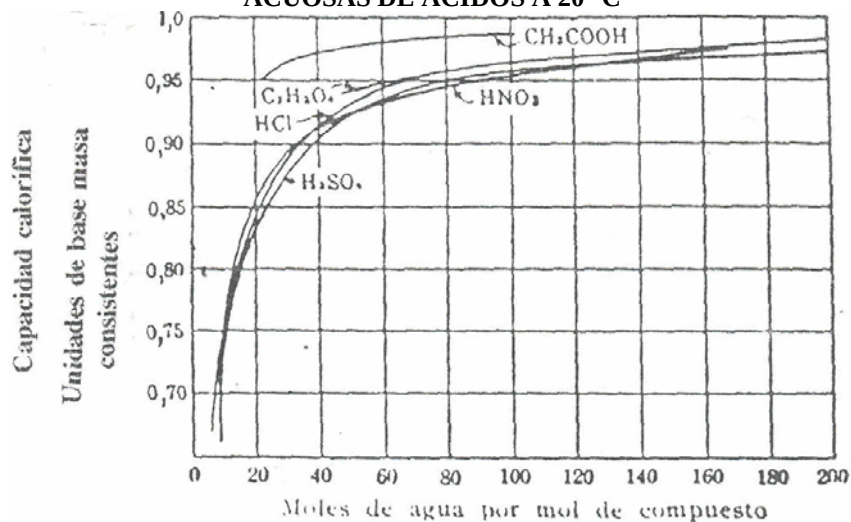


Figura 4-5b CAPACIDADES CALORÍFICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE BASES A 20 °C

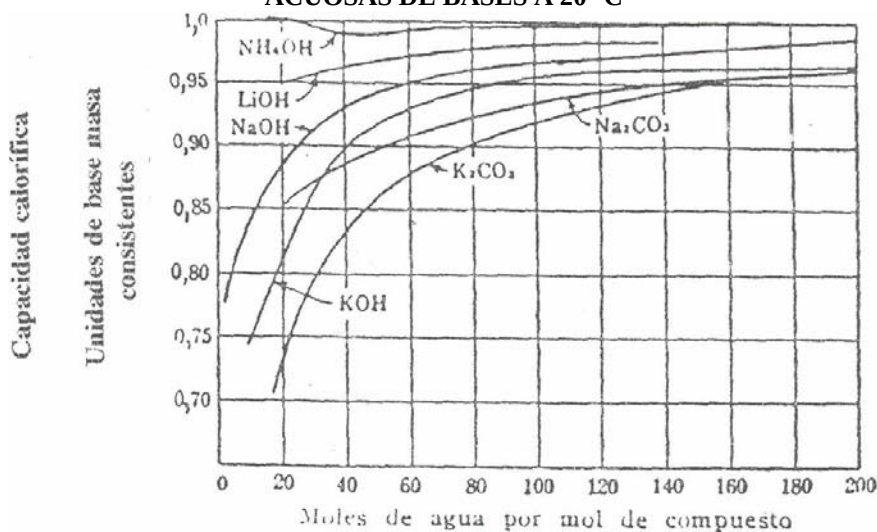


Figura 4-5c. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE CLORUROS A 20 °C

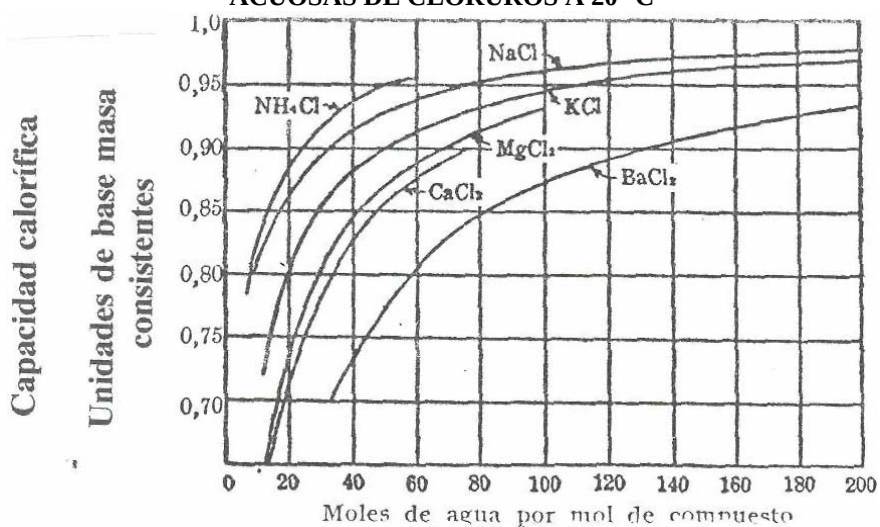


Figura 4-5d. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE SULFATOS A 20 °C

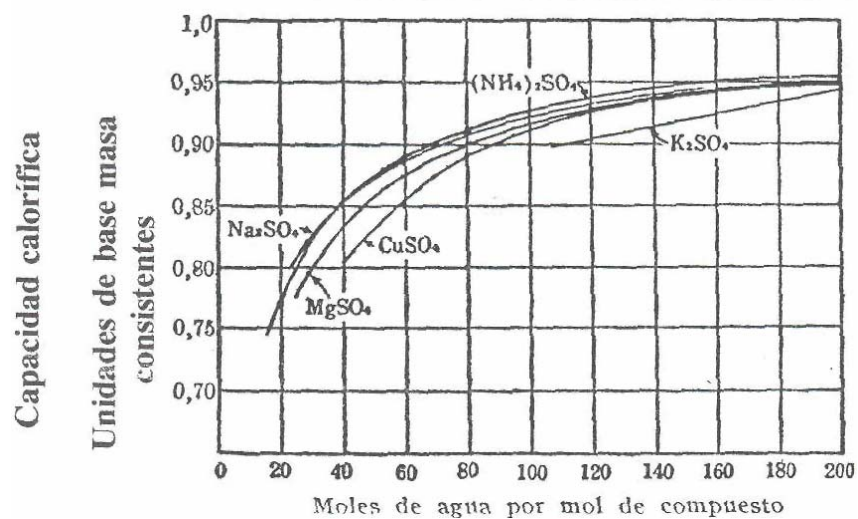
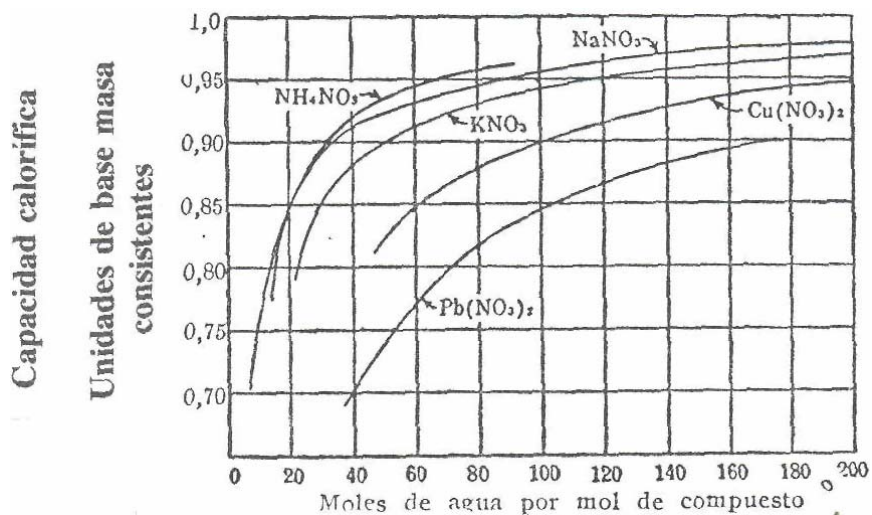


Figura 4-6. CAPACIDADES CALORÍFICAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS A 20 °C



4.5 CAPACIDAD CALORÍFICA PARA MEZCLAS DE GASES Y SÓLIDOS

Las capacidades caloríficas en estas fases tienen características comunes, las cuales se analizarán a continuación.

4.5.1 SÓLIDOS.

Si los sólidos de una mezcla no interactúan entre sí, ni forman soluciones sólidas (aleaciones), la capacidad calorífica de mezclas sólidas puede calcularse como la suma de las capacidades caloríficas de los constituyentes, multiplicada por su fracción molar o másica (dependiendo de las unidades de c_p) o sea un promedio ponderado:

$$c_{p,mezcla} = \sum x_i c_{pi} \quad 4-15$$

donde: x_i = Fracción molar o masica del compuesto i,
 c_{pi} = Capacidad calorífica para el compuesto i.

EJEMPLO 4.4.

Calcule, a 120 °F, la capacidad calorífica de un carbón cuyo análisis último es:

C fijo	42.4 %
MCV	36.4 %
Cenizas	10.6 %
Humedad	10.6%

SOLUCIÓN:

Se calcula inicialmente la cantidad de materia volátil secundaria y de materia volátil primaria. Se reemplaza la temperatura en cada expresión para calcular la capacidad calorífica de cada componente y luego se halla el promedio ponderado.

Materia volátil secundaria = $0.1 (0.424 + 0.364) = 0.0788$

Materia volátil primaria = $(0.364 - 0.0788) = 0.2852$

Reemplazando $T = 120$ °F en las ecuaciones de Kirov:

Carbono fijo : $c_p = 0.1977$ BTU/lb F°
MVP : $c_p = 0.435$ BTU/lb F°
MVS : $c_p = 0.7397$ BTU/lb F°
Cenizas : $c_p = 0.1893$ BTU/lb F°
Humedad : $c_p = 1.0$ BTU/lb F°

Por tanto, $c_p = (0.424 \times 0.1977 + 0.2852 \times 0.435 + 0.0788 \times 0.7397 + 0.106 \times 0.1893 + 0.106 \times 1.0)$ BTU/lb F°
 $c_p = 0.3922$ BTU/lb F°

4.5.2 GASES.

Los conceptos aplicados a la capacidad calorífica de mezclas sólidas son los mismos para las mezclas gaseosas, cuando sus calores de dilución son cero. Esto se cumple cuando el comportamiento de los gases es ideal o cuando los gases reales se encuentran a altas temperaturas y presiones bajas, donde este valor es despreciable.

Cuando las capacidades caloríficas de los gases se expresan en función de la temperatura mediante ecuaciones de la forma:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

la capacidad calorífica de una mezcla de i componentes puede calcularse por medio de la expresión:

$$c_{p,mezcla} = \sum (x_i a_i + x_i b_i T + x_i c_i T^2 + x_i d_i T^3) \quad 4-16$$

donde: a_i, b_i, c_i, d_i : Constantes de la ecuación para el componente i .
 x_i : Fracción molar del componente i ,
 T : Temperatura.

EJEMPLO 4.5

Los gases de combustión de una caldera tienen el siguiente análisis molar:

N 70 % CO 12 % O₂ 8 % H₂O 10 %

A partir del Apéndice B encuentre una ecuación que dé la capacidad calorífica de la mezcla gaseosa en función de la temperatura.

SOLUCIÓN:

En la siguiente Tabla se resumen los valores de las constantes a, b, c, d y e para los cuatro componentes de la mezcla:

COMPUESTO	X	$ax \cdot 10$	$bx \cdot 10^3$	$cx \cdot 10^6$	$dx \cdot 10^9$	$ex \cdot 10^{12}$
N ₂	0.70	2.94119	- 3.00681	5.45064	5.3186	- 4.25308
CO ₂	0.12	1.90223	79.6291	- 73.7067	37.4572	- 8.13304
O ₂	0.08	2.98832	- 11.3842	43.3779	- 37.0082	10.1006
H ₂ O	0.10	3.40471	- 9.65064	32.9983	- 20.4467	4.30228

Para la mezcla se tiene que:

$$c_{p,mezcla} = \sum (x_i a_i + x_i b_i T + x_i c_i T^2 + x_i d_i T^3 + x_i e_i T^4)$$

Reemplazando valores y efectuando se encuentra que:

$$c_p = 2.86664 \times 10 + 5.57493 \times 10^{-3} T + 1.74071 \times 10^{-6} T^2 + 3.08184 \times 10^{-9} T^3 - 2.71484 \times 10^{-12} T^4$$

con c_p en Joule/gmol K° y la temperatura en K.

Finalmente, otra información acerca de la capacidad calorífica para gases, líquidos, sólidos, soluciones y materiales diversos puede ser consultada en el Manual del Ingeniero Químico, Perry y Chilton Editores, en las Tablas Críticas Internacionales, en el Manual de Química de Lange, entre otros.

4.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES A ALTAS PRESIONES

La capacidad calorífica de los gases varía con la temperatura y con la presión. Su variación con la presión está dada por la ecuación:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad 4-17$$

Transponiendo P e integrando el primer miembro entre un valor conocido, en algún estado de referencia, a la misma temperatura se encuentra que:

$$(c_p - c_p^0)_T = (\Delta c_p)_T = -T \int_{p^0}^p \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} dp \quad 4-18$$

Ecuación que es la desviación de la capacidad calorífica, cuando se evalúa el cambio desde una presión baja, P^0 (gas ideal) hasta una presión real más alta. Ella se puede expresar en función de las propiedades generalizadas y evaluar la integral de manera gráfica, tal como se muestra en la Figura 4.7, de manera análoga a como se explicará para la propiedad entalpía en el Capítulo V.

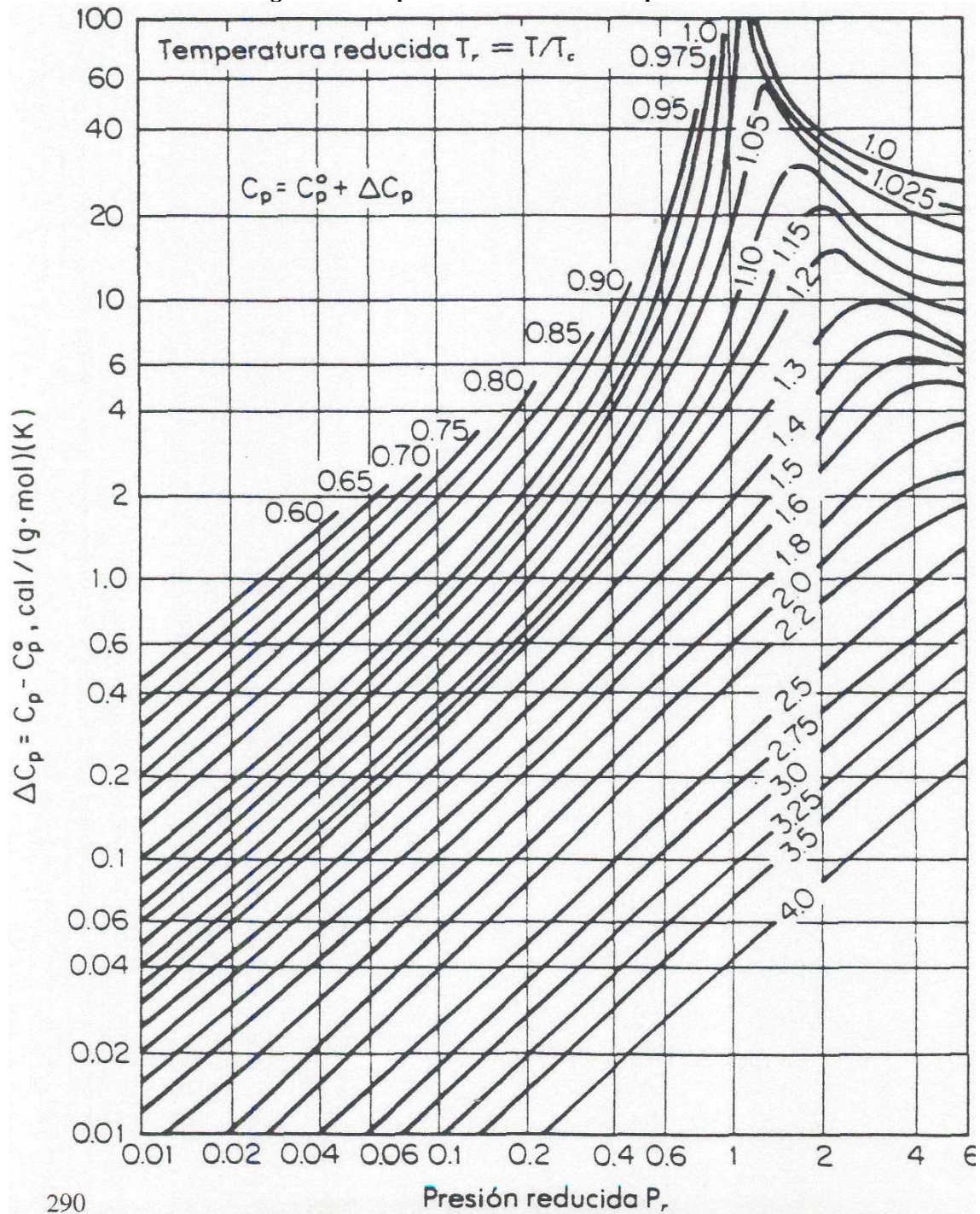
De manera similar puede demostrarse que la desviación de la capacidad calorífica a volumen constante, c_v , está dada por la ecuación:

$$(c_v - c_v^0)_T = (\Delta c_v)_T = T \int_{v^0}^v \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} dv \quad 4-19$$

En la Figura 4.7 se ha graficado la capacidad calorífica en función de la presión y la temperatura reducida, en ella puede observarse que c_p siempre aumenta con la presión.

Para hallar c_p del gas real, se calcula primero la capacidad calorífica del gas ideal a partir de una ecuación o nomograma y se busca la corrección que debe hacerse para utilizar la Ecuación 4.18, en la Figura 4.7, tal como se muestra en el siguiente ejemplo.

Figura 4-7. Capacidad calorífica a altas presiones



EJEMPLO 4.6.

Calcule la capacidad calorífica del propano a 200 °C y 60 bar. En el estado de gas ideal está dada por la ecuación:

$$C_p = 47.2659 - 1.31469 \times 10^{-1}T + 1.17 \times 10^{-3}T^2 - 1.69695 \times 10^{-6}T^3 + 8.189 \times 10^{-10}T^4$$

con T en K y c_p en $\text{Joule}/\text{kgmol} \cdot \text{K}$

Su temperatura y presión críticas son 369.971 K y 4256.68 kPa.

SOLUCIÓN:

La presión y temperaturas reducidas son:

$$P = 60 \text{ bar} = 6000 \text{ kPa} \quad T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C} = 473.16 \text{ K}$$

$$P_r = \frac{6000}{4256.68} = 1.41 \quad T_r = \frac{473.16}{369.971} = 1.28$$

De la Figura 4.7:

$$\Delta C_p = C_p - C_p^0 = 4.2 \frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} = 17.58 \frac{\text{Joule}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}$$

Reemplazando $T = 473.16$ en la ecuación se encuentra que:

$$C_p^0 = 108.92 \frac{\text{Joule}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}$$

$$c_p = \Delta C_p + C_p^0 = (108.29 + 17.58) \frac{\text{Joule}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}$$

$$c_p = 125.87 \frac{\text{Joule}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}$$

valor que significa una variación del 15.56 % con respecto al gas ideal.