

TERMODINÁMICA

Notas de clase

Tomás Gómez-Acebo

Octubre de 2005

tecnun

PRESENTACIÓN

Estos apuntes son una recopilación de notas de clase de la asignatura de Termodinámica; incluyen además en cada tema algunos problemas resueltos, bastantes de exámenes anteriores. La función de estas notas es servir de apoyo al estudio de la asignatura, pero en ningún caso pretenden sustituir el uso de libros de texto. Son fruto de varios años de docencia de esta asignatura en la Escuela de Ingenieros de San Sebastián, de la Universidad de Navarra.

La Termodinámica que se estudia en esta asignatura está enfocada sobre todo a las aplicaciones de la Ingeniería Mecánica; estas aplicaciones se estudian en los últimos temas. Los primeros temas presentan las leyes de la Termodinámica y su aplicación a materiales de interés en nuestro campo: los fluidos condensables y los gases. Por supuesto, la Termodinámica es una herramienta útil para otras partes de la ciencia y la ingeniería, pero el enfoque aquí presentado se centra en los fluidos de interés técnico.

Agradezco el esfuerzo que han dedicado varias personas en la elaboración de estas notas: Juan Carlos Ramos, Alberto Echeverría, Arantza Abad, Amaia Aramburu.

Soy consciente de que estas notas están bastante incompletas y son mejorables en muchos puntos. Pido disculpas por los posibles fallos, y agradeceré todo tipo de comentarios, sugerencias, notificación de erratas, etc., a la dirección tgacebo@tecnun.es.

Tomás Gómez-Acebo

Donostia–San Sebastián, octubre de 2005

TABLA DE CONTENIDOS

PRESENTACIÓN	III
TABLA DE CONTENIDOS	V
TEMA 1 - INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS Y DEFINICIONES	1
1. CONCEPTO DE LA TERMODINÁMICA.....	1
2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES.....	2
3. DIMENSIONES Y UNIDADES	9
4. TEMPERATURA Y LA LEY CERO	12
BIBLIOGRAFÍA	17
EJEMPLOS DE CAMBIOS DE UNIDADES.....	18
TEMA 2 - LA ENERGÍA Y EL PRIMER PRINCIPIO	2.20
1. TRABAJO EN SISTEMAS MECÁNICOS	2.20
2. TRABAJO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS.....	2.21
3. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.....	2.32
4. LA ENERGÍA INTERNA.....	2.35
5. EL CALOR	2.36
6. BALANCE DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS	2.37
BIBLIOGRAFÍA	2.39
TEMA 3 - LA SUSTANCIA PURA	3.40
1. EL POSTULADO DE ESTADO	3.40
2. ECUACIONES DE ESTADO	3.41
3. LA RELACIÓN P-V-T.....	3.45
4. RELACIÓN H-P-T	3.53
5. VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	3.54
BIBLIOGRAFÍA	3.61
PROBLEMAS RESUELTOS.....	3.61
TEMA 4 - EL GAS IDEAL	4.72
1. DEFINICIÓN DE GAS IDEAL	4.72
2. EL GAS PERFECTO	4.77
3. PROCESOS CUASISTÁTICOS EN GASES IDEALES	4.79
4. EL PROCESO POLITRÓPICO.....	4.82
BIBLIOGRAFÍA	4.85
PROBLEMAS RESUELTOS.....	4.85
TEMA 5 - EL VOLUMEN DE CONTROL	92
1. TRANSICIÓN DE MASA DE CONTROL A VOLUMEN DE CONTROL	92
2. CONSERVACIÓN DE LA MASA EN UN VOLUMEN DE CONTROL	94
3. CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN UN VOLUMEN DE CONTROL.....	97
4. ANÁLISIS DE VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO.....	100
5. ANÁLISIS DE TRANSITORIOS	102
BIBLIOGRAFÍA	104
PROBLEMAS RESUELTOS.....	105
TEMA 6 - EL SEGUNDO PRINCIPIO	6.112
1. INTRODUCCIÓN	6.112
2. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.....	6.113

3. MÁQUINAS TÉRMICAS	6.114
4. FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO	6.116
5. CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO.....	6.118
6. EL CICLO DE CARNOT	6.123
BIBLIOGRAFÍA	6.128
PROBLEMAS RESUELTOS.....	6.129
TEMA 7 - ENTROPÍA	7.131
1. LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS	7.131
2. DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA.....	7.134
3. VALORES NUMÉRICOS DE LA ENTROPÍA (SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE).....	7.138
4. BALANCE DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	7.143
5. BALANCE DE ENTROPÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL	7.143
BIBLIOGRAFÍA	7.143
PROBLEMAS RESUELTOS.....	7.144
TEMA 8 - APLICACIONES DE LA SEGUNDA LEY	8.157
1. ENTROPÍA GENERADA Y TRABAJO DISIPADO	8.157
2. TRABAJO EN PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN	8.158
3. EFECTIVIDAD DE PROCESOS ADIABÁTICOS	8.163
4. TRABAJO Y CALOR EN PROCESOS ISOTERMOS	8.167
5. EFECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE CALOR	8.169
6. TEST DE IMPOSIBILIDAD DE PROCESOS	8.172
BIBLIOGRAFÍA	8.174
TEMA 9 - MEZCLAS DE GASES IDEALES. AIRE HÚMEDO	9.175
1. PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS.....	9.175
2. MEZCLAS GASEOSAS CON UN COMPONENTE CONDENSABLE	9.180
3. AIRE HÚMEDO.....	9.181
4. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL AIRE HÚMEDO	9.185
5. DIAGRAMA PSICROMÉTRICO	9.191
6. PROCESOS CON AIRE HÚMEDO.....	9.192
BIBLIOGRAFÍA	9.200
PROBLEMAS RESUELTOS.....	9.200
TEMA 10 - MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN.....	10.202
1. EL PROCESO DE COMBUSTIÓN	10.202
2. ESTEQUIOMETRÍA DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN	10.205
3. COMBUSTIÓN EN RÉGIMEN ESTACIONARIO	10.207
4. COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE.....	10.209
BIBLIOGRAFÍA	10.209
PROBLEMAS RESUELTOS.....	10.210
TEMA 11 - CICLOS CON VAPOR.....	11.223
1. CICLOS DE RANKINE	11.223
2. FACTORES QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO	11.228
3. MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO	11.230
4. CICLOS DE RANKINE INVERSOS.....	11.234
BIBLIOGRAFÍA	11.234
PROBLEMAS RESUELTOS.....	11.235
TEMA 12 - CICLOS CON GAS. OTROS CICLOS.....	12.257
1. CICLO BRAYTON.....	12.257
2. CICLOS PARA MÁQUINAS DE COMBUSTIÓN INTERNA	12.258
3. TENDENCIAS ACTUALES EN LA PRODUCCIÓN DE POTENCIA	12.259
BIBLIOGRAFÍA	12.260
PROBLEMAS RESUELTOS.....	12.260

Tema 1 - INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

En este primer capítulo, tras una breve introducción histórica, se definen algunos conceptos que se emplearán durante todo el curso (sistema, propiedad, estado y proceso); y se presentan las tres variables más importantes: presión, volumen y temperatura, esta última con más detalle. Este tema es de referencia: habrá que volver durante el curso a las definiciones aquí presentadas.

1. CONCEPTO DE LA TERMODINÁMICA

La **ENERGÍA**, palabra griega que significa fuerza en acción, o capacidad para producir trabajo, es el protagonista principal de la Termodinámica.

La **TERMODINÁMICA** es la Ciencia que estudia la conversión de unas formas de energías en otras. En su sentido etimológico, podría decirse que trata del calor y del trabajo, pero por extensión, de todas aquellas propiedades de las sustancias que guardan relación con el calor y el trabajo.

La Termodinámica se desarrolla a partir de cuatro Principios o Leyes:

- Principio Cero: permite definir la *temperatura* como una propiedad.
- Primer Principio: define el concepto de *energía* como magnitud conservativa.
- Segundo Principio: define la *entropía* como magnitud no conservativa, una medida de la dirección de los procesos.
- Tercer Principio: postula algunas propiedades en el cero absoluto de temperatura.

El desarrollo histórico de esta ciencia no ha sido ciertamente lineal.¹

¹ Peter William Atkins ha expuesto así la cronología de las leyes termodinámicas (The Second Law, Scientific American Library 1984): *"There are four laws. The third of them, the Second Law, was recognized first; the first, the Zeroth Law, was formulated last; the First Law was second; the Third Law might not even be a law in the same sense as the others. Happily, the content of the laws is simpler than their chronology, which represents the difficulty of establishing properties of intangibles."*

2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

2.1 SISTEMA, PARED, ENTORNO, UNIVERSO

Sistema es una *porción del universo objeto de estudio*. Un sistema es una región restringida, no necesariamente de volumen constante, ni fija en el espacio, en donde se puede estudiar la transferencia y transmisión de masa y energía. Se debe definir cuidadosamente.

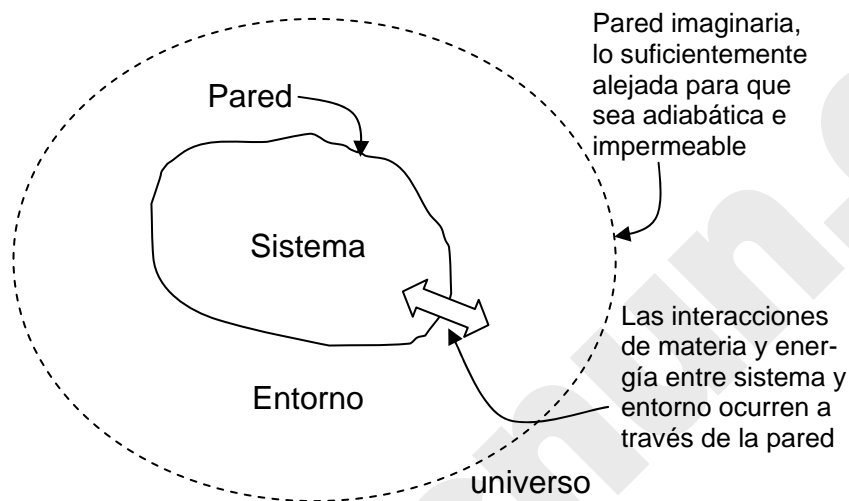


Figura 1.1 – *Conceptos de sistema, entorno, pared y universo.*

Todo sistema queda limitado por un **contorno, paredes, fronteras o límites del sistema**, que pueden ser reales o imaginarios. También se llaman **superficie de control**. La frontera separa el sistema del resto del universo; esta frontera puede ser material o no. A través de la frontera suceden los intercambios de trabajo, calor o materia entre el sistema y su entorno.

El **medio rodeante** o **entorno** es la parte del universo próxima al sistema y que se ve afectada en alguna medida por los procesos que ocurren en el sistema.

El **universo** es todo lo accesible a nuestro experimento. Para el termodinámico, el universo está formado por el sistema examinado y su entorno con el que es capaz de interactuar en su evolución:

$$\text{universo} = \text{sistema} + \text{entorno} \quad [1.1]$$

Por convenio, el universo para el termodinámico es un sistema aislado.

El Universo de la cosmología (con U mayúscula) no tiene por qué coincidir con el universo de la Termodinámica.

2.1.1 Tipos de sistemas

Los sistemas se clasifican según cómo sea la pared que los separa del entorno. En función de sus paredes o límites, un sistema puede ser:

- **Cerrado:** es una región de masa constante; se denomina **masa de control**. A través de sus límites sólo se permite la transferencia de energía, pero no de materia. La pared que rodea al sistema es **impermeable**.
- **Abierto:** en un sistema abierto es posible la transferencia de masa y de energía a través de sus límites; la masa contenida en él no es necesariamente constante. Se denomina **volumen de control**; la superficie limitante, que por lo menos en parte debe ser **permeable** o imaginaria, se llama **superficie de control**. Una pared también puede ser **semipermeable**, si permite el paso sólo de algunas sustancias.
- **Rígido:** no permiten el cambio de volumen.
- **Adiabático:** una pared adiabática es aquella que sólo permite interacciones en forma de trabajo entre el sistema y su entorno². Una pared **diatérmica** permite interacciones de energía de otras formas que no son trabajo³.
- **Aislado:** un sistema aislado no puede transferir materia ni energía con su entorno. El universo en su totalidad se puede considerar como un sistema aislado.

2.2 PROPIEDAD, ESTADO

Propiedad es cualquier **magnitud física evaluable** de un sistema.

El **estado** de un sistema está definido por el conjunto de propiedades (temperatura, presión, composición, etc.) que caracterizan este sistema, pero no por su **entorno** ni por su **historia**.

Algunas propiedades que definen el estado del sistema son **independientes**; por tanto, es posible escoger arbitrariamente algunas magnitudes como **variables de estado**, y considerar otras como **funciones** de esas variables de estado. Los siguientes términos son sinónimos: propiedad, variable de estado, función de estado.

² El concepto de trabajo se define en el Tema siguiente.

³ Otro modo de explicar la pared diatérmica es aquella que permite establecer equilibrio térmico a través suyo entre sistema y entorno, es decir, igualdad de temperaturas.

2.2.1 Propiedades extensivas e intensivas

Propiedades extensivas: Son aquellas que dependen de la masa del sistema, por ejemplo el volumen, y todas las clases de energía. Si un sistema está constituido por N subsistemas, el valor de una propiedad extensiva X para el sistema total, vendrá dado por

$$X = \sum_{i=1}^N X_i \quad [1.2]$$

siendo X_i la propiedad extensiva del subsistema i . Es decir, las propiedades extensivas son aditivas. Para designar las propiedades extensivas se utilizan letras mayúsculas (la masa m es una excepción importante).

Propiedades intensivas: Se definen en un punto. Son independientes del tamaño, masa o magnitud del sistema: por ejemplo la presión, temperatura, viscosidad y altura. Las propiedades extensivas se convierten en intensivas si se expresan por unidad de masa (**propiedad específica**), de moles (**propiedad molar**) o de volumen (**densidad de propiedad**). Las propiedades intensivas se representan con letras minúsculas, con la excepción de la temperatura T .

Por ejemplo, la energía se puede definir de las siguientes maneras:

- Energía (variable extensiva, aditiva): E [m^3]
- Energía específica (energía por unidad de masa): $e = \lim_{\delta m \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta m} \cong \frac{E}{m}$ [J/kg]
- Energía molar (energía por unidad de moles): $\bar{e} = \lim_{\delta N \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta N} \cong \frac{E}{N}$ [J/mol]
- Densidad de energía (energía por unidad de volumen): $\rho_E = \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta V} \cong \frac{E}{V}$ [J/m^3]

2.2.2 Características matemáticas de una propiedad o función de estado

Una propiedad o función de estado es una función de variables de estado. Para que una función Φ sea una función de estado, es necesario y suficiente que la **diferencial** $d\Phi$ sea una **diferencial exacta**. Las siguientes cuatro afirmaciones son equivalentes; si una de ellas se cumple, las otras tres también se cumplen:

1. Φ es una función de estado;
 2. $d\Phi$ es una diferencial exacta;
 3. $\oint d\Phi = 0$;
- [1.3]

$$4. \int_i^f d\Phi = \Phi_f - \Phi_i, \text{ independiente del camino recorrido.} \quad [1.4]$$

Comprobación de que una diferencial es exacta: si una función Φ depende de dos variables de estado x e y , es decir, $\Phi = \Phi(x, y)$, para un cambio elemental de Φ se cumple

$$d\Phi = M(x, y)dx + N(x, y)dy = \frac{\partial\Phi}{\partial x}dx + \frac{\partial\Phi}{\partial y}dy \quad [1.5]$$

entonces $d\Phi$ es diferencial exacta si y sólo si cumple la **regla de Schwartz** de las segundas derivadas cruzadas:

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial^2\Phi}{\partial y\partial x} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial x\partial y} \quad [1.6]$$

Ejemplo 1.1

Cierta propiedad $P = P(v, T)$ se puede expresar de la forma $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, donde R , a y b son constantes. Demostrar que la propiedad P es una función de estado.

Solución

Se aplica la regla de Schwartz (ecuación [1.6]):

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial T\partial v} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{R}{(v-b)^2};$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{v-b}; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v\partial T} = \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{R}{(v-b)^2} = \frac{\partial^2 P}{\partial T\partial v} \quad \text{q.d.e.}$$

2.3 COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

Los **coeficientes termodinámicos** son relaciones entre propiedades termodinámicas. Matemáticamente son derivadas parciales de una variable respecto de otra. Algunos ejemplos:

- Coeficiente de dilatación lineal, $\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \cong \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \text{ [K}^{-1}\text{]}$
- Calor específico isobaro, $C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cong \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} \text{ [J/kg K]}$
- Coeficiente de compresibilidad isoterma, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cong -\frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta P} \text{ [Pa}^{-1}\text{]}$

2.4 ESTADO TERMODINÁMICO. EQUILIBRIO

Estado termodinámico es una condición del sistema definida por determinados **valores** de sus propiedades termodinámicas. Estados idénticos de un sistema, presentan los mismos valores en sus propiedades, independientemente del proceso o transformaciones que haya podido efectuar para alcanzarlo.

Estado de Equilibrio: un sistema está en equilibrio cuando no tiene tendencia por sí mismo para cambiar su estado, y por tanto sus propiedades. Para comprobar si un sistema está en equilibrio habría que **aislarlo** (imaginariamente) y comprobar que **no evoluciona** por sí solo.

Si un sistema no posee en su interior fuerza alguna no equilibrada y las que ejerce a través de sus fronteras (si éstas no son rígidas) se equilibran con las del exterior que actúan sobre él, se encontrará en equilibrio mecánico (Figura 1.2); si la temperatura es uniforme en la totalidad del sistema y es la misma que la de su medio rodeante (cuando sus paredes sean diatérmicas) se encontrará en equilibrio térmico; cuando la composición química de un sistema permanece sin alteración lo tendremos en equilibrio químico; si no hay flujo de carga eléctrica a través de sus paredes y su carga interna es constante habrá equilibrio electrostático.

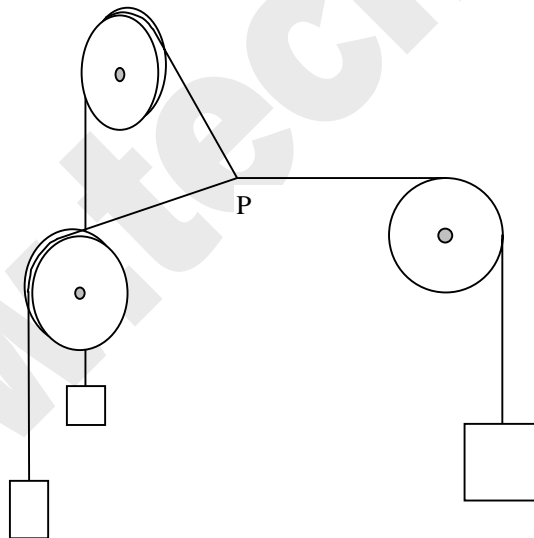


Figura 1.2 – Ejemplo de equilibrio mecánico. El punto P tiene una posición de equilibrio que viene dada por la magnitud de las tres masas y la distancia entre las poleas (leyes de la estática: balance de fuerzas). El punto no cambia de posición si no interviene alguna interacción desde el exterior. Una pequeña perturbación (un pequeño aumento δm de una de las masas, o un cambio δx de las posiciones de las poleas) desplaza la posición de P , pero si cesa la acción desde el exterior el punto vuelve a su posición de equilibrio.

Equilibrio Termodinámico: Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando satisface las condiciones de todos los equilibrios parciales. En el sistema no habrá flujo de

energía, materia, ni carga, etc., permaneciendo ellas y la composición, constantes en el interior.

Cuando se produce una variación de una o de varias o de todas las propiedades del sistema, se dice que se da un *cambio de estado* o *proceso*.

2.5 PROCESO

Un sistema experimenta un proceso, cuando se verifica un *cambio de estado*. Un cambio de estado puede conseguirse por distintos procesos.

Proceso cíclico: El estado final coincide con el inicial.

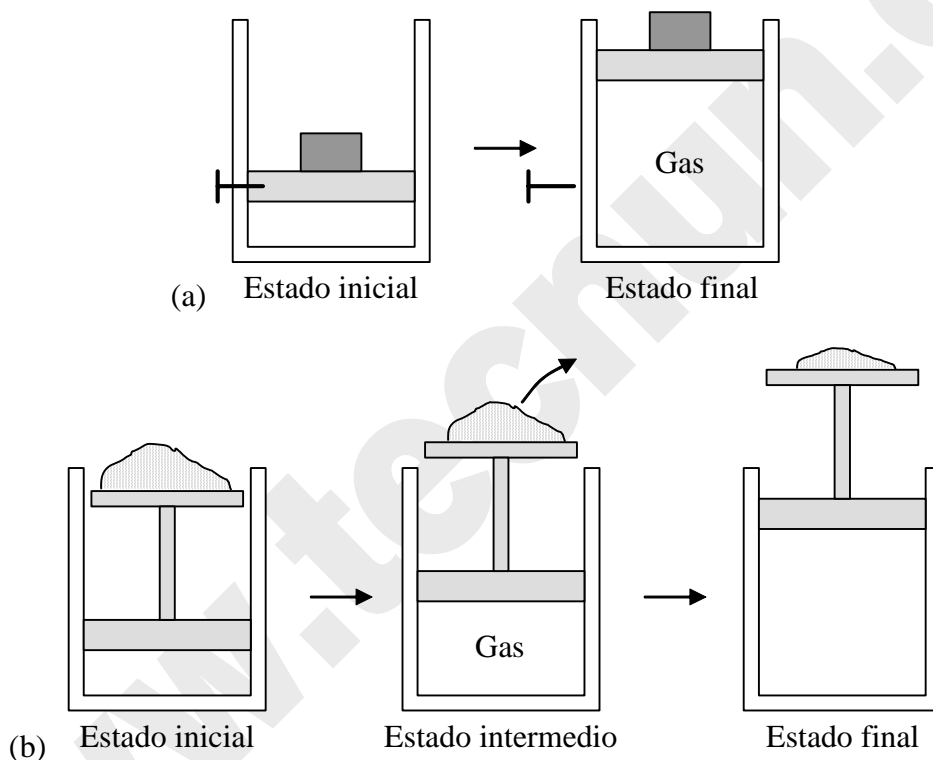


Figura 1.3 – (a) Proceso *no estático* de expansión de un gas. Al retirar la fijación, el sistema deja de estar en equilibrio, y evoluciona por sí solo hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Los estados intermedios no son de equilibrio. (b) Proceso *cuasiestático* de expansión de un gas. La fuerza exterior (peso de la arena) se va reduciendo infinitesimalmente. Todos los estados intermedios son de equilibrio.

Proceso cuasiestático: Todos los estados intermedios del proceso son estados de equilibrio (Figura 1.3b). Este proceso realmente no existe, es ideal o teórico. Puede aproximarse tanto más cuanto la causa o potencial dirigente del proceso varía en cantidades cada vez más pequeñas. Entonces cada nuevo estado producido, puede considerarse de equilibrio y viene definido por sus coordenadas y puede aplicársele las ecuaciones que las ligen. La representación en un diagrama vendrá dada por una curva continua.

Proceso no estático: Cuando no cumple las condiciones anteriores. Son los procesos de igualación (Figura 1.3a).

Proceso reversible: Es un proceso cuasiestático, que puede ser llevado de nuevo al estado inicial pasando por los mismos estados intermedios que el proceso directo, y sin que al final, ni en el sistema ni en el medio rodeante, quede ningún efecto residual que pueda revelar que se ha verificado el proceso. Para que esto último suceda, no debe haber rozamientos ni deformaciones, lo que se llaman *efectos disipativos*. Por último, adelantaremos que no habrá degradación de la energía y por ello ninguna generación o producción de entropía.⁴

Proceso irreversible: Son los procesos reales. En ellos siempre habrá degradación de energía y generación de entropía. Pueden ser de dos tipos:

- a) Cuando se verifiquen por cambios no estáticos (procesos de igualación), tengan o no efectos disipativos.
- b) Cuando haya efectos disipativos, aunque se verifiquen a través de cambios cuasiestáticos.

2.6 FASE

Una fase es una parte *homogénea* de una mezcla. Una mezcla de agua y hielo es bifásica. El aire seco es monofásico (gas), pero si hay condensación (nubes) es bifásico. El granito está compuesto de tres fases (cuarzo, mica y feldespato), que se distinguen a simple vista. Sin embargo, generalmente es necesario emplear herramientas más avanzadas (microscopio electrónico, difracción de rayos X, etc.), para distinguir las diferentes fases de una mezcla.

Homogéneo no implica *uniforme*, pues la homogeneidad no excluye gradientes internos de magnitudes intensivas.

2.7 SUSTANCIA PURA

Sustancia pura es un material formado por un sólo constituyente, en oposición a una *mezcla*.

Sustancia pura no significa sustancia *químicamente pura*: sustancia pura es la que, en el intervalo de propiedades estudiado, no se separa en sus componentes. Por ejemplo, en

⁴ "Toutes les opérations ci-dessus décrites peuvent être exécutées dans un ordre inverse. Le résultat des opérations inverses est la consommation de la puissance motrice produite et le retour du calorique du corps B au corps A: de sorte que ces deux suites d'opérations s'annulent, se neutralisant en quelque sorte l'une l'autre". Sadi Carnot (1796-1832), *Réflexions sur la puissance motrice du feu* (nacimiento del concepto de proceso reversible, 1824).

procesos físicos (calentamiento o enfriamiento, compresión o expansión) a temperatura ambiente o superior, el aire puede considerarse una sustancia pura; pero en procesos químicos (reacciones de combustión) o a bajas temperaturas (cuando se forma aire líquido), es necesario considerar el aire como una mezcla de sus componentes (oxígeno, nitrógeno, etc.).

3. DIMENSIONES Y UNIDADES

3.1 NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

Las *magnitudes extensivas*, p.ej. V , E , U ó A (área), se expresan con mayúsculas. La masa y el número de moles se denominan m y N ⁵.

Las *magnitudes intensivas específicas*, p.ej. v (volumen específico $\equiv V/m$), ρ (densidad $\equiv m/V$) ó u (energía interna específica $\equiv U/m$), se expresan en minúsculas. Las magnitudes intensivas puras, presión y temperatura (P y T), en mayúsculas.

Las *magnitudes intensivas molares*, p.ej. \bar{v} (volumen molar $\equiv V/N$), $\bar{\rho}$ (densidad molar $\equiv N/V$) ó \bar{u} (energía interna molar $\equiv U/N$), se emplean en minúsculas y con raya superior. No obstante, con frecuencia se prescindirá de la raya superior, y las unidades (molar o específica) se deducen del contexto.

3.2 VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD

Estas propiedades se pueden definir de la siguiente manera:

Volumen (V) es el espacio que ocupa una sustancia; se mide en metros cúbicos (m^3).

Volumen específico (v) es el espacio que ocupa la unidad de masa de una sustancia; se mide en metros cúbicos por kilogramo (m^3/kg).

Densidad (ρ) es la masa de la unidad de volumen de una sustancia; se mide en kilogramos por metro cúbico (kg/m^3).

De las definiciones se deducen las siguientes relaciones:

$$v = V/m \quad [1.7]$$

$$\rho = m/V \quad [1.8]$$

$$v = 1/\rho \quad [1.9]$$

⁵ Emplearemos N mayúscula para referirnos al número de moles para evitar una colisión de notación con el llamado exponente politrópico n de procesos en gases (Tema 4).

3.3 PRESIÓN

La presión se define como la fuerza por unidad de superficie ejercida por un fluido sobre una superficie real o imaginaria, en dirección normal a la superficie. En unidades SI la presión se mide en newton por metro cuadrado (N/m^2), unidad denominada Pascal (Pa).

En relación con la presión atmosférica, que es una referencia habitual, el N/m^2 resulta una unidad demasiado pequeña, por lo que se suele utilizar el bar, donde

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 0,1 \text{ MPa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ N/m}^2 = 1,01325 \text{ bar} = 101,325 \text{ kPa}$$

3.3.1 Presión en gases

En el caso de un **gas**, la presión es el resultado de los impactos de las moléculas del gas contra la pared (Figura 1.4). Como las moléculas se mueven en todas las direcciones, la presión es la misma con independencia de la orientación de la pared donde se mide: la presión es una **magnitud escalar**.

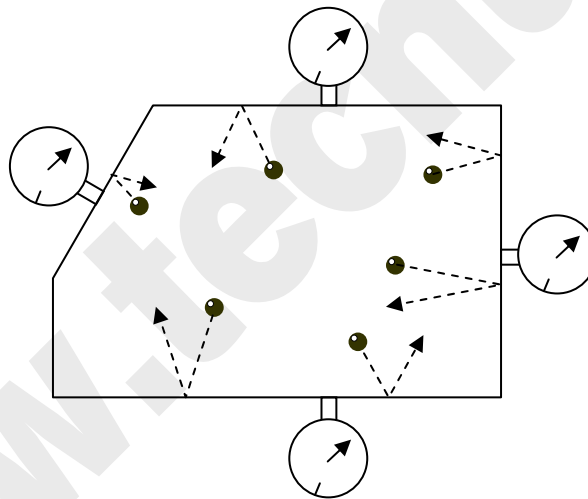


Figura 1.4 – La presión de los gases es el resultado de las colisiones de las moléculas con la pared: depende del número de colisiones y de la componente normal de la fuerza de cada colisión, por unidad de superficie. En ausencia de efectos gravitatorios, la presión es la misma en todas las superficies, con independencia de su orientación.

Para gases formados por mezcla de varias sustancias, la **presión parcial** es la contribución de cada gas a la presión total de la mezcla. Puede considerarse que la presión parcial de un gas es el resultado de las colisiones de las moléculas de ese gas contra la pared del recipiente.

3.3.2 Presión en líquidos

En el caso de **líquidos**, la presión se debe a la fuerza de la gravedad (peso) del líquido: se denomina **presión hidrostática**. Atendiendo a la Figura 1.5, la presión en el punto 2

será la presión atmosférica P_0 más la fuerza ejercida por el peso de la columna de líquido, por unidad de área:

$$P_2 = P_0 + \frac{F}{A} = P_0 + \frac{mg}{A} = P_0 + \frac{\rho Vg}{A} = P_0 + \rho gL$$

El término ρgL es el valor de la presión hidrostática del líquido.

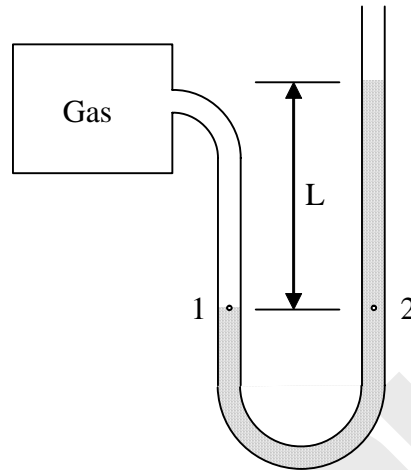


Figura 1.5 - Manómetro para la medida de presiones. La medida se basa en que los puntos 1 y 2 están a la misma presión: $P_{\text{gas}} = P_1 = P_2 = P_{\text{atm}} + \rho gL$.

3.3.3 Presión manométrica o relativa

Conviene distinguir entre **presión absoluta** y **presión manométrica**. En la Figura 1.5 se representa un manómetro para la medida de presiones. La medida de la presión se basa en la igualdad de presión para puntos situados a la misma altura ($P_1 = P_2$, vasos comunicantes). La presión manométrica del gas es ρgL , siendo ρ la densidad del líquido del manómetro, g la aceleración de la gravedad y L la altura manométrica. L puede ser negativo, luego la presión manométrica puede ser negativa. La presión absoluta del gas es la manométrica más la atmosférica⁶:

$$P_{\text{man}} = \rho gL \quad [1.10]$$

$$P = P_0 + P_{\text{man}} > 0 \quad [1.11]$$

Hay medidores de presión cuya medida es la presión manométrica (presión relativa), y otros miden la presión absoluta.

⁶ Para este razonamiento se supone que la presión del líquido manométrico ρ no cambia con la presión (líquido incompresible), y que la presión hidrostática del gas es despreciable (la presión del gas es idéntica a P_1).

4. TEMPERATURA Y LA LEY CERO

La temperatura es una propiedad esencial en Termodinámica. Su determinación cuantitativa (medida) se realiza con instrumentos llamados termómetros. La Ley Cero de la Termodinámica postula que es posible medir la temperatura, es decir, que la temperatura es una propiedad.

4.1 EQUILIBRIO TÉRMICO

La temperatura T es aquella propiedad que determina la capacidad de un sistema para intercambiar calor. Su unidad es el kelvin (K).

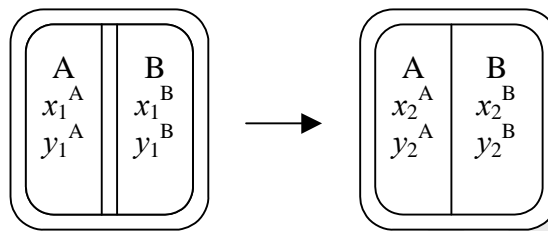


Figura 1.6 – Equilibrio térmico.

Suponemos dos subsistemas A y B cerrados de paredes adiabáticas, definidos respectivamente por sus variables de equilibrio $x_1^A, y_1^A, x_1^B, y_1^B$, ambos independientes entre sí. Si se sustituye la pared adiabática que los separa por otra diatérmica (ver Figura 1.6) se observa experimentalmente que se rompe el equilibrio existente y cada sistema varía su estado hasta alcanzar estados de un nuevo equilibrio, que llamaremos de **equilibrio térmico**. Los nuevos valores de las variables de estado que definen dicho equilibrio ya no son, como antes, independientes, sino que están ligados por una relación

$$F(x_2^A, y_2^A, x_2^B, y_2^B) = 0 \quad [1.12]$$

llamada **ecuación del equilibrio térmico**.

4.2 LEY CERO

Consideramos ahora tres subsistemas A, B y C, separados dos de ellos, A y B, por una pared adiabática, y C separado de A y B por paredes diatérmicas. Se observa experimentalmente que si, en virtud del equilibrio térmico, A-C y B-C están en equilibrio térmico, también lo están A-B, a pesar de no estar separados por una pared diatérmica, lo cual podría comprobarse permutando el tipo de pared entre A-B-C (ver Figura 1.7). Esto equivale a decir que la propiedad "equilibrio térmico" es **transitiva**, es decir:

Si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico cada uno de ellos con un tercero C, los sistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí.

Esto constituye el llamado **Principio Cero** de la Termodinámica, por el cual la existencia del equilibrio térmico entre dos sistemas puede verificarse a través de un sistema

intermedio llamado *termómetro*, sin necesidad de que los dos sistemas estén necesariamente en contacto a través de una pared diatérmica.

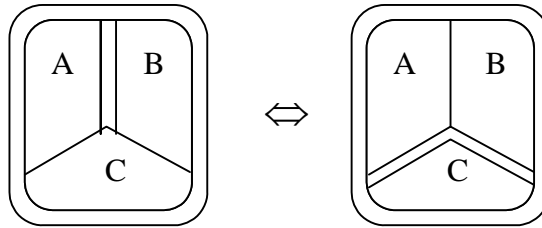


Figura 1.7 – Ley Cero de la Termodinámica.

4.3 TEMPERATURA EMPÍRICA

Temperatura empírica es aquella propiedad cuyo valor es el mismo para todos los sistemas que están en equilibrio térmico entre sí.

La formulación del Principio Cero es (ver Figura 1.7):

$$F(x^A, y^A, x^C, y^C) = 0 \quad [1.13]$$

$$F(x^B, y^B, x^C, y^C) = 0 \quad [1.14]$$

$$\Leftrightarrow F(x^A, y^A, x^B, y^B) = 0 \quad [1.15]$$

es decir, el equilibrio térmico entre A y B puede establecerse a través del equilibrio térmico con un sistema intermediario C llamado *termómetro*.

Despejando de [1.13] y [1.14] tenemos

$$x^C = f_A(x^A, y^A, y^C) = f_B(x^B, y^B, y^C) \quad [1.16]$$

Si, para más simplicidad, tomamos como fija la variable y^C del sistema termométrico, quedará

$$x^C = f_A(x^A, y^A) = f_B(x^B, y^B) \quad [1.17]$$

La existencia de equilibrio térmico entre dos sistemas (A, B) viene medida por una propiedad común (x^C) del sistema termométrico que llamaremos *variable termométrica*; su valor está indisolublemente ligado a las propiedades físicas del sistema medidor (*variable empírica*).

La representación gráfica de [1.17] para cada sistema dará lugar a una familia de curvas no intersectantes que son los lugares geométricos del sistema para los que el termómetro **señala** un mismo valor de la variable termométrica (llamadas *iso-termas*): Figura 1.8.

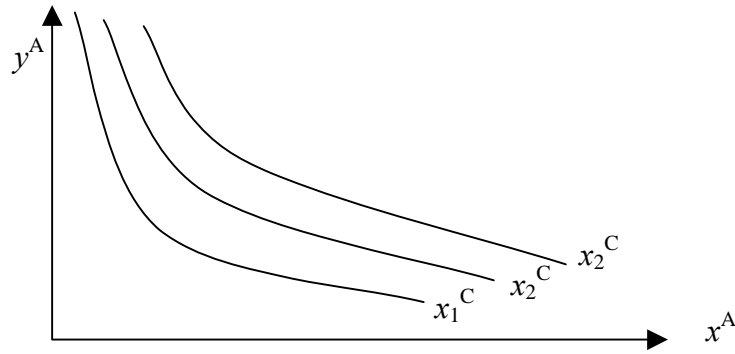


Figura 1.8 – Líneas de temperatura empírica constante (isotermas).

Se puede establecer una relación simple arbitraria (de tipo lineal, cuadrático, logarítmico, etc.) entre la **variable termométrica** x y una nueva variable llamada *temperatura empírica* t del tipo

$$t = ax + b \quad \text{o bien} \quad t = ax \quad [1.18]$$

que permite disponer de una escala más sencilla de valores, llamada *escala de temperatura empírica*, a través de dicha ecuación termométrica [1.18]. Esta ecuación debe cumplir las siguientes condiciones:

1. que sea *continua*, sin discontinuidades ni puntos angulosos;
2. que sea *biunívoca*, que a cada valor de x corresponda uno sólo de t y viceversa;
3. que sea *monótona* (ordinariamente de derivada positiva) para que sean del mismo signo el crecimiento de t y de x .

La combinación de [1.17] y [1.18] nos conduce a la expresión

$$t = f(x, y) \quad [1.19]$$

para un sistema dado, ecuación de estado térmica del sistema, cuya forma *depende* de la escala de temperatura considerada. No debe pues extrañar que el valor de t sea diferente, para un mismo valor de x e y del sistema, según cuál sea el sistema termométrico utilizado, es decir, el valor de t es *empírico*.

Los sistemas más usados como termómetros son:

- los de *líquido* cuya propiedad fija es la presión, y variable el volumen o mejor la longitud del fluido en el tubo (al ser la sección calibrada);
- los de *gas* que toman como propiedad fija bien la presión o bien el volumen.

Ejemplo 1.2

Identificar los conceptos mencionados anteriormente para un termómetro de capilar de mercurio, calibrado para la escala Celsius, empleado para medir la temperatura de un gas ideal.

Solución

- Variable termométrica x^C : la longitud L del capilar de mercurio.
- Propiedad fija y^C del termómetro: la cantidad total de mercurio, el volumen total del termómetro, la sección del capilar, etc.
- Ecuación termométrica [1.18]: suele suponerse una variación lineal, $t = aL + b$.
- Calibración: los valores de a y b se determinan con dos puntos fijos, longitud L_0 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (punto de fusión del hielo) y L_{100} a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (ebullición del agua a 1 atm):

$$0 = aL_0 + b; \quad 100 = aL_{100} + b \Rightarrow a = 100/(L_{100} - L_0), \quad b = -100 L_0/(L_{100} - L_0)$$

- Propiedades x e y del sistema: presión y volumen específico.
- Ecuación de estado térmica [1.19] del sistema medido:

$$t = f(P, v) = P \cdot v / R - 273,15$$

donde R es una constante propia de cada gas (ver Tema 4).

Algunos puntos fijos que se han empleado históricamente son: alcohol hirviendo ($\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$), hielo fundiéndose ($0\text{ }^\circ\text{C}$), agua hirviendo ($100\text{ }^\circ\text{C}$), temperatura del cuerpo humano ($37\text{ }^\circ\text{C}$), nieve con sal ($-18\text{ }^\circ\text{C}$), etc.

La Ley Cero permite una definición provisional de la temperatura (temperatura empírica), hasta que el Segundo Principio permita formular una definición termodinámica.

4.4 ESCALA DE TEMPERATURAS DEL GAS IDEAL

Para cuantificar el valor de la temperatura empírica es necesario establecer una escala de temperaturas. La escala Celsius emplea dos puntos fijos (los puntos de fusión y de ebullición del agua pura, a 1 atm de presión), a los que da arbitrariamente los valores numéricos de 0 y $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Sin embargo, cualquier magnitud física debe requerir de **un solo** punto fijo para su definición. Esto se consigue con el **termómetro de gas a presión constante** (Figura 1.9) o a **volumen constante**. Explicaremos el de presión constante por su mayor simplicidad.

El termómetro se introduce en un sistema cuya temperatura se desea medir. En el termómetro de gas a presión constante la propiedad termométrica es el volumen ocupado por el gas, manteniendo constante la presión de dicho gas. Gay-Lussac realizó medidas del volumen ocupado por el gas cuando el sistema analizado era hielo fundente ($t = 0\text{ }^\circ\text{C}$), y cuando el sistema era agua hirviendo ($t = 100\text{ }^\circ\text{C}$). Comprobó que, con independencia de la cantidad de gas introducida, la relación entre ambos volúmenes variaba poco según qué gas introdujera en el termómetro:

- N_2 : $V_{100} = 1,3749 V_0$

- Aire: $V_{100} = 1,375 V_0$
- O₂: $V_{100} = 1,3748 V_0$
- H₂: $V_{100} = 1,3752 V_0$
- Gas cualquiera (media): $V_{100} = 1,375 V_0$

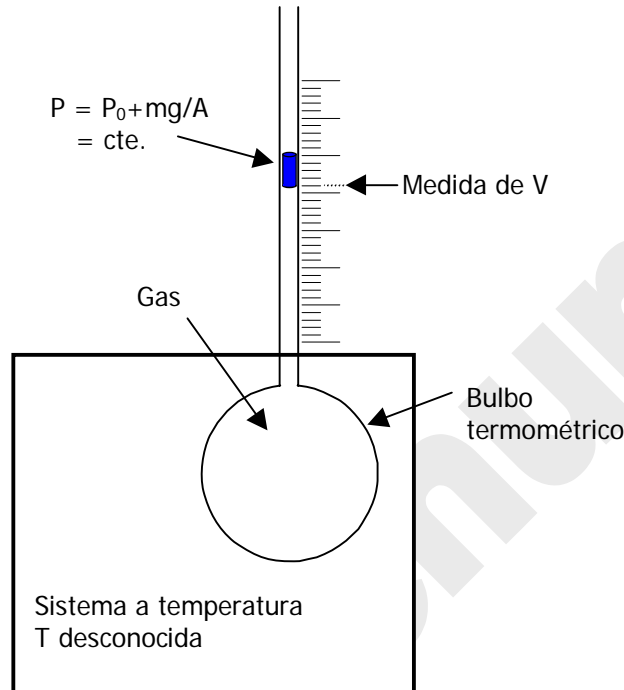


Figura 1.9 - Termómetro de gas a presión constante. La variable termométrica (es decir, la propiedad que varía con la temperatura) es el volumen ocupado por el gas. La presión del gas (el peso del pistón más la atmósfera) se mantiene constante.

Es decir, el **coeficiente de expansión térmica** de los gases (incremento relativo de volumen por unidad de aumento de temperatura) es

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P = \alpha = \frac{1}{V_0} \frac{V_{100} - V_0}{100 - 0} = 0,00375 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Se comprobó que la semejanza entre los gases era tanto mayor cuanto:

- el gas es más “permanente”;
- la presión del gas es menor.

De este modo, se puede hacer una abstracción denominada gas ideal, que sólo necesita un punto fijo de temperatura conocida (V_0) para la medida de cualquier otra temperatura:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) \quad \therefore \quad \frac{V}{\frac{1}{\alpha} + t} = V_0 \alpha$$

El **punto fijo** que se toma no es el punto de fusión del agua, sino el **punto triple del agua** (0,01 °C y 0,611 kPa), en el que coexisten en equilibrio hielo, agua líquida y vapor. En ese estado, el valor experimental más exacto por el momento es $\alpha = 0,0036609$ °C⁻¹. Si creamos una escala de temperaturas $\theta = 1/\alpha + t$, la medida del volumen será simplemente proporcional a la temperatura del sistema en esa escala:

$$\frac{V}{\theta} = V_0 \alpha \quad \text{siendo} \quad \theta = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad [1.20]$$

La escala θ es una medida independiente de la sustancia, directamente proporcional a la medida del termómetro, y con un cero físico. Es la **escala de temperaturas del gas ideal**; en el tema 6 veremos que esta escala coincide con la temperatura absoluta (Kelvin). Al punto de referencia (punto triple del agua) se le da un valor de la temperatura de 273,16, con unidades de Kelvin (K).

El termómetro es válido solamente para gases a muy bajas presiones; sólo entonces, el termómetro resulta ser independiente del gas contenido en el bulbo, y por tanto válido para establecer una escala universal (empírica) de temperaturas.

$$\boxed{\theta = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{PT}}} \quad [1.21]$$

También puede medirse la temperatura empírica con un **termómetro de gas a volumen constante**; se mide la presión del gas manteniendo constante el volumen que ocupa. El razonamiento es totalmente paralelo al del termómetro de gas a presión constante.

4.5 OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS

- Celsius: $t [^{\circ}\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15$; $\Delta t [^{\circ}\text{C}] = \Delta T [\text{K}]$
- Fahrenheit: $t [^{\circ}\text{F}] = t [^{\circ}\text{C}] * 1,8 + 32$; $\Delta t [^{\circ}\text{F}] = \Delta t [^{\circ}\text{C}] * 1,8$
- Rankine: $T [^{\circ}\text{R}] = T [\text{K}] * 1,8 = t [^{\circ}\text{F}] + 459,67$; $\Delta T [^{\circ}\text{R}] = \Delta T [\text{K}] * 1,8 = \Delta t [^{\circ}\text{F}]$

BIBLIOGRAFÍA

- P. PEROT, *A to Z of Thermodynamics*, Oxford, Oxford University Press, 1998. Diccionario de Termodinámica. Muy útil para fijar conceptos.
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 1–26.

- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 1–16.

EJEMPLOS DE CAMBIOS DE UNIDADES

Los cambios de unidades se basan en multiplicar por la unidad, es decir, por la equivalencia entre la misma magnitud expresada en dos unidades distintas; por ejemplo, si $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$, se puede decir que $1 = (60 \text{ s})/(1 \text{ min})$, o también $1 = (1 \text{ min})/(60 \text{ s})$ (según convenga).

Ejemplo 1.3

Un coche tiene una potencia nominal de 100 CV. Expresar la potencia en unidades SI.

Solución

Sabiendo que $1 \text{ CV} = 735 \text{ W}$:

$$100 [\text{CV}] \cdot \frac{735 [\text{W}]}{1 [\text{CV}]} = 73500 [\text{W}] = 73,5 [\text{kW}]$$

Ejemplo 1.4

Expresar en unidades SI el calor específico del agua líquida, $c_p = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$:

Solución

Sabemos que $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$; $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$; $1 \text{ } ^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$ (en incremento de temperatura, no en valores de temperatura):

$$1 [\text{cal/g } ^\circ\text{C}] \cdot \frac{4,1868 [\text{J}]}{1 [\text{cal}]} \cdot \frac{1 [\text{g}]}{10^{-3} [\text{kg}]} \cdot \frac{1 [^\circ\text{C}]}{1 [\text{K}]} = 4186,8 [\text{J/kg K}] = 4,1868 [\text{kJ/kg K}]$$

Ejemplo 1.5

Expresar la presión atmosférica estándar en unidades imperiales (psi, pounds per square inch, libras por pulgada cuadrada).

Solución

Sabemos que $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ in} = 2,54 \text{ cm}$; $1 \text{ lb} = 0,4536 \text{ kg}$; $1 \text{ kg-f} = 9,806 \text{ N}$:

$$1 [\text{atm}] = 101325 [\text{N/m}^2] \cdot \frac{1 [\text{kg-f}]}{9,806 [\text{N}]} \cdot \frac{1 [\text{lb}]}{0,4536 [\text{kg}]} \cdot \left(\frac{0,0254 [\text{m}]}{1 [\text{in}]} \right)^2 = 14,69 [\text{lb-f/in}^2] = 14,69 [\text{psi}]$$

Ejemplo 1.6

¿Cuál es la temperatura del cuerpo humano ($37 \text{ } ^\circ\text{C}$) en $^\circ\text{F}$?

Datos: $0 \text{ } ^\circ\text{C} = 32 \text{ } ^\circ\text{F}$; $100 \text{ } ^\circ\text{C} = 212 \text{ } ^\circ\text{F}$

Solución

$$t [^\circ\text{F}] = t [^\circ\text{C}] \cdot 1,8 + 32 = 37 \cdot 1,8 + 32 = 98,6 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Ejemplo 1.7

El precio de 1 kW·h de electricidad es 0,10 €, y 1 termia de gas natural cuesta 0,020 €. Comparar los precios en unidades coherentes.

Solución

Precio de la electricidad:

$$0,10 \frac{[\text{€}]}{[\text{kW}\cdot\text{h}]} \cdot \frac{1 [\text{h}]}{3600 [\text{s}]} = 2,77 \cdot 10^{-5} [\text{€/kJ}]$$

Precio del gas:

$$0,020 \frac{[\text{€}]}{[\text{termia}]} \cdot \frac{1 [\text{termia}]}{1000 [\text{kcal}]} \cdot \frac{1 [\text{cal}]}{4,186 [\text{J}]} = 4,77 \cdot 10^{-6} [\text{€/kJ}]$$

Luego, con estos precios, la electricidad es $2,77 \cdot 10^{-5} / 4,77 \cdot 10^{-6} = 5,81$ veces más cara que el gas natural.

Ejemplo 1.8

Un recipiente con gas tiene un manómetro como el de la Figura 1.5, con mercurio. La lectura del manómetro es $L=23$ cm. Calcular la presión del gas. ¿Cuál sería la altura manométrica si el líquido fuera agua?

Dato: densidad del mercurio, $\rho=13600$ kg/m³. Presión atmosférica, $P_0=1$ atm.

Solución

$$\text{Según la ecuación [1.11], } P = P_0 + \rho g L = 101325 [\text{N/m}^2] + 13600 [\text{kg/m}^3] \cdot 9,806 [\text{m/s}^2] \cdot 0,23 [\text{m}] \\ = 131998 [\text{N/m}^2] \cdot (1 [\text{kPa}]/10^3 [\text{N/m}^2]) = 132,00 \text{ kPa}$$

Si el líquido manométrico es agua, la altura manométrica será:

$$L = (P - P_0) / (\rho g) = (131998 - 101325) / (1000 \cdot 9,806) = 3,13 \text{ m}$$

Si se ponen todas las magnitudes de la expresión en unidades SI, el resultado es en unidades SI. Nótese que la densidad del agua es 1000 kg/m³ (¡no 1 g/cm³!).

Tema 2 - LA ENERGÍA Y EL PRIMER PRINCIPIO

Los conceptos de trabajo, calor y energía se emplean en el lenguaje corriente, y a veces intercambiándose. Esta percepción intuitiva no es suficiente para el análisis termodinámico, pues en ocasiones puede conducir a error.

En este capítulo se definen cuidadosamente los términos trabajo, energía y calor. Se muestra que representan tres conceptos no intercambiables pero con una clara relación entre ellos. Se enuncia la Primera Ley de la Termodinámica para un sistema cerrado, y se muestra cómo conduce a la ley de conservación de la energía.

1. TRABAJO EN SISTEMAS MECÁNICOS

La Mecánica define el trabajo como el producto escalar de una fuerza por el desplazamiento de su punto de aplicación. Para un desplazamiento diferencial el trabajo vale

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} \quad [2.1]$$

En termodinámica, donde las interacciones se estudian desde el punto de vista del sistema, esta definición se interpreta de la siguiente manera: cuando un sistema ejerce una fuerza sobre su entorno, provocando el desplazamiento de la frontera, el producto escalar de la fuerza por el desplazamiento de la frontera es el trabajo realizado por el sistema.

Este trabajo provoca evidentemente algún cambio en el entorno, por ejemplo el cambio de altura de una masa en un campo gravitatorio, o el estiramiento de un muelle. En lo que se refiere al sistema, todos estos cambios son equivalentes, puesto que han sido provocados por cambios idénticos en el sistema y en su frontera.

Hasta ahora sólo se han definido modos de trabajo en los que es fácil identificar la fuerza y el desplazamiento. En otros tipos de trabajo relacionados con fenómenos eléctricos, magnéticos y otros, puede ser más difícil identificar la fuerza y el desplazamiento. La definición del trabajo de la Termodinámica trata de cubrir todos los modos posibles, incluyendo por supuesto la definición de trabajo de la Mecánica.

2. TRABAJO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS

2.1 CONCEPTO DE TRABAJO TERMODINÁMICO

La termodinámica define el trabajo de la siguiente manera:

Trabajo es una interacción entre dos sistemas tal que cualquier cambio en cada sistema y su entorno podría haberse producido, exactamente, con el único efecto externo a ese sistema, del cambio en la altura de una masa en un campo gravitatorio.

Es decir, un sistema realiza trabajo sobre su entorno si los efectos de la interacción pueden reducirse exclusivamente al levantamiento o reducción de altura de un peso.

El trabajo es, por definición, una interacción; por tanto, requiere al menos de dos sistemas. En consecuencia, no hay trabajo si sólo se considera un sistema (sistema aislado). No todas las interacciones son en forma de trabajo. Para que una interacción se considere que es trabajo debe pasar el test expresado en la definición. Los ejemplos siguientes pueden aclarar este punto.

Ejemplo 2.1

Se considera una masa B unida a través de una cuerda que pasa por una polea sin fricción, a un bloque A que desliza sobre un plano horizontal, Figura 2.1. La caída de B provoca el deslizamiento de A con fricción.

Definimos el bloque y el plano como sistema A, y la masa como sistema B; es posible identificar la interacción entre A y B: tiene lugar en la frontera, y consiste en el movimiento de la cuerda estirada.

Para demostrar que esto es una interacción de trabajo, hay que realizar dos tests, uno para cada sistema: el test para el sistema A es el propio sistema B, puesto que el único efecto externo a A es el cambio de altura de un peso en el sistema B.

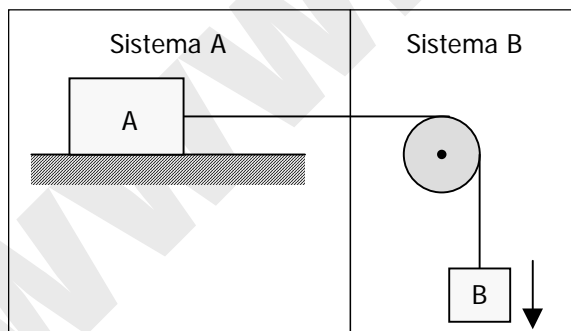


Figura 2.1 – Interacción en forma de trabajo..

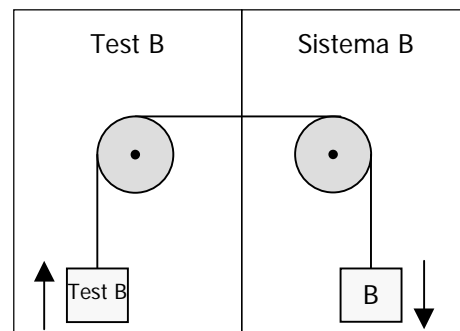


Figura 2.2

Para hacer un test del sistema B, se sustituye el sistema A por un sistema de test, "test B" en la Figura 2.2, que consiste en otro peso conectado a través de una polea sin fricción. Ahora en "test B" el único cambio es la elevación del peso, mientras que el sistema B repite, exactamente, el proceso original. También se repite exactamente el movimiento de la cuerda a través de la frontera. Como hemos demostrado que ambos sistemas A y B cumplen la definición de trabajo, la interacción es trabajo.

Si seleccionamos como un único sistema la combinación del bloque, el plano y la masa, no se puede identificar trabajo desde el punto de vista termodinámico, aunque ocurran cambios en el interior del sistema.

Ejemplo 2.2

Se considera una bombilla alimentada por una pila eléctrica, tal como se muestra en la Figura 2.3. Con el circuito cerrado, tiene lugar un proceso en el sistema. A través de la frontera pasa corriente por el circuito, provocando el encendido de la bombilla y el gasto de parte de la pila.

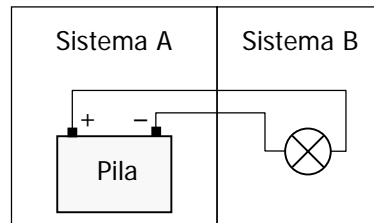


Figura 2.3 – Interacción en forma de trabajo.

Definimos la pila como sistema A, y la bombilla como sistema B. Existe una interacción, puesto que lo que ocurre en A afecta a B y viceversa. Aunque ningún peso cambia su altura, se puede demostrar que esta interacción es de trabajo, imaginando dos tests, uno para cada sistema. El test para el sistema A podría ser sustituir la bombilla por un motor eléctrico sin fricción que levante un peso (Figura 2.4). De este modo, es posible repetir exactamente el proceso ocurrido en el sistema A y su frontera, con el único cambio en el "test A" que sea el levantamiento de un peso.

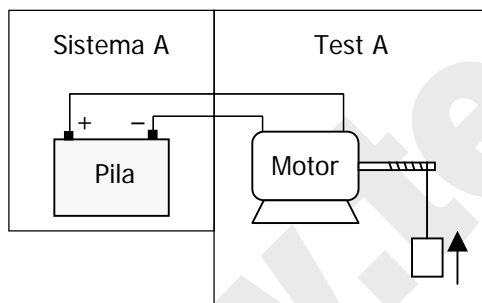


Figura 2.4

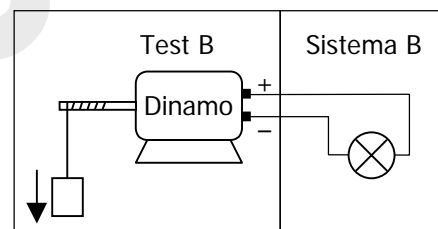


Figura 2.5

Del mismo modo, puede sustituirse la pila del sistema A por una dinamo sin fricción accionada por un peso que cae, resultando que los efectos en B serían los mismos que en el proceso original (Figura 2.5). Por tanto, es una interacción de trabajo.

Obviamente, si en vez de una bombilla hubiera un calentador eléctrico conectado a la pila, también la interacción entre la pila y el calentador sería en forma de trabajo.

Ejemplo 2.3

Se considera ahora una interacción que **no** es de trabajo.

Un bloque metálico A se saca de un frigorífico. Se pone en contacto con otro bloque B sacado de un horno (Figura 2.6). Obviamente, ocurre una interacción entre ellos, que puede comprobarse midiendo la temperatura empírica de ambos bloques.

Un test del sistema A puede ser el siguiente: una dinamo sin fricción accionada por un peso que cae aporta corriente a una resistencia eléctrica, que calienta el bloque frío del sistema A lo mismo que el proceso considerado (Figura 2.7). De este modo, se puede repetir el proceso en A siendo el único efecto externo al sistema A la caída de un peso.

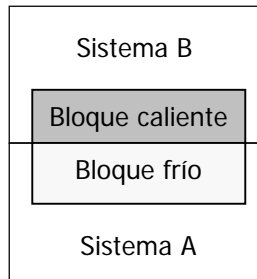


Figura 2.6 – Interacción que **no** es en forma de trabajo.

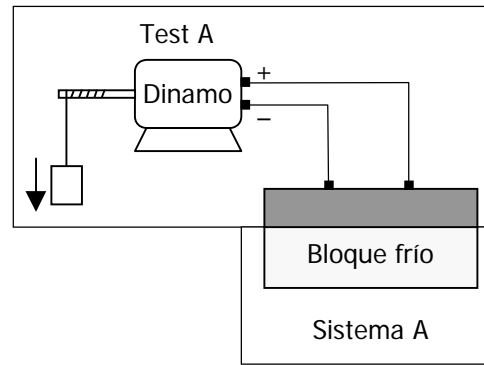


Figura 2.7

Sin embargo, no es posible encontrar un test para B cuyo único efecto sea el aumento de altura de un peso. Como sólo se ha podido realizar uno de los dos tests, esta interacción **no** es en forma de trabajo. Más adelante identificaremos esta interacción como calor.

2.2 MEDIDA DEL TRABAJO. CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN

El objeto de estudio de la Termodinámica es el sistema, y más en concreto –por razones históricas– los sistemas productores de energía. Por esta razón, el convenio de signos empleado es el contrario al de la Mecánica: para un sistema que realiza trabajo sobre su entorno, el trabajo se define como positivo.

En los tests realizados en el apartado anterior para estudiar la interacción de trabajo, el único efecto externo era el cambio de altura de un peso. Este cambio se usa para medir la interacción de trabajo de un sistema con su entorno:

$$W = W_{\text{sistema}} = (\Delta EP)_{\text{entorno}} = (mg\Delta z)_{\text{entorno}} \quad [\text{J}] \quad [2.2]$$

- $W > 0$: trabajo realizado por el sistema hacia el entorno (levantamiento de un peso en el entorno, $\Delta z > 0$).
- $W < 0$: trabajo realizado sobre el sistema desde el entorno (disminución de altura de un peso en el entorno, $\Delta z < 0$).

El trabajo **no es una diferencial exacta**, sino una **forma diferencial**. Es una **función de línea**, no una función de estado. Está **asociado a procesos** y **se manifiesta en la frontera** del sistema, **no es una propiedad** del sistema. El trabajo total en un proceso se calcula con la integral de línea a lo largo de ese proceso, y depende del camino:

$$\int_1^2 \delta W = W \quad [2.3]$$

En cambio, la variación de una función de estado no depende del camino sino sólo de los estados inicial y final. Por ejemplo, en el caso del volumen sí se cumple que:

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1 = \Delta V \quad [2.4]$$

Es decir, no se debe hablar de “trabajo de un sistema” sino de “trabajo hecho por (o sobre) un sistema en un proceso”; no “variación de trabajo, ΔW ” sino simplemente “trabajo, W ”. Los sistemas no tienen trabajo, sino propiedades, estados. El trabajo se manifiesta únicamente en los procesos, en los cambios de estado. (Estas mismas ideas valen para el calor, que se define más adelante.)

La **potencia** es el trabajo por unidad de tiempo,

$$\dot{W} = \frac{\delta W}{dt}; \quad W = \int_{t_1}^{t_2} \dot{W} dt \quad [\text{J/s} \equiv \text{W}] \quad [2.5]$$

El criterio de signos para la potencia es el mismo que para el trabajo.

El trabajo es una magnitud extensiva. Dividiendo por la masa del sistema o el número de moles, se puede hablar de trabajo específico o molar w [J/kg ó J/mol].

2.3 TRABAJO EN UNA FRONTERA MÓVIL

Cuando una fuerza externa \mathbf{F}_e actúa sobre la pared móvil de un sistema, se ejerce un trabajo. El trabajo realizado *por* el sistema se puede calcular a partir de

$$W = -\int_1^2 \mathbf{F}_e \cdot d\mathbf{x} \quad [2.6]$$

donde \mathbf{F}_e es la fuerza que ejerce el entorno sobre la frontera o pared del sistema. El signo menos (contrario al criterio de signos de la Mecánica, ec. [2.1]) tiene en cuenta que – cuando la fuerza y el desplazamiento tienen el mismo sentido– el trabajo del sistema es negativo, es decir, se realiza trabajo *sobre* el sistema.

Conviene insistir que *en Termodinámica se calcula el trabajo de un sistema como el trabajo realizado contra las fuerzas exteriores al sistema.*

2.4 TRABAJO EN SISTEMA COMPRESIBLE

Se considera un sistema cerrado (Figura 2.8) formado por un gas comprimido (línea punteada), contenido en un cilindro cubierto por un pistón pesado. Se retira la fijación que mantiene el pistón en su lugar, y se verifica un proceso. Si el pistón asciende, el gas se expande, realizando un trabajo sobre su entorno. El trabajo hecho por el gas se mide con el cambio de altura en el entorno, o sea, en el propio pistón (sin considerar el efecto de la presión atmosférica):

$$W_{gas} = m_p g (z_2 - z_1) = \frac{m_p g}{A} [A(z_2 - z_1)] = P_2 (V_2 - V_1) \quad [2.7]$$

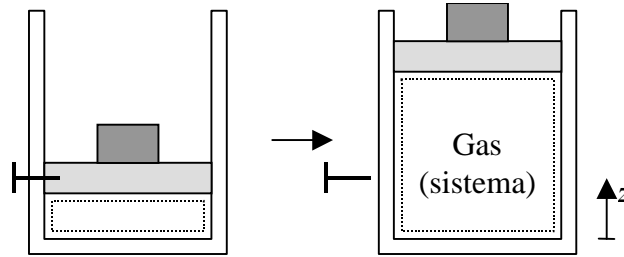


Figura 2.8 – Proceso de expansión no estática en un sistema compresible.

Nótese que la presión en el estado final, P_2 , es igual al peso del pistón dividido por su área, pues el estado final 2 es de equilibrio (el pistón “flota” sobre el gas); y el cambio de volumen del gas es igual al área del pistón multiplicada por su cambio de altura.

Los estados inicial (antes de retirar la fijación) y final son de equilibrio; sin embargo, no lo son los estados intermedios. Durante el proceso, la presión del gas puede no ser homogénea a lo largo del cilindro, y el pistón puede tener aceleraciones variables. No se conoce el valor exacto de la presión en el gas P ; aunque sí se sabe que es mayor que la presión final P_2 durante todo el proceso. De este modo,

$$W_{gas} = P_2 (V_2 - V_1) < \int_1^2 P dV \quad [2.8]$$

pues $P_2 < P$ durante todo el proceso.

En resumen, el trabajo del sistema sobre su entorno puede analizarse de la siguiente manera: la resistencia que el sistema debe vencer durante un cambio de volumen se puede expresar como una presión exterior equivalente, P_e , ejercida por el entorno sobre el sistema (en este caso, la presión exterior equivalente sería $P_e = m_p g / A$). Por tanto, el trabajo hecho por el sistema sobre su entorno es, en general,

$$W = \int_1^2 P_e dV \quad [2.9]$$

Obviamente, en un proceso de compresión la variación del volumen sería negativa, y $P_e > P$. Se deduce que, en general, tanto en compresión como en expansión,

$$W = \int_1^2 P_e dV < \int_1^2 P dV \quad [2.10]$$

2.5 TRABAJO EN PROCESOS CUASIESTÁTICOS

Cuando un sistema experimenta un proceso pasa a través de una secuencia de estados, algunos de los cuales pueden ser estados de equilibrio y otros estar muy alejados del equilibrio. En el ejemplo del apartado anterior (Figura 2.8), si la presión del gas es claramente mayor que la fuerza ejercida por el pistón por unidad de superficie (la presión externa equivalente), el pistón se verá acelerado por la resultante de esas dos fuerzas. Durante esta aceleración las condiciones del gas en un instante determinado pueden estar alejadas del equilibrio, es decir, que ese estado podría evolucionar sin ninguna interacción con el entorno.

Sin embargo, es posible imaginar un proceso donde el sistema está en equilibrio durante todas las etapas intermedias. En el ejemplo del gas en el cilindro, si la presión exterior equivalente es igual (o prácticamente igual) a la presión del gas durante el proceso de expansión, entonces en cualquier instante intermedio del proceso el gas estará en equilibrio.

Un proceso en el que el sistema pasa a través de una sucesión de estados de equilibrio es un *proceso cuasiestático*. El trabajo de un proceso cuasiestático se llama *trabajo cuasiestático*.

En la Figura 2.9 se visualiza un proceso cuasiestático, indicando el estado inicial, un estado intermedio y el estado final. La carga externa está ejercida por arena, de la que se van retirando granos uno a uno (elementos diferenciales de masa, δm , que provocan cambios elementales de la presión equivalente exterior, δP_e). Cuanto más fina es la arena, más próximo es el proceso a una sucesión *continua* de estados de equilibrio. De este modo, todos los estados intermedios son de equilibrio, hasta que se alcanza el estado final.

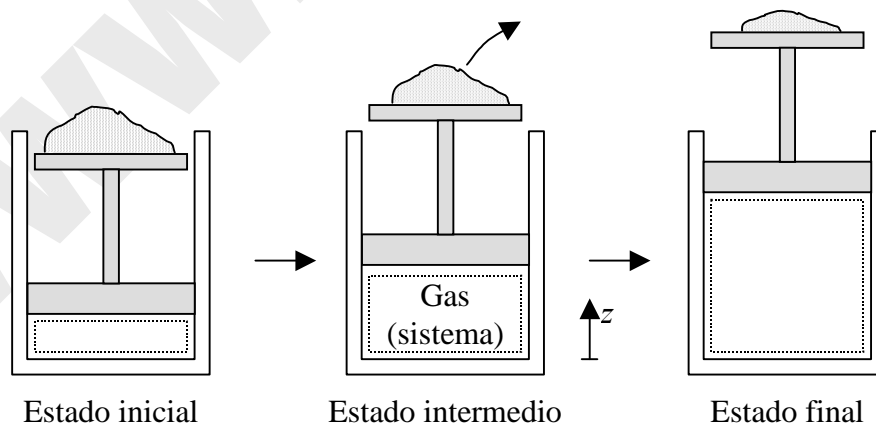


Figura 2.9 – Proceso de expansión cuasiestática en un sistema compresible.

Como en todo momento la presión del gas es igual a la presión exterior equivalente (y ambas varían durante el proceso), el trabajo hecho por el gas se calcula como

$$\boxed{W = \int_1^2 P_e dV = \int_1^2 P dV} \quad (\text{proceso cuasiestático}) \quad [2.11]$$

Comparando las ecuaciones [2.10] y [2.11] puede decirse que, en general,

$$W = \int_1^2 P_e dV \leq \int_1^2 P dV \quad [2.12]$$

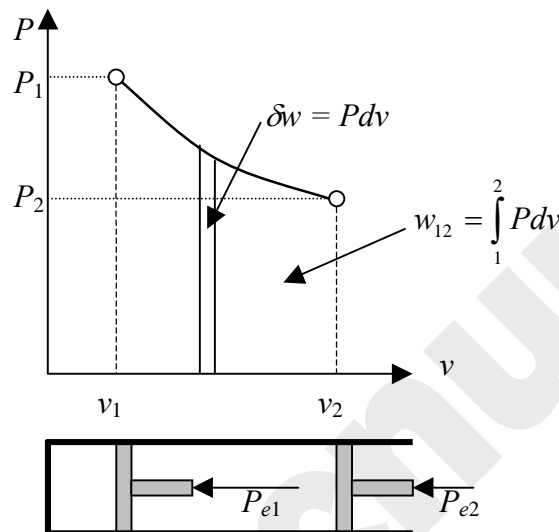


Figura 2.10 – El trabajo cuasiestático es el área bajo la línea de estados en el plano P - v .

El trabajo cuasiestático de un sistema compresible se puede representar como el área delimitada por la traza del proceso en el plano P - v (Figura 2.10). La traza del proceso se denomina la **línea de estados**, que sólo está definida en procesos cuasiestáticos.

Es evidente, a la vista de la ec. [2.12] y la Figura 2.10, que para un determinado cambio de estado, **el trabajo depende del camino recorrido**, no es sólo función de los estados inicial y final.

Ejemplo 2.4

Una esfera elástica de 0,5 m de diámetro contiene gas a 115 kPa. El calentamiento de la esfera la dilata hasta 0,62 m, y durante este proceso la presión es proporcional al diámetro de la esfera. Determinar el trabajo realizado por el gas.

Solución

Se sabe por el enunciado que la presión es proporcional al diámetro de la esfera, es decir, $P = k \cdot d = k \cdot 2r$, donde k es una constante que se deduce de las condiciones iniciales del problema:

$$115 \cdot 10^3 = 0,5 \cdot k ; \quad \text{despejando } k = 230 \cdot 10^3 \text{ N/m}^3.$$

Por otra parte, el volumen de la esfera se calcula a partir de $V = 4\pi r^3/3$, cuya diferencial es $dV = 4\pi r^2 dr$.

El proceso es cuasiestático, luego el trabajo vale:

$$W = \int_1^2 P dV = \int_{0,25}^{0,31} 2kr \cdot 4\pi r^2 dr = 7701 \text{ [J]} = \underline{\underline{7,7 \text{ [kJ]}}}$$

2.6 TRABAJO EN OTROS SISTEMAS

En los apartados anteriores se ha considerado el trabajo realizado por un gas (o un líquido) cuando se expande o es comprimido: es decir, en que la **fuerza exterior** se distribuye hidrostáticamente sobre la superficie de control del sistema (es decir, trabajo de cambio de volumen del sistema, contra una presión exterior). Hay otras formas de trabajo que podrían también ser relevantes en algunos sistemas.

2.6.1 Trabajo elástico o de resorte

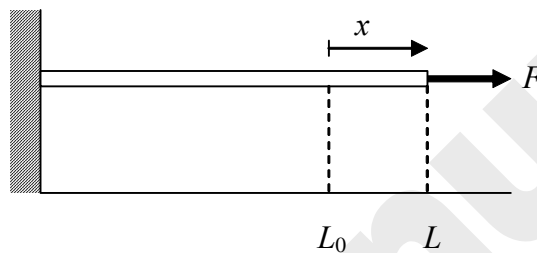


Figura 2.11 – Un muelle o barra, extendido bajo tensión de L_0 a L .

Para poder cambiar la longitud de un muelle, barra o alambre bajo tensión o compresión, es necesario aplicar una fuerza F que produzca una deformación x . Muchos materiales elásticos se deforman de manera lineal (deformación elástica), según la ley de Hooke:

$$F = k x = k (L - L_0) \quad [2.13]$$

donde k es una constante del resorte, L_0 es la longitud del material en ausencia de tensión, y L es la longitud del material deformado.

El trabajo asociado con la compresión o elongación del muelle viene dado por la ecuación [2.6] (el trabajo que se calcula ahora no es el del muelle, sino el de la fuerza exterior: por eso cambia el signo):

$$W_{\text{muelle}} = \int_1^2 F dx = \int_1^2 kx dx = \frac{k}{2} (x_2^2 - x_1^2) \quad [2.14]$$

Además de resortes y alambres, muchos materiales sólidos pueden describirse mediante la ley de Hooke, mientras no se supere el límite elástico. Suele ser más conveniente emplear la tensión σ y la deformación ε , asociados con el proceso, en vez de la fuerza y la elongación. La tensión es

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad [2.15]$$

donde A_0 es el área de la sección transversal del material sin deformar. La deformación relativa es

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad [2.16]$$

y para un cambio diferencial,

$$d\varepsilon = \frac{1}{L_0} dL \quad [2.17]$$

Por tanto, además de con la ecuación [2.14], el trabajo elástico puede calcularse según:

$$\delta W_{\text{elas}} = F dL = (\sigma A_0) L_0 d\varepsilon = V_0 \sigma d\varepsilon \quad [2.18]$$

Si la deformación se realiza a temperatura constante, el módulo isoterma de Young, $E_T = \sigma/\varepsilon$, proporciona la relación entre la tensión y la deformación. Por debajo del límite elástico, E_T es constante, y el trabajo elástico vendrá dado por

$$\delta W_{\text{elas}} = V_0 E_T \varepsilon d\varepsilon$$

que integrando queda

$$W_{\text{elas}} = \frac{V_0 E_T}{2} (\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2) \quad [2.19]$$

Esta expresión es análoga a la [2.14] para el cálculo de trabajo elástico en función de la constante del muelle k , o del módulo de Young E_T .

Valores típicos del módulo de Young (en GPa): acero 210; aluminio 60; carburo de wolframio (WC, metal duro) 500–600; hormigón 10–40; PVC 3,5; vidrio 70.

2.6.2 Alargamiento de una lámina superficial

Se requiere trabajo para estirar una hoja de hule o material plástico, inflar un globo o formar burbujas de vapor o líquido. Todos estos procesos requieren un cambio en el área superficial del material. La propiedad intrínseca llamada **tensión superficial** γ es una medida de la fuerza por unidad de longitud necesaria para mantener una superficie en un valor especificado de área (equivalente en 2D a la presión en 3D). El cambio de energía superficial para un cambio diferencial de área es una medida del trabajo de superficie requerido, y se calcula mediante

$$\delta W_{\text{superf}} = -\gamma dA \quad [2.20]$$

Las unidades de la tensión superficial pueden ser fuerza por unidad de longitud o energía por unidad de área. Los valores típicos para burbujas de líquido y gotas son del orden de $5 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$. La tensión superficial de los materiales sólidos es considerablemente superior a la de los líquidos, en algunos casos hasta por un factor de 10^5 .

2.6.3 Trabajo de torsión

El trabajo para aplicar un par τ en una barra y que gire un ángulo θ viene dado por

$$\delta W_{\text{torsión}} = -\tau d\theta \quad [2.21]$$

2.6.4 Trabajo eléctrico

Para mover una carga eléctrica a través de una frontera de sistema en presencia de un potencial eléctrico, se requiere trabajo. Ejemplos importantes son los condensadores y las pilas químicas (baterías).

El trabajo eléctrico asociado con el paso de una cantidad diferencial de carga dQ_c se calcula del siguiente modo. Para una diferencia de potencial V , una corriente I hace trabajo a razón de

$$\dot{W} = \delta W / dt = VI$$

Además,

$$I = dQ_c / dt$$

Por tanto, el trabajo eléctrico viene dado por

$$\delta W_{\text{elec}} = -V dQ_c \quad [2.22]$$

(No confundir la nomenclatura empleada aquí con el volumen V y el calor Q).

2.6.5 Trabajo de polarización y magnetización

Se hace trabajo sobre una sustancia contenida dentro de un campo eléctrico o magnético, cuando se altera dicho campo. Para el caso de un material dieléctrico que se encuentra dentro de un campo eléctrico, el trabajo suministrado del exterior para aumentar la polarización del dieléctrico viene expresado por

$$\delta W_{\text{polar}} = -V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad [2.23]$$

donde V es el volumen, \mathbf{E} es la intensidad del campo eléctrico y \mathbf{P} es la polarización o momento eléctrico dipolar del dieléctrico; el producto de ambas magnitudes vectoriales es el producto escalar.

Una ecuación similar para el trabajo hecho al aumentar la magnetización de una sustancia, debido a un campo magnético, se expresa mediante

$$\delta W_{\text{magnet}} = -V\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad [2.24]$$

donde V es el volumen, \mathbf{H} es la intensidad del campo magnético, \mathbf{M} es la magnetización por unidad de volumen y μ_0 la permeabilidad del vacío.

2.7 RESUMEN DE TRABAJOS CUASISTÁTICOS

En las secciones anteriores se han planteado diferentes formas cuasiestáticas de interactuar un sistema con su entorno, todas ellas en forma de trabajo. En todos los casos, el trabajo se calcula como el producto de una *fuerza generalizada* por el cambio en un *desplazamiento generalizado*. El producto de ambas magnitudes es el trabajo realizado.

Tabla 2.1 – Modos de trabajo cuasiestático.

Tipo de trabajo	Fuerza generalizada	Desplazamiento generalizado	Expresión de δW
Mecánico	F Fuerza	dx Desplazamiento	$\delta W = -Fdx$ [2.6]
Compresión	P Presión	dV Cambio de volumen	$= PdV$ [2.11]
Tensión superficial	γ Tensión superficial	dA Cambio de área	$= -\gamma dA$ [2.20]
Torsión	τ Momento	$d\theta$ Cambio de ángulo	$= -\tau d\theta$ [2.21]
Eléctrico	V Potencial eléctrico	dQ_c Cambio de carga	$= -VdQ_c$ [2.22]
Polarización	\mathbf{E} Campo eléctrico	$d\mathbf{P}$ Cambio de polarización	$= -V\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ [2.23]
Magnetización	\mathbf{H} Campo magnético	$d\mathbf{M}$ Cambio de magnetización	$= -V\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ [2.24]

La fuerza generalizada o fuerza impulsora es una propiedad *intensiva* que puede cambiar o no durante la interacción de trabajo. Por otro lado, el desplazamiento generalizado es una propiedad *extensiva* que debe cambiar para que haya interacción cuasiestática de trabajo. Por tanto, el desplazamiento se usa para caracterizar el tipo de trabajo, y se denomina *parámetro de trabajo cuasiestático*.

Por ejemplo, en trabajo de compresión, $\delta W = PdV$, la fuerza impulsora, P , es una propiedad *intensiva*. La presión puede cambiar o permanecer constante durante la interacción. Por otro lado, el volumen debe cambiar durante el proceso para que haya una interacción de trabajo no nulo. De este modo, el volumen es el parámetro de trabajo cuasiestático para este tipo de trabajo.

2.8 TRABAJO DISIPATIVO

Las formas de trabajo enunciadas hasta ahora responden a formas de trabajo conservativo o normales, donde –por la naturaleza del producto escalar– sólo importa la componente normal de la fuerza respecto a la superficie, es decir, la componente paralela al desplazamiento.

Sin embargo, también existen formas de trabajo disipativo, asociado a **componentes tangenciales** de la fuerza: es el caso de las fuerzas de viscosidad, rozamiento, efecto Joule, fenómenos de histéresis mecánica, etc. En todos estos casos el trabajo no cambia de signo al cambiar el signo de la diferencial del vector desplazamiento (a diferencia de las formas de trabajo conservativo). Además, siempre se trata de formas de trabajo aportadas desde el exterior, luego su signo es siempre negativo:

$$W_d \leq 0 \quad \text{siempre} \quad [2.25]$$

Como veremos más adelante, las condiciones para que un proceso sea **reversible** (es decir, que sea posible volver hasta el estado inicial pasando por los mismos estados intermedios y sin dejar señal alguna en el entorno del ciclo completo de ida y vuelta), son dos condiciones que deben cumplirse simultáneamente:

- *proceso cuasiestático;*
- *sin efectos disipativos.*

En lo sucesivo, distinguiremos las formas de trabajo conservativo (principalmente trabajo de compresión) y disipativo, de modo que el trabajo total de un sistema es la suma de ambos:

$$W = \int_1^2 P_e dV + W_d \quad \text{siendo } W_d \leq 0 \quad [2.26]$$

3. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El Primer Principio de la Termodinámica coincide esencialmente con el principio de conservación de energía. Sin embargo, veremos a continuación que la Primera Ley, tal como la postula la Termodinámica, no presupone los conceptos de energía, trabajo y calor, sino solamente el de trabajo; a partir de él, se deducen los conceptos de energía y de calor.

3.1 PROCESOS ADIABÁTICOS

Un proceso adiabático es aquél en el que sólo hay interacciones entre el sistema y el entorno en forma de trabajo.

Hay procesos en que ni siquiera hay interacciones en forma de trabajo (sistema aislado); pero lo que define un proceso adiabático es que, si hay interacciones, sólo pueden ser en forma de trabajo (como se definió en el apartado 2.1).

Pared adiabática es aquella a través de la cual sólo puede haber interacciones de trabajo. Si las paredes de un sistema son adiabáticas, sólo puede experimentar procesos adiabáticos.

3.2 EL PRIMER PRINCIPIO

El Primer Principio se formula para procesos adiabáticos.

Un determinado cambio de estado en un sistema se puede conseguir con procesos muy distintos, en los que –en principio– el trabajo tendrá distinto valor según sea el camino recorrido en cada proceso. Por ejemplo, en la Figura 2.12 se puede conseguir el mismo cambio de estado (aumento de la temperatura empírica del baño) tanto con una resistencia eléctrica como con la agitación violenta de un sistema de agitación mecánica.

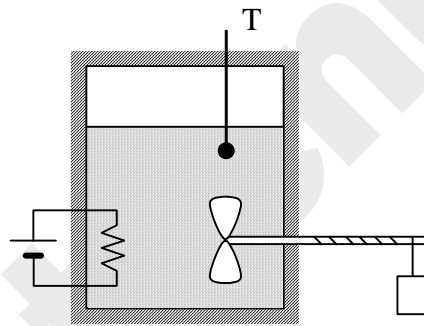


Figura 2.12 – Experimento desarrollado por Joule para enunciar el Primer Principio.

Sin embargo, si el *proceso* es *adiabático*, se observa que el trabajo aportado (es decir, el cambio de altura de un peso en el entorno) es siempre el mismo, con independencia de cómo sea el proceso. Esta observación experimental constituye el **Primer Principio de la Termodinámica**.

El trabajo de un sistema para cualquier proceso adiabático, entre dos estados dados, depende solamente de los estados inicial y final, y no del camino recorrido.

Luego si en sistemas adiabáticos el trabajo depende sólo del estado inicial y final y no de los detalles del proceso, se puede emplear para definir una *propiedad*, tal como se vio en el Tema 1. De este modo, el trabajo adiabático se emplea para definir una propiedad llamada *energía*. Más formalmente:

La energía, E , es una propiedad cuya variación se mide por el trabajo adiabático entre dos estados dados.

El cambio de energía en un ciclo es cero, como para cualquier propiedad. Existe un convenio de que la energía de un sistema aumenta cuando el trabajo es negativo, es decir, el entorno realiza trabajo sobre el sistema:

$$\boxed{E_2 - E_1 = \Delta E = -W_{adiab}} \quad [2.27]$$

Por tanto, puede decirse que un sistema rodeado de paredes adiabáticas es un *sistema conservativo*.

3.3 PROCESOS NO ADIABÁTICOS

En procesos no adiabáticos la variación de energía, ΔE , no tiene porqué coincidir con la entrada de trabajo ($-W$), y es necesario corregir la ec. [2.27] para tener en cuenta otras posibles interacciones que no son trabajo. Estas interacciones se denominan *calor*, Q . De este modo, el aumento de energía de un sistema en un proceso es igual a la suma de entradas de calor y trabajo al sistema:

$$E_2 - E_1 = Q + (-W) \quad \text{o bien} \quad \boxed{\Delta E = Q - W} \quad [2.28]$$

La ec. [2.28] es el principio de conservación de la energía para un sistema que experimenta interacciones con su entorno.

3.4 TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

Trabajo, calor y energía tienen las mismas dimensiones y la misma unidad de medida. La unidad básica de energía es el *julio* (J), que es el trabajo necesario para elevar un peso de 1 newton una altura de 1 metro. Otras unidades son el kJ, Btu (*British thermal unit*), kWh (kilovatio-hora).

La energía describe una propiedad cuyo valor es distinto para cada estado. Por otro lado, calor y trabajo son interacciones y no propiedades; por tanto, es imposible asignar un valor al trabajo o calor de un estado. Sólo se pueden medir en un *cambio de estado*. La notación empleada para describir estas magnitudes refleja estos conceptos.

El cambio elemental de energía entre dos estados adyacentes se denota como dE , que es una diferencial exacta desde el punto de vista matemático. Por tanto, un cambio finito entre dos estados es

$$\Delta E = \int_1^2 dE = E_2 - E_1 \quad [2.29]$$

y

$$\oint dE = 0 \quad [2.30]$$

Es posible integrar la ec. [2.29] incluso aunque no se conozca el proceso exacto entre los estados 1 y 2.

Las cantidades diferenciales de trabajo y calor *durante* un proceso que conecta dos estados adyacentes se denotan como δW y δQ , respectivamente. Los resultados de la integración entre dos estados son

$$\int_1^2 \delta Q = Q_{12} \quad [2.31]$$

y

$$\int_1^2 \delta W = W_{12} \quad [2.32]$$

El símbolo δ indica una cantidad pequeña que no es una diferencial exacta, sino una *forma diferencial*. La integración requiere conocer el proceso, y no describe el cambio de ninguna propiedad entre los estados 1 y 2. La diferencia de notación entre las ecs. [2.31]–[2.32] y la [2.30] tienen en cuenta este hecho.

Aunque tanto calor como trabajo son interacciones que *se manifiestan en la frontera* de un sistema, ambas difieren entre sí. El trabajo es una interacción que pasa el test de equivalencia de levantamiento de un peso. El calor, no.

Prácticamente todas las aplicaciones ingenieriles de la Primera Ley se reducen a dos categorías: (1) para unas interacciones en la frontera de un sistema dadas o conocidas, ¿cuáles son los cambios correspondientes en las propiedades del sistema?; y (2) para unos cambios dados en las propiedades, ¿qué interacciones pueden ocurrir en la frontera?

En los dos apartados siguientes se desarrolla el significado físico de la energía y el calor.

4. LA ENERGÍA INTERNA

La energía de un sistema se puede dividir en dos términos: unos que dependen de toda la masa del sistema respecto a unas coordenadas externas (es decir, la *energía cinética* y la *energía potencial*) y el resto de la energía, llamada *energía interna*, U .

$$E_2 - E_1 = (EC_2 - EC_1) + (EP_2 - EP_1) + (U_2 - U_1) \quad [J] \quad [2.33]$$

Por unidad de masa,

$$\begin{aligned} e_2 - e_1 &= (ec_2 - ec_1) + (ep_2 - ep_1) + (u_2 - u_1) \\ &= \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + (u_2 - u_1) \quad [J/kg] \end{aligned} \quad [2.34]$$

El significado físico de la energía interna es la suma de las siguientes contribuciones:

- Energía cinética de traslación de las moléculas. Esta es la forma dominante en los gases.
- Energía cinética de rotación de las moléculas. Dominante en líquidos.
- Energía cinética de vibración de los átomos en la estructura cristalina. Dominante en sólidos.
- Energía química de enlace entre átomos, energía de enlace entre núcleo y electrones. Sólo se manifiestan cuando hay reacciones químicas.
- Otras contribuciones: energía de enlace entre partículas del núcleo (se manifiesta en reacciones nucleares), energía de enlace entre las partículas subatómicas, etc.

De lo dicho se deduce que no existe un nivel cero absoluto de energía interna.

5. EL CALOR

El calor es una interacción entre dos sistemas que no es en forma de trabajo, y que modifica la energía del sistema. Por experiencia se conoce que la causa de un flujo de calor es una diferencia de temperatura entre dos sistemas.

5.1 CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN

El criterio de signos es contrario al que hemos establecido para el trabajo: calor comunicado al sistema, positivo.

- $Q > 0$: calor comunicado al sistema desde el entorno.
- $Q < 0$: calor retirado del sistema desde el entorno.

Lo mismo que el trabajo, el calor es una función de línea, no una función de estado. Su valor depende del camino recorrido.

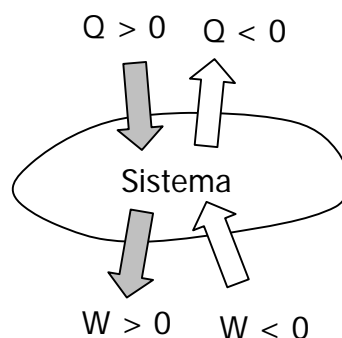


Figura 2.13 – Criterio de signos para el calor y el trabajo.

La **velocidad de transferencia de calor** es el calor por unidad de tiempo,

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt}; \quad Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt \quad [\text{J/s} \equiv \text{W}] \quad [2.35]$$

El **flujo de calor** es el calor transmitido por unidad de área,

$$\dot{q} = \frac{\delta \dot{Q}}{dA}; \quad \dot{Q} = \int_A \dot{q} dA \quad [\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \equiv \text{W m}^{-2}] \quad [2.36]$$

5.2 MODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Existen dos mecanismos básicos de transmisión del calor, que son la **conducción** y la **radiación térmica**. Además, se pueden obtener relaciones empíricas para calcular transferencias de energía que incluyan ciertos modos combinados, tales como la **convección**. En todos los casos, lo que se mide es la velocidad instantánea de transferencia de calor; y ésta depende de la diferencia de temperaturas entre los dos sistemas y de las características de la pared (aislante o conductora). En todo caso, a la vista de [2.35], puede decirse que un proceso **rápido** tenderá a ser adiabático.

A continuación se realiza una breve descripción de las características fundamentales de estos modos de transmisión de calor. (cfr. Moran y Shapiro, apdo. 2.4.2)

6. BALANCE DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

La ecuación [2.28] es una expresión del principio de conservación de la energía para sistemas cerrados. Combinada con [2.33] se dispone de una expresión del balance de energía en sistemas cerrados en movimiento:

$$\Delta EC + \Delta EP + \Delta U = Q - W \quad [\text{J}] \quad [2.37]$$

$$m \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + mg(z_2 - z_1) + (U_2 - U_1) = Q_{12} - W_{12} \quad [2.38]$$

o por unidad de masa del sistema,

$$\Delta ec + \Delta ep + \Delta u = q - w \quad [\text{J/kg}] \quad [2.39]$$

$$\frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + (u_2 - u_1) = q_{12} - w_{12} \quad [2.40]$$

donde 1 y 2 son el estado inicial y el final; c y z son la velocidad y la altura del centro de masas del sistema.

Estas ecuaciones expresan la idea de **balance contable** de la energía:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Cambio en la} \\ \text{cantidad de} \\ \text{energía contenida} \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{durante un cierto} \\ \text{intervalo de} \\ \text{tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Cantidad } \textit{net}a \text{ de} \\ \text{energía transferida } \textit{al} \\ \text{sistema a través de su} \\ \text{frontera por} \\ \text{transferencia de} \\ \textit{calor} \text{ durante dicho} \\ \text{intervalo de tiempo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Cantidad } \textit{net}a \text{ de} \\ \text{energía transferida} \\ \textit{fuera} \text{ del sistema a} \\ \text{través de su frontera} \\ \text{por } \textit{trabajo} \text{ durante} \\ \text{dicho intervalo de} \\ \text{tiempo} \end{array} \right) \quad [2.41]$$

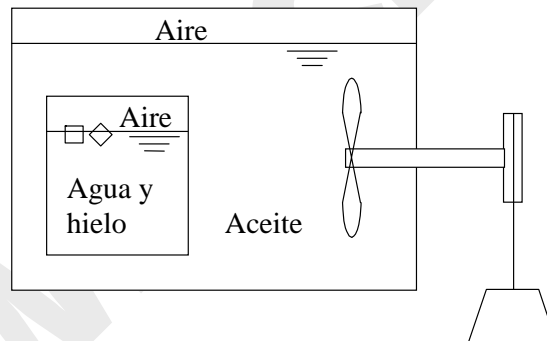
Obsérvese el criterio de signos.

Las cantidades de calor y trabajo son cantidades *netas*, es decir, suma de todas las entradas y salidas de Q y W , aunque sean de signo contrario.

Es importante definir claramente la elección de la superficie de control para hacer el balance de energía, como se ve en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 2.5

Se observa que el aire, aceite, hielo y agua líquida contenidos en el recipiente de la figura se encuentran todos ellos inicialmente a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. La pared del recipiente exterior está aislada térmicamente, de manera que no se puede transferir calor a través de ella. Se deja caer el peso una altura Δz , con lo que la rueda de paletas gira gracias a la polea. Tras un cierto tiempo, se observa que el aire, aceite, hielo y agua líquida vuelven a estar a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, y que se ha fundido parte del hielo del recipiente interior.



Identificar el trabajo realizado sobre o por cada sistema y el calor transferido a o desde cada uno de los siguientes sistemas: sistema A: todo lo contenido en el recipiente exterior; sistema B: todo lo contenido en el recipiente interior; sistema C: todo lo contenido en el recipiente exterior excepto el sistema B. (Sistema A = sistema B + sistema C.)

Solución

La masa cae, luego su variación de energía potencial es $\Delta EP = mg\Delta z < 0$.

Sistema A: es adiabático, luego $Q_A = 0$. Interacciona con el entorno (polea-masa) en forma de trabajo, luego $W_A = (\Delta EP)_{\text{entorno}} = mg\Delta z < 0$. Por el (P1), $\Delta U_A = Q_A - W_A = -mg\Delta z > 0$.

Sistema B: es rígido, luego $W_B = 0$. Para calcular $Q_B = \Delta U_B$ hay que analizar antes el sistema C.

Sistema C: sólo interacciona en forma de trabajo con la polea-masa, luego $W_C = W_A = mg\Delta z < 0$. El estado final del aceite es igual al inicial ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), luego $\Delta U_C = 0$. Por el (P1), $Q_C = W_C + \Delta U_C = mg\Delta z < 0$, luego fluye calor del aceite al recipiente interior.

Por tanto, como $Q_C = -Q_B$, tenemos que $Q_B = \Delta U_B = -mg\Delta z > 0$, entra calor en el recipiente interior B, y aumenta su energía interna.

Obsérvese que la magnitud y signo de Q , W y ΔU dependen de qué sistema se estudie, para el mismo proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 31–73.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 19–30.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 100–136.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 26–61.

Tema 3 - LA SUSTANCIA PURA

En el tema anterior se ha planteado la Primera Ley de la Termodinámica, aplicada a sistemas cerrados. Para poder emplearla, y así calcular la interacción de calor o trabajo en un proceso, es preciso conocer el valor numérico de las propiedades de las sustancias (presión, volumen, temperatura, energía interna y entalpía), y cómo unas propiedades dependen de otras.

En rigor, este capítulo se debería estudiar después de la Segunda Ley, pues la combinación del primer y segundo principio establece las relaciones entre propiedades termodinámicas (la “relación fundamental”, $du = Pdv - Tds$). Sin embargo, aquí se va a hacer una descripción fenomenológica de las propiedades de las sustancias puras, sin entrar a los motivos de fondo que explican porqué son así las relaciones funcionales entre propiedades (las superficies de estado).

1. EL POSTULADO DE ESTADO

1.1 PROPIEDADES INDEPENDIENTES Y DEPENDIENTES

El estado de un sistema viene definido por el conjunto de todas sus propiedades. Sin embargo, muchas propiedades son función de otras. Es necesario determinar *cuántas* propiedades hay que establecer para definir completamente un sistema, es decir, cuántas propiedades son independientes. La elección de *cuáles* son las variables que tomamos como independientes es –en principio– arbitraria.

Por ejemplo, un triángulo viene definido por tres lados, o bien por dos ángulos y un lado, o por dos lados y su área, etc. Otras propiedades dependientes son: el área, la circunferencia inscrita o circunscrita, las bisectrices, etc. También hay algunas selecciones de variables que no son válidas: por ejemplo 3 ángulos (pues siempre suman 180°).

1.2 EL POSTULADO DE ESTADO

El postulado de estado enuncia cuántas variables independientes definen un sistema de masa conocida:

El número de propiedades independientes que definen un estado de equilibrio en un sistema, es igual al número de trabajos cuasiestáticos más uno.⁷

En realidad este postulado establece que el número de propiedades independientes es el número de formas distintas de cambiar la energía de un sistema: calor y cada uno de los modos de trabajo cuasiestático. Por ejemplo:

- trabajo de cambio de volumen (trabajo de compresión o expansión);
- trabajo de cambio de potencial (trabajo eléctrico);
- trabajo de cambio de campo magnético (trabajo magnético), etc.

Se llaman **sistemas simples** aquéllos en los que sólo se considera un tipo de trabajo cuasiestático; por tanto, sólo se necesitan **dos** propiedades para determinar su estado termodinámico. **Sistema simple compresible** es aquél en el que sólo se considera el trabajo de compresión y expansión PdV .

1.3 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

La *regla de las fases de Gibbs* se formula:

$$\boxed{L + F = C + 2} \quad [3.1]$$

- L es el número de grados de libertad o varianza.
- F es el número de fases en el sistema.
- C es el número de componentes.

En sistemas de un solo componente ($C = 1$), que serán los que estudiemos en esta asignatura, pueden darse las siguientes posibilidades:

- Si $F = 1, L = 2$: para una sola fase, P y T son variables independientes;
- Si $F = 2, L = 1$: cuando hay dos fases en equilibrio, P es función de T (o viceversa);
- Si $F = 3, L = 0$: el equilibrio de tres fases es un estado invariante (punto triple).

2. ECUACIONES DE ESTADO

En un sistema simple compresible todas las propiedades son función de otras dos independientes. En particular, el volumen (es decir, el parámetro del trabajo) y la energía son un conjunto de variables independientes que definen el estado de un sistema. Cualquier otra propiedad se puede expresar en función de E y V , por ejemplo

⁷ Este postulado fue enunciado por Kline y König en 1957 de la siguiente manera: El estado estable de un sistema con restricciones está completamente identificado cuando se conoce su energía.

$$\Pi_1 = f_1(E, V) \quad [3.2]$$

$$\Pi_2 = f_2(E, V) \quad [3.3]$$

etc. Si las dos propiedades Π_1 y Π_2 son mutuamente independientes, las ecuaciones [3.2] y [3.3] se pueden resolver simultáneamente para despejar E y V en función de Π_1 y Π_2 :

$$V = F_V(\Pi_1, \Pi_2) \quad [3.4]$$

$$E = F_E(\Pi_1, \Pi_2) \quad [3.5]$$

2.1 ECUACIONES DE ESTADO TÉRMICAS

Si Π_1 y Π_2 son la presión P y la temperatura T , la ecuación [3.4] adquiere la forma

$$F(P, T, V) = 0 \quad [3.6]$$

o, por unidad de masa,

$$\boxed{f(P, T, v) = 0} \quad [3.7]$$

La relación funcional descrita por la ecuación [3.7] puede venir dada numéricamente (en tablas de valores) o por medio de una ecuación algebraica. Ésta última se denomina **ecuación de estado térmica**. Suele expresarse como función explícita de la presión con volumen (o densidad) y temperatura como variables independientes:

$$P = P(v, T) \quad \text{ó} \quad P = P(\rho, T) \quad [3.8]$$

Algunos ejemplos de ecuaciones de estado son:

$$P = \frac{RT}{v} \quad (\text{gas ideal}) \quad [3.9]$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{Van der Waals [1873], 2 parámetros}) \quad [3.10]$$

Con estas y otras muchas ecuaciones empíricas es posible predecir de forma muy exacta las propiedades P - v - T de muchos fluidos de interés técnico, incluso en la región de líquido.

La ecuación de estado térmica puede venir dada también en función de sus primeras derivadas:

$$V/m = v = v(T, P) \quad [3.11]$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP = \alpha_P v dT - \kappa_T v dP \quad [3.12]$$

Los **coeficientes termoelásticos** son parámetros relacionados con las primeras derivadas de la ecuación de estado térmica $P(T,v)$: también son funciones de estado. Los más importantes son:

$$\alpha_T \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad \text{coef. isobárico de expansión volumétrica} \quad [\text{K}^{-1}] \quad [3.13]$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad \text{coef. de compresibilidad isoterma} \quad [\text{m}^2/\text{N} \equiv \text{Pa}^{-1}] \quad [3.14]$$

Estos coeficientes se emplean sobre todo para el estudio de fases condensadas (sólidos y líquidos).

2.2 ECUACIONES DE ESTADO ENERGÉTICAS: ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA

Si en la ecuación [3.5] las variables Π_1 y Π_2 son la presión P y la temperatura, la ecuación de estado que se obtiene es la **ecuación de estado energética** o **calórica**.

La energía interna se dedujo en el tema anterior a partir de la Primera Ley. Para sistemas cerrados en reposo, se cumple

$$\Delta U = Q - W \quad [3.15]$$

La entalpía se define como

$$H \equiv U + PV \quad [\text{J}] \quad [3.16]$$

$$h \equiv u + Pv = u + \frac{P}{\rho} \quad [\text{J/kg}] \quad [3.17]$$

La entalpía es una variable energética muy útil para el estudio de los sistemas abiertos, como veremos más adelante.

2.2.1 Significado físico de la energía interna y entalpía

Aplicamos el Primer Principio [3.15] y la definición de entalpía [3.16] a un proceso no estático en el que sólo hay trabajo de expansión contra un entorno a P_e constante:

$$\Delta U = Q - P_e \Delta V = \Delta H - \Delta(PV)$$

Reordenando términos,

$$Q = \Delta U + P_e \Delta V = \Delta H - \Delta(PV) + P_e \Delta V \quad [3.18]$$

De aquí se deduce el significado físico de U y H :

- Si $\Delta V = 0$ (proceso isocoro) $\Rightarrow Q_V = \Delta U$, la variación de energía interna es el **calor intercambiado** en un proceso **a volumen constante**.
- Si $P_1 = P_2 = P_e$ (proceso isobaro con el entorno) $\Rightarrow Q_P = \Delta H$, la variación de entalpía es el **calor intercambiado** en un proceso **a presión constante**. Este resultado es de gran interés para el estudio de reacciones químicas alejadas del equilibrio (p.ej. combustión).

2.2.2 Coeficientes calóricos: definición

Al ser U y H variables de estado homogéneas, continuas y derivables, podemos diferenciar sus variables específicas de la forma siguiente:

$$U/m = u = u(T, v) \quad [3.19]$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = c_V dT + l_T dv \quad [3.20]$$

$$H/m = h = h(T, P) \quad [3.21]$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP = c_P dT + \lambda_T dP \quad [3.22]$$

Los coeficientes termodinámicos son las primeras derivadas de las ecuaciones de estado energéticas $u(T, v)$ y $h(T, P)$: también son funciones de estado.

Estos coeficientes se llaman **coeficientes calóricos**:

$$c_V = c_V(T, v) \quad \text{calor específico isocoro [J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$c_P = c_P(T, P) \quad \text{calor específico isobaro [J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$C_V = mc_V \quad \text{capacidad calorífica isocora [J K}^{-1}]$$

$$C_P = mc_P \quad \text{capacidad calorífica isobara [J K}^{-1}]$$

$$l_T = l_T(T, v) \quad \text{coef. energético de expansión isoterma [J m}^{-3}]$$

$$\lambda_T = \lambda_T(T, P) \quad \text{coef. entálpico de compresibilidad isoterma [J kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$$

2.2.3 Significado físico de los coeficientes calóricos

Aplicamos el primer principio a un sistema compresible que experimenta un proceso cuasiestático con efectos disipativos, sin variación de energía cinética ni potencial:

$$\delta W = PdV + \delta W_d \quad [3.23]$$

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV - \delta W_d \quad [3.24]$$

$$dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP - \delta W_d \quad [3.25]$$

Despejando δQ tenemos:

$$\begin{aligned} \delta Q - \delta W_d = dU + PdV = dH - VdP = mc_V dT + (l_T + P)dV = \\ = mc_P dT + (m\lambda_T - V)dP \end{aligned} \quad [3.26]$$

Por tanto, en **procesos sin trabajo disipativo** ($\delta W_d = 0$) es posible medir estos coeficientes:

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad \text{calor específico isocoro} \quad [3.27]$$

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad \text{calor específico isobaro} \quad [3.28]$$

$$l_T + P = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dv} \right)_T \quad \text{calor latente de expansión} \quad [3.29]$$

$$\lambda_T - v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dP} \right)_T \quad \text{calor latente de compresibilidad} \quad [3.30]$$

3. LA RELACIÓN P-V-T

3.1 PROCESOS SIMPLES

En este apartado haremos una descripción de la superficie presión-volumen-temperatura de un sistema simple compresible (una sustancia pura). La topología de la superficie P-v-T se obtiene a partir del estudio de procesos simples, según los tres ejes coordenados: procesos isobaros, isocoros e isotermos. En estos procesos se puede además medir cómo varían U ó H .

- Proceso isocoro (Figura 3.1): calentamiento (o enfriamiento) de un recipiente rígido; se mide cómo varía P con T . Además, el calor intercambiado es exactamente la variación de energía interna, ΔU (ec. [3.18]).
- Proceso isobaro (Figura 3.2): calentamiento (o enfriamiento) de un sistema cilindro-pistón sometido a presión constante; se mide cómo varía V con T . Ade-

más, el calor intercambiado es exactamente la variación de entalpía, ΔH (ec. [3.18]).

- Proceso isoterma (Figura 3.3): compresión (o expansión) de un sistema de paredes diatérmicas, sumergido en otro cuya temperatura es constante (foco); se mide cómo varía P con V .

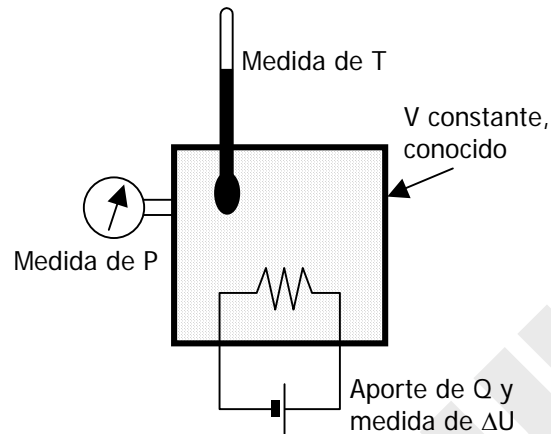


Figura 3.1 – Esquema de un dispositivo para la caracterización de procesos isocoros.

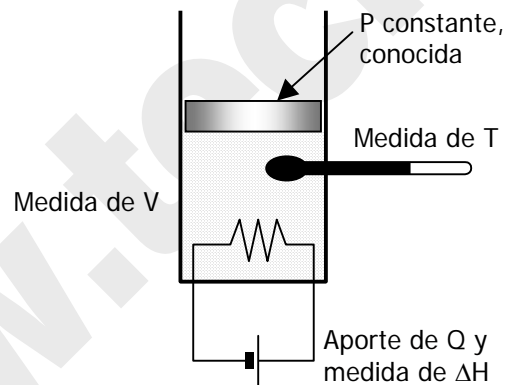


Figura 3.2 – Esquema de un dispositivo para la caracterización de procesos isobaros.

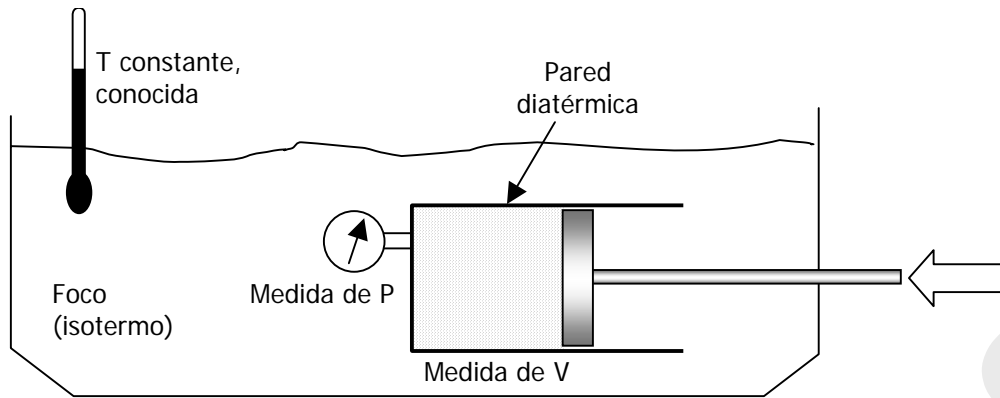


Figura 3.3 – Esquema de un dispositivo para la caracterización de procesos isotermos.

3.2 VAPORIZACIÓN ISOBARA DE UNA SUSTANCIA PURA

El calentamiento isobaro de un líquido se representa en la Figura 3.4.

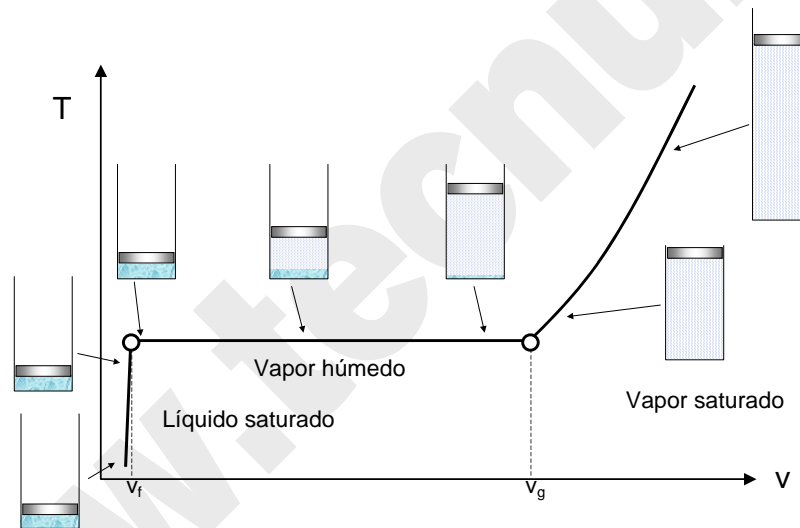


Figura 3.4 – Proceso isobaro de calentamiento de un líquido. En el intervalo en el que hay dos fases, la temperatura se mantiene constante. Por tanto, hay dos discontinuidades en la pendiente, que coinciden con el inicio y el final del cambio de fase.

Durante el proceso de vaporización o evaporación o ebullición, la temperatura se mantiene constante: por la regla de las fases de Gibbs (ec. [3.1]), como hay dos fases ($F = 2$) en equilibrio en una sustancia pura ($C = 1$), sólo hay un grado de libertad ($L = 1$), que es precisamente la presión del sistema, controlada desde el exterior: por tanto, la presión de vaporización es función de la temperatura (Figura 3.5).

El inicio de la vaporización se denomina **líquido saturado**, y se denota como f . El final, **vapor saturado**, denominado g . Entre esos dos estados se produce la vaporización: el fluido está formado por dos fases, vapor y líquido; se denomina **vapor húmedo**. El líquido con temperatura menor que la de vaporización es un **líquido subenfriado**; el vapor con temperatura mayor que la de vaporización es un **vapor sobrecalentado**.

A presiones elevadas, se reduce la diferencia entre el volumen del líquido saturado y el del vapor saturado; las dos curvas se unen en el **punto crítico**. Por encima de la presión crítica, el paso de líquido a vapor se verifica de modo continuo, sin aparición de superficies de separación entre las dos fases (es decir, sin burbujeo). En el caso del agua, las coordenadas críticas son $P_c = 22,12 \text{ MPa}$, $T_c = 374,15 \text{ °C}$.

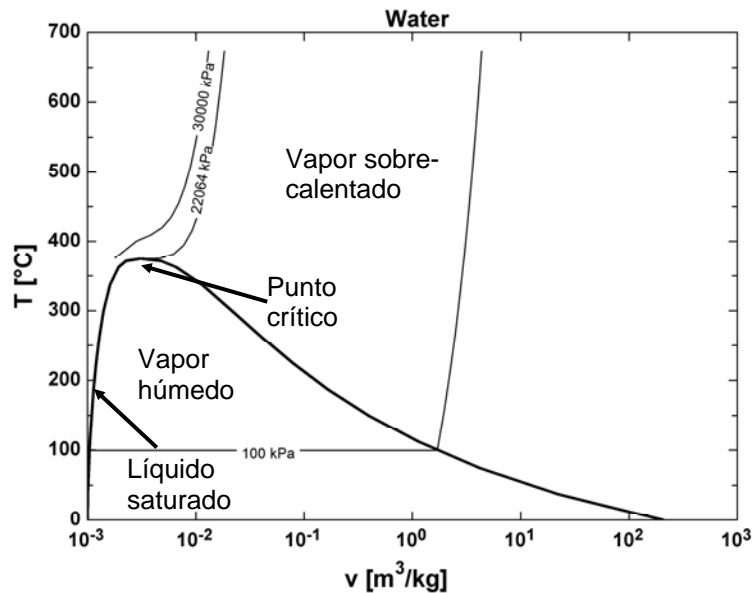


Figura 3.5 – Diagrama T - v del agua, con tres isobaras (subcrítica, crítica y supercrítica). Se indica el nombre de las distintas regiones.

En las regiones bifásicas líquido-vapor se define el **título** como la fracción en peso de vapor:

$$x = \frac{m_g}{m_f + m_g} \quad [3.31]$$

El subíndice f se refiere al **líquido saturado**, y el g al **vapor saturado**. En una mezcla bifásica líquido-vapor, cualquier propiedad extensiva será la suma de las propiedades extensivas de ambos fluidos. Por ejemplo, el volumen que ocupa una mezcla bifásica formada por m_f kg de líquido saturado y m_g kg de vapor saturado, es la suma del volumen ocupado por ambas fases:

$$V = V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g \quad [\text{m}^3]$$

donde v_f y v_g son los volúmenes específicos [m^3/kg] de líquido y vapor saturado. Dividiendo por la masa total de la mezcla, y teniendo en cuenta [3.31] se llega a la expresión

$$v = (1 - x)v_f + xv_g \quad [\text{m}^3/\text{kg}] \quad [3.32]$$

Y del mismo modo ocurre con las demás propiedades extensivas (energía interna, entalpía y entropía):

$$u = (1 - x)u_f + xu_g \quad [\text{J/kg}] \quad [3.33]$$

$$h = (1 - x)h_f + xh_g \quad [\text{J/kg}] \quad [3.34]$$

$$s = (1 - x)s_f + xs_g \quad [\text{J/kg K}] \quad [3.35]$$

3.3 FUSIÓN ISOBARA DE UNA SUSTANCIA PURA

El paso de sólido a líquido es semejante al paso de líquido a vapor: se habla también de **estados de saturación**, y a cada presión existe una temperatura para este cambio de fase. Sin embargo, hay poca diferencia entre el volumen específico (o la densidad) del sólido y la del líquido.

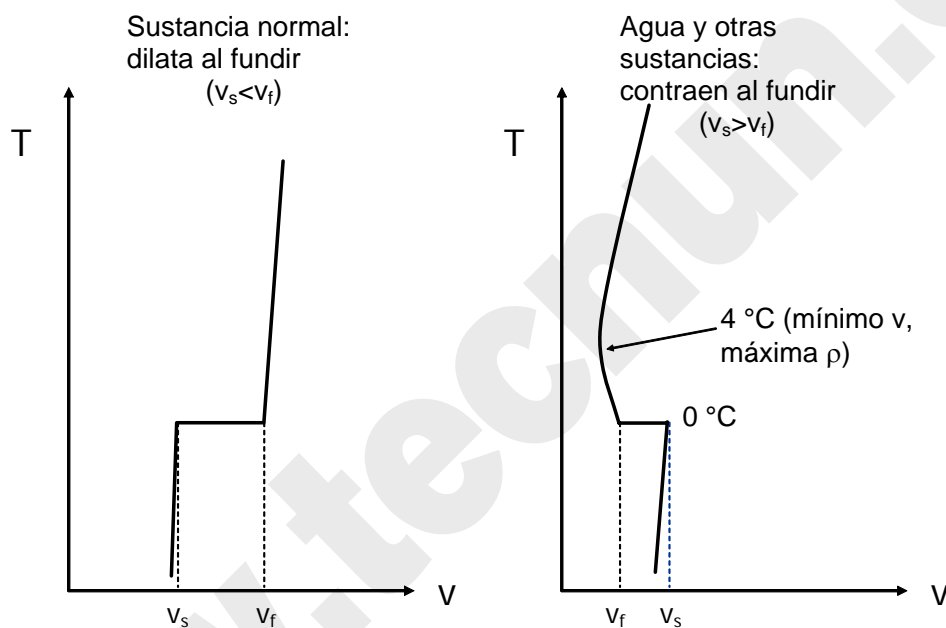


Figura 3.6 – Proceso isobaro de fusión, para una sustancia que dilata al fundirse (lo normal) o que contrae al fundirse (caso del agua).

Generalmente, $\rho_s > \rho_f$ ($v_s < v_f$); sin embargo, hay una notable excepción, y es el **agua**: a 1 bar, la densidad del hielo a 0 °C es $\rho_s = 917 \text{ kg/m}^3$; la del agua a 0°C es $\rho_f = 999,84 \text{ kg/m}^3$; la densidad del agua tiene un valor máximo a 4 °C (1000,00 kg/m^3), y a partir de ahí decrece al aumentar la temperatura; en el punto de ebullición (100 °C) es de 958,35 kg/m^3 . En la Figura 3.6 se muestra un esquema del proceso de fusión de una sustancia normal y del agua. En la Figura 3.7 se representa cómo varía la densidad del agua con la temperatura a presión atmosférica.

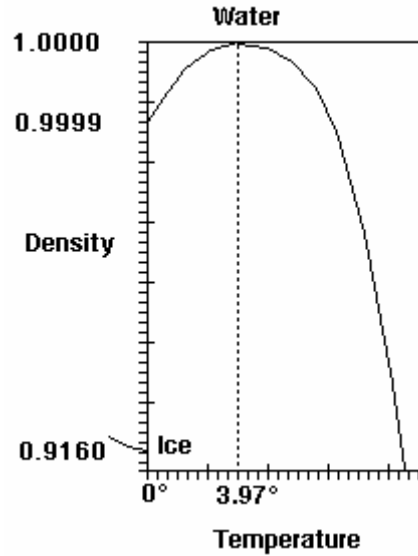


Figura 3.7 – Densidad del hielo y del agua a presión atmosférica, en función de la temperatura. Alrededor de 4 °C existe un máximo de densidad.

3.4 DIAGRAMA DE FASES: P-T

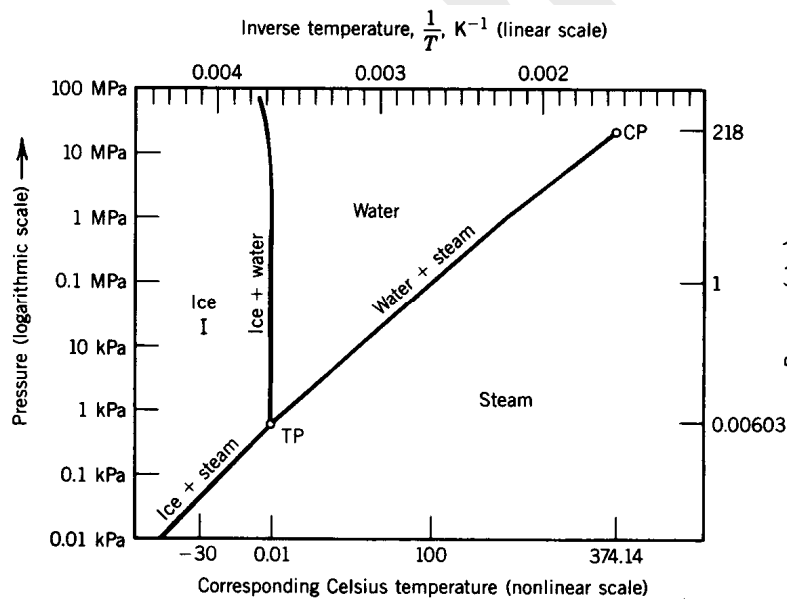


Figura 3.8 – Diagrama de fases P-T para el agua, vapor y hielo-I a presiones moderadas.

La representación de la temperatura de saturación (vaporización o fusión) a cada presión muestra las condiciones en que es estable cada fase. Por este motivo, se denomina *diagrama de fases*. En la Figura 3.8 se muestra el diagrama de fases del agua. La línea de fusión (equilibrio sólido-líquido) tiene pendiente ligeramente negativa. Nótese que en una sustancia que dilata al fundirse, esa línea tiene pendiente positiva, como todas las demás líneas.

El punto de corte de la línea de vaporización con la de fusión es un estado donde coexisten en equilibrio las tres fases: se denomina **punto triple**. Puede comprobarse (regla de las fases, ec. [3.1]) que es un estado invariante. Para el agua, $P_t = 0,611 \text{ kPa}$, $T_t = 0,01 \text{ °C}$.

3.5 ISOTERMAS: DIAGRAMA P-V

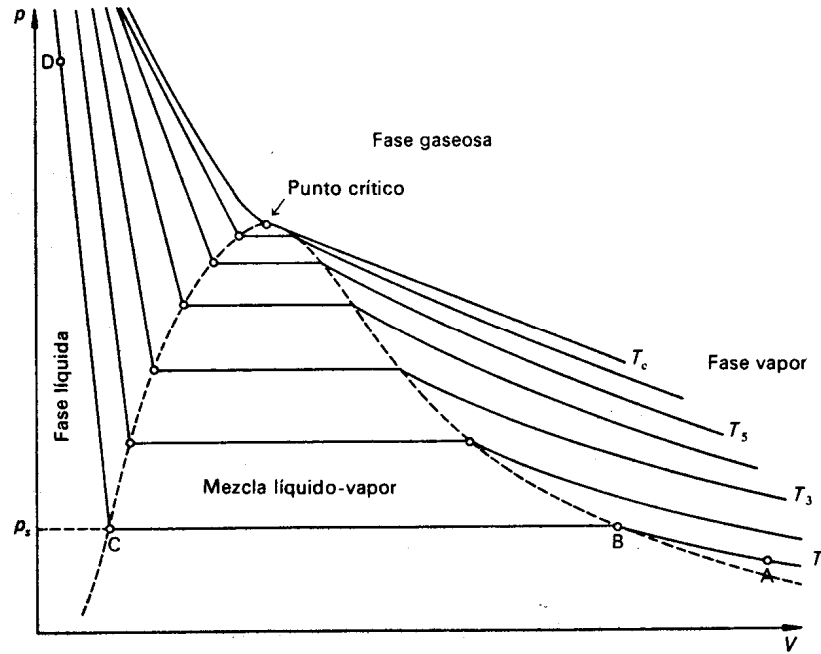


Figura 3.9 – Esquema de las isotermas de una sustancia pura en el diagrama P-v.

3.6 SUPERFICIE P-v-T

Las líneas del diagrama de fases (proyección en el plano P-T, Figura 3.8) se convierten en superficies alabeadas en un diagrama P-v-T: un líquido y vapor en equilibrio tienen la misma presión y temperatura, pero cada fase tiene su densidad (volumen específico). Del mismo modo, el punto triple se transforma en una línea (**línea triple**): las tres fases tienen la misma presión y temperatura, pero cada una tiene su densidad.

En la Figura 3.10 se indica con línea gruesa un proceso isobaro de calentamiento: paso desde sólido (A) a vapor (F) pasando por el calentamiento del sólido (A-B), fusión (B-C), calentamiento del líquido (C-D), vaporización (D-E) y calentamiento del vapor. La línea L-M indica un posible proceso de vaporización sin ebullición (sin burbujeo), por encima del punto crítico.

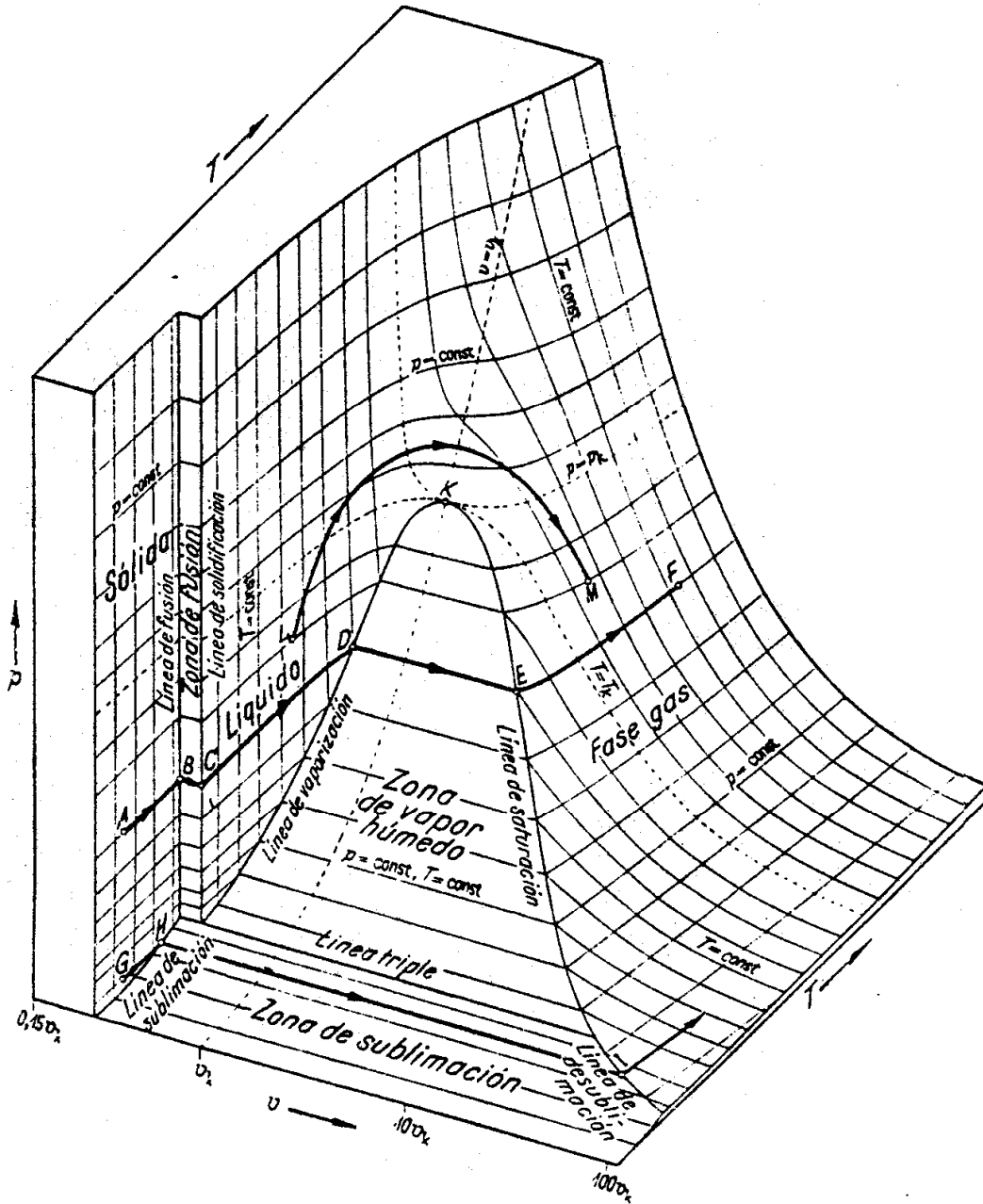


Figura 3.10 – Superficie P - v - T de una sustancia pura, con indicación de las isotermas e isobaras.

La Figura 3.11 muestra la superficie P - v - T del agua. Obsérvese la reducción de volumen en la fusión. A altas presiones aparecen otras formas del hielo, en las que ya no ocurre el fenómeno de reducción de volumen en el paso a líquido.

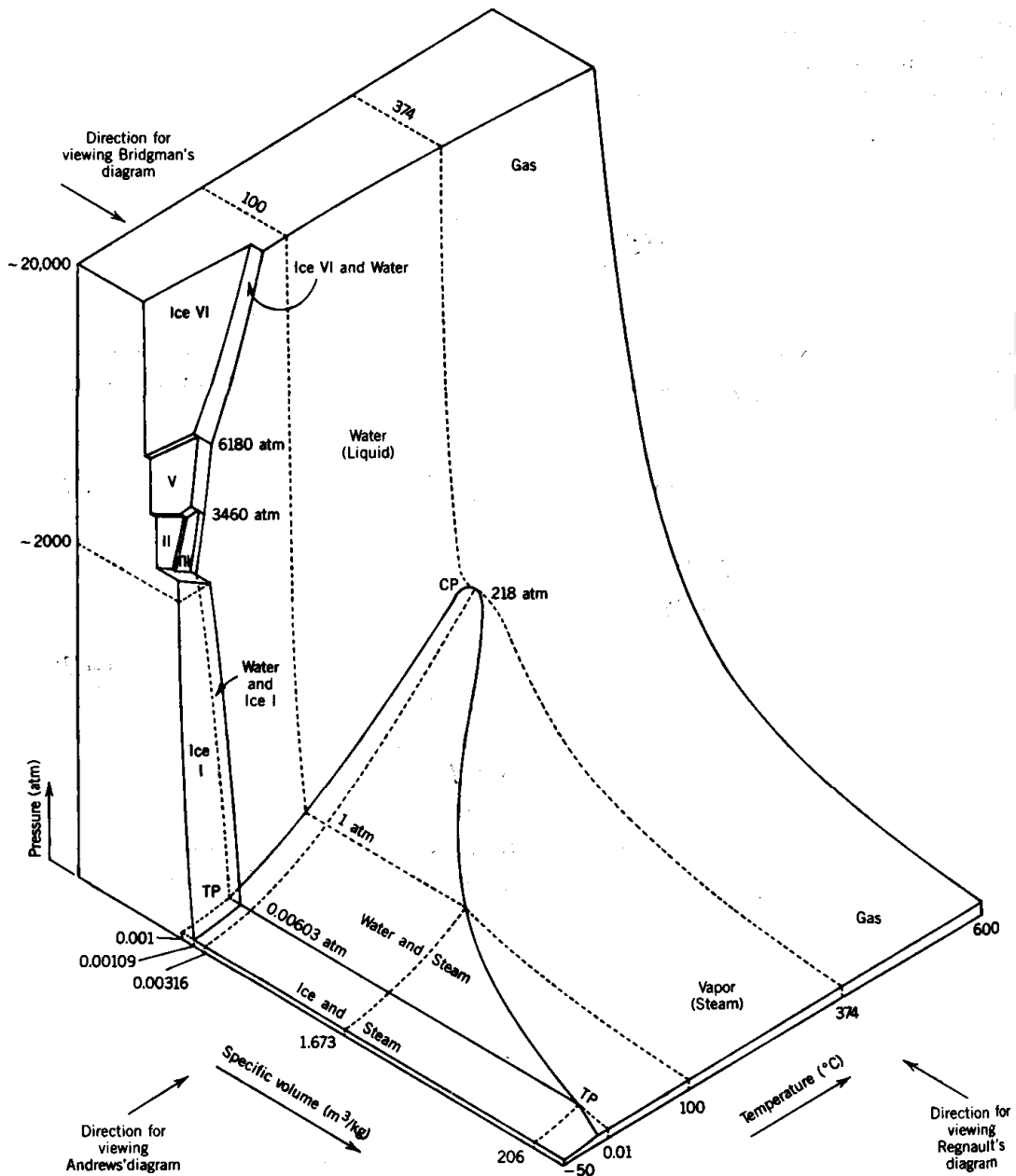


Figura 3.11 – Superficie P-v-T del agua. Se muestra el aumento de volumen que se produce en la fusión, y las diversas transformaciones del hielo a presiones muy elevadas.

4. RELACIÓN H-P-T

El proceso de fusión y evaporación isobara representado en la Figura 3.2 permite también medir la entalpía en función de la temperatura. La energía aportada a presión constante es la entalpía (ecuación [3.18]). Dividiendo por la masa, tenemos la entalpía específica h . La curva $h-T$ a presión constante se muestra en la Figura 3.12 para una sustancia pura.

Los **cambios de fase** son líneas verticales; la variación de entalpía se llama entalpía de fusión y vaporización. La **pendiente** de la línea es el calor específico (ecuación [3.22]). En muchos casos se puede hacer la aproximación de que c_p es constante. Nótese que para fluidos bifásicos, $c_p \rightarrow \infty$.

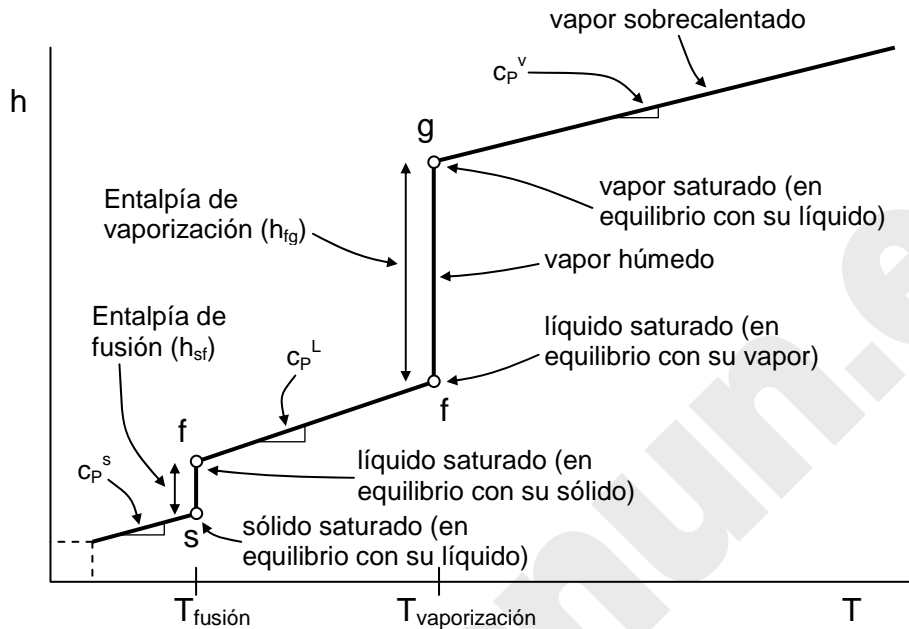


Figura 3.12 – Esquema de la curva h - T para una sustancia pura.

La curva h - T a otras presiones apenas afecta al sólido y al líquido. Sin embargo, la temperatura de transición líquido-vapor sí depende de la presión.

5. VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Las propiedades termodinámicas de fluidos de interés técnico (en nuestro caso, el agua y los fluidos empleados en sistemas de refrigeración) suelen presentarse de tres modos: en forma gráfica (diagramas), en forma algebraica (ecuaciones de estado), o bien en forma de tablas. A continuación se describe brevemente el modo de acceder a estos datos.

5.1 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

Se presentan algunos diagramas termodinámicos que suelen utilizarse para representar gráficamente las propiedades de los fluidos de interés técnico: diagrama T - s (Figura 3.13), h - s (Figura 3.14) y P - h (Figura 3.15). Este último se utiliza especialmente para los fluidos refrigerantes. Obsérvese el aspecto de las distintas isolíneas, especialmente en la zona de vapor húmedo.

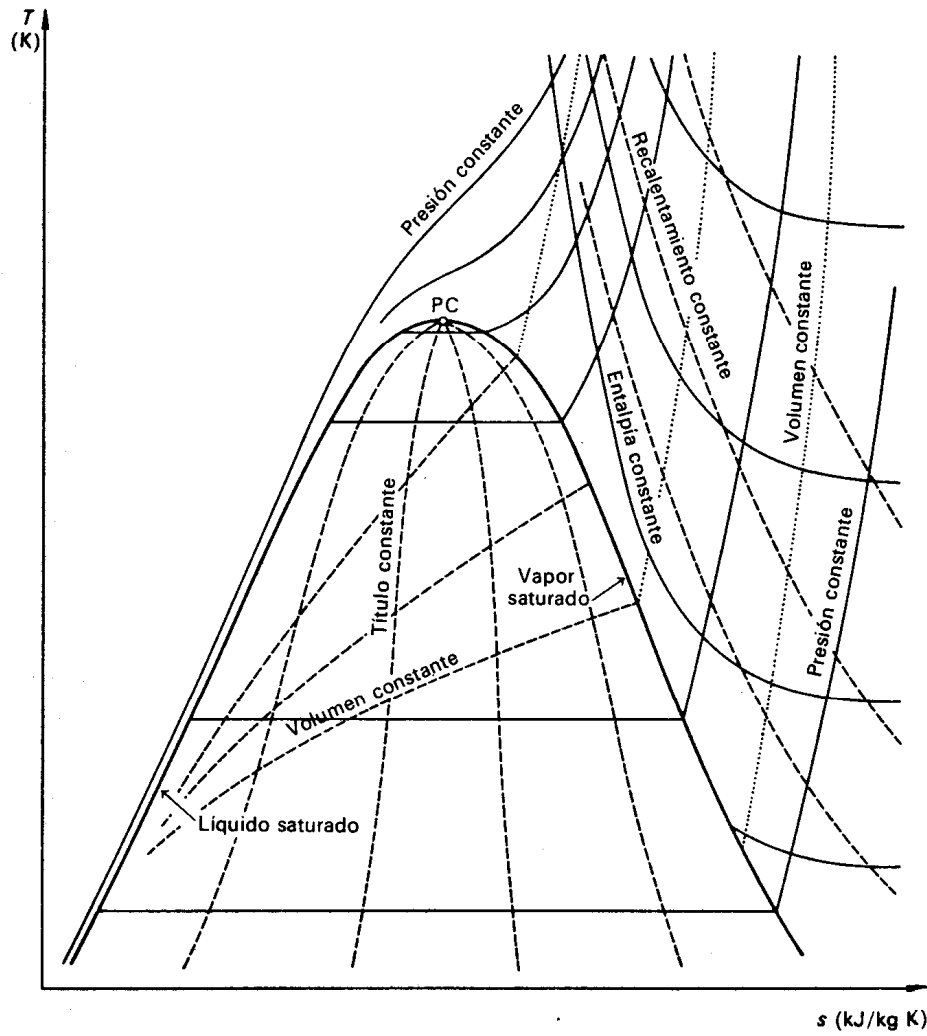


Figura 3.13 – Esquema del diagrama T - s con indicación de varias isolíneas.

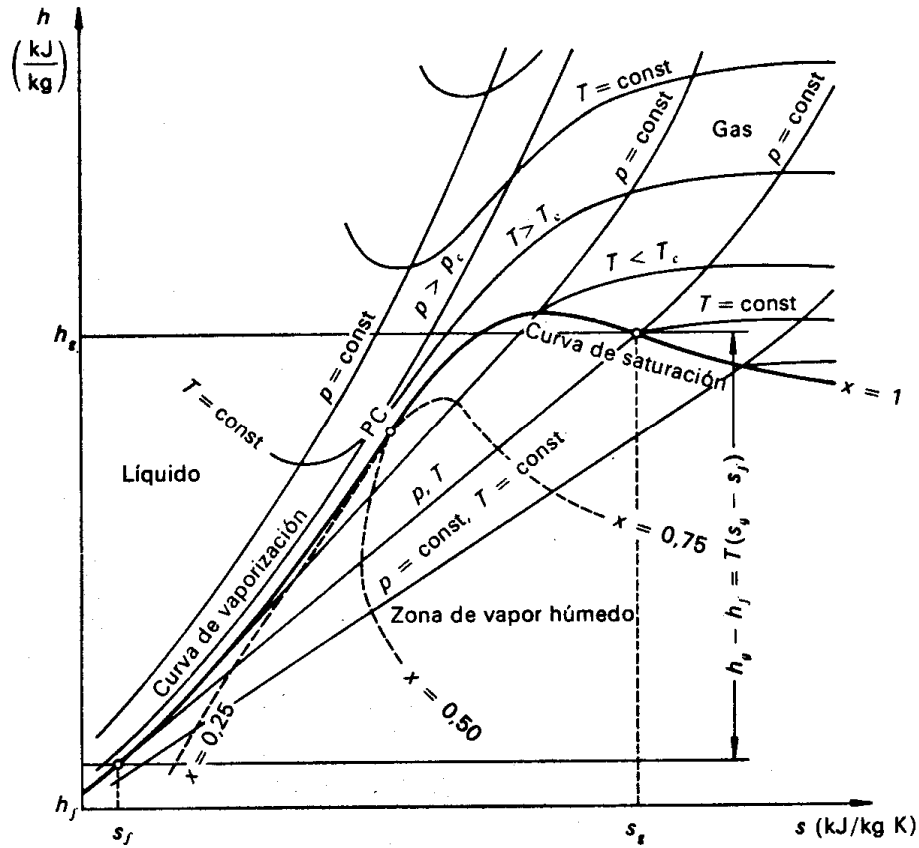


Figura 3.14 – Esquema del diagrama h - s con indicación de varias isolíneas.

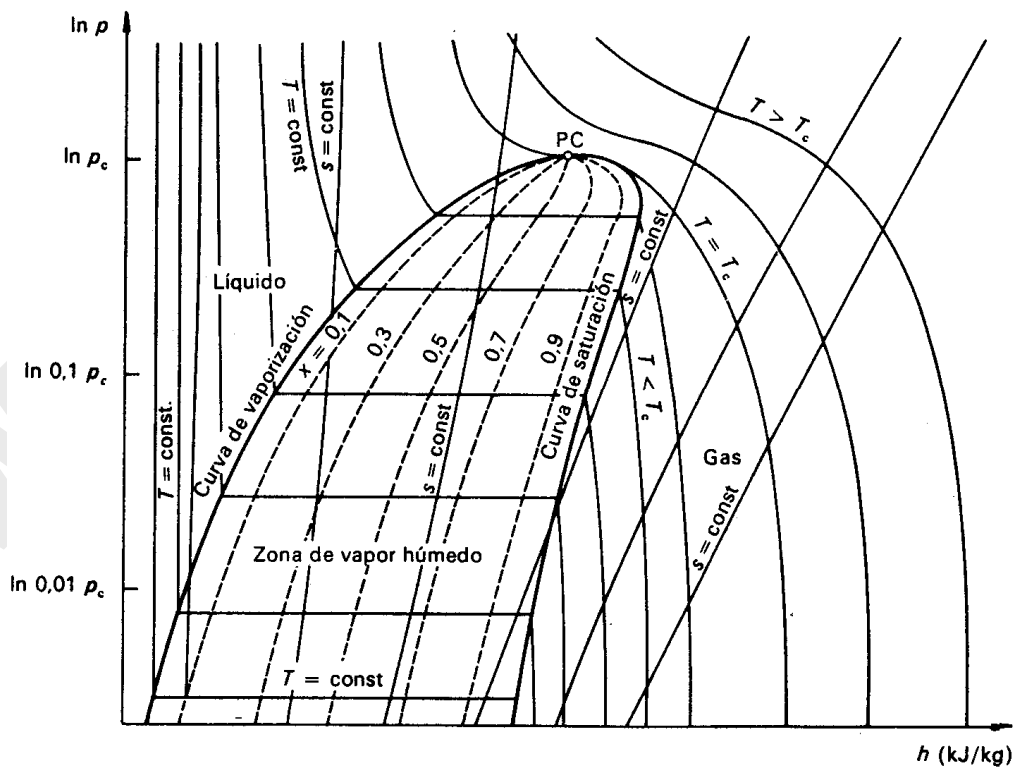


Figura 3.15 – Esquema del diagrama P - h con indicación de varias isolíneas.

5.2 TABLAS DE $v, h, s = f(P, T)$

Los fluidos de interés técnico son eso, fluidos: es decir, sustancias líquidas o gaseosas; por tanto, hay tres regiones de interés: la de gases o vapores, la región bifásica líquido–vapor, y la región de líquidos. El límite inferior en que una sustancia es líquida es el **punto triple**. La temperatura del punto triple es el límite de seguridad para trabajar con una sustancia como fluido. En el caso del agua, es de 0,01 °C; para el CO₂, es de 56,6 °C; el resto de fluidos de interés técnico tienen puntos triples de temperatura mucho más baja.

Existen dos tipos de tablas de propiedades: **tablas de saturación** (para las propiedades de la región bifásica líquido–vapor) y **tablas de líquidos y vapores** (para las propiedades de las regiones monofásicas de líquido y vapor).

5.2.1 Tablas de saturación

Las tablas de saturación incluyen las propiedades de los líquidos saturados, vapores saturados y mezclas de ambos (región bifásica). La tabla está ordenada para valores crecientes de temperatura, hasta llegar al punto crítico. Para cada temperatura, se indica la presión de saturación correspondiente, y las propiedades (v , h y s) del líquido y vapor saturados (subíndices f y g respectivamente). Las propiedades de los vapores húmedos (mezclas líquido–vapor) se determinan a partir del título (ecuaciones [3.32]–[3.35]).

Es decir, en las tablas se incluyen las siguientes propiedades:

$$P_s, v_f, v_g, h_f, h_g, s_f, s_g = f(T)$$

Aunque estas tablas no incluyen datos de energía interna, sí puede calcularse sencillamente a partir de la definición de entalpía:

$$u = h - Pv \quad [3.36]$$

5.2.2 Tablas de Líquidos y Vapores

Las tablas de vapores sobrecalentados (o simplemente vapores) y líquidos subenfriados (o líquidos comprimidos, o simplemente líquidos) incluyen las propiedades de las regiones monofásicas. De acuerdo con la regla de las fases, en estas regiones hay dos variables independientes, que son la presión y la temperatura. De este modo, las tablas responden a una función del tipo

$$v, h, s = f(T, P)$$

Estas tablas listan los valores de las propiedades termodinámicas para valores redondos de presión y temperatura. Se suele incluir el límite de separación líquido–vapor.

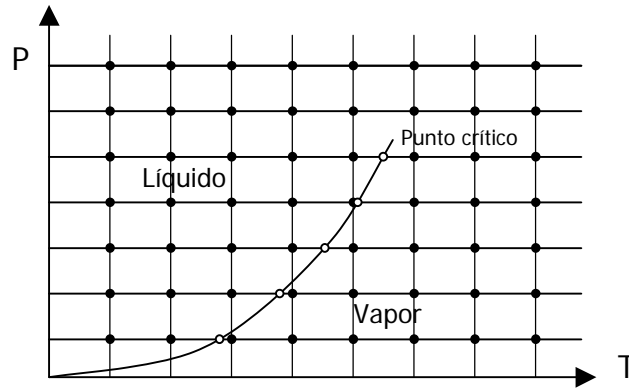


Figura 3.16 – Esquema de los datos incluidos en las tablas de vapor y líquido (puntos negros). Los puntos blancos indican las temperaturas de transición líquido–vapor a cada presión.

5.2.3 Estados de referencia

Tabla 3.1 – Estados de referencia empleados habitualmente en las tablas de propiedades termodinámicas de fluidos de interés técnico.

Fluido	Estado de referencia	Valores de referencia
Agua	Líquido saturado en el punto triple $T_0 = 0,01 \text{ °C}$ $P_0 = 0,611 \text{ kPa}$	$u_0 = 0$ $s_0 = 0$ $\therefore h_0 = u_0 + P_0 v_0 =$ $= 0,00061 \text{ kJ/kg} \cong 0$
Fluidos refrigerantes	Líquido saturado en el punto de ebullición normal $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (ASHRAE)	Líquido saturado a la temp. $T_0 = -40 \text{ °C} = -40 \text{ °F}$	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (IIR)	Líquido saturado a la temp. $T_0 = 0 \text{ °C}$	$h_0 = 200 \text{ kJ/kg}$ $s_0 = 1 \text{ kJ/kg K}$

Los valores de **volumen** listados en las tablas son valores absolutos. Sin embargo, **no existen valores absolutos de energía interna, entalpía ni entropía**: son relativos a un estado de referencia en el que se da un valor arbitrario a estas magnitudes. Por ejemplo, en el caso de la entalpía tendremos:

$$h(T,P) = h_0(T_0,P_0) + \Delta h(T,P) \quad [3.37]$$

En las tablas se listan los valores de $h(T,P) = h_0 + \Delta h$. Los estados de referencia son arbitrarios, aunque existe un convenio para que las tablas sean coherentes entre sí. Para el agua existe un acuerdo universal sobre el estado de referencia; sin embargo, para los fluidos refrigerantes hay varias tradiciones. En la Tabla 3.1 se resumen el estado de referencia del agua y algunos de los más empleados para fluidos refrigerantes.

5.3 APROXIMACIÓN DEL LÍQUIDO SUBENFRIADO

En ocasiones las tablas de vapores y líquidos no incluyen datos de la región de líquidos, sino sólo hasta los del líquido saturado. En ese caso y a falta de datos, suele ser aceptable una aproximación que *desprecia el efecto de la presión* sobre el *volumen*, la *energía interna* y la *entropía* para estados no muy alejados de saturación. Es decir:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \cong 0 \text{ para líquidos} \Rightarrow v(T,P) \cong v_f(T) \quad [3.38]$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T \cong 0 \text{ para líquidos} \Rightarrow u(T,P) \cong u_f(T) \quad [3.39]$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \cong 0 \text{ para líquidos} \Rightarrow s(T,P) \cong s_f(T) \quad [3.40]$$

La aproximación de líquido subenfriado para la entalpía se deduce de las aproximaciones de la energía interna y el volumen:

$$h(T,P) = u(T,P) + P \cdot v(T,P) \cong u_f(T) + P \cdot v_f(T) = h_f(T) - P_s \cdot v_f(T) + P \cdot v_f(T)$$

$$\therefore h(T,P) \cong h_f(T) + (P - P_s) \cdot v_f(T) \quad [3.41]$$

5.4 MODELO DE SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

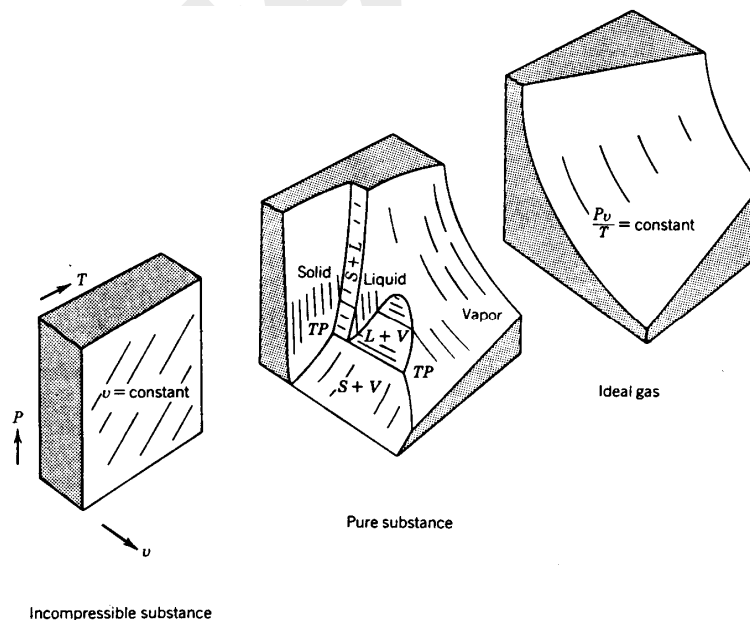


Figura 3.17 – Superficie P-v-T de una sustancia pura que contrae al congelar (diagrama central), y los dos modelos extremos de esta superficie, el modelo de sustancia incompresible (izquierda) y el de gas ideal (derecha).

En la Figura 3.17 se muestra cómo a partir de la superficie P - v - T de una sustancia pura se pueden simplificar dos modelos de sustancia: el gas ideal y la sustancia incompresible. Del gas ideal se hablará en el tema siguiente.

La aproximación de sustancia incompresible supone simplemente que el volumen es constante, y por tanto no varía con la presión ni con la temperatura. Al tener un valor fijo una variable (el volumen), la energía interna será sólo función de una variable. Luego las ecuaciones de estado térmica y energética son:

$$v = v_0 = \text{cte.} \quad [3.42]$$

$$u = u(v, T) = u(T) \quad [3.43]$$

La entalpía sí es función de dos variables:

$$h = u(T) + P \cdot v = h(P, T) \quad [3.44]$$

El calor específico isocoro es la derivada total de la energía interna,

$$c_v = \frac{du}{dT} \quad [3.45]$$

Y el calor específico isobaro resulta ser igual al isocoro, que por tanto se llama simplemente *calor específico c*:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{du}{dT} + \left(\frac{\partial (Pv)}{\partial T} \right)_p = \frac{du}{dT} = c_v = c \quad [3.46]$$

5.5 ECUACIONES DE ESTADO

Las ecuaciones de estado térmicas son expresiones algebraicas de la función $f(P, v, T) = 0$, o lo que es lo mismo, $P = P(v, T)$.

Sin embargo, la información que dan este tipo de ecuaciones de estado es limitada, pues requiere además de la ecuación de estado energética. La combinación del primer y segundo principio de la Termodinámica permite demostrar que algunas elecciones de función de estado y sus variables de estado independientes engloban en una sola la ecuación de estado térmica y la energética, es decir, contienen toda la descripción termodinámica completa de un sistema. Son los llamados *potenciales termodinámicos*. Son los siguientes (no se demuestra de momento):

$$u = u(s, v) \quad \text{Energía interna} \quad [3.47]$$

$$h \equiv u + Pv = h(s, P) \quad \text{Entalpía} \quad [3.48]$$

$$f \equiv u - Ts = f(T, v) \quad \text{Energía de Helmholtz} \quad [3.49]$$

$$g \equiv h - Ts = g(T,P) \quad \text{Energía de Gibbs} \quad [3.50]$$

BIBLIOGRAFÍA

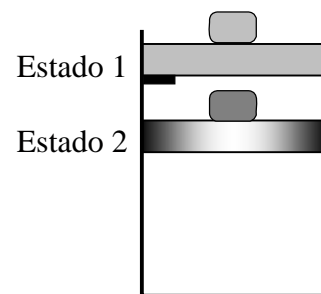
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 79–103.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 34–58.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 352–401.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 110–152.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 3.1

Un cilindro aislado está cubierto por un pistón pesado que se sostiene en su sitio por una fijación. El cilindro contiene 0,52 kg de agua a 300 kPa y 150 °C (estado 1). Se suelta la fijación y el pistón cae hasta que la presión alcanza 500 kPa y se detiene (estado 2). En este momento se quita el aislamiento y el sistema se pone en contacto con un baño a 150 °C, permitiéndose que se igualen las temperaturas (estado 3).

(a) Encontrar la temperatura y la presión en el estado 2. (b) Encontrar la temperatura y la presión en el estado 3. (c) Determinar el calor intercambiado en el proceso completo.



Solución

Se tiene un sistema sucesivamente en tres estados diferentes. Los datos conocidos se indican en cursiva en la tabla:

$m = 0,52 \text{ kg de H}_2\text{O}$.

Estado	P (kPa)	T (°C)	ν (m ³ /kg)	h (kJ/kg)
1	<i>300</i>	<i>150</i>	0,6332	2760,4
2	<i>500</i>	215	0,4400	2887,1
3	500	150	0,0010999	631,94

(a) Se pide encontrar la temperatura en el estado 2, del que se conoce la presión. Partiendo de P1:

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U_{12} + \Delta EP_{12}$$

Eligiendo como sistema el *vapor* exclusivamente, vemos que se trata de un sistema adiabático en el que además el incremento de energía potencial (desplazamiento del centro de masas del vapor) es despreciable.

Este proceso es a presión exterior constante e igual a P_2 , por lo que el trabajo realizado sobre el sistema es:

$$W_{12} = \int_1^2 F_e dx = \int_1^2 P_e dV = \int_1^2 P_2 dV = P_2(V_2 - V_1)$$

Sustituyendo en P1:

$$0 - P_2V_2 + P_2V_1 = U_2 - U_1 \quad \therefore U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_2V_1 \quad \therefore H_2 = H_1 - P_1V_1 + P_2V_1$$

Sustituyendo,

$$h_2 = 2887,1 \text{ kJ/kg.}$$

Conocidas P_2 y h_2 , se deduce de las tablas el valor $T_2 = 215 \text{ °C}$.

(b) Por estar el sistema en contacto con el baño a 150 °C (pues hemos quitado el aislamiento), $T_3 = 150 \text{ °C}$. Asimismo la presión $P_3 = 500 \text{ kPa}$, pues el peso del pistón no varía y tampoco su sección.

(c) Se pide calcular el calor intercambiado en el proceso completo. Para ello recurrimos al P1:

De 1 a 2 al ser adiabático el sistema $Q_{12} = 0$.

De 2 a 3:

$$Q_{23} - W_{23} = \Delta U_{23}; \quad \text{es decir, } Q_{23} = W_{23} + \Delta U_{23}$$

Como se trata de un proceso cuasiestático a presión constante, el trabajo viene dado por $W_{23} = P_2\Delta V_{23}$. A su vez, relacionando la variación de energía interna con la entalpía, $\Delta U_{23} = \Delta H_{23} - \Delta(PV)_{23} = \Delta H_{23} - P_2\Delta V_{23}$, pues P_2 es constante de 2 a 3. Así, sustituyendo en P1:

$$Q = P_2\Delta V_{23} + \Delta H_{23} - P_2\Delta V_{23} = \Delta H_{23} = m(h_3 - h_2) = 0,52 (h_3 - 2888,5) = -1172,8 \text{ kJ.}$$

Ejemplo 3.2

En la parte inferior de un cilindro hay contenidos $0,4 \text{ m}^3$ de vapor a $0,2 \text{ MPa}$ y 150 °C , bajo un pistón pesado y sin fricción. El volumen por encima del pistón es de $0,1 \text{ m}^3$ y está vacío. El cilindro se mantiene a 150 °C gracias a un baño termostático. En cierto momento se hace una perforación en el pistón y el vapor fluye lentamente hacia la parte superior, hasta que se alcanza el equilibrio.

Encontrar: (a) La presión al final del proceso; (b) el calor intercambiado.

Solución

En el momento en que se perfora el pistón, existe un desequilibrio de presiones entre ambas cámaras y el vapor comienza a fluir de la inferior a la superior con el fin de igualar las presiones. Al producirse este flujo de vapor, la cámara inferior va perdiendo presión y no es capaz de equilibrar el peso que ejerce el pistón, por lo cual el volumen de la cámara inferior disminuirá para equilibrarlo. Por tanto, nunca se logra el equilibrio de presiones y el pistón cae hasta alcanzar el suelo.

Con los datos proporcionados puede definirse por completo el estado 1 (inicial), gracias a las tablas del vapor. Los datos obtenidos de este modo se indican en *italica*. Debido al baño termostático, la temperatura se mantiene constante a lo largo del proceso.

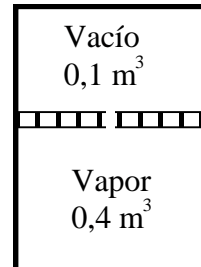
Los datos obtenidos a lo largo de la resolución se indican en **negrita**.

Estado	P (MPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)
1	0,20	150	<i>0,9602</i>	<i>2770</i>
2	0,163	150	1,2	2772

(a) Se halla la masa del sistema a partir del volumen total y el específico:

$$V_1 = 0,4 \text{ m}^3;$$

$$m = V_1/v_1 = 0,4/0,9602 = 0,4166 \text{ kg}$$



Una vez conocida la masa, puede hallarse v_2 : $v_2 = V_2/m = 0,5/0,4166 = 1,2 \text{ m}^3/\text{kg}$

Como ya son conocidos temperatura y volumen del estado 2, y dado que para cualquier sistema monocomponente basta con dos propiedades termodinámicas para que un estado quede unívocamente definido, pueden obtenerse el resto de las propiedades de ese estado.

Buscando en las tablas, se ve que no hay ninguna presión que corresponda a estos valores. Por tanto, es necesario **interpolarse**. Consiste en considerar un proceso entre dos estados próximos conocidos como una línea recta, estando el estado incógnita entre ambos. Así, aplicando la ecuación de la recta (x, y) que pasa por (x_0, y_0) , (x_1, y_1) :

$$\frac{x - x_0}{x_1 - x_0} = \frac{y - y_0}{y_1 - y_0}$$

Aplicado a este caso, y dado que se va a interpolar entre 200 y 150 kPa;

$$\frac{P_2 - 150}{200 - 150} = \frac{1200 - 1286}{960,2 - 1286} \quad P_2 = 163 \text{ kPa}$$

Del mismo modo, puede aplicarse a la entalpía:

$$\frac{1200 - 1286}{960,2 - 1286} = \frac{h - 2773}{2770 - 2773} \quad h_2 = 2772 \text{ kJ/kg}$$

(b) El calor se calcula mediante el P1:

$$Q - W = \Delta E = \Delta U + \Delta EC + \Delta EP$$

En este tipo de problemas, es fundamental definir el sistema. En este caso, se va a elegir como tal el conjunto cilindro+pistón+vapor, si bien puede hacerse de otras formas. Para este sistema:

$W = 0$ (debido a que no existen fuerzas externas contra las que producir trabajo)

$$\Delta U = \Delta U_{\text{CILINDRO}} + \Delta U_{\text{PISTÓN}} + \Delta U_{\text{VAPOR}} = \Delta U_{\text{VAPOR}} = \Delta H_{12} - \Delta(PV)_{12} = m_{\text{VAPOR}}(h_2 - h_1) - (P_2 V_2 - P_1 V_1);$$

$\Delta EC = 0$ (ya que las velocidades en los estados inicial y final son cero)

$$\Delta EP = \Delta EP_{\text{CILINDRO}} + \Delta EP_{\text{PISTÓN}} + \Delta EP_{\text{VAPOR}} = \Delta EP_{\text{PISTÓN}} = mg(z_2 - z_1) = -mgz_1 = -P_1 A z_1 = -P_1 V_1$$

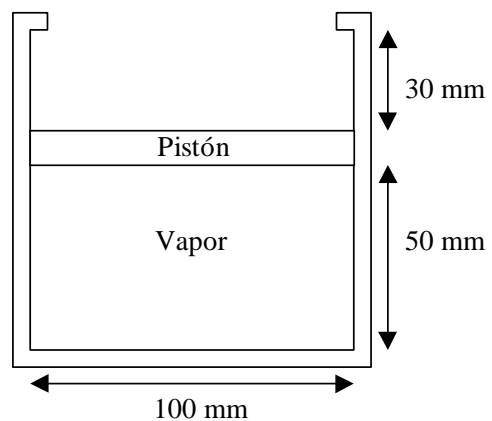
Con lo cual:

$$Q = m_{\text{VAPOR}}(h_2 - h_1) - P_2 V_2 + P_1 V_1 - P_1 V_1 = m(h_2 - h_1) - P_2 V_2 = \mathbf{-80,6 \text{ kJ}}$$

Ejemplo 3.3

(Examen del 11/09/98) El pistón sin fricción del cilindro de la figura tiene una masa de 20 kg. Se añade calor hasta que la temperatura alcanza 400 °C. El título inicial del vapor es del 20 % y la presión atmosférica es de 100 kPa. Determinar:

- La presión inicial.
- La masa de agua.
- El título justo en el momento en que el pistón alcanza los topes.
- La presión final.
- El trabajo realizado por el gas.



Solución

a) Presión inicial.

$$P_1 = P_0 + \frac{m_{\text{pistón}} \cdot g}{A} = 100 \text{ kPa} + \frac{20 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}{\pi(0,05 \text{ m})^2} = 125 \text{ kPa}$$

b) Masa de agua.

$$P_1 = 125 \text{ kPa}; x_1 = 0,2 \Rightarrow (\text{Tabla de saturación}) \Rightarrow T_1 = 105,9 \text{ }^\circ\text{C}; v_1 = 0,27664 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$m_{H_2O} = \frac{V_1}{v_1} = \frac{\pi \cdot 0,05^2 \cdot 0,05}{0,27664} = 1,42 \text{ g}$$

c) Título justo en el momento en que el pistón toca los topes.

En ese instante la presión del agua es igual a la inicial pues, al dar calor, se ha producido un proceso de aumento de volumen a presión constante. Luego, se sabe que $P_2 = P_1 = 125 \text{ kPa}$.

También se puede obtener el volumen específico en ese instante:

$$v_2 = \frac{V_2}{m_{H_2O}} = \frac{\pi \cdot 0,05^2 \cdot 0,08}{1,42 \cdot 10^{-3}} = 0,4425 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Mirando en la Tabla de saturación, haciendo

$$x_2 = \frac{v_2 - v_f}{v_g - v_f}$$

se obtiene: $x_2 = 0,32$

d) Presión final.

La presión final será distinta a la inicial. Una vez que el pistón llega a los topes, al seguir dando calor, se produce un proceso a volumen constante en el que aumentan la presión y la temperatura (ésta hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego:

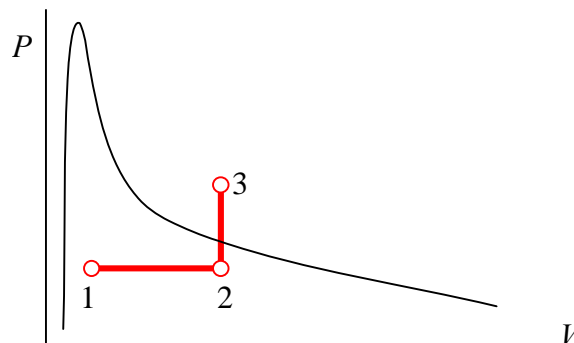
$$T_3 = 400 \text{ }^\circ\text{C}; v_3 = 0,4425 \text{ m}^3/\text{kg} \Rightarrow (\text{Tabla de vapores y líquidos}) \Rightarrow P_3 = 696 \text{ kPa}$$

e) Trabajo realizado por el gas.

El gas sólo produce trabajo en el proceso a presión constante de 1 a 2. De 2 a 3 no hay trabajo por ser un proceso a volumen constante:

$$W = \int P_{\text{ext}} \cdot dV = P_1 \cdot (V_2 - V_1) = 125 \cdot \pi \cdot 0,05^2 \cdot 0,03 = 29,45 \text{ J}$$

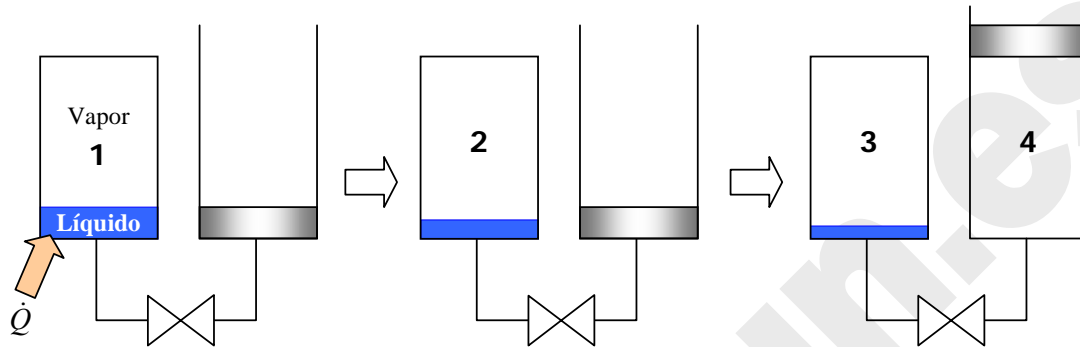
El diagrama P-V del proceso es el siguiente:



Ejemplo 3.4

(Examen Febrero 2001) Un recipiente rígido de 200 litros de capacidad contiene una mezcla de agua y vapor en equilibrio a 100 kPa. Inicialmente (estado 1) el líquido ocupa un 10 % del volumen del recipiente. La vasija dispone de un sistema de calentamiento de 500 W de potencia.

En la parte inferior de la vasija hay una válvula de seguridad, que se abre cuando la presión alcanza 1 MPa; por la válvula pasa solamente líquido saturado. La válvula está conectada a un sistema cilindro-pistón inicialmente vacío. La presión que alcanza el fluido en el cilindro es de 150 kPa.

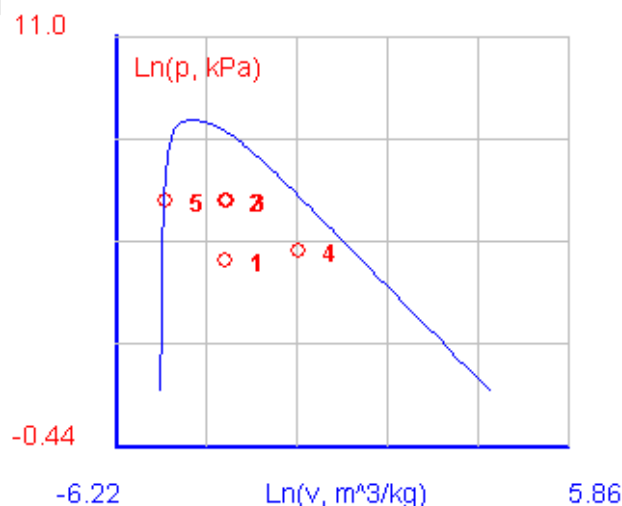


Se conecta el sistema de calefacción de la vasija, con lo que la presión empieza a aumentar. Cuando alcanza 1000 kPa (estado 2) se abre la válvula de seguridad, con lo que empieza a salir líquido de la vasija, y sin que aumente ni disminuya más la presión en ésta. Cuando el sistema cilindro-pistón (estado 4) ocupa el mismo volumen que la vasija (estado 3), se cierra la válvula y se apaga la calefacción.

- Representar los procesos descritos en un diagrama termodinámico.
- Calcular la masa total de agua contenida inicialmente en el depósito (m_1).
- Calcular la masa de líquido evaporada mientras la válvula está cerrada (de 1 a 2).
- Calcular el tiempo que tarda la vasija en alcanzar la presión de 1000 kPa.
- Calcular cuánto tiempo se tiene abierta la válvula. *Dato:* el paso del líquido por la válvula puede considerarse una expansión isoentálpica (pues las presiones de entrada y salida se mantienen constantes).

Solución

- Representar los procesos descritos en un diagrama termodinámico.



El proceso 1–2 es a volumen constante.

El estado 5 es el líquido saturado a la presión de 1000 kPa.

El estado 4 es isoentálpico con el 5, a 150 kPa.

El estado 3 se encuentra ligeramente a la derecha que el 2, a la misma presión (en el diagrama no se aprecia).

(b) Calcular la masa total de agua contenida inicialmente en el depósito (m_1).

$$V_1 = 200 \text{ l} = 0,20 \text{ m}^3.$$

$$V_L = 0,10 \cdot V_1 = 0,020 \text{ m}^3 = m_L \cdot v_f \Rightarrow m_L = 0,020/0,00104 = 19,23 \text{ kg}$$

$$V_V = 0,90 \cdot V_1 = 0,180 \text{ m}^3 = m_V \cdot v_g \Rightarrow m_V = 0,180/1,6940 = 0,106 \text{ kg}$$

Por tanto, $m_1 = 19,34 \text{ kg}$.

Otras propiedades del estado 1:

$$x_1 = m_V/m_1 = 5,49 \times 10^{-3}$$

$$v_1 = V_1/m_1 = 0,01034 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h_1 = x_1 h_g + (1-x_1) h_f = 429,92 \text{ kJ/kg}$$

$$u_1 = h_1 - P_1 v_1 = 428,88 \text{ kJ/kg}$$

(c) Calcular la masa de líquido evaporada mientras la válvula está cerrada (de 1 a 2).

$$V_2 = V_1 = 0,20 \text{ m}^3; \quad m_2 = m_1 = 19,34 \text{ kg} \Rightarrow v_2 = v_1 = 0,01034 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_2 = x_2 v_g + (1-x_2) v_f \Rightarrow x_2 = (v_2 - v_f)/(v_g - v_f) = 4,756 \times 10^{-2}$$

$$m_L = (1-x_2) m_2 = 18,42 \text{ kg} \Rightarrow \underline{\Delta m_L} = 19,23 - 18,42 = \underline{0,81 \text{ kg}}$$

Otras propiedades del estado 2:

$$h_2 = x_2 h_g + (1-x_2) h_f = 858,37 \text{ kJ/kg}$$

$$u_2 = h_2 - P_2 v_2 = 848,03 \text{ kJ/kg}$$

(d) Calcular el tiempo que tarda la vasija en alcanzar la presión de 1000 kPa.

En el proceso 1–2, el sistema es cerrado y rígido. Aplicando el balance de energía,

$$Q - W = \Delta U; \quad W = 0 \Rightarrow Q_{12} = m_1 (u_2 - u_1) = 19,34 (848,03 - 428,88) = 8106,4 \text{ kJ}$$

$$\dot{Q} = 500 \text{ W} = Q_{12}/t_{12} \Rightarrow \underline{t_{12}} = 8106,4/0,5 = 16213 \text{ s} = \underline{4 \text{ h } 33 \text{ min } 13 \text{ s}}$$

(e) Calcular cuánto tiempo se tiene abierta la válvula.

Balance de energía mientras la válvula está abierta:

$$Q - W = \Delta U; \quad W = P_4 (V_4 - 0) = P_4 V_4; \quad \Delta U = U_3 + U_4 - U_2$$

$$\Rightarrow Q = P_4 V_4 + U_3 + U_4 - U_2 = H_4 + U_3 - U_2 = m_4 h_4 + m_3 u_3 - m_2 u_2$$

Cálculo del estado 4:

$$h_4 = h_5 = h_f (1000 \text{ kPa}) = 762,61 \text{ kJ/kg} = x_4 h_g + (1-x_4) h_f \quad (\text{a } 150 \text{ kPa})$$

$$\Rightarrow x_4 = (h_4 - h_f)/(h_g - h_f) = (762,61 - 466,98)/(2693,27 - 466,98) = 0,1328$$

$$V_4 = V_1 = 0,20 \text{ m}^3$$

$$v_4 = x_4 v_g + (1-x_4)v_f = 0,1328(1,1621) + (1-0,1328)(0,00105) = 0,1552 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\Rightarrow m_4 = V_4/v_4 = 0,20/0,1552 = 1,29 \text{ kg}$$

Otras propiedades del estado 4:

$$h_4 = x_4 h_g + (1-x_4)h_f = 762,61 \text{ kJ/kg}$$

$$u_4 = h_4 - P_4 v_4 = 739,33 \text{ kJ/kg}$$

Cálculo del estado 3:

$$m_3 = m_1 - m_4 = 19,34 - 1,29 = 18,05 \text{ kg}$$

$$V_3 = V_1 \Rightarrow v_3 = V_3/m_3 = 0,20/18,05 = 0,01108 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Otras propiedades del estado 3:

$$x_3 = (v_3 - v_f)/(v_g - v_f) = (0,01108 - 0,00113)/(0,1948 - 0,00113) = 0,05138$$

$$h_3 = x_3 h_g + (1-x_3)h_f = 866,06 \text{ kJ/kg}$$

$$u_3 = h_3 - P_3 v_3 = 854,98 \text{ kJ/kg}$$

Por tanto, sustituyendo en el balance de energía,

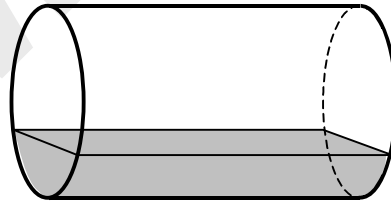
$$Q_{23} = m_4 h_4 + m_3 u_3 - m_2 u_2 = (1,29)(762,61) + (18,05)(854,98) - (19,34)(848,03) = 15,25 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \underline{t_{23}} = Q_{23}/\dot{Q} = 15,25/0,5 = \underline{30,5 \text{ s}}$$

Ejemplo 3.5

(Examen Septiembre 2002) Una caldera de vapor recién apagada, de 10 m^3 de volumen, contiene agua líquida y vapor en equilibrio, a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. El líquido ocupa un 10 % del **volumen** de la caldera. La caldera pierde calor lentamente hacia el entorno, que se encuentra a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras un cierto tiempo, se observa que la caldera ha alcanzado la presión atmosférica, de $101,3 \text{ kPa}$.

Puede considerarse que la caldera es un recipiente rígido.

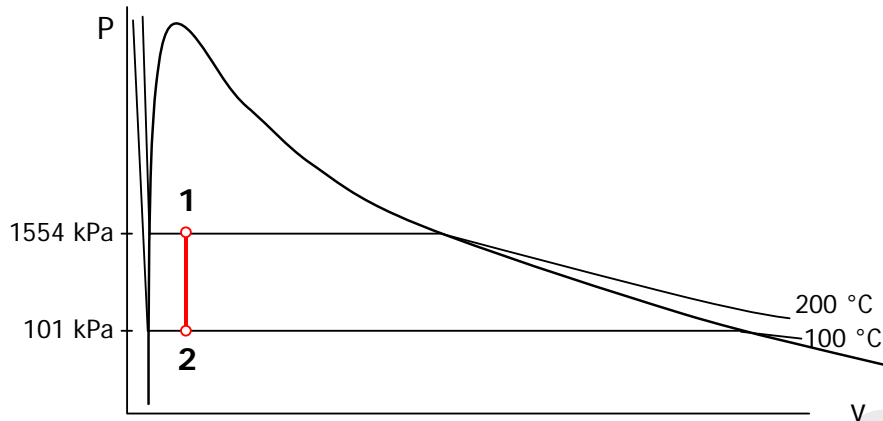


Se pide:

- Masa total de agua contenida en la caldera.
- Porcentaje en **peso** de vapor en el instante final.
- Calor total disipado al ambiente.
- Entropía generada en el proceso.
- Representar el proceso en un diagrama P-v, indicando claramente la posición de las isobaras y las isotermas.

Solución

(e) Diagrama P-v:



El estado inicial es una mezcla de vapor y líquido en equilibrio, es decir, un vapor húmedo. El sistema es cerrado (masa de agua constante) y rígido (volumen constante). Luego en el proceso, el volumen específico del agua permanece constante. La caldera cede calor hacia el exterior, que se encuentra a 20 °C.

Tabla de propiedades (calculadas a lo largo del problema):

Estado	P, kPa	T, °C	v, m ³ /kg	h, kJ/kg	s, kJ/kgK	x, %	y, %
1	1554,9	200	0,01072	999,39	2,6414	7,58	10,0
2	101,3	100	$\approx v_1$	432,13	1,3419	0,579	9,64

(a) Masa de agua:

En el estado inicial (1) el líquido ocupa el 10 % del volumen:

$$V_L = 1 \text{ m}^3 = m_L v_f \Rightarrow m_L = 1/v_f = 1/0,00116 = 862,1 \text{ kg}$$

$$V_V = 9 \text{ m}^3 = m_V v_g \Rightarrow m_V = 9/v_g = 9/0,12720 = 70,7 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow m = m_L + m_V = \mathbf{932,8 \text{ kg}}$$

Propiedades intensivas en el estado 1:

$$P_1 = P_s(200 \text{ °C}) = 1554,9 \text{ kPa}$$

$$x_1 = m_V/m = 70,7/932,8 = 0,0758 = 7,58 \%$$

$$v_1 = V/m = 10/932,8 = 0,01072 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h_1 = x_1 h_g + (1-x_1) h_f = (0,0758)(2790,90) + (1-0,0758)(852,37) = 999,39 \text{ kJ/kg}$$

$$s_1 = x_1 s_g + (1-x_1) s_f = (0,0758)(6,4278) + (1-0,0758)(2,3307) = 2,6414 \text{ kJ/kgK}$$

(b) Título final:

$$P_2 = 101,3 \text{ kPa} \Rightarrow T_2 = T_s(101,3 \text{ kPa}) = 100 \text{ °C}$$

$$v_2 = v_1 = 0,01072 \text{ m}^3/\text{kg} = x_2 v_g + (1-x_2) v_f$$

$$\Rightarrow x_2 = (v_2 - v_f)/(v_g - v_f) = (0,01072 - 0,00104)/(1,6730 - 0,00104) = 0,00579 = \mathbf{0,58 \%$$

$$h_2 = x_2 h_g + (1-x_2) h_f = (0,00579)(2676,0) + (1-0,00579)(419,06) = 432,13 \text{ kJ/kg}$$

$$s_2 = x_2 s_g + (1-x_2) s_f = (0,00579)(7,3554) + (1-0,00579)(1,3069) = 1,3419 \text{ kJ/kgK}$$

(c) Calor disipado:

Balance de energía en sistema cerrado, estático y rígido: $Q - W = \Delta E$; como $W = 0$ y $\Delta E = \Delta U$:

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = m(h_2 - h_1) - V(P_2 - P_1) = 932,8(432,13 - 999,39) - 10(101,3 - 1554,9) =$$

$$= -514604 \text{ kJ}$$

(d) Entropía generada:

Balance de entropía en sistema cerrado:

$$\sigma = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{\text{entorno}} = m(s_2 - s_1) - Q_{12}/T_0 = 932,8(1,3419 - 2,6414) - (-514604)/293 =$$

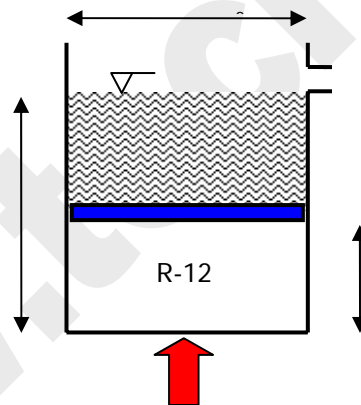
$$= -1212,2 + 1755,4 = 543,3 \text{ kJ/K}$$

Por cada kg de vapor: $\sigma = 543,3/932,8 = 0,5824 \text{ kJ/kgK}$

Ejemplo 3.6

(Examen Febrero 2003) En un cilindro como el de la figura hay 0,8 kg de R-12 a -20°C . El R-12 se encuentra cubierto por un pistón deslizante y adiabático, de peso y espesor despreciables, situado inicialmente a $z_1 = 0,4 \text{ m}$ de altura. Encima del pistón hay cierta cantidad de una sustancia líquida semejante al mercurio, de densidad desconocida. El cilindro tiene un rebosadero situado a $L = 0,8 \text{ m}$ de altura.

Se aporta calor lentamente al cilindro por su parte inferior, de modo que la tapa empieza a ascender y el líquido superior empieza a rebosar. El proceso termina cuando la tapa alcanza la altura del rebosadero y se ha vertido todo el líquido.



- Representar el proceso en un diagrama $P-v$.
- Calcular la densidad del líquido [kg/m^3].
- Calcular la temperatura y el título del vapor en el estado final.
- Calcular el calor aportado [kJ].

Datos: presión atmosférica $P_0 = 100 \text{ kPa}$, aceleración de la gravedad $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Solución

Análisis de los estados inicial y final:

- Estado 1:

$$T_1 = -20^\circ\text{C}$$

$$V_1 = A \cdot z_1 = 0,1 \cdot 0,4 = 0,04 \text{ m}^3 \Rightarrow v_1 = V_1/m = 0,04/0,8 = 0,05 \text{ m}^3/\text{kg}$$

En las tablas del R-12 se observa que es un vapor húmedo (pues $v_f < v_1 < v_g$ a -20°C):

$$v_1 = x_1 v_g + (1 - x_1) v_f \Rightarrow x_1 = \frac{v_1 - v_f}{v_g - v_f} = \frac{0,05 - 0,00069}{0,1098 - 0,00069} = 0,4519$$

$$P_1 = P_s(-20 \text{ }^\circ\text{C}) = 150,4 \text{ kPa}$$

$$h_1 = x_1 h_g + (1 - x_1) h_f = 0,4519(179,10) + (1 - 0,4519)(17,60) = 90,58 \text{ kJ/kg}$$

- Estado 2:

$$P_2 = P_0 = 100 \text{ kPa}$$

$$V_2 = A \cdot z_2 = 0,1 \cdot 0,8 = 0,08 \text{ m}^3 \Rightarrow v_2 = V_2/m = 0,08/0,8 = 0,10 \text{ m}^3/\text{kg}$$

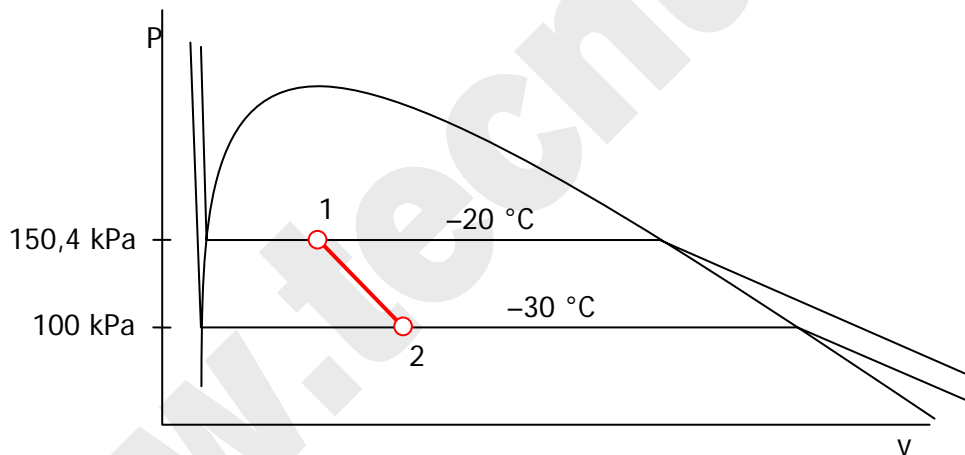
En las tablas del R-12 se observa que es un vapor húmedo (pues $v_f < v_2 < v_g$ a 100 kPa):

$$v_2 = x_2 v_g + (1 - x_2) v_f \Rightarrow x_2 = \frac{v_2 - v_f}{v_g - v_f} = \frac{0,10 - 0,00067}{0,16067 - 0,00067} = 0,6208$$

$$T_2 = T_s(100 \text{ kPa}) = -30 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$h_2 = x_2 h_g + (1 - x_2) h_f = 0,6208(174,50) + (1 - 0,6208)(8,73) = 111,64 \text{ kJ/kg}$$

(a) Diagrama P-v:



(b) Densidad del líquido:

Llamando con subíndice L las propiedades del líquido:

$$P_1 = P_0 + \frac{m_L g}{A} = P_0 + \frac{\rho_L V_L g}{A} = P_0 + \rho_L g(L - z_1) \Rightarrow \rho_L = \frac{P_1 - P_0}{g(L - z_1)} = \frac{50400}{9,81(0,8 - 0,4)} = 12844 \text{ kg/m}^3$$

(c) Estado final:

$T_2 = T_s(100 \text{ kPa}) = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ (la temperatura disminuye a pesar de ser un proceso de calentamiento).

$$x_2 = 0,6208.$$

(d) Calor aportado:

Se deduce del balance de energía: (P1) $Q - W = \Delta U$

El cálculo del trabajo requiere conocer la línea de estados. Con la condición de equilibrio mecánico se puede deducir que el proceso es rectilíneo, pues en todo momento el volumen es proporcional a la presión:

$$P = P_0 + \rho_L g(L - z) = P_0 + \rho_L g \left(L - \frac{V}{A} \right) = (P_0 + \rho_L gL) - \frac{\rho_L g}{A} V$$

$$W = \int_1^2 P dV = \bar{P}(V_2 - V_1) = \frac{150,4 + 100}{2} (0,08 - 0,04) = 5,008 \text{ kJ (integral de un trapecio)}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = m(h_2 - h_1) - (P_2 V_2 - P_1 V_1) = 16,848 - 1,984 = 14,864 \text{ kJ}$$

$$\therefore Q = 14,864 + 5,008 = \mathbf{19,872 \text{ kJ}}$$

Tema 4 - EL GAS IDEAL

El Modelo de Gas Ideal (MGI) es un modelo sencillo que describe de forma aproximada el comportamiento de los gases a bajas presiones.

1. DEFINICIÓN DE GAS IDEAL

El MGI consta de dos ecuaciones de estado: ecuación de estado térmica (relación P - v - T) y ecuación de estado energética (relación u - v - T). En realidad no son independientes: la ecuación de estado energética se puede deducir de la térmica; sin embargo, de momento las postularemos como dos ecuaciones independientes:

- Ecuación de estado térmica: $PV=mRT$
- Ecuación de estado energética: $u=u(T)$

1.1 ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA

Es un hecho experimental para sustancias simples compresibles: la relación Pv/T se aproxima a un valor fijo a bajas presiones:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv}{T} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{P}{\rho T} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Pv}{T} = R_a \text{ [J/kg K]} \quad [4.1]$$

La constante R_a depende de cada sustancia, pero es independiente de la temperatura.

Si se expresa la ecuación [4.1] en volúmenes molares (multiplicando por el peso molecular del gas), el valor límite es el mismo para todos los gases

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Pv_m}{T} = R \quad [4.2]$$

donde R es la constante universal de los gases, cuyo valor es

$$R = 8,31451 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] = 8,31451 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \right] \quad [4.3]$$

La relación entre las dos constantes (la universal y la de cada gas) viene dada por

$$R_a = \frac{R}{M} \quad [4.4]$$

Por tanto, la ecuación de estado térmica del GI (gases a bajas densidades) es cualquiera de las siguientes:

$$\begin{array}{l} Pv = R_a T \\ P = \rho R_a T \\ Pv_m = RT \\ PV = m R_a T \\ PV = NRT \end{array} \quad [4.5]$$

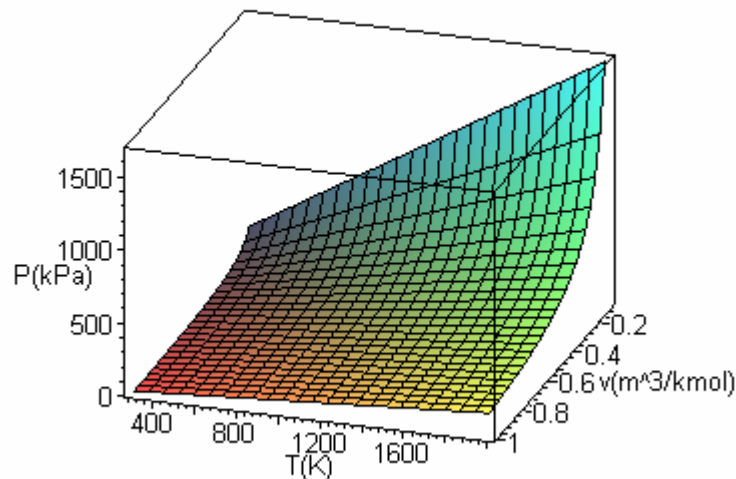


Figura 4.1 – Superficie P - v - T de un gas ideal. Las líneas rectas dibujadas son isobaras. Se trata de una superficie reglada. Ha sido dibujada con el comando de Maple:

```
P:=R*T/v:plot3d(subs(R=8.314,P*1e-2),v=0.1..1,T=300..2000,axes=boxed,contours=20,orientation=[18,60],labels=[`v(m^3/kmol)`,`T(K)`,`P(kPa)`]);
```

La desviación respecto al comportamiento del GI se mide con el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{Pv}{R_a T} = \frac{P}{\rho R_a T} \quad [4.6]$$

Es evidente que una definición alternativa del MGI es

$$\lim_{P \rightarrow 0} Z = 1 \quad [4.7]$$

El comportamiento P - v - T de los gases no ideales (gases reales) se puede hacer analizando su desviación del MGI, con el factor de compresibilidad. Se ha comprobado que, si

se expresan la presión y la temperatura divididas por la presión crítica y la temperatura crítica (coordenadas reducidas: $P_r=P/P_c$, $T_r=T/T_c$), el comportamiento de todos los gases reales es prácticamente idéntico, con pequeñas diferencias.

La superficie P - v - T tiene el aspecto mostrado en la Figura 4.1. En la Figura 4.2 se muestran varias isothermas en el diagrama P - v .

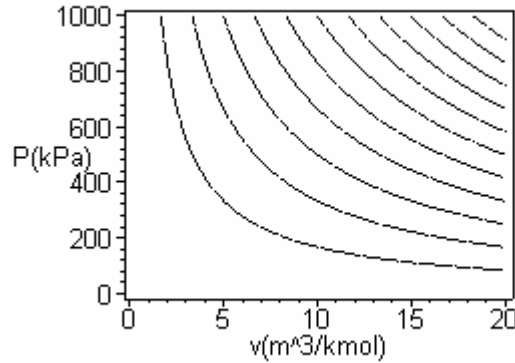


Figura 4.2 – Isothermas en el plano P - v de un gas ideal. Imagen dibujada con el comando de Maple:

```
restart:T:=P*v/R:plot3d(subs(R=8.314,T),v=0.1..20,P=0.1..1000,axes=boxed,style=contour,contours=10,color=black,orientation=[-90,0],labels=[`v(m^3/kmol)``,`P(kPa)``,`T(K)`]);
```

1.2 ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA

La ecuación de estado energética relaciona una propiedad energética (p.ej. la energía interna o la entalpía) con las demás variables (presión, volumen y temperatura). Para un sistema simple, es función de dos variables, $u=u(T,v)$; pero veremos que para el GI se reduce a $u=u(T)$. La deducción experimental se basa en la experiencia de Joule.

1.2.1 Experiencia de Joule

La experiencia de Joule es la expansión libre adiabática de un gas a bajas presiones. Joule dispuso de dos depósitos de cobre A y B, conectados por medio de una válvula C. En B se hace el vacío, y en A se introduce un gas a determinada presión. El conjunto está aislado térmicamente (adiabático). Se abre la válvula C, se permite que el sistema alcance el equilibrio y se mide cuidadosamente el cambio de temperatura del gas. Joule observó que, a bajas presiones, la temperatura del gas no cambiaba.

Análisis del proceso: es una expansión libre ($W=0$, expansión contra el vacío) adiabática ($Q=0$) irreversible (no estático) en sistema cerrado. Aplicando el P1,

$$\Delta U = Q - W = 0$$

Luego es un proceso isoenergético (la energía interna se mantiene constante).

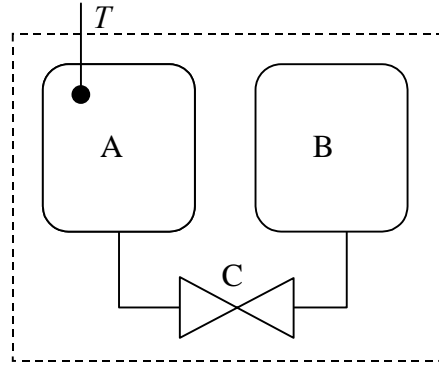


Figura 4.3 – Experiencia de Joule.

La observación experimental de Joule puede resumirse en el *coeficiente de Joule*, que es la variación de la temperatura al cambiar el volumen en un proceso isoenergético:

$$\mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u ; \text{ en este caso: } \lim_{P \rightarrow 0} \mu_J = 0 \quad [4.8]$$

Aplicando la regla de la cadena⁸, puede desarrollarse la definición del coeficiente de Joule:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} = - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{c_v} = 0 \quad \therefore \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$$

Es decir, en un gas a bajas presiones (GI) la energía interna no depende del volumen; por tanto, sólo es función de la temperatura:

$$\boxed{u = u(T)} \quad [4.9]$$

que es la ecuación de estado energética del gas ideal. También puede expresarse en forma diferencial,

$$du = c_v dT \quad \text{ó} \quad dU = mc_v dT \quad [4.10]$$

donde $c_v(T)$ será distinto para cada gas.

⁸ Dos modos de aplicar la regla de la cadena se pueden deducir de la siguiente manera: sea una función de estado $x = x(y, z)$, o también $y = y(x, z)$. Utilizando notación abreviada, las diferenciales totales de x e y se pueden expresar como $dx = x_y dy + x_z dz$, y $dy = y_x dx + y_z dz$. Sustituyendo dx en la segunda ecuación y agrupando términos, queda $0 = (y_x x_y - 1) dy + (y_x x_z + y_z) dz$. Como dy y dz pueden tener cualquier valor, los coeficientes de la ecuación diferencial deben ser nulos. De ahí que $y_x x_y = 1$; $y_x x_z = -y_z \Rightarrow y_x x_z z_y = -1$. Con

la notación habitual, $\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1$ y $\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$.

1.2.2 Energía interna y entalpía de un Gas Ideal

En un GI, la energía interna sólo depende de la temperatura (ecuación de estado energética). La entalpía de un GI también es función exclusiva de la temperatura:

$$h \equiv u + Pv = u(T) + RT = h(T)$$

En general, para **cualquier fluido**, la determinación del cambio de energía interna en un proceso se hace integrando la ecuación diferencial

$$u = u(T, v) \quad \therefore \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad \therefore \quad \Delta u = \int_1^2 c_V dT + \int_1^2 \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Para un **gas ideal** la segunda integral se anula. En la entalpía ocurre lo mismo, luego ambas funciones pueden calcularse en un GI integrando los calores específicos en los límites de temperatura del proceso:

$$\Delta u = \int_1^2 c_V dT; \quad \Delta h = \int_1^2 c_P dT \quad [4.11]$$

Como u y h son aquí funciones de una variable, los calores específicos de un GI son las derivadas totales, no las parciales:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT}; \quad c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \frac{dh}{dT} \quad [4.12]$$

Los dos calores específicos principales (c_V y c_P) no son independientes en un GI. Partiendo de la definición de entalpía,

$$h \equiv u + Pv \quad \therefore \quad dh = du + d(Pv) \quad \therefore \quad c_P dT = c_V dT + R dT$$

$$\therefore \quad \boxed{c_P = c_V + R} \quad (\text{relación de Mayer, sólo para GI}) \quad [4.13]$$

Como la energía interna y la entalpía de un GI son función exclusiva de T , sus primeras derivadas (c_V y c_P) también lo son. El cociente de los calores específicos, denominado k , también es sólo función de la temperatura:

$$\boxed{k \equiv c_P / c_V} \quad [4.14]$$

Las ecuaciones [4.13] y [4.14] permiten expresar c_V y c_P en función de k :

$$c_V = \frac{R}{k-1} \quad c_P = \frac{kR}{k-1} \quad [4.15]$$

Las propiedades energéticas de los gases ideales suelen venir expresadas de dos maneras alternativas:

- como tabla para cada gas de $u=u(T)$;
- o bien en función de los calores específicos de cada gas, que habitualmente se pueden ajustar a una expresión del tipo

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad [4.16]$$

En la Tabla 5 del Cuaderno de Tablas y Diagramas se muestran los coeficientes a , b , c y d del calor específico para varios gases a bajas presiones.

2. EL GAS PERFECTO

Se llama gas perfecto al gas ideal con calores específicos constantes, es decir, aquél en el que la diferencia de energía interna –y de entalpía– es proporcional a la diferencia de temperatura entre dos estados. Supone una simplificación aún mayor del MGI. Experimentalmente se observa que, a las temperaturas habituales de trabajo ($200 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$):

- Gases monoatómicos (He, Ne, Ar, etc.): $c_V = 3R/2 \quad \therefore c_P = 5R/2 \quad \therefore k = 5/3 = 1,667$
- Gases biatómicos (O_2 , H_2 , CO , aire, etc.): $c_V = 5R/2 \quad \therefore c_P = 7R/2 \quad \therefore k = 7/5 = 1,40$
- Gases poliatómicos (H_2O , CH_4 , SO_2 , etc.): $k = 1,1 - 1,35$ (variable)

Los valores del calor específico en gases monoatómicos y biatómicos también se deducen teóricamente a partir de los postulados de la Mecánica Estadística (energía de un conjunto de partículas sin interacción, con determinada distribución de velocidades).

En todo caso, para cualquier gas en intervalos pequeños de temperatura se puede suponer que el calor específico es aproximadamente constante, o al menos que existe un valor medio del calor específico en ese intervalo de temperaturas: por el teorema del valor medio, existe un valor medio de c_p en el intervalo considerado

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \bar{c}_p (T_2 - T_1) \quad \therefore \quad \bar{c}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p dT}{T_2 - T_1} \quad [4.17]$$

En la Tabla 6 del Cuaderno de Tablas y Diagramas se listan valores *medios* de c_p entre $T_1 = 298 \text{ K}$ y T_2 variable para varios gases.

Para un GI con calores específicos constantes (gas perfecto), la energía interna y la entalpía son

$$\Delta U = mc_V \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta H = mc_P \Delta T \quad [4.18]$$

Empleando la ecuación de estado térmica y las ecuaciones [4.11] es posible obtener otras expresiones para el cálculo de la variación de energía interna y entalpía, en función de k y los límites de presión y volumen en el proceso.

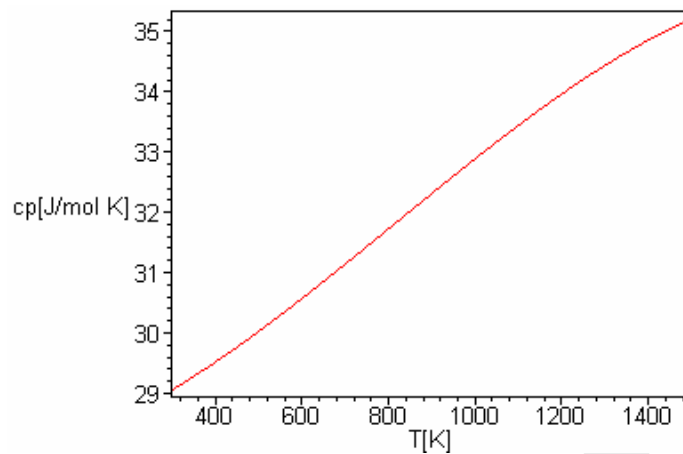


Figura 4.4 – Calor molar isobaro del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con el comando de Maple:

```
restart:cp[aire]:=28.087+1.965e-3*T+4.8e-6*T^2-1.9648e-9*T^3:plot(cp[aire],T=298..1500,axes=boxed,labels=[`T[K]`,`cp[J/mol K]`]);
```

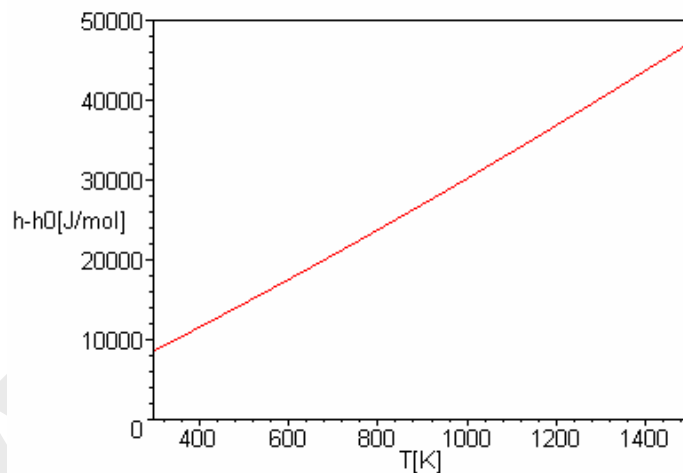


Figura 4.5 – Entalpía molar del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con Maple:

```
plot(int(cp[aire],T),T=298..1500,0..50000,axes=boxed,labels=[`T[K]`,`h-h0[J/mol]`]);
```

El calor específico varía poco con la temperatura, como puede verse en la Figura 4.4; esto justifica de modo razonable la aproximación de calor específico constante. De este modo, la entalpía de un GI varía de forma aproximadamente lineal con T (Figura 4.5).

Ejemplo 4.1

Calcular el cambio de energía interna y entalpía cuando 2 kg de aire pasan de 25 °C a 500 °C. Repetir el cálculo para 2 kg de CO₂ y de H₂.

Solución

De acuerdo con la Tabla 5, el calor molar del aire es:

$$c_p(\text{aire}) = 28,087 + 1,965 \cdot 10^{-3} T + 4,8 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,9648 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ [kJ/kmol K]}$$

En la Tabla 4 se leen el peso molecular y la constante R del aire:

$$M(\text{aire}) = 28,96 \text{ [kg/kmol]} \quad R(\text{aire}) = \bar{R}/M = 0,287097 \text{ kJ/kg K}$$

La variación de entalpía será

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} m c_p dT = \frac{2 \text{ [kg]}}{28,96 \text{ [kg/kmol]}} \int_{298}^{773} (28,087 + 1,965 \cdot 10^{-3} T + 4,8 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,9648 \cdot 10^{-9} T^3) dT \text{ [kJ/kmol]} \\ &= \frac{2}{28,96} \left[28,087(773 - 298) + \frac{1,965 \cdot 10^{-3}}{2} (773^2 - 298^2) + \frac{4,8 \cdot 10^{-6}}{3} (773^3 - 298^3) - \frac{1,9648 \cdot 10^{-9}}{4} (773^4 - 298^4) \right] \\ &= 992,1 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

La variación de energía interna puede calcularse de la misma manera, integrando el calor molar isocoro, que a su vez se deduce de la relación de Mayer:

$$c_v = c_p - R = (28,087 - 8,314) + 1,965 \cdot 10^{-3} T + 4,8 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,9648 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ [kJ/kmol K]}$$

Otro modo más rápido para calcular ΔU es mediante la definición de entalpía:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - mR\Delta T = 992,1 - 2(8,314/28,96)(500 - 25) = 719,4 \text{ [kJ]}$$

Para el cálculo de la entalpía también puede emplearse la Tabla 6, que da calores molares medios entre 25 °C y varios valores de T; esta tabla se emplea mucho en Termoquímica y análisis de combustión, pues la temperatura de referencia en esos casos es siempre 25 °C:

$$\Delta H = m \langle c_p \rangle \Delta T = 2 (30,246/28,96)(500 - 25) = 992,2 \text{ [kJ]}$$

La suposición de gas perfecto biatómico daría los siguientes resultados:

$$\Delta U = m c_v \Delta T = m 5R/2 \Delta T = 2 (5)(8,314/28,96)/2 (500 - 25) = 681,8 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H = m c_p \Delta T = m 7R/2 \Delta T = 2 (7)(8,314/28,96)/2 (500 - 25) = 954,6 \text{ [kJ]}$$

Para el caso del CO₂ y H₂ los calores molares isobaros son

$$c_p(\text{CO}_2) = 22,2426 + 59,77 \cdot 10^{-3} T - 34,987 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,464 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ [J/mol K]}$$

$$c_p(\text{H}_2) = 29,087 - 1,9146 \cdot 10^{-3} T + 4,00125 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,8698 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ [J/mol K]}$$

y los pesos moleculares, $M(\text{CO}_2) = 44,010$; $M(\text{H}_2) = 2,016$. Se obtiene como resultado final:

$$\Delta H(\text{CO}_2) = 970,0 \text{ [kJ]} \quad \Delta U(\text{CO}_2) = 790,5 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H(\text{H}_2) = 13723 \text{ [kJ]} \quad \Delta U(\text{H}_2) = 9805 \text{ [kJ]}$$

Nótese el efecto del peso molecular.

3. PROCESOS CUASIESTÁTICOS EN GASES IDEALES

Consideramos ahora varios procesos elementales cuasiestáticos para un gas ideal. Conocemos la ecuación de estado y tenemos expresiones para calcular la energía interna y la entalpía; por tanto, se pueden obtener expresiones para el trabajo y el calor de procesos cuasiestáticos en sistema cerrado.

La expresión matemática que relaciona los estados termodinámicos intermedios de un proceso se denomina *ecuación de la línea de estados* (ELE). Es evidente que sólo está

definida cuando los estados intermedios del proceso son estados de equilibrio, es decir, en procesos cuasiestáticos.

Para un sistema simple el trabajo en un proceso cuasiestático se puede calcular integrando

$$W = \int_1^2 PdV + W_d \quad (\text{con } W_d \leq 0) \quad [4.19]$$

Si el trabajo disipativo es nulo, el proceso será además reversible (cuasiestático y sin disipación). Supondremos en los casos siguientes que el trabajo disipativo es nulo; en caso contrario, habría que añadirlo al trabajo asociado al cambio de volumen para tener el trabajo total.

3.1 PROCESO ISOCORO

En un proceso a volumen constante (isocoro) se cumple $dV=0$, el trabajo cuasiestático es cero y la interacción de calor se deduce de la Primera Ley,

$$Q = \Delta U = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad [4.20]$$

y para c_V constante,

$$Q = \Delta U = mc_V(T_2 - T_1) \quad [4.21]$$

La ELE es simplemente $V = V_1$, o bien $v = v_1$.

3.2 PROCESO ISOBARO

Para un proceso a presión constante (isobaro), la ELE es $P = P_1$. El trabajo será

$$W = P(V_2 - V_1) = mR(T_2 - T_1) \quad [4.22]$$

y el calor se deduce de la Primera Ley,

$$Q - P\Delta V = \Delta U \quad \text{o bien} \quad Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT \quad [4.23]$$

que para c_p constante es

$$Q = \Delta H = mc_p(T_2 - T_1) \quad [4.24]$$

3.3 PROCESO ISOTERMO

En un proceso a temperatura constante (isotermo) la ELE es $T = T_1$. Por ser gas ideal, $\Delta u = \Delta h = 0$; se deduce de P1:

$$Q = W = \int_1^2 PdV \quad [4.25]$$

Sustituyendo la ecuación de estado $P = mRT/V$ e integrando se tiene

$$Q = W = mRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad [4.26]$$

3.4 PROCESO ADIABÁTICO

Deduciremos en primer lugar la ELE. En un proceso adiabático $\delta Q = 0$, y la Primera Ley en forma diferencial es

$$dU = -\delta W \quad [4.27]$$

y para un proceso cuasiestático

$$mc_V dT = -PdV$$

Dividiendo ambos miembros por $mRT = PV$ se deduce

$$\frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

que integrando para c_V constante conduce a

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \quad [4.28]$$

o bien

$$TV^{k-1} = \text{cte.} \quad [4.29]$$

Empleando la ecuación de estado térmica del gas ideal, ec. [4.5], se pueden obtener otras expresiones de la ELE de un proceso adiabático cuasiestático y sin disipación en gas ideal. Se resumen en la Tabla 4.1 en función de los volúmenes específicos.

Como el calor es igual a cero, el trabajo en un proceso adiabático es

$$W = -\Delta U \quad [4.30]$$

Por tanto, usando la ecuación [4.18] y la ecuación de estado térmica del GI, ec. [4.5], es posible determinar el trabajo de un proceso adiabático para un GI en función de los estados inicial y final; si el calor específico es constante queda:

$$W = -mc_V(T_2 - T_1) \quad [4.31]$$

$$W = \frac{1}{k-1}(P_1V_1 - P_2V_2) \quad [4.32]$$

$$W = \frac{mRT}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad [4.33]$$

Tabla 4.1 – Diversas expresiones de la ecuación de la línea de estados de un proceso adiabático reversible en un gas ideal.

Variables	Forma diferencial	Forma integral para $k = \text{cte.}$	
T, v	$\frac{dT}{T} + (k-1)\frac{dv}{v} = 0$	$Tv^{k-1} = \text{cte.}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1-k}$
P, v	$\frac{dP}{P} + k\frac{dv}{v} = 0$	$Pv^k = \text{cte.}$	$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{-k}$
T, P	$\frac{dT}{T} - \frac{k-1}{k}\frac{dP}{P} = 0$	$\frac{P^{\frac{k-1}{k}}}{T} = \text{cte.}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$

4. EL PROCESO POLITRÓPICO

Un proceso cuasiestático cuya ELE es $Pv^n = \text{cte.}$ se denomina *proceso politrópico*. En el apartado anterior se han estudiado algunos casos especiales de procesos politrópicos:

proceso isocoro:	$v = \text{cte.}$	$Pv^\infty = \text{cte.}$	$n = \infty$
proceso isobaro:	$P = \text{cte.}$	$Pv^0 = \text{cte.}$	$n = 0$
proceso isotermo:	$T = \text{cte.}$	$Pv^1 = \text{cte.}$	$n = 1$
proceso adiabático cuasiestático:	$Q = 0$	$Pv^k = \text{cte.}$	$n = k$

Los procesos habituales de compresión o expansión de gases no son adiabáticos ni isotermos. Habitualmente estos procesos puede aproximarse a politrópicos con $1 < n < k$ (aunque hay procesos con otros valores de n).

La ELE de los procesos politrópicos en gases ideales puede deducirse planteando P1 en forma diferencial (proceso cuasiestático):

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV - \delta W_d \quad \text{siendo } \delta W_d \leq 0 \quad [4.34]$$

Se define **proceso politrópico** aquél que tiene lugar con *capacidad calorífica* constante: $C = mc = (\delta Q - \delta W_d)/dT = \text{cte.}$; es decir, un proceso a lo largo del cual la temperatura del gas varía proporcionalmente con el calor intercambiado con el entorno (δQ) o “generado en el interior” por rozamiento ($-\delta W_d$):

$$mcdT = \delta Q - \delta W_d \quad \text{siendo } \delta W_d \leq 0 \quad [4.35]$$

Sustituyendo [4.35] en [4.34] queda

$$dU = mcdT - PdV$$

Reorganizando y sustituyendo la ecuación de estado energética del GI, ec. [4.10],

$$m(c_V - c)dT = -PdV \quad [4.36]$$

Dividiendo ambos miembros por la ecuación de estado térmica $mRT = PV$

$$\frac{c_V - c}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad \therefore \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_V - c} \frac{dV}{V} = 0 \quad [4.37]$$

Por analogía con la ELE de los procesos adiabáticos reversibles (Tabla 4.1), se define un parámetro n que viene dado por

$$\frac{R}{c_V - c} = n - 1 \quad \therefore \quad n = \frac{c_P - c}{c_V - c} \quad [4.38]$$

De este modo, para $c_V = \text{cte.}$, $n = \text{cte.}$, y se deduce la ELE de un proceso politrópico en gas ideal, resumida en la Tabla 4.2 en función de diversas parejas de variables de estado; obsérvese el paralelismo con la Tabla 4.1. En el proceso adiabático $c = 0$, luego $n = k$.

El trabajo cuasiestático en un proceso politrópico se calcula a lo largo del camino en el que $PV^n = P_1V_1^n = P_2V_2^n = \text{cte.}$:

$$W = \int_1^2 PdV = P_1V_1^n \int_1^2 \frac{dV}{V^n} = \frac{P_1V_1^n}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

de donde se deducen las siguientes expresiones:

$$W = \frac{mR}{n-1} (T_1 - T_2) \quad [4.39]$$

$$W = \frac{1}{n-1} (P_1V_1 - P_2V_2) \quad [4.40]$$

$$W = \frac{mRT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \quad [4.41]$$

La interacción de calor se puede calcular a partir de P1:

$$Q = \Delta U + W = mc_v(T_2 - T_1) + \frac{mR}{n-1}(T_2 - T_1) = mR(T_2 - T_1) \left[\frac{1}{k-1} - \frac{1}{n-1} \right]$$

Tabla 4.2 – Diversas expresiones de la ecuación de la línea de estados de un proceso politrópico en un gas ideal.

Variables	Forma diferencial	Forma integral para $k = \text{cte.}$	
T, v	$\frac{dT}{T} + (n-1) \frac{dv}{v} = 0$	$Tv^{n-1} = \text{cte.}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1-n}$
P, v	$\frac{dP}{P} + n \frac{dv}{v} = 0$	$Pv^n = \text{cte.}$	$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{-n}$
T, P	$\frac{dT}{T} - \frac{n-1}{n} \frac{dP}{P} = 0$	$\frac{P^{\frac{n-1}{n}}}{T} = \text{cte.}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}$

Ejemplo 4.2

A partir del Primer Principio, demostrar que para un gas ideal ($Pv = RT$, $du = c_v dT$), el exponente politrópico ($Pv^n = \text{cte.}$) de una expansión o compresión adiabática viene dado por $n = 1 + R/c_v = c_p/c_v = k$.

Solución

$$q = 0 \Rightarrow w = -\Delta u; \quad \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v (T_2 - T_1);$$

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{P_1 v_1^n}{v^n} dv = P_1 v_1^n \frac{v_2^{1-n} - v_1^{1-n}}{1-n} = \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{1-n} = \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1);$$

$$w = -\Delta u \Rightarrow \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1) = -c_v (T_2 - T_1) \Rightarrow n = 1 + \frac{R}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = k, \text{ q.d.e.}$$

Ejemplo 4.3

No todos los procesos en gas ideal son politrópicos. Por ejemplo, deducimos ahora la proyección en el plano P-v (es decir, la ELE) de un proceso de expansión adiabática cuasiestática con rozamiento constante de valor r , sin otros tipos de trabajo.

Solución

La expresión del P1 en proceso cuasiestático es

$$dU = mc_v dT = -\delta W = -P_e dV$$

Por equilibrio de fuerzas (proceso cuasiestático),

$$P = P_e + r \Rightarrow mc_v dT = -(P - r)dV$$

A partir de $mRT = PV$ se deduce $mdT = (PdV + VdP)/R$, que sustituyendo queda

$$(c_v/R)(PdV + VdP) = -(P - r)dV \quad \therefore (c_v P/R + P - r)dV + (c_v/R) VdP = 0$$

Agrupando términos se llega a la expresión diferencial de la ELE; en función de volúmenes específicos:

$$k dv/v + dP/(P - rR/c_p) = 0$$

que integrando para $k = \text{cte.}$ queda

$$(P - rR/c_p)v^k = \text{cte.}$$

que evidentemente no es la ecuación de una politrópica.

No obstante, el trabajo en un proceso de estas características se puede calcular por el P1, sin necesidad de conocer la ELE:

$$W = -mc_v \Delta T = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)/(k - 1)$$

BIBLIOGRAFIA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 110–127.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 65–74.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 46–53, 137–153.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 73–99.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 4.4

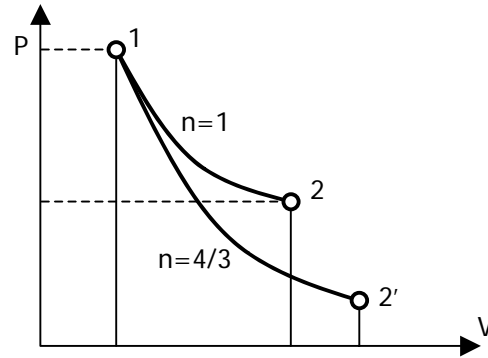
Un gas perfecto monoatómico sufre dos transformaciones politrópicas reversibles de clases $\tau = \infty$ y $\tau = 3$ desde el mismo estado inicial, que producen el mismo trabajo. En la primera transformación la presión se reduce a la mitad y la temperatura inicial es de 500 K. Calcular la temperatura final en la politrópica $\tau = 3$ y el calor intercambiado en ambas transformaciones.

Dato: Relación entre el exponente politrópico n y la clase τ : $n = 1 + 1/\tau$.

Solución

Se sabe, por tratarse de un gas ideal monoatómico, que $c_v = 3R/2$ y $c_p = 5R/2$.

Para $\tau = \infty$, $n = 1$ y para $\tau = 3$, $n = 4/3$.



El trabajo de un proceso politrópico en gas ideal es

$$W_2 = \frac{NR(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

Esta fórmula es aplicable al segundo proceso. El primer proceso, por contra, es isotermo cuasiestático ($n=1$), por lo que el trabajo viene dado por:

$$W_1 = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{NRT}{V} dV = NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = NRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Sustituyendo para 1 mol:

$$w_1 = 500 R \cdot \ln 2$$

$$w_2 = R (T_2 - 500) / (-1/3)$$

Como por el enunciado $w_1 = w_2$, al igualar y despejar se obtiene:

$$T_2 = 500 [1 - (\ln 2)/3] = \mathbf{384,47 \text{ K}}$$

Para calcular el calor intercambiado, se aplica el P1 a ambos procesos:

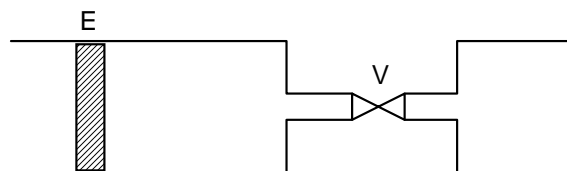
Proceso 1: $q - w = \Delta u = 0$ (dado que el proceso es isotermo)

$$q_1 = w_1 = 500R \cdot \ln 2 = \mathbf{2881,41 \text{ J/mol}}$$

Proceso 2: $q_2 = w + \Delta u = w + c_v(T_2 - T_1) = 2881,41 + 3R/2(384,47 - 500) = \mathbf{1440,4 \text{ J/mol}}$

Ejemplo 4.5

(Examen del 10/02/95) El dispositivo de la figura está construido en su totalidad con paredes adiabáticas, incluido el émbolo de cierre E. Inicialmente el recinto de la derecha, cuyo volumen es mitad del de la izquierda, está vacío y la válvula V cerrada, mientras que en el recinto de la izquierda hay 20 litros de gas a 1 bar de presión y 25 °C de temperatura.



Por desplazamiento del émbolo se comprime reversiblemente el gas hasta reducir su volumen inicial a la mitad, en cuyo momento el émbolo se bloquea para asegurar su inmovilidad. Una vez alcanzado este estado intermedio se abre la válvula V, con lo que el gas pasa a un nuevo estado. Finalmente y suprimiendo el carácter adiabático de las paredes, se suministra o elimina reversiblemente el calor necesario para que el gas vuelva al estado inicial.

Calcular el calor y trabajo desarrollado en cada uno de los tres procesos descritos, así como las correspondientes variaciones de energía interna, representándose asimismo en el diagrama presión-volumen específico.

Datos: se supondrá el gas ideal con $c_v = 20 \text{ J/mol K}$, despreciándose el volumen del conductor que pone en comunicación los recintos.

Solución

Conocido c_v y sus relaciones con c_p y k , se obtiene $c_p = c_v + R = 28,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ y $k = 1,41$.

Proceso 1-2: Por ser adiabático, $Q_{12}=0$

$$W_{12} = -\Delta U_{12} = -Nc_v(T_2 - T_1) \quad [1]$$

Para determinar el número de moles N , se parte de la ecuación de estado del gas ideal en el estado 1: $N = P_1V_1/RT_1 = 0,807 \text{ mol}$

Ahora hay que hallar T_2 : basándonos en que 1-2 es un proceso adiabático reversible de un gas ideal,

$$P_2 = P_1(V_1/V_2)^k = 2,65 \text{ bar}; \quad T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{R/c_p} = 396,5 \text{ K}$$

Sustituyendo en [1], $W_{12} = -1612,2 \text{ J}$

Por el P1, $\Delta U_{12} = -W_{12} = 1612,2 \text{ J}$

Proceso 2-3: Por ser también un proceso adiabático, $Q_{23} = 0$. Además, $W_{23} = 0$ por tratarse de una expansión adiabática en ausencia de fuerzas exteriores (expansión libre o expansión contra el vacío). Lógicamente, por el P1 se obtiene $\Delta U_{23}=0$.

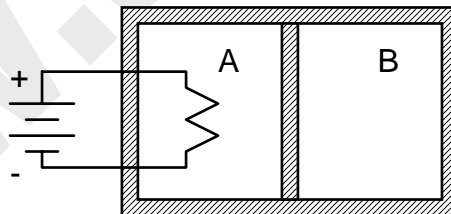
Proceso 3-1: Por tratarse de un proceso cíclico $\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0 \Rightarrow \Delta U_{31} = -1612,2 \text{ J}$.

Por ser a $V = \text{cte.} \Rightarrow W_{31} = 0$.

Por el (P1) $\Rightarrow Q_{31} = \Delta U_{31} = -1612,2 \text{ J}$.

Ejemplo 4.6

Un cilindro rígido de paredes adiabáticas, tiene un pistón, también adiabático, que puede moverse libremente sin rozamiento dentro del cilindro.



Inicialmente, el pistón divide al cilindro en dos partes iguales, denominadas A y B en la figura, y cada parte contiene 1 mol del mismo gas ideal a 300 K de temperatura y 100 kPa de presión.

Se instala en la parte A un calentador eléctrico por el cual se hace pasar una corriente de modo que aumente muy lentamente la temperatura de la parte A hasta 600 K.

Suponiendo despreciables las capacidades caloríficas del cilindro y del pistón y sabiendo que el calor específico del gas ideal es $c_v = 5R/2$, se pide hallar: (a) presión final de ambos compartimentos A y B; (b) temperatura final del compartimento B; (c) trabajo eléctrico suministrado al sistema por el calentador.

Solución

(a) En la cámara B se da una compresión adiabática, cuasiestática y sin rozamiento. Así, puede decirse que $Q_B = 0$ y que

$$P_B V_B^k = \text{cte.} \quad [1]$$

$$\text{donde: } k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4$$

El volumen total del sistema a lo largo del proceso es constante:

$$V_{A1} + V_{B1} = V_{A2} + V_{B2} \quad [2]$$

Existe equilibrio mecánico, por lo que

$$P_{2A} = P_{2B} = P_2 \quad [3]$$

Ya que se trata de gases ideales, con [2] y [3] se puede escribir:

$$\frac{N_A RT_{A1}}{P_{A1}} + \frac{N_B RT_{B1}}{P_{B1}} = \frac{N_A RT_{A2}}{P_{A2}} + \frac{N_B RT_{B2}}{P_{B2}} \quad \therefore \frac{2T_1}{P_1} = \frac{T_{A2} + T_{B2}}{P_2} \quad [4]$$

De [1]:

$$P_{B1} V_{B1}^k = P_{B2} V_{B2}^k \quad \therefore P_{B1} \left(\frac{N_B RT_{B1}}{P_{B1}} \right)^k = P_{B2} \left(\frac{N_B RT_{B2}}{P_{B2}} \right)^k \quad \therefore \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left(\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [5]$$

Se tienen dos ecuaciones ([4] y [5]) y dos incógnitas (T_{B2} y P_{B2}); resolviendo:

$$[4]: \quad \frac{2P_2}{P_1} = \frac{T_{A2}}{T_{A1}} + \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \frac{600}{300} + \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

$$2 \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = 2 + \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Por tanteos, se obtiene que $P_2/P_1 = 1,569$, de donde **$P_2 = 156,9 \text{ kPa}$** .

(b) De [5], **$T_{B2} = 300 \cdot (1,569)^{0,4/1,4} = 341,2 \text{ K}$** .

(c) Aplicando el P1, $\Delta U_A = Q_A - W_A - W_{el} = -W_A - W_{el}$

$$\Delta U_B = Q_B - W_B = -W_B$$

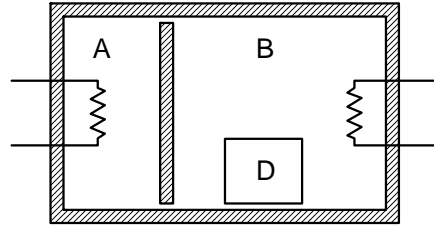
por otra parte, $W_A = -W_B$

Con estas ecuaciones se concluye que :

$$\begin{aligned} W_{el} &= -(\Delta U_A + \Delta U_B) = -\Delta U = -[N_A c_v (T_{2A} - T_{1A}) + N_B c_v (T_{2B} - T_1)] = \\ &= -[1 \cdot 5/2 \cdot 8,314 (600 - 300) + 1 \cdot 5/2 \cdot 8,314 (341,2 - 300)] = \mathbf{-7092 \text{ J}}. \end{aligned}$$

Ejemplo 4.7

Se dispone de un recipiente cerrado y aislado térmicamente, cuyo interior está dividido en dos cámaras A y B, por un émbolo libre sin rozamiento y también aislado. Cada cámara está provista de un sistema de calefacción eléctrica alimentado desde el exterior. En A hay 2 mol de un gas ideal biatómico a 300 K y 1 bar. En B hay cierta cantidad del mismo gas a igual presión y temperatura que en A, y además un depósito de 50 litros, de pared rígida y diatérmica, lleno con otra cantidad del mismo gas a la presión inicial de 3 bar. El volumen inicial de B (incluyendo el depósito D) es 3 veces el de A. El sistema experimenta la siguiente evolución:



1ª etapa: Mediante los sistemas eléctricos citados se calientan ambas cámaras, con lo que el émbolo se desplaza, interrumpiéndose el calentamiento cuando la temperatura del gas A alcanza los 600 K. El gas en A ha sufrido en la operación un proceso reversible y politrópico, de ecuación $Pv^{-2} = \text{cte}$.

2ª etapa: Concluida la 1ª etapa, se bloquea el émbolo y se quita su aislamiento térmico. Al alcanzarse el nuevo equilibrio térmico, el depósito que hay en B se rompe.

Se pide: (a) presión y temperatura en la cámara B al final de la 1ª etapa; (b) calor suministrado a cada cámara en julios; (c) temperatura en ambas cámaras al final de la 2ª etapa; (d) exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de su rotura.

Solución

a) Presión y temperatura en la cámara B al final de la primera etapa.

Tomaremos $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 8,314 \text{ kPa}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K}$.

- Estado 1:

$$N_{A1} = N_A = 2 \text{ mol (dato); } T_{A1} = 300 \text{ K (dato); } P_{A1} = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa (dato)}$$

$$\therefore V_{A1} = N_A R T_{A1} / P_{A1} = 2 \cdot 8,314 \cdot 300 / 100 = 49,89 \text{ l}$$

$$T_{B1} = T_{A1} = 300 \text{ K (dato); } P_{B1} = P_{A1} = 100 \text{ kPa (dato)}$$

$$V_{B1} + 50 = 3 V_{A1} = 149,66 \text{ l} \quad \therefore V_{B1} = 99,66 \text{ l}$$

$$\therefore N_{B1} = N_B = P_{B1} V_{B1} / R T_{B1} = 100 \cdot 99,66 / (8,314 \cdot 300) = 3,995 \text{ mol}$$

$$T_{D1} = T_{B1} = 300 \text{ K; } P_{D1} = 3 \text{ bar} = 300 \text{ kPa (dato); } V_{D1} = 50 \text{ l (dato)}$$

$$\therefore N_{D1} = N_D = P_{D1} V_{D1} / (R T_{D1}) = 300 \cdot 50 / (8,314 \cdot 300) = 6,014 \text{ mol}$$

- Estado 2:

$$T_{A2} = 600 \text{ K (dato)}$$

$$P_A V_A^{-2} = \text{cte.} \quad \therefore \frac{T_{A2}}{T_{A1}} = \left(\frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \therefore P_{A2} = P_{A1} \left(\frac{T_{A2}}{T_{A1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 100 \left(\frac{600}{300} \right)^{\frac{-2}{-2-1}} = 158,7 \text{ kPa}$$

$$\therefore V_{A2} = N_A R T_{A2} / P_{A2} = (2 \cdot 8,314 \cdot 600) / 158,7 = 62,85 \text{ l}$$

$$P_{B2} = P_{A2} = \underline{158,7 \text{ kPa}}$$

$$V_{B2} + V_{D2} + V_{A2} = V_{B1} + V_{D1} + V_{A1} \quad \therefore$$

$$V_{B2} = V_{B1} + (V_{A1} - V_{A2}) = 99,66 + (49,89 - 62,85) = 86,69 \text{ l}$$

$$\therefore T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / (N_B R) = 158,7 \cdot 86,69 / (3,995 \cdot 8,314) = \underline{414,26 \text{ K}}$$

$$V_{D2} = V_D = 50 \text{ l}$$

$$T_{D2} = T_{B2} = 414,26 \text{ K}$$

$$\therefore P_{D2} = N_D R T_{D2} / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 414,26 / 50 = 414,3 \text{ kPa}$$

b) Calor suministrado a cada cámara en julios.

$$W_A = -N_A R (T_{A2} - T_{A1}) / (n - 1) = -2 \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) / (-2 - 1) = 1 \text{ 663 J}$$

$$\Delta U_A = N_A c_V (T_{A2} - T_{A1}) = 2 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) = 12\,472 \text{ J}$$

$$\therefore Q_A = W_A + \Delta U_A = 1\,663 + 12\,471 = \underline{14\,134 \text{ J}}$$

$$W_B = -W_A = -1\,663 \text{ J}$$

$$\Delta U_B = N_B c_V (T_{B2} - T_{B1}) = 3,995 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = 9\,488 \text{ J}$$

$$\therefore Q_B = W_B + \Delta U_B = -1\,663 + 9\,488 = \underline{7\,825 \text{ J}}$$

$$W_D = 0$$

$$\therefore Q_D = \Delta U_D = N_D c_V (T_{D2} - T_{D1}) = 6,014 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = \underline{14\,283 \text{ J}}$$

$$Q_i = Q_A = 14\,134 \text{ J}$$

$$Q_d = Q_B + Q_D = 22\,108 \text{ J}$$

c) Temperatura en ambas cámaras al final de la segunda etapa.

$$\text{- Estado 3: } T_{A3} = T_{B3} = T_{D3} = T_3$$

$$Q=0, W=0 \quad \therefore \Delta U_{23} = 0 \quad \therefore (\Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_D)_{23} = 0$$

$$N_A c_V (T_3 - T_{A2}) + N_B c_V (T_3 - T_{B2}) + N_D c_V (T_3 - T_{D2}) = 0$$

$$\therefore T_3 = (N_A T_{A2} + N_B T_{B2} + N_D T_{D2}) / (N_A + N_B + N_D) =$$

$$= (2 \cdot 600 + 3,995 \cdot 414,26 + 6,014 \cdot 414,26) / (2 + 3,995 + 6,014) = \underline{445,19 \text{ K}}$$

d) Exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de la rotura.

$$V_{B3} = V_{B2} = 86,69 \text{ l}$$

$$P_{B3} = N_B R T_3 / V_{B3} = 3,995 \cdot 8,314 \cdot 445,19 / 86,69 = 170,6 \text{ kPa} = 1,706 \text{ bar}$$

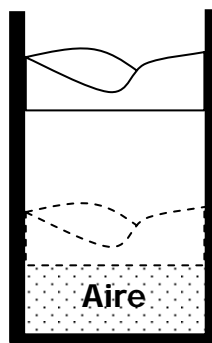
$$P_{D3} = N_D R T_3 / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 445,19 / 50 = 445,2 \text{ kPa} = 4,452 \text{ bar}$$

$$\circ P_{D3} - P_{B3} = 445,2 - 170,6 = 274,6 \text{ kPa} = \underline{2,746 \text{ bar}}$$

Ejemplo 4.8

(Examen Septiembre 2003) Un sistema cilindro/pistón de un coche contiene 0,3 L de aire a 90 kPa, 20 °C. El aire se comprime según un proceso politrópico cuasiestático con exponente politrópico $n = 1,3$ hasta un volumen final siete veces menor. Se pide:

- Presión final.
- Temperatura final.
- Trabajo realizado.
- Calor intercambiado con el ambiente, cuya temperatura es de 20 °C.
- Entropía generada en el proceso descrito.



Solución(a) Presión final:

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \Rightarrow P_2 = P_1 (V_1/V_2)^n = 90(7/1)^{1,3} = 1129,5 \text{ kPa}$$

(b) Temperatura final:

$$P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2 \Rightarrow T_2 = T_1 (P_2 V_2/P_1 V_1) = 293(1129,5/90)(1/7) = 525 \text{ K} = 252 \text{ °C}$$

(c) Trabajo realizado:

$$\begin{aligned} W_{12} &= \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{P_1 V_1^n}{V^n} dV = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = P_1 V_1^n \frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \\ &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} = \frac{1129,5 \cdot \frac{0,3 \times 10^{-3}}{7} - 90 \cdot 0,3 \times 10^{-3}}{1-1,3} = -0,07136 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(d) Calor intercambiado con el ambiente:

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U_{12}$$

$$\Delta U_{12} = N c_V (T_2 - T_1) = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \cdot \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = +0,05342 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow Q = -0,01791 \text{ kJ}$$

Hay un flujo de calor desde cilindro hacia el entorno.

(e) Entropía generada:

$$\sigma = \Delta S_{12} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

$$\Delta S_{12} = N \left(c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \left(\frac{7}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = -0,0450 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-Q_{12}}{T_0} = \frac{+17,91}{293} = +0,0612 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \sigma = -0,0450 + 0,0612 = +0,0162 \text{ J/K} > 0$$

El proceso es irreversible porque, aunque la compresión es cuasiestática, el intercambio de calor con el entorno es con diferencia finita de temperaturas.

Tema 5 - EL VOLUMEN DE CONTROL

En el Tema 2 se han introducido los conceptos de energía, trabajo y calor, y la relación entre ellos: la Primera Ley. Sin embargo, esta ley se refiere propiamente a sistemas cerrados, con masa fija. El análisis ingenieril fija su atención en los equipos, los aparatos, las máquinas, que generalmente son sistemas abiertos, a través de cuya pared entra o sale materia. Por esta razón, es conveniente hacer la transición de masa de control (sistema cerrado) a volumen de control (sistema abierto) para formular las ecuaciones de conservación de materia y energía en sistemas abiertos.

A continuación, se aplica este análisis a algunos equipos industriales comunes que operan con circulación de fluidos, generalmente en régimen estacionario: toberas y difusores, turbinas, bombas y compresores, dispositivos de estrangulación e intercambiadores de calor.

1. TRANSICIÓN DE MASA DE CONTROL A VOLUMEN DE CONTROL

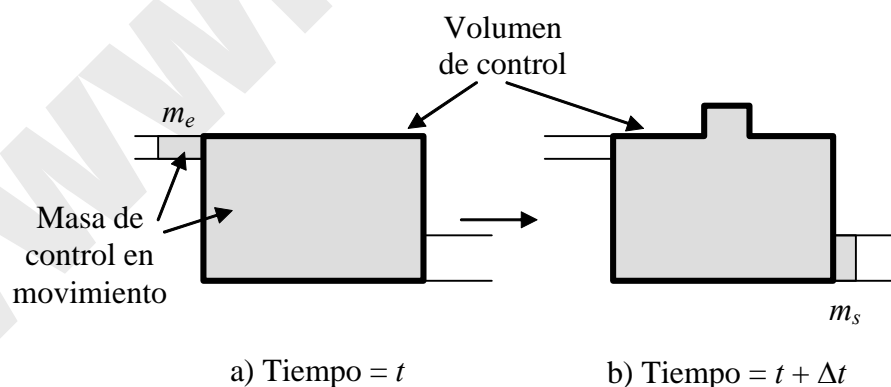


Figura 5.1 – *Volumen de control y sistema cerrado relacionado con él.*

Se considera un volumen de control cuya frontera se indica por la línea gruesa de la Figura 5.1. En el proceso que tiene lugar entre los instantes t y $t + \Delta t$, la frontera del sistema puede modificar su posición y su forma. Escogemos un sistema cerrado, delimitado por el área punteada, que coincide con el volumen de control en el instante inicial,

más una cierta cantidad (m_e) que aún no ha entrado. Tras un cierto tiempo la fracción m_e acaba por entrar totalmente en el volumen de control, pero otra cantidad (m_s) ha salido de él. Ha habido un flujo de materia a través de la frontera.

Se considera ahora el cambio de una propiedad extensiva Π para un proceso que transcurre entre los tiempos t y $t + \Delta t$. La variación de Π para el sistema cerrado es

$$\Delta\Pi = \Pi(t + \Delta t) - \Pi(t) \quad [5.1]$$

Para el volumen de control el cambio de Π es

$$\Delta\Pi_{vc} = \Pi_{vc}(t + \Delta t) - \Pi_{vc}(t) \quad [5.2]$$

donde el subíndice *vc* indica *volumen de control*. En el instante t la masa de control ocupa el volumen de control, más el elemento de materia m_e :

$$\Pi(t) = \Pi_{vc}(t) + \Pi_e \quad [5.3]$$

Π_e es el valor de la propiedad extensiva en el elemento de materia que ha entrado al sistema. En el tiempo $t + \Delta t$, la propiedad Π del sistema cerrado en movimiento (zona punteada en la Figura 5.1) se puede relacionar con la del volumen de control (línea gruesa):

$$\Pi(t + \Delta t) = \Pi_{vc}(t + \Delta t) + \Pi_s \quad [5.4]$$

donde Π_s es la propiedad del elemento de materia que ha salido del sistema.

La propiedad específica correspondiente a Π será $\pi = \Pi/m$. Dividiendo la masa de esos elementos por el tiempo transcurrido Δt , tendremos los caudales másicos entrantes y salientes:

$$\dot{m}_e = \frac{m_e}{\Delta t} \quad ; \quad \dot{m}_s = \frac{m_s}{\Delta t} \quad [5.5]$$

Por tanto, el valor de las propiedades Π_e y Π_s es

$$\Pi_e = \pi_e \dot{m}_e \Delta t \quad ; \quad \Pi_s = \pi_s \dot{m}_s \Delta t \quad [5.6]$$

Sustituyendo en [5.3] y [5.4], se puede expresar la variación de la propiedad en el volumen de control como

$$\Pi_{vc}(t + \Delta t) - \Pi_{vc}(t) = \Pi(t + \Delta t) - \Pi(t) + \pi_e \dot{m}_e \Delta t - \pi_s \dot{m}_s \Delta t \quad [5.7]$$

Dividiendo por Δt y haciendo el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$, las diferencias de propiedad se transforman en derivadas con el tiempo; la ecuación [5.7] se puede escribir para un sistema más general con varios puertos de entrada y salida como

$$\boxed{\left(\frac{d\Pi}{dt}\right)_{vc} = \frac{d\Pi}{dt} + \sum_e \pi_e \dot{m}_e - \sum_s \pi_s \dot{m}_s} = \frac{d\Pi}{dt} + \sum_{i=1}^k \pi_i \dot{m}_i \quad [5.8]$$

donde \dot{m}_i es positivo para la materia que entra en el volumen de control, y negativo para la que sale.

La ecuación [5.8] se puede integrar entre los tiempos t_1 y t_2 para expresar la variación de Π en el volumen de control entre los estados 1 y 2:

$$\Delta\Pi_{vc} = \Delta\Pi + \sum_e \int_{t_1}^{t_2} \pi_e \dot{m}_e dt - \sum_s \int_{t_1}^{t_2} \pi_s \dot{m}_s dt = \Delta\Pi + \sum_{i=1}^k \int_{t_1}^{t_2} \pi_i \dot{m}_i dt \quad [5.9]$$

Para el caso particular en el que π_i es uniforme en todo el puerto respectivo y no varía con el tiempo, la ecuación [5.9] se integra muy fácilmente:

$$\boxed{\Delta\Pi_{vc} = \Delta\Pi + \sum_e \pi_e m_e - \sum_s \pi_s m_s} = \Delta\Pi + \sum_{i=1}^k \pi_i m_i \quad [5.10]$$

donde m_i es la masa total que entra en el volumen de control en el puerto i . Obviamente, si el puerto es de salida, m_i es negativo.

Las ecuaciones [5.8] y [5.10] expresan la transformación del balance en sistemas cerrados a volúmenes de control, y son muy útiles para extender el análisis termodinámico a los volúmenes de control.

2. CONSERVACIÓN DE LA MASA EN UN VOLUMEN DE CONTROL

2.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE MATERIA

Derivamos ahora las ecuaciones de conservación de la masa en un volumen de control, a partir de las ecuaciones [5.8] y [5.10]. En este caso la propiedad extensiva es la masa: $\Pi = m$, y $\pi = 1$. De la ecuación [5.10],

$$\Delta m_{vc} = \Delta m + \sum_e m_e - \sum_s m_s = \Delta m + \sum_{i=1}^k m_i \quad [5.11]$$

Sin embargo, para un sistema cerrado, por definición, $\Delta m = 0$, por tanto

$$\boxed{\Delta m_{vc} = \sum_e m_e - \sum_s m_s} = \sum_{i=1}^k m_i \quad [\text{kg}] \quad (m_e > 0, m_s < 0) \quad [5.12]$$

es decir, lo que se acumula en el volumen de control es lo que entra menos lo que sale. Por tanto, la masa contenida en un volumen de control puede cambiar, a diferencia de lo que ocurre en un sistema cerrado.

La velocidad de variación de masa en el volumen de control se deduce de [5.8]:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{vc} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s = \sum_{i=1}^k \dot{m}_i \quad [\text{kg/s}] \quad [5.13]$$

La ecuación [5.13] indica que la velocidad de variación de la masa contenida en el volumen de control es el caudal neto de entrada a través de la frontera del volumen de control (entrada – salida).

2.2 EXPRESIÓN DEL CAUDAL MÁSIICO

El caudal másico [kg/s] se puede expresar en función de otras variables más sencillas de determinar experimentalmente: velocidad, sección de paso y densidad del fluido en circulación.

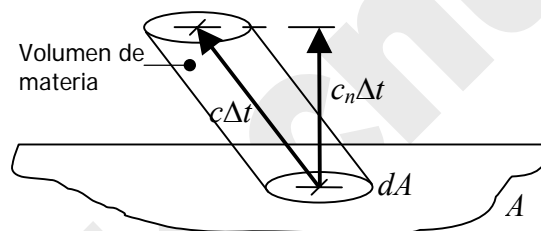


Figura 5.2 – Elemento de materia que atraviesa la superficie de control en un puerto del volumen de control, durante un tiempo Δt .

Nos fijamos en un elemento diferencial de la superficie de control en uno de sus puertos, dA . Cuando transcurre el tiempo Δt , ese elemento de superficie ha sido desplazado una cierta distancia $c\Delta t$, donde c es la velocidad local del fluido. La materia que ha atravesado la superficie de control es un cilindro oblicuo, de generatriz $c\Delta t$. El volumen de ese elemento de materia será $(c_n\Delta t)dA$, donde c_n es la componente normal de la velocidad del fluido. La masa de ese elemento de materia que ha atravesado dA será

$$dm = \rho(c_n\Delta t)dA$$

Luego el flujo de materia será la cantidad de materia dm que atraviesa la frontera por unidad de tiempo Δt , e integrada para toda el área de paso:

$$\dot{m} = \int_A \rho c_n dA \quad [\text{kg/s}] \quad [5.14]$$

La expresión [5.14] tiene en cuenta la posible variación de la densidad del fluido y su velocidad a lo largo del área de paso. Esta expresión se puede simplificar cuando se considera flujo unidimensional.

2.3 FLUJO UNIDIMENSIONAL

La simplificación de *flujo unidimensional* requiere dos condiciones:

- 1) El *flujo es normal* a las áreas de la frontera por donde entra o sale del volumen de control. (Esta condición se puede conseguir simplemente escogiendo una superficie de control que sea normal al flujo.)
- 2) *Todas las propiedades intensivas*, incluyendo la velocidad y la densidad, son *uniformes con la posición* sobre el área de la frontera donde entra o sale el flujo. (La velocidad sólo es homogénea en el área de una tubería si el fluido no tiene viscosidad –flujo potencial–. Sin embargo, siempre se pueden considerar valores medios globales.)

Para flujo unidimensional, la ecuación [5.14] se simplifica a

$$\dot{m} = \rho cA = \frac{cA}{v} = \frac{\dot{V}}{v} \quad [\text{kg/s}] \quad [5.15]$$

donde c indica la velocidad media del fluido en el puerto considerado. cA es el caudal volumétrico [m^3/s].

2.4 BALANCE DE MATERIA EN ESTADO ESTACIONARIO

En estado estacionario todas las propiedades son invariantes con el tiempo, luego la variación (derivada) de cualquier propiedad con el tiempo es nula. Por tanto, el término $(dm/dt)_{vc} = 0$; la ecuación [5.13] queda

$$\sum_{i=1}^k \dot{m}_i = 0 \quad [\text{kg/s}] \quad [5.16]$$

o lo que es lo mismo,

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \quad [\text{kg/s}] \quad [5.17]$$

Es decir, los caudales totales de entrada y salida son iguales.

Que se cumpla la ecuación [5.17] no implica necesariamente que el régimen sea estacionario: deben ser invariantes *todas* las variables, no sólo la masa total del sistema.

3. CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN UN VOLUMEN DE CONTROL

Derivamos ahora las ecuaciones de conservación de la energía en un volumen de control, a partir de las ecuaciones [5.8] y [5.10]. En este caso la propiedad extensiva es la energía: $\Pi = E$ [J] y $\pi = e$ [J/kg ó J/mol].

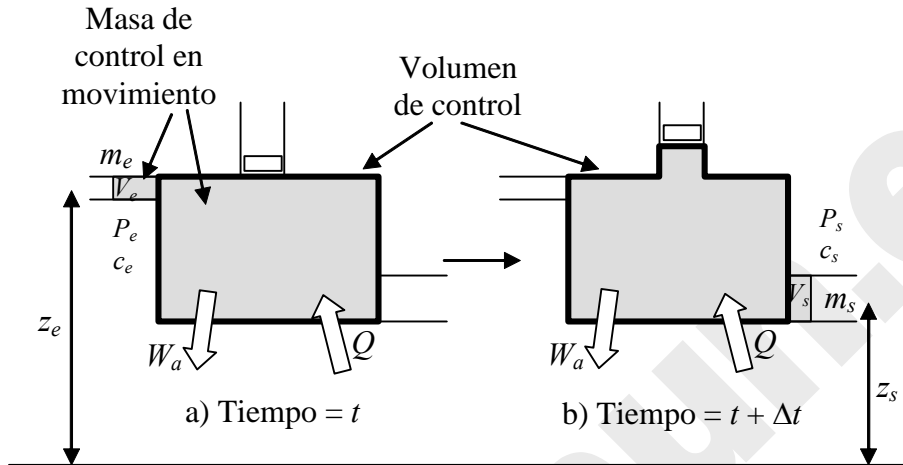


Figura 5.3 – Esquema empleado para desarrollar el balance de energía para un volumen de control, con un sistema cerrado en movimiento que pasa por él.

En la Figura 5.3 se representan los elementos fundamentales para el análisis energético de un volumen de control (línea gruesa): una masa de control en movimiento, que en el instante t está toda dentro del volumen de control, más un elemento de masa m_e y volumen V_e que aún no ha entrado; y en el instante $t + \Delta t$ la masa ocupa el volumen de control más otro elemento m_s y volumen V_s que ha sido expulsado del volumen de control. Se indican las alturas de los puertos de entrada y salida, así como la presión, velocidad, etc. de las corrientes que circulan por cada puerto. Además, el volumen de control puede realizar interacciones de calor y trabajo con su entorno.

De la ecuación [5.10],

$$\Delta E_{vc} = \Delta E + \sum_e m_e e_e - \sum_s m_s e_s \quad [5.18]$$

La energía específica de la corriente que entra por cada puerto viene dada por

$$e_i = u_i + \frac{c_i^2}{2} + gz_i \quad [\text{J/kg}] \quad [5.19]$$

Pero la variación de energía en un sistema cerrado (balance de energía) es

$$\Delta E = Q - W \quad [5.20]$$

A continuación manipularemos el término de trabajo de la ecuación [5.20], para tener una expresión que incluya las interacciones de trabajo del volumen de control, y no de la masa de control en movimiento.

3.1 TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS. TRABAJO TÉCNICO

En los sistemas abiertos puede haber trabajo de cambio de volumen ($\delta W = P_e dV$), igual que en sistemas cerrados. Sin embargo, es frecuente el intercambio de trabajo axial, o más generalmente **trabajo técnico**, no ligado a una variación de volumen del sistema abierto. Por su naturaleza, es evidente que todo el trabajo técnico es trabajo útil, a diferencia de lo que sucede con el trabajo de variación de volumen.

Las interacciones de trabajo de la ecuación [5.20] (trabajo del sistema cerrado en movimiento) se pueden separar en dos categorías: trabajo hecho en la frontera correspondiente a las entradas y salidas, y trabajo hecho en cualquier otro punto de las fronteras:

$$W = W_{puertos} + W_a \quad [5.21]$$

Nos referimos nuevamente a la Figura 5.3 para calcular el trabajo hecho por el entorno sobre el sistema en el puerto de entrada. La presión en el puerto de entrada es P_e , y el volumen del sistema cerrado se reduce aquí en $\Delta V = -V_e$. Por tanto, en el puerto de entrada el trabajo del sistema es

$$W_e = -P_e V_e = -P_e m_e v_e \quad [5.22]$$

Del mismo modo, el trabajo en el puerto de salida es

$$W_s = P_s V_s = P_s m_s v_s \quad [5.23]$$

El trabajo en cada puerto se conoce también como **trabajo de flujo**: el producto Pv [J/kg] es el trabajo por unidad de masa que se aplica para hacer circular un fluido por una tubería. La interacción de trabajo de la masa de control en todos los puertos es

$$W_{puertos} = -\sum_e P_e v_e m_e + \sum_s P_s v_s m_s \quad [5.24]$$

Por tanto, el trabajo total del sistema cerrado es

$$W = W_a - \sum_e P_e v_e m_e + \sum_s P_s v_s m_s \quad [5.25]$$

El trabajo W_a es la interacción de **trabajo del volumen de control** con su entorno: incluye posibles cambios de volumen del volumen de control, pero sobre todo trabajo asociado a ejes giratorios; por eso se denomina también **trabajo axial**.

3.2 EXPRESIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA

Sustituyendo [5.25] en [5.20], y ésta en [5.18], se llega a

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e (e + Pv)_e m_e - \sum_s (e + Pv)_s m_s \quad [5.26]$$

El primer miembro de la ecuación [5.26] representa el cambio total de energía que tiene lugar dentro del volumen de control; el segundo miembro describe las interacciones en la frontera que producen este cambio.

Sustituyendo la energía específica, e , de la ecuación [5.19], queda

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e \left(u + Pv + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e m_e - \sum_s \left(u + Pv + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s m_s$$

y teniendo en cuenta la definición de entalpía, $u + Pv = h$:

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e m_e - \sum_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s m_s \quad [J] \quad [5.27]$$

Una expresión en forma de velocidades de entrada de calor, de fluidos y producción de trabajo, es

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e h_e^0 \dot{m}_e - \sum_s h_s^0 \dot{m}_s \quad [J/s \equiv W] \quad [5.28]$$

Las ecuaciones [5.27] y [5.28] son expresiones alternativas para la primera ley de la termodinámica aplicada a un volumen de control.

3.3 BALANCES DE ENERGÍA EN ESTADO ESTACIONARIO

Primera Ley en estado estacionario: de [5.28],

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \sum_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s \dot{m}_s - \sum_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e \dot{m}_e \quad [J/s \equiv W] \quad [5.29]$$

Primera Ley para *sistemas con una entrada y una salida*:

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right] = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}C + \Delta \dot{E}P \quad [5.30]$$

O bien, dividiendo por el caudal másico constante:

$$q - w_a = (h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad [J/kg] \quad [5.31]$$

3.4 EXPRESIÓN INTEGRAL DEL TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS

La interacción de trabajo de un sistema cerrado con su entorno se puede evaluar como

$$\delta w = P dv \Rightarrow w = \int_i^f P dv \quad [\text{J/kg}], \text{ sistema cerrado, proceso reversible} \quad [2.11]$$

Esta expresión permite el cálculo del trabajo si se conoce la relación entre P y v a lo largo del proceso. Se puede deducir una expresión análoga para sistemas abiertos en flujo estacionario. Si el proceso que experimenta el fluido es cuasiestático y sin disipación (reversible) a lo largo del volumen de control en flujo unidimensional, la ecuación [5.25] se puede expresar, por unidad de masa que circula,

$$\begin{aligned} W &= W_a - \sum_e P_e v_e m_e + \sum_s P_s v_s m_s \Rightarrow w = w_a - P_e v_e + P_s v_s \\ \Rightarrow \delta w &= \delta w_a + d(Pv) \Rightarrow \delta w_a = \delta w - d(Pv) = P dv - P dv - v dP = -v dP \\ \Rightarrow \delta w_a &= -v dP \Rightarrow \boxed{w_a = -\int_e^s v dP} \quad [\text{J/kg}] \end{aligned} \quad [5.32]$$

Esta expresión es válida solamente para sistemas abiertos en régimen estacionario, proceso cuasiestático y sin disipación (es decir, reversible).

4. ANÁLISIS DE VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO

Estudiaremos la aplicación del balance de energía a algunos sistemas industriales que operan en estado estacionario.

4.1 TOBERAS Y DIFUSORES

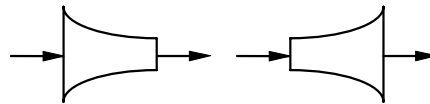


Figura 5.4 – Representación de toberas y difusores en diagramas de flujo.

Las toberas y difusores son tuberías (canales) de sección variable. En ellos se produce un proceso de derrame (trabajo nulo) adiabático. El balance de energía en régimen estacionario [5.30] queda:

$$h_2 + \frac{c_2^2}{2} = h_1 + \frac{c_1^2}{2} \quad [5.33]$$

En una tobera, el diámetro es decreciente; como el caudal másico es constante, se cumple la ecuación de continuidad [5.15]:

$$\dot{m} = \rho_1 c_1 A_1 = \rho_2 c_2 A_2 \quad [5.34]$$

Se puede hacer la siguiente cadena de consideraciones para flujo incompresible (se desprecia el cambio de densidad) de un gas ideal, proceso reversible: si disminuye el diámetro, disminuye la sección; por [5.34], aumenta la velocidad del fluido; por [5.33], disminuye la entalpía del fluido; por tanto, disminuye la temperatura; y por tanto, disminuye también la presión (proceso adiabático reversible: $Pv^k = \text{cte.}$).

En un difusor el diámetro es creciente: el fluido se decelera, y por tanto aumenta su entalpía, temperatura y presión.

Los razonamientos previos son válidos a velocidades subsónicas; a velocidad supersónica (no se demuestra aquí), las toberas son tuberías divergentes (la sección aumenta) y los difusores son convergentes.

4.2 DISPOSITIVOS DE ESTRANGULACIÓN



Figura 5.5 – Representación en diagramas de flujo de dispositivos de estrangulación.

La estrangulación es un proceso de derrame adiabático: al pasar por un orificio pequeño (una válvula semicerrada) o un tabique poroso, la presión del fluido cae según un proceso irreversible. En la proximidad del dispositivo de estrangulación, se producen torbellinos y cambios locales de las propiedades; aplicando P1 entre dos puntos suficientemente alejados de la zona de turbulencias, si se desprecia la diferencia de energía cinética del fluido, la ecuación de balance de energía [5.30] queda

$$h_2 = h_1 \quad [5.35]$$

4.3 TURBINAS, COMPRESORES Y BOMBAS

Turbinas: suelen ser adiabáticas.

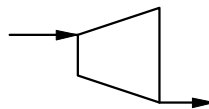


Figura 5.6 – Representación de turbinas en diagramas de flujo.

$$\dot{W}_a = \dot{m} \left[\left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) - \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) \right] \quad [5.36]$$

En las turbinas de gas o vapor, los términos de energía cinética y potencial suelen ser despreciables comparados con el término de entalpía:

$$\dot{W}_a = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

En turbinas de líquido (turbinas hidráulicas), las propiedades del fluido (entalpía) son prácticamente constantes, luego la potencia viene dada por

$$\dot{W}_a = \dot{m}g(z_1 - z_2)$$

Bombas y compresores:

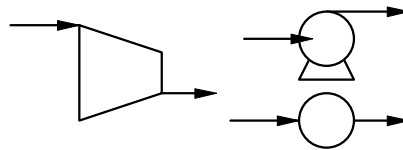


Figura 5.7 – Representación de compresores (gases) y bombas (líquidos) en diagramas de flujo.

$$-\dot{W}_a = \dot{m}(h_2^0 - h_1^0) - \dot{Q} \quad [5.37]$$

4.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR

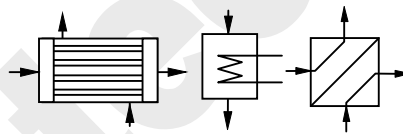


Figura 5.8 – Representación de intercambiadores de calor en diagramas de flujo.

$$\dot{Q} = \dot{m}_f(h_s - h_e)_f = \dot{m}_c(h_e - h_s)_c \quad [5.38]$$

En la Tabla 5.1 se resumen las ecuaciones y símbolos de procesos continuos típicos.

5. ANÁLISIS DE TRANSITORIOS

Aplicaremos la ecuación de balance de energía a *sistemas de un solo puerto*, en concreto el llenado y vaciado de depósitos. Para un solo puerto, la ecuación [5.27] queda:

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q - W_a + \int_1^2 h_{sc}^0 dm \quad [5.39]$$

5.1 LLENADO DE DEPÓSITOS

Las propiedades del fluido que entra son constantes, e iguales a las de la tubería de llenado. Esto permite sacar fuera de la integral de [5.39] las propiedades del fluido en la entrada.

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q - W_a + h_0 (m_2 - m_1) \quad [5.40]$$

5.2 VACIADO DE DEPÓSITOS

En el vaciado de depósitos, las propiedades del fluido que sale son las mismas que las del interior del volumen de control; sin embargo, y a diferencia del caso de llenado, esas propiedades son variables. Por esta razón, es necesario conocer de alguna manera cómo es esa variación para poder resolver la integral de la ecuación [5.39]:

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q - W_a + \int_1^2 h dm \quad [5.41]$$

Tabla 5.1 – CLASIFICACIÓN DE PROCESOS CONTINUOS				
Tipo de proceso		Equipos	Ecuaciones del modelo ($\dot{Q} - \dot{W}_a = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}C + \Delta\dot{E}P$)	Símbolo en diagramas de flujo
Procesos de trabajo ($\dot{W}_a \neq 0$)	Producción de potencia ($\dot{W}_a > 0$)	Turbinas (de gas o de vapor)	$Q \approx 0$ ó $Q < 0$ (pérdidas) $\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ ó $\Delta EC > 0$ $\Delta H < 0$ $\Rightarrow W_a = Q - \Delta H - \Delta EC > 0$	
	Impulsión de fluidos ($\dot{W}_a < 0$)	Compresores (gases) y bombas (líquidos)	$Q \approx 0$ ó $Q < 0$ (refrigeración) $\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Delta H > 0$ $\Rightarrow W_a = Q - \Delta H < 0$	
Procesos de derrame ($\dot{W}_a = 0$)	Adiabáticos ($\dot{Q} = 0$)	Circulación en tuberías	$\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow \Delta H = -\Delta EP$	
		Toberas y difusores	$\Delta EP = 0$ $\Rightarrow \Delta H = -\Delta EC$	
		Mezcla	$\Delta EP = 0$ $\Delta EC = 0$ $\Rightarrow \Delta H = 0$	
		Estrangulación	$\Delta EP = 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow \Delta H = 0$	
	No adiabáticos ($\dot{Q} \neq 0$)	Intercambiadores de calor	$\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow Q = \Delta H_f = -\Delta H_c$	

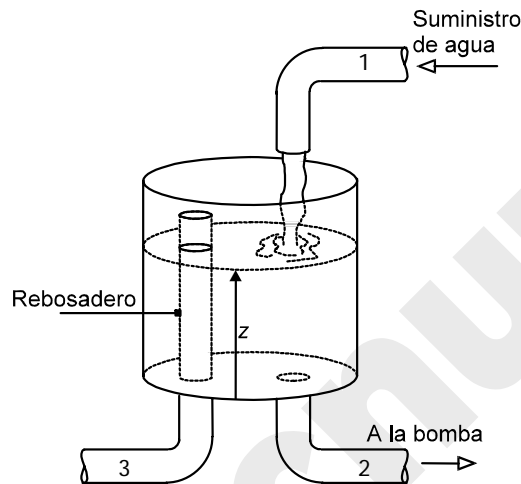
BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 135–181.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 80–101.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 154–178.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 166–195, 367–381.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 5.1

Un tanque suministra agua a una bomba, según se muestra en la figura. El agua entra en el tanque a través de una tubería de 2,5 cm de diámetro con un caudal constante de 3,5 kg/s y sale para alimentar la bomba por otra tubería del mismo diámetro. El diámetro del tanque es de 45 cm y el tope de la tubería de 5 cm empleada de rebosadero se sitúa a 0,6 m del fondo del tanque. La velocidad c , en m/s, del agua que sale hacia la bomba varía con la altura z del agua en el tanque, en m, de acuerdo con $c = 4,505 z^{1/2}$. Determinar cuánto tiempo se necesitará para que el tanque inicialmente vacío alcance estado estacionario. En dicho estado, calcular la cantidad de agua, en kg/s, que abandona el tanque por la tubería que hace de rebosadero.



Solución

Para este problema pueden establecerse las siguientes hipótesis: la primera es que el desagüe es suficiente para desalojar todo el agua que entra, lo cual puede verse que es falso haciendo los cálculos cuando $z = 0$. La segunda es que el conjunto desagüe+rebosadero no es capaz de desalojar el agua que entra, hipótesis que se rechaza ante la falta de datos para demostrarlo. Se trabajará, pues, con la tercera hipótesis, la de que el desagüe no es capaz por sí solo de desalojar el agua entrante, pero que el conjunto desagüe+rebosadero sí lo es.

a) Puede establecerse, por la ley de la conservación de la masa para un volumen de control, que:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = \dot{m}_1 - (\dot{m}_2 + \dot{m}_3) \quad [1]$$

Inicialmente, al no haber llegado el agua al rebosadero, $\dot{m}_3 = 0$

$$m_{VC} = \rho V_{VC} = \rho A_t z = \rho \frac{\pi}{4} (D_t^2 - D_3^2) z$$

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \rho A_t \frac{dz}{dt}$$

Por flujo unidimensional en el desagüe (2), se establece que

$$\dot{m}_2 = \rho A_2 c_2 = \rho \frac{\pi}{4} D_2^2 4,505 \sqrt{z}$$

Sustituyendo en [1]:

$$\rho A_t \frac{dz}{dt} = \dot{m}_1 - \rho A_2 4,505\sqrt{z}$$

Separando variables,

$$dt = \frac{\rho A_t}{\dot{m}_1 - A_2 4,505\sqrt{z}} dz = \frac{a}{b - c\sqrt{z}} dz$$

siendo $a = \rho A_t = 1000 \cdot \pi/4 (0,45^2 - 0,05^2) = 157,08$

$$b = \dot{m}_1 = 3,5$$

$$c = \rho \cdot A_2 \cdot 4,505 = 1000 \cdot \pi/4 \cdot 0,025^2 \cdot 4,505 = 2,2114$$

Integrando la expresión anterior entre 0 y z_3 , efectuando el cambio de variable $z = x^2$, $dz = 2x dx$, con los límites de integración: $z=0 \Rightarrow x=0$, $z=z_3 \Rightarrow x=\sqrt{z_3}$, resulta:

$$t = \int_0^{z_3} \frac{a}{b - c\sqrt{z}} dz = a \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{2x dx}{b - cx} = -\frac{2a}{c} \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{x - \frac{b}{c} + \frac{b}{c}}{x - \frac{b}{c}} dx = -\frac{2a}{c} \left[x + \frac{b}{c} \ln \left(x - \frac{b}{c} \right) \right]_0^{\sqrt{z_3}} =$$

$$= \frac{2ab}{c^2} \ln \frac{b}{b - c\sqrt{z_3}} - \frac{2a}{c} \sqrt{z_3}$$

Sustituyendo, se obtiene $t = 41,1 \text{ s}$

b) Basándose de nuevo en la ley de la conservación de la masa para un volumen de control, y en la hipótesis con que se trabaja, puede decirse que una vez que el agua sale por el rebosadero nos encontramos ante flujo estacionario, y por tanto:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$\dot{m}_1 = 3,5 \text{ kg/s}$$

$$\dot{m}_2 = 4,505 \cdot z_3^{1/2} A_2 \rho = 4,505 \cdot \sqrt{0,6} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 0,025^2 \cdot 1000 = 1,713 \text{ kg/s}$$

$$\therefore \dot{m}_3 = 1,787 \text{ kg/s}$$

Ejemplo 5.2

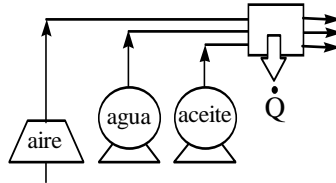
Fluido	Estado a la entrada	Estado a la salida	Altura de salida	Potencia de bombas	Velocidad de salida	Caudal
Aire	Gas a 15 °C	Gas a 40 °C	5 m	22 kW	120 m/s	1,6 kg/s
Agua	Líquido a 20 °C	Líquido a 45 °C	12 m	41 kW	Pequeña	3,2 kg/s
Aceite	Líquido a 200 °C	Líquido a ? °C	10 m	64 kW	Pequeña	2,7 kg/s

(Examen del 10/02/95) Un intercambiador de calor de una fábrica, dotado de bombas de circulación, transfiere energía térmica entre tres fluidos que no entran en contacto físico durante el proceso. El intercambiador opera en régimen estacionario. Los tres fluidos son aire, agua y aceite, que entran a los sistemas de bombas/compresores al nivel del suelo y a velocidad despreciable, pasan a través del intercambiador de calor, y salen de él a diversas alturas sobre el

nivel del suelo. En el equipo hay una pérdida de calor a la atmósfera de 19 kJ/s. En la tabla se aportan más datos.

Utilizando la información aportada, calcular la temperatura de salida del aceite. (Para el aceite, tomar $c_p = 0,75$ kJ/kg K; para el agua, $c_p = 4,18$ kJ/kg K; suponer el aire gas perfecto biatómico.)

Solución



Aplicando el P1 a todo el sistema se tiene que:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}C + \Delta\dot{E}P$$

$$\dot{Q} = -19 \text{ kW}$$

$$\dot{W} = -22 - 41 - 64 = -127 \text{ kW}$$

$$\Delta\dot{H} = \Delta\dot{H}_{AGUA} + \Delta\dot{H}_{ACEITE} + \Delta\dot{H}_{AIRE} =$$

$$= 3,2 \cdot 4,18 \cdot (45 - 20) + 2,7 \cdot 0,75 \cdot (T_2 - 473) + \frac{1,6}{29} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,3144 \cdot (40 - 15) \text{ [kW]}$$

$$\Delta\dot{E}C = \frac{1}{2} \dot{m}_{AIRE} (c_2^2 - c_1^2) = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \cdot 120^2 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right] = 11520 \text{ W} = 11,52 \text{ kW}$$

$$\Delta\dot{E}P = \sum \dot{m}g\Delta z = 9,8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] \cdot (3,2 \cdot 12 + 2,7 \cdot 10 + 1,6 \cdot 5) \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \text{m} \right] = 719,3 \text{ W} = 0,719 \text{ kW}$$

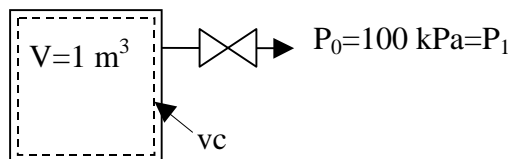
Sustituyendo todo en la ecuación del P1 y despejando, se obtiene $T_2 = 335,34 \text{ K} = 62,34 \text{ °C}$.

Ejemplo 5.3

Un depósito rígido de 1 m^3 contiene aire a 300 kPa y 300 K. Al abrir una válvula, el aire escapa lentamente hasta que la presión en el depósito disminuye hasta la presión atmosférica de 100 kPa. El aire en el depósito se somete a un proceso politrópico ($PV^n = \text{cte.}$), con $n = 1,2$. Determinar el calor transferido en este proceso.

Solución

Se trata de un problema de vaciado de depósito, en régimen transitorio. Para resolver el problema las herramientas son las ecuaciones de balance (materia y energía) y la ecuación de la línea de estados, que es dato.



$$P_1 = 300 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

Balance de materia: sólo hay una corriente, la de salida.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{vc} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s = -\dot{m} \quad \therefore dm = -\dot{m}dt$$

Balace de energía: el recipiente es rígido y no actúa ningún eje dentro de él, luego el trabajo del volumen de control es nulo.

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{vc} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \left(h_e + \frac{c_e^2}{2} + gz_e\right) \dot{m}_e - \sum_s \left(h_s + \frac{c_s^2}{2} + gz_s\right) \dot{m}_s = \dot{Q}_{vc} - h\dot{m}$$

donde h es la entalpía específica de la corriente de salida (que será la misma que la del interior del recipiente).

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{vc} - h\dot{m} \quad \therefore dU = \dot{Q}_{vc} dt - h\dot{m}dt$$

Combinando con el balance de materia,

$$dU = \delta Q + hdm \quad \therefore \delta Q = dU - hdm$$

Luego el cálculo del calor intercambiado Q requiere integrar esta expresión, para lo cual es necesario conocer cómo varía durante el proceso la entalpía específica con la masa contenida; se puede expresar en función de la temperatura y el volumen específico:

$$\delta Q = dU - c_p T d\left(\frac{V}{v}\right) = dU - V c_p T d\left(\frac{1}{v}\right) \quad \therefore Q = (U_2 - U_1) - V c_p \int_1^2 T d\left(\frac{1}{v}\right)$$

Estados inicial y final: con la E.L.E. es posible calcular los estados inicial y final (límites de integración del balance de energía), así como los estados intermedios (integrando del balance de energía).

$$m_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{(300)(1)}{(8,314/29)(300)} = 3,488 \text{ [kg]}$$

$$v_1 = V / m_1 = 0,2867 \text{ [m}^3/\text{kg]}$$

$$P_1 v_1^{1,2} = P_2 v_2^{1,2} \quad \therefore v_2 = v_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{1,2}} = (0,2867) \left(\frac{300}{100}\right)^{\frac{1}{1,2}} = 0,7162 \text{ [m}^3/\text{kg]}$$

$$m_2 = V / v_2 = 1,396 \text{ [kg]}$$

$$T_2 = \frac{P_2 v_2}{R} = \frac{(100)(20,769)}{8,314/} = 249,8 \text{ [K]}$$

El balance de energía se puede integrar con la ecuación de la línea de estados expresada con volúmenes y temperaturas:

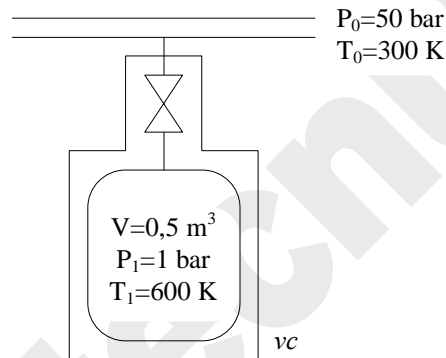
$$P v^{1,2} = P_1 v_1^{1,2} \quad \therefore \frac{RT}{v} v^{1,2} = \frac{RT_1}{v_1} v_1^{1,2} \quad \therefore T v^{0,2} = T_1 v_1^{0,2} \quad \therefore T = T_1 v_1^{0,2} \left(\frac{1}{v}\right)^{0,2}$$

$$\begin{aligned} Q &= (U_2 - U_1) - V c_p \int_1^2 T d\left(\frac{1}{v}\right) = (m_2 c_v T_2 - m_1 c_v T_1) - V c_p \int_1^2 T_1 v_1^{0,2} \left(\frac{1}{v}\right)^{0,2} d\left(\frac{1}{v}\right) = \\ &= c_v (m_2 T_2 - m_1 T_1) - V c_p T_1 v_1^{0,2} \int_1^2 \left(\frac{1}{v}\right)^{0,2} d\left(\frac{1}{v}\right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{5R}{2}(m_2T_2 - m_1T_1) - V \frac{7R}{2} T_1 v_1^{0,2} \frac{(1/v_2)^{1,2} - (1/v_1)^{1,2}}{1,2} = \\
 &= \frac{5}{2}(m_2RT_2 - m_1RT_1) - V \frac{7R}{2} \frac{T_2/v_2 - T_1/v_1}{1,2} = \\
 &= \frac{5}{2}V(P_2 - P_1) - V \frac{7}{2} \frac{P_2 - P_1}{1,2} = \frac{5}{2}(1)(100 - 300) - (1) \frac{7}{2} \frac{100 - 300}{1,2} = -500 + 583,3 = \\
 &= \underline{\underline{83,3[\text{kJ}]}}
 \end{aligned}$$

Ejemplo 5.4

(Examen del 27/01/97) Un depósito rígido y aislado de 0,5 m³ de volumen, que inicialmente se encuentra lleno de helio a presión de 1 bar y temperatura de 600 K, está conectado a través de una válvula cerrada a una tubería que contiene helio a presión y temperatura constantes de 50 bar y 300 K respectivamente. El helio se puede considerar como gas perfecto.



- (a) Se abre la válvula para permitir que el helio entre lentamente en el depósito hasta que se equilibran las presiones. Calcular la temperatura final del contenido del depósito.
- (b) Se vuelve a cerrar la válvula, se elimina el aislamiento y se alcanza un nuevo equilibrio con el entorno, que se encuentra a 300 K. Calcular la presión en el depósito y la magnitud y dirección de la transferencia de calor.

Solución

(a) Temperatura final del contenido del depósito

Balance de energía en régimen transitorio:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e h_e^0 \dot{m}_e - \sum_s h_s^0 \dot{m}_s$$

La energía del volumen de control es solamente energía interna (el depósito está quieto); es adiabático y rígido, y no hay más que un conducto de entrada, en el que no se considera energía cinética ni potencial. Luego esta expresión queda

$$\left(\frac{dU}{dt} \right)_{vc} = h_e \dot{m}_e = h_0 \frac{dm}{dt}$$

Eliminando dt e integrando entre el estado inicial y el final queda

$$U_2 - U_1 = h_0(m_2 - m_1) \quad \therefore \quad m_2 u_2 - m_1 u_1 = (m_2 - m_1) h_0$$

La energía interna y la entalpía son proporcionales a la temperatura; y el gas es ideal, luego

$$\frac{P_2 V}{RT_2} c_v T_2 - \frac{P_1 V}{RT_1} c_v T_1 = \left(\frac{P_2 V}{RT_2} - \frac{P_1 V}{RT_1} \right) c_p T_0 \quad \therefore (P_2 - P_1) c_v = \left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1} \right) c_p T_0$$

$$\text{De donde } T_2 = \frac{P_2}{\frac{P_2 - P_1}{kT_0} + \frac{P_1}{T_1}} = \frac{50}{\frac{50-1}{\frac{5}{3}300} + \frac{1}{600}} = 501,7 \text{ K}$$

(b) Presión en el depósito, y magnitud y dirección de la transferencia de calor

En el estado final 3, $T_3 = 300 \text{ K}$. La presión final será:

$$P_3 = \frac{m_2 RT_3}{V} = \frac{P_2 V}{RT_2} \frac{RT_3}{V} = P_2 \frac{T_3}{T_2} = 50 \frac{300}{501,7} = 29,9 \text{ bar}$$

Es un sistema cerrado que experimenta un enfriamiento isocoro: el calor intercambiado es

$$\begin{aligned} Q_{23} &= W_{23} + \Delta U_{23} = m_2 c_v (T_3 - T_2) = \frac{P_3 V}{RT_3} \frac{3R}{2} (T_3 - T_2) = \\ &= \frac{2990[\text{kPa}]0,5[\text{m}^3]}{300} \frac{3}{2} (300 - 501,7) = -1507 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Ejemplo 5.5

(Examen del 27/01/97) Las condiciones en la entrada y la salida de una pequeña turbina de vapor son 500 kPa, 300 °C y 7,4 kPa, 94 % de título respectivamente. En un punto intermedio de la turbina en el que la presión es de 100 kPa y la entalpía 2750 kJ/kg, se extrae un 7,5 % del vapor circulante, a velocidad despreciable, para calentamiento. La sección de la turbina a la salida es de 0,83 m².

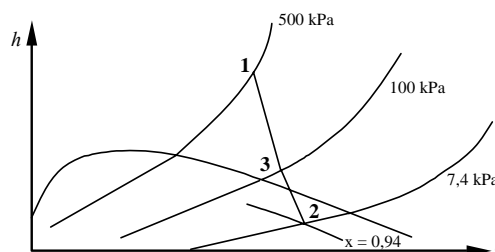
(a) Dibujar el proceso de expansión en un diagrama $h-s$, incluyendo la línea de saturación e indicando los estados.

(b) Teniendo en cuenta que el término de energía cinética a la salida de la turbina es significativo pero muy pequeño comparado con los demás términos, indicar cómo se podría obtener una potencia en la turbina de 5 MW. Calcular el caudal de vapor en una primera aproximación.

(c) Para el caudal calculado en (b), determinar la velocidad de salida del vapor de la turbina.

Solución

(a) Diagrama $h-s$



Cálculo de los estados:

- Estado 1: lectura directa con P , T (tablas de vapor)
- Estado 2: lectura directa con P , x (tablas de saturación)
- Estado 3: interpolación en tablas de vapor con P , h .

Est.	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	v (m ³ /kg)	x
1	500	300	3064,80		-
2	7,4	40	2429,98	18,377	0,94
3	100	136,8	2750		-

(b) Caudal de vapor

La ecuación de balance es el primer principio:

$$\dot{Q}_{(=0)} - \dot{W}_a = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}C_{(=0)} + \Delta\dot{E}P_{(=0)} \quad \therefore \quad \dot{W}_a = -\Delta\dot{H} = \dot{m}(h_1 - h_3) + 0,925\dot{m}(h_3 - h_2)$$

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_a}{(h_1 - h_3) + 0,925(h_3 - h_2)} = \frac{5000}{314,8 + 296} = 8,18 \text{ kg/s}$$

(c) Velocidad de salida del vapor de la turbina

Por la ecuación de continuidad,

$$\dot{m} = cA\rho = \frac{cA}{v} \quad \therefore \quad c_2 = \dot{m}_2 \frac{v_2}{A_2} = (0,925 \cdot 8,18) \frac{18,377}{0,83} = 167,6 \text{ m/s}$$

Esta velocidad supone una energía cinética de

$$\Delta\dot{E}C = \frac{1}{2} \dot{m}_2 c_2^2 = \frac{1}{2} (0,925 \cdot 8,18)(167,6)^2 = 106270 \text{ W} = 106 \text{ kW}$$

que efectivamente es mucho menor que 5000 kW (un 2 %).

Tema 6 - EL SEGUNDO PRINCIPIO

Aunque históricamente la Segunda Ley o Segundo Principio de la Termodinámica se ha formulado de muy diversas maneras, aquí seguiremos la formulación basada en máquinas térmicas (Clausius y Kelvin-Planck). Previamente se estudian dos conceptos (reversibilidad y máquinas térmicas); y luego se analizan algunas consecuencias de esta Ley: los corolarios de Carnot para ciclos, la escala absoluta de temperaturas y el rendimiento máximo de máquinas térmicas. Finalmente, se plantea como ejemplo un posible ciclo totalmente reversible (ciclo de Carnot), comprobando que si el fluido de trabajo es un gas ideal, la temperatura coincide con la escala del gas ideal (temperatura empírica).

1. INTRODUCCIÓN

Necesidad de la Segunda Ley.

Ejemplos de procesos en que se cumple la Primera Ley pero que ocurren claramente en una sola dirección:

- Cubo de hielo en taza de agua caliente.
- Dos depósitos a diferente nivel.
- Apertura de un depósito a presión.
- Conversión de entrada de calor en salida de trabajo.

Utilidad de la Segunda Ley:

- 1) Predecir dirección de los procesos.
- 2) Establecer las condiciones de equilibrio.
- 3) Determinar las mejores prestaciones teóricas de ciclos y motores térmicos.
- 4) Cuantificar el alejamiento del óptimo en máquinas reales.
- 5) Definir una escala absoluta de temperatura (independiente de la sustancia termométrica).
- 6) Procedimiento de cálculo de u y h a partir de otras propiedades medibles.

2. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Antes de plantear la Segunda Ley, es necesario fijar dos conceptos previos: reversibilidad y máquinas térmicas.

2.1 CARACTERÍSTICAS DE UN PROCESO REVERSIBLE

Un proceso es reversible si, una vez producido, es posible retornar al estado inicial pasando por los *mismos estados intermedios*, e *invirtiendo todas las interacciones* con el entorno, de forma que en el entorno no quede ningún efecto del proceso completo de “ida y vuelta”. Para que esto se cumpla, se deben cumplir dos condiciones:

- **Proceso cuasiestático** (es decir, todos los estados intermedios son de equilibrio).
- **Sin efectos disipativos** (que son los únicos cuyo signo no puede invertirse, siempre es $W_d \leq 0$).

2.2 TIPOS DE IRREVERSIBILIDADES

Las irreversibilidades se pueden clasificar en internas y externas, en función de que tengan lugar dentro del sistema o en la interacción con el entorno.

Un proceso es *internamente reversible* si no se producen irreversibilidades dentro del sistema, aunque haya irreversibilidades a ambos lados de la frontera del sistema.

Ejemplos de *procesos reversibles*:

- Expansión o compresión controlada
- Movimiento sin fricción
- Deformación elástica de un sólido
- Circuitos eléctricos de resistencia cero
- Efectos de polarización y magnetización
- Descarga controlada de una pila

Ejemplos de *procesos irreversibles*:

- Resistencia eléctrica
- Deformación inelástica
- Ondas de choque
- Efectos de histéresis
- Flujo viscoso de un fluido
- Amortiguamiento interno de un sistema en vibración
- Fricción sólido-sólido

- Expansión sin restricciones de un fluido
- Flujo de fluidos a través de válvulas y filtros porosos (laminado o estrangulamiento)
- Reacciones químicas espontáneas
- Mezcla de fluidos diferentes

3. MÁQUINAS TÉRMICAS

Máquinas térmicas son sistemas compuestos, formados por los subsistemas siguientes:

- 1) **Máquina:** un sistema cerrado a través del cual un fluido describe un *proceso cíclico cuasiestático*.
- 2) **Focos:** sistemas cerrados de *temperatura constante*, que no se altera por una extracción o aportación continuada de calor. Esto puede lograrse debido a:
 - su gran capacidad calorífica, que haga despreciable su variación de temperatura, a pesar del tráfico de calor (ej.: el mar, el ambiente);
 - que sea una sustancia pura realizando un cambio de fase isobaro (ej.: agua o un fluido frigorífico en ebullición).
 - que en su seno se desarrolle una reacción química o nuclear en equilibrio estacionario, en la que la energía liberada en la reacción se iguale a la liberación de calor (ej.: sol, hogar de combustión);

En general, una máquina térmica puede operar con varios focos a distintas temperaturas: recibe calor de unos focos y aporta a otros. El conjunto es una producción neta de trabajo. En la Figura 6.1 se representa el esquema de una máquina térmica.

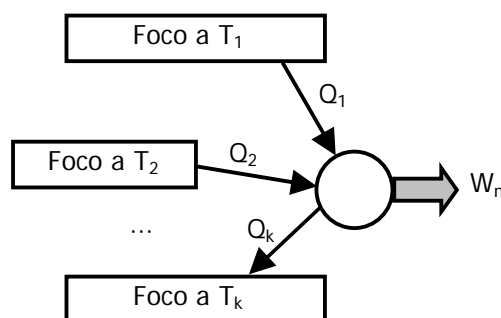


Figura 6.1 – Esquema que representa una máquina térmica que interacciona con varios focos.

Como la máquina realiza procesos cíclicos, se debe cumplir (P1):

$$\Sigma Q = \Sigma W$$

pues $\Delta U = 0$. Es decir,

$$\begin{aligned} W_{\text{neto obtenido}} &= \Sigma Q = \Sigma(Q_i > 0) + \Sigma(Q_i < 0) = \\ &= |\Sigma(Q_i > 0)| - |\Sigma(Q_i < 0)| = \\ &= Q_{\text{comunicado al ciclo}} - Q_{\text{cedido por el ciclo (retirado)}} \end{aligned}$$

El problema 6.4 ilustra el concepto de máquina térmica.

3.1 CICLOS DE POTENCIA

Los *ciclos de potencia* son sistemas cíclicos que producen una cantidad neta positiva de trabajo (objetivo del ciclo).

Se define un *rendimiento del ciclo*, como relación entre energías obtenidas (objetivo) y energías gastadas (aporte): en este caso, trabajo neto y calor comunicado:

$$\eta = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{W_n}{\Sigma(Q_i > 0)} = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{comunicado}}} \quad [6.1]$$

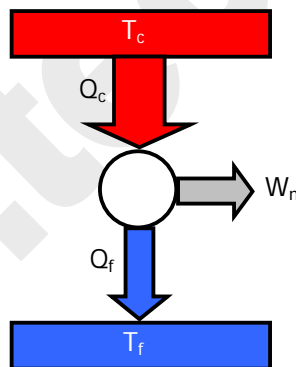


Figura 6.2 – Esquema de una máquina biterma. Se representan los dos focos (caliente y frío), el proceso cíclico y los flujos de calor y trabajo.

Si la máquina funciona entre dos temperaturas (*máquina biterma*):

$$\eta = \frac{W_n}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} < 1 \text{ siempre} \quad [6.2]$$

En la ecuación [6.2] los calores van *sin signo*, en valor absoluto. Para que el rendimiento térmico fuera =1, tendría que ocurrir que $Q_f = 0$, es decir, una *máquina monoterma*. El Segundo Principio niega que puedan existir máquinas monoterma, que convierten calor en trabajo.

3.2 CICLOS INVERSOS

Los *ciclos inversos* son sistemas cíclicos que consumen una cantidad neta de trabajo, y el objetivo es retirar calor de un foco frío (*ciclos frigoríficos*) o aportar calor a un foco caliente (*bomba de calor*).

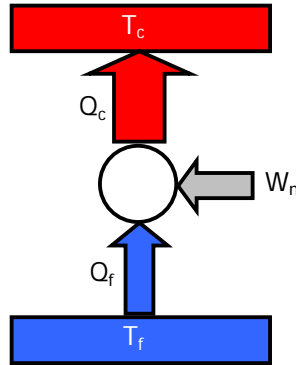


Figura 6.3 – Esquema de una máquina inversa. Se representan los dos focos (caliente y frío), el proceso cíclico y los flujos de calor y trabajo.

El rendimiento térmico de las máquinas inversas se llama *coeficiente de funcionamiento* (COP, *coefficient of performance*) o *eficiencia*:

- Máquina frigorífica:

$$COP = \beta = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{Q_f}{W_n} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} > 0 < 1 \quad [6.3]$$

- Bomba de calor:

$$COP = \gamma = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{Q_c}{W_n} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_f} > 1 \text{ siempre} \quad [6.4]$$

4. FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Aunque existen abundantes modos de formular la Segunda Ley, emplearemos dos formulaciones basadas en máquinas térmicas, y demostraremos que son equivalentes.

4.1 ENUNCIADO DE CLAUSIUS

Es imposible ningún dispositivo que, funcionando según un ciclo, su único efecto sea el paso de calor de un cuerpo frío a otro más caliente.

Es decir: es imposible la transmisión de calor de un cuerpo de menos temperatura a otro de más temperatura sin realizar otro efecto en el entorno.

4.2 ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Es imposible construir un motor que, funcionando según un ciclo, su único efecto sea extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo.

Es decir: es imposible una máquina cíclica que convierta íntegramente calor en trabajo.

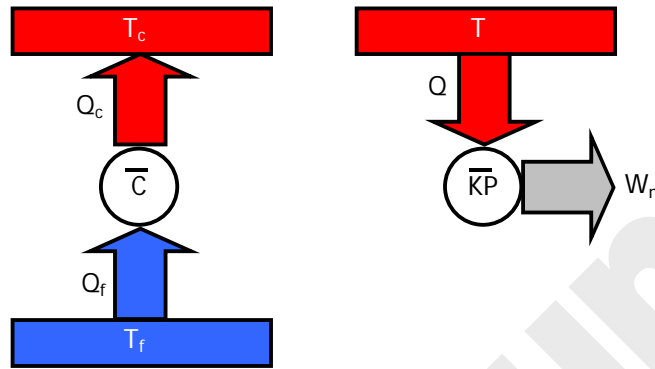


Figura 6.4 – Esquema de máquinas que es imposible que existan, según los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck.

4.3 EQUIVALENCIA DE AMBOS ENUNCIADOS

Por reducción al absurdo: si existiera una máquina que violara uno de los dos enunciados, violaría también el otro. Es decir, para demostrar que $C \Leftrightarrow KP$, demostraremos que $\bar{C} \Rightarrow \bar{KP}$, y $\bar{KP} \Rightarrow \bar{C}$.

a) $\bar{C} \Rightarrow \bar{KP}$:

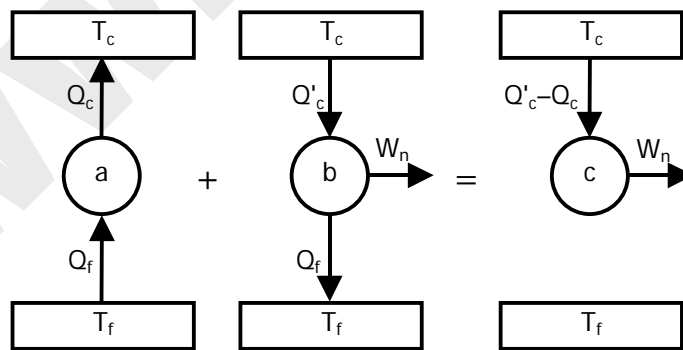


Figura 6.5 – Si existe una máquina *a* que no cumple Clausius, y se acopla con una máquina térmica *b* de modo que intercambien el mismo calor con el foco frío, el conjunto es una máquina cíclica *c* que no cumple Kelvin-Planck.

b) $\overline{KP} \Rightarrow \overline{C}$:

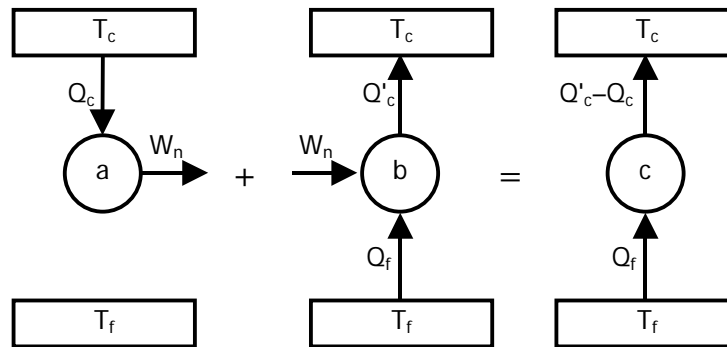


Figura 6.6 – Si existe una máquina *a* que no cumple Kelvin-Planck, y se acopla con una máquina inversa *b* de modo que intercambien el mismo trabajo neto, el conjunto es una máquina cíclica *c* que no cumple Clausius.

4.4 FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Según Kelvin-Planck, un sistema que interacciona con un sólo foco no puede producir trabajo neto. Aunque sí podría consumir trabajo. Por tanto, el trabajo neto que intercambia un proceso cíclico que interacciona con un sólo foco no puede ser positivo; es decir,

$$\oint \delta W_{\text{Ciclo}} \leq 0 \quad \text{1 solo foco}$$

[6.5]

En esta inecuación, diremos que si se cumple el signo igual ($W = 0$), el ciclo es *reversible*; y si se cumple el signo menor ($W < 0$), el ciclo es *irreversible*.

5. CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

5.1 COROLARIOS DEL SEGUNDO PRINCIPIOS PARA CICLOS

También llamados *corolarios de Carnot*. Se aplican a máquinas bitermas (con dos focos).

Corolario 1: *El rendimiento térmico de un ciclo de potencia irreversible es siempre menor que el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible, cuando ambos operan entre los mismos dos focos térmicos.*

Corolario 2: *Todos los ciclos de potencia reversibles que operan entre los dos mismos focos térmicos tienen el mismo rendimiento.*

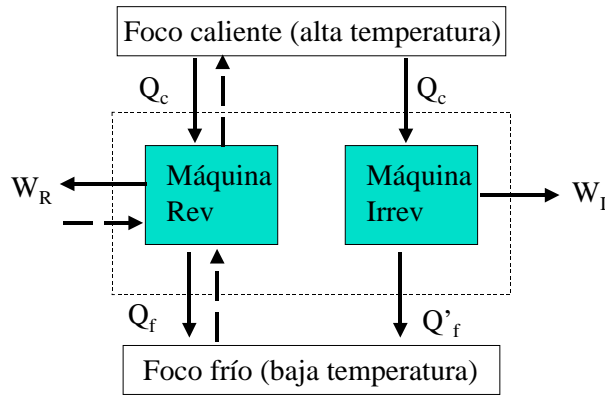


Figura 6.7 – Demostración del primer corolario de Carnot: dos máquinas bitermas (una reversible y la otra irreversible) que trabajan entre los mismos focos, y reciben el mismo calor Q_c del foco caliente. Si se invierte la máquina reversible, el conjunto es una máquina irreversible que opera con un solo foco (el frío): el trabajo neto será $W_I - W_R < 0 \Rightarrow W_I/Q_c - W_R/Q_c < 0 \Rightarrow \eta_I < \eta_R$.

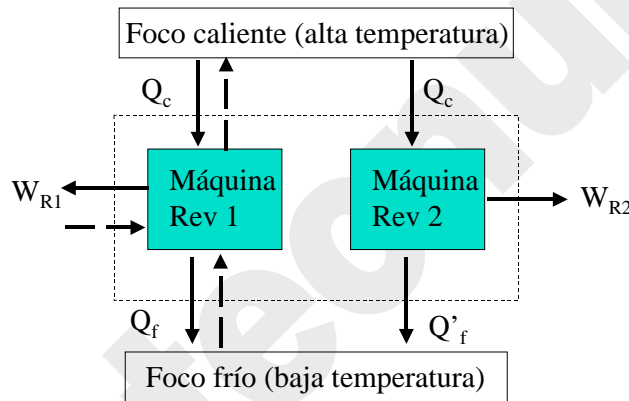


Figura 6.8 – Demostración del segundo corolario de Carnot: dos máquinas bitermas reversibles que trabajan entre los mismos focos, y reciben el mismo calor Q_c del foco caliente. Si se invierte una de ellas, el conjunto es una máquina reversible que opera con un solo foco (el frío): el trabajo neto será $W_{R2} - W_{R1} = 0 \Rightarrow W_{R2}/Q_c - W_{R1}/Q_c = 0 \Rightarrow \eta_{R1} = \eta_{R2}$.

5.2 LA ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA

Hemos visto que el rendimiento de todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre dos focos dados es el mismo, y no depende de ninguna característica de la propia máquina, tales como: el diseño, el fluido de trabajo, el modo de operación, etc. Mientras la máquina sea reversible, el rendimiento sólo depende de los dos focos.

La propiedad que caracteriza un foco es su temperatura. Dos focos a la misma temperatura pueden considerarse como el mismo foco. Por tanto, el rendimiento de una máquina térmica reversible debe depender solamente de las temperaturas de los focos:

$$\eta_{\text{Rev}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = \varphi(T_c, T_f) \quad \therefore \quad \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \varphi(T_c, T_f) \quad [6.6]$$

o lo que es lo mismo,

$$\frac{Q_c}{Q_f} = f(T_c, T_f) \quad [6.7]$$

Consideramos ahora tres máquinas bitermas reversibles A, B y C operando entre tres focos térmicos a temperaturas T_1 , T_2 y T_3 , como se muestra esquemáticamente en la Figura 6.9.

La máquina A retira Q_1 del foco caliente a T_1 , y vierte Q_3 al foco frío a T_3 . Supongamos una combinación de ciclos completos de A y B tales que la máquina B retira exactamente el mismo calor Q_1 del foco caliente a T_1 , y comunica Q_2 a un foco intermedio a T_2 . Del mismo modo, suponemos que la máquina C toma la misma cantidad Q_2 del foco a T_2 , y comunica Q'_3 al foco frío a T_3 . El calor neto intercambiado con el foco a T_2 es nulo; por tanto, si consideramos la combinación de B+C y el foco intermedio como una máquina térmica reversible (recorre un proceso cíclico y todos sus elementos son reversibles), su rendimiento debe ser igual al de la máquina A, por tanto el calor comunicado al foco frío debe ser el mismo para las dos máquinas, es decir, $Q_3 = Q'_3$.

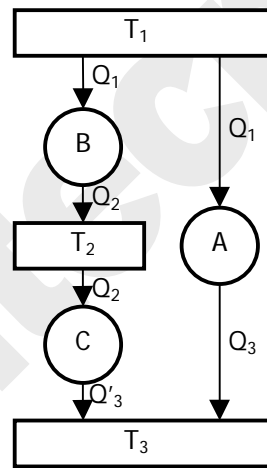


Figura 6.9 – Conjunto de tres máquinas bitermas reversibles operando entre tres focos térmicos. Deducción de la escala Kelvin de temperatura.

Podemos reescribir [6.7] para las máquinas A, B y C, respectivamente:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3) \quad [6.8]$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \quad [6.9]$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3) \quad [6.10]$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1/Q_3}{Q_2/Q_3} \quad [6.11]$$

se deduce, sustituyendo las ecuaciones [6.8]–[6.10] en [6.11], que

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} \quad [6.12]$$

El primer miembro de la ecuación [6.12] depende solamente de T_1 y T_2 ; por tanto, el segundo miembro no puede ser función de T_3 . Se debe simplificar la dependencia de T_3 . Esto sucede solamente si la función f tiene la forma

$$f(T_i, T_j) = \frac{F(T_i)}{F(T_j)} \quad [6.13]$$

Sustituyendo [6.13] en [6.12] se simplifica la dependencia de T_3 en [6.12]. Reescribimos [6.7] con ayuda de [6.13] y queda

$$\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{F(T_c)}{F(T_f)} \quad [6.14]$$

En rigor, cualquier función matemática satisface la ecuación [6.14]. La forma que se adopta en Termodinámica es la más simple:

$$F(T) = T \quad [6.15]$$

por tanto,

$$\boxed{\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T_c}{T_f}} \quad [6.16]$$

Esta forma fue sugerida por Kelvin, y se conoce como la *segunda escala de temperatura de Kelvin*⁹.

La ecuación [6.16] define una escala de temperatura termodinámica que es completamente independiente de las propiedades de los materiales con los que está hecho el termómetro. Proporciona la herramienta de medida de la temperatura sin necesidad de disponer de un “termómetro estándar”.

⁹ Kelvin sugirió también otra forma de la función $F(T) = \exp(T)$, luego $Q_c/Q_f = \exp(T_c - T_f)$, donde Q_c y Q_f son los valores absolutos de las interacciones con el foco caliente y el frío, respectivamente. En esta escala, la temperatura varía desde $-\infty$ hasta $+\infty$, poniendo de manifiesto la inaccesibilidad de los dos extremos (temperaturas demasiado bajas y demasiado altas).

Para completar la definición de una escala de temperatura termodinámica, es necesario fijar arbitrariamente el valor de la temperatura de un estado fácilmente reproducible. En 1954, en la X Conferencia de Pesos y Medidas, se asignó la temperatura exacta de 273,16 K al punto triple del agua.

Por tanto, si se considera que uno de los focos de la máquina biterma es agua en su estado triple, podemos escribir

$$\frac{Q}{Q_{273,16}} = \frac{T}{273,16} \quad \therefore \quad T = 273,16 \frac{Q}{Q_{273,16}} \quad [6.17]$$

Comparando esta ecuación con la de la temperatura en la escala de los gases perfectos (termómetro de gas a presión constante),

$$T = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{PT}} \quad [6.18]$$

se ve que en la escala Kelvin, el calor intercambiado con cada foco representa el papel de una propiedad termométrica, como allí era el volumen del gas.

5.3 RENDIMIENTO MÁXIMO DE MÁQUINAS TÉRMICAS

En un *ciclo de potencia*, el rendimiento máximo es el de la máquina biterma reversible, en la que los flujos de calor son proporcionales a las temperaturas absolutas de los focos (ecuación [6.16]). Por tanto, el rendimiento máximo de un ciclo de potencia viene dado por

$$\eta_{\max} = \left(\frac{W_n}{Q_c} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \right)_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1 \quad [6.19]$$

Si el foco frío es el ambiente ($T_f = T_0$), es posible ver cómo varía el rendimiento térmico máximo de los ciclos de potencia en función de la temperatura del foco caliente ($T_c = T$), en función de la relación $T/T_0 = \tau$:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_0}{T} = 1 - \frac{1}{\tau} \quad [6.20]$$

En los *ciclos frigoríficos*, el coeficiente de funcionamiento máximo se deduce de la misma manera, y queda

$$\beta_{\max} = \left(\frac{Q_f}{W_n} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_f}{Q_c - Q_f} \right)_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad [6.21]$$

Si el foco caliente es el ambiente y el foco frío es la cámara a temperatura T , la ecuación [6.21] se expresa como

$$\beta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{T}{T_0 - T} = \frac{\tau}{1 - \tau} \quad [6.22]$$

En las **bombas de calor**, el coeficiente de funcionamiento máximo será

$$\gamma_{\max} = \left(\frac{Q_c}{W_n} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_c}{Q_c - Q_f} \right)_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f} > 1 \quad [6.23]$$

Si el foco frío es el ambiente y el foco caliente está a la temperatura T , la ecuación [6.23] queda

$$\gamma_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{T}{T - T_0} = \frac{\tau}{\tau - 1} \quad [6.24]$$

En la Figura 4.2 se representan las ecuaciones [6.20], [6.22] y [6.24], es decir, los rendimientos máximos de máquinas térmicas en función de la temperatura del foco a temperatura T .

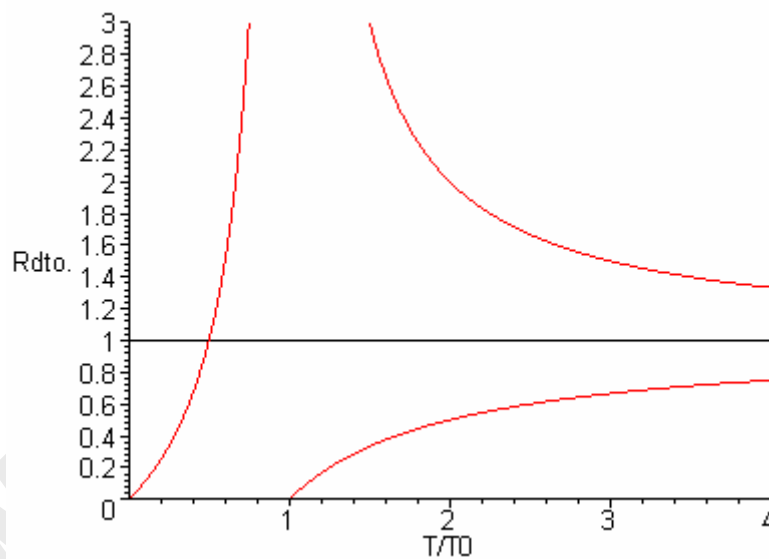


Figura 6.10 – Rendimientos máximos de máquinas térmicas, en función de la relación de temperaturas entre uno de los focos y el ambiente. Imagen dibujada con el comando de Maple:

```
with(plots):maqter:=plot(1-1/t,t=1..4):frigo:=plot(t/(1-t),t=0..1):bomba:=plot(t/(t-1),t=1..4):eje:=plot(1,t=0..4,color=black):display({maqter,frigo,bomba,eje},view=0..3,labels=[`T/T0`,`Rdto.`]);
```

6. EL CICLO DE CARNOT

Es la idealización de un ciclo completamente reversible. Consta de cuatro procesos consecutivos a que se ve sometido un fluido:

- **Dos procesos isotermos** de calentamiento o enfriamiento, a la misma temperatura que los focos.
- **Dos procesos adiabáticos reversibles**, en los que el fluido pasa de una a otra temperatura.

El ciclo de Carnot es totalmente reversible porque:

- a) No tiene irreversibilidades internas: los cuatro procesos (dos isotermos y dos adiabáticos) se supone que son internamente reversibles.
- b) No tiene irreversibilidades externas: los procesos isotermos de intercambio de calor se realizan a la **misma** temperatura que los focos respectivos.

El ciclo de Carnot es un ciclo ideal, irrealizable, pero que se puede usar como comparación con otros ciclos. Por ser totalmente reversible, es el de **máximo rendimiento** entre dos focos dados (primer corolario de Carnot). Además, por ser totalmente reversible, tiene siempre el **mismo rendimiento** entre dos focos dados, sea cual sea el tamaño, tipo de fluido de trabajo, etc. (segundo corolario de Carnot). Es posible imaginar ciclos de Carnot en sistema abierto o cerrado, con un gas, un líquido o un fluido bifásico, etc. Algunos son más fáciles de imaginar que otros. Se plantean a continuación varios ejemplos:

6.1 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA CERRADO

El ciclo de Carnot en sistema cerrado se puede llevar a cabo con cuatro etapas como las indicadas en la Figura 6.11, con cualquier sustancia compresible (no necesariamente un gas):

- Se parte de un estado inicial (1) a la misma temperatura que el foco a T_f , y en equilibrio térmico con el foco (es decir, $T_1 = T_f$); se comprime el fluido de manera cuasiestática, aumentando la presión hasta P_2 . El fluido cede calor Q_{12} al foco a T_f para mantenerse a esa temperatura (en equilibrio con el foco).
- Se cambia la pared diatérmica por una adiabática; continúa la compresión, pero esta vez adiabática hasta P_3 . El fluido alcanza la temperatura T_c .
- Pared diatérmica. Expansión en la que se mantiene la temperatura constante a T_c gracias al equilibrio con el foco a T_c . Intercambia un calor Q_{34} con el foco a T_c .
- Pared adiabática. Expansión adiabática. Se alcanza de nuevo el estado inicial.

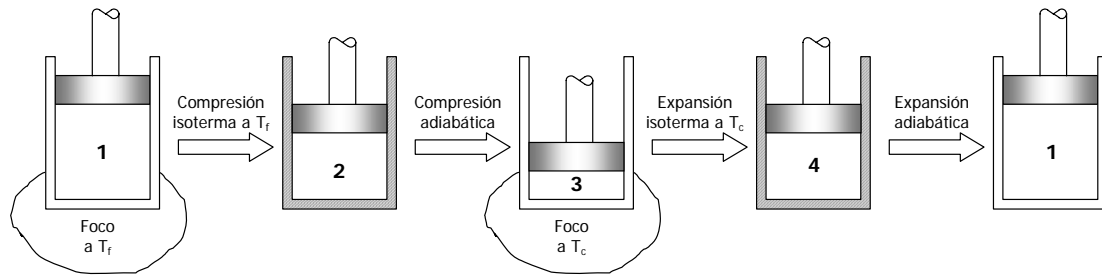


Figura 6.11 – Esquema de las cuatro etapas de un ciclo de Carnot en sistema cerrado: compresión isoterma refrigerada por T_f , compresión adiabática, expansión isoterma calentada por T_c y expansión adiabática. El fluido de trabajo puede ser cualquier sustancia compresible, no necesariamente un gas.

Veamos ahora el caso de que el fluido sea un gas ideal (Figura 6.12); este ejemplo se plantea por la simplicidad de sus ecuaciones de estado, pero el ciclo de Carnot puede existir con *cualquier fluido compresible*.

El rendimiento energético del ciclo es:

$$\eta = \frac{W_n}{Q_{com}} = \frac{Q_n}{Q_{com}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{34}} = 1 + \frac{Q_{12}}{Q_{34}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \quad [6.25]$$

Las magnitudes Q_{12} y Q_{34} tienen signo; Q_c y Q_f se consideran en valor absoluto (magnitud, valor absoluto del calor intercambiado con los focos).

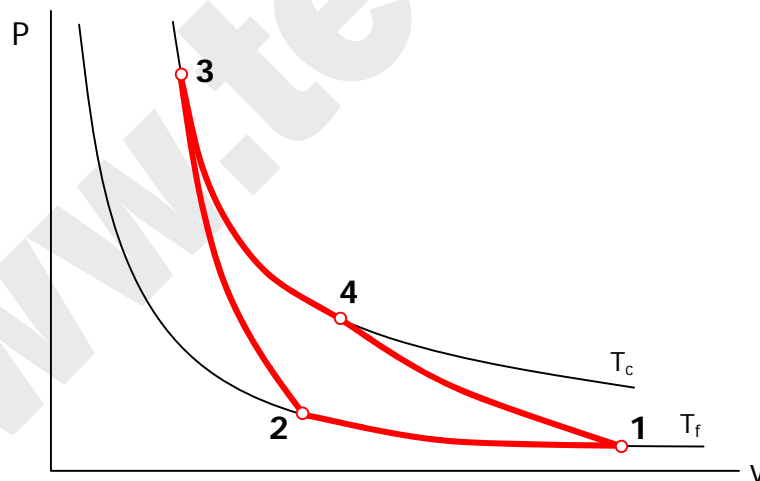


Figura 6.12 – Diagrama termodinámico P-V de un ciclo de Carnot para un gas ideal en sistema cerrado. El área bajo cada curva es el trabajo de cada etapa. El área encerrada por el ciclo es el trabajo neto, igual al calor neto.

Aplicando el Primer Principio a los procesos 1-2 y 3-4, por ser sistema cerrado, proceso isoterma en un gas ideal:

$$Q_{12} = W_{12} \quad \text{y} \quad Q_{34} = W_{34}$$

Por ser procesos reversibles $W_{12} = \int_1^2 P dv$, y por ser gas ideal $P=RT/v$.

De aquí se llega a: $W_{12} = -RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}$, e idénticamente $W_{34} = -RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}$

Sustituyendo en la expresión del rendimiento [6.25]: $\eta = 1 + \frac{RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}}{RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}}$

Luego, hay que demostrar que: $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\ln \frac{P_4}{P_3} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4}$

El proceso de 2 a 3 es adiabático entre T_f y $T_c \Rightarrow \frac{P_3}{P_2} = \left(\frac{T_c}{T_f}\right)^{\frac{k}{k-1}}$

El proceso de 4 a 1 es adiabático entre T_c y $T_f \Rightarrow \frac{P_4}{P_1} = \left(\frac{T_c}{T_f}\right)^{\frac{k}{k-1}}$

Combinando las dos expresiones anteriores se tiene

$$\frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4}$$

Luego el rendimiento térmico vale $\eta = 1 - T_f/T_c$.

Nótese que el valor del rendimiento energético del ciclo de Carnot, calculado aplicando únicamente la Primera Ley para un gas ideal, coincide con el rendimiento según la escala Kelvin de temperaturas (ec. [6.16] y [6.20]). Esta igualdad es la prueba de que **la escala absoluta de temperaturas es idéntica a la escala del gas ideal**, definida en el Tema 1.

6.2 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA ABIERTO

El diagrama termodinámico del proceso es idéntico al del sistema cerrado (Figura 6.12), sólo que en este caso los trabajos son las áreas proyectadas sobre el eje de presiones; el trabajo neto sigue siendo el área encerrada.

Se debe resolver aplicando sólo el 1^{er} Principio:

$$\eta = \frac{\dot{W}_n}{\dot{Q}_{com}} = \frac{\dot{Q}_n}{\dot{Q}_{com}} = \frac{\dot{Q}_{12} + \dot{Q}_{34}}{\dot{Q}_{34}} = 1 + \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{Q}_{34}} = 1 - \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c}$$

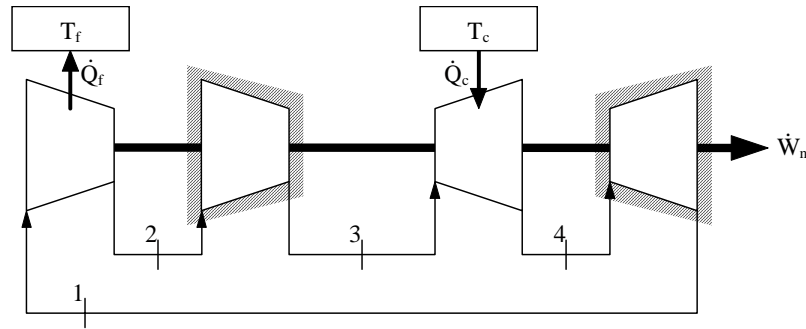


Figura 6.13 – Diagrama de flujo de un ciclo de Carnot que opera en régimen estacionario: compresor isoterma refrigerado por T_f , compresor adiabático, turbina isoterma calentada por T_c y turbina adiabática. El fluido de trabajo puede ser cualquier gas, no necesariamente ideal.

Aplicando el 1^{er} Principio para sistemas abiertos en régimen estacionario y proceso isoterma:

$$Q_{12} = W_{12} \quad \text{y} \quad Q_{34} = W_{34}$$

Por ser procesos reversibles $W_{12} = -\int_1^2 v dP$, y por ser gas ideal $v = RT/P$.

De aquí se llega a: $W_{12} = -RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}$, e idénticamente $W_{34} = -RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}$

Sustituyendo en la expresión del rendimiento: $\eta = 1 + \frac{RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}}{RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}}$

A partir de aquí la demostración es idéntica que para el caso anterior de sistema cerrado, gas ideal.

6.3 CICLO DE CARNOT CON FLUIDO BIFÁSICO, SISTEMA ABIERTO

Una tercera posibilidad de realizar en la práctica cuatro etapas totalmente reversibles según el ciclo de Carnot es con un fluido bifásico. Aquí aprovechamos el hecho de que es posible un proceso de calentamiento isoterma si se trata de la ebullición isobara de una sustancia pura; igualmente, se puede obtener un enfriamiento isoterma en una condensación isobara.

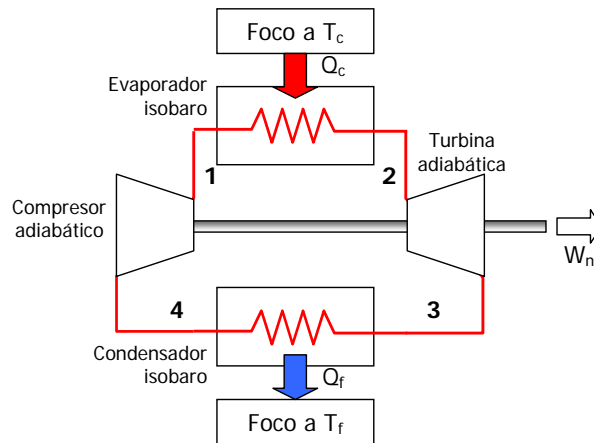


Figura 6.14 – Diagrama de flujo de un ciclo de Carnot que opera en régimen estacionario con una sustancia que cambia de fase: compresor adiabático, evaporador isobaro-isotermo a T_c , turbina adiabática, condensador isobaro-isotermo a T_f .

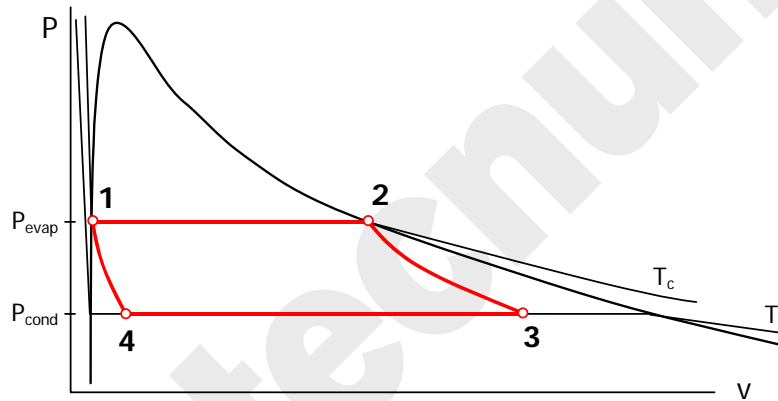


Figura 6.15 – Diagrama termodinámico P - v de un ciclo de Carnot con una sustancia que cambia de fase.

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 191–224.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 108–123.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 192–226.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 205–224, 307–312.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 6.1

Se emplea un colector solar como foco caliente de una máquina de Carnot cuyo foco frío está a 300 K. La eficiencia del colector solar, ε , se define como la fracción que realmente se absorbe de la energía que llega al colector. Se relaciona con la temperatura del colector según la expresión $\varepsilon = 0,75 - 1,75(T/300 - 1)$. Determinar la temperatura óptima de operación del colector, es decir, la temperatura que conduce a un valor máximo de la potencia producida por la máquina de Carnot.

Solución

La eficiencia del colector viene dada por

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q} = 0,75 - 1,75\left(\frac{T}{300} - 1\right)$$

en la figura se puede ver la variación de la eficiencia con la temperatura del colector.

La máquina térmica es de Carnot, como se representa en la figura.

Su rendimiento viene dado por

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - 300}{T}$$

y como $Q_1 = \varepsilon \cdot Q = Q \left[0,75 - 1,75\left(\frac{T}{300} - 1\right) \right]$

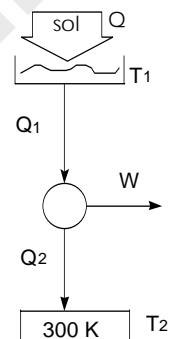
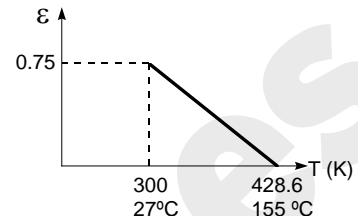
resulta que:

$$\begin{aligned} W &= \eta \cdot Q_1 = \left(\frac{T - 300}{T}\right) Q \left[0,75 - 1,75\left(\frac{T}{300} - 1\right) \right] = \\ &= Q \left[0,75\left(1 - \frac{300}{T}\right) - 1,75\left(1 - \frac{300}{T}\right)\left(\frac{T}{300} - 1\right) \right] \end{aligned}$$

Se busca la temperatura óptima que da la potencia máxima. Puesto que la potencia en la expresión anterior es función de la temperatura, el valor buscado se obtendrá derivando la potencia producida con respecto a la temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dT} &= Q \left[0,75\left(\frac{300}{T^2}\right) - 1,75\left(\frac{300}{T^2}\right)\left(\frac{T}{300} - 1\right) - 1,75\left(1 - \frac{300}{T}\right)\left(\frac{1}{300}\right) \right] = \\ &= Q \left(\frac{750}{T^2} - \frac{1,75}{300} \right) = 0 \end{aligned}$$

De esta expresión se obtiene: $T_{\text{óptima}} = 358,6 \text{ K} = 85,4 \text{ °C}$



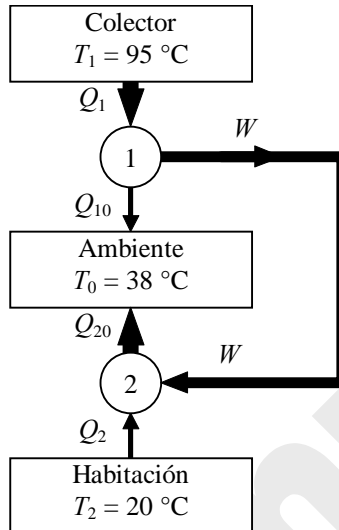
Ejemplo 6.2

Un inventor sostiene haber fabricado un equipo que emplea un calentador solar de agua para acondicionamiento de aire, sin necesidad de consumir trabajo. El inventor afirma esencialmente que con una alimentación de agua caliente de 95 °C y un medio ambiente a 38 °C, su aparato puede retirar calor desde una habitación a 20 °C, a velocidad de 3,4 kW. (a) ¿Es posible un

invento así? (b) Suponiendo que el invento sea posible e ideal, calcular el aporte calorífico necesario para el calentador solar de agua.

Solución

Para que exista este aparato, lo fundamental es conseguir que funcione sin gasto de trabajo. Se dispone de tres focos de calor: la alimentación de agua caliente, el medio ambiente y por último la habitación que queremos enfriar por debajo de la temperatura ambiente. El invento podría funcionar utilizando el esquema de la figura, con dos máquinas de Carnot acopladas:



Utilizando el trabajo obtenido de la máquina 1, se puede lograr extraer calor del foco a 20°C sin gasto neto final de trabajo.

Por tratarse de máquinas reversibles, para que el aparato pueda retirar calor a la velocidad de $Q_2 = 3,4 \text{ kW}$:

$$\frac{Q_{20}}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2} \quad \therefore \quad Q_{20} = Q_2 \frac{T_0}{T_2} = 3,4 \frac{311}{293} = 3,61 \text{ kW}$$

$$\therefore \quad W_2 = Q_{20} - Q_2 = 0,21 \text{ kW}$$

$$\frac{Q_1}{Q_{10}} = \frac{T_1}{T_0} \quad \therefore \quad Q_{10} = Q_1 \frac{T_0}{T_1}$$

$$Q_1 - W_1 = Q_{10} \frac{T_0}{T_1} \quad \therefore \quad W_1 = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

$$Q_1 = \frac{W_1}{1 - \frac{T_0}{T_1}} = \frac{0,21}{1 - \frac{311}{368}} = \frac{0,21}{0,154} = 1,35 \text{ kW}$$

Tema 7 - ENTROPÍA

A partir del primer principio, se deducía la propiedad energía, que era una magnitud conservativa. A partir del segundo principio, veremos en este tema que se deduce la propiedad entropía. Primero se deduce un corolario del P2 para ciclos (la desigualdad de Clausius); junto con la formulación matemática del enunciado de Kelvin-Planck, surge naturalmente la propiedad entropía.

A continuación se indica la forma de calcular el valor numérico de las variaciones de entropía para varios tipos de sustancias; y el modo de plantear las expresiones de balance de entropía, tanto en sistemas cerrados como en abiertos.

1. LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

La desigualdad de Clausius es un corolario del Segundo Principio. Se enuncia de la siguiente manera:

Cuando un sistema recorre un ciclo, $\oint(\delta Q/T)$ es cero si el ciclo es reversible, y negativo si es irreversible, es decir, en general, $\oint(\delta Q/T) \leq 0$.

Para demostrarlo, consideramos una máquina que opera con un número finito de focos isotermos. Se representa en la Figura 7.1a; puede ser reversible o irreversible. La máquina recibe cantidades de calor $Q_{1a}, Q_{1b}, \dots, Q_{1n}$ de los focos a temperaturas $T_{1a}, T_{1b}, \dots, T_{1n}$, y vierte cantidades de calor $Q_{2p}, Q_{2q}, \dots, Q_{2z}$ a los focos a temperaturas $T_{2p}, T_{2q}, \dots, T_{2z}$. Supongamos que los focos calientes recuperan las cantidades de calor aportadas al ciclo, mediante una serie de bombas de calor **reversibles** que reciben cantidades de calor $Q_{0a}, Q_{0b}, \dots, Q_{0n}$ de un mismo foco frío a T_0 . Del mismo modo, supongamos que de los focos fríos se retiran las mismas cantidades de calor que reciben del ciclo, mediante una serie de máquinas de potencia reversibles que a su vez vierten unas cantidades de calor $Q_{0p}, Q_{0q}, \dots, Q_{0z}$ al mismo foco frío a T_0 . T_0 puede ser cualquier temperatura, siempre que sea menor que cualquiera de las temperaturas de los focos de la máquina original. El sistema global se representa en la Figura 7.1b.

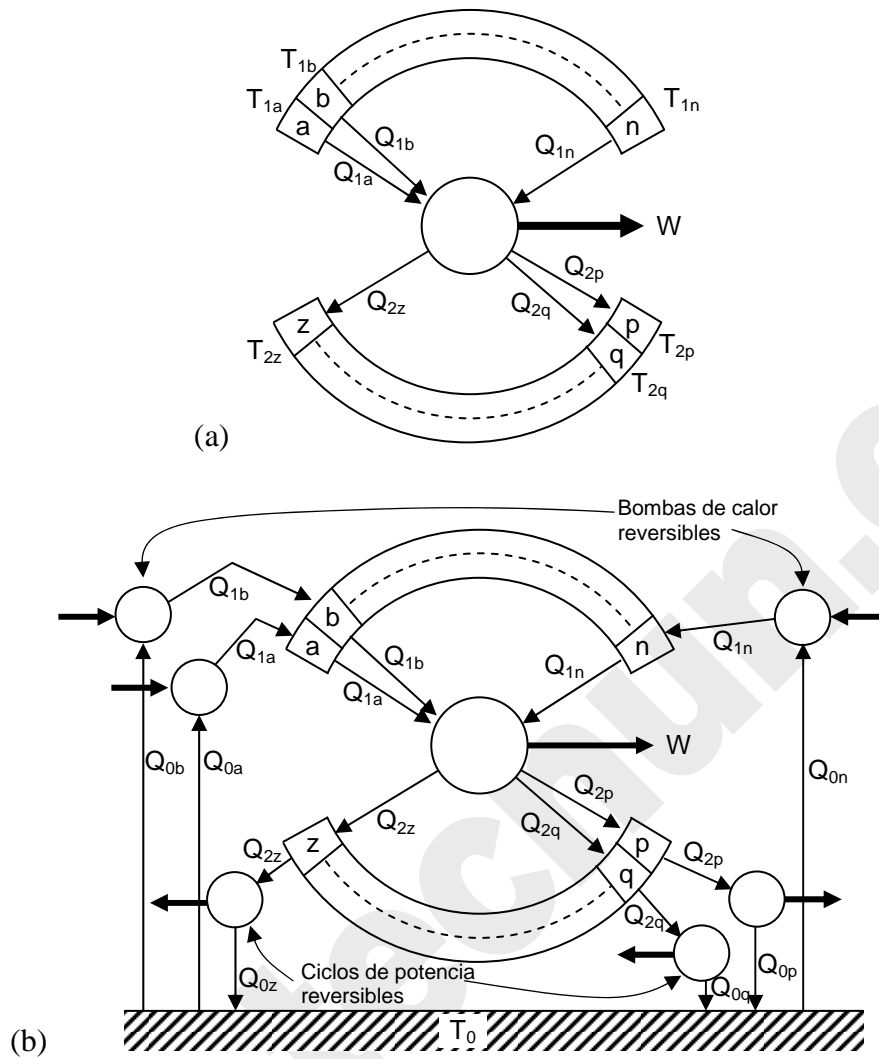


Figura 7.1 – Demostración de la desigualdad de Clausius.

El trabajo neto aportado por la máquina original viene dado por

$$\sum_a^n Q_1 - \sum_p^z Q_2$$

El trabajo aportado por las máquinas de potencia auxiliares es

$$\sum_p^z (Q_2 - Q_0)$$

y el trabajo aportado a las bombas de calor auxiliares es

$$\sum_a^n (Q_1 - Q_0)$$

Los focos de la máquina original no juegan ningún papel efectivo en las transformaciones de energía, y la máquina global realiza un proceso cíclico mientras intercambia ca-

lor con un solo foco (a temperatura T_0). Por la Segunda Ley (enunciado de Kelvin-Planck), el trabajo neto no puede ser positivo. De este modo, se cumple

$$\left[\sum_a^n Q_1 - \sum_p^z Q_2 \right] + \left[\sum_p^z (Q_2 - Q_0) \right] - \left[\sum_a^n (Q_1 - Q_0) \right] \leq 0$$

que se simplifica a

$$\sum_a^n Q_0 - \sum_p^z Q_0 \leq 0$$

Para todas las máquinas de potencia y bombas de calor reversibles que trabajan entre dos focos, se pueden escribir expresiones de la forma

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{entre } a \text{ y } n$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{entre } p \text{ y } z$$

Sustituyendo los términos Q_0 en la desigualdad, tenemos

$$\sum_a^n \frac{Q_1}{T_1} T_0 - \sum_p^z \frac{Q_2}{T_2} T_0 \leq 0$$

Dividiendo por la temperatura T_0 constante, llegamos finalmente a

$$\sum_a^n \frac{Q_1}{T_1} - \sum_p^z \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad [7.1]$$

Si volvemos a la convención original de signos, de **escribir Q para cualquier cantidad de calor, sea positiva o negativa**, la suma algebraica de todas las cantidades $(\delta Q/T)$ para el ciclo original es

$$\sum_{\text{ciclo}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

En el caso límite en que la temperatura varía continuamente durante los intercambios de calor, el número de focos se hace infinito y las cantidades de calor infinitesimales. La ecuación se puede escribir como

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad [7.2]$$

que es la desigualdad de Clausius.

El signo = corresponderá a un ciclo donde todas las etapas son internamente reversibles. El signo <, si existen irreversibilidades internas. El signo > es un ciclo imposible.

2. DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA

Empleando la desigualdad de Clausius [7.2] se deduce una nueva propiedad o variable de estado, que llamaremos entropía.

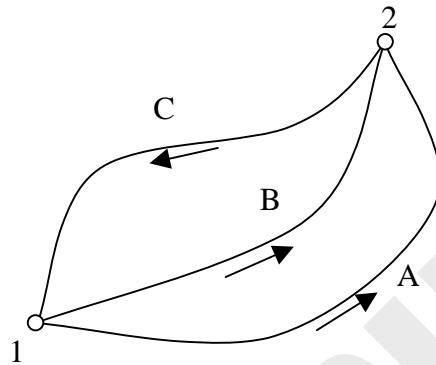


Figura 7.2 – Dos ciclos internamente reversibles empleados para demostrar que la entropía es una propiedad.

Sea un sistema cerrado que experimenta dos procesos cíclicos distintos, con una parte común; todas las etapas de los dos ciclos son internamente reversibles: ciclos 1A2C1 y 1B2C1 de la Figura 7.2. Aplicamos la desigualdad de Clausius a los dos ciclos:

$$\oint_{AC} \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0 \quad [7.3]$$

$$\oint_{BC} \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0 \quad [7.4]$$

Restando ambas expresiones tenemos

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B \quad [7.5]$$

Por tanto, el valor de $\int_1^2 \delta Q/T$ es el mismo para todos los procesos internamente reversibles entre los dos estados. Es decir, la integral es una **propiedad**. A esta propiedad le llamamos **entropía**, con el símbolo S :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int. rev.}} \quad [\text{J/K}] \quad [7.6]$$

Las unidades de la entropía son calor dividido por temperatura, [J/K]. Expresada por unidad de masa de sustancia se tiene la **entropía específica** s [J/kgK] o **molar** [J/molK].

Lo mismo que ocurre con la energía, **no existen valores absolutos** de entropía, sino que se definen unos valores arbitrarios para la entropía de las sustancias, en un determinado estado de referencia arbitrario.

La definición de entropía [7.6] tiene tres consecuencias importantes: calor en procesos internamente reversibles, en procesos irreversibles y en sistemas aislados.

2.1 CALOR EN PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES

En procesos internamente reversibles, **se puede calcular el calor** si se conoce cómo varía la entropía con las demás propiedades, integrando [7.6] a lo largo del proceso; ya no es necesario recurrir al P1 y calcular el trabajo:

$$\delta Q_{\text{int. rev.}} = TdS \quad \therefore \quad Q_{\text{int. rev.}} = \int_1^2 TdS \quad [7.7]$$

En el **diagrama T-s**, el calor es el área bajo la línea de estados del proceso (Figura 7.3).

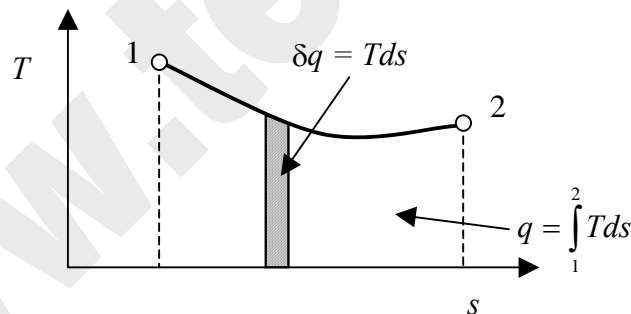


Figura 7.3 – Calor en procesos internamente reversibles: interpretación gráfica.

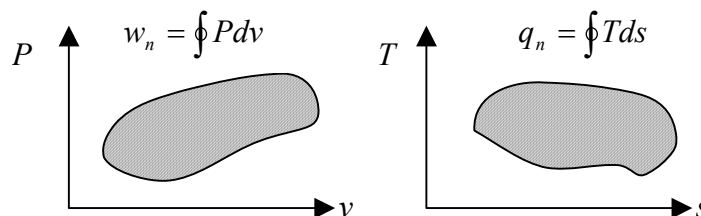


Figura 7.4 – Trabajo y calor neto intercambiados en procesos cíclicos internamente reversibles: interpretación gráfica.

En procesos cíclicos internamente reversibles, como $Q_n = W_n$ por el P1 (calor neto y trabajo neto), el área encerrada por la curva representa cualquiera de las dos magnitudes, tanto en el diagrama P - v como en el T - s (Figura 7.4).

2.2 VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES

Supongamos dos procesos entre los mismos estados, uno internamente reversible y el otro irreversible (Figura 7.5).

La diferencia de entropía entre los estados 1 y 2 se calcula integrando $\delta Q/T$ para un proceso reversible cualquiera, por ejemplo el denominado R:

$$S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int. rev.}} = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad [7.8]$$

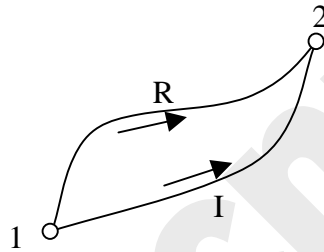


Figura 7.5 – Variación de entropía en procesos con irreversibilidades internas.

El proceso 1R2 se puede invertir (es reversible); le llamamos proceso $2\bar{R}1$. Consideramos ahora el ciclo irreversible 1I2 \bar{R} 1:

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\bar{R}} \leq 0 \quad [7.9]$$

(El signo = sería cuando el proceso I es reversible). Se cumple:

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\bar{R}} = 0 \quad [7.10]$$

Combinando [7.9] y [7.10] se deduce:

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R \geq \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_I \quad [7.11]$$

Por tanto,

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad [7.12]$$

para un proceso cualquiera. Y en forma diferencial,

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \therefore \quad \boxed{\delta Q \leq TdS} \quad [7.13]$$

Luego el calor intercambiado es **menor que el área** bajo la línea de estados en el plano T - s (Figura 7.3).

La inecuación [7.12] se transforma en ecuación añadiendo un término positivo o nulo, denominado **entropía generada**:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \sigma, \quad \text{siendo } \sigma \geq 0 \quad [7.14]$$

Se plantean así tres posibilidades:

$\sigma > 0$, proceso irreversible (con irreversibilidades internas)

$\sigma = 0$, proceso reversible (sin irreversibilidades internas)

$\sigma < 0$, proceso imposible

2.3 PRINCIPIO DE AUMENTO DE ENTROPÍA

En un proceso adiabático, $\delta Q = 0$. Por tanto,

$$dS_{adiab} \geq 0 \quad \therefore \quad (S_2 - S_1)_{adiab} \geq 0 \quad [7.15]$$

Y en un sistema aislado (no interacciona en forma de calor ni de trabajo con su entorno) que evoluciona espontáneamente, se cumple

$$\boxed{dS_{aislado} > 0 \quad \therefore \quad (S_2 - S_1)_{aislado} > 0} \quad [7.16]$$

Luego **ningún proceso espontáneo reduce la entropía**. Sólo puede aumentar.

Este es otro enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica: **en un sistema aislado, existe una propiedad llamada entropía que siempre crece**.¹⁰

¹⁰ El enunciado paralelo del Primer Principio establece que: **En un sistema aislado, existe una propiedad llamada energía que no varía**: "Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu." Rudolf Clausius (1822-1888), *Abhandlung VII. Über verschiedene für die Anwendung begueme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie* (1865).

3. VALORES NUMÉRICOS DE LA ENTROPÍA (SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE)

No existen valores absolutos de entropía, sino que se definen valores arbitrarios de referencia. Definido un estado de referencia arbitrario x (que suele ser el mismo que para u y h), la entropía de cualquier estado y se determina integrando $\delta q/T$ a través de cualquier proceso internamente reversible:

$$s_y = s_x + \left(\int_x^y \frac{\delta q}{T} \right)_{\text{int.rev.}} \quad [7.17]$$

Para *procesos físicos*, el estado de referencia es irrelevante: al calcular variaciones de entropía, la referencia s_x se anula. Sin embargo, si hay *reacciones químicas* hay que emplear valores absolutos: el *Tercer Principio de la Termodinámica* postula que la entropía absoluta de todas las sustancias a 0 K es 0.

3.1 TABLAS

Para algunas sustancias (fluidos de interés técnico: agua y fluidos refrigerantes) ya se encuentran tabulados los valores de la entropía específica, junto con el volumen y entalpía específicos. Ver Tema 3.

3.2 DIAGRAMAS

Los diagramas más empleados para la representación de propiedades termodinámicas son el T - s (Figura 3.13), h - s (llamado diagrama de Mollier, Figura 3.14) y P - h (Figura 3.15).

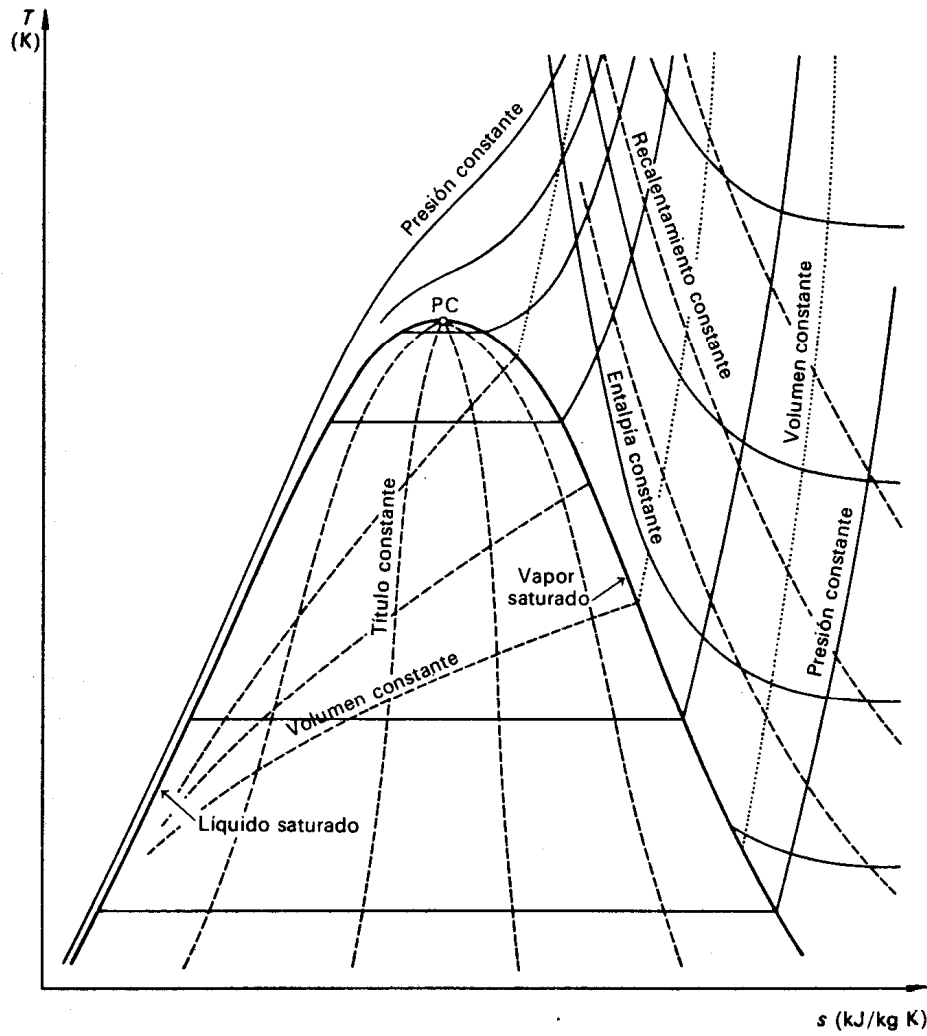


Figura 7.6 – Esquema del diagrama T - s con indicación de varias isóneas.

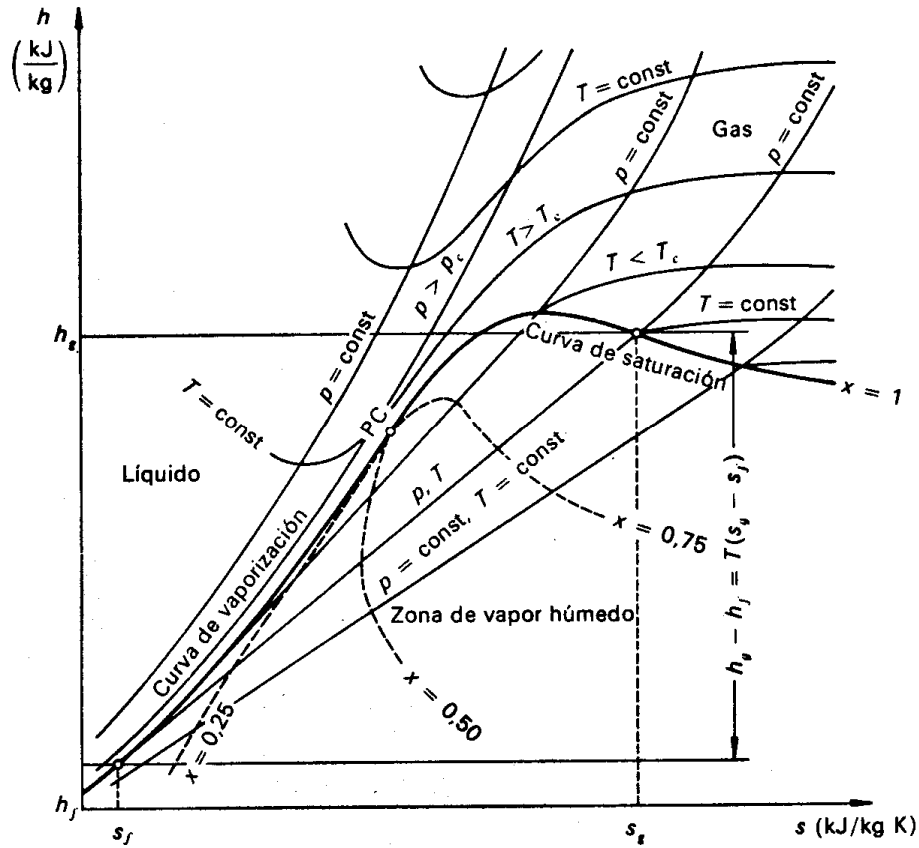


Figura 7.7 – Esquema del diagrama h - s con indicación de varias isóneas.

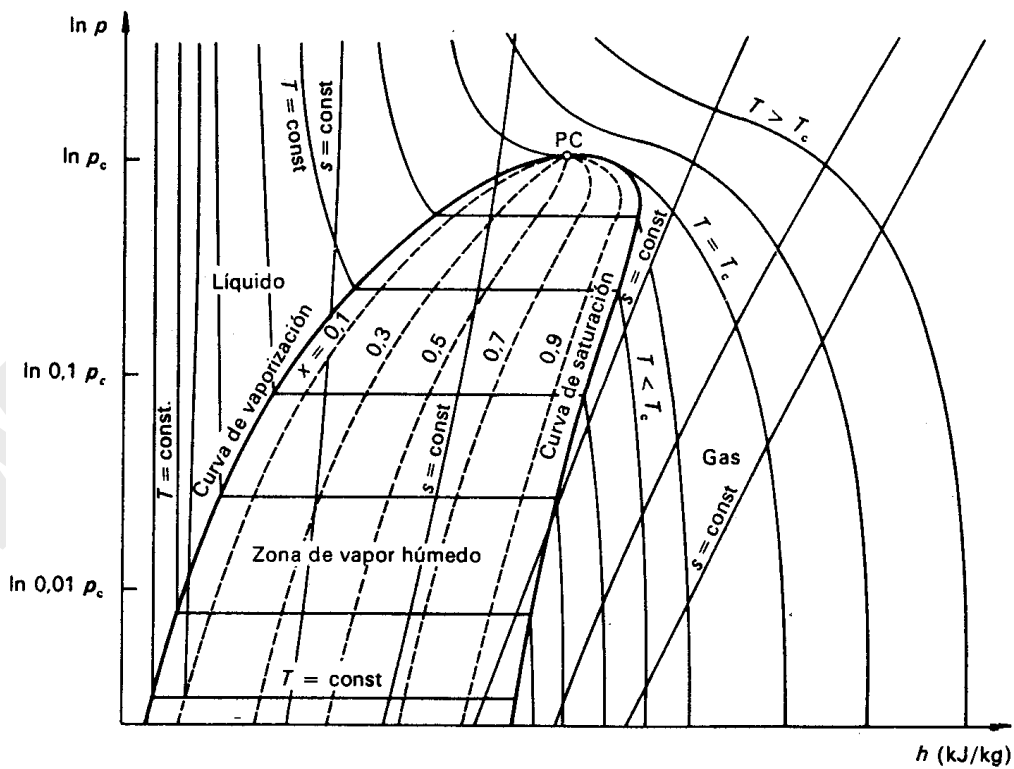


Figura 7.8 – Esquema del diagrama P - h con indicación de varias isóneas.

3.3 ECUACIONES Tds

Combinando el primer y el segundo principio se obtienen unas expresiones que relacionan la entropía con las demás propiedades termodinámicas: energía interna, entalpía, presión, volumen y temperatura.

Sea un sistema cerrado simple compresible que experimenta un proceso internamente reversible, en ausencia de efectos gravitatorios y cinéticos. Aplicando el primer principio:

$$(P1): \quad dU = (\delta Q)_{\text{int. rev.}} - (\delta W)_{\text{int. rev.}} \quad [7.18]$$

$$(\delta W)_{\text{int. rev.}} = PdV$$

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int. rev.}} \quad \therefore \quad (\delta Q)_{\text{int. rev.}} = TdS$$

Por tanto,

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad \text{Ecuación de Gibbs} \quad [7.19]$$

Teniendo en cuenta que $H = U + PV$, $dU = d(H - PV) = dH - PdV - VdP$. Sustituyendo en [7.19], queda

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \quad [7.20]$$

Las ecuaciones [7.19] y [7.20] **relacionan propiedades**, variables de estado de sustancias compresibles; por tanto, aunque se han deducido para un proceso internamente reversible, son válidas para **cualquier cambio de estado**, aunque no tenga lugar a través de procesos reversibles.

Estas ecuaciones pueden expresarse también en función de variables intensivas; despejando ds :

$$\boxed{ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv} \quad [7.21]$$

$$\boxed{ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP} \quad [7.22]$$

Por ejemplo, en un cambio de estado entre líquido saturado (f) y vapor saturado (g), se puede deducir una relación entre la variación de **entalpía de vaporización** y la de **entropía de vaporización**. Ambos estados tienen la misma presión. Por tanto, de [7.20] se deduce:

$$dh = Tds \quad \therefore \quad ds = \frac{dh}{T} \quad \therefore \quad \int_f^g ds = \int_f^g \frac{dh}{T} \quad \therefore$$

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T} \quad \text{pues si } P = \text{cte.}, T = \text{cte.} \quad [7.23]$$

3.4 GAS IDEAL

En el caso de un GI, es posible obtener expresiones algebraicas para calcular la entropía de cualquier estado, en función del calor específico isobaro o isocoro. Para un GI, las ecuaciones de estado son:

$$Pv = RT$$

$$du = c_v(T)dT \quad \text{ó} \quad dh = c_p(T)dT, \quad \text{siendo} \quad c_p(T) = c_v(T) + R \quad [7.24]$$

Partiendo de las ecuaciones [7.21] y [7.22], se deducen fácilmente las expresiones de cálculo de ds para un GI en función de la temperatura, presión y volumen de los estados inicial y final en un cambio de estado:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad [7.25]$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad [7.26]$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} \quad [7.27]$$

Integrando una de las expresiones [7.25]–[7.27], se conocerá la variación de entropía entre dos estados. Para un **gas perfecto** (calores específicos constantes), se tiene

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [7.28]$$

$$\boxed{s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}} \quad [7.29]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [7.30]$$

La expresión más empleada es la [7.26] (y la [7.29]), pues P y T son las variables más fáciles de conocer en la industria para un fluido.

También se pueden deducir expresiones para el cálculo de la variación de entropía en procesos politrópicos, en función de n y P , T ó v .

3.5 SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

La ecuación de estado de una sustancia incompresible es

$$v = \text{cte.} \quad \therefore \quad u = u(T), \quad c_v = c(T) \quad [7.31]$$

Aplicando [7.21], se deduce:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = \frac{c(T)dT}{T}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T} \cong \bar{c} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [7.32]$$

Luego sólo es necesario conocer el calor específico.

4. BALANCE DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

$$\underbrace{\Delta S = S_2 - S_1}_{\text{Variación de entropía de un sistema cerrado}} = \underbrace{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_f}_{\text{Entropía de flujo}} + \underbrace{\sigma}_{\text{Entropía generada}} \quad [\text{J/K}] \quad [7.33]$$

5. BALANCE DE ENTROPÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL

En régimen transitorio:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} + \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e = \int_1^2 \left(\frac{\delta \dot{Q}}{T} \right)_f + \dot{\sigma} \quad [\text{W/K}] \quad [7.34]$$

En régimen estacionario:

$$\underbrace{\dot{S} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e}_{\text{Variación de entropía en un volumen de control}} = \underbrace{\int_1^2 \left(\frac{\delta \dot{Q}}{T} \right)_f}_{\text{Entropía de flujo}} + \underbrace{\dot{\sigma}}_{\text{Entropía generada}} \quad [\text{W/K}] \quad [7.35]$$

BIBLIOGRAFÍA

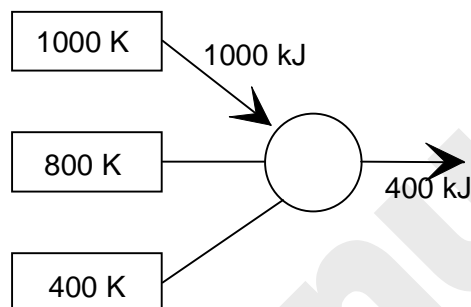
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 231–273.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 126–143.

- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 226–266.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 224–239, 248–270.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 7.1

Una máquina térmica reversible opera ciclicamente tomando 1000 kJ de una fuente térmica a 1000 K, y realizando un trabajo de 400 kJ. Determinar: (a) magnitud y sentido de las interacciones con las otras dos fuentes; (b) variaciones de entropía originadas.



Solución

Criterio de signos: el signo del calor lo tomaremos desde el punto de vista de la máquina térmica: Q entrante positivo, Q saliente negativo.

(a) Considerando como sistema la máquina, por el P1 se sabe que $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 400$, es decir, $Q = W$ (pues se trata de una máquina, es decir, recorre un ciclo). Como $Q_1 = 1000$ kJ tenemos:

$$1000 \text{ kJ} + Q_2 + Q_3 = 400 \text{ kJ}$$

La máquina es reversible, luego por el P2,

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{1000}{1000} + \frac{Q_2}{800} + \frac{Q_3}{400} = 0$$

Con estas dos ecuaciones se deduce fácilmente que $Q_2 = -400$ kJ y $Q_3 = -200$ kJ.

(b) Como la máquina recorre un ciclo y los dispositivos mecánicos no generan entropía, $\Delta S_{\text{MÁQUINA}} = 0$

Para los focos: el calor intercambiado por los focos es igual al del ciclo, cambiado de signo. Por tanto, $\Delta S_1 = -Q_1/T_1 = -1$ kJ/K, ya que desde el punto de vista del foco 1 se trata de calor saliente.

$\Delta S_2 = -Q_2/T_2 = +1/2$ kJ/K < 0, ya que para 2 se trata de calor entrante.

$\Delta S_3 = -Q_3/T_3 = +1/2$ kJ/K.

Finalmente, $\sigma = \Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_{\text{MÁQUINA}} = -1 + 0,5 + 0,5 = 0$ lo cual es lógico, puesto que se trata de una máquina reversible.

Ejemplo 7.2

Un sistema formado por vapor de agua experimenta un ciclo de Carnot. El estado al final del proceso de compresión es líquido saturado, y el estado al principio del proceso de expansión es

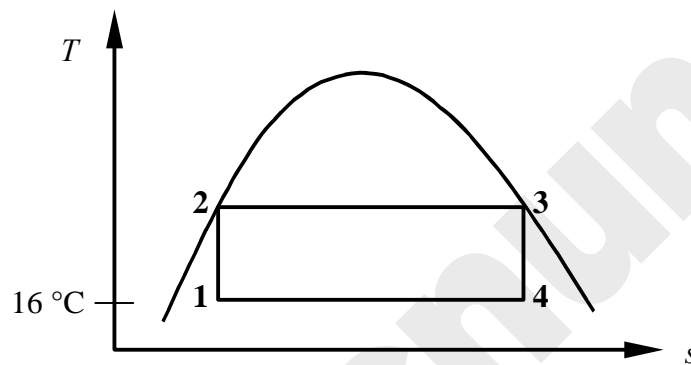
vapor saturado. La temperatura al comienzo del proceso de compresión es de 16 °C, y el rendimiento del ciclo es del 20 %.

- (a) Representar el ciclo, junto con la línea de saturación, en un diagrama $T-s$.
 (b) Determinar la presión del proceso de absorción de calor, y el título al comienzo del proceso de compresión.
 (c) Determinar la magnitud del calor absorbido.

Solución

(a) Diagrama $T-s$

El ciclo de Carnot consta de dos procesos isoterms de intercambio de calor con los focos (proceso 2-3 y 4-1), y dos procesos adiabáticos (isoentrópicos) de paso de una a otra temperatura: compresión 1-2 y expansión 3-4.



(b) Presión del proceso de absorción de calor, y título al comienzo del proceso de compresión
 Se pide P_2 y x_1 .

La temperatura T_2 se deduce del rendimiento del ciclo de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,20 \Rightarrow T_2 = \frac{T_1}{1 - \eta} = \frac{289}{0,80} = 361,4 \text{ K} = 88 \text{ °C}$$

P_2 es la presión de saturación a T_2 : se deduce de las tablas de saturación.

x_1 se deduce de las tablas de saturación, con $s_1 = s_2 = s_f(88 \text{ °C})$.

Estado	T [°C]	P [kPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg K]	x
1	16	1,8		1,1693	0,109
2	88	65,1	368,53	1,1693	0
3	88	65,1	2656,8	7,5053	1
4	16	1,8	2168,5	7,5053	0,853

(c) Calor absorbido

$$q_{23} = T_2(s_3 - s_2) = 361,4(7,5053 - 1,1693) = 2288 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{o bien: } q_{23} = h_3 - h_2 = 2656,8 - 368,5 = 2288 \text{ kJ/kg}$$

Ejemplo 7.3

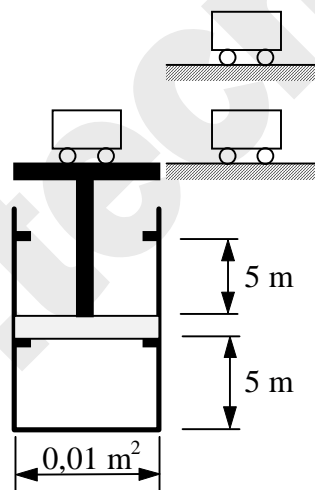
(Examen del 27/01/97) Para el ascensor del edificio nuevo de la Escuela, alguien ha sugerido un sistema de emergencia que no necesita corriente eléctrica, que opera con un ciclo termodi-

námico como el de la figura. El cilindro contiene aire, que puede considerarse como gas ideal. El pistón desliza sin fricción, y tiene una sección de $0,01 \text{ m}^2$. Cuando el ascensor se encuentra en la planta baja, la altura del cilindro es de 5 m , y la presión y temperatura del aire son 2 bar y 300 K respectivamente.

Se pretende subir masas de 100 kg hasta una altura de 5 m sobre el nivel del suelo. Para subir, se calienta el cilindro de aire mediante la combustión de un gas, cuya temperatura media de llama es de 1200 K . Cuando el ascensor alcanza el tope superior, se retiran los 100 kg . Para bajar de nuevo, se enfría el cilindro con agua a 17°C hasta que se recupera el estado inicial.

Suponer $g = 10 \text{ m/s}^2$, $P_0 = 100 \text{ kPa}$.

- Representar el ciclo en un diagrama $P - v$.
- Calcular el máximo rendimiento que obtendría una máquina que operara con los mismos dos focos con que trabaja el ascensor.
- Determinar las interacciones de calor y trabajo durante este ciclo.
- Calcular el rendimiento del ciclo. Explicar por qué no se alcanza el rendimiento calculado en el apartado (b).
- Determinar la entropía generada por cada ciclo (en kJ/K).
- Si la velocidad de transferencia de calor con ambos focos es $\dot{Q}[\text{W}] = 10\Delta T[\text{K}]$, donde ΔT indica la diferencia de temperaturas entre el foco y el aire del cilindro, estimar aproximadamente el tiempo que transcurre en cada etapa del ciclo: tiempo de espera hasta que el ascensor comienza a subir o bajar, y tiempo de subida o bajada.



Solución

- Diagrama $P-v$

Calcularemos primero todos los estados intermedios del ciclo, explicando cada etapa.

El ascensor, sin carga y en la planta baja (estado 1), se encuentra en posición de equilibrio con las fuerzas exteriores (presión atmosférica y peso de la cabina): este estado coincide con el final de un ciclo anterior. Las condiciones son:

$$P_1 = 2 \text{ bar} = 200 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$V_1 = Az_1 = 0,01 \cdot 5 = 0,05 \text{ m}^3$$

$$N = P_1 V_1 / RT_1 = 200 \cdot 0,05 / (8,314 \cdot 300) = 0,00401 \text{ kmol}$$

Al cargar los 100 kg, no cambia de estado, pues el ascensor no cambia de posición (por los topes). Esta carga supone un aumento de la presión exterior: para que haya equilibrio debe ser compensada con un aumento en la presión del gas de

$$\Delta P = mg/A = 100 \cdot 10 / 0,01 = 100\,000 \text{ N/m}^2 = 100 \text{ kPa}$$

Al empezar a calentar desde el foco a 1200 K, va subiendo la temperatura (a volumen constante) hasta que se equilibra la presión exterior (estado 2), momento en que el ascensor empieza a subir:

$$P_2 = P_1 + \Delta P = 300 \text{ kPa}$$

$$V_2 = V_1 = 0,05 \text{ m}^3$$

$$T_2 = P_2 V_2 / NR = 450 \text{ K}$$

Si se continúa calentando, el ascensor sube, en equilibrio mecánico con las fuerzas exteriores (proceso isobaro), hasta que alcanza el volumen final (estado 3):

$$V_3 = Az_3 = 0,01 \cdot 10 = 0,1 \text{ m}^3$$

$$P_3 = P_2 = 300 \text{ kPa}$$

$$T_3 = P_3 V_3 / NR = 900 \text{ K}$$

El ascensor ya está en el piso superior. Se retira la carga de 100 kg, y el cilindro no puede expandirse por los topes mecánicos. Para que baje, debe reducirse la presión hasta la presión exterior (atmosférica + cabina) de 200 kPa: para ello se realiza un enfriamiento isocoro con agua a 17 °C, hasta el estado 4:

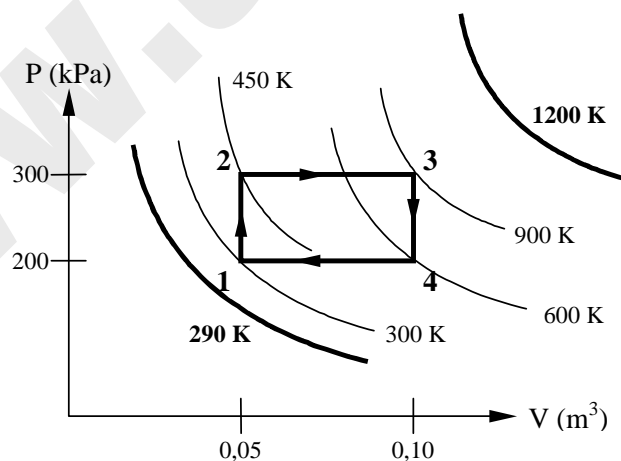
$$P_4 = P_1 = 200 \text{ kPa}$$

$$V_4 = V_3 = 0,1 \text{ m}^3$$

$$T_4 = P_4 V_4 / NR = 600 \text{ K}$$

Finalmente, se continúa enfriando con agua fría hasta que se recupera el estado inicial (proceso isobaro).

En el diagrama se muestran las cuatro etapas del ciclo, así como las isotermas de los focos y los cuatro estados intermedios.



(b) Máximo rendimiento que obtendría una máquina que operara con los mismos dos focos con que trabaja el ascensor

Llamando f_f al foco frío (agua a 290 K) y f_c al caliente (combustión a 1200 K), el rendimiento máximo es el factor de Carnot,

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_{f_f}}{T_{f_c}} = 1 - \frac{290}{1200} = 0,7583, \text{ es decir, un } 75,83 \text{ \%}.$$

(c) Interacciones de calor y trabajo

En los procesos isocoros (1-2 y 3-4), el trabajo es 0. En los isobaros, es $P\Delta V$.

El calor se calculará por el primer principio:

$$Q = W + \Delta U = W + Nc_v\Delta T = W + N(5R/2)\Delta T$$

En los procesos isocoros, el calor resulta ser $Q_V = \Delta U$; en los isobaros, $Q_P = \Delta H$.

Proceso	$W = P\Delta V$ [kJ]	$\Delta U = N(5R/2)\Delta T$ [kJ]	$Q = W + \Delta U$ [kJ]
1-2	0	12,5	12,5
2-3	15	37,5	52,5
3-4	0	-25	-25
4-1	-10	-25	-35
Total	5	0	5

(d) Rendimiento del ciclo

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{comunicado}} = \frac{\Sigma W}{Q_{fc}} = \frac{W_{23} + W_{41}}{Q_{12} + Q_{23}} = \frac{10 - 5}{12,5 + 37,5} = \frac{5}{65} = 0,0769$$

es decir, un 7,69 %. Es menor que el rendimiento máximo debido a las irreversibilidades de los procesos, que en este caso son irreversibilidades externas, debidas a la diferencia finita de temperaturas entre los focos y el gas

(e) Entropía generada por cada ciclo (en kJ/K)

$$\sigma_{ciclo} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{fc} + \Delta S_{ff}$$

$\Delta S_{gas} = 0$, pues recorre un ciclo.

$$\Delta S_{fc} = \frac{Q_{fc}}{T_{fc}} = -\frac{Q_{12} + Q_{23}}{T_{fc}} = -\frac{12,5 + 52,5}{1200} = -0,0542 \text{ kJ / K}$$

$$\Delta S_{ff} = \frac{Q_{ff}}{T_{ff}} = -\frac{Q_{34} + Q_{41}}{T_{ff}} = -\frac{-25 - 35}{290} = 0,2069 \text{ kJ / K}$$

Por tanto, $\sigma = -0,0542 + 0,2069 = 0,1527 \text{ kJ/K}$

(f) Tiempo que transcurre en cada etapa del ciclo

La velocidad de transmisión de calor es la energía transferida por unidad de tiempo:

$$\dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt} \quad \therefore \quad Q = \int \dot{Q} dt = \int 10 (T_f - T_{gas}) dt \cong 10 (T_f - \bar{T}_{gas}) t$$

La temperatura varía con el tiempo, pero se puede suponer una temperatura media en cada etapa del ciclo, como aproximación (teorema del valor medio). Tiempo de cada etapa:

$$t[\text{s}] = \frac{Q[\text{J}]}{10 (T_f - \bar{T}_{gas})}$$

Proceso	T_f [K]	T_{ini} [K]	T_{fin} [K]	$T_f - \bar{T}_{gas}$ [K]	Q [kJ]	t [s]
1-2	1200	300	450	825	12,5	1,5
2-3	1200	450	900	525	52,5	10,0
3-4	290	900	600	-460	-25,0	5,4
4-1	290	600	300	-160	-35,0	21,9

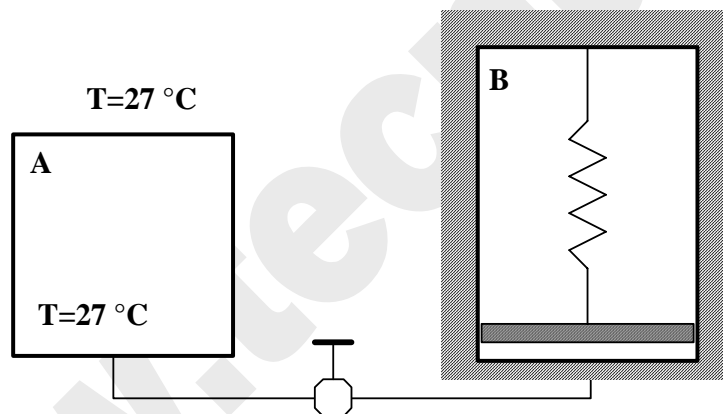
Luego el tiempo total de subida del ascensor es de 11,5 s (1,5 de espera y 10 propiamente de subida), y el de bajada de 27,3 s (5,4 de espera y 21,9 propiamente de bajada).

Ejemplo 7.4

(Examen del 2/02/98) Un depósito A de $0,03 \text{ m}^3$ contiene aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a una presión de 3,5 MPa y a una temperatura que se mantiene constante de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. El depósito está unido mediante una tubería y una válvula a un cilindro aislado B cubierto por un pistón sin peso de $0,03 \text{ m}^2$ de área y unido a un muelle lineal de $K = 40 \text{ kN/m}$. Inicialmente el cilindro B está vacío y el muelle está descargado. Por encima del pistón del cilindro B se ha hecho el vacío. Se abre la válvula y el aire fluye desde el depósito A al cilindro B hasta que la presión en éste vale 1,5 MPa, sin que se haya alcanzado el equilibrio. En ese momento se cierra la válvula. Se pide:

- Calcular el trabajo hecho contra el muelle (W_{B12}).
- Demostrar que la masa contenida al final del proceso en el cilindro B vale:

$$m_{B2} = \frac{P_{B2}V_{B2}}{kRT_A} + \frac{W_{B12}}{c_p T_A}$$
- Calcular el calor intercambiado en el proceso (Q_{A12}).
- Calcular la entropía generada en el proceso o variación de entropía del Universo.



Solución

- W_{B12} .

Equilibrio de fuerzas sobre el pistón del cilindro B:

$$P_B A = Kx \Rightarrow P_B = \frac{Kx}{A} = \frac{K}{A^2} V_B$$

Con la expresión anterior se puede calcular el volumen del depósito B en el estado final ó 2:

$$V_{B2} = \frac{A^2}{K} P_{B2} = \frac{0,03^2}{40} 1500 = 0,03375 \text{ m}^3.$$

$$W_{B12} = \int_1^2 F_{ext.} dx = \int_1^2 Kx dx = \int_1^2 P_B A dx = \int_1^2 P_B dV_B = \int_1^2 \frac{K}{A^2} V_B dV_B = \frac{K}{A^2} \left(\frac{V_{B2}^2}{2} - \frac{V_{B1}^2}{2} \right)$$

$$\underline{W_{B12} = 25,3125 \text{ kJ}}$$

- Demostración.

Si se estudia el cilindro **B** por separado se trata de un sistema abierto en régimen transitorio. Aplicando las ecuaciones de conservación de la masa y del balance de energía:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s$$

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s$$

El cilindro está aislado ($\dot{Q}_{VC} = 0$) y solo tiene una entrada ($\dot{m}_s = 0$), luego:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{dW_B}{dt} + h_e \frac{dm}{dt}$$

Integrando entre los estados inicial y final:

$$\int_1^2 dU = -\int_1^2 dW_B + \int_1^2 h_e dm \Rightarrow U_{B2} - U_{B1} = -W_{B12} + h_e (m_{B2} - m_{B1})$$

Inicialmente el cilindro **B** está vacío ($m_{B1} = 0$): $m_{B2} c_v T_{B2} = -W_{B12} + c_p T_A m_{B2}$

Por ser gas ideal: $m_{B2} T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / R$, con lo que queda:

$$\frac{P_{B2} V_{B2}}{R} c_v = -W_{B12} + m_{B2} c_p T_A \Rightarrow m_{B2} = \frac{P_{B2} V_{B2}}{k R T_A} + \frac{W_{B12}}{c_p T_A} \quad \text{c.q.d.}$$

(c) Q_{A12} .

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene el valor de m_{B2} :

$$m_{B2} = 0,0174 \text{ kmol} = 0,5046 \text{ kg}$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales al depósito **A** en el estado inicial:

$$m_{A1} = \frac{P_{A1} V_{A1}}{R T_A} = 0,0421 \text{ kmol} = 1,2209 \text{ kg}$$

La masa que quedará en el estado final en el depósito **A** será la diferencia entre las dos anteriores: $m_{A2} = m_{A1} - m_{B2} = 0,0247 \text{ kmol} = 0,7163 \text{ kg}$

Y con la ecuación de los gases ideales obtenemos: $T_{B2} = 350 \text{ K}$ y $P_{A2} = 2054 \text{ kPa}$

Con estos datos ya se puede obtener Q_{A12} . Se puede hacer de dos maneras: aplicando el 1^{er} Principio a todo el sistema (sist. cerrado) o aplicándolo sólo al depósito **A**, que será un sist. abierto en rég. transitorio. Aquí solo se hace de la primera forma:

$$Q = W + \Delta U \Rightarrow Q_{A12} = W_{B12} + \Delta U_A + \Delta U_B \Rightarrow$$

$$\Delta U_A = U_{A2} - U_{A1} = m_{A2} c_v T_A - m_{A1} c_v T_A = (m_{A2} - m_{A1}) c_v T_A = -108,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_B = m_{B2} c_v T_{B2} - m_{B1} c_v T_{B1} = m_{B2} c_v T_{B2} = 126,58 \text{ kJ}$$

Otra manera de verlo, en vez de calcular las ΔU del depósito y del cilindro por separado, es calcular la ΔU de todo el sistema. Ésta será debida sólo a la variación de T de la masa que pasa de **A** a **B**, pues la masa que queda en **A** permanece a T constante y el cilindro **B** está inicialmente vacío:

$$\Delta U = m_{B2} c_v (T_{B2} - T_A) = 18,08 \text{ kJ}$$

$$Q_{A12} = 25,3125 + 18,08 = \underline{43,4 \text{ kJ}}$$

(d) σ .

$$\sigma = \Delta S_{\text{sist.}} + \Delta S_{\text{m.r.}}$$

La variación de entropía del medio rodeante es debida únicamente al intercambio de calor del depósito **A**:

$$\underline{\Delta S_{m.r.}} = \frac{-Q_{A12}}{T_A} = \frac{-43,4}{300} = \underline{-0,1447 \text{ kJ/K}}$$

El cálculo de la variación de entropía del sistema se puede hacer de 4 maneras diferentes. Por una parte, se puede calcular como la variación de la entropía de las masas del sistema y, por otra, como la variación de entropía de cada uno de los subsistemas, depósito **A** y cilindro **B**.

En el primer caso, las masas que varían su entropía son las que hay en el estado final en cada uno de los subsistemas, m_{A2} y m_{B2} , siendo su estado inicial $A1$ para ambas, y su estado final $A2$ y $B2$, respectivamente:

$$\begin{aligned}\Delta S_{sist.} &= m_{A2}(S_{A2} - S_{A1}) + m_{B2}(S_{B2} - S_{A1}) \Rightarrow \\ \Delta S_{sist.} &= m_{A2} \left(c_p \ln \frac{T_A}{T_A} - R \ln \frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right) + m_{B2} \left(c_p \ln \frac{T_{B2}}{T_A} - R \ln \frac{P_{B2}}{P_{A1}} \right) \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\underline{\Delta S_{sist.}} = 0,10945 + 0,2006 = \underline{0,31005 \text{ kJ/K}}$$

También se puede calcular a partir de la expresión de ΔS en función de los volúmenes específicos (pues las masas varían):

$$v_{A1} = V_{A1}/m_{A1} = 0,02475 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{A2} = V_{A2}/m_{A2} = 0,04188 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{B2} = V_{B2}/m_{B2} = 0,06688 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{sist.} &= m_{A2}(S_{A2} - S_{A1}) + m_{B2}(S_{B2} - S_{A1}) \Rightarrow \\ \Delta S_{sist.} &= m_{A2} \left(c_v \ln \frac{T_A}{T_A} + R \ln \frac{v_{A2}}{v_{A1}} \right) + m_{B2} \left(c_v \ln \frac{T_{B2}}{T_A} + R \ln \frac{v_{B2}}{v_{A1}} \right) \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\underline{\Delta S_{sist.}} = 0,1095 + 0,2006 = \underline{0,31013 \text{ kJ/K}}$$

Si se calcula la ΔS para el depósito **A** y el cilindro **B** por separado, hay que tener en cuenta que las masas dentro de ellos varían:

$$\Delta S_{sist.} = \Delta S_A + \Delta S_B = (m_{A2}S_{A2} - m_{A1}S_{A1}) + (m_{B2}S_{B2} - m_{B1}S_{B1})$$

Como la entropía no tiene un valor absoluto si no que sus valores se calculan en función de un estado de referencia, será necesario definir uno. En este caso se ha elegido el que viene definido por $T_0 = 300 \text{ K}$, $P_0 = 100 \text{ kPa}$ y $v_0 = 1 \text{ m}^3/\text{kg}$, pero puede ser otro cualquiera.

$$\Delta S_{sist.} = m_{A2} \left(c_p \ln \frac{T_A}{T_0} - R \ln \frac{P_{A2}}{P_0} \right) - m_{A1} \left(c_p \ln \frac{T_A}{T_0} - R \ln \frac{P_{A1}}{P_0} \right) + m_{B2} \left(c_p \ln \frac{T_{B2}}{T_0} - R \ln \frac{P_{B2}}{P_0} \right) \Rightarrow$$

$$\underline{\Delta S_{sist.}} = -0,62066 + 1,24444 - 0,31371 = \underline{0,31007 \text{ kJ/K}}$$

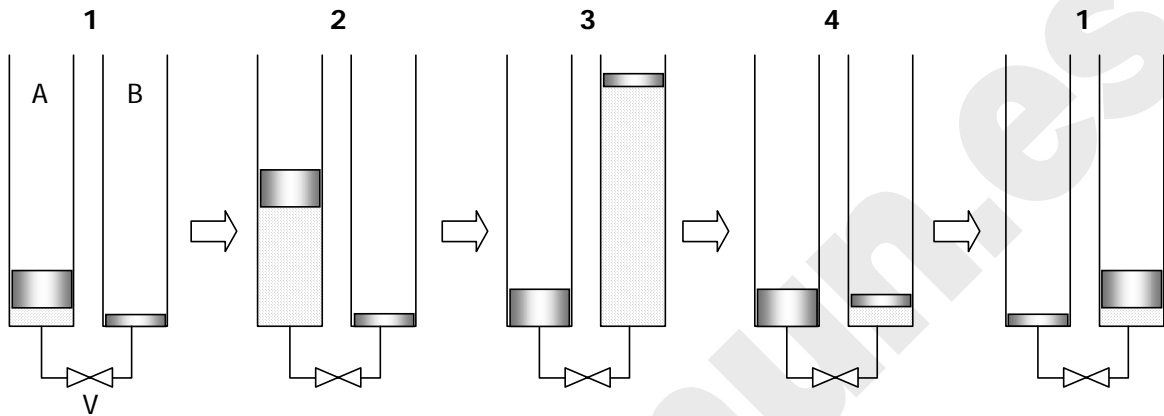
$$\Delta S_{sist.} = m_{A2} \left(c_v \ln \frac{T_A}{T_0} + R \ln \frac{v_{A2}}{v_0} \right) - m_{A1} \left(c_v \ln \frac{T_A}{T_0} + R \ln \frac{v_{A1}}{v_0} \right) + m_{B2} \left(c_v \ln \frac{T_{B2}}{T_0} + R \ln \frac{v_{B2}}{v_0} \right) \Rightarrow$$

$$\underline{\Delta S_{sist.}} = -0,65158 + 1,29725 - 0,33554 = \underline{0,31013 \text{ kJ/K}}$$

$$\underline{\sigma} = \underline{\Delta S_{sist.}} + \underline{\Delta S_{m.r.}} = 0,31013 - 0,14466 = \underline{0,1655 \text{ kJ/K}}$$

Ejemplo 7.5

(Examen Febrero 2002) La máquina representada en la figura está formada por dos sistemas cilindro-pistón sin rozamiento conectados por una válvula V. Los dos cilindros tienen un diámetro de 0,05 m (5 cm) y la altura suficiente para que no se salgan los pistones durante el ciclo. La masa que actúa sobre A (M_A), junto con la presión atmosférica de 100 kPa, ejercen una presión de 1 MPa; en el cilindro B la presión resultante es de 150 kPa. Los cilindros están dotados de sistemas de calentamiento y enfriamiento (no representados); el calentamiento se realiza desde un foco cuya temperatura es 50 K mayor que el punto más caliente del fluido; y el sistema de enfriamiento es un foco a 20 °C.



Inicialmente, el cilindro A contiene 0,01 kg (10 gramos) de agua líquida a 1 MPa y 30 °C, el cilindro B no tiene nada de agua y la válvula V se encuentra cerrada. El ciclo consta de las siguientes etapas:

- Proceso 1-2: se calienta el cilindro A hasta que el agua se evapora totalmente (2).
- Proceso 2-3: se abre la válvula V, y todo el contenido de A se traspassa a B, sin intercambio de calor con el entorno. A continuación se cierra la válvula.
- Proceso 3-4: el vapor del cilindro B se refrigera hasta que alcanza los 30 °C (4).
- Proceso 4-1: se intercambian los valores de las masas que actúan sobre los dos cilindros: la masa que actúa en el pistón B se incrementa hasta el valor de la masa del pistón A, y viceversa. De este modo, este estado final es idéntico al inicial, con lo que se completa el ciclo.

- Represente el proceso en un diagrama P-v.
- Determine el valor de las masas de los dos pistones (M_A y M_B).
- Demuestre que $h_3 = h_2$, partiendo del balance de energía en sistemas cerrados.
- Calcule la altura del pistón en los estados 2 y 3.
- Calcule el calor intercambiado en cada etapa.
- Calcule la entropía generada por ciclo.
- ¿Cuál sería el rendimiento de una máquina reversible que operara entre los mismos focos? ¿Considera Ud. que este sistema es una máquina térmica? Razone su respuesta.

Solución

- Diagrama P-v:

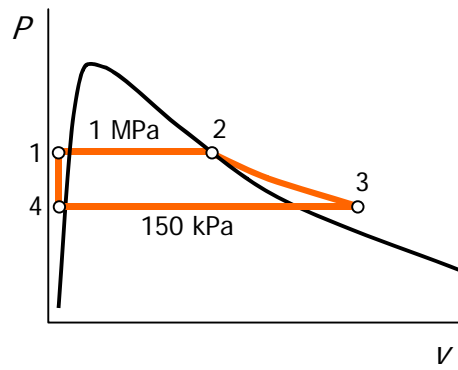


Tabla de propiedades:

Est.	P (kPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	Observ.
1	<u>1000</u>	<u>30</u>	0,00100	126,58	
2	<u>1000</u>	179,9	0,1948	2776,2	<u>x = 1</u>
3	<u>150</u>		1,2972	2776,2	<u>h = h₂</u>
4	<u>150</u>	<u>30</u>	0,00100	125,8	

(b) Masas de los pistones:

$$P_A = M_A g / A + P_0 \Rightarrow \mathbf{M_A} = (P_A - P_0) A / g = ((1000 - 100) \times 10^3 \text{ [N/m}^2\text{]} \pi / 4 (0,05)^2 \text{ [m}^2\text{]}) / 9,81 \text{ [m/s}^2\text{]} =$$

$$= \mathbf{180,2 \text{ kg}}$$

$$\text{Análogamente, } \mathbf{M_B} = (P_B - P_0) A / g = ((150 - 100) \times 10^3 \text{ [N/m}^2\text{]} \pi / 4 (0,05)^2 \text{ [m}^2\text{]}) / 9,81 \text{ [m/s}^2\text{]} =$$

$$\mathbf{10,0 \text{ kg}}$$

(c) Demostrar que $h_2 = h_3$:El P1 aplicado al proceso 2-3 (el sistema es sólo el fluido): $Q - W = \Delta U$

$$\Delta U = U_3 - U_2$$

$$Q = 0 \text{ (proceso adiabático)}$$

$$W = W_A + W_B = P_A(0 - V_A) + P_B(V_B - 0) = -P_A V_A + P_B V_B = -P_2 V_2 + P_3 V_3$$

$$\text{Por tanto, } P_2 V_2 - P_3 V_3 = U_3 - U_2 \Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_3 + P_3 V_3 \Rightarrow \mathbf{h_2 = h_3}$$

(d) Altura de los pistones:

$$\mathbf{z_2} = V_2 / A = m v_2 / (\pi / 4 \cdot D^2) = (0,01)(0,1948) / (\pi / 4 \cdot 0,05^2) = \mathbf{0,992 \text{ m}}$$

$$\mathbf{z_3} = V_3 / A = m v_3 / (\pi / 4 \cdot D^2) = (0,01)(1,2972) / (\pi / 4 \cdot 0,05^2) = \mathbf{6,607 \text{ m}}$$

(e) Calor intercambiado: los procesos 1-2 y 3-4 son isobaros, luego $Q = \Delta H$:

$$Q_{12} = m(h_2 - h_1) = 0,01(2776,2 - 126,58) = \mathbf{26,50 \text{ kJ}}$$

$$Q_{23} = 0$$

$$Q_{34} = m(h_4 - h_3) = 0,01(125,8 - 2776,2) = \mathbf{-26,50 \text{ kJ}}$$

$$Q_{41} = m(u_1 - u_4) = m[(h_1 - h_4) - (P_1 v_1 - P_4 v_4)] = \mathbf{-0,0007 \text{ kJ} \cong 0}$$

(f) Entropía generada por ciclo:

$$\sigma = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{agua}} + \Delta S_{\text{focos}}$$

$\Delta S_{\text{agua}} = 0$, pues recorre un ciclo.

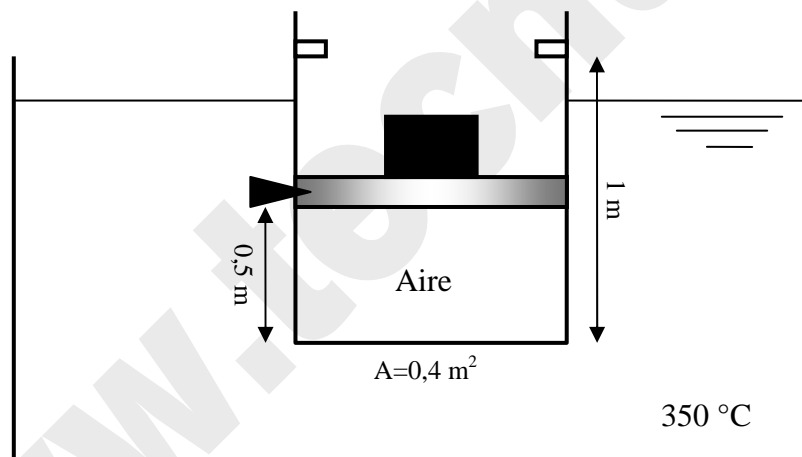
$$\Rightarrow \sigma = \Delta S_{\text{focos}} = (-Q_{12}/T_c) + (-Q_{34})/T_f = -26,50/(179,9+50+273) + 26,50/293 = \mathbf{0,0377 \text{ kJ/K}}$$

(g) Rendimiento máximo:

$$\eta_{\text{max}} = (W/Q_c)_{\text{max}} = ((Q_c - Q_f)/Q_c)_{\text{max}} = (T_c - T_f)/T_c = (179,9+50 - 20)/(179,9+50+273) = \mathbf{0,4174}$$

Ejemplo 7.6

(Examen Febrero 2004) El sistema cilindro-pistón de la figura contiene aire (gas perfecto, $k=1,4$; $M=29$) a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y 8 MPa . El pistón se encuentra inmovilizado por una fijación; su masa (incluyendo la tara) es de 12 toneladas. La presión atmosférica es de 100 kPa . El cilindro tiene unos topes a 1 m de altura por seguridad, para que no se salga el pistón en el caso de que alcance esa altura. El cilindro, de paredes diatérmicas, se encuentra sumergido en un baño termostático de aceite a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Se suelta la fijación y, tras un cierto tiempo, el pistón se sitúa en una nueva posición de equilibrio.



Se pide:

- Represente el proceso que experimenta el aire en diagramas P-v y T-s, indicando claramente la posición de las líneas de referencia: isotermas, isobaras, etc.
- Altura final del pistón.
- Temperatura, presión y densidad final del aire.
- Calor intercambiado entre el aire y el baño de aceite, y sentido de esa interacción.
- Entropía generada en el proceso.

Solución

- Estado 1:

$$P_1 = 8000 \text{ kPa}; T_1 = 350 \text{ °C}; V_1 = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2 \text{ m}^3 \Rightarrow$$

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{8000 \cdot 0,2}{\frac{8,314}{29} 623,15} = 8,956 \text{ kg}$$

- Estado 2:

$T_2 = 350 \text{ °C}$. Hay dos posibilidades para el estado final:

a) El pistón se queda flotando en una nueva posición de equilibrio. En ese caso, $P_2 = P_e$ y $V_2 \leq V_T$.

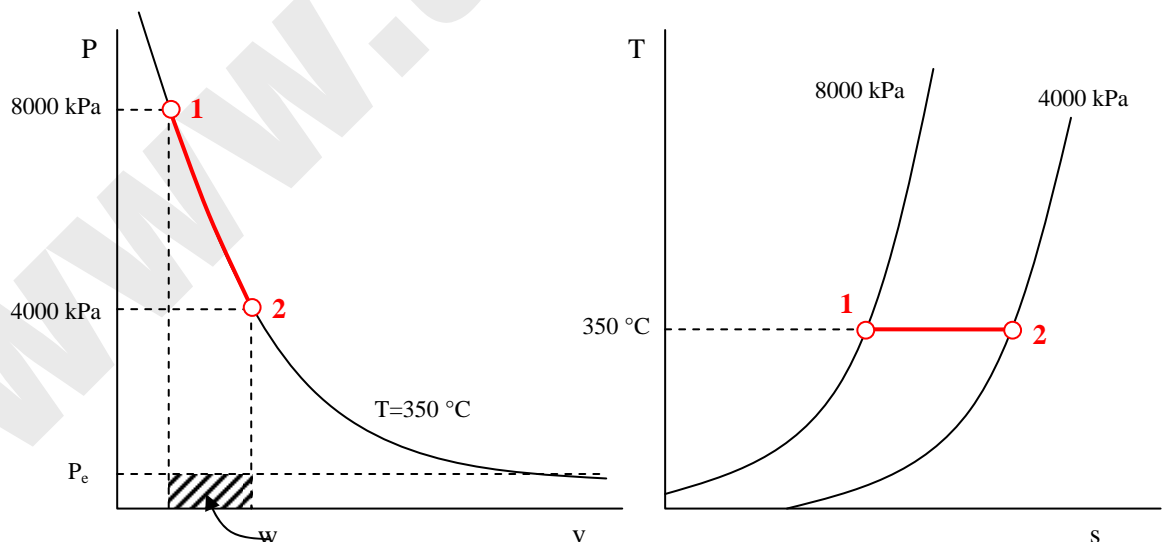
b) El pistón llega al tope superior. En ese caso, $P_2 \geq P_e$ y $V_2 = V_T$.

$$P_e = P_0 + \frac{Mg}{A} = 100 + \frac{12000 \cdot 9,81}{0,4} \cdot 10^{-3} = 394,3 \text{ kPa}; V_T = 0,4 \cdot 1 = 0,4 \text{ m}^3.$$

Si se cumple la hipótesis a): $V_2 = \frac{mRT_2}{P_2} = \frac{8,956 \frac{8,314}{29} 623,15}{394,3} = 4,058 \text{ m}^3 > V_T$, imposible.

Si se cumple la hipótesis b): $P_2 = \frac{mRT_2}{V_2} = \frac{8,956 \frac{8,314}{29} 623,15}{0,4} = 4000 \text{ kPa} > P_e$, luego se cumple.

(a) Diagramas P-v y T-s



(b) Altura final del pistón

$$V_2 = V_T, \text{ luego } z_2 = 1 \text{ m.}$$

(c) Temperatura, presión y densidad final del aire

$$T_2 = 350 \text{ °C}; P_2 = 4000 \text{ kPa}; \rho = 1/v_2 = m/V_2 = 8,956/0,4 = 22,39 \text{ kg/m}^3.$$

(d) Calor intercambiado entre el aire y el baño de aceite, y sentido de esa interacción

Es un proceso no estático: $W = \int_1^2 P_e dV = P_e (V_2 - V_1) = 394,3(0,4 - 0,2) = 78,86 \text{ kJ}$

(P1) $Q - W = \Delta U = mc_V(T_2 - T_1) = 0 \Rightarrow Q = W = \underline{\underline{78,86 \text{ kJ}}}$. Entra calor desde el baño.

(e) Entropía generada en el proceso

$$\begin{aligned} \sigma &= \Delta S_{12} + \Delta S_{\text{baño}} = m \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) + \frac{Q_{\text{baño}}}{T_{\text{baño}}} = 8,956 \left(0 - \frac{8,314}{29} \ln \frac{4000}{8000} \right) + \frac{-78,86}{623,15} = \\ &= 1,7797 - 0,1265 = \underline{\underline{1,6532 \text{ kJ/K}}}. \end{aligned}$$

Tema 8 - APLICACIONES DE LA SEGUNDA LEY

La Segunda Ley es muy útil para calcular interacciones (de calor y trabajo) en procesos internamente reversibles, integrando las expresiones

$$\delta Q_{\text{int.rev.}} = TdS \quad [8.1]$$

$$\delta W_{\text{int.rev.}} = PdV \quad \text{ó} \quad \delta W_{a,\text{int.rev.}} = -VdP \quad [8.2]$$

Los procesos reales se analizan por comparación con los reversibles, introduciendo unos parámetros llamados *rendimiento* o *eficiencia*.

La Segunda Ley permite también analizar si un proceso es posible o no, y si lo es, si es reversible o no.

1. ENTROPÍA GENERADA Y TRABAJO DISIPADO

Es posible relacionar el trabajo disipado con la entropía generada.

Partimos de la Primera y Segunda Ley en forma diferencial, para una masa de control sin variación de energía cinética ni potencial:

$$(P1) \quad dU = \delta Q - \delta W \quad \therefore \quad \delta W = \delta Q - dU \quad [8.3]$$

$$(P2) \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma \quad \therefore \quad \delta Q = TdS - T\delta\sigma \quad [8.4]$$

La energía interna se puede expresar, por la ecuación de Gibbs o relación fundamental, como

$$dU = TdS - PdV \quad [8.5]$$

Sustituimos [8.4] y [8.5] en [8.3] y queda que el trabajo se expresa como

$$\delta W = PdV - T\delta\sigma \quad [8.6]$$

Comparamos la ecuación [8.6] con la expresión general del trabajo, como suma del trabajo de fuerzas cuasiestáticas más el trabajo disipativo:

$$\delta W = P_e dV + \delta W_d \quad [8.7]$$

Se deduce fácilmente que el trabajo disipativo o disipado se relaciona directamente con la entropía generada:

$$\begin{aligned} \delta W_d &= (P - P_e)dV - T\delta\sigma \\ \therefore W_d &= \int (P - P_e)dV - \int T\delta\sigma \leq 0 \end{aligned} \quad [8.8]$$

Es decir, *las causas de la disipación de trabajo son los desequilibrios y la generación de entropía* (irreversibilidades).

2. TRABAJO EN PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

Los procesos de expansión y compresión en flujo tienen gran importancia en ingeniería:

- La **expansión** sucede en turbinas, toberas, etc., en las que la presión de un fluido se reduce para producir trabajo o para acelerar el propio fluido.
- La **compresión** ocurre en compresores, bombas, difusores, etc. Aquí el objetivo es aumentar la presión del fluido, a expensas de un aporte de trabajo al sistema o de una reducción de su energía cinética.

2.1 CÁLCULO DEL TRABAJO

Consideramos ahora la aplicación de las leyes de la termodinámica a *sistemas de producción o consumo de trabajo*, tales como turbinas, bombas o compresores. Suelen operar en régimen estacionario y flujo unidimensional, con lo que la primera ley queda

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right] \quad [8.9]$$

Cuando los cambios de altura y velocidad son pequeños,

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad [\text{kW}] \quad [8.10]$$

Dividiendo [8.10] por \dot{m} queda una ecuación expresada por unidad de masa que fluye a través del volumen de control:

$$q - w_a = h_2 - h_1 \quad [\text{kJ/kg}] \quad [8.11]$$

Por otro lado, se puede escribir para esa unidad de masa:

$$dh = Tds + vdP \quad [8.12]$$

que integrando entre la entrada y la salida queda

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 Tds + \int_1^2 vdP \quad [8.13]$$

Sustituyendo [8.13] en [8.11] obtenemos la interacción de trabajo del equipo:

$$w_a = \left(q - \int_1^2 Tds \right) - \int_1^2 vdP \quad [8.14]$$

Si recordamos la expresión del balance de entropía en volúmenes de control, flujo unidimensional:

$$\Delta \dot{S} = \dot{m}(s_2 - s_1) = \int_1^2 \left(\frac{\delta \dot{Q}}{T} \right) + \dot{\sigma} \quad \therefore \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta q}{T} \right) + \sigma \quad [8.15]$$

expresado en forma diferencial,

$$ds = \frac{\delta q}{T} + \delta \sigma \quad \therefore \quad Tds = \delta q + T\delta \sigma \quad \therefore \quad Tds \geq \delta q, \quad \text{pues } \delta \sigma \geq 0 \quad [8.16]$$

se deduce que el término entre paréntesis de [8.14] nunca es positivo, y se anula para un proceso reversible. Por tanto, para un **proceso reversible** se obtiene:

$$w_{a,rev} = - \int_1^2 vdP = - \int_1^2 \frac{dP}{\rho} \quad [8.17]$$

La integración de [8.17] requiere conocer cómo varía v a lo largo de un camino reversible (cuasiestático y sin disipación). Para el caso particular de un **gas ideal**, proceso **politrópico reversible**, sabemos que

$$Pv^n = \text{cte.} = P_1v_1^n = P_2v_2^n \quad \therefore \quad v = v_1 \left(\frac{P_1}{P} \right)^{1/n} \quad [8.18]$$

sustituyendo en [8.17] e integrando queda

$$w_{a,rev} = \frac{n}{n-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{nRT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \quad [8.19]$$

Para un **proceso adiabático en un gas ideal**, reversible o no, el trabajo se calcula mucho más sencillamente, a partir del P1:

$$w_a = -\Delta h = c_p(T_1 - T_2) \quad (\text{si } c_p \text{ es cte.}) \quad [8.20]$$

Si además es reversible, se conoce la línea de estados: proceso isoentrópico:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{c_p} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^R \quad [8.21]$$

Sustituyendo [8.21] en [8.20] se llega a una expresión del **trabajo reversible adiabático en un gas ideal**, en función de las presiones inicial y final (que es lo que suele estar determinado):

$$w_{a,rev} = c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p} \right] \quad (\text{gas ideal en flujo, adiabático, reversible}) \quad [8.22]$$

La ecuación [8.22] es idéntica a la [8.19], para $n = k$.

Para un **proceso cualquiera**, reversible o irreversible, el trabajo es

$$w_a \leq -\int_1^2 v dP = -\int_1^2 \frac{dP}{\rho} \quad [8.23]$$

La ec. [8.23] indica un límite de la cantidad de trabajo asociada a un volumen de control en régimen estacionario, en función de la variación de presión. Se aplica a expansión (turbinas) y compresión (compresores, bombas), con independencia de que haya o no interacciones en forma de calor. Se deduce de [8.17] que el trabajo es positivo cuando la presión disminuye (expansión), y negativo cuando la presión aumenta (compresión). El valor absoluto del trabajo depende del volumen específico del fluido de trabajo: el trabajo asociado a los líquidos, que tienen bajos volúmenes específicos (alta densidad), es mucho menor que el trabajo asociado a gases, que tienen volúmenes específicos elevados (densidad baja).

2.2 TRABAJO DE BOMBAS DE LÍQUIDOS

La ec. [8.23] es muy útil para calcular el trabajo de bombeo de líquidos. En estos casos el volumen específico es muy pequeño y puede aproximarse a un valor constante. La integración es inmediata:

$$w_a \leq -v(P_2 - P_1) = -\frac{P_2 - P_1}{\rho} \quad [8.24]$$

Para la compresión reversible de líquidos:

$$w_{a,rev} = -v(P_2 - P_1) = -\frac{P_2 - P_1}{\rho} \quad [8.25]$$

Ejemplo 8.1

En una planta industrial, se bombea agua a 25 °C y 1 bar hacia una caldera a 25 bar de presión, con un caudal de 10000 kg/h. Calcular la potencia de la bomba suponiendo que es reversible.

Solución

De la ec. [8.25], el trabajo de bomba reversible es:

$$\dot{W}_a = -\dot{m} \frac{P_2 - P_1}{\rho} = -\frac{10000/3600 \text{ [kg/s]}}{997,05 \text{ [kg/m}^3\text{]}} (2500 - 100) \text{ [kPa]} = -6,686 \text{ kW}$$

La densidad del agua se toma como constante a 25 °C.

2.3 COMPRESORES DE GASES. COMPRESIÓN POR ETAPAS

En la industria se emplean compresores para incrementar la presión de un gas hasta un valor determinado; la temperatura final del gas no tiene importancia. La pregunta es: ¿cuál es el modo más efectivo de comprimir un gas? Es decir, ¿qué proceso consume la menor cantidad de trabajo?

Suponemos cuatro procesos reversibles representativos para comprimir un gas desde P_1 hasta P_2 :

- Compresión adiabática
- Compresión isoterma
- Compresión politrópica ($1 < n < k$)
- Compresión en dos etapas adiabáticas con enfriamiento a la presión intermedia p_i .

En la Figura 8.1 se muestran los cuatro procesos en el diagrama P - v . Para todos, el estado inicial es el punto 1; sin embargo, el estado final es distinto en cada caso.

El trabajo de compresión en cada caso se puede calcular mediante la ec. [8.17]:

$$-w_a = \int_1^2 v dP \quad [8.17]$$

El trabajo es el área limitada entre el eje P y la curva respectiva. El área más pequeña en el diagrama P - v , que corresponde al consumo mínimo de trabajo, es el proceso de compresión isoterma (1-2b), mientras que la compresión adiabática (1-2a) es la que consume más trabajo. Por tanto, es deseable refrigerar el gas durante la compresión, de modo que su temperatura de salida sea lo más baja posible, para reducir el consumo de trabajo.

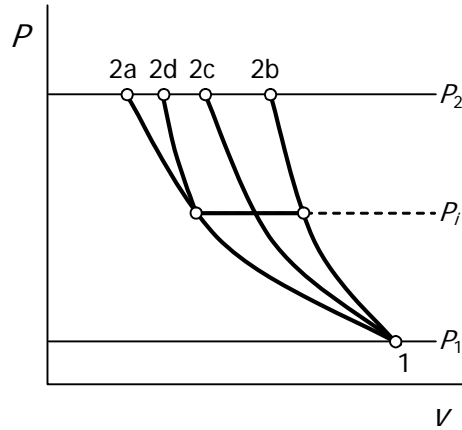


Figura 8.1 – Cuatro modos de comprimir un gas (procesos reversibles): (a) compresión isoterma; (b) adiabática; (c) politrópica con enfriamiento; (d) dos etapas adiabáticas, con enfriamiento intermedio hasta la temperatura inicial.

Sin embargo, en la práctica es difícil refrigerar el compresor durante la compresión, debido a la falta de superficies para la transferencia de calor. Por este motivo, es habitual dividir la **compresión en varias etapas**; cuanto mayor es la relación de presiones, son necesarias más etapas. Entre etapa y etapa, el gas se somete a un **enfriamiento** con un fluido refrigerante, normalmente agua o aire, hasta que recupera la temperatura ambiente. El trabajo de un compresor adiabático reversible en dos etapas con enfriamiento intermedio a presión P_i para un gas ideal se deduce de la ec. [8.22]:

$$w_a = (w_a)_{1i} + (w_a)_{i2d} = c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_1} \right)^{R/c_p} \right] + c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_i} \right)^{R/c_p} \right] \quad [8.26]$$

La presión intermedia óptima, P_i , es la que produce el mínimo consumo de trabajo en el compresor. Se calcula derivando w_a respecto a P_i e igualando a cero:

$$\frac{\partial w_a}{\partial P_i} = 0 \Rightarrow P_i \text{ óptima} \quad [8.27]$$

La presión intermedia óptima es la media geométrica:

$$(P_i)_{opt} = \sqrt{P_1 P_2} \quad [8.28]$$

El trabajo de compresión correspondiente es

$$w_a = 2c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{2c_p}} \right] \quad [8.29]$$

Del mismo modo, para un compresor con r etapas el trabajo de compresión óptimo es

$$w_a = rc_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{rc_p}} \right] \quad [8.30]$$

donde la relación de compresión en cada etapa viene dada por

$$\frac{P_{i+1}}{P_i} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/r} \quad [8.31]$$

En principio, se podría conseguir una compresión isoterma mediante un número infinito de etapas adiabáticas, con enfriamiento intermedio. En la práctica, el número de etapas de un compresor resulta de un compromiso entre el ahorro de trabajo y la complejidad y coste del compresor.

3. EFECTIVIDAD DE PROCESOS ADIABÁTICOS

Estudiamos ahora el cálculo del trabajo en procesos irreversibles en los que es posible estimar el grado de irreversibilidad. El caso más habitual son los procesos adiabáticos.

En un proceso adiabático, reversible, en flujo estacionario, la entropía no cambia (ec. [8.15]: $Q = 0$ y $\sigma = 0$); de este modo, el estado final viene determinado por la presión final P_2 y la entropía $s_2 = s_1$. El trabajo por unidad de masa en un proceso isoentrópico es

$$(w_a)_s = -(h_{2s} - h_1) \quad [8.32]$$

donde el subíndice s indica que el estado 2 tiene la misma entropía que el 1. El trabajo adiabático reversible, calculado con la ec. [8.32], es positivo para procesos de expansión y negativo para procesos de compresión.

En procesos adiabáticos irreversibles entre las mismas presiones, la entropía necesariamente tiene que aumentar (ec. [8.15]: $Q = 0$ y $\sigma > 0$):

$$s_2 > s_1 \quad [8.33]$$

Estos procesos se pueden representar en un diagrama $h-s$, Figura 8.2. Tanto en expansión como en compresión, el punto 2, que tiene la misma presión que $2s$ pero mayor entropía, tiene también mayor entalpía: $h_2 > h_{2s}$.

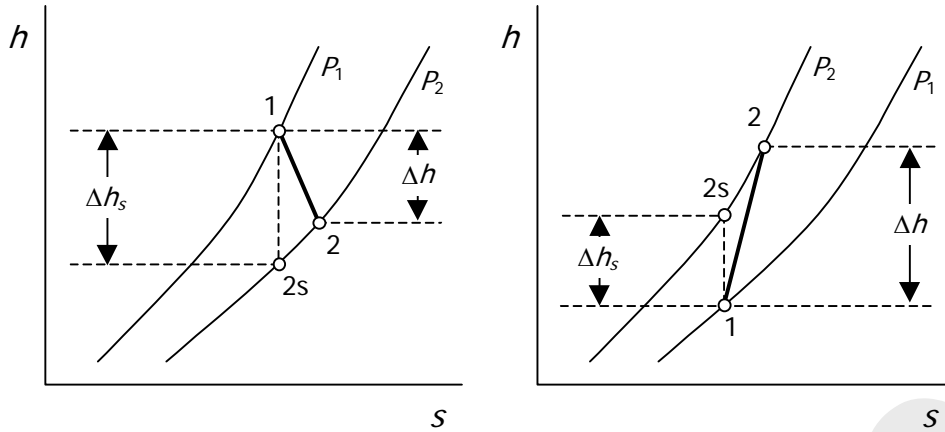


Figura 8.2 – Procesos de expansión y compresión adiabática: comparación del proceso isoentrópico y real.

Por tanto, en un proceso de **expansión** adiabática irreversible, **se obtiene menos trabajo** que en el proceso adiabático reversible entre las mismas presiones ($h_1 - h_2 < h_1 - h_{2s}$). El cociente entre el trabajo real y el reversible se llama **rendimiento isoentrópico** de la expansión; se define de modo que su valor sea menor que la unidad:

$$\eta_s = \frac{W_a}{(W_a)_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (\text{expansión}) \quad [8.34]$$

El rendimiento isoentrópico es una medida de la efectividad de un proceso adiabático real, respecto al proceso adiabático mejor posible, es decir, el proceso isoentrópico. Nunca es mayor que 1. El rendimiento isoentrópico de las grandes turbinas modernas es del orden de 0,92–0,96; para las turbinas pequeñas el rendimiento es sensiblemente menor, del orden de 0,7–0,9.

En una **compresión** adiabática reversible, **se gasta más trabajo** que en el proceso adiabático reversible entre las mismas presiones ($h_2 - h_1 > h_{2s} - h_1$). El cociente de ambos trabajos es el **rendimiento isoentrópico** de la compresión; se define a la inversa que en expansión, para que su valor sea menor que 1:

$$\eta_s = \frac{-(W_a)_s}{-W_a} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} \quad (\text{compresión}) \quad [8.35]$$

El concepto de rendimiento isoentrópico se puede extender a toberas y difusores. En estos casos no hay interacción de trabajo, sino cambio de energía cinética. En el caso de **toberas**, en las que se reduce la presión y se aumenta la velocidad, el rendimiento isoentrópico se define como con turbinas; recordando el balance de energía, ec. [8.9]:

$$0 = \underbrace{(h_2 - h_1)}_{<0} + \underbrace{\frac{c_2^2 - c_1^2}{2}}_{>0}$$

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{c_2^2 - c_1^2}{c_{2s}^2 - c_1^2} \quad (\text{toberas}) \quad [8.36]$$

Para **difusores**, en los que la presión aumenta a expensas de la energía cinética, el rendimiento es paralelo al definido para compresores:

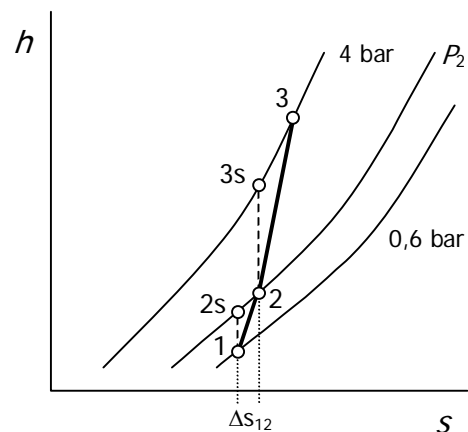
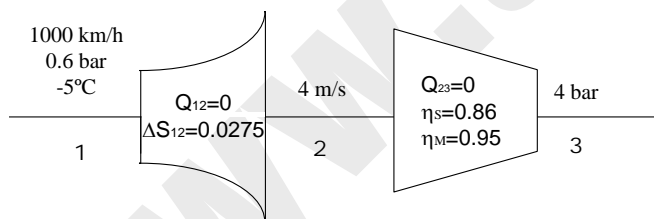
$$0 = \underbrace{(h_2 - h_1)}_{>0} + \underbrace{\frac{c_2^2 - c_1^2}{2}}_{<0}$$

$$\eta_s = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} = \frac{c_1^2 - c_{2s}^2}{c_1^2 - c_2^2} \quad (\text{difusores}) \quad [8.37]$$

Ejemplo 8.2

Un avión que circula a 1000 km/h, toma aire por un difusor cuya sección de entrada es de 10 cm de diámetro. El aire exterior está a 60 kPa y -5°C . El derrame en el difusor es adiabático, pero experimenta una variación de entropía de 0,0275 kJ/kg K, y disminuye su velocidad hasta la salida, que es de 4 m/s. El difusor alimenta un compresor adiabático con $\eta_s = 0,86$ y alcanza la presión de 400 kPa. (a) Calcular la temperatura, presión y diámetro de la sección de salida del difusor. (b) Calcular la potencia en kW del motor del compresor, si el rendimiento mecánico de dicho motor es de 0,95.

Solución



(a) Para el proceso 1-2, se aplica el P1:

$$q_{12} - w_{12} = \Delta h_{12} + \Delta ec_{12} + \Delta ep_{12} \quad \therefore \quad 0 = c_p(T_2 - T_1) + (c_2^2 - c_1^2)/2$$

$$\text{Despejando } T_2 = T_1 - (c_2^2 - c_1^2)/2c_p = 306,5 \text{ K} = 33,4^\circ\text{C}, \text{ donde } c_p = 7R/2 = (7/2)(8,3145)/29 \text{ kJ/kgK}$$

Conocido el dato de Δs_{12} , y considerado el aire como gas ideal, puede hallarse P_2 despejándola de la expresión de Δs en función del cambio de presión y temperatura en un GI:

$$\Delta s_{12} = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \Rightarrow P_2 = \mathbf{0,872 \text{ bar}}$$

Para hallar el diámetro de salida de 2, se recurre a la ley de la conservación de la masa entre 1 y 2: $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$. Si además se tiene en cuenta que $\dot{m} = \rho c A = c A / v$, puede obtenerse el diámetro a través del área según:

$\dot{m} = cA/v = c_1 A_1 P_1 / RT_1 = 1,704 \text{ kg/s} = c_2 A_2 P_2 / RT_2$ y $A_2 = \pi \phi_2^2 / 4$, de donde se obtiene que $\phi_2 = 73,9 \text{ cm}$

(b) Para hallar la potencia del motor del compresor, se emplea el dato del rendimiento isoentrópico [8.35]: $\eta_s = w_{23s} / w_{23}$, de modo que $w_{23} = w_{23s} / \eta_s$ donde 23 denota el proceso real y 23s el ideal si este proceso fuera reversible (es decir, es el proceso isoentrópico).

$$\text{A su vez, } w_{23s} = -(h_{3s} - h_2) = -c_p(T_{3s} - T_2). \quad [1]$$

Hay que obtener T_{3s} . Puesto que el proceso 2-3s es un proceso adiabático reversible, puede escribirse:

$$\Delta s_{23s} = 0 = c_p \ln(T_{3s}/T_2) - R \ln(P_{3s}/P_2) \Rightarrow T_{3s} = T_2 (P_3/P_2)^{R/c_p} = 306,5 (4/0,872)^{2/7} = 473,6 \text{ K}$$

$$\text{Sustituyendo en [1], } w_{23s} = -167,7 \text{ kJ/kg}$$

$$w_{23} = w_{23s} / \eta_s = -167,7 / 0,86 = -195 \text{ kJ/kg}$$

Ahora hay que tener en cuenta el rendimiento mecánico: Si w_{23} es la potencia que debe llegar al compresor para que funcione como se ha estudiado en el problema y tiene un rendimiento mecánico, esto es, pérdidas por rozamiento... habrá que realizar un aporte extra de potencia, a sabiendas de que se perderá, de forma que llegue la potencia adecuada al compresor. Así,

$$w_{23}^{\text{real}} = w_{23} / \eta_{\text{mec}} = -195 / 0,95 = -205,3 \text{ kJ/kg.}$$

$$\text{Multiplicando por la masa en flujo, } \dot{W}_{23}^{\text{REAL}} = w_{23}^{\text{REAL}} \dot{m} = -205,3 \cdot 1,704 = -349,8 \text{ kW}$$

Ejemplo 8.3

(Examen del 11/09/98) 18 kg/s de aire entran en una turbina a una cierta presión, a 800 °C y con una velocidad de 100 m/s. Al pasar por la turbina, el aire se expande adiabáticamente, pero no isoentrópicamente, y sale a velocidad de 150 m/s. Después entra en un difusor donde la velocidad se reduce hasta un valor despreciable y la presión aumenta hasta 1,01 bar. El aire se vierte a la atmósfera que se encuentra a esa presión.

(a) Si el proceso en el difusor se puede suponer isoentrópico y la turbina produce 3.600 kW, determinar la presión del aire entre la turbina y el difusor.

(b) Representar el proceso en un diagrama T-s, e indicar por qué piensa Vd. que se añade el difusor a la turbina.

(c) Sabiendo que el rendimiento isoentrópico de la turbina es de 0,90, calcular la variación de entropía del universo o entropía generada.

Datos: aire gas ideal, $c_p = 1,005 \text{ kJ/kg K}$; $k = 1,4$.

Solución

(a) Presión entre turbina y difusor.

Aplicando el 1^{er} principio a la turbina:

$$\dot{Q} = \dot{W} + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow 0 = \dot{W} + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow$$

$$0 = 3600 + 18 \cdot 1,005 \cdot (T_2 - 1073) + \frac{1}{2} \cdot 18 \cdot (150^2 - 100^2) \cdot 10^{-3} \Rightarrow T_2 = 867,8 \text{ K}$$

Aplicando el 1^{er} principio al difusor:

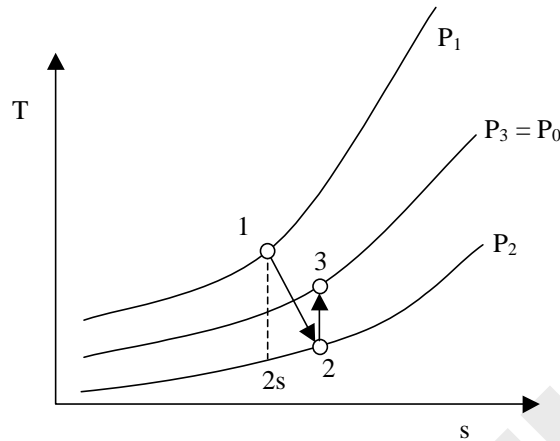
$$\dot{Q} = \dot{W} + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow 0 = 0 + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow$$

$$18 \cdot 1,005 \cdot (T_3 - 867,8) = -\frac{1}{2} \cdot 18 \cdot (0^2 - 150^2) \cdot 10^{-3} \Rightarrow T_3 = 879 \text{ K}$$

Conociendo T_3 y como se dice en el enunciado que el difusor es isoentrópico:

$$\Delta \dot{S}_{23} = 0 \Rightarrow \dot{m} \left(c_p \ln \frac{T_3}{T_2} - R \ln \frac{P_3}{P_2} \right) = 0 \Rightarrow 1,005 \ln \frac{879}{867,8} = \frac{0,4 \cdot 1,005}{1,4} \ln \frac{1,01}{P_2} \Rightarrow P_2 = 0,966 \text{ bar}$$

(b) Diagrama T-s.



El difusor se coloca después de la turbina para poder expandir en la turbina hasta P_2 menor que P_0 y obtener más trabajo. En el difusor se aprovecha la velocidad del aire a la salida de la turbina para alcanzar P_0 y poder expulsarlo a la atmósfera.

(c) Entropía generada.

$$\dot{\sigma} = \Delta \dot{S}_{univ} = \Delta \dot{S}_{sist.} + \Delta \dot{S}_{m.r.} = \Delta \dot{S}_{13} = \dot{m} \left(c_p \ln \frac{T_3}{T_1} - R \ln \frac{P_3}{P_1} \right)$$

$$\eta_{sturbina} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} = 0,9 \Rightarrow T_{2s} = 845 \text{ K}$$

$$\Delta \dot{S}_{12s} = 0 \Rightarrow \left(c_p \ln \frac{T_{2s}}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = 0 \Rightarrow P_1 = 2,23 \text{ bar}$$

$$\dot{\sigma} = 0,4834 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

4. TRABAJO Y CALOR EN PROCESOS ISOTERMOS

En los procesos isotermos reversibles, es posible calcular el trabajo y el calor haciendo uso de la entropía.

4.1 PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN SISTEMA CERRADO

En un sistema cerrado, el calor reversible transferido es

$$\delta Q = T dS$$

[8.1]

Se puede integrar fácilmente para un proceso isoterma, donde $T = \text{cte.}$,

$$Q = T\Delta S = T(S_2 - S_1) \quad [8.38]$$

El trabajo se puede calcular a partir de la primera ley,

$$W = Q - (U_2 - U_1) \quad [8.39]$$

También es posible calcular el trabajo directamente, pues se trata de un proceso reversible,

$$W = \int_1^2 PdV = m \int_1^2 Pdv \quad [8.40]$$

sin embargo, para integrar [8.40] es necesario conocer la relación entre P y v (o ρ) a lo largo del proceso, lo cual siempre puede ser bastante complejo. Está claro que el uso de la entropía simplifica grandemente estos cálculos.

4.2 PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN VOLUMEN DE CONTROL

En un volumen de control en régimen estacionario, el calor reversible se puede calcular como

$$\dot{Q} = T\Delta\dot{S} = T\left(\sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e\right) \quad [8.41]$$

Para un sistema con una entrada y una salida,

$$\dot{Q} = \dot{m}T(s_2 - s_1) \quad \therefore$$

$$\boxed{q = \dot{Q} / \dot{m} = T(s_2 - s_1)} \quad [8.42]$$

El trabajo se calcula a partir de la primera ley:

$$\begin{aligned} \dot{W}_a &= \dot{Q} - \Delta\dot{H} = T\left(\sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e\right) - \left(\sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e\right) \\ &= -\left[\sum_s \dot{m}_s (h_s - Ts_s) - \sum_e \dot{m}_e (h_e - Ts_e)\right] \end{aligned} \quad [8.43]$$

Para sistemas con una entrada y una salida,

$$\dot{W}_a = -\dot{m}[(h_2 - h_1) - T(s_2 - s_1)] \quad \therefore$$

$$\boxed{w_a = \dot{W}_a / \dot{m} = (h_1 - h_2) - T(s_1 - s_2)} \quad [8.44]$$

5. EFECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

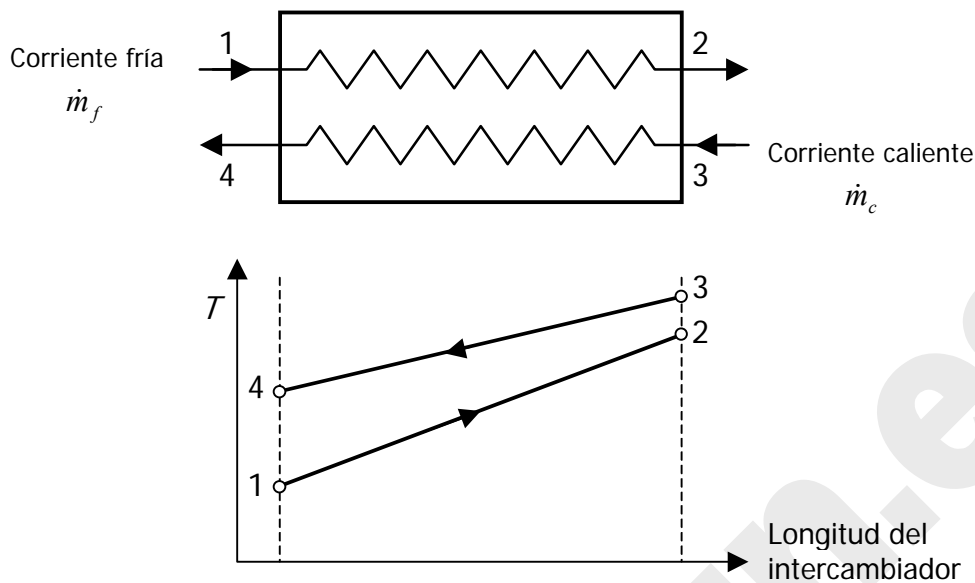


Figura 8.3 – Esquema de un intercambiador de calor en contracorriente. Se indica un posible perfil de temperaturas a lo largo del intercambiador.

La segunda ley permite también cuantificar la efectividad de intercambiadores de calor. Consideramos el intercambiador en contracorriente representado en la Figura 8.3. El análisis de la primera ley da

$$\dot{m}_f (h_2 - h_1) = \dot{m}_c (h_3 - h_4) \quad [8.45]$$

Este análisis sólo proporciona un balance entre el enfriamiento de la corriente caliente y el calentamiento de la corriente fría. Pero no dice nada sobre la eficacia de ese intercambio de calor, es decir, cuál sería el máximo intercambio de calor posible.

Un corolario de la segunda ley dice que no se puede transferir calor desde una corriente a baja temperatura hacia otra a temperatura mayor. Esto ocurre en cualquier punto intermedio del intercambiador, y también en los extremos:

$$T_2 \leq T_3 \quad \text{y} \quad T_1 \leq T_4 \quad [8.46]$$

Ambas condiciones deben cumplirse simultáneamente con independencia del diseño del intercambiador.

Supongamos ahora un caso particular: intercambiador con las dos corrientes isobaras y c_p constante. Se puede escribir la ec. [8.45] como

$$(\dot{m}c_p)_f (T_2 - T_1) = (\dot{m}c_p)_c (T_3 - T_4) \quad [8.47]$$

Si las capacidades caloríficas (producto $\dot{m}c_p$) son iguales para las dos corrientes, se habla de un **intercambiador balanceado** (líneas paralelas en la Figura 8.3):

$$(\dot{m}c_p)_f = (\dot{m}c_p)_c \Rightarrow T_2 - T_1 = T_3 - T_4 \quad \therefore T_3 - T_2 = T_4 - T_1 \quad [8.48]$$

El intercambiador más efectivo será el que cumple las igualdades de la ec. [8.46] (las líneas de la Figura 8.3 se solapan):

$$T_2 = T_3 \quad \text{y} \quad T_1 = T_4 \quad [8.49]$$

Si el **intercambiador no está balanceado**, sólo la corriente con menor capacidad calorífica puede –en el mejor de los casos– salir a la temperatura de entrada de la otra corriente:

$$T_2 = T_3 \quad \text{y} \quad T_1 < T_4 \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f < (\dot{m}c_p)_c \quad [8.50]$$

$$T_2 < T_3 \quad \text{y} \quad T_1 = T_4 \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f > (\dot{m}c_p)_c \quad [8.51]$$

Un intercambiador real opera con menor efectividad. La **efectividad** se mide como cociente entre el calor realmente transferido y el máximo calor que se podría transferir cumpliendo las restricciones termodinámicas:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{\text{calor transferido real}}{\text{calor máximo posible}} \quad [8.52]$$

Para un **intercambiador balanceado**:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1} = \frac{T_3 - T_4}{T_3 - T_1} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} \quad [8.53]$$

Para **intercambiador con c_p variable o no balanceado**:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{h_2 - h_1}{h(T_3) - h_1} \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f < (\dot{m}c_p)_c \quad [8.54]$$

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h(T_1)} \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f > (\dot{m}c_p)_c \quad [8.55]$$

$h(T_1)$ significa la entalpía de la corriente 3–4 a la temperatura T_1 .

Ejemplo 8.4

Gases de escape de una turbina se emplean para precalentar el mismo caudal de aire comprimido. Los caudales de ambas corrientes son de 5,0 kg/s, y las temperaturas de entrada son 450 °C y 200 °C. Determinar el calor intercambiado y las temperaturas de salida si la eficacia del intercambiador es $\varepsilon = 0,82$. Suponer que las propiedades de los gases de escape son idénticas a las del aire, $c_p = 1,0035$ kJ/kgK.

Solución

Nos referimos al esquema de la Figura 8.3, con $T_1=200$ °C, $T_3=450$ °C. Este intercambiador está balanceado (mismos caudales y calores específicos). Por tanto,

$$\dot{Q} = \varepsilon \dot{Q}_{\max} = \varepsilon \dot{m} (h_3 - h_1) = \varepsilon \dot{m} c_p (T_3 - T_1) = (0,82)(5,0)(1,0035)(450 - 200) = 1028,6 \text{ kW}$$

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p \Delta T \Rightarrow \Delta T = \dot{Q} / (\dot{m} c_p) = 1028,6 / (5,0 \times 1,0036) = 205 \text{ °C (igual para las dos corrientes).}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 405 \text{ °C}; \quad T_4 = T_3 - \Delta T = 245 \text{ °C.}$$

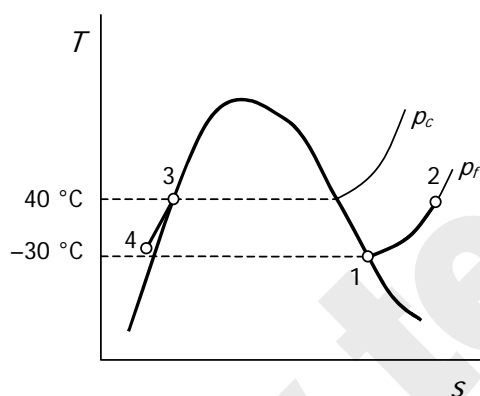
Obsérvese que la corriente fría sale (T_2) a **mayor** temperatura que la caliente (T_4). Pero eso no viola la segunda ley, pues esos dos puntos no están en contacto físico.

Ejemplo 8.5

Freón-12 líquido saturado a 40 °C se enfría con el mismo caudal de R-12 vapor saturado a -30 °C en un intercambiador en contracorriente. El caudal de ambas corrientes es de 0,8 kg/s. Determinar la temperatura de salida de cada corriente y el calor intercambiado, si (a) el intercambiador es ideal; (b) si la eficacia es de 0,85.

Solución

El diagrama T-s esquematiza el proceso de intercambio de calor; nótese que ambas corrientes están a diferente presión.



(a) Las propiedades de las corrientes se dan en la tabla siguiente (se subrayan los datos del enunciado):

Estado	T (°C)	P (kPa)	x	h (kJ/kg)
1	<u>-30</u>	100,1	<u>1,00</u>	174,50
2	40	<u>100,1</u>	-	215,60
3	<u>40</u>	958,8	<u>0,00</u>	74,50
4	-3	<u>958,8</u>	-	32,499

El intercambiador no está balanceado, pues aunque los caudales son iguales, los calores específicos son diferentes. Se pueden plantear dos posibilidades (ecs. [8.50] y [8.51]):

$$T_2 = T_3 \text{ y } T_1 < T_4, \text{ o bien } T_2 < T_3 \text{ y } T_1 = T_4.$$

Si suponemos cierto el segundo caso, $T_1 = T_4 = -30$ °C, $P_4 = 958,8$ kPa $\Rightarrow h_4 = h_f(-30 \text{ °C}) = 8,73$ kJ/kg.

$$\dot{m} (h_2 - h_1) + \dot{m} (h_4 - h_3) = 0 \Rightarrow h_2 = h_1 + h_3 - h_4 = 174,50 + 74,50 - 8,73 = 240,27 \text{ kJ/kg.}$$

En las tablas del R-12 (100 kPa), se lee $T_2 = 78$ °C $> T_3$, luego este caso es imposible.

Suponiendo ahora $T_2 = T_3 = 40$ °C, $P_2 = 100,1$ kPa $\Rightarrow h_2 = 215,60$ kJ/kg.

$$\dot{Q} = \dot{m} (h_2 - h_1) = -\dot{m} (h_4 - h_3) = 0,8(215,60 - 174,50) = \mathbf{32,88 \text{ kW.}}$$

$$h_4 = h_3 - (h_2 - h_1) = 33,40 \text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_4 = -3 \text{ °C.}}$$

$$(b) \text{ Si } \varepsilon = 0,85: \dot{Q} = 0,85 \dot{Q}_{\max} = 27,948 \text{ kW.}$$

$$\Delta h = \dot{Q} / \dot{m} = 27,948 / 0,8 = 34,94 \text{ kJ/kg; por tanto:}$$

$$h_2 = h_1 + \Delta h = 209,44 \text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_2 = 30 \text{ °C};} \quad h_4 = h_3 - \Delta h = 39,57 \text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_4 = 4 \text{ °C.}}$$

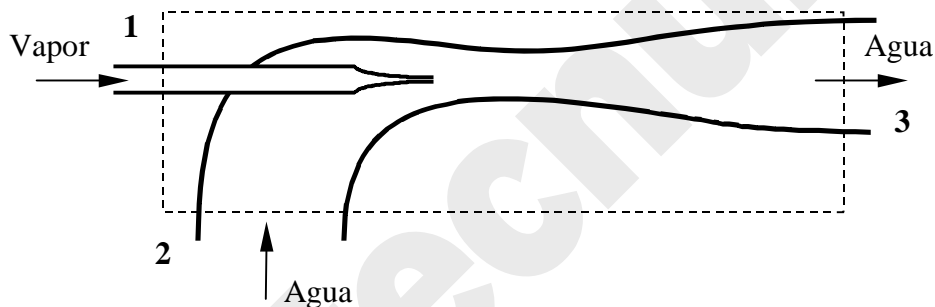
6. TEST DE IMPOSIBILIDAD DE PROCESOS

La segunda ley de la termodinámica permite identificar procesos que nunca pueden ocurrir, con independencia de los detalles del sistema. Un ejemplo es el llamado *móvil perpetuo de segunda especie* (PMM2) o máquina anti-Kelvin, es decir, un sistema capaz de producir trabajo interactuando con un solo foco térmico.

Un test general para un *proceso imposible* consiste en comprobar si viola la segunda ley de la termodinámica o alguno de sus corolarios. Un proceso que viola la segunda ley es evidente que es imposible.

Ejemplo 8.6

(Examen del 2/02/98) Un inventor solicita registrar una patente de un aparato llamado inyector, representado en la figura. De acuerdo con lo que el inventor sostiene, el equipo es adiabático y opera en régimen estacionario. Emplea vapor a 3 bar y 250 °C para bombear agua líquida a 1 bar y 20 °C. Afirma que la relación de caudales entre las corrientes es $\dot{m}_2 / \dot{m}_1 = 10$. Las dos corrientes se mezclan y salen del aparato como una única corriente a 5 bar.



- Determinar el estado de la corriente de salida, suponiendo que el equipo opera como afirma su inventor.
- Representar los tres estados del sistema en un diagrama T - s . Indique claramente la posición de los puntos en sus isotermas e isobaras.
- El funcionario de patentes, tras echar un vistazo a la solicitud, asegura que es imposible mezclar dos corrientes, ambas a baja presión, y obtener otra corriente a mucha mayor presión, sin que eso requiera el aporte de trabajo desde el exterior. Sin embargo, como es un burócrata prudente y experimentado, ha decidido contratarle a Vd. como consultor antes de rechazar la patente. ¿Cuál sería su informe? Indique si el invento es posible o no, y por qué.

Solución

- Estado de salida.

Se pone la tabla con las propiedades de todos los estados (subrayados los datos y en negrita lo que se pide):

Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
1	<u>300</u>	<u>250</u>	2967,87	7,5183
2	<u>100</u>	<u>20</u>	83,94	0,2931
3	<u>500</u>	82,56	346,12	1,1030

El estado 1 se obtiene directamente de la Tabla 22, página 33.

El estado 2 se obtiene interpolando en la Tabla 22, página 32.

Aplicando la ecuación de conservación de la masa:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \Rightarrow \dot{m}_3 = \dot{m}_1 + 10\dot{m}_1 = 11\dot{m}_1$$

Aplicando el 1^{er} Principio a un sist. abierto en rég. estacionario:

$$\dot{Q} = \dot{W}_a + \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_c + \Delta\dot{E}_p.$$

Todos los términos son nulos excepto la variación de entalpía (se trata de una mezcla adiabática):

$$\Delta\dot{H} = 0 \Rightarrow \dot{m}_3 h_3 - (\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2) = 0 \Rightarrow 11\dot{m}_1 h_3 - \dot{m}_1 h_1 - 10\dot{m}_1 h_2 = 0 \Rightarrow$$

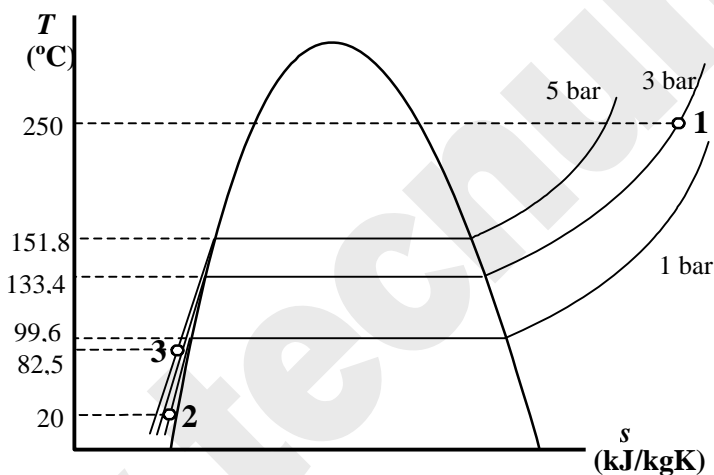
$$h_3 = (2967,87 + 10 \cdot 83,94) / 11 \Rightarrow \underline{h_3 = 346,12 \text{ kJ/kg.}}$$

Interpolando en la Tabla 22, página 33 se obtiene:

$$\underline{T_3 = 82,56 \text{ °C y } s_3 = 1,1030 \text{ kJ/kgK.}}$$

(b) Representación diagrama T - s .

Hay que tener en cuenta P , T y s de cada punto:



(c) Posibilidad del proceso.

Lo que determina o no la posibilidad del proceso es el cumplimiento o no del 2^o Principio. Se debe cumplir que la entropía generada sea mayor que cero.

$$\dot{\sigma} = \Delta\dot{S}_{sist.} + \Delta\dot{S}_{m.r.} > 0$$

$$\Delta\dot{S}_{m.r.} = 0, \text{ porque no hay intercambio de calor con el entorno.}$$

$$\Delta\dot{S}_{sit.} = \dot{m}_3 s_3 - (\dot{m}_1 s_1 + \dot{m}_2 s_2) = 0 \Rightarrow 11\dot{m}_1 (1,1030) - \dot{m}_1 (0,2931) - 10\dot{m}_1 (7,5183)$$

Como desconocemos el valor de \dot{m}_1 expresaremos el resultado dividiendo por el caudal (kg/s):

$$\frac{\dot{\sigma}}{\dot{m}} = 1,6837 \left[\frac{\text{kW/K}}{\text{kg/s}} \right] = 1,6837 [\text{kJ/kg K}] > 0. \text{ Luego, el proceso } \underline{\text{SI}} \text{ es posible; o mejor dicho, no es imposible (no viola P2).}$$

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 273–295.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 152–169.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 402–432.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 279–307.

www.technun.es

Tema 9 - MEZCLAS DE GASES IDEALES. AIRE HÚMEDO

En este tema se estudian las variables que describen las mezclas de gases ideales, y particularmente las mezclas de aire y vapor de agua. Se terminan estudiando los procesos básicos en los que interviene aire húmedo: acondicionamiento de aire, secado de sólidos y enfriamiento de agua. Los principios que hay que aplicar en estos procesos son el balance de materia (de aire y de agua) y el de energía.

1. PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS

1.1 FRACCIÓN MOLAR Y FRACCIÓN MÁSCICA

Se considera una mezcla gaseosa a presión P , temperatura T , y volumen V que contiene c componentes diferentes. Designaremos el *peso molecular*, la *masa* y el *número de moles* del componente i en la mezcla como M_i , m_i y N_i , respectivamente.

La masa total de la mezcla es la suma de las masas de los componentes individuales:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots + m_c = \sum_{i=1}^c m_i \quad [9.1]$$

Análogamente, el número de moles de la mezcla es la suma del número de moles de los componentes individuales:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots + N_c = \sum_{i=1}^c N_i \quad [9.2]$$

Usaremos la siguiente notación: una magnitud con subíndice se refiere al componente específico; sin subíndice, se refiere a la mezcla total.

La *fracción molar* del componente i se define como

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad [9.3]$$

Y la **fracción másica**, w_i como

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad [9.4]$$

Definimos el **peso molecular** de la mezcla como la media ponderada de todos los componentes:

$$M = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad [\text{kg/kmol}] \quad [9.5]$$

Ejemplo 9.1

Determinar el peso molecular del aire, suponiendo que está formado por oxígeno, nitrógeno, argón y vapor de agua, con fracciones molares 0,21; 0,78; 0,008 y 0,002, respectivamente.

Solución

Utilizamos la ec. [9.5], teniendo en cuenta que los pesos moleculares de O₂, N₂, Ar y H₂O son 31,999; 28,013; 39,948 y 18,015, respectivamente:

$$M = 0,21 \times 31,999 + 0,78 \times 28,013 + 0,008 \times 39,948 + 0,002 \times 18,015 = 28,926 \text{ kg/kmol}$$

1.2 ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

Las propiedades de las mezclas se describen como una combinación (media ponderada) de las propiedades de los componentes. Hay dos modos de estudiar mezclas de gases: uno se debe a Dalton y el otro a Amagat.

1.2.1 Presión parcial: regla de Dalton

Se considera una mezcla de c componentes que ocupa un volumen V a presión P y temperatura T . El modelo de Dalton describe las propiedades de la mezcla en función de las propiedades de los componentes individuales, cada uno a la temperatura y volumen de la mezcla, Figura 9.1.

Presión parcial es la contribución de cada componente a la presión total de una mezcla. En mezclas de gases ideales (sin interacción entre los componentes), se mide como la presión que ejercería cada componente de una mezcla por separado, si estuviera a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla. La regla de Dalton establece que la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total de la mezcla:

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots + p_c = \sum_{i=1}^c p_i \quad [9.6]$$

La regla de Dalton no es una propiamente una ley termodinámica, pues no se aplica universalmente a todas las mezclas. Sin embargo, es exacta cuando se aplica a mezclas de gases ideales donde la mezcla es a su vez un gas ideal. Su demostración es como sigue:

Aplicando la ecuación de estado térmica del GI a cada componente, la presión parcial del componente i será:

$$p_i = \frac{N_i RT}{V} \quad [9.7]$$

La presión total de la mezcla será

$$P = \frac{NRT}{V} \quad [9.8]$$

Dividiendo las ecuaciones [9.7] y [9.8], se obtiene:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad \therefore \quad p_i = x_i P \quad [9.9]$$

$$\therefore \quad \sum p_i = (\sum x_i)P = P \quad [9.10]$$

que demuestra la **regla de Dalton**, válida para mezclas ideales de gases ideales.

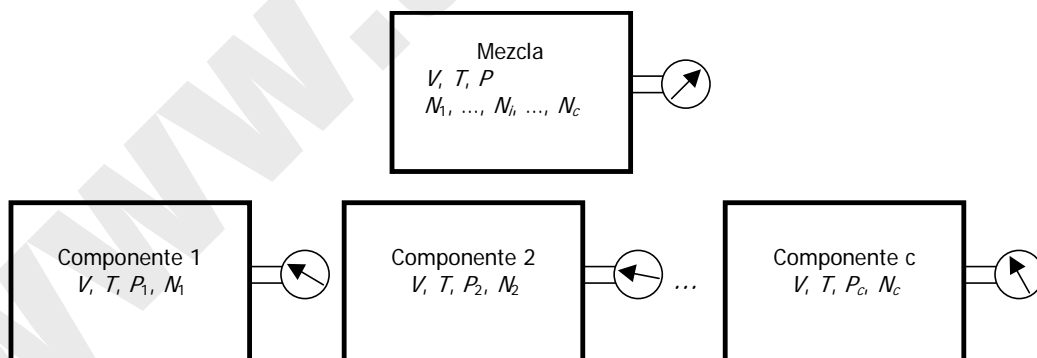


Figura 9.1 – Modelo de Dalton: presiones parciales. Es la presión que ejercería cada componente si estuviera él puro a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla.

La regla de Dalton se cumple relativamente bien con mezclas de gases reales a bajas presiones. Sin embargo, da grandes errores si se aplica a mezclas gaseosas a presiones elevadas o a disoluciones líquidas.

1.2.2 Volumen parcial: regla de Amagat

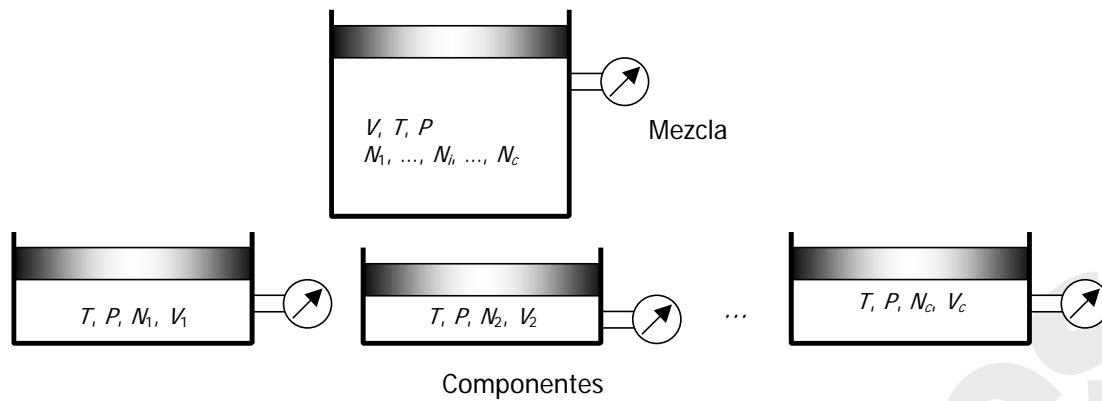


Figura 9.2 – Modelo de Amagat: volúmenes parciales. Es el volumen que ocuparía cada componente si estuviera él puro a la temperatura y presión de la mezcla.

Un concepto paralelo a la presión parcial es el **volumen parcial** v_i : volumen que ocuparía un componente de una mezcla, si estuviera él sólo a la presión y temperatura de la mezcla, Figura 9.2. En mezclas de gases ideales, la suma de volúmenes parciales es el volumen total (regla de Amagat):

$$V = \sum_{i=1}^c v_i \quad [9.11]$$

Lo mismo que la regla de Dalton, la de Amagat no es una ley termodinámica, pues no se cumple universalmente en todos los sistemas. Sin embargo, se cumple exactamente en mezclas de gases ideales cuando la mezcla es también un gas ideal. La demostración es análoga a la de Dalton:

$$\sum v_i = \sum \frac{N_i RT}{P} = \frac{(\sum N_i) RT}{P} = \frac{NRT}{P} = V \quad [9.12]$$

También se cumple que

$$\frac{v_i}{V} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad [9.13]$$

Por tanto, para gases ideales, las reglas de Dalton y Amagat son completamente equivalentes. Para mezclas de gases reales a altas presiones no se cumple la equivalencia. Sin embargo, se ha comprobado que en esas condiciones la regla de Amagat da mejores resultados que la de Dalton. En este capítulo usaremos la regla de Dalton, que es más conveniente para describir mezclas de gases ideales.

1.3 PROPIEDADES EXTENSIVAS: LEY DE GIBBS

Para calcular las propiedades de mezclas de gases ideales, usamos la **ley de Gibbs**: para mezclas que cumplen la regla de Dalton, la energía, entalpía y entropía de una mezcla

son iguales a las sumas de las energías, entalpías o entropías de los respectivos componentes individuales. Por ejemplo, para la entalpía:

$$H = \sum H_i = \sum m_i h_i \quad [\text{kJ}] \quad [9.14]$$

También se pueden expresar las propiedades específicas de las mezclas, dividiendo por la masa total:

$$h = H / m = \sum w_i h_i \quad [\text{kJ/kg}] \quad [9.15]$$

Del mismo modo, las ecuaciones [9.14]–[9.15] pueden expresarse para la entropía y la energía interna, y en función de magnitudes molares. También es válido para las derivadas de las funciones energéticas; en particular, para el calor específico de las mezclas:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum w_i h_i \right)_p = \sum w_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = \sum w_i c_{pi} \quad [\text{kJ/kgK}] \quad [9.16]$$

Ejemplo 9.2

Una parte de un recipiente aislado contiene 0,5 kg de aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a 0,4 MPa y 80 °C. La segunda parte del recipiente, de 0,1 m³ de volumen, contiene 1 kg de CO₂ (suponer gas ideal, $M = 44$, $k = 1,3$) a 0,8 MPa. Se rompe la membrana y se alcanza el equilibrio.

- (a) Determinar la presión y temperatura finales.
- (b) Determinar la presión parcial final de cada gas.
- (c) Determinar el calor específico medio isobaro de la mezcla.
- (d) Determinar la variación de entropía.
- (e) ¿Es reversible el proceso? Explíquelo.

Aire	CO ₂
$m = 0,5 \text{ kg}$	$m = 1 \text{ kg}$
$P = 0,4 \text{ MPa}$	$P = 0,8 \text{ MPa}$
$T = 80 \text{ °C}$	$V = 0,1 \text{ m}^3$

Solución

Denominamos con el subíndice 1 el estado inicial del aire; con 2 el del CO₂; y el estado final sin subíndice. Las condiciones iniciales y las propiedades de los gases son:

Est.	Sust.	P kPa	T K	V m ³	m kg	k	M kg/kmol	$N = m/M$ kmol	$R_g = R/M$ kJ/kgK	$c_v = R/(k-1)$ kJ/kgK	$c_p = kc_v$ kJ/kgK
1	Aire	400	353,15	0,1266	0,5	1,4	29	0,01724	0,2867	0,7168	1,0035
2	CO ₂	800	423,36	0,1000	1,0	1,3	44	0,02273	0,1890	0,6299	0,8189

(a) De la primera ley, $\Delta U = Q - W = 0 \quad \therefore m_1 c_{v1} (T - T_1) + m_2 c_{v2} (T - T_2) = 0$. De aquí,

$$T = (m_1 c_{v1} T_1 + m_2 c_{v2} T_2) / (m_1 c_{v1} + m_2 c_{v2}) = (0,5 \times 0,7168 \times 353,15 + 1,0 \times 0,6299 \times 423,36) / (0,5 \times 0,7168 + 1,0 \times 0,6299) = \mathbf{397,90 \text{ K}}$$

$$P = (N_1 + N_2) RT / (V_1 + V_2) = (0,5/29 + 1/44) \times 8,3145 \times 397,90 / (0,1266 + 0,1000) = \mathbf{583,6 \text{ kPa}}$$

(b) Las fracciones molares finales son: $x_1 = N_1/N = 0,01724 / (0,01724 + 0,02273) = 0,4314$; $x_2 = 1 - x_1 = 0,5686$.

Luego las presiones parciales son, por la ec. [9.9]: $p_1 = x_1 P = 0,4314 \times 583,63 = \mathbf{251,8 \text{ kPa}}$; $p_2 = \mathbf{331,9 \text{ kPa}}$.

(c) El calor específico isobaro de la mezcla, por la ec. [9.16]:

$$c_p = w_1 c_{p1} + w_2 c_{p2} = (0,5/1,5) 1,0035 + (1,0/1,5) 0,8189 = \mathbf{0,8804 \text{ kJ/kgK}}$$

(d) La variación de entropía se puede calcular en función del cambio de temperatura y presión de cada gas:

$$\begin{aligned} \Delta S &= m_1 [c_{p1} \ln(T/T_1) - R \ln(p_1/P_1)] + m_2 [c_{p2} \ln(T/T_2) - R \ln(p_2/P_2)] \\ &= 0,5 [1,0035 \ln(397,90/353,15) - 0,2867 \ln(251,8/400)] \\ &\quad + 1,0 [0,8189 \ln(397,90/423,36) - 0,1890 \ln(331,9/800)] = 0,1262 + 0,1155 = \mathbf{0,2417 \text{ kJ/K}} \end{aligned}$$

(e) El proceso es irreversible porque en este proceso adiabático la entropía ha aumentado. Las causas de la irreversibilidad son la transmisión de calor a través de una diferencia finita de temperaturas (el CO₂ estaba a mayor temperatura que el aire) y la expansión libre de los dos gases (no realizan trabajo en su expansión).

2. MEZCLAS GASEOSAS CON UN COMPONENTE CONDENSABLE

En el Tema 3 se vio que cualquier sustancia pura tiene una curva de saturación característica en el diagrama $P-T$, Figura 9.3. A una temperatura determinada, la presión de equilibrio de una sustancia pura en fase vapor (gas) (punto 1) no puede ser mayor que la presión de saturación (punto 2); cualquier intento de aumentar la presión por encima de la presión de saturación produce la condensación (licuación) del vapor.

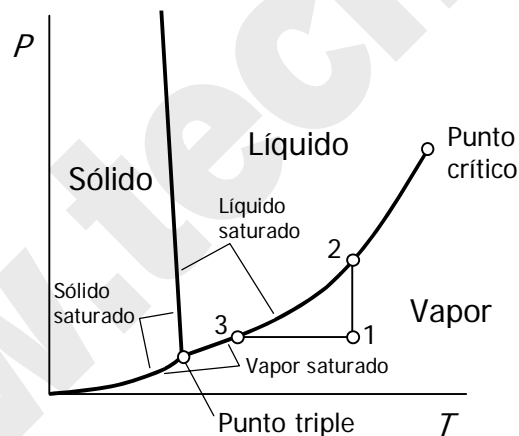


Figura 9.3 – Esquema del diagrama de fases (presión–temperatura) de una sustancia que se contrae al fundirse (agua): la pendiente de la línea S–L es negativa. El vapor (1) puede condensar por aumento de la presión a temperatura constante (2) o por disminución isobara de la temperatura (3).

Esto también se cumple si la sustancia es un componente de una mezcla gaseosa. Es decir, la **presión parcial** de un componente no puede ser mayor que la presión de saturación a la temperatura de la mezcla. Si se intenta aumentar la presión parcial de ese componente por encima de la saturación, se producirá la condensación de ese componente:

$$p_i^v \leq p_i^{\text{sat}}(T)$$

[9.17]

También puede producirse condensación por enfriamiento de la mezcla, hasta que la presión parcial del componente condensable es la de saturación (punto 3 de la Figura 9.3).

En este capítulo se estudian las propiedades de mezclas gaseosas en las que al menos uno de los componentes puede condensar parcialmente y separarse de la mezcla. Más concretamente, estudiaremos las propiedades de aire con vapor de agua. En este caso supondremos que todos los componentes de la fase gaseosa son gases ideales. El vapor de agua a bajas presiones también se puede considerar como gas ideal. El agua líquida, por supuesto, no es un gas ideal.

3. AIRE HÚMEDO

La Psicrometría estudia las propiedades de las mezclas de gases permanentes con vapores condensables. El caso más importante es la mezcla de aire con vapor de agua. Sin embargo, existen otras mezclas de interés industrial, como pueden ser vapores valiosos mezclados con aire o con otros gases permanentes (es el caso de la recuperación de disolventes en instalaciones de pintura). El estudio que se hace de otras mezclas es paralelo al de las mezclas aire-agua, sólo que en lugar de hablar de *humedad* se habla de *saturación*.

El aire está compuesto de varios componentes (oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, etc.), que nunca condensan en las aplicaciones habituales. Además, el aire incluye vapor de agua que puede condensar al enfriarse, o que se puede añadir al aire por vaporización de agua o mezcla con vapor. Consideraremos todos los componentes no condensables como *aire seco*, y el vapor de agua como *humedad*.

La diferencia fundamental del estudio de las mezclas aire-agua respecto a las mezclas de gases es que la *base de cálculo* no es la masa total del sistema, sino la *masa de aire seco*; así, en vez de fracción molar se habla de humedad molar, la entalpía específica no es por 1 kg de mezcla sino por 1 kg de aire seco, etc.

a) Presión de saturación

El agua tiene, a cada presión, una temperatura de saturación o ebullición; del mismo modo, a cada temperatura hay una presión en la que se produce el cambio de fase líquido-vapor (Figura 9.3). Su valor se puede leer en las tablas del vapor; no cambia por el hecho de que el vapor esté en mezcla con aire. Así, por ejemplo, a 20 °C el agua estará en fase de vapor si su presión (su presión parcial si está en mezcla) es menor que 2,3 kPa.

La presión de saturación del agua también puede obtenerse de correlaciones como la siguiente, válida entre 0 y 150 °C:

$$\ln \frac{p_s}{140974} = -\frac{3928,5}{231,67 + t} \quad (p_s \text{ en bar, } t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad [9.18]$$

O lo que es lo mismo,

$$p_s = \exp\left(\frac{16,461 t - 114,86}{t + 231,67}\right) \quad (p_s \text{ en kPa, } t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad [9.18]$$

Una correlación más exacta es la siguiente¹¹:

$$\ln p_s = \sum_{i=0}^6 g_i T^{i-2} + g_7 \ln T \quad (p_s \text{ en Pa, } T \text{ en K}) \quad (0 < t < 100 \text{ } ^\circ\text{C})$$

siendo los coeficientes:

$$\begin{aligned} g_0 &= -2.8365744 \times 10^3 \\ g_1 &= -6.028076559 \times 10^3 \\ g_2 &= 1.954263612 \times 10^1 \\ g_3 &= -2.737830188 \times 10^{-2} \\ g_4 &= 1.6261698 \times 10^{-5} \\ g_5 &= 7.0229056 \times 10^{-10} \\ g_6 &= -1.8680009 \times 10^{-13} \\ g_7 &= 2.7150305 \end{aligned}$$

Para la presión de vapor sobre hielo:

$$\ln p_s = \sum_{i=0}^4 k_i T^{i-1} + k_5 \ln T \quad (p_s \text{ en Pa, } T \text{ en K}) \quad (-100 < t < 0 \text{ } ^\circ\text{C})$$

siendo los coeficientes:

$$\begin{aligned} k_0 &= -5.8666426 \times 10^3 \\ k_1 &= 2.232870244 \times 10^1 \\ k_2 &= 1.39387003 \times 10^{-2} \\ k_3 &= -3.4262402 \times 10^{-5} \\ k_4 &= 2.7040955 \times 10^{-8} \\ k_5 &= 6.7063522 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

Las correlaciones inversas (a partir de la presión de saturación, calcular el punto de rocío T_d o el punto de escarcha T_f) son:

¹¹ B. Hardy, "ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range -100 to +100 C", *The Proceedings of the Third International Symposium on Humidity & Moisture*, Teddington, London, England, April 1998.

$$T_d = \frac{\sum_{i=0}^3 c_i (\ln p_s)^i}{\sum_{i=0}^3 d_i (\ln p_s)^i} \quad (p_s \text{ en Pa, } T_d \text{ en K) } (0 < t < 100 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\begin{aligned} c_0 &= 2.0798233 \times 10^2 \\ c_1 &= -2.0156028 \times 10^1 \\ c_2 &= 4.6778925 \times 10^{-1} \\ c_3 &= -9.2288067 \times 10^{-6} \\ d_0 &= 1 \\ d_1 &= -1.3319669 \times 10^{-1} \\ d_2 &= 5.6577518 \times 10^{-3} \\ d_3 &= -7.5172865 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$T_f = \frac{\sum_{i=0}^2 c_i (\ln p_s)^i}{\sum_{i=0}^3 d_i (\ln p_s)^i} \quad (p_s \text{ en Pa, } T \text{ en K) } (-150 < t < 0,01 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\begin{aligned} c_0 &= 2.1257969 \times 10^2 \\ c_1 &= -1.0264612 \times 10^1 \\ c_2 &= 1.4354796 \times 10^{-1} \\ d_0 &= 1 \\ d_1 &= -8.2871619 \times 10^{-2} \\ d_2 &= 2.3540411 \times 10^{-3} \\ d_3 &= -2.4363951 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

b) Humedad relativa

La humedad relativa ϕ es la relación entre la cantidad de vapor de agua contenido en cierta masa de aire y el que éste contendría si estuviese saturado de humedad a la misma temperatura. Suele expresarse en %:

$$\phi = \left(\frac{m_v}{m_v^{sat}} \right)_T = \frac{p_v}{p_s^{(t)}} \quad [9.19]$$

La humedad relativa es también la relación entre la presión de vapor y la presión de saturación a la misma temperatura (se deduce aplicando la ecuación de estado del GI): cociente p_1/p_2 de la Figura 9.3).

c) Humedad absoluta

La humedad absoluta indica cuántos kilogramos de vapor de agua acompañan a cada kilogramo de aire seco. Se relaciona con la presión parcial de vapor como sigue:

$$\omega \equiv \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v N_v}{M_a N_a} = 0,622 \frac{p_v}{p_a} = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{\phi p_s}{P - \phi p_s} \quad [9.20]$$

El factor 0,622 es el cociente de los pesos moleculares de agua y aire seco.

d) Volumen específico del aire húmedo

$$v_h = \left(\frac{1}{29} + \frac{\omega}{18} \right) \frac{RT}{P} \quad [\text{m}^3/\text{kg a.s.}] \quad [9.21]$$

e) Densidad del aire húmedo

$$\rho = \frac{\text{masa}}{v_{\text{total}}} = \frac{m_a + m_v}{m_a v_h} = \frac{1 + \omega}{v_h} \quad [\text{kg a.h./m}^3] \quad [9.22]$$

f) Entalpía específica del aire húmedo por kg de aire seco

La entalpía de una mezcla de aire seco y vapor de agua es la suma de las entalpías de cada uno de los componentes individuales, **regla** de Gibbs [9.15]:

$$H_{\text{aire húmedo}} = H_{\text{aire seco}} + H_{\text{vapor de agua}} \quad [\text{kJ}]$$

Por unidad de masa de aire seco, la entalpía específica se expresa

$$h = h_a + \omega h_v \quad [\text{kJ/kg a.s.}] \quad [9.23]$$

La entalpía del aire seco h_a se puede calcular como la entalpía de un gas ideal; la entalpía del vapor, leyendo en las tablas de vapor de agua. Sin embargo, en psicrometría se suelen emplear expresiones sencillas suponiendo calores específicos constantes:

$$h_a = h_{a,ref} + c_{p,a}(T - T_{ref}) \quad (\text{aire seco}) \quad [9.24a]$$

$$h_v = h_{g,ref} + c_{p,v}(T - T_{ref}) \quad (\text{vapor de agua}) \quad [9.24b]$$

$$h = h_a + \omega h_v \quad (\text{aire húmedo}) \quad [9.24c]$$

$$h_f = h_{f,ref} + c_{p,liq}(T - T_{ref}) \quad (\text{agua líquida}) \quad [9.24d]$$

Suele tomarse como referencia:

- $T_{ref} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $h_{a,ref} = 0$
- $h_{f,ref} = 0$ (agua líquida saturada a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$)
- $h_{g,ref} = h_{fg0} = 2501,7 \text{ kJ/kg}$ (vapor de agua saturado a T_{ref} : entalpía de vaporización a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Además, se toman como constantes los calores específicos:

- $c_{p,a} = 1,005 \text{ kJ/kg K}$ (aire gas perfecto)
- $c_{p,v} = 1,82 \text{ kJ/kg K}$ (vapor de agua gas perfecto)
- $c_{p,liq} = 4,190 \text{ kJ/kg K}$.

De este modo, las expresiones anteriores quedan, en kJ/kg:

$$h_a = c_{pa}t = 1,005(t / ^\circ\text{C}) \quad (\text{aire seco}) \quad [9.25a]$$

$$h_v = h_{fg0} + c_{pv}t = 2501,7 + 1,82(t / ^\circ\text{C}) \quad (\text{vapor de agua}) \quad [9.25b]$$

$$h = c_{pa}t + \omega(h_{fg0} + c_{pv}t) = 1,005(t / ^\circ\text{C}) + \omega[2501,7 + 1,82(t / ^\circ\text{C})] \quad (\text{aire húmedo}) \quad [9.25c]$$

$$h_f = c_{p,liq}t = 4,190(t / ^\circ\text{C}) \quad (\text{agua líquida}) \quad [9.25d]$$

donde t es la temperatura en grados Celsius, y $0^\circ\text{C} \leq t \leq 40^\circ\text{C}$.

g) Calor específico del aire húmedo por kg de aire seco

En intervalos pequeños de temperatura se pueden tomar como constantes el calor específico del aire seco $c_{p,a} = 1,005$ kJ/kg K, y el del vapor de agua $c_{p,v} = 1,82$ kJ/kg K (gases perfectos); con ello:

$$c_h = c_{pa} + c_{pv}\omega = 1,005 + 1,82 \omega \quad [\text{kJ/kg a.s. K}] \quad [9.26]$$

4. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL AIRE HÚMEDO

Para poder realizar balances de energía con aire húmedo, es necesario conocer la entalpía del aire, y ésta depende de la humedad absoluta (ec. [9.25c]), además de la temperatura. Existen varios métodos de determinación de la humedad absoluta del aire. Tres de ellos se basan en la medida de la temperatura final de un proceso determinado: temperatura de rocío, temperatura de saturación adiabática y temperatura de bulbo húmedo.

4.1 TEMPERATURA DE ROCÍO

Temperatura de rocío es aquella para la cual se alcanza la saturación tras un enfriamiento isobaro.

Se determina enfriando el aire, y observando cuál es la temperatura a la que se inicia la condensación, observando el empañamiento de una placa metálica brillante. Como el proceso de enfriamiento es isobaro, la presión de saturación del agua a esa temperatura de rocío, será la presión parcial del vapor estudiado. Con p_v y P (ec. [9.20]) se determina ω .

El enfriamiento hasta el punto de rocío es el proceso 1–3 de la Figura 9.4. El punto 3 es aire saturado, es decir, mezcla de aire y vapor de agua saturado. Otro proceso de saturación de aire (pero distinto del punto de rocío) es la compresión isoterma (proceso 1–2 de la Figura 9.4).

Si el aire se continúa enfriando por debajo de la temperatura de rocío, punto 3 (o se continúa comprimiendo por encima del punto 2), se separa agua líquida (formación de *nie-*

bla). En caso de que la temperatura de rocío sea menor que el punto triple del agua (0,01 °C), en vez de agua líquida se forma hielo, es decir, **escarcha**.

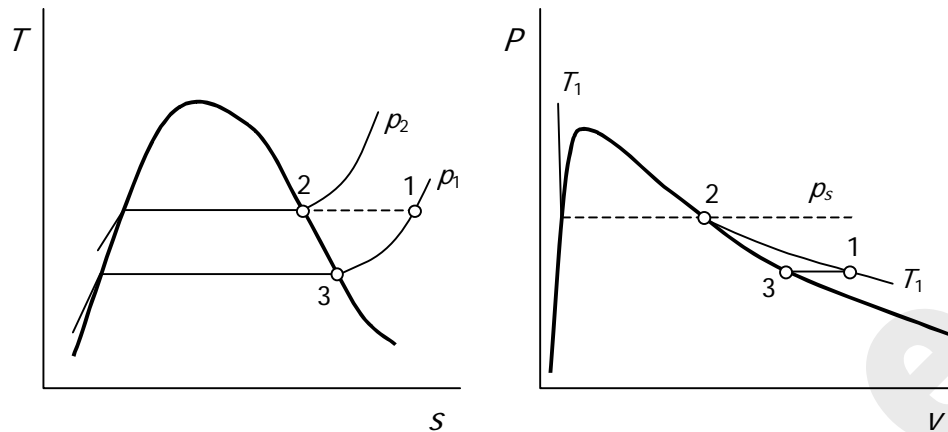


Figura 9.4 – Diagramas T - s y P - v del vapor de agua contenido en el aire húmedo (ver Figura 9.3). Dos posibles procesos de saturación de aire: por compresión isoterma (proceso 1-2) y por enfriamiento isobaro (proceso 1-3).

4.2 TEMPERATURA DE SATURACIÓN ADIABÁTICA

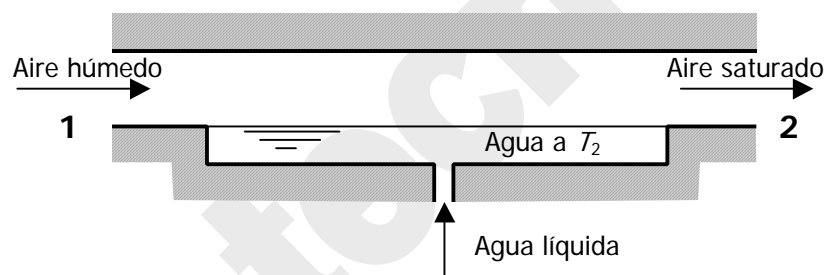


Figura 9.5 – Temperatura de saturación adiabática del aire.

Cuando se mezcla adiabáticamente agua líquida con aire húmedo, el aire se humidifica (aumenta su humedad absoluta), y generalmente, cambia su temperatura. El proceso puede continuar hasta que el aire se satura. La temperatura final del aire saturado depende de las condiciones iniciales del aire húmedo y de la temperatura del agua.

El concepto de **saturación adiabática** describe un caso especial de saturación de aire, en el que la temperatura final del aire saturado es exactamente igual a la del agua de alimentación. Para unas condiciones dadas de aire húmedo (P , T y ω), hay un valor único de temperatura de saturación adiabática. El proceso se esquematiza en la Figura 9.5.

La relación entre la temperatura de saturación adiabática T_2 y las condiciones del aire P_1 , T_1 y ω_1 , se puede deducir a partir de las ecuaciones de balance de materia y energía:

- balance másico de aire: $\dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a1} = \dot{m}_a$ [kg a.s./s] [9.27]

- balance másico de agua: $\dot{m}_a \omega_2 = \dot{m}_a \omega_1 + \dot{m}_L$ [kg vapor/s] [9.28]

- balance energético: $\dot{m}_a h_2 = \dot{m}_a h_1 + \dot{m}_L h_{f2}$ [kJ/s] [9.29]

Se despeja \dot{m}_L de [9.28], se sustituye en [9.29], y se divide por \dot{m}_a ; queda:

$$h_2 = h_1 + (\omega_2 - \omega_1)h_{f2} \quad [9.30]$$

o bien, sustituyendo h por su expresión en función de T y ω , [9.24]:

$$c_{pa}T_2 + \omega_2(h_{fg0} + c_{pv}T_2 - h_{f2}) = c_{pa}T_1 + \omega_1(h_{fg0} + c_{pv}T_1 - h_{f2}) \quad [9.31]$$

De la ec. [9.31] se puede despejar ω_1 en función de T_2 . De este modo, midiendo T_2 se puede calcular la humedad específica inicial del aire húmedo:

$$\omega_1 = \frac{c_{pa}(T_2 - T_1) + \omega_2(h_{fg0} + c_{pv}T_2 - h_{f2})}{h_{fg0} + c_{pv}T_1 - h_{f2}} \quad [9.32]$$

donde ω_2 se puede calcular a partir de la ec. [9.20]:

$$\omega_2 = \omega_s = 0,622 \frac{p_s(T_2)}{P - p_s(T_2)} \quad [9.33]$$

4.3 TEMPERATURA DE BULBO HÚMEDO

La medida de la humedad absoluta con los dos métodos anteriores (punto de rocío y temperatura de saturación adiabática) es poco práctica:

- para medir el punto de rocío se necesita disponer de un sistema de refrigeración, que sea capaz de enfriar el aire de modo controlado;
- y la medida de la temperatura de saturación adiabática nos obliga a añadir agua exactamente a la temperatura que se pretende medir, lo cual sólo es posible por prueba y error.

Un método mucho más práctico para medir la humedad absoluta es el empleo de dos termómetros, uno de bulbo seco y el otro de bulbo húmedo, Figura 9.6.

El termómetro de bulbo seco mide la temperatura del aire. El de bulbo húmedo se rodea de un paño empapado en agua. El agua se evapora del paño hacia el aire, lo que provoca una disminución de la temperatura del agua en el paño. La temperatura final que alcanza depende de la humedad del aire: cuanto más baja sea la humedad (aire más seco), mayor será el descenso de la temperatura en el termómetro de bulbo húmedo.

La temperatura de bulbo húmedo depende de la velocidad de transferencia de calor (se establece un flujo de calor entre el agua del paño y el aire del entorno, más caliente) y de la velocidad de transferencia de materia (flujo de agua desde el paño al aire). El pa-

rámetro que mide el cociente entre estos dos procesos es el número de Lewis, Le : cociente entre la difusividad térmica, α , y la difusividad másica, D :

$$Le = \alpha / D \quad [9.34]$$

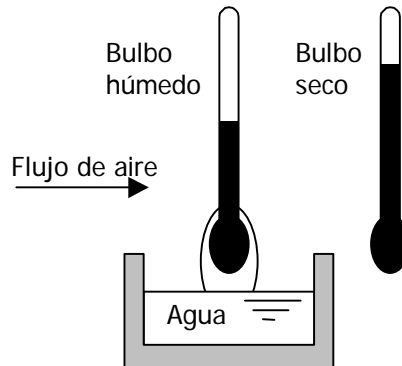


Figura 9.6 – Termómetro de bulbo húmedo.

Para el aire, el número de Lewis es muy próximo a la unidad. Por este motivo, la temperatura de bulbo húmedo es prácticamente igual a la temperatura de saturación adiabática. De este modo, midiendo simultáneamente la temperatura de bulbo seco T_1 y la de bulbo húmedo T_2 , mediante la ec. [9.32] se puede calcular la humedad absoluta.

4.3.1 Correlaciones para la temperatura de bulbo húmedo

a) Temperatura de bulbo húmedo a partir de t y ϕ (a $P = 1$ atm)

$$t_w [^\circ\text{C}] = -5,806 + 0,672 t - 0,006 t^2 + (0,061 + 0,004 t + 9,9 \times 10^{-5} t^2) \phi + (-3,3 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-6} t - 10^{-7} t^2) \phi^2 \quad [9.35]$$

[t en $^\circ\text{C}$, ϕ en %]

(bastante error).

b) Humedad relativa a partir de t , t_w y P

Unidades: t , t_w [$^\circ\text{C}$], P [kPa], ϕ [%]

1. Se calcula un factor de conversión A :

$$A = 0,00066(1,0 + 0,00115 \cdot t_w) \quad [9.36]$$

2. Presión de saturación a t_w :

$$p_s(t_w) = \exp((16,461 \cdot t_w - 114,86)/(t_w + 231,67)) \quad [\text{kPa}] \quad [9.18]$$

3. Presión de vapor de agua:

$$p_v = p_s(t_w) - A \cdot P (t - t_w) \quad [\text{kPa}] \quad [9.37]$$

4. Presión de saturación a t :

$$p_s(t) = \exp((16,461 \cdot t - 114,86)/(t + 231,67)) \quad [\text{kPa}] \quad [9.18]$$

5. La humedad relativa es:

$$\phi = 100 p_v / p_s(t) \quad [\%] \quad [9.19]$$

Ejemplo 9.3

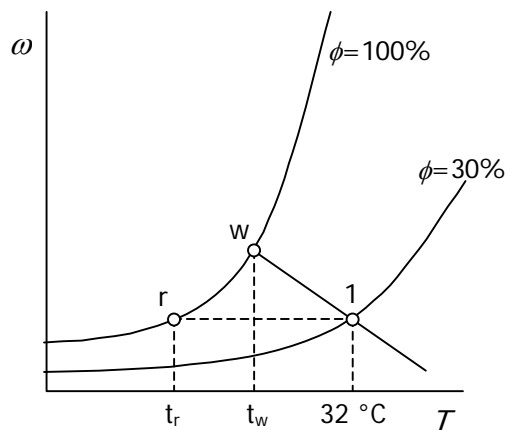
Un parte meteorológico indica los siguientes datos tomados a mediodía en San Sebastián: presión a nivel del mar, 1018 mbar; humedad relativa 30%; temperatura del aire 32 °C; del mar 18 °C. Calcular:

- 1) Presión de saturación.
- 2) Presión del vapor de agua.
- 3) Humedad absoluta.
- 4) Volumen específico en m^3/kg a.s.
- 5) Densidad en kg de aire húmedo / m^3 .
- 6) Entalpía (kJ/kg a.s.).
- 7) Temperatura de rocío.
- 8) Calor que hay que retirar a un m^3 de aire húmedo para que llegue a saturación.
- 9) Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones.

Solución

Los datos del enunciado son: $P=101,8$ kPa; $\phi=0,30$; $T=32$ °C. La temperatura del mar no tiene relevancia para nuestros cálculos.

- 1) Presión de saturación: de [9.18], $\ln(p_s/140974) = -3928,5/(231,67+32) = -14,899 \therefore$
 $p_s = 0,04769$ bar = 4,769 kPa.
 También: de las tablas del vapor, $p_s(32 \text{ °C}) = 4,765$ kPa.
- 2) Presión del vapor de agua: de [9.19], $p_v = \phi p_s = (0,30)(4,769) = 1,431$ kPa.
- 3) Humedad absoluta: de [9.20], $\omega = 0,622 p_v / (P - p_v) = (0,622)(1,431) / (101,8 - 1,431) = 0,00887$ kg v./kg a.s.
- 4) Volumen específico: de [9.21],
 $v = (1/29 + \omega/18)RT/P = (1/29 + 0,00887/18)(8,3145)(32+273)/101,8 = 0,8713$ m^3/kg a.s.



- 5) Densidad: de [9.22], $\rho = (1 + \omega)/v = 1,00887/0,8713 = 1,158$ kg/m^3 .

- 6) **Entalpía:** $h = c_{pa}t + \omega(h_{fg0} + c_{pv}t) = (1,005)(32) + (0,00887)(2501,7 + 1,82 \times 32) = 54,86 \text{ kJ/kg a.s.}$
- 7) **Temperatura de rocío:** despejando t de [9.18] para $p_s = p_v = 1,431 \text{ kPa} = 0,01431 \text{ bar}$:
 $t_r = -231,67 - 3928,5 / \ln(p_s / 140974) = 12,3 \text{ }^\circ\text{C}$
 También: de las tablas del vapor, para $p_s = p_v = 1,431 \text{ kPa}$, $t_r = 12,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (interpolando).
- 8) **Calor para alcanzar la saturación:** por kg de aire seco, $q = h_r - h$ [kJ/kg a.s.].
 En el punto de rocío, $\omega_r = \omega = 0,00887 \text{ kg v./kg a.s.}$; $h_r = c_{pa}t_r + \omega(h_{fg0} + c_{pv}t_r) = 34,74 \text{ kJ/kg a.s.}$
 (de [9.25c]).
 Por tanto, $Q[\text{kJ/m}^3] = q[\text{kJ/kg a.s.}] / v[\text{m}^3/\text{kg a.s.}] = (34,74 - 54,86) / 0,8713 = 23,09 \text{ kJ/m}^3$.
- 9) **Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones:** es la temperatura de bulbo húmedo. Es necesario resolver T_2 en las ec. [9.32] y [9.33]. Resolviendo por tanteos se obtiene: $t_2 = t_w = 19,4 \text{ }^\circ\text{C}$.
 De forma más simplificada: aproximando el proceso de saturación adiabática a una isoen-tálpica,
 $h_w = h = 54,86 \text{ kJ/kg a.s.}$ En las tablas de aire saturado, esa entalpía corresponde a $t_w = 19,2 \text{ }^\circ\text{C}$.
 La precisión es más que suficiente.

Ejemplo 9.4

El aire húmedo tiene bastante que ver con los fenómenos meteorológicos. Es posible aplicar el modelo sencillo de atmósfera descrito en el problema 5.3 (decrecimiento lineal de la temperatura con la atmósfera) para determinar a qué altura se forma la primera capa de nubes. Aplicarlo a un día con $T_0 = 300 \text{ K}$ ($27 \text{ }^\circ\text{C}$), $P_0 = 100 \text{ kPa}$ (1000 mbar), $\phi_0 = 30 \%$. Suponer $c_p = 1,005 \text{ kJ/kgK}$, $k = 1,4$, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Solución

Aplicando el balance de energía se deduce el perfil de temperatura para el aire que asciende adiabáticamente por convección natural (sin considerar el sol ni el viento) (ver problema 5.3):

$$T = T_0 - (g/c_p)z \quad [1]$$

La presión total varía con la temperatura según la expansión adiabática reversible de un gas perfecto:

$$P = P_0 (T/T_0)^{k/(k-1)} \quad [2]$$

Supondremos que la humedad absoluta se mantiene constante, mientras no se alcance la saturación. La presión de saturación se calcula por [9.18]. Luego la humedad absoluta es, por [9.20],

$$\omega = 0,622 \phi_0 p_{s0} / (P_0 - \phi_0 p_{s0}) \quad [3]$$

A una determinada altura, con una presión total P , la presión de vapor se deduce de [9.20]:

$$p_v = \omega P / (0,622 + \omega) \quad [4]$$

Y la humedad relativa será

$$\phi = p_v / p_s \quad [5]$$

donde p_s se calcula a cada temperatura por [9.18]. El nivel inferior de nubes se encontrará para $\phi = 100\%$. Con las ecuaciones anteriores se puede deducir la altura z .

Para los datos del problema: $T_0 = 300 \text{ K}$; $P_0 = 100000 \text{ Pa}$; $p_{s0} = 3544 \text{ Pa}$; $\phi_0 = 30\%$; $\omega = 0,006685 \text{ kg v/kg a.s.}$; $\phi = 1$ se cumple para: $p_v = p_s = 804 \text{ Pa}$; $P = 75616 \text{ Pa} = 0,756 \text{ bar}$; $T = 277 \text{ K} = 4 \text{ }^\circ\text{C}$; $z = 2355 \text{ m}$.

Luego el nivel de nubes estará a unos 2350 m, siempre que se cumplan las hipótesis del problema.

Nota: mejor habría que usar el calor específico húmedo, [9.26], en vez del calor específico del aire seco.

5. DIAGRAMA PSICROMÉTRICO

El diagrama psicrométrico es la representación gráfica de las propiedades del aire húmedo, a una determinada presión total (generalmente, a 1 atm estándar = 101,325 kPa). Se representa en ordenadas la humedad absoluta ω , y en abscisas la temperatura t del aire (temperatura de bulbo seco), Figura 9.7.

Atraviesan el diagrama una serie de isolíneas: de humedad relativa ϕ constante; de temperatura de bulbo húmedo t_w y de saturación adiabática t_s constantes (que en el sistema aire-agua coinciden); así como líneas de isoentálpicas $h = \text{cte.}$ o isocoras $v = \text{cte.}$

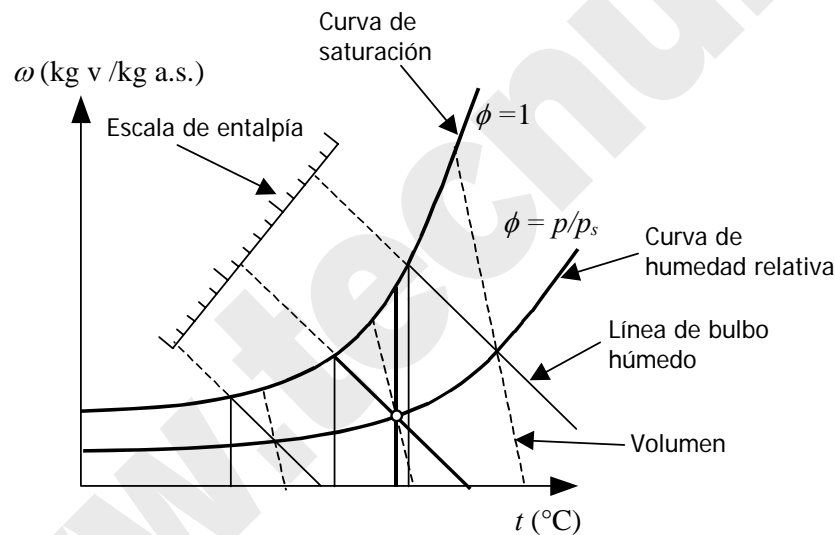


Figura 9.7 – Esquema del diagrama psicrométrico.

1) Curva de saturación. Limita el diagrama la curva de $\phi = 100\%$. Se deduce de la ec. [9.20]:

$$\omega_s(t) = 0,622 \frac{p_s(t)}{P - p_s(t)} \quad [9.38]$$

Los valores de la presión de saturación de agua $p_s(t)$ se pueden tomar de las tablas del vapor, o de correlaciones como la ec. [9.18]. Esta curva es distinta según sea la presión total P .

2) Líneas de humedad relativa. Sabiendo que por definición

$$\phi = \frac{p_v}{p_s} \quad [9.19]$$

las líneas de humedad relativa ϕ constante vienen dadas por la ec. [9.20]:

$$\omega(t) = 0,622 \frac{\phi p_s(t)}{P - \phi p_s(t)} \quad [9.20]$$

Cada línea de humedad relativa tiene su propia asíntota. Estas curvas son distintas según sea la presión total P .

3) Líneas isoentálpicas. La ecuación de las isoentálpicas es:

$$h = c_{pa}t + \omega(h_{fg0} + c_{pv}t) = 1,005(t/^\circ\text{C}) + \omega[2501,7 + 1,82(t/^\circ\text{C})] \quad [9.25c]$$

Es decir, las líneas de entalpía constante en el diagrama $\omega-t$ son:

$$\omega = \frac{h - c_{pa}t}{h_{fg0} + c_{pv}t} = \frac{h - 1,005t}{2501,7 + 1,82t} \quad [9.39]$$

El primer miembro del denominador (2501,7) es mucho mayor que el segundo, por lo que las líneas de entalpía constante son prácticamente líneas rectas. Estas líneas son independientes de la presión total P .

4) Líneas de bulbo húmedo constante y de saturación adiabática: se deducen a partir de la ec. [9.32]. Estas líneas son prácticamente paralelas a las isoentálpicas.

5) Líneas de volumen específico constante: a partir de la ec. [9.21], se deduce

$$\omega = 18 \left(\frac{Pv_h}{RT} - \frac{1}{29} \right) \quad (\text{con } T \text{ en K}) \quad [9.40]$$

La pendiente de estas líneas no es constante, pero varía muy poco.

6. PROCESOS CON AIRE HÚMEDO

Se consideran aquí diversos procesos de transferencia de calor y masa en los que interviene una corriente de aire húmedo. La humidificación tiene por objeto aumentar el contenido de vapor de agua de una masa de aire, y se consigue añadiendo vapor (es lo mejor) o añadiendo agua pulverizada (o pasando aire a través de materiales húmedos).

6.1 CALENTAMIENTO

El calentamiento isobaro (Figura 9.8) no modifica la presión parcial del vapor, ni por tanto su humedad absoluta. Pero sí disminuye la humedad relativa.

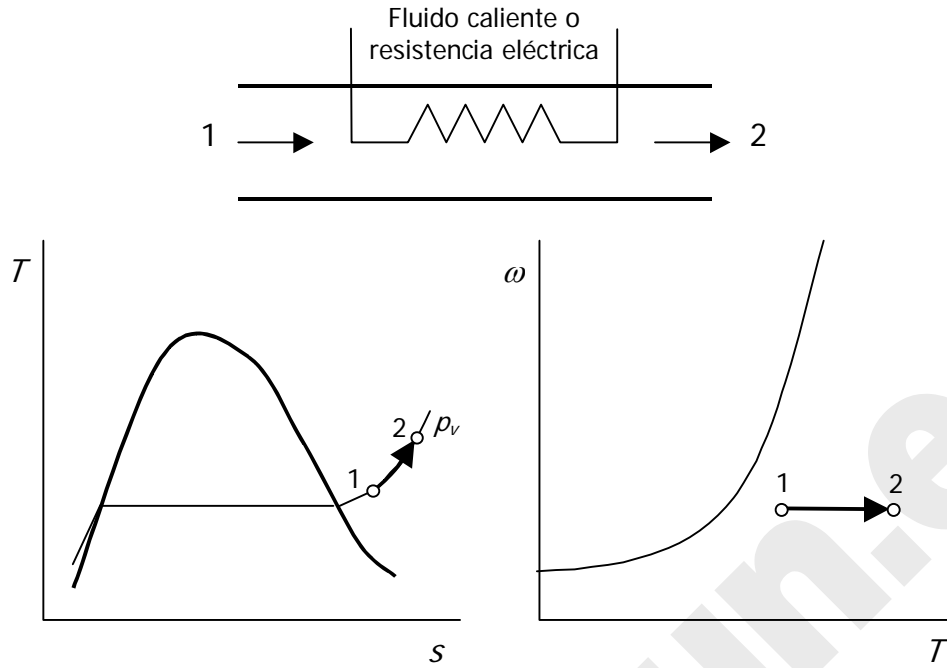


Figura 9.8 – Calentamiento de aire húmedo.

La cantidad de calor necesaria viene dada por el balance de energía:

$$Q_{12} = m_a(h_2 - h_1) = m_a(c_{pa} + \omega c_{pv})(T_2 - T_1) \tag{9.41}$$

6.2 ENFRIAMIENTO Y DESHUMIDIFICACIÓN

El enfriamiento isobaro (Figura 9.9), si se realiza hasta temperaturas por debajo del punto de rocío (T_r), produce condensación parcial de la humedad. El aire sale saturado (2), pero con menor humedad absoluta; el agua condensada (3) es un líquido saturado, a la misma temperatura de salida que el aire. Este proceso es la manera más sencilla de reducir la humedad absoluta del aire.

Del balance de materia de agua se deduce la cantidad retirada:

$$\dot{m}_L = \dot{m}_3 = \dot{m}_a(\omega_1 - \omega_2) \tag{9.42}$$

La cantidad de calor necesaria se deduce del balance de energía:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}_a(h_2 - h_1) + \dot{m}_L h_{f3} < 0 \tag{9.43}$$

En muchas aplicaciones prácticas se busca reducir sólo la humedad, sin cambiar la temperatura. Para esto, después del enfriamiento habría que volver a calentar el aire (Figura 9.11a). En la Figura 9.12 se muestra el esquema de un climatizador de aire (incluye también la posibilidad de humidificar, ver apartado siguiente).

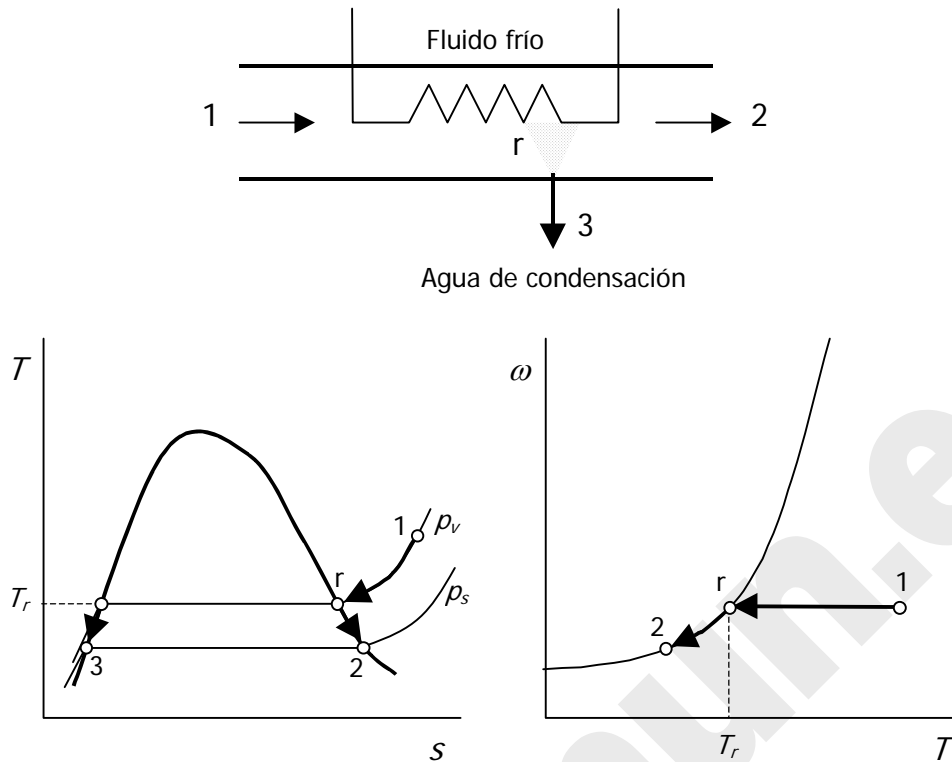


Figura 9.9 – Deshumidificación de aire húmedo por enfriamiento por debajo del punto de rocío.

6.3 HUMIDIFICACIÓN DE AIRE HÚMEDO

Se puede incrementar la humedad absoluta del aire añadiendo vapor o agua líquida pulverizada. Si se añade líquido (Figura 9.10), el aire se enfría a la vez que se humidifica. Por eso, este proceso sirve también como método de *enfriamiento de agua* por evaporación.

El balance de materia de agua requiere

$$\dot{m}_L = \dot{m}_a (\omega_2 - \omega_1) \quad [9.44]$$

y el de energía (despreciando el cambio de temperatura del exceso de agua)

$$\dot{m}_a h_1 + \dot{m}_L h_L = \dot{m}_a h_2 \quad [9.45]$$

Combinando [9.44] y [9.45]:

$$h_1 + (\omega_2 - \omega_1) h_L = h_2 \quad [9.46]$$

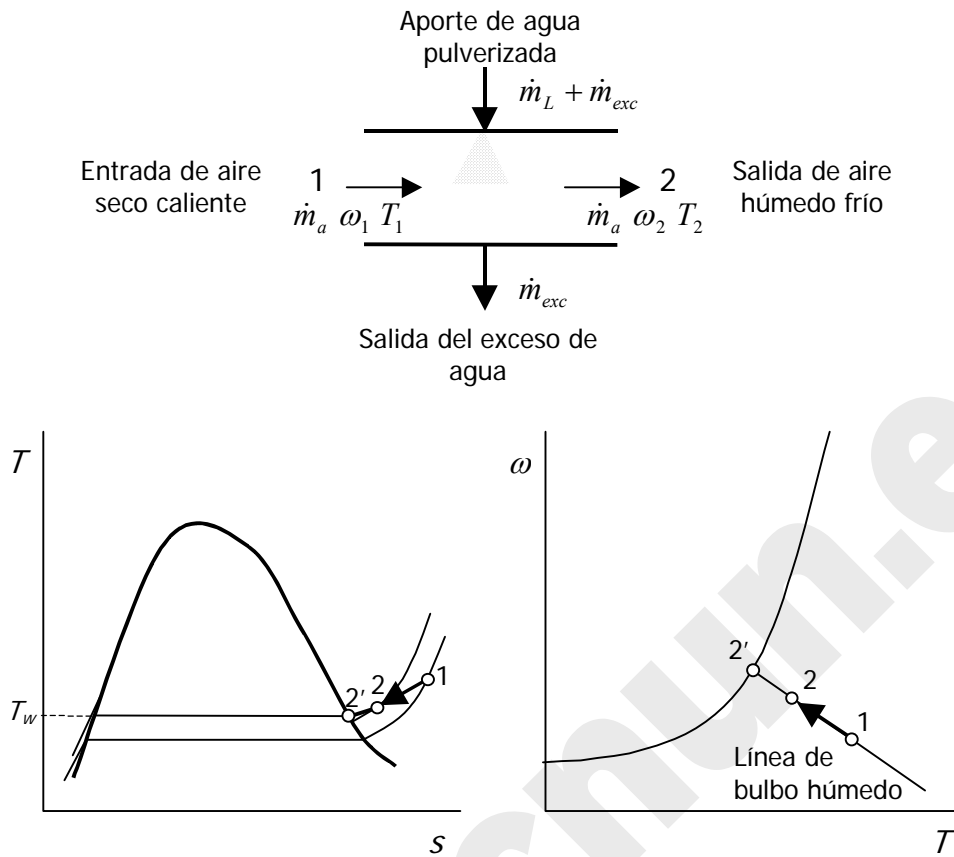


Figura 9.10 – Humidificación de aire.

La diferencia de este proceso respecto de la saturación adiabática (comparar las ec. [9.46] y [9.30]) es que en la saturación adiabática el agua debe entrar a la temperatura de salida del aire T_2 , mientras que en la humidificación la temperatura del agua líquida que entra admite cualquier valor razonable. Esta diferencia en la temperatura del agua que entra es relativamente irrelevante para el análisis. Por tanto, el camino que sigue el proceso es muy semejante a una línea de bulbo húmedo constante en el diagrama psicrométrico.

La energía de la corriente de agua líquida inyectada es mucho menor que la energía de las corrientes de aire húmedo: $h_2 \cong h_1$, y un proceso de enfriamiento por evaporación se aproxima a una isoentálpica, lo mismo que la línea de bulbo húmedo.

Hay un límite en la temperatura mínima (y en la humedad máxima) que puede alcanzarse en este proceso, que es el estado de aire saturado indicado como 2'.

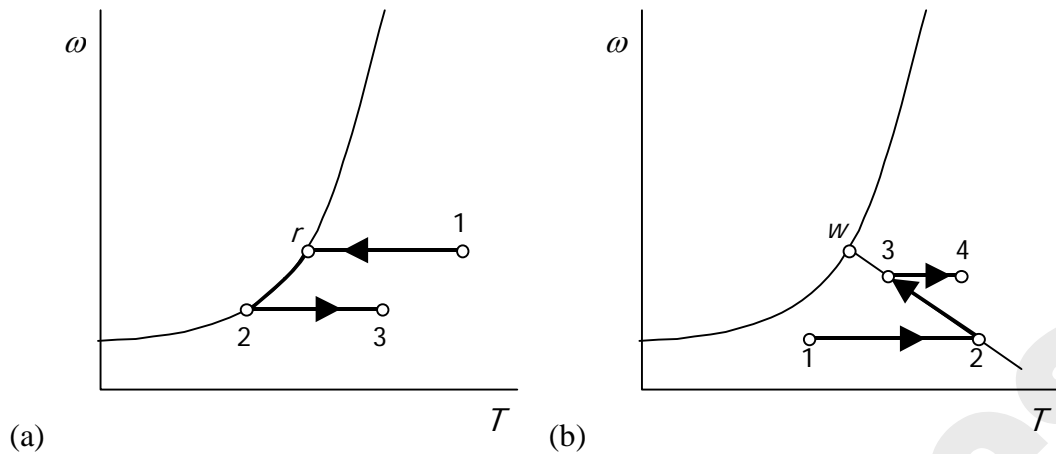


Figura 9.11 – Procesos de climatización de aire: (a) verano (deshumidificación): enfriamiento con deshumidificación (1-2) + calentamiento (2-3); (b) invierno (humidificación): calentamiento (1-2) + humidificación (2-3) + calentamiento (3-4).

La **climatización de aire** que requiere aumento de la humedad del aire incluye, además de la humidificación, dos procesos de calentamiento, antes y después de la humidificación (Figura 9.11b). En la Figura 9.12 se muestra el esquema de un climatizador de aire, capaz de regular tanto la temperatura como la humedad del aire.

La humidificación puede realizarse añadiendo vapor de agua en vez de agua líquida; en ese caso, aumenta la humedad del aire, pero no se produce el efecto de enfriamiento.

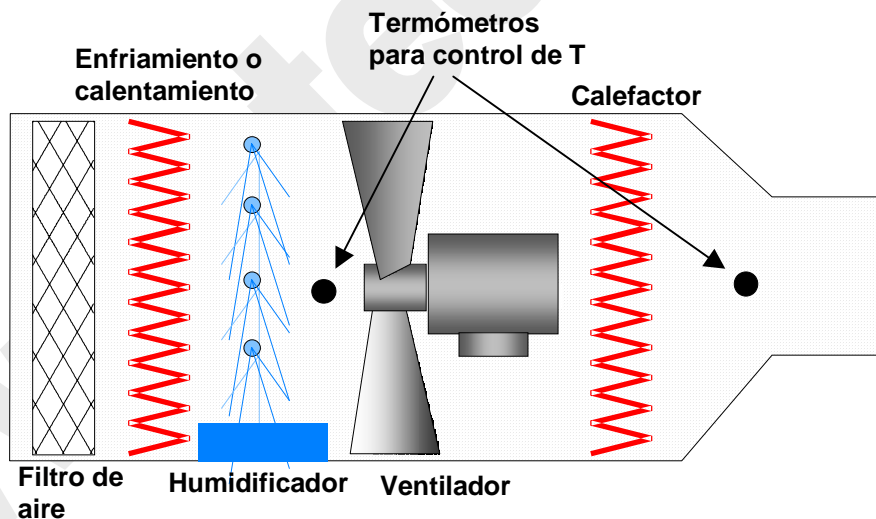


Figura 9.12 – Esquema de un climatizador de aire.

6.4 MEZCLA DE CORRIENTES DE AIRE HÚMEDO

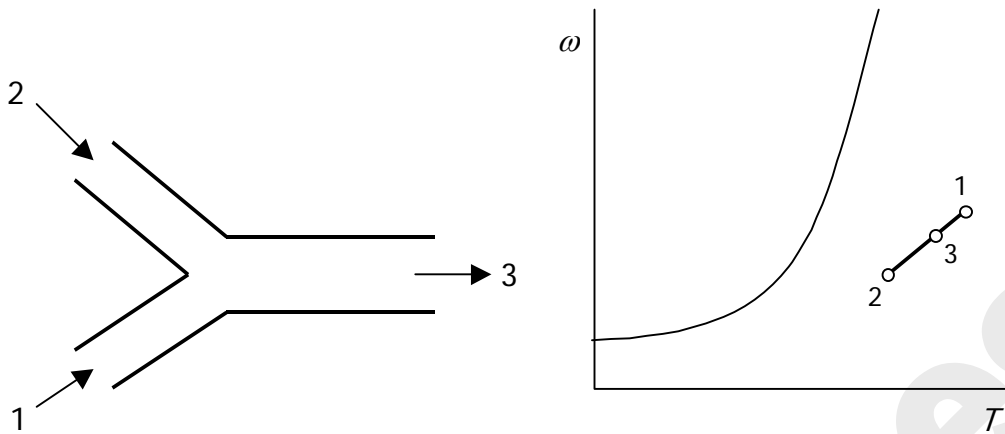


Figura 9.13 – Mezcla de corrientes de aire húmedo.

Balance de materia de aire:

$$\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a3} \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [9.47]$$

Balance de materia de agua:

$$\dot{m}_{a1}\omega_1 + \dot{m}_{a2}\omega_2 = \dot{m}_{a3}\omega_3 \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [9.48]$$

$$\therefore \omega_3 = \frac{\dot{m}_{a1}\omega_1 + \dot{m}_{a2}\omega_2}{\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}} \quad [9.49]$$

Balance de energía (suponiendo proceso adiabático):

$$\dot{m}_{a1}h_1 + \dot{m}_{a2}h_2 = \dot{m}_{a3}h_3 \quad [\text{kW}] \quad [9.50]$$

$$\therefore h_3 = \frac{\dot{m}_{a1}h_1 + \dot{m}_{a2}h_2}{\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}} \quad [9.51]$$

De las ec. [9.49] y [9.51] se deduce que la humedad y entalpía final es una media ponderada de las de las corrientes que se mezclan; por tanto, es un punto intermedio de la recta que une los estados en un diagrama ω - h . En un diagrama ω - T (psicrométrico) la línea de mezclas no es exactamente una recta, pero se puede aproximar (Figura 9.13).

6.5 TORRES DE ENFRIAMIENTO

En las centrales térmicas, y en general en las industrias de gran factura energética, que no estén situadas en la costa o a orillas de un gran río (o de un lago o un gran embalse), el agua de refrigeración (si la carga térmica es grande siempre habrá que recurrir a un circuito de refrigeración por agua) resulta cara y ha de reciclarse, para lo que es necesario transmitir el calor del agua al aire atmosférico.

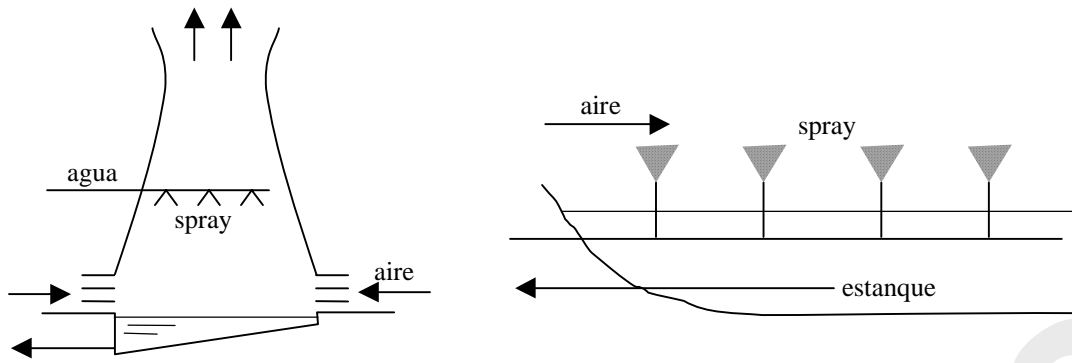


Figura 9.14 – Enfriamiento del agua por evaporación al aire: a) torre húmeda por convección natural, b) estanque artificial con pulverizadores (sprays).

Como la utilización de cambiadores de calor sería muy ineficiente por los pequeños saltos térmicos y la baja conductividad del aire, hay que recurrir al enfriamiento del agua por evaporación en contacto directo con el aire en una torre húmeda (Figura 9.14a) o en un pequeño estanque artificial (Figura 9.14b) sobre el que se dispersa el agua.

El problema es particularmente severo en las centrales térmicas, donde las temperaturas de entrada y salida del agua de refrigeración al condensador de la planta han de ser lo más bajas posible para mejorar el rendimiento (por eso el incremento de temperatura no debe ser mayor de 10 ó 15 °C, aparte de por motivos ecológicos de contaminación térmica si no se recicla el agua).

En el caso de la Figura 9.14b, el agua del estanque estará a una temperatura cercana a la de saturación adiabática del aire ambiente. En cualquiera de estos casos es necesario ir reponiendo el agua que se pierde por evaporación, que será una pequeña fracción respecto a la que se necesitaría en circuito abierto. Aunque el impacto ecológico de estos sistemas es menor, hay que prever la posibilidad de aparición de grandes nieblas en días húmedos, así como la formación de hielo en el caso de la Figura 9.14b.

En las torres de enfriamiento la circulación del aire puede ser por tiro natural (en cuyo caso aumenta el coste de instalación, ya que se necesitan alturas de hasta 100 m en las grandes centrales) o por tiro forzado con un ventilador soplante o aspirante (son las más compactas, y para pequeñas cargas puede incluso ponerse encima del tejado en ambientes urbanos).

La eficiencia depende principalmente de la matriz sólida de relleno, que debe tener gran área superficial y a la vez causar poca pérdida de presión. También puede aumentarse disponiendo un cambiador de calor seco agua/aire antes de la entrada del aire en la torre, con lo que se logra además reducir la producción de nieblas.

La *eficiencia* se mide como el enfriamiento de agua conseguido en relación con el que se podría haber obtenido si el aire y el agua salieran en equilibrio (aire saturado de humedad, agua y aire a la misma temperatura). En la *torre real*, al aire pasa del estado (1) al (2), y el agua del (3) al (4) (los puntos (3) y (4) son en realidad del aire saturado

de humedad que estaría en equilibrio con el agua; el agua no se puede representar en este diagrama, que es de aire húmedo). En la *torre ideal*, la salida de los dos fluidos sería el punto (e).

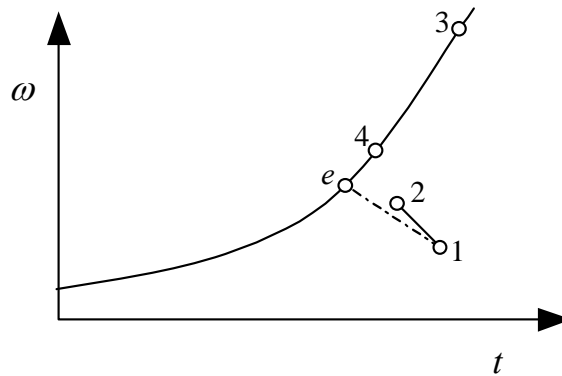


Figura 9.15 – Proceso de enfriamiento de agua (y humidificación del aire) en una torre.

De este modo, el rendimiento o eficiencia E se evaluaría como

$$E = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_e} = \frac{t_3 - t_4}{t_3 - t_e} \quad [9.52]$$

El estado e se calcula por tanteos, sabiendo que debe cumplir los balances de materia y energía, y las salidas deben estar en equilibrio.

Si hay arrastre de agua líquida (a evitar), el **balance de materia de agua** en la torre viene dado por:

$$\dot{m}_a (\omega_2 - \omega_1) + \dot{m}_{\text{agua arrastre}} = \dot{m}_{L3} - \dot{m}_{L4} \quad [9.53]$$

y el **balance de energía**, si hay tiro forzado y la torre es adiabática,

$$-\dot{W}_a = \dot{m}_a (h_2 - h_1) + \dot{m}_{L4} h_4 - \dot{m}_{L3} h_3 - \dot{m}_{\text{agua arrastre}} h_{\text{agua arrastre}} \quad [9.54]$$

6.6 NOTA SOBRE LA HUMEDAD EN SÓLIDOS

En los sólidos húmedos la humedad puede estar presente como agua líquida (madera, tabaco, pasta de papel, etc.), o combinada químicamente como agua de hidratación (en algunos materiales inorgánicos: p.ej. yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En todos los casos, la eliminación de agua (*secado*) es un proceso endotérmico, que requiere **aporte de calor**. Por este motivo, el secado de sólidos puede hacerse por los tres métodos de transferencia de calor: convección (empleo de aire caliente y seco), conducción (contacto con un material caliente) y radiación (calentamiento por lámparas de infrarrojos, microondas, etc.).

El contenido de humedad de los sólidos puede expresarse de dos formas, o en peso seco o en peso verde (húmedo).

Se prefiere el **peso seco** en las actividades forestales y en la industria de productos mecánicos forestales:

$$\% \text{ de contenido de humedad} = ((\text{peso húmedo} - \text{peso seco})/\text{peso seco}) \times 100 \quad [9.55]$$

Se prefiere en cambio el **peso húmedo** en la industria de la pasta y papel y por parte de los que emplean la madera como combustible, pues el contenido de agua puede guardar relación directa con su valor térmico.

$$\% \text{ de contenido de humedad} = ((\text{peso húmedo} - \text{peso seco})/\text{peso verde}) \times 100 \quad [9.56]$$

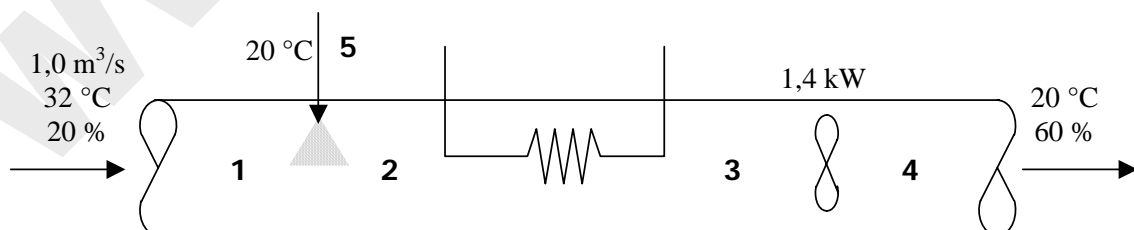
BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 695–762.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 250–273.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 570–598.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 391–442.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 9.5

(Examen Febrero 2002) Cierta sección de un sistema de acondicionamiento de aire consiste en un humidificador de agua líquida con spray, seguido de un enfriador y un ventilador, en ese orden. $1,0 \text{ m}^3/\text{s}$ de aire a $32 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20% de humedad relativa entran en el humidificador, y después de pasar por el ventilador el estado del aire es $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 60% de humedad relativa.



El aire absorbe toda el agua aportada por el spray en el humidificador, introducida a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La potencia del ventilador es de $1,4 \text{ kW}$. Suponiendo que las velocidades son bajas y que la presión total en el proceso se mantiene constante a $1,0 \text{ bar}$, determine:

- el caudal másico de spray de agua;
- el calor transferido en el enfriador;
- represente el proceso en un diagrama psicrométrico.

Datos: entalpía de vaporización del agua a 0 °C, $h_{fg}^0 = 2501,7$ kJ/kg; calor específico del aire seco, $c_{p,a} = 1,005$ kJ/kg K; calor específico del vapor de agua, $c_{p,v} = 1,82$ kJ/kg K; calor específico del agua, $c_{p,liq} = 4,190$ kJ/kg K.

Solución

Propiedades en la entrada y salida:

$$\omega_1 = 0,622[\phi_1 p_s(T_1)/(P - \phi_1 p_s)] = 0,622 [0,20(4,7648)/(100 - 0,20(4,7648))] = 0,005984 \text{ kg v/kg a.s.}$$

$$h_1 = c_{p,a}t_1 + \omega_1(h_{fg}^0 + c_{p,v}t_1) = (1,005)(32) + (0,005984)[2501,7 + (1,82)(32)] = 47,48 \text{ kJ/kg a.s.}$$

$$\omega_4 = 0,622[\phi_4 p_s(T_4)/(P - \phi_4 p_s)] = 0,622 [0,60(2,3370)/(100 - 0,60(2,3370))] = 0,008846 \text{ kg v/kg a.s.}$$

$$h_4 = c_{p,a}t_4 + \omega_4(h_{fg}^0 + c_{p,v}t_4) = (1,005)(20) + (0,008846)[2501,7 + (1,82)(20)] = 42,55 \text{ kJ/kg a.s.}$$

(a) Caudal másico de spray de agua:

Llamaremos m_a [kg a.s./s] al caudal de aire seco, y m_w [kg/s] al de agua líquida (en 5).

$$\text{Balance de materia de agua: } m_a\omega_1 + m_w = m_a\omega_4 \Rightarrow m_w = m_a(\omega_4 - \omega_1)$$

Cálculo del caudal de aire seco m_a :

$$v_1 = (1/29 + \omega_1/18) RT_1/P = (1/29 + 0,005984/18) (8,314)(305)/100 = 0,8828 \text{ m}^3/\text{kg a.s.}$$

$$m_a \text{ [kg a.s./s]} = V_1 \text{ [m}^3/\text{s]} / v_1 \text{ [m}^3/\text{kg a.s.]} = 1,0/0,8828 = 1,133 \text{ kg a.s./s}$$

Por tanto:

$$m_w = 1,133 (0,008846 - 0,005984) = 3,242 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$$

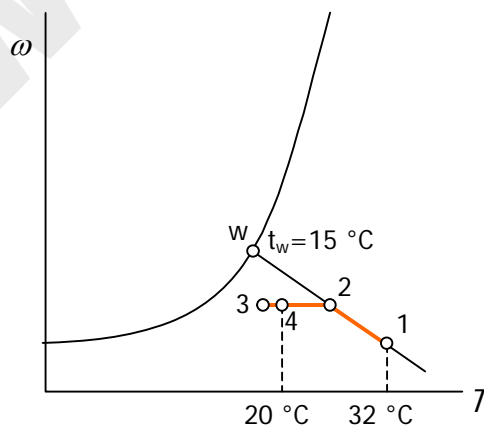
(b) Calor transferido en el enfriador:

Balance de energía en toda la instalación:

$$Q - W_a = \Delta H = m_a(h_4 - h_1) - m_w h_w$$

$$\Rightarrow Q = W_a + m_a(h_4 - h_1) - m_w h_w = (-1,4) + 1,133(42,55 - 47,48) - 3,242 \times 10^{-3}(4,190)(20) = (-1,4) - 5,586 - 0,272 = -7,26 \text{ kW}$$

(c) Diagrama psicrométrico:



No es necesario calcular los estados intermedios 2 y 3: basta el balance global de materia y energía.

Tema 10 - MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN

La combustión es el proceso térmico de mayor interés práctico por su escala de utilización mundial, siendo a la vez muy fácil de realizar y muy difícil de estudiar. En este capítulo se describen los elementos fundamentales del proceso de combustión (combustibles, comburentes y productos de combustión), se estudia el balance de materia de las reacciones químicas de combustión (estequiometría) y el balance de energía y entropía en combustiones en régimen estacionario y a volumen constante.

1. EL PROCESO DE COMBUSTIÓN

1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Se define como la reacción química exotérmica automantenida por conducción de calor y difusión de especies.

Sus aplicaciones se pueden resumir en:

- calefacción de habitáculos (hogueras, estufas, calderas),
- producción de electricidad (centrales térmicas),
- propulsión (motores alternativos, turbinas de vapor, turbinas de gas),
- procesamiento de materiales (reducción de óxidos, fundición, cocción, secado),
- eliminación de residuos (incineración de basura),
- producción de frío (frigoríficos de absorción),
- control de incendios (barreras cortafuegos, materiales ignífugos),
- iluminación (hasta finales del siglo XIX era el único método de luz artificial).

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96 % en 1975, 90 % en 1985, 80% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de *energía* se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural (combustibles fósiles). Además, no sólo es importante estudiar la combustión controlada de los recursos primarios usados en la producción de trabajo y calor, sino que también es preciso estudiar los procesos de combustión incontrolada (fuegos) para tratar de prevenirlos y luchar contra ellos; además, cada vez es más importante analizar

la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

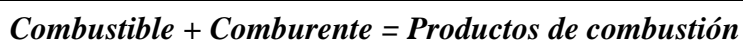
La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque **genera mucha entropía** y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. De hecho, el mundo que nos rodea está integrado por mezclas reactivas (p.ej. el mobiliario o la vestimenta y el oxígeno del aire ambiente) en equilibrio metaestable, y a veces basta con forzar localmente la reacción (chispa) para que se autopropague, normalmente formando un frente luminoso (llama). Sin embargo, el proceso de combustión es difícil de analizar por los siguientes motivos:

- es un proceso multidisciplinario (termoquímico-fluidodinámico) fuertemente acoplado,
- los procesos de transporte de especies y calor (fenómenos de no equilibrio) son dominantes,
- la fuerte exotermicidad da lugar a altas temperaturas, enormes gradientes (llama), e importantes fuerzas de flotabilidad por dilatación diferencial,
- los enormes gradientes espaciales y los cortos tiempos de residencia en ellos provocan estados de no equilibrio local (quimiluminiscencia, ionización).

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un amplio soporte de ciencias básicas:

- la Termodinámica, que enseña si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio;
- la Cinética química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc.;
- la Transmisión de calor y de masa, que enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- la Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

La reacción de combustión se resume de la siguiente manera:



La mayoría de reacciones de combustión tienen lugar entre combustibles fósiles y oxígeno del aire. A continuación se describen las características de cada uno de estos tres elementos.

1.2 COMBUSTIBLES

Los combustibles más empleados son los combustibles fósiles: carbón, derivados del petróleo (gasolina, fuelóleo, gases licuados del petróleo (GLP) (C₃-C₅)) y gas natural (H₂, C₁, C₂).

En todos los casos, los componentes mayoritarios son C y H. Además, pueden tener cantidades variables de O, N, S, etc.

1.3 COMBURENTE: EL AIRE

El comburente más habitual es el oxígeno del aire, aunque en aplicaciones especiales puede ser necesario emplear aire enriquecido o incluso oxígeno puro (más caro). La composición del aire estándar se da en la Tabla 10.1:

Tabla 10.1 – Composición estándar del aire.

Aire	% en volumen		% en peso	
	Real	Uso	Real	Uso
Nitrógeno	78,03	79	75,45	76,8
Oxígeno	20,99	21	23,20	23,2
Argón	0,94	0	1,30	0
CO ₂	0,03	0	0,05	0
Otros	0,01	0	desprec.	0
Peso molecular (kg/kmol)			28,967	29

1.4 PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

Los productos mayoritarios de combustión son:

- C → CO₂
- H → H₂O

Para procesos de combustión incompleta:

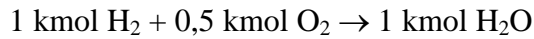
- C → CO
- H → H₂ (sólo si hay muy poco O₂)

Otros elementos:

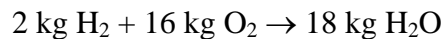
- N → N₂ (a T↑: NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₅, ... = NO_x)
- S → SO₂ (→ SO₃ → H₂SO₄, lluvia ácida)

2. ESTEQUIOMETRÍA DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

El balance de materia de las reacciones químicas se denomina *estequiometría*. Siempre se plantea en moles:



Con los pesos moleculares: $M(\text{H}_2) = 2 \text{ kg/kmol}$; $M(\text{O}_2) = 32 \text{ kg/kmol}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ kg/kmol}$.



2.1 REACCIÓN TEÓRICA

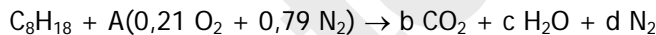
La reacción teórica es la reacción de combustión total, pasando todo el C a CO_2 y H a H_2O . Es una *característica del combustible*, independiente del proceso de combustión posterior.

Ejemplo 10.1

Determinar la reacción teórica de combustión del n-octano con aire.

Solución

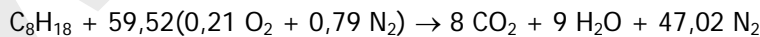
La base de cálculo es 1 mol de C_8H_{18} ; planteamos la reacción de combustión de 1 mol con A moles de aire:



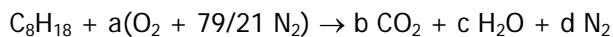
Los coeficientes estequiométricos A, b, c, d se calculan por balance de las especies atómicas C, H, O y N:

- Balance de C: $8=b \Rightarrow b=8 \text{ mol CO}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de H: $18=2c \Rightarrow c=9 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de O_2 : $0,21A=b+c/2 \Rightarrow A=59,52 \text{ mol aire}/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de N_2 : $0,79A=d=47,02 \text{ mol N}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$

Luego la reacción teórica de combustión es:



Un modo alternativo es plantear la reacción de combustión en función solamente del oxígeno:



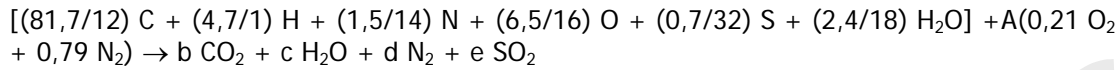
- Balance de C: $8=b \Rightarrow b=8 \text{ mol CO}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de H: $18=2c \Rightarrow c=9 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de O_2 : $a=b+c/2 \Rightarrow a=12,5 \text{ mol O}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de N_2 : $(79/21)a=d=47,02 \text{ mol N}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$

Ejemplo 10.2

Determinar la reacción teórica de combustión con aire de un carbón de composición centesimal (en peso): 81,7% C; 4,7% H; 1,5% N; 6,5% O; 0,7% S; 2,4% agua; resto inerte.

Solución

Planteamos como base de cálculo 100 kg de carbón. Tomaremos pesos moleculares redondeados: C=12, H=1, N=14, O=16, S=32. La reacción se plantea en moles (no se consideran los inertes):

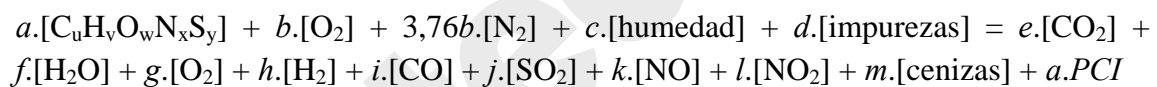


Los coeficientes estequiométricos a, b, c y d se calculan por balance de las especies atómicas C, H, O, N y S:

- Balance de C: $81,7/12=b \Rightarrow b=6,808 \text{ kmol } CO_2=299,6 \text{ kg } CO_2/100 \text{ kg de carbón}$
- Balance de H₂: $4,7/2+2,4/18=c=2,483 \text{ kmol } H_2O=44,69 \text{ kg } H_2O/100 \text{ kg de carbón}$
- Balance de S: $0,7/32=e=0,0219 \text{ kmol } SO_2=1,40 \text{ kg } SO_2/100 \text{ kg de carbón}$
- Balance de O₂: $(6,5/16)/2+(2,4/18)/2+0,21A=b+c/2+e \Rightarrow A=37,152 \text{ kmol aire}=1077,4 \text{ kg aire}/100 \text{ kg de carbón}$
- Balance de N₂: $(1,4/14)/2+0,79A=d=29,404 \text{ kmol } N_2=823,3 \text{ kg } N_2/100 \text{ kg de carbón}$

2.2 REACCIÓN REAL

La reacción real es una *característica del proceso* de combustión, que recoge en una ecuación el balance de materia.



2.3 PARÁMETROS PARA DESCRIBIR LA ESTEQUIOMETRÍA

Relación aire-combustible (másica o molar):

$$AF = \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{\dot{m}_{\text{combustible}}} \quad [\text{kg aire/kg combustible}] \quad \text{ó} \quad [\text{mol aire/mol combustible}] \quad [10.1]$$

Relación teórica aire-combustible (AF_{teo}): el aire que necesitaría un combustible para la reacción teórica (el C pasa a CO₂, H a H₂O, N a N₂, etc.).

Relación aire real/aire teórico:

$$\lambda = \text{aire real} / \text{aire teórico} = AF / AF_t \quad [10.2]$$

Aire en exceso:

$$X = (\text{aire real} / \text{aire teórico}) - 1 = \lambda - 1 \quad [10.3]$$

Dosado relativo:

$$\phi = \text{comb. real} / \text{comb. teórico} = AF_t / AF = 1/\lambda \quad [10.4]$$

$\phi < 1$: mezcla pobre

$\phi > 1$: mezcla rica

3. COMBUSTIÓN EN RÉGIMEN ESTACIONARIO

3.1 PRIMER PRINCIPIO

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}C + \Delta\dot{E}P \quad [10.5]$$

\dot{Q} : suele ser negativo (calor entregado, o pérdidas en la cámara de combustión) o nulo (cámaras de combustión adiabáticas).

\dot{W}_a : suele ser nulo, excepto en los motores de combustión interna (ciclos Otto y Diesel), en los que se produce trabajo simultáneamente al proceso de combustión.

$\Delta\dot{E}C$: suele ser nulo o despreciable, excepto en cohetes y motores de propulsión a chorro.

$\Delta\dot{E}P$: suele ser nulo o despreciable.

$\Delta\dot{H}$: es el término cuyo cálculo supone una mayor dificultad. Se calcula en función de la variación de entalpía de la reacción real a 25 °C (ley de Hess).

3.1.1 Variación de entalpía de una reacción: ley de Hess

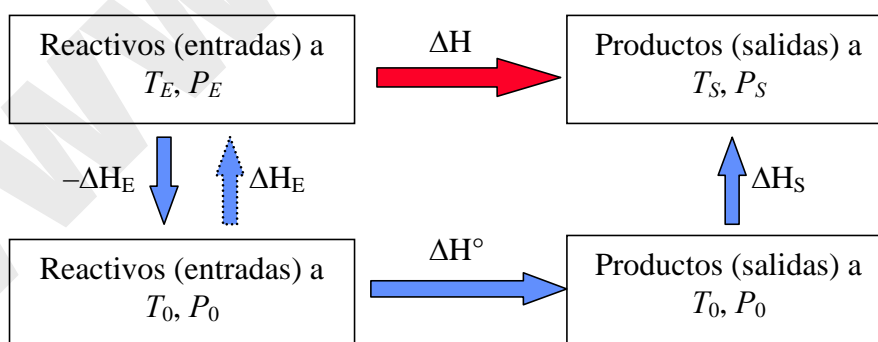


Figura 10.1 – Ley de Hess: metodología de cálculo de la entalpía de reacción.

Como la entalpía es función de estado, su variación (entre reactivos y productos) es independiente del camino. El cálculo de ΔH se puede hacer pasando por un camino imaginario en el que la reacción ocurre a una temperatura estándar (25 °C)

$$\Delta H = \Delta H^\circ + \Delta H_S - \Delta H_E \quad [10.6]$$

Los términos ΔH_E y ΔH_S indican la **entalpía de las entradas y de las salidas** sobre 25 °C: calentamiento desde 25 °C hasta T_E ó T_S . Normalmente el efecto de la presión es despreciable, y se considera solamente el efecto de la temperatura. Por ejemplo, en las salidas,

$$\Delta H_S = \sum_{\text{Salidas}} \nu_j \Delta h_j \quad [10.7]$$

Si el componente j tiene una transformación de fase (p. ej. Vaporización) a la temperatura T_j :

$$\Delta h_j = \int_{T_0}^{T_i} c_{p1} dT + \Delta h_i + \int_{T_i}^{T_s} c_{p2} dT \quad [10.8]$$

El término ΔH° es la **variación de entalpía estándar**: indica la variación de entalpía de la reacción hipotética en la que tanto entradas como salidas están a 25 °C y 1 bar. Se calcula de dos maneras:

- a) En función de las entalpías absolutas de los reactivos y productos (**entalpías de formación**):

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{Prod}} n_j (\Delta_f H^\circ)_j - \sum_{\text{Reac}} n_i (\Delta_f H^\circ)_i \quad [10.9]$$

Este método solamente es válido para reacciones entre compuestos moleculares, de los que se conoce su entalpía de formación. Datos de $\Delta_f H^\circ$ para algunos compuestos típicos de combustión se encuentran en el Cuaderno de Tablas y Diagramas, Tabla 8.

- b) En función del valor experimental del calor de reacción teórica de combustión a 25 °C y 1 bar (**potencia calorífica superior o inferior**). En este caso, es necesario un término de corrección, para pasar de la reacción teórica a la real.

3.1.2 Potencia calorífica

La **potencia calorífica superior** (PCS) es el calor desprendido en la reacción estándar de **combustión completa con O_2** , estando reactivos y productos a **25 °C y 1 bar**, y pasando todo el C a CO_2 (g), todo el H a H_2O (**líquido**), todo el N a N_2 (g) y el resto (S, Cl, etc.) especificando su estado final (p. ej. SO_2 (g) ó H_2SO_4 (líq), Cl_2 (g) ó ClO_2 , etc.).

Es una propiedad de cada combustible, independiente de la reacción de combustión del proceso estudiado.

Normalmente la potencia calorífica se da con signo positivo. Es igual a la variación de entalpía de la reacción teórica de combustión, cambiado el signo: $PCS = -\Delta H^\circ$

En la *potencia calorífica inferior* (PCI) el agua en los productos está en estado de *vapor* a 25 °C.

La diferencia entre ambas magnitudes es el calor de vaporización del agua a 25 °C, multiplicado por la cantidad de agua involucrada en la reacción de combustión:

$$PCS = PCI + m_{H_2O} h_{fg}^{25\text{ °C}} \quad [10.10]$$

3.1.3 Temperatura de llama

Es la temperatura de los productos de combustión para una reacción adiabática donde los reactivos entran a 25 °C. Todo el calor generado en la reacción se invierte en calentar los productos de combustión.

Normalmente la temperatura de llama es máxima para la reacción aire/combustible teórica, y disminuye para mezclas con aire en exceso ($AF > AF_t$) o en defecto ($AF < AF_t$).

En la combustión con oxígeno puro se obtienen temperaturas de llama aún mayores que con aire.

3.2 SEGUNDO PRINCIPIO

(Pendiente de desarrollo)

4. COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

(Pendiente de desarrollo)

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 771–807.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 401–414.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 599–608, 622–632.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 514–554.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 10.3

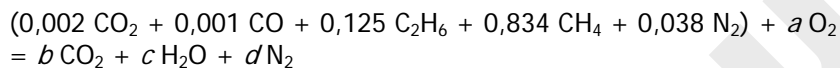
Posiblemente, después de este verano comenzará la distribución de gas natural en San Sebastián. El precio de estos combustibles para uso doméstico es del orden de 6 Ptas. por termia (Th), siendo 1 Th = 1000 kcal de potencia calorífica superior.

Como los contadores de gas miden volumen, conviene prepararse para las nuevas facturas: determinar el precio por metro cúbico normal (Ptas/Nm³, volumen medido en condiciones normales: 101,325 kPa y 0 °C), de un gas natural cuyo precio sea el indicado más arriba, y que tenga la siguiente composición molar:

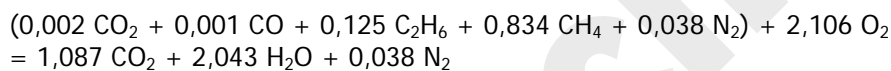
0,2 % CO₂; 0,1 % CO; 12,5 % C₂H₆; 83,4 % CH₄; 3,8 % N₂.

Solución

Determinación de la PCS: mediante la reacción teórica de combustión. Suponemos 1 kmol de gas natural:



Mediante balance de C, H, N y O se calculan a , b , c y d (en realidad, sólo hay que conocer b y c):



La variación de entalpía de esta reacción será:

$$\Sigma H_r^\circ = n_i \Delta h_{f,i}^\circ = 1,087 (-393,52) + 2,043 (-285,83) - (0,002 (-393,52) + 0,001 (-110,53) + 0,125 (-84,68) + 0,834 (-74,85)) = (-1011,71) - (-73,91) = -937,80 \text{ MJ/kmol de gas natural.}$$

Luego la potencia calorífica superior es PCS = 937,80 MJ/kmol.

Número de moles en un metro cúbico normal:

$$n = PV / RT = (101,325)(1) / (8,3144)(273,15) = 0,04462 \text{ kmol}$$

Luego la PCS por unidad de volumen normal será

$$\text{PCS (MJ/Nm}^3) = \text{PCS (MJ/kmol)} n/V \text{ (kmol/Nm}^3) = (937,80)(0,04464) = 41,86 \text{ MJ/Nm}^3$$

El precio de la energía en unidades del sistema internacional será:

$$\text{Precio (Ptas/MJ)} = \text{Precio (Ptas/Th)} (1 \text{ Th}/1 \text{ Mcal}) (1 \text{ Mcal}/4,1868 \text{ MJ}) = 1,433 \text{ Ptas/MJ}$$

Luego el precio por metro cúbico normal será

$$\text{Precio (Ptas/Nm}^3) = \text{Precio (Ptas/MJ)} \text{ PCS (MJ/Nm}^3) = (41,86)(1,433) = \mathbf{60 \text{ Ptas/Nm}^3}$$

Ejemplo 10.4

(Examen Sept. 98) Un cilindro contiene una mezcla estequiométrica de etileno (C₂H₄) y aire. La mezcla ocupa un volumen de 14 litros y la presión y temperatura son 3,3 bar y 100 °C. La entalpía de combustión del etileno gaseoso es de -47.250 kJ/kg cuando toda el agua de los productos queda en fase vapor (PCI). Se pide:

a) Determinar el número de moles de etileno que hay en la mezcla y calcular los coeficientes estequiométricos de la reacción.

b) Determinar el calor transferido cuando se produce la combustión completa a presión constante y la temperatura final es de 300 °C. Los calores específicos medios se pueden tomar de la Tabla 6. El calor específico medio del etileno entre 25 y 100 °C es igual a 36,3 J/mol K.

c) Calcular el volumen final ocupado por los gases de combustión.

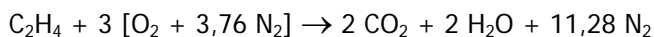
d) Determinar la temperatura a la que deben enfriarse los productos para que el vapor de agua comience a condensar (punto de rocío). Suponer que la presión total en el cilindro permanece constante e igual a 3,3 bar.

Solución

a) Número de moles de etileno y ajuste de los coeficientes estequiométricos.

$$N_{\text{total}} = PV/RT = 330 \text{ [kPa]} \cdot 14 \times 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]} / 8,314 \text{ [kJ/kmol K]} \cdot 373 \text{ [K]} = 1,49 \times 10^{-3} \text{ kmol} = 1,49 \text{ mol}$$

Ajuste reacción (suponiendo 1 mol de C₂H₄):



Suponiendo 1 mol de C₂H₄ se tienen 2+2+11,28=15,28 moles totales; luego para 1,49 moles totales se tienen:

$$N_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,49/15,28 = 0,0975 \text{ mol}$$

La reacción ajustada será la de arriba multiplicada por 0,0975.

b) Calor de reacción

Mirando los valores de los c_p medios en la Tabla 6 y sustituyendo se obtiene:

$$\begin{aligned} Q_r &= \Delta H_r = \Delta H_r^0 + \sum \Delta H_p - \sum \Delta H_r \\ &= -47.250 \text{ [kJ/kg]} \cdot 0,0975 \text{ [mol]} \cdot 28 \times 10^{-3} \text{ [kg/mol]} \\ &\quad + 0,0975 (2 \cdot 42,099 + 2 \cdot 34,797 + 11,28 \cdot 29,521) (300-25) - \\ &\quad 0,0975 \cdot (1 \cdot 36,3 + 3 \cdot 29,8 + 11,28 \cdot 29,16) \cdot (100-25) \\ &= -129 + 13,05 - 3,3 = -119,25 \text{ kJ} \end{aligned}$$

c) Volumen final

$$V_f = N_f RT/P_f = (1,40 \times 10^{-3}) (8,314) (573) / 330 = 0,0215 \text{ m}^3 = 21,5 \text{ litros}$$

d) Temperatura de rocío

$$T_r = T_s (p_v \text{ H}_2\text{O}) ; p_v(\text{H}_2\text{O}) = (N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{total}}) \cdot P = (2 \cdot 0,0975/1,49) \cdot 330 = 43,2 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow (\text{Tabla 21}) T_s \cong 78 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ejemplo 10.5

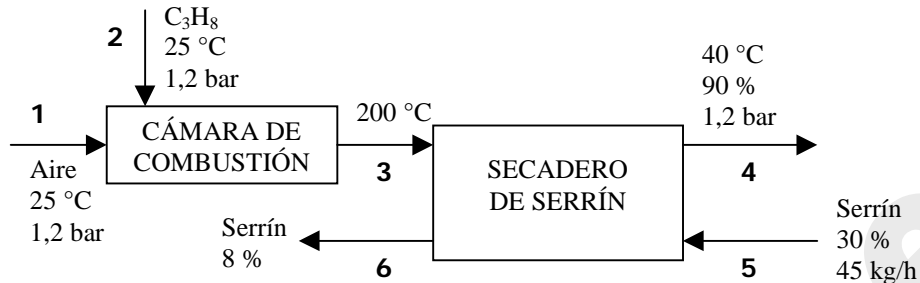
(Examen Junio 99) En un secadero de serrín se emplea aire a 200 °C, precalentado gracias la adición de una pequeña cantidad de propano que se quema. El aire y el propano alimentados están secos y a 25 °C y 1,2 bar. El aire sale del secadero a 40 °C y con una humedad relativa del 90 %.

En el secadero se tratan 45 kg/h de serrín con una humedad del 30 %, y se desea llegar a un 8 % de humedad final.

Se pide:

- Relación aire/combustible en base molar.
- Temperatura de rocío del aire alimentado al secadero, estado 3 (°C).
- Representación en el diagrama psicrométrico del proceso experimentado por el aire.

- d) Agua evaporada en el secadero (kg/h).
- e) Caudal volumétrico del propano (m^3/s).
- f) (Opcional, 3 puntos) ¿A qué temperatura entraría el aire al secadero (estado 3) si el aire alimentado (estado 1) tuviera una humedad relativa del 50 %? Suponer la misma relación aire seco/combustible que la del apartado (a).

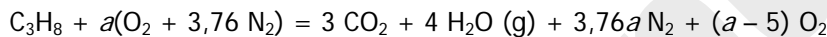


Solución

- a) Relación aire/combustible en base molar:

Se resuelve con el balance de energía en la cámara de combustión (combustión adiabática).

Balance de materia (reacción global) por kmol de C_3H_8 :



Balance de energía:

$$Q = 0 = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \Sigma \Delta H_{\text{sal}} - \Sigma \Delta H_{\text{ent}}$$

Calor de reacción estándar (de la Tabla 11)

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= 3h_f^\circ(\text{CO}_2) + 4h_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - h_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = 3(-393\,520) + 4(-241\,820) - (-103\,850) = \\ &= -2\,043\,990 \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

Entalpías de las entradas: 0, pues entran a 25 °C

$$\Sigma \Delta H_{\text{ent}} = 0$$

Entalpías de las salidas: son todo gases, se usan los calores específicos medios (Tabla 6):

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta H_{\text{sal}} &= \Sigma n c_p \Delta T = [3(40,450) + 4(34,338) + 3,76a(29,326) + (a - 5)(30,316)] (200 - 25) = \\ &= (107,122 + a140,582)(175) \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

Combinando el balance de energía,

$$0 = -2043990 + (107,122 + a140,582)(175) \Rightarrow a = 82,32 \text{ kmol O}_2/\text{kmol C}_3\text{H}_8$$

Por tanto,

$$\text{AF} = 4,76a/1 = \underline{391,8 \text{ kmol aire/kmol C}_3\text{H}_8}$$

- b) Temperatura de rocío del aire alimentado al secadero, estado 3 (°C).

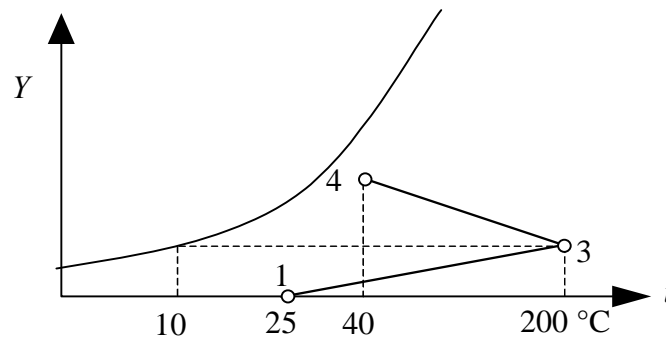
La temperatura de rocío es la de saturación del agua, a su presión parcial.

La presión parcial de agua es la presión total por la fracción molar (ley de Dalton):

$$p_v = P x_v = P \frac{N_v}{N} = 120 \frac{4}{3 + 4 + 3,76a + (a - 5)} = 120 \frac{4}{393,8} = 1,219 \text{ kPa}$$

De las tablas del vapor (Tabla 21), se lee la temperatura de saturación correspondiente (punto de rocío): 10 °C

c) Representación en el diagrama psicrométrico del proceso experimentado por el aire.



d) Agua evaporada en el secadero (kg/h).

Se deduce de un balance de agua en el serrín que pasa por el secadero (se conoce la masa total de entrada, y el contenido de agua en la entrada y la salida).

En la entrada de serrín (30 % de humedad):

$$\text{Agua: } (45)(0,30) = 13,5 \text{ kg agua/h}$$

$$\text{Serrín: } (45)(1-0,30) = 31,5 \text{ kg serrín/h}$$

En la salida (8 % de humedad):

$$\text{Serrín: } 31,5 \text{ kg/h}$$

$$\text{Agua: } m \text{ kg/h; se cumple: } 0,08 = m/(31,5+m) \Rightarrow m = (31,5) 0,08/(1-0,08) = 2,74 \text{ kg/h}$$

Luego el caudal de agua evaporada es $13,5 - 2,74 = \underline{10,76 \text{ kg/h}}$

e) Caudal volumétrico del propano (m^3/s).

Se deduce de un balance de agua en el secadero: el agua evaporada es el aumento de humedad del aire.

$$10,76 \text{ [kg agua/h]} = G(Y_4 - Y_3)$$

La humedad absoluta de 3 se deduce a partir de la presión de vapor (apdo. b):

$$Y_3 = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{1,219}{120 - 1,219} = 0,00638 \text{ kg v/kg a.s.}$$

La humedad absoluta de 4 se deduce a partir de la humedad relativa:

$$Y_4 = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{0,90(7,4)}{120 - 0,90(7,4)} = 0,03655 \text{ kg v/kg a.s.}$$

Por tanto,

$$G = \frac{10,76}{Y_4 - Y_3} = \frac{10,76}{0,03017} = 356,7 \text{ kg a.s./h}$$

El caudal molar de propano se relaciona con el de aire y el balance de materia:

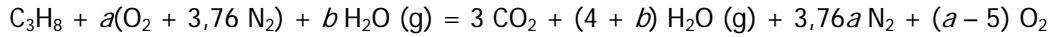
$$N_{\text{C}_3\text{H}_8} = 356,7 \left[\frac{\text{kg a.s.}}{\text{h}} \right] \frac{1}{29} \left[\frac{\text{kmol a.s.}}{\text{kg a.s.}} \right] \frac{1}{4,76a} \left[\frac{\text{kmol C}_3\text{H}_8}{\text{kmol aire}} \right] = 0,03139 \text{ kmol C}_3\text{H}_8/\text{h}$$

El caudal volumétrico se deduce de la ecuación del gas ideal:

$$V = NRT/P = (0,03139/3600)(8,314)(298)/(120) = 0,0001800 \text{ m}^3/\text{s} = \underline{180,0 \text{ cm}^3/\text{s}}$$

f) ¿A qué temperatura entraría el aire al secadero (estado 3) si el aire alimentado (estado 1) tuviera una humedad relativa del 50 %? Suponer la misma relación aire seco/combustible que la del apartado (a).

La reacción real será en este caso:



El término b se deduce de la humedad molar:

$$Y_{m1} = \frac{N_v}{N_{a.s.}} = \frac{p_v}{P - p_v} = \frac{0,50(3,17)}{120 - 0,50(3,17)} = 0,01337 \text{ kmol H}_2\text{O/kmol a.s.}$$

$$\Rightarrow b = N_{a.s.} Y_{m1} = 4,76a(0,01337) = 5,24 \text{ kmol/kmol C}_3\text{H}_8$$

El balance de energía será entonces:

$$Q = 0 = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \Sigma \Delta H_{\text{sal}} - \Sigma \Delta H_{\text{ent}}$$

Calor de reacción estándar: como en el apartado (a):

$$\Delta H_r^\circ = -2\,043\,990 \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8$$

Entalpías de las entradas: 0, como en el apartado (a):

$$\Sigma \Delta H_{\text{ent}} = 0$$

Entalpías de las salidas: son todo gases, se usan los calores específicos medios (Tabla 6):

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta H_{\text{sal}} &= \Sigma n_c p \Delta T = [3(40,450) + (4+b)(34,338) + 3,76a(29,326) + (a-5)(30,316)](T-25) = \\ &= 11860 (T-25) \end{aligned}$$

Combinando en el balance de energía,

$$0 = -2043990 + 11860 (T-25) \Rightarrow \underline{T_3 = 197,3 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Es decir, se reduciría la temperatura 2,7 °C.

Ejemplo 10.6

Un combustible líquido cuyo análisis en tanto por ciento en peso es: C=80,73; S=2,45; H=14,73; H₂O(l)=0,19; residuo fijo=1,89; se quema con un 60,13 % de aire en exceso sobre el requerido teóricamente. El aire es seco y tanto él como el combustible entran a 25 °C.

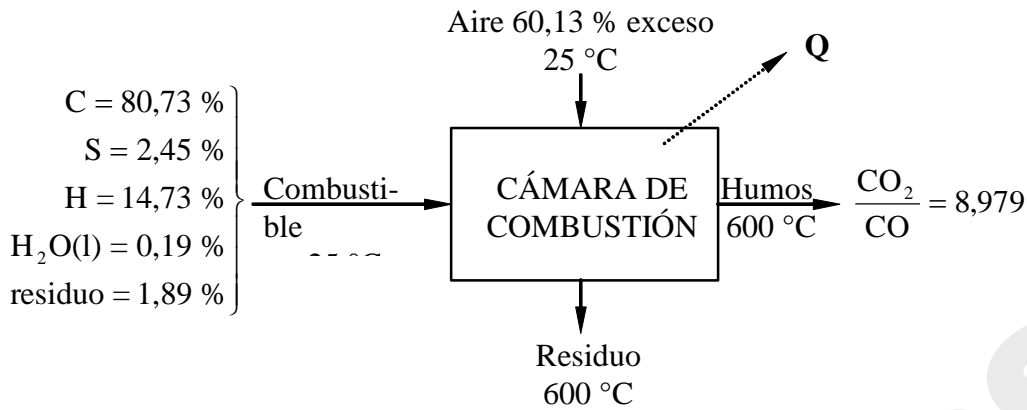
El análisis de los humos revela que la proporción CO₂/CO es de 8,979 y en la salida tienen una temperatura de 600 °C. El residuo, también a 600 °C, presenta una capacidad calorífica media de 0,427 kJ/kgK.

Un gramo de combustible por combustión completa a volumen constante quedando el agua como líquida a 25 °C, desprende 46 560 J.

Determinar el balance térmico por kg de combustible.

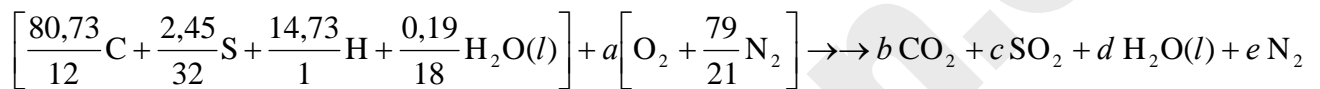
Solución

Diagrama de bloques:



Base de cálculo: 100 kg de combustible.

Reacción teórica: (en kmol)



Cálculo de a (oxígeno teórico): balances individuales de las especies atómicas:

$$C: \quad 80,73/12 = b = 6,7275 \text{ kmol } CO_2$$

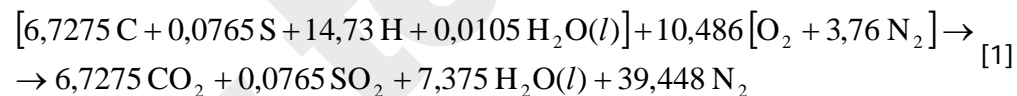
$$S: \quad 2,45/32 = c = 0,0765 \text{ kmol } SO_2$$

$$H_2: \quad 14,73/2 + 0,19/18 = d = 7,375 \text{ kmol } H_2O(l)$$

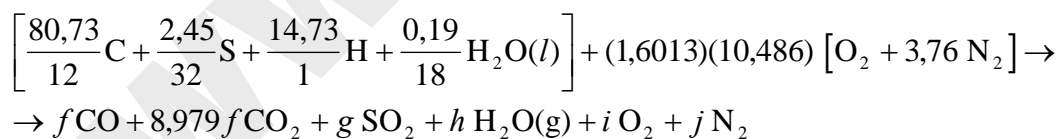
$$O_2: \quad (0,19/18) \cdot (1/2) + a = b + c + d/2 \Rightarrow a = 10,486 \text{ kmol } O_2.$$

$$N_2: \quad a(79/21) = e = 39,448 \text{ kmol } N_2.$$

Luego la reacción teórica es, en kmol por 100 kg de combustible:



Reacción real:



Cálculo de f, g, h, i, j : balances individuales de las especies atómicas:

$$C: \quad 80,73/12 = f + 8,979 f \Rightarrow f = 0,674 \text{ kmol } CO$$

$$\Rightarrow 8,979 f = 6,0535 \text{ kmol } CO_2$$

$$S: \quad 2,45/32 = g = 0,0765 \text{ kmol } SO_2$$

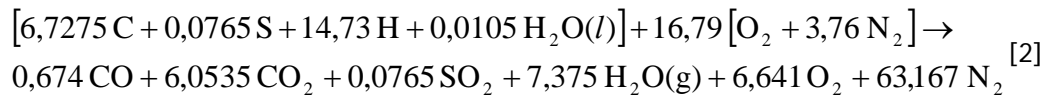
$$H_2: \quad 14,73/2 + 0,19/18 = h = 7,375 \text{ kmol } H_2O(g)$$

$$O_2: \quad (0,19/18) \cdot (1/2) + (1,6013)(10,486) = f/2 + 8,979 f + g + h/2 + i$$

$$\Rightarrow i = 6,641 \text{ kmol } O_2.$$

$$N_2: \quad (1,6013)(10,486)(79/21) = j = 63,167 \text{ kmol } N_2.$$

Luego la reacción real es, en kmol por 100 kg de combustible:



Cálculo de la PCS:

Es dato la (PCS)_v = $-\Delta U_r^\circ = 46560 \text{ J/g}$, referida a la reacción teórica [1].

La PCS será:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta U_r^\circ + \Delta(PV) \cong \Delta U_r^\circ + \Delta n_g RT \Rightarrow \text{PCS} = -\Delta H_r^\circ = (\text{PCS})_v - \Delta n_g RT$$

Cambio de núm. de moles de especies gaseosas en la reacción [1] (reacción teórica):

$$\Delta n_g = 6,7275 + 0,0765 + 39,448 - 10,486 \cdot (1 + 3,76) = -3,661 \text{ kmol} / 100 \text{ kg comb.}$$

Por tanto, la PCS será:

$$\text{PCS} = 46560 \text{ [kJ/kg]} - (-3,661/100) \text{ [kmol/kg]} \cdot 8,314 \text{ [kJ/kmolK]} \cdot 298 \text{ [K]}$$

$$\text{PCS} = 46650 \text{ kJ/kg.}$$

Balance entálpico:

$$Q = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \sum \Delta H_{\text{Sal}} - \sum \Delta H_{\text{Ent}}$$

a) Calor de reacción estándar, ΔH_r°

Se aplica a la reacción global verdadera [2], no a la teórica. Se conoce el calor estándar de la reacción teórica [1] (la PCS). Para obtener la reacción [2] a partir de la [1], hay que sumar la descomposición de 0,674 kmol de CO₂ para dar CO, y el paso de 7,375 kmol de H₂O de líquido a vapor:

Reacción teórica [1]	ΔH_1
+ 0,674 (CO ₂ → CO + 0,5 O ₂)	ΔH_3
+ 7,375 (H ₂ O(l) → H ₂ O(g))	ΔH_4
= Reacción real [2]	ΔH_2

$$\Delta H_1 = 100 \cdot (-\text{PCS}) = -4665000 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = 0,674 \cdot [h_f^\circ(\text{CO}) - h_f^\circ(\text{CO}_2)] = 0,674 [(-110530) - (-393520)] = 190735 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_4 = 7,375 [h_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - h_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))] = 7,375 [(-241820) - (-285830)] = 324574 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -4149691 \text{ kJ} / 100 \text{ kg combustible} = \Delta H_r^\circ.$$

b) Entalpías de las entradas, $\sum \Delta H_{\text{Ent}}$:

Combustible y aire entran a 25 °C, luego este término vale 0.

c) Entalpías de las salidas, $\sum \Delta H_{\text{Sal}}$:

El agua en la reacción de referencia [2] ya está en estado de vapor, luego no se debe volver a considerar su calor latente.

$$\begin{aligned} \sum \Delta H_{\text{Sal}} &= \sum_{\text{Gases}} n_i \bar{c}_{pi} \Delta T_{\text{gases}} + m_{\text{residuo}} \bar{c}_p \Delta T_{\text{residuo}} = \\ &= [0,674 \text{ [kmol]} \cdot 30,558 \text{ [kJ/kmolK]} + 6,0535 \cdot 46,143 + 0,0765 \cdot 47,708 + \\ &+ 7,375 \cdot 36,356 + 6,641 \cdot 32,034 + 63,167 \cdot 30,24] (600 - 25) \text{ [K]} + \end{aligned}$$

$$+ 1,89 \text{ [kg]} 0,427 \text{ [kJ/kg K]} (600 - 25) \text{ [K]} = 1549740 \text{ kJ / 100 kg comb.}$$

Por tanto, el calor producido en la reacción será

$$Q = - 4149691 + 1549740 = - 2599951 \text{ kJ / 100 kg} = \underline{\underline{-26 \text{ MJ/kg}}}$$

Nota:

Obsérvese que el calor realmente producido en la reacción (26 MJ/kg) es mucho menor que el "calor teórico", la PCS (46,65 MJ/kg). Las razones de esta diferencia son tres:

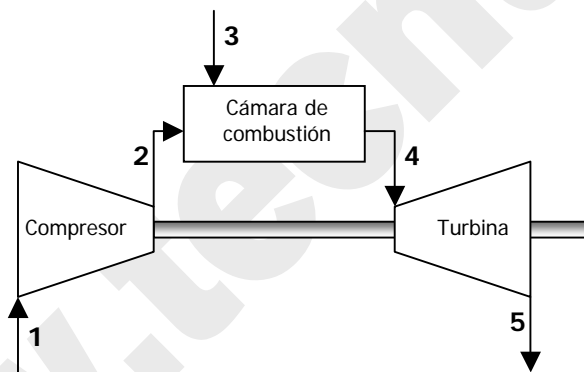
La reacción no es completa: se produce algo de CO (ΔH_3). Este término es de 1,9 MJ/kg.

Se produce vapor de agua, no agua líquida (ΔH_4). Este término es de 3,2 MJ/kg.

Los productos no salen a 25 °C, sino a 200 °C (ΔH_{sal}). Este término es de 15,5 MJ/kg y es el de mayor importancia.

Ejemplo 10.7

(Examen Septiembre 2002) Se representa el diagrama de flujo de una turbina de gas con ciclo Brayton abierto. Aire del ambiente a 20 °C y 1 bar (1) entra en un compresor adiabático, de donde sale a 300 °C y 8 bar (2). Se mezcla con metano (CH_4) en una cámara de combustión adiabática e isobara; el metano se introduce a 8 bar y 25 °C (3). La relación aire/combustible se regula para que los gases de combustión salgan de la cámara a 1000 °C (4). Estos gases se expanden en una turbina adiabática de rendimiento isoentrópico 0,85, hasta 1 bar (5).



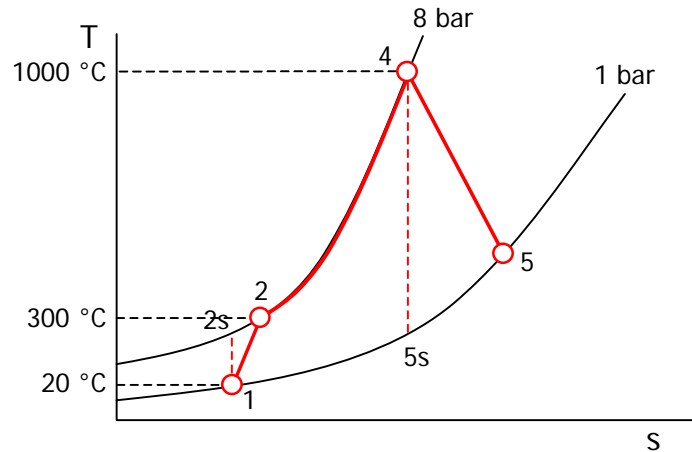
Considerar todos los componentes como gases perfectos, con calores específicos isobaros constantes: $c_p(\text{O}_2) = 3,5 \text{ R}$; $c_p(\text{N}_2) = 3,5 \text{ R}$; $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,4 \text{ R}$; $c_p(\text{CO}_2) = 5,5 \text{ R}$; gases de combustión (valor medio): $c_p = 3,7 \text{ R}$. La potencia calorífica inferior (PCI) del metano es de 802,31 MJ/kmol.

Se pide calcular:

- El rendimiento isoentrópico del compresor.
- La relación volumétrica (o molar) aire/combustible empleada en la cámara de combustión.
- La temperatura de rocío de los humos de combustión, en las condiciones de salida de la turbina (5).
- Trabajo neto obtenido en la instalación, por cada kmol de metano que se quema.
- Representar el proceso en un diagrama T-s, indicando claramente la posición de las isobaras e isoterms.

Solución

(e) Diagrama T-s:



(a) Rendimiento isoentrópico del compresor:

$(\eta_s)_{12} = (h_{2s} - h_1) / (h_2 - h_1) = (T_{2s} - T_1) / (T_2 - T_1)$, pues es un gas perfecto con c_p constante.

$$s_{2s} = s_1 \Rightarrow \Delta s_{12s} = c_p \ln(T_{2s}/T_1) - R \ln(P_2/P_1) = 0$$

$$\Rightarrow T_{2s} = T_1 (P_2/P_1)^{R/c_p} = 293 (8/1)^{1/3,5} = 531 \text{ K} = 258 \text{ °C}$$

$$\Rightarrow (\eta_s)_{12} = (258 - 20) / (300 - 20) = 0,85 = \mathbf{85 \%}$$

(b) Relación aire/combustible:

La temperatura de salida de la cámara (1000 °C) es bastante menor que la temperatura adiabática de llama (del orden de 2000 °C): por tanto, la combustión es con exceso de aire. Podemos suponer reacción completa.

Análisis de la reacción real de combustión: por cada kmol de CH_4

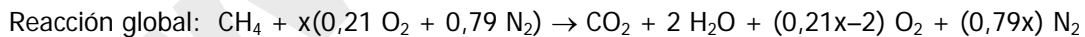


- Balance de C: $1 = a$

- Balance de H_2 : $2 = b$

- Balance de O_2 : $0,21x = a + b/2 + c \Rightarrow c = 0,21x - 2$

- Balance de N_2 : $0,79x = d$



x es la relación aire/combustible pedida. Se calcula resolviendo el balance de energía.

$$\text{Balance de energía: } Q - W_a = \Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p \Rightarrow 0 = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \sum \Delta H_s - \sum \Delta H_E$$

- Calor de reacción estándar (por kmol de CH_4): $\Delta H_r^\circ = -PCI = -802310 \text{ kJ/kmol CH}_4$

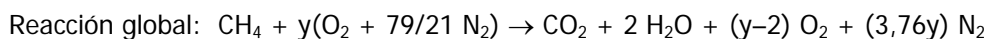
- Entalpía de las entradas: $\sum \Delta H_E = \sum N c_p \Delta T = x 3,5 R (300 - 25) = 8002,7 x \text{ kJ/kmol CH}_4$

- Entalpía de las salidas: $\sum \Delta H_s = \sum N c_p \Delta T = (1 + 2 + 0,21x - 2 + 0,79x) 3,7 R (1000 - 25) =$
 $= (x + 1) 29994,6 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Sumando los tres términos:

$$0 = -802310 + (x + 1) 29994,6 - 8002,7 x \Rightarrow \mathbf{x = 35,12 \text{ kmol aire/kmol CH}_4}$$

Otro modo de calcular: en función de los moles de O_2 (y), en vez de aire (x):



$$\text{Balance de energía: } Q - W_a = \Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p \Rightarrow 0 = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \sum \Delta H_s - \sum \Delta H_E$$

- Calor de reacción estándar (por kmol de CH₄): $\Delta H_r^\circ = -PCI = -802310 \text{ kJ/kmol CH}_4$
- Entalpía de las entradas: $\Sigma \Delta H_E = \Sigma N c_p \Delta T = y(1+3,76)3,5R(300-25) = 38090 \text{ y kJ/kmol CH}_4$
- Entalpía de las salidas: $\Sigma \Delta H_S = \Sigma N c_p \Delta T = (1+2+y-2+3,76y)3,7R(1000-25) =$
 $= (4,76y+1) 29994,6 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Sumando los tres términos se deduce: $y = 7,377 \text{ kmol O}_2/\text{kmol CH}_4$

$\Rightarrow x = y/0,21 = 35,12 \text{ kmol aire/kmol CH}_4$

(c) Temperatura de rocío de los humos:

La fracción molar de agua en los humos es:

$x_{H_2O} = 2/(1+2+0,21x-2+0,79x) = 2/(x+1) = 0,05537$

Presión parcial de agua: $p_{H_2O} = x_{H_2O} P = (0,05537) 100 = 5,537 \text{ kPa} \Rightarrow T_r = 34,7 \text{ }^\circ\text{C}$

(d) Trabajo neto:

$W_n = W_{\text{compresor}} + W_{\text{turbina}} = W_{12} + W_{45}$

Compresor y turbina son adiabáticos y sin cambios de E_c ni E_p , luego en ambos casos $w = -\Delta h$:

$w_{12} = -N_1 \Delta h_{12} = -x c_{p,\text{aire}} (T_2 - T_1) = -(35,12)(3,5)(8,314)(300-20) = -286148 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$w_{45} = -N_4 \Delta h_{45} = -(x+1) c_{p,\text{humos}} (T_5 - T_4) = -(36,12)(3,7)(8,314)(T_5 - T_4)$

Cálculo de T_5 : el proceso 4-5s es isoentrópico: $s_{5s} = s_4 \Rightarrow \Delta s_{45s} = c_p \ln(T_{5s}/T_4) - R \ln(P_5/P_4) = 0$

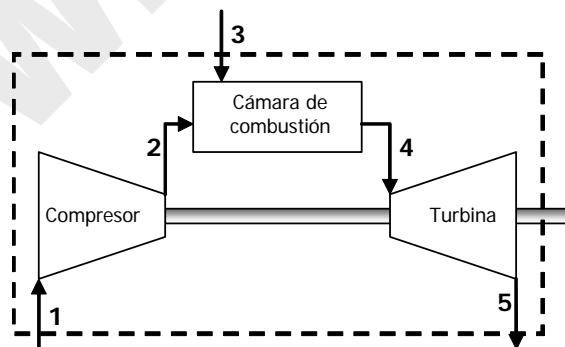
$\Rightarrow T_{5s} = T_4 (P_5/P_4)^{R/c_p} = 1273 (1/8)^{1/3,7} = 725,7 \text{ K}$

$\Rightarrow T_5 = T_4 - (\eta_s)_{45} (T_4 - T_{5s}) = 1273 - 0,85(1273 - 725,7) = 808 \text{ K} = 535 \text{ }^\circ\text{C}$

Por tanto: $w_{45} = 516669 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$\Rightarrow w_n = -286148 + 516669 = 230521 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Otro modo de calcular: balance global de energía en todo el sistema, por kmol de CH₄:



$Q - W_a = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \Sigma \Delta H_S - \Sigma \Delta H_E$

$Q = 0$

$\Delta H_r^\circ = -802310 \text{ kJ/kmol CH}_4$

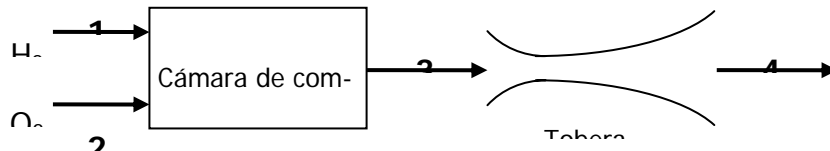
$\Sigma \Delta H_E = x 3,5R(20-25) = -5110 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$\Sigma \Delta H_S = (x+1)3,7R(535-25) = 566669 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$\Rightarrow w_n = -(-802310 + 566669 + 5110) = 230521 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Ejemplo 10.8

(Examen Febrero 2003) En un cohete la propulsión se realiza con hidrógeno y oxígeno puros. Ambas sustancias entran en estado gaseoso en la cámara de combustión adiabática a 10 bar y 25 °C. Los gases de salida (3) salen de la cámara a 2500 °C y 10 bar, y a velocidad despreciable. A continuación se expanden en una tobera adiabática reversible hasta la presión de salida de 1 bar (4).

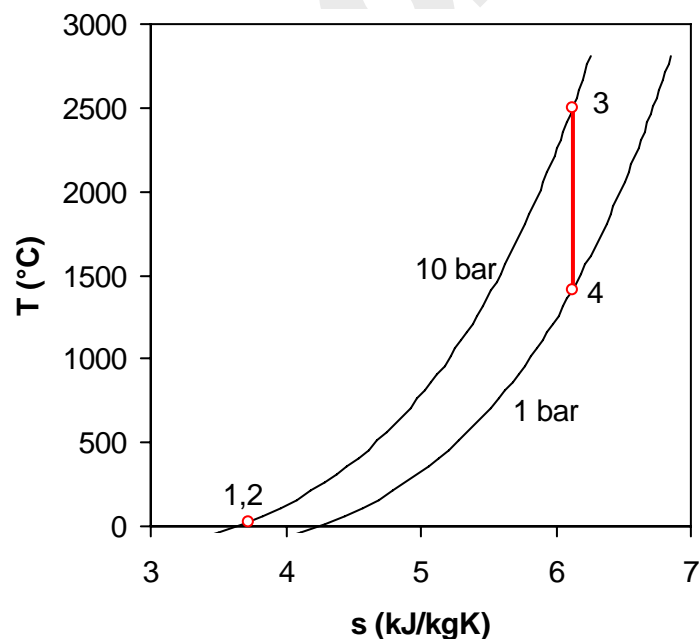


- Representar el proceso en un diagrama T - s .
- Calcular el porcentaje de exceso de oxígeno empleado.
- Calcular la velocidad de salida de los gases de combustión [m/s].
- Al ganar altura el cohete, la presión atmosférica es cada vez más baja. La velocidad de los gases de escape (4), ¿será mayor, menor o igual que a nivel del mar? Justificar la respuesta.

Datos: suponer comportamiento de gas perfecto, con calores específicos $c_p(\text{O}_2) = c_p(\text{H}_2) = 3,5R$; $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,5R$. Suponer que los gases de escape se comportan como si fueran O_2 puro.

Solución

- Diagrama T - s :



- Exceso de oxígeno:

Es necesario resolver el balance de materia, que viene determinado por el balance de energía.

Base de cálculo: 1 kmol de H_2 .

- Reacción teórica: $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

- Reacción real: $\text{H}_2 + x \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (x-0,5) \text{O}_2$

- Balance de energía en la reacción real (en la cámara de combustión adiabática):

$$Q = 0 = \Delta H = \Delta H^\circ + \Delta H_S - \Delta H_E$$

$$\Delta H^\circ = h_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{v}) = -241,82 \text{ kJ/mol} = -241820 \text{ kJ/kmol H}_2$$

$$\Delta H_E = 0, \text{ pues las entradas están a } 25^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_S = (\sum N c_p) \Delta T = [1 \cdot 4,5R + (x-0,5)3,5R](2500-25) = 56591 + 72024x \text{ kJ/kmol H}_2$$

$$\therefore 0 = -241820 + 56591 + 72024x \Rightarrow x = 185229/72024 = 2,572$$

$$\text{El oxígeno en exceso es: } (2,572-0,5)/0,5 = 4,144 = \mathbf{414,4\%}$$

(c) Velocidad de salida de los gases:

El proceso 3-4 (tobera) es un derrame adiabático reversible, por tanto isoentrópico.

La velocidad de salida se deduce del balance de energía:

$$(P1) \quad q - w_a = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p \Rightarrow 0 = c_p(T_4 - T_3) + (c_4^2 - c_3^2)/2 \Rightarrow c_4 = \sqrt{2c_p(T_3 - T_4)}$$

En esta expresión, el calor específico de los gases hay que expresarlo en J/kgK (pues J/kg = m²/s²):

$$c_p = 3,5R = 3,5(8,314/32) = 0,9093 \text{ kJ/kgK} = 909,3 \text{ J/kgK}$$

La temperatura de salida se deduce del balance de entropía (gas perfecto):

$$(P2) \quad ds = \frac{dh}{T} - \frac{vdP}{T} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta s = c_p \ln \frac{T_4}{T_3} - R \ln \frac{P_4}{P_3} = 0$$

$$\Rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{R/c_p} = 2773 \left(\frac{1}{10} \right)^{R/3,5R} = 1436 \text{ K} = 1163^\circ\text{C}$$

$$\text{Por tanto: } c_4 = \sqrt{2 \cdot 909,3(2500 - 1163)} = \mathbf{1559 \text{ m/s}}$$

(d) Velocidad de salida a mayor altura:

Cuando el cohete gana altura, la presión de salida P_4 disminuye; por tanto, T_4 disminuye (ver diagrama T - s), luego c_4 aumenta. Por ejemplo, si $P_4 = 0,1 \text{ bar} \Rightarrow T_4 = 2773(0,1/10)^{R/3,5R} = 743,9 \text{ K} \Rightarrow c_4 = [2 \cdot 909,3(2773 - 743,9)]^{1/2} = \mathbf{1921 \text{ m/s}}$

Ejemplo 10.9

(Examen Septiembre 2003) La composición química en base seca de cierto carbón es la siguiente:

Componente	% en peso
Carbono	78,5
Oxígeno	10,0
Hidrógeno	6,0
Nitrógeno	1,5
Azufre	0,5
Cenizas	3,5

Además, el carbón contiene un 10 % de humedad. Se desea quemar este carbón con un 25 % de exceso de aire. Se pide:

- (a) Relación másica aire/combustible húmedo.
- (b) Si la potencia calorífica superior del combustible seco es de 42 MJ/kg, determinar la PCI de este carbón seco.
- (c) Este carbón se utiliza sin secado previo –es decir, sin retirar la humedad–; ¿cuál será su PCS aparente?

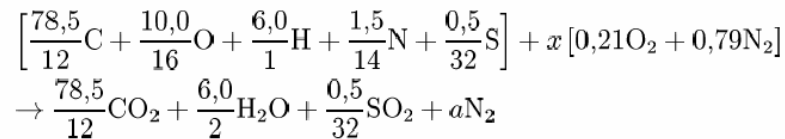
De los productos de combustión, se sabe que el CO_2 contribuye al efecto invernadero, y el SO_2 a la lluvia ácida. Calcular cuántos kg de CO_2 y de SO_2 se vierten al ambiente por cada tonelada de este carbón que se quema.

Solución

1. Relación másica aire/combustible húmedo:

– Base de cálculo: 100 kg de carbón seco.

– Reacción teórica:



– Balance de O_2 :

$$\frac{10,0}{16} \cdot \frac{1}{2} + 0,21x = \frac{78,5}{12} + \frac{6,0}{4} + \frac{0,5}{32} \Rightarrow x = 36,88 \text{ kmol aire/100 kg comb. seco}$$

$$\text{AF}_t = \frac{36,88 \text{ kmol aire}}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húmedo}} \cdot 29 \frac{\text{kg aire}}{\text{kmol aire}} = 9,626 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg com. húmedo}}$$

$$\Rightarrow \text{AF} = 1,25\text{AF}_t = 12,03 \text{ kg aire/kg com. húmedo}$$

2. PCI de este carbón seco:

$$\text{PCI} = \text{PCS} - m_{\text{H}_2\text{O}} h_{fg}^\circ$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6,0}{2} \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot 18 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kmol}} = 0,54 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg com. seco}}$$

$$\Rightarrow \text{PCI} = 42000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg com. seco}} - 0,54 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg com. seco}} \cdot 2442 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2\text{O}} = 40681 \text{ kJ/kg}$$

3. PCS aparente del combustible:

$$\text{PCS}_{\text{ap}} = 42 \frac{\text{MJ}}{\text{kg com. seco}} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húm}} = 37,8 \text{ MJ/kg}$$

4. CO_2 y SO_2 vertidos al ambiente:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{78,5}{12} \frac{\text{kmol CO}_2}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot 44 \frac{\text{kg CO}_2}{\text{kmol CO}_2} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húm}}$$

$$= 2,5905 \frac{\text{kg CO}_2}{\text{kg com. húm.}} = 2590,5 \frac{\text{kg CO}_2}{\text{t com. húm.}}$$

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{0,5}{32} \frac{\text{kmol SO}_2}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot 64 \frac{\text{kg SO}_2}{\text{kmol SO}_2} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húm}}$$

$$= 0,009 \frac{\text{kg SO}_2}{\text{kg com. húm.}} = 9,0 \frac{\text{kg SO}_2}{\text{t com. húm.}}$$

Tema 11 - CICLOS CON VAPOR

1. CICLOS DE RANKINE

1.1 RENDIMIENTOS DE MÁQUINAS BITERMS

Los ciclos con circulación son sistemas abiertos interconectados, que realizan procesos estacionarios.

- Ciclos de potencia: objetivo, producir trabajo

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_c|} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1 \quad [11.1]$$

- Ciclos frigoríficos: objetivo, extraer calor de un $T_f < T_0$

$$COP = \frac{|Q_f|}{|W|} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad [11.2]$$

- Bomba de calor: objetivo, comunicar calor a un $T_c > T_0$

$$COP = \frac{|Q_c|}{|W|} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f} \quad [11.3]$$

1.2 FLUIDOS EMPLEADOS EN CICLOS DE VAPOR

1.2.1 Criterios de elección del fluido

Seguridad: no tóxico, ininflamable, no explosivo, no irritante...

Coste de la inversión y operación: precio barato; alto calor latente de vaporización (menor tamaño, luego menor coste); presiones de saturación ni muy altas ni muy bajas en el rango de temperaturas (presiones extremas aumentan el coste de la instalación)...

Mantenimiento: insoluble en lubricantes, inactivo químicamente, no corrosivo...

Condiciones fisicoquímicas: no debe solidificar en el rango de T; baja viscosidad (reduce irreversibilidades)...

1.2.2 Fluidos empleados

Ciclos de potencia: casi siempre **agua**, cumple todos los requisitos.

- Tratamiento químico: desalinización, eliminación de O₂ disuelto, eliminación de microorganismos...

Ciclos frigoríficos y bomba de calor: fluor-cloro-carbonos ('freones'), han desplazado al NH₃ por su no toxicidad; efectos medioambientales indeseables

Nomenclatura de los freones: 'Regla del 90': R-xy = C_xH_yF_zCl_(ajuste)

$$xy + 90 = XYZ$$

1.3 CICLO DE RANKINE SIMPLE

1.3.1 Ciclo ideal teórico

El ciclo ideal teórico entre 2 focos es el ciclo de Carnot (máximo rendimiento posible): dos procesos isotermos de intercambio de calor con los focos, y dos procesos adiabáticos para pasar de una a otra temperatura.

En ciclos de potencia (ecuación [11.1]) interesa: T_f baja, T_c alta

- $T_f \geq T_0$, el foco frío es normalmente el ambiente.
- $T_c \leq T_{\text{máx}}$, máxima T que soportan los materiales: aceros al C: 540 °C; aceros inoxidables austeníticos: 600 °C o más (más caros).

En ciclos frigoríficos (ecuación [11.2]) interesa: $T_c - T_f$ baja, T_f alta

- T_f depende de la aplicación
- $T_c \geq T_0$, el foco caliente es el ambiente

En la Figura 11.1 se muestran esquemáticamente las dificultades para llevar a la práctica el ciclo ideal teórico: con un gas, es difícil realizar procesos isotermos de intercambio de calor (expansión y compresión isoterma); con un vapor esto se soluciona (los intercambios de calor isotermos se pueden realizar con evaporación o condensación isobara), pero los procesos de expansión y compresión adiabática de un fluido bifásico tienen dificultades prácticas (procesos de cavitación).

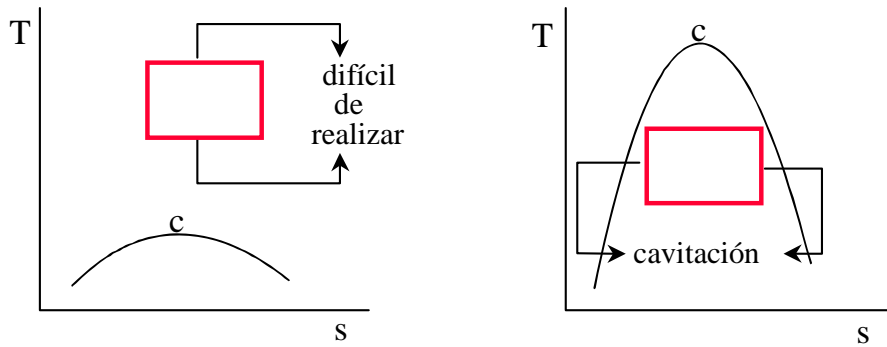


Figura 11.1 – Ciclo ideal teórico (de Carnot) con un gas o con un vapor: dificultades principales.

1.3.2 Ciclo ideal práctico: Ciclo de Rankine

En la Figura 11.2 se muestra el ciclo ideal práctico con vapor, llamado ciclo de Rankine. Se sustituyen los procesos isotermos de absorción o cesión de calor por procesos isoboros (que serán también isotermos en parte, por tratarse de un vapor).

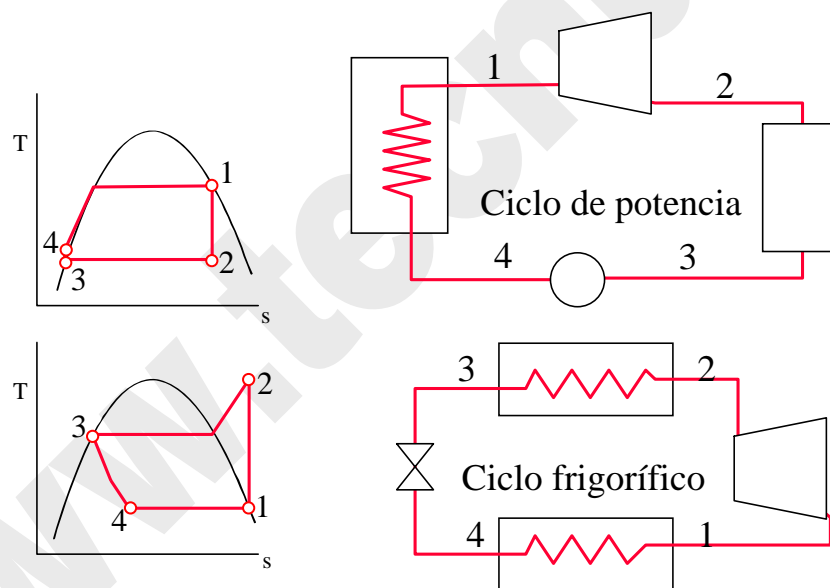


Figura 11.2 – Ciclo ideal práctico (de Rankine) con un vapor: ciclo de potencia y ciclo frigorífico.

En un **ciclo de potencia** con vapor las etapas son las siguientes:

- 1–2: expansión adiabática en **turbina**. Hay un límite práctico en el título del estado 2 (por erosión de los álabes de turbina, debida a la presencia de gotas de líquido): $x_2 > 0,85$. Aquí se produce la gran parte del trabajo del ciclo.
- 2–3: condensación isobara en **condensador**. El calor retirado se vierte al foco frío (refrigerante). Por razones prácticas, la condensación se efectúa hasta el final (líquido saturado).

- 3–4: compresión adiabática en **bomba**. El fluido comprimido es un líquido, no una mezcla bifásica. El trabajo consumido es muy pequeño, comparado con el obtenido en la turbina.
- 4–1: evaporación isobara en **caldera**. El calor se toma del foco caliente (gases de combustión de un combustible, o energía de fusión de uranio).

En un **ciclo frigorífico** con vapor (y en una **bomba de calor**) las etapas son las siguientes:

- 1–2: compresión adiabática en **compresor**. Se comprime un gas, no un vapor húmedo (se evita el fenómeno de la cavitación). Aquí se produce el consumo de trabajo.
- 2–3: condensación isobara en **condensador**. Se expulsa calor al foco caliente (el ambiente en un ciclo frigorífico; el local que se quiere calentar en una bomba de calor).
- 3–4: derrame adiabático en **válvula**. Por los problemas de cavitación, se renuncia a la pequeña cantidad de trabajo que se podría obtener en una turbina.
- 4–1: evaporación isobara en **evaporador**. El calor se toma del foco frío (la cámara frigorífica en ciclos frigoríficos; el ambiente en bombas de calor). Por razones prácticas, la evaporación se realiza hasta el final (vapor saturado).

1.3.3 Irreversibilidades en un ciclo real

- Turbina y bomba (ver Figura 11.3):
 - Irreversibilidad interna: Procesos no isoentrópicos (aunque sean adiabáticos)
- Caldera:
 - Irreversibilidad interna: pérdida de presión
 - Irreversibilidad externa: diferencia de temperatura con hogar
- Condensador:
 - Irreversibilidad interna: pérdida de presión (mucho menos importante)
 - Irreversibilidad externa: diferencia de temperatura con el refrigerante (agua)
 - El agua del refrigerante no suele usarse: pérdida de exergía

2. FACTORES QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO

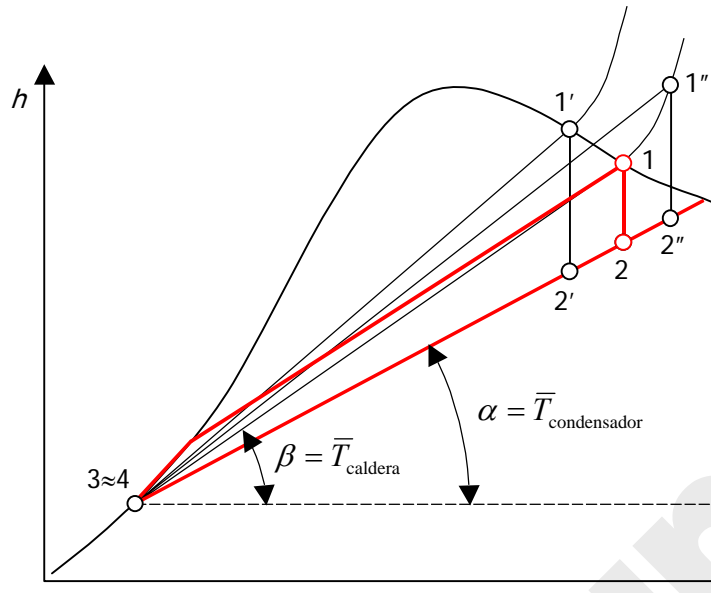


Figura 11.4 – Diagrama de Mollier de un ciclo de potencia. La pendiente de una isobara en este diagrama es la temperatura absoluta en ese punto.

En la Figura 11.4 se muestra el diagrama de Mollier (entalpía-entropía) de un ciclo de Rankine simple (ciclo 12341). Si despreciamos el trabajo de la bomba, $h_1 - h_4 \cong h_1 - h_3$. Por tanto, el rendimiento energético del ciclo será:

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{q_c + q_f}{q_c} = 1 - \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_4} \cong 1 - \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_3} = 1 - \frac{(s_2 - s_3) \tan \alpha}{(s_2 - s_3) \tan \beta} = 1 - \frac{\tan \alpha}{\tan \beta}$$

$\tan \alpha$ es la pendiente de la isobara en el condensador: es la temperatura del condensador.

$\tan \beta$ es la temperatura media del vapor en la caldera, es decir, la temperatura a la que se produciría el intercambio de calor de manera reversible:

$$\bar{T}_{\text{condensador}} (s_2 - s_3) = h_1 - h_3$$

Por tanto, el rendimiento térmico de un ciclo de Rankine se puede expresar en función de la temperatura media del vapor en la caldera y el condensador:

$$\boxed{\eta \cong 1 - \frac{\bar{T}_{\text{condensador}}}{\bar{T}_{\text{caldera}}}} \quad [11.4]$$

Para mejorar el rendimiento (sin modificar el ciclo) hay tres opciones:

- Aumento de presión en caldera (estado 1'): aumenta el ángulo β .
- Sobrecalentamiento del vapor (estado 1''): aumenta el ángulo β .

c) Reducción de presión en condensador: disminuye el ángulo α .

2.1 AUMENTO DE PRESIÓN EN CALDERA

El inconveniente del aumento de la presión del vapor en la caldera (1') es que el vapor de escape de la turbina (2') tenga título bajo, lo que provoca erosión en los álabes de la turbina. La norma de proyecto es $x_2 \geq 0,85$.

Existen algunas centrales supercríticas (> 22 MPa), en las que la evaporación se realiza sin burbujeo.

2.2 SOBRECALENTAMIENTO DEL VAPOR

Si se produce vapor sobrecalentado (1'') en vez de vapor saturado (1), se aumenta la temperatura media del vapor en la caldera, y además se evitan los títulos bajos a la salida de la turbina (2'').

El límite de sobrecalentamiento del vapor lo impone la resistencia térmica del material en los tubos de la caldera (resistencia mecánica y resistencia a la oxidación): aceros al carbono 370 °C, ferríticos 540 °C, austeníticos (inoxidables) 650 °C. La decisión del material se realiza por estudios económicos.

Las centrales de vapor con combustible fósil suelen trabajar en la caldera a 16-17 MPa, 540 °C. Las centrales nucleares operan a temperaturas menores; las hay de agua en ebullición (producen vapor saturado) o de agua a presión (supercríticas).

2.3 REDUCCIÓN DE PRESIÓN EN CONDENSADOR

La temperatura de condensación del vapor depende fundamentalmente de la del sistema de enfriamiento de que se disponga (mar, río, torre de enfriamiento). Los intervalos habituales son 30–45 °C (corresponde a presiones de saturación de 4,2–10 kPa).

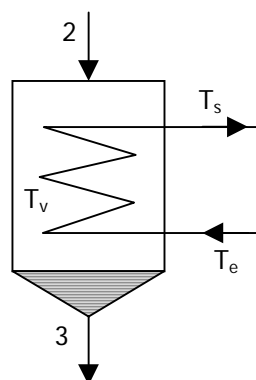


Figura 11.5 – Esquema de un condensador. El vapor (2) procede de la turbina, y condensa a temperatura T_v . El agua de refrigeración entra a T_e y sale a T_s .

La temperatura de condensación del vapor, T_v , se puede expresar como suma de tres términos, todos ellos positivos (ver Figura 11.5):

$$T_v = (T_v - T_s) + (T_s - T_e) + T_e$$

donde T_e es la temperatura de entrada del fluido refrigerante, y T_s la de salida. Para que T_v sea mínima, los tres sumandos de la ecuación deben ser lo más pequeños posible:

- $T_v - T_s$ es la mínima diferencia de temperaturas entre los dos fluidos en el condensador. Se puede reducir hasta 1 ó 2 °C, pero siempre $T_v > T_s$.
- $T_s - T_e$ es el calentamiento que experimenta el refrigerante. Si el caudal de refrigerante es ilimitado, esta diferencia de temperaturas puede hacerse todo lo pequeña que se quiera, aumentando el caudal de refrigerante ($Q = m c_p (T_s - T_e)$). Pero si el caudal de refrigerante está limitado, necesariamente $T_s - T_e$ aumentará.
- T_e es la temperatura del agua de refrigeración. Varía estacionalmente y con la localización de la planta: es menor la presión del condensador en Alaska que en el Caribe, y en invierno que en verano; y es mayor el rendimiento cuanto menor sea la temperatura del refrigerante.

Es importante notar que la presión en el condensador no viene determinada por la salida de la turbina de baja, sino al revés: la presión en el condensador determina la presión de escape de la turbina. Y esta presión depende sobre todo de la temperatura del refrigerante empleado y su caudal.

3. MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO

3.1 CICLOS CON RECALENTAMIENTO

En ciclo de Rankine simple:

- Aumento de P caldera: inconveniente, bajo título salida turbina
- Sobrecalentamiento de vapor: límite, temperatura del material

Combinación de los dos efectos:

- Dividir la expansión de turbina en dos etapas
- Recalentamiento intermedio del vapor

Elección de la presión intermedia: Temperatura media termodinámica: recalentador > caldera

$$\left(\frac{\Delta h}{\Delta s} \right)_{23} > \left(\frac{\Delta h}{\Delta s} \right)_{61}$$

Aumentan Q , W : no necesariamente aumenta η

Temperatura final de la expansión intermedia (2): cerca de la línea de saturación

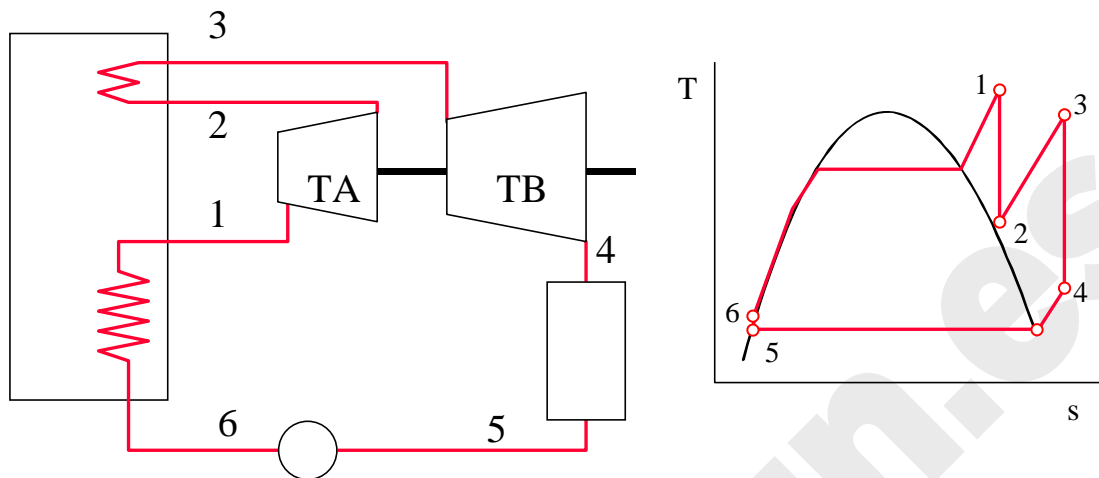


Figura 11.6 – Diagrama de flujo y diagrama T - s de un ciclo de vapor con recalentamiento.

3.2 CICLOS REGENERATIVOS

Para precalentar el agua de entrada a la caldera:

- Mejora la temperatura media termodinámica en la calefacción
- Reduce irreversibilidad externa en caldera

3.2.1 Regeneradores abiertos

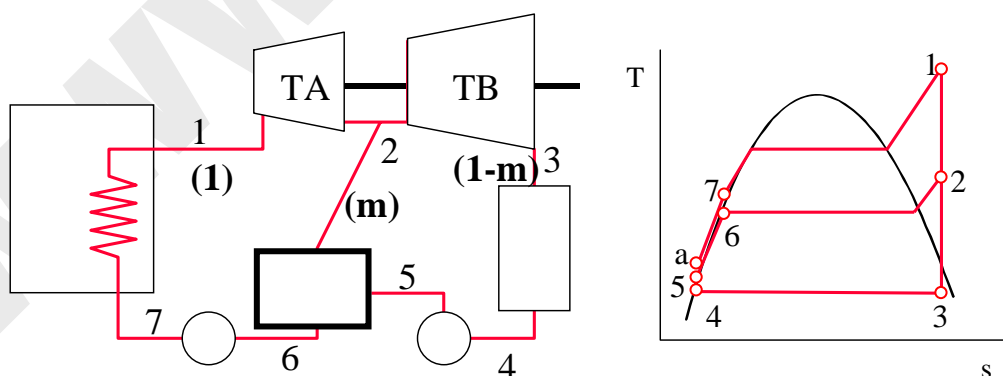


Figura 11.7 – Diagrama de flujo y diagrama T - s de un ciclo de vapor regenerativo con recalentador abierto.

Son calentadores de contacto directo (de mezcla): el agua del condensador se calienta con una purga de la turbina (extracción o sangría).

Diseño: salida del calentador es líquido saturado (o ligeramente subenfriado: hasta 3 °C): de ahí, caudal de la sangría.

- Balance entálpico en el calentador:

$$0 = mh_2 + (1-m)h_5 - h_6 \quad \therefore \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_5}$$

Se usa como desaireador o desgasificador: $P \sim 2$ bar

- Aire que entra en condensador (¡a vacío!)
- Agua descompuesta en H_2 y O_2 a altas temp: muy oxidante
- Sólo una salida: líquido

Ventajas de los regeneradores abiertos:

- Sencillez: bajo precio
- Mejora el rendimiento

Inconvenientes:

- Dos bombas
- Dificultad de mezcla: burbujeo de vapor en líquido

3.2.2 Calentadores cerrados

Son intercambiadores de calor tipo carcasa y tubos. El vapor extraído condensa en el exterior de los tubos: el agua de alimentación a caldera se precalienta.

Dos posibles diseños:

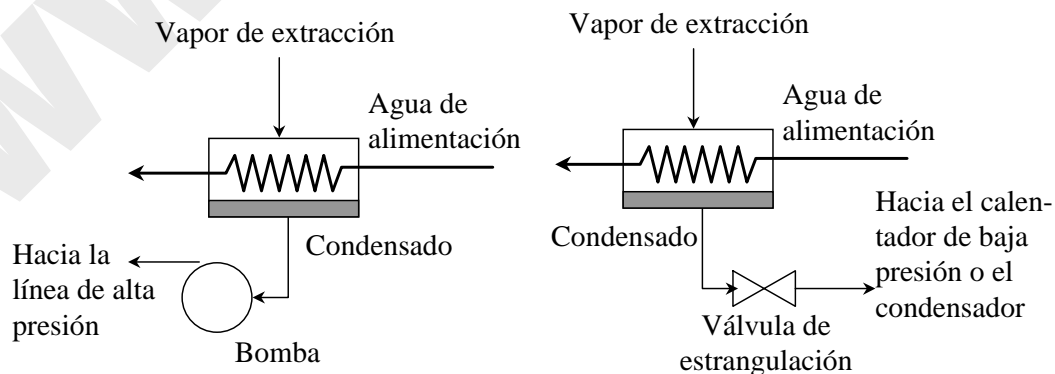


Figura 11.8 – Regeneradores cerrados: dos posibles diseños para volver a introducir en el ciclo el condensado empleado para el calentamiento.

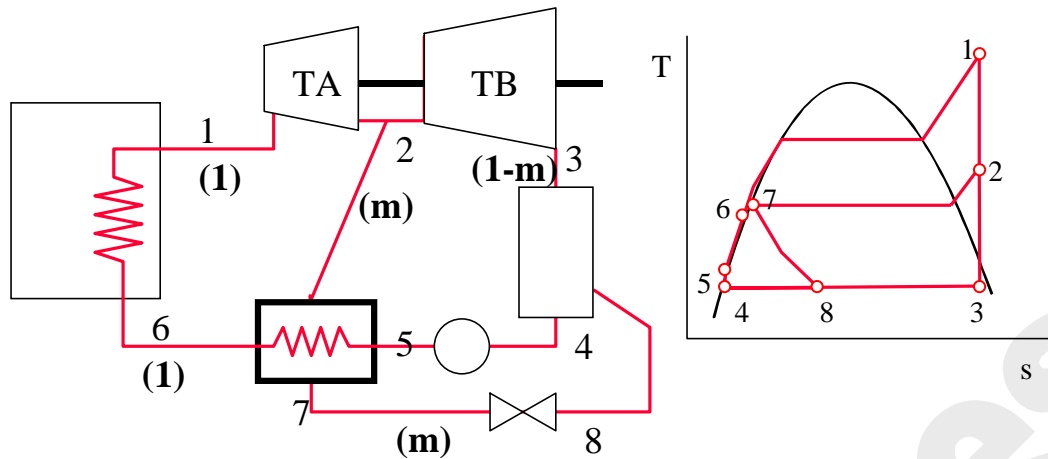


Figura 11.9 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor regenerativo con recalentador cerrado, que lleva el condensado aguas abajo (hasta el condensador).

Diseño: salida del calentador (6) es líquido subenfriado; aguas de condensado: líquido saturado o ligeramente subenfriado.

- Balance entálpico en el calentador:

$$0 = m(h_2 - h_7) + (h_5 - h_6) \quad \therefore \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_7}$$

Ventajas de los calentadores cerrados:

- Diferentes presiones en purgas y agua de alimentación
- Mejora el rendimiento
- Facilidad de intercambio de calor

Inconvenientes:

- Equipo más caro

3.2.3 Calentadores múltiples

Varios calentadores mejoran el rendimiento.

Elección del número: criterios económicos.

Uno abierto (desaireador), resto cerrados.

Cálculo de fracciones extraídas: balances energéticos en cadena, empezando por el regenerador de mayor presión.

Elección de presiones de sangrías: se suele dividir el calentamiento en tramos iguales de T.

4. CICLOS DE RANKINE INVERSOS

4.1 ELECCIÓN DEL FLUIDO

Temperatura evaporador: es variable de diseño (menor que temperatura de la cámara).

Temperatura condensador: algo mayor que la temperatura ambiente.

Se busca que las presiones de operación no sean demasiado bajas (volúmenes grandes) ni demasiado altas (paredes gruesas, seguridad): aprox. entre 1 y 10 bar.

4.2 MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO

4.2.1 Subenfriamiento del líquido

4.2.2 Compresión escalonada

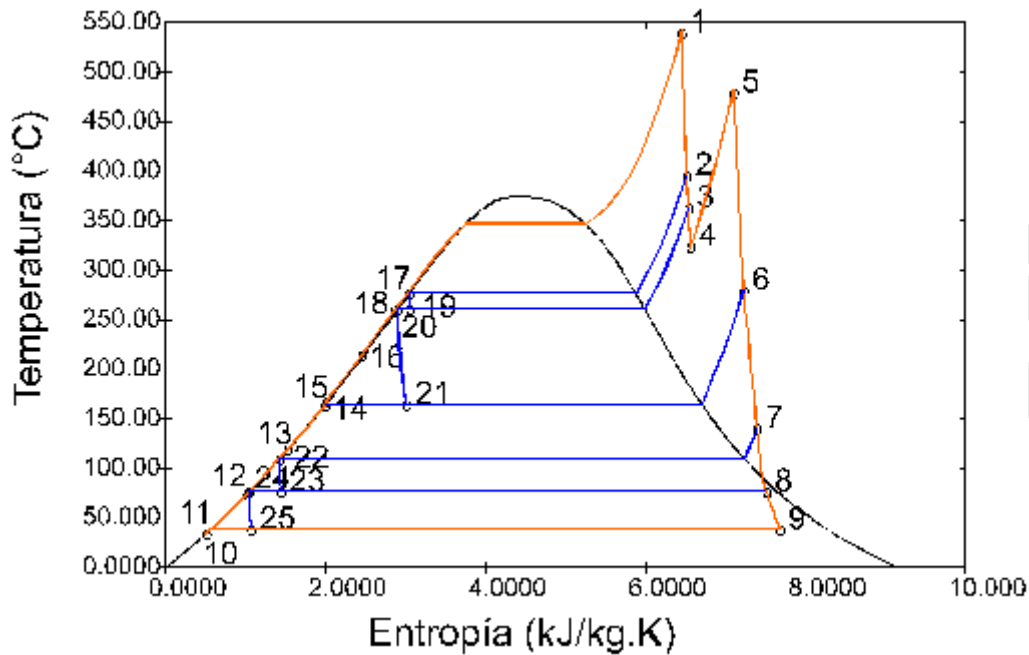
4.2.3 Refrigeración en cascada

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 431–478.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 201–211.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 487–535.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 688–721.

Solución

1. Diagrama T-s:



2. Caudales de las extracciones de turbina: balances en los regeneradores.

Balance en el primer regenerador cerrado (purga m_2):

$$m_2 h_2 + h_{16} = m_2 h_{18} + h_{17}$$

$$m_2 = (h_{17} - h_{16}) / (h_2 - h_{18}) = \mathbf{0,1073.}$$

Balance en el segundo regenerador cerrado (purga m_3):

$$m_3 h_3 + m_2 h_{19} + h_{15} = (m_2 + m_3) h_{20} + h_{16}$$

$$m_3 = [(h_{16} - h_{15}) - m_2 (h_{19} - h_{20})] / (h_3 - h_{20}) = \mathbf{0,1002.}$$

Balance en el regenerador abierto (purga m_6):

$$m_6 h_6 + (m_2 + m_3) h_{21} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{13} = h_{14}$$

$$m_6 = [(h_{14} - h_{13}) - (m_2 + m_3)(h_{21} - h_{13})] / (h_6 - h_{13}) = \mathbf{0,0240.}$$

Balance en el tercer regenerador cerrado (purga m_7):

$$m_7 h_7 + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{12} = m_7 h_{22} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{13}$$

$$m_7 = (1 - m_2 - m_3 - m_6) (h_{13} - h_{12}) / (h_7 - h_{22}) = \mathbf{0,0636.}$$

Balance en el cuarto regenerador cerrado (purga m_8):

$$m_8 h_8 + m_7 h_{23} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{11} = (m_7 + m_8) h_{24} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{12}$$

$$m_8 = [(1 - m_2 - m_3 - m_6)(h_{12} - h_{11}) - m_7 (h_{23} - h_{24})] / (h_8 - h_{24}) = \mathbf{0,0527.}$$

3. Rendimiento isoentrópico de la turbina de alta:

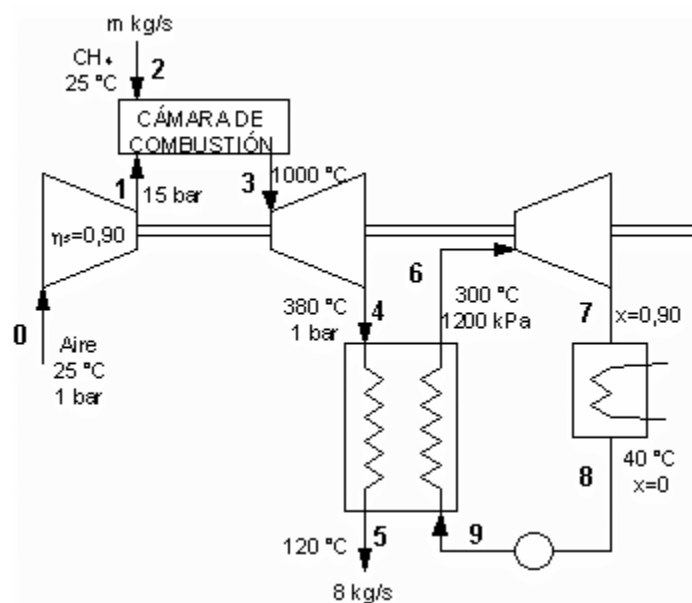
$s_{4s} = s_1 = 6,4481$ kJ/kg K, de donde (de las tablas del vapor) $h_{4s} = 2978,44$ kJ/kg.

$$\eta_s = (h_1 - h_4) / (h_1 - h_{4s}) = (3410,30 - 3043,22) / (3410,30 - 2978,44) = \mathbf{0,85.}$$

Ejemplo 11.2

(Examen Junio 98) Se presenta el diagrama de flujo de un ciclo combinado gas-vapor (ciclo Brayton/ciclo de Rankine) que quema metano. El ciclo opera de la siguiente manera: se comprime adiabáticamente aire del ambiente (0), desde $T_0 = 25\text{ °C}$ y $P_0 = 1\text{ bar}$ hasta 15 bar (1), con un rendimiento isoentrópico de 0,90. El aire comprimido se mezcla en la cámara de combustión con el combustible (2); la mezcla aire/combustible tiene un gran exceso de aire. La combustión puede suponerse adiabática e isobara. Los productos de combustión (3) salen de la cámara de combustión a 1000 °C con un caudal de 8 kg/s , y se expanden en una turbina adiabática hasta 1 bar y 380 °C (4). Para aprovechar su elevado poder calorífico residual, antes de verter los humos a la atmósfera, alimentan el generador de vapor de un ciclo de Rankine, saliendo a 120 °C (5).

El generador de vapor produce vapor a 1200 kPa y 300 °C (6), que se expande en una turbina adiabática hasta la presión del condensador con un título de 0,90 (7); del condensador sale como líquido saturado a 40 °C (8). Se puede despreciar el trabajo de la bomba.



Datos y suposiciones:

- No hay pérdidas de presión ni calor en ningún punto del sistema.
- La combustión del metano es total (se quema todo) y completa (se quema totalmente), debido al gran exceso de aire.
- Considerar el aire como gas ideal, con $c_p = 1,00\text{ kJ/kgK}$, $k = 1,4$.
- Suponer que los humos de combustión son también gas ideal, con $c_p = 1,05\text{ kJ/kgK}$ y $R = 0,35\text{ kJ/kgK}$.
- La potencia calorífica inferior del metano es $PCI = 50140\text{ kJ/kg}$.

Calcular:

1. Potencia disponible en los gases de escape –es decir, su exergía, en unidades de energía por unidad de tiempo– en las condiciones de entrada al generador de vapor.
2. Temperatura de entrada del aire en la cámara de combustión.
3. Relación másica aire/combustible empleada en la cámara de combustión.
4. Caudal másico de agua en el ciclo de Rankine.
5. Potencia neta obtenida en la instalación (kW).

6. Rendimiento térmico de la instalación en función de la PCI del combustible; y rendimiento exergético del ciclo de Rankine en función de la exergía de los gases de escape de la turbina de gas.
7. Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor.

Solución

1.- Exergía del punto 4.

$$\begin{aligned} \dot{E}_4 &= \dot{m}_{\text{gases}} [(h_4 - h_0) - T_0 (s_4 - s_0)] = \dot{m}_{\text{gases}} \left[c_p (T_4 - T_0) - T_0 \left(c_p \ln \frac{T_4}{T_0} - R \ln \frac{P_4}{P_0} \right) \right] = \\ &= 8 \cdot \left[1,05 \cdot (380 - 25) - 298 \cdot \left(1,05 \cdot \ln \frac{653}{298} - 0,35 \cdot \ln \frac{1}{1} \right) \right] = \mathbf{1018,3 \text{ kW}} \end{aligned}$$

2.- Temperatura del punto 1s.

Teniendo en cuenta que el compresor es adiabático irreversible, primero se calcula la temperatura del punto 1s con la ecuación de línea de estado de un proceso adiabático de un gas ideal ($PV^k = cte$) o con la ecuación de que la variación de la entropía entre 0 y 1s es nula:

$$\Delta s_{01s} = 0 \Rightarrow c_p \ln \frac{T_{1s}}{T_0} - R \ln \frac{P_{1s}}{P_0} = 0 \Rightarrow 1 \cdot \ln \frac{T_{1s}}{298} = \frac{2}{7} \cdot \ln \frac{15}{1} \Rightarrow T_{1s} = \mathbf{646 \text{ K}}$$

A partir del rendimiento isoentrópico del compresor se puede obtener la temperatura del punto 1:

$$\eta_s = \frac{h_{1s} - h_0}{h_1 - h_0} = \frac{c_p (T_{1s} - T_0)}{c_p (T_1 - T_0)} = 0,9 \Rightarrow T_1 = \mathbf{684,7 \text{ K}}$$

3.- Relación másica aire/combustible.

Como se dice que la cámara de combustión es adiabática, el calor de la reacción será nulo y la temperatura de salida de los gases será la temperatura adiabática de llama:

$$\Delta \dot{H}_r = \Delta \dot{H}_r^0 + \sum_P \Delta \dot{H} - \sum_R \Delta \dot{H} = 0 \Rightarrow$$

$$0 = -\dot{m}_{\text{comb}} \cdot 50140 + 8 \cdot 1,05 \cdot (1000 - 25) - (8 - \dot{m}_{\text{comb}}) \cdot 1 \cdot (684,7 - 298) \Rightarrow$$

$$\dot{m}_{\text{comb}} = 0,1024 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \Rightarrow \dot{m}_{\text{aire}} = 8 - \dot{m}_{\text{comb}} = 7,8976 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$AC = \frac{7,8976}{0,1024} = 77,125 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg CH}_4}$$

4.- Caudal de agua del ciclo de Rankine.

En el generador de vapor, el calor de los humos de escape del ciclo de Brayton es tomado por el agua del ciclo de vapor:

$$\dot{m}_{\text{gases}} (h_4 - h_5) = \dot{m}_{\text{agua}} (h_6 - h_9)$$

Como se dice que el trabajo de la bomba es despreciable el punto 9 tendrá las mismas propiedades que el 8. Mirando en la Tabla 21 del vapor de agua:

$$T_8 = 40 \text{ }^\circ\text{C}, x_8 = 0 \Rightarrow h_8 = h_9 = 167,45 \text{ kJ/kg}$$

Las propiedades del punto 6 se obtienen de la Tabla 22:

$$P_6 = 1200 \text{ kPa}, T_6 = 300 \text{ °C} \Rightarrow h_6 = 3046,9 \text{ kJ/kg}; s_6 = 7,0342 \text{ kJ/kg K}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$8 \cdot 1,05 \cdot (380 - 120) = \dot{m}_{\text{agua}} \cdot (3046,9 - 167,45) \Rightarrow \dot{m}_{\text{agua}} = 0,76 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

5.- Potencia neta de toda la instalación.

La potencia neta se obtendrá sumando el trabajo obtenido en la turbina del ciclo de Rankine más el de la turbina del ciclo de Brayton y restando el del compresor de aire del ciclo de Brayton:

$$\dot{W}_n = \dot{W}_{67} + \dot{W}_{34} - \dot{W}_{01} = \dot{m}_{\text{agua}}(h_6 - h_7) + \dot{m}_{\text{gases}}(h_3 - h_4) - \dot{m}_{\text{aire}}(h_1 - h_0)$$

Las propiedades del punto 7 se obtienen de la Tabla 22:

$$P_7 = P_5 (40 \text{ °C}) = 7,4 \text{ kPa}, x_7 = 0,9 \Rightarrow h_7 = 2333,71 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_n = 0,76 \cdot (3046,9 - 2333,71) + 8 \cdot 1,05 \cdot (1000 - 380) - 7,8976 \cdot 1 \cdot (684,7 - 298) = 2696,26 \text{ kW}$$

6.- Rendimiento térmico de toda la instalación en función de la PCI del combustible.

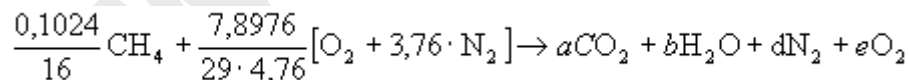
$$\eta_t = \frac{\dot{W}_n}{\dot{m}_{\text{comb}} \text{ PCI}} = \frac{2696,26}{0,1024 \cdot 50140} = 52,5 \%$$

Rendimiento exergético del ciclo de Rankine en función de la exergía de los gases de escape de la turbina de gas.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{67}}{\dot{E}_4} = \frac{0,76 \cdot (3046,9 - 2333,71)}{1018,3} = 53,2 \%$$

7.- Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor (punto 5).

La temperatura de rocío es la temperatura de saturación para la presión parcial del vapor de agua de la mezcla. Por lo tanto, primero hay que calcular cuál es esa presión parcial del agua en la mezcla de los gases de salida. Para ello se plantea la reacción real:



Ajustando los coeficientes estequiométricos para cada una de las sustancias se obtiene:

$$a = 6,4 \cdot 10^{-3}; b = 0,0128; d = 0,21512; e = 0,0444.$$

En función de la ley de Dalton se sabe que la presión parcial de un gas en una mezcla de gases ideales es igual al producto de la fracción molar (número de moles de esa sustancia entre número de moles totales) por la presión total de la mezcla:

$$p_v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{total}}} P_{\text{total}} = \frac{0,0128}{0,0064 + 0,0128 + 0,21512 + 0,0444} \cdot 100 = 4,6 \text{ kPa}$$

$$T_r(\text{punto 5}) = T_s(4,6 \text{ kPa}) (\text{Tabla 21}) \cong 31 \text{ °C}$$

Ejemplo 11.3

(Examen Sept 98) En una central de potencia de vapor de agua que opera según un ciclo de Rankine la turbina se alimenta con vapor sobrecalentado a 40 bar y 500 °C. La condensación se realiza a 1 bar y el calor retirado en la condensación se transfiere a un segundo ciclo de Rankine diseñado para operar a baja temperatura que emplea R-134a como fluido de trabajo. Este ciclo opera sin sobrecalentamiento (es decir, la entrada en la turbina es vapor saturado) y con una temperatura de saturación máxima de 80 °C; la condensación del R-134a se verifica a 20 °C.

La potencia generada en el ciclo de vapor de agua es de 10.000 kW; parte se consume en la propia fábrica y el resto se aporta a la red eléctrica nacional. La potencia generada en el ciclo de R-134a se aporta a la red.

Suponiendo que no hay pérdidas de calor, despreciando el trabajo de las bombas y suponiendo expansiones reversibles en las turbinas de ambos ciclos calcular:

- El caudal de agua que circula por el primer ciclo de Rankine.
- El caudal de R-134a que circula por el segundo ciclo de Rankine.
- La potencia generada en el ciclo del R-134a.
- El rendimiento térmico del ciclo del R-134a.
- El rendimiento exergetico de toda la instalación en función de la exergía ganada por el agua en la caldera. $T_0=25$ °C.

Solución

- a) Caudal de agua.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{\dot{W}}{h_1 - h_2}$$

Propiedades de los puntos:

$$P_1=40 \text{ bar}=4000 \text{ kPa}; T_1=500 \text{ °C} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow h_1=3.445 \text{ kJ/kg}; s_1=7,0909 \text{ kJ/kgK}$$

$$P_2=1 \text{ bar}=100 \text{ kPa}; s_2=s_1=7,0909 \text{ kJ/kgK} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow x_2=0,956; h_2=2.576 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{10.000 \text{ kW}}{3.445 - 2.576} = 11,51 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

- b) Caudal de R-134a.

$$\dot{Q}_{condH_2O} = \dot{Q}_{caldR-134a} \Rightarrow \dot{m}_{H_2O}(h_2 - h_3) = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_C)$$

Propiedades de los puntos:

$$P_3=1 \text{ bar}=100 \text{ kPa}; x_3=0 \text{ (L.S.)} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow h_3=417,51 \text{ kJ/kg}; s_3=1,3027 \text{ kJ/kgK}$$

$$T_A=80 \text{ °C}; x_A=1 \text{ (V.S.)} \Rightarrow (\text{Tabla 25}) \Rightarrow h_A=280,4 \text{ kJ/kg}; s_A=0,888 \text{ kJ/kgK}$$

$$T_C=20 \text{ °C}; x_C=0 \text{ (L.S.)} \Rightarrow (\text{Tabla 25}) \Rightarrow h_C=78,8 \text{ kJ/kg}; s_C=0,299 \text{ kJ/kgK}$$

$$\dot{m}_{R-134a} = 123,24 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

- c) Potencia generada en el ciclo del R-134a.

$$\dot{W}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a} (h_A - h_B)$$

Propiedades de los puntos:

$$T_B = 20 \text{ }^\circ\text{C}; s_B = s_A = 0,888 \text{ kJ/kg/K} \Rightarrow (\text{Tabla 25}) \Rightarrow x_B = 0,947; h_B = 251,6 \text{ kJ/kg.}$$

$$\dot{W}_{R-134a} = 3.546 \text{ kW}$$

d) Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.

$$\eta_{tR-134a} = \frac{\dot{W}_{R-134a}}{\dot{Q}_{caldR-134a}} = \frac{3.546}{123,24 \cdot (280,4 - 78,8)} = 14,27\%$$

e) Rendimiento exergético de toda la instalación.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{H_2O} + \dot{W}_{R-134a}}{\Delta \dot{e}_{H_2O1-3}} = \frac{13.546}{\dot{m}_{H_2O} [(h_1 - h_3) - T_0 (s_1 - s_3)]} = 90,35\%$$

Ejemplo 11.4

Un sistema de refrigeración por compresión de vapor emplea Freón-12 con un caudal másico de 6 kg/min. El refrigerante entra en el compresor como vapor saturado a 1,5 bar, y sale a 7 bar. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 70 %. El fluido abandona el condensador como líquido saturado. La temperatura de la cámara es de $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, y la del ambiente $22 \text{ }^\circ\text{C}$. No hay pérdidas de calor ni de presión en el circuito de refrigerante. Se pide:

- Representar el proceso en un diagrama termodinámico (T-s ó P-h).
- Máximo coeficiente de operación de un equipo frigorífico que opere entre estos dos focos.
- Coeficiente de operación real de este ciclo.
- Capacidad de refrigeración, en kW.
- Rendimiento exergético de la instalación.

Solución

Diagrama de flujo:

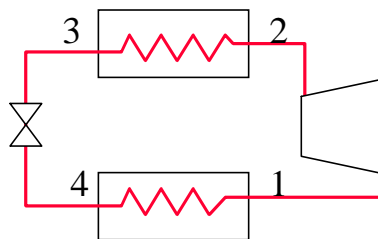


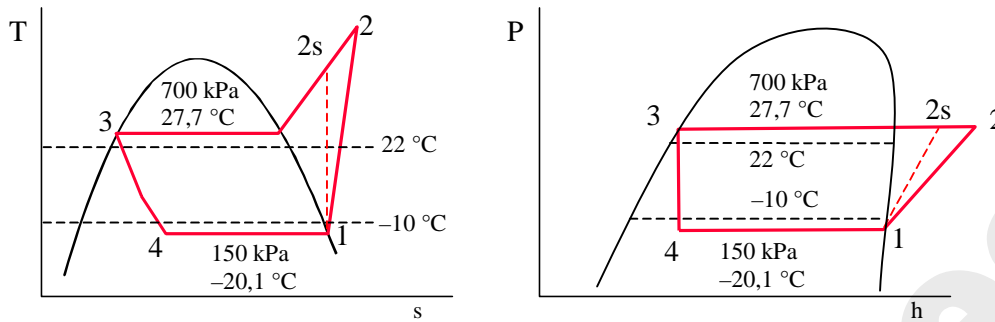
Tabla de propiedades termodinámicas (en negrita las dos propiedades que definen cada estado):

Estado	P (kPa)	T ($^\circ\text{C}$)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg K)	x
1	150	-20,1	179,07	0,7103	1
2s	700		206,24	0,7103	-
2	700		217,88		-
3	700	27,7	62,24		0
4	150	-20,1	62,24		

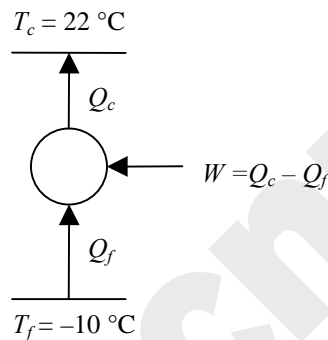
h_{2s} se deduce interpolando con s en la tabla de 700 kPa.

h_2 se deduce a partir del rendimiento del compresor: $h_2 = h_1 + (h_{2s} - h_1)/0,7$

a) Diagramas termodinámicos:



b) Máximo coeficiente de operación de un equipo frigorífico que opere entre estos dos focos.



EL COP de la máquina reversible será

$$\underline{\underline{COP_{\max}}} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c - \dot{Q}_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{263}{32} = \underline{\underline{8,22}}$$

c) Coeficiente de operación real de este ciclo:

$$\underline{\underline{COP}} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}} = \frac{m(h_1 - h_4)}{m(h_2 - h_1)} = \frac{179,07 - 62,24}{217,88 - 179,07} = \frac{116,83}{38,81} = \underline{\underline{3,01}}$$

d) Capacidad de refrigeración, en kW.

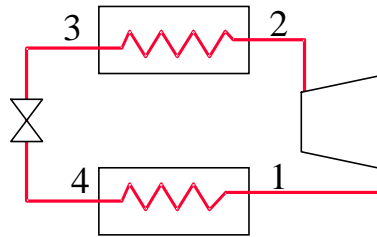
$$\underline{\underline{Q_f}} = m(h_1 - h_4) = (6/60)[\text{kg/s}] (116,83)[\text{kJ/kg}] = \underline{\underline{11,68 \text{ kW}}}$$

e) Rendimiento exergético de la instalación.

$$\underline{\underline{\eta_{ex}}} = \frac{\Delta \dot{\epsilon}^{\text{cámara}}}{|\dot{W}|} = \frac{-\dot{Q}_f \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)}{-\dot{W}} = COP \left|1 - \frac{T_0}{T_f}\right| = 3,01 \left|1 - \frac{295}{263}\right| = 0,366 = \underline{\underline{36,6 \%}}$$

Ejemplo 11.5

(Examen Febrero 2001) Un equipo frigorífico de compresión de vapor trabaja con refrigerante 134a. Del evaporador sale vapor (1) a 1 bar y -20°C , que se comprime adiabáticamente hasta 8 bar y 60°C (2). La temperatura del fluido a la salida del condensador (3) es de 26°C . Desprecíense las fugas de calor y las pérdidas de presión en las tuberías de conexión. El caudal volumétrico a la entrada del compresor es $2 \text{ m}^3/\text{min}$. La temperatura de la cámara es de -12°C , y la temperatura ambiente de 22°C .



- Representar el proceso en un diagrama T - s .
- Calcular el caudal de calor extraído del espacio refrigerado.
- Calcular el rendimiento isoentrópico del compresor y su potencia.
- Calcular el COP del ciclo, y el COP que tendría un ciclo reversible que trabajara entre los mismos focos.
- Calcular la entropía generada (en kJ/kg K) en el compresor y en el dispositivo de estrangulamiento.

Solución

Tabla de valores:

Estado	P (kPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
1	100	-20	0,19840	239,1	0,9706
2	800	60	0,03404	296,2	1,0132
3	=P ₂	26	0,00083	87,4	0,3270
4	=P ₁	-26,35		=h ₃	0,3561
2s	=P ₂			282,4	=s ₁

(en rojo, los datos del enunciado; en **negrita**, la pareja de propiedades que definen cada estado).

1: vapor sobrecalentado. Lectura directa, tabla de 100 kPa.

2: vapor sobrecalentado. Interpolar entre 500 y 1000 kPa.

3: líquido subenfriado. Aproximación de líquido subenfriado (líquido saturado a 26 °C).

4: vapor húmedo. $x_4 = (h_4 - h_f) / (h_g - h_f) = (87,4 - 17,1) / (234,1 - 17,1) = 0,324$. De ahí, $s_4 = x_4 s_g + (1 - x_4) s_f$.

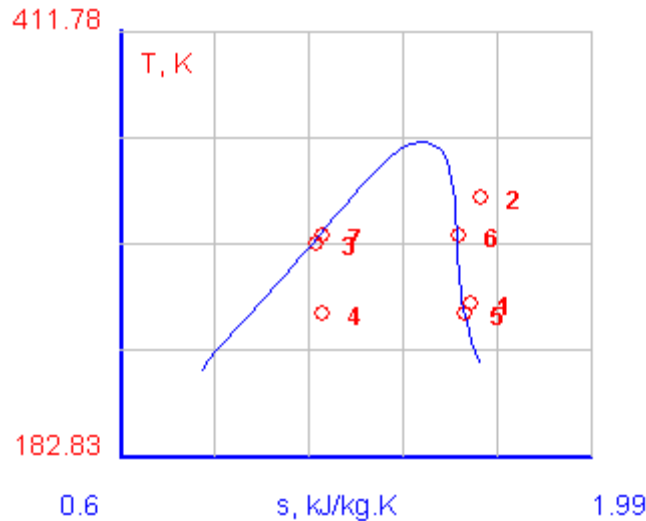
2s: vapor sobrecalentado. Interpolar entre 500 y 1000 kPa para $s = 0,9706$.

(a) Representar el proceso en un diagrama T - s .

El estado 5 es el vapor saturado a la presión del evaporador. La salida del evaporador (1) es vapor sobrecalentado.

El estado 6 es el vapor saturado a la presión del condensador.

El estado 7 es el líquido saturado a la presión del condensador. La salida del condensador (3) es líquido subenfriado.



(b) Calcular el caudal de calor extraído del espacio refrigerado.

$$\dot{Q}_{41} = \dot{m} (h_1 - h_4) = \dot{m} (h_1 - h_3)$$

$$\dot{m} = \dot{V}_1 / v_1 = 2/0,1984 = 10,08 \text{ kg/min} = 0,1680 \text{ kg/s}$$

$$\therefore \dot{Q}_{41} = 0,1680(239,1 - 87,4) = \underline{25,5 \text{ kW}}$$

(c) Calcular el rendimiento isoentrópico del compresor y su potencia.

$$\eta_s = (h_{2s} - h_1) / (h_2 - h_1) = (282,4 - 239,1) / (296,2 - 239,1) = 43,3 / 57,1 = 0,758 = \underline{75,8 \%}$$

$$\dot{W}_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) = 0,1680(57,1) = \underline{9,59 \text{ kW}}$$

(d) Calcular el COP del ciclo, y el COP que tendría un ciclo reversible que trabajara entre los mismos focos.

$$\text{COP} = \dot{Q}_{41} / \dot{W}_{12} = 25,5 / 9,59 = \underline{2,66}$$

$$\text{COP}_{\text{máx}} = (\dot{Q}_f / \dot{W})_{\text{máx}} = (\dot{Q}_f / (\dot{Q}_c - \dot{Q}_f))_{\text{máx}} = T_f / (T_c - T_f) = (-12 + 273) / (22 - (-12)) = 261 / 34 = \underline{7,68}$$

(e) Calcular la entropía generada (en kJ/kg K) en el compresor y en el dispositivo de estrangulamiento.

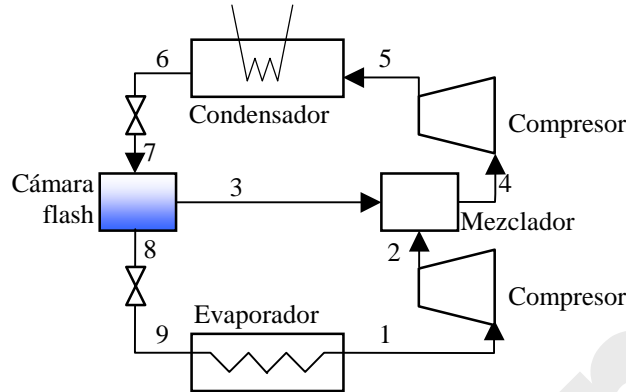
$$\sigma_{12} = s_2 - s_1 = 1,0132 - 0,9706 = \underline{0,0426 \text{ kJ/kgK}}$$

$$\sigma_{34} = s_4 - s_3 = 0,3561 - 0,3270 = \underline{0,0291 \text{ kJ/kgK}}$$

Ejemplo 11.6

(Examen Febrero 2002) Se presenta en la figura el diagrama de flujo de un ciclo frigorífico de vapor con compresión por etapas, que trabaja con R-12 entre 150 kPa y 1 MPa. El refrigerante sale del condensador (6) como líquido saturado y se estrangula (7) hasta una cámara flash que se encuentra a 400 kPa. La cámara flash sirve para separar dos corrientes, una de vapor satu-

rado (3) y la otra de líquido saturado (8). El vapor extraído de la cámara flash (3) se mezcla con el refrigerante que abandona el compresor de baja presión (2), y la mezcla (4) se comprime en el compresor de alta presión hasta la presión del condensador (5). El líquido extraído de la cámara flash (8) se estrangula hasta la presión del evaporador (9). El refrigerante abandona el evaporador (1) como vapor saturado. Los compresores tienen una eficiencia isoentrópica de 0,85.



La potencia frigorífica de la instalación (calor extraído en la cámara) es de 10 kW. La refrigeración del condensador se realiza con agua, que entra a 18 y sale a 35 °C.

- (a) Represente el proceso en un diagrama T-s.
- (b) Calcule el caudal volumétrico aspirado por los dos compresores.
- (c) Calcule el COP de la instalación.
- (d) Calcule el caudal másico de agua en el condensador.

Solución

Tabla de propiedades:

Est.	P (kPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	Observ.
1	<u>150</u>	-20,1	0,11008	179,07	$x = 1$
2	<u>400</u>			199,06	$h_2 = h_1 + (h_{2s} - h_1)/0,85$
3	<u>400</u>	8,3		191,52	$x = 1$
4	<u>400</u>		0,04535	197,39	
5	<u>1000</u>			217,49	$h_5 = h_4 + (h_{5s} - h_4)/0,85$
6	<u>1000</u>	41,7		76,21	$x = 0$
7	<u>400</u>	8,3		76,21	
8	<u>400</u>	8,3		43,5	$x = 0$
9	<u>150</u>	-20,1		43,5	
2s	<u>400</u>			196,06	$s = s_1$
5s	<u>1000</u>			214,47	$s = s_4$

Cálculo de caudales máscicos:

Balance energético en evaporador:

$$Q_{\text{evap}} = m_{c1}(h_1 - h_9) = 10 \text{ kW} \Rightarrow m_{c1} = 10 / (179,07 - 43,5) = 0,0737 \text{ kg/s}$$

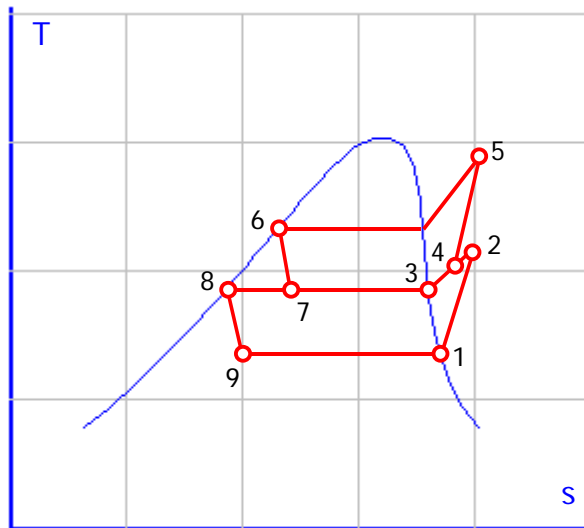
Balance energético en cámara flash:

$$m_{c2}h_7 = m_{c1}h_8 + (m_{c2} - m_{c1})h_3 \Rightarrow m_{c2} = m_{c1}(h_3 - h_8) / (h_3 - h_7) = 0,0946 \text{ kg/s}$$

Cálculo del estado 4: balance en mezclador

$$m_{c1}h_2 + (m_{c2} - m_{c1})h_3 = m_{c2}h_4 \Rightarrow h_4 = 197,39 \text{ kJ/kg}$$

(a) Diagrama T-s:



(b) Caudal volumétrico en compresores:

$$V_{c1} = m_{c1}v_1 = 0,00811 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$V_{c2} = m_{c2}v_4 = 0,00429 \text{ m}^3/\text{s}$$

(c) COP

$$\text{COP} = Q_{\text{cámara}} / W_{\text{compresores}} = Q_{91} / (W_{c1} + W_{c2}) = 10 / (1,47 + 1,90) = 2,96$$

$$W_{c1} = m_{c1}(h_2 - h_1); \quad W_{c2} = m_{c2}(h_5 - h_4)$$

(d) Caudal de agua

Balance de energía en el condensador:

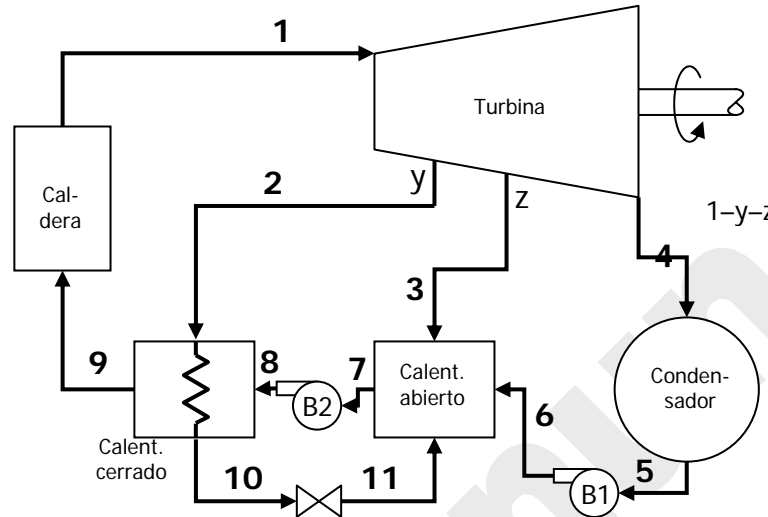
$$m_{c2}(h_5 - h_6) = m_a c_p \Delta T \Rightarrow m_a = m_{c2}(h_5 - h_6) / (c_p \Delta T) = 0,0946(217,49 - 76,21) / (4,18(35 - 18)) = 0,188 \text{ kg/s}$$

Ejemplo 11.7

(Examen Febrero 2003) Se considera un ciclo de Rankine regenerativo con dos calentadores de agua de alimentación, uno abierto y el otro cerrado. El vapor entra en la turbina a 12,5 MPa y

550 °C, y sale hacia el condensador a 10 kPa. Se extrae vapor de la turbina a 0,8 MPa para el calentador cerrado, y a 0,3 MPa para el abierto. El agua de alimentación a caldera (9) se calienta en el calentador cerrado hasta la temperatura de condensación del vapor extraído (2). El vapor extraído abandona el calentador cerrado como líquido saturado, y a continuación se estrangula hacia el calentador abierto. La salida del condensador (5) y del calentador abierto (7) y cerrado (10) son líquidos saturados.

La eficiencia isoentrópica de turbina y bombas es del 85 %. La potencia neta del ciclo es de 250 MW.



- (a) Representar el diagrama $T-s$ del ciclo.
- (b) Calcular las fracciones de vapor extraído de la turbina, y y z .
- (c) Calcular el caudal de vapor que debe circular por la caldera [kg/s].
- (d) Calcular el rendimiento del ciclo [%].

Datos: propiedades de algunos estados:

Estado	P [kPa]	T [°C]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]	x [%]
1	12500	550	3474,3	6,6300	-
2	800		2862,3		-
3	300		2712,4		99,43
4	10		2305,8		88,34

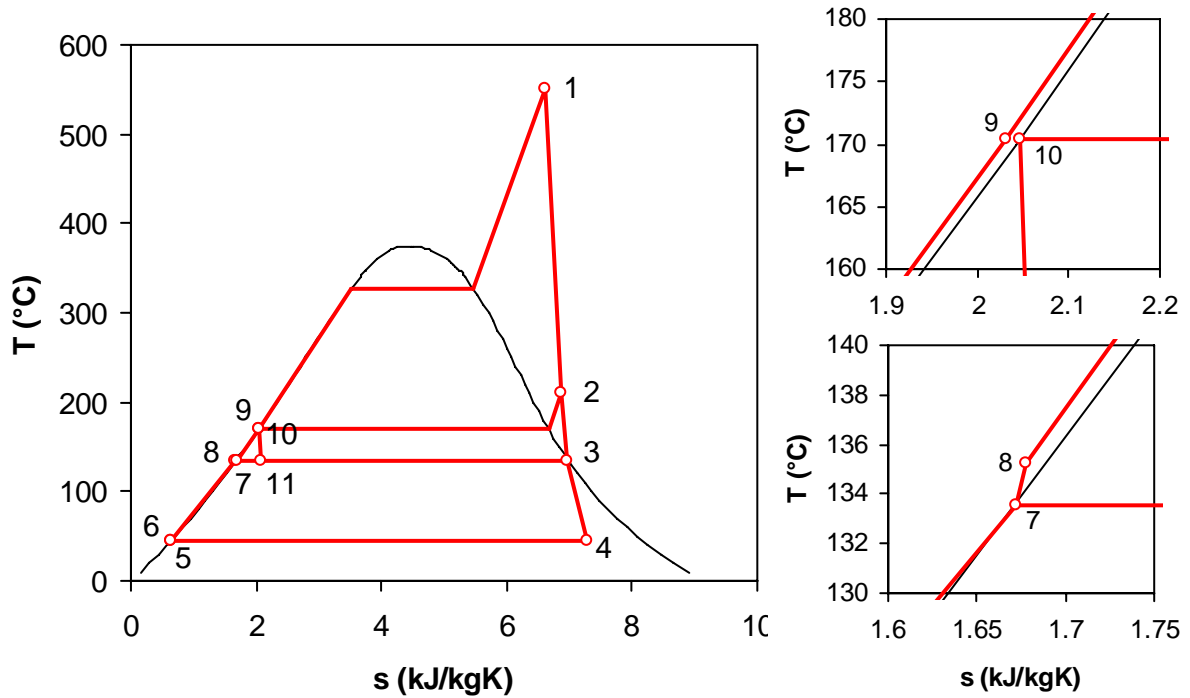
Solución

Cálculo de la entalpía de los estados:

- 5: l.s. a 10 kPa $\Rightarrow h_5 = 191,83$ kJ/kg
 - 6: $w_{B1} = h_6 - h_5 = v_5(P_6 - P_5)/\eta_s = 0,00101(300 - 10)/0,85 = 0,345$
 $\Rightarrow h_6 = h_5 + w_{B1} = 192,17$ kJ/kg
 - 7: l.s. a 300 kPa $\Rightarrow h_7 = 561,48$ kJ/kg
 - 8: $w_{B2} = h_8 - h_7 = v_7(P_8 - P_7)/\eta_s = 0,00107(12500 - 300)/0,85 = 15,36$
 $\Rightarrow h_8 = h_7 + w_{B2} = 576,84$ kJ/kg
 - 9: $T_9 = T_{10} = T_s(800 \text{ kPa}) = 170,4$ °C; $P_9 = P_1 = 12500$ kPa
- Interpolamos para 12500 kPa: $h(150 \text{ °C}) = 639,70$; $h(175 \text{ °C}) = 747,37$
 $\Rightarrow h_9 = (170,4 - 150)/(175 - 150) (747,37 - 639,70) + 639,70 = 727,56$ kJ/kg

- 10: l.s. a 800 kPa $\Rightarrow h_{10} = 720,87$ kJ/kg
- 11: $h_{11} = h_{10}$

a) Diagrama T-s (con ampliación de la zona de líquidos):



b) Cálculo de y, z:

Balace de energía en calentador cerrado:

$$y(h_2 - h_{10}) = h_9 - h_8 \Rightarrow y = (h_9 - h_8)/(h_2 - h_{10}) = (727,56 - 576,84)/(2863,3 - 720,87) =$$

$$= \mathbf{0,07038}$$

Balace de energía en calentador abierto:

$$zh_3 + (1 - y - z)h_6 + yh_{11} = h_7 \Rightarrow z = [h_7 - (1 - y)h_6 - yh_{11}]/(h_3 - h_6) = 332,10/2520,2 =$$

$$= \mathbf{0,13177}$$

c) Caudal de vapor:

$$\dot{W}_n = \dot{m}w_n = 250 \text{ MW}$$

$$w_n = [h_1 - yh_2 - zh_3 - (1 - y - z)h_4] - w_{B1}(1 - y - z) - w_{B2} = 1075,76 - 0,28 - 15,36 =$$

$$= 1060,12 \text{ kJ/kg}$$

$$\Rightarrow \dot{m} = 250000/1060,12 = \mathbf{235,8 \text{ kg/s}}$$

d) Rendimiento:

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{w_n}{h_1 - h_9} = \frac{1060,12}{3474,3 - 727,56} = \frac{1060,12}{2746,74} = 0,3860 = \mathbf{38,60 \%}$$

Ejemplo 11.8

(Examen Septiembre 2003) Un ciclo de refrigeración por compresión de vapor emplea R-134a como fluido de trabajo. Las presiones en el evaporador y condensador son constantes e iguales a 150 y 1000 kPa respectivamente. El fluido que sale del evaporador es vapor saturado, y el que sale del condensador es líquido saturado. El compresor tiene una eficiencia isoentrópica del 70 %. El condensador se refrigera con un caudal de agua, que entra a 20 °C y sale a 30 °C.

Se pretende extraer en la cámara frigorífica un caudal de 4,7 kW. Se pide:

- Representar el proceso termodinámico del R-134a en un diagrama T-s.
- Temperatura de salida del compresor.
- COP del ciclo.
- COP máximo que tendría un ciclo reversible que operara entre focos isotermos a las temperaturas de saturación del evaporador y condensador.
- Caudal másico de agua en el condensador.
- (Opcional) Eficiencia del condensador.

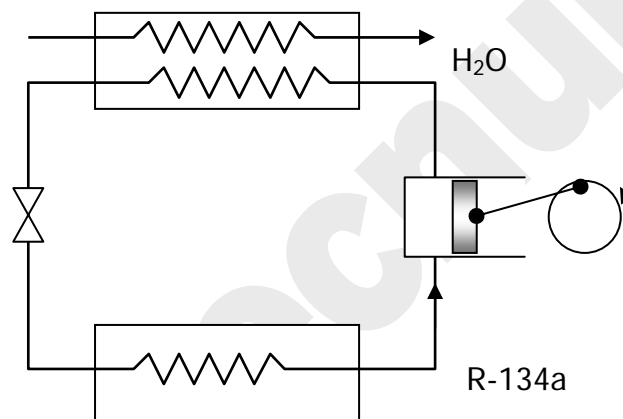
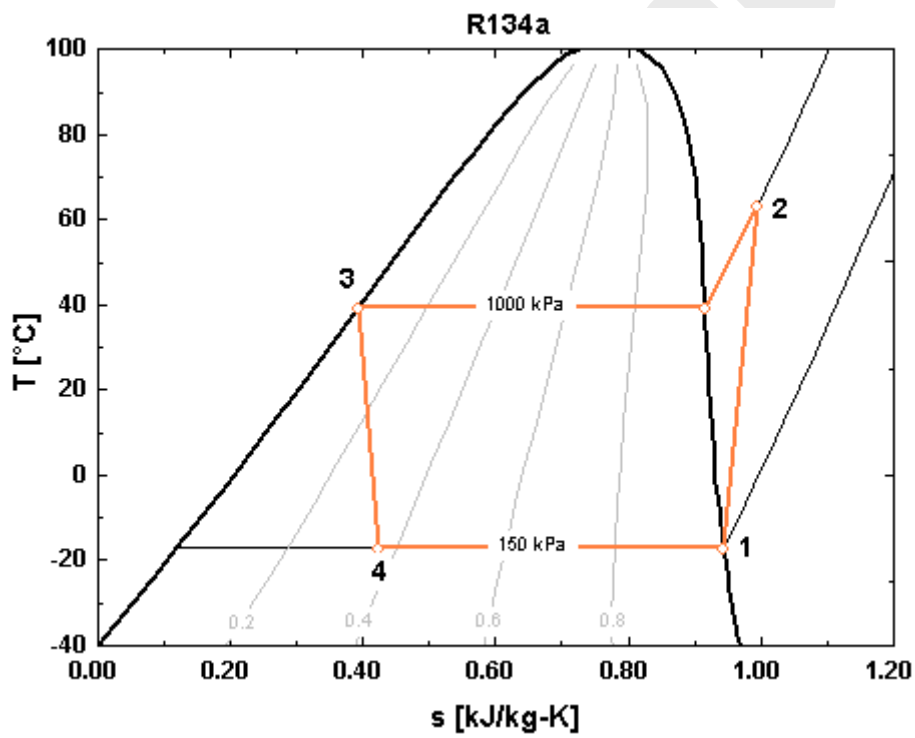
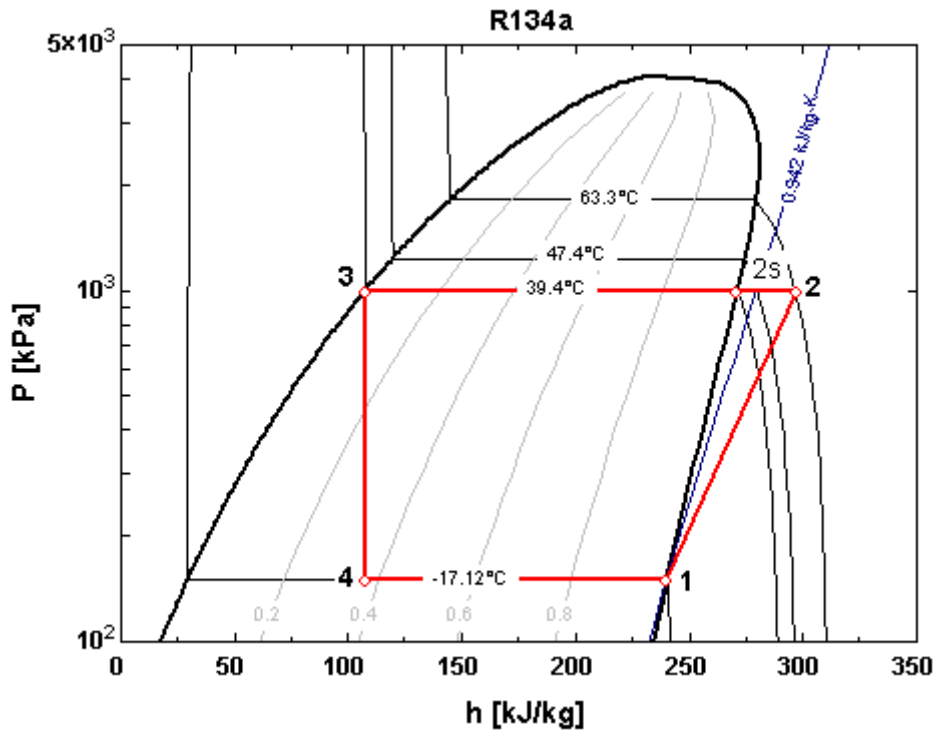
**Solución**

Tabla de propiedades (se recuadran las dos propiedades que determinan cada estado termodinámico):

Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	x	Obs.
1	150	-17,1	239,9	0,942	1,0	
2 _s	1000	47,4	279,5	0,942		
2	1000	63,3	296,4			$\eta_s = 0,7$
3	1000	39,4	106,9		0,0	
4	150	-17,1	106,9			

- Diagramas T-s y P-h:



2. Temperatura de salida del compresor:

$$\eta_s = \frac{w_s}{w} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

$$\Rightarrow h_2 = h_1 + (h_{2s} - h_1)/\eta_s = 296,4 \text{ kJ/kg}$$

$$\Rightarrow T_2 = 63,3 \text{ }^\circ\text{C.}$$

3. COP del ciclo:

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_{41}}{\dot{W}_{12}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = 2,35$$

4. COP máximo:

$$\text{COP}_{\text{máx}} = \left(\frac{Q_{\text{evap}}}{W_{\text{comp}}} \right)_{\text{máx}} = \left(\frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{cond}} - Q_{\text{evap}}} \right)_{\text{máx}} = \frac{T_{\text{evap}}}{T_{\text{cond}} - T_{\text{evap}}} = \frac{-17,1 + 273,15}{39,4 - (-17,1)} = 4,53$$

5. Caudal másico de agua en el condensador:

– Balance de energía en el condensador:

$$\dot{Q}_{23} = \dot{m}(h_2 - h_3) = \dot{m}_a c_P \Delta T_a$$

– Balance de energía en el evaporador:

$$\dot{Q}_{41} = \dot{m}(h_1 - h_4) \Rightarrow \dot{m} = \frac{4,7 \text{ [kW]}}{239,9 - 106,9 \text{ [kJ/kg]}} = 0,03534 \text{ kg/s}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_a = \dot{m} \frac{h_2 - h_3}{c_P \Delta T_a} = 0,03534 \frac{296,4 - 106,9}{4,18 \cdot (30 - 20)} = 0,1602 \text{ kg/s}$$

6. Eficiencia del condensador:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{\text{cond}}}{\dot{Q}_{\text{máx}}} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{máx}}} = \frac{T_s - T_e}{T_3 - T_e} = \frac{30 - 20}{39,4 - 20} = 51,6 \%$$

Ejemplo 11.9

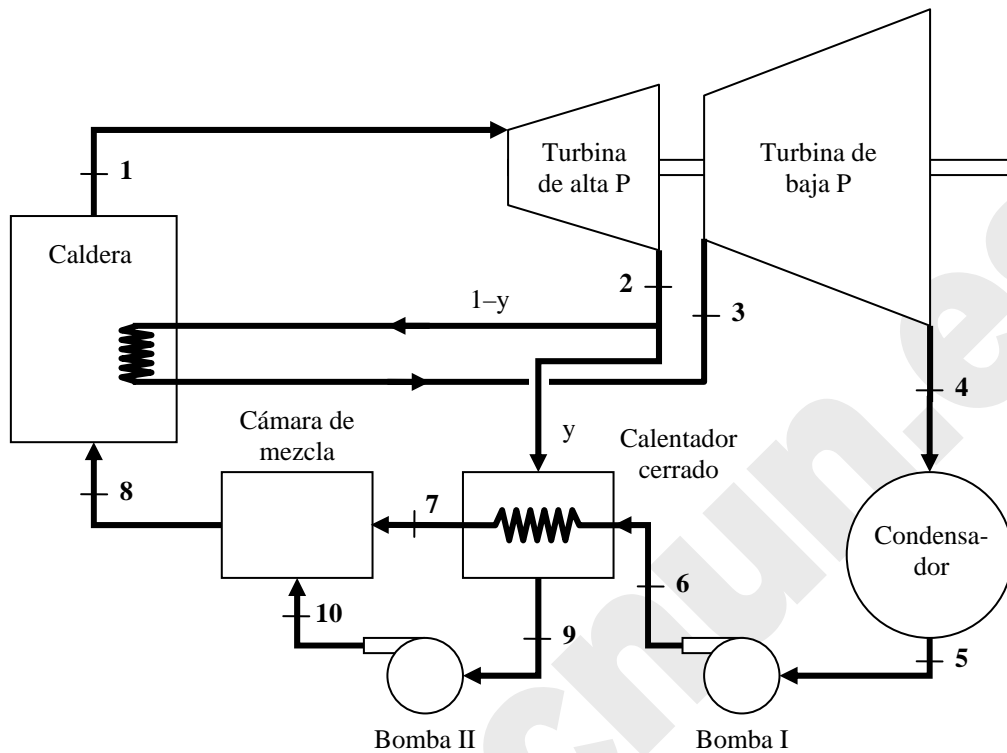
(Examen Febrero 2004) En la figura se representa un ciclo Rankine regenerativo con recalentamiento, con un calentador de agua de alimentación cerrado. La potencia neta del ciclo es de 80 MW. El vapor entra en la turbina de alta presión a 10 MPa y 550 °C, y sale a 0,8 MPa. Algo de vapor se extrae a esta presión para calentar el agua de alimentación en un calentador cerrado. El resto del vapor se recalienta isobáricamente hasta 500 °C y se expande en la turbina de baja presión hasta la presión del condensador de 10 kPa. El agua de alimentación sale del calentador (7) a una temperatura 10 °C menor que la temperatura de saturación del vapor extraído; éste sale del calentador como líquido saturado (9) y se bombea a la línea que transporta el agua de alimentación.

La eficiencia isoentrópica η_s de las turbinas es del 90 %, y de las bombas del 85 %. El condensador produce líquido saturado (5).

Se pide:

- Represente el proceso termodinámico en un diagrama T-s.
- Rendimiento máximo que tendría una máquina térmica cuyos focos fueran las temperaturas extremas del vapor en este ciclo.
- Fracción de vapor extraído (y).

- d. Rendimiento térmico del ciclo.
 e. Caudal de vapor que circula por la caldera.
 f. (Opcional, 5 puntos) Eficiencia del calentador cerrado.



Solución

Tabla de valores:

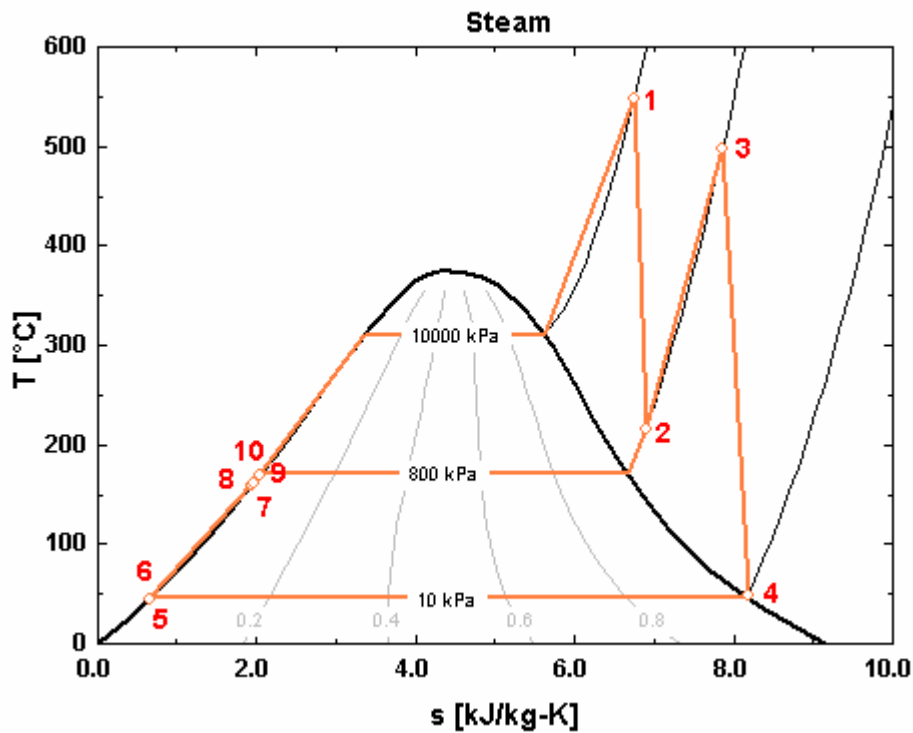
Estado	P (kPa)	T ($^{\circ}\text{C}$)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	Observaciones
1	10000	550,0	3499,8	6,7562	
2s	800	188,7	2811,6	6,7562	
2	800		2880,4		$\eta_s=0,9$
3	800	500,0	3480,5	7,8678	
4s	10		2494,4	7,8678	$x=0,9622$
4	10		2593,0		$\eta_s=0,9$
5	10	45,8	191,8		$x=0$
6	10000		203,7		
7	10000	160,4	683,0		$T_7 = T_9 - 10$
8	10000		692,1		
9	800	170,4	720,9		$x=0$
10	10000		733,0		

$$h_1 - h_2 = \eta_s(h_1 - h_{2s}) \Rightarrow h_2 = h_1 - \eta_s(h_1 - h_{2s}); \text{ lo mismo para } h_4.$$

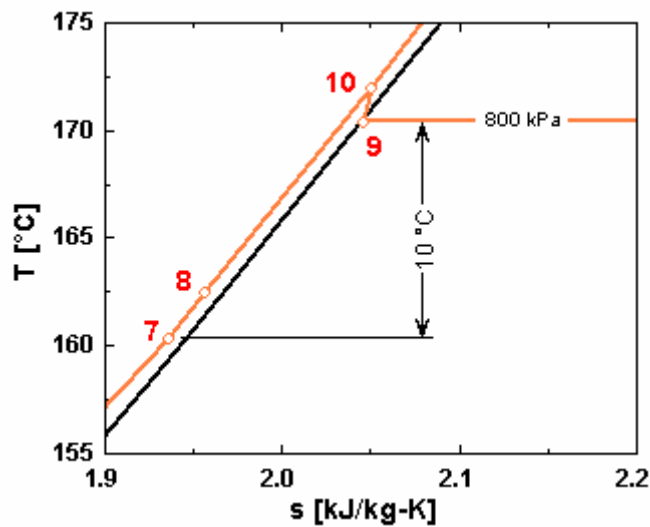
$$w_{56} = v_5 \Delta P / \eta_s = 0,00101(10000 - 10) / 0,85 = 11,87 = h_6 - h_5.$$

$$w_{9-10} = v_9 \Delta P / \eta_s = 0,00112(10000 - 800) / 0,85 = 12,12 = h_{10} - h_9.$$

(a) Diagrama T-s



Ampliación de la zona de líquidos:



(b) Rendimiento máximo que tendría una máquina térmica cuyos focos fueran las temperaturas extremas del vapor en este ciclo

$$\eta_{\max} = \left(\frac{\dot{W}_n}{\dot{Q}_c} \right)_{\max} = \left(\frac{\dot{Q}_c - \dot{Q}_f}{\dot{Q}_c} \right)_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{T_1 - T_5}{T_1} = \frac{550 - 45,8}{550 + 273,15} = \frac{504,2}{823,15} = \underline{\underline{61,25 \%}}$$

(c) Fracción de vapor extraído (y)

Balance de energía en el calentador cerrado:

$$q - w_a = 0 = (1 - y)(h_7 - h_6) + y(h_9 - h_2) \Rightarrow y = \frac{h_7 - h_6}{(h_7 - h_6) + (h_2 - h_9)} = \underline{\underline{0,1816}}$$

(d) Rendimiento térmico del ciclo

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{(h_1 - h_2) + (1-y)(h_3 - h_4) - (1-y)w_{56} - yw_{9-10}}{(h_1 - h_8) + (1-y)(h_3 - h_2)}$$

El valor de h_8 se puede determinar por balance energético en la mezcla:

$$q - w_a = 0 = h_8 - [(1-y)h_7 + yh_{10}] \Rightarrow h_8 = 692,1 \text{ kJ/kg}$$

Por tanto, el rendimiento vale $\eta = 40,43 \%$

(e) Caudal de vapor que circula por la caldera

$$w_n = (h_1 - h_2) + (1-y)(h_3 - h_4) - (1-y)w_{56} - yw_{9-10} = 619,4 + 726,3 - 9,71 - 2,20 = 1333,8 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_n = 80000 \text{ kW} = w_n \dot{m}_1 \Rightarrow \underline{\underline{\dot{m}_1 = 59,98 \text{ kg/s}}}$$

Los caudales de calor son:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_1 [(h_1 - h_8) + (1-y)(h_3 - h_2)] = 197862 \text{ kW}$$

$$\dot{Q}_f = \dot{m}_1 (1-y)(h_4 - h_5) = 117862 \text{ kW}$$

$$\eta = \frac{\dot{W}_n}{\dot{Q}_c} = \frac{80000}{197862} = 40,43 \%$$

También se podría calcular el rendimiento como:

$$\eta = 1 - \frac{q_f}{q_c} = 1 - \frac{(1-y)(h_4 - h_5)}{(h_1 - h_8) + (1-y)(h_3 - h_2)}$$

O bien:

(f) Eficiencia del calentador cerrado

Calculamos la eficiencia en función del cambio de temperatura del fluido frío (el agua de alimentación a la caldera): supondremos que el fluido caliente no cambia su presión, y sale en cualquier caso (estado 9) como líquido saturado.

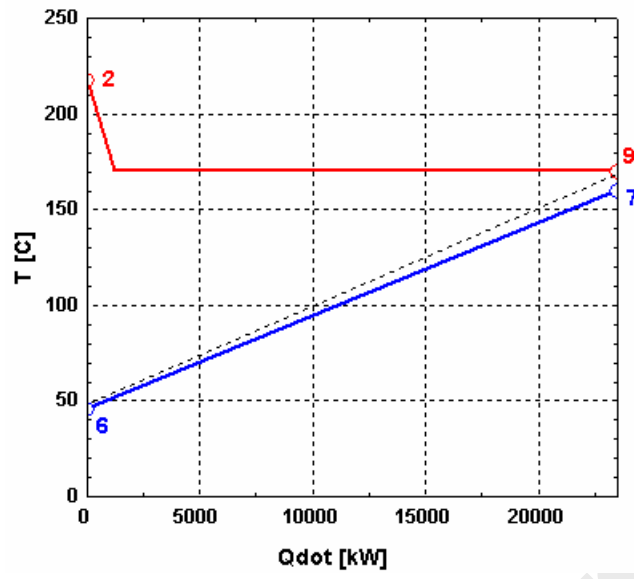
$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_i}{\dot{Q}_{i,\max}} = \frac{\Delta h_{67}}{\Delta h_{\max}} = \frac{T_7 - T_6}{T_9 - T_6} = \frac{160,4 - 48,6}{170,4 - 48,6} = \frac{111,8}{121,8} = \underline{\underline{91,8 \%}}$$

La temperatura T_6 se puede estimar como

$$w_{56} = h_6 - h_5 \cong c_p (T_6 - T_5) \Rightarrow$$

$$T_6 = T_5 + \frac{h_6 - h_5}{c_p} = 45,8 + \frac{11,87}{4,18} = 48,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

En el diagrama se representa el perfil de temperaturas frente al calor intercambiado en el calentador.



www.technum.es

Tema 12 - CICLOS CON GAS. OTROS CICLOS

1. CICLO BRAYTON

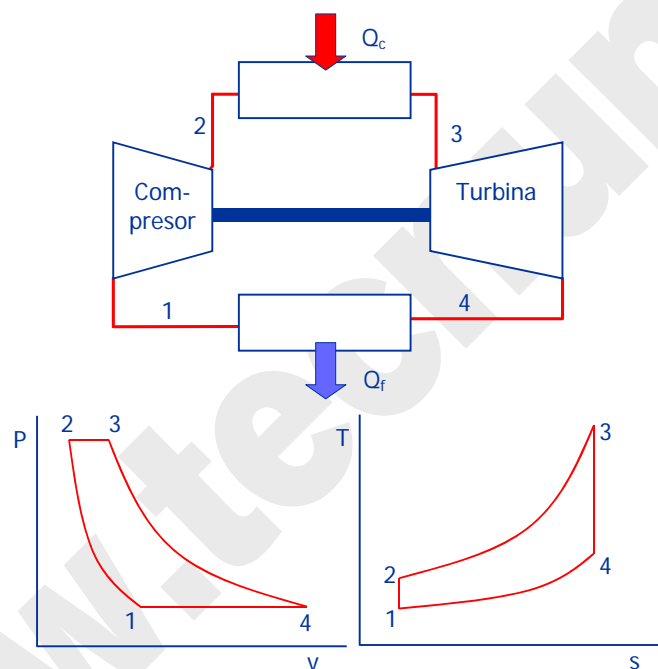


Figura 12.1 – Diagrama de flujo de una turbina de gas con ciclo Brayton. Representación del ciclo ideal en diagramas termodinámicos P-v y T-s.

Ciclo Brayton ideal con gas ideal:

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad [12.1]$$

En los procesos isoentrópicos:

$$\Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{c_p}} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_3}{T_4} \quad [12.2]$$

Por tanto:

tecnun

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 1 - \frac{1}{r^{(k-1)/k}} \quad [12.3]$$

$r = P_2/P_1 = P_3/P_4$: relación de compresión.

Ciclo Brayton ideal con gas ideal

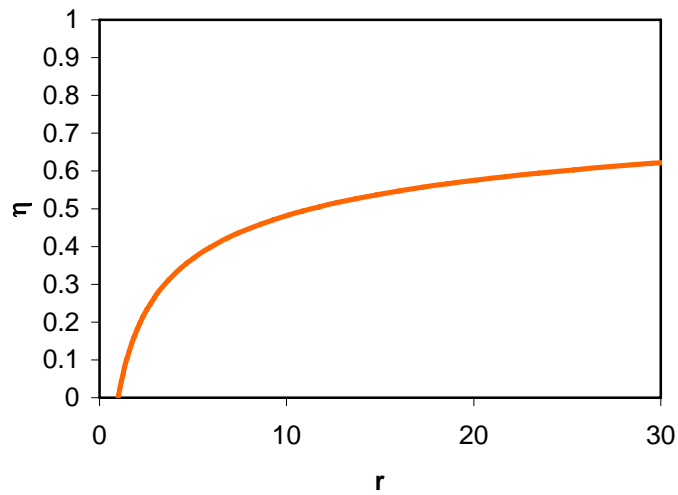


Figura 12.2 – Rendimiento de un ciclo Brayton ideal con gas ideal, en función de la relación de compresión.

2. CICLOS PARA MÁQUINAS DE COMBUSTIÓN INTERNA

2.1 CICLO OTTO

2.2 CICLO DIESEL

2.3 CICLO DUAL

3. TENDENCIAS ACTUALES EN LA PRODUCCIÓN DE POTENCIA

3.1 COGENERACIÓN POR TURBINA DE VAPOR

3.2 PLANTAS COMBINADAS DE GENERACIÓN DE POTENCIA

3.3 PILA DE COMBUSTIBLE

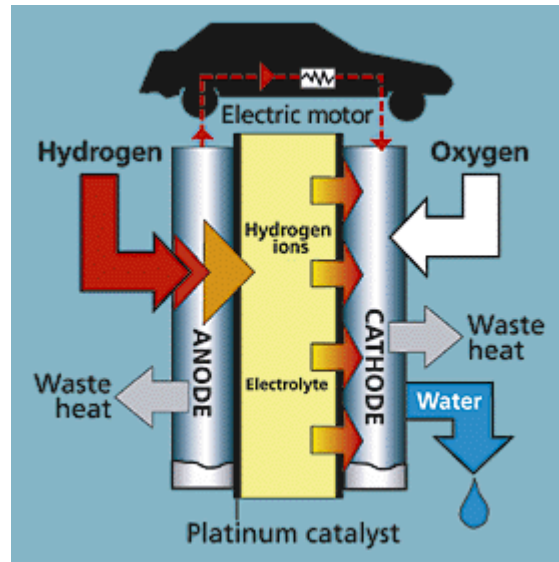


Figura 12.3 – Esquema de una pila de combustible para vehículos automóviles.

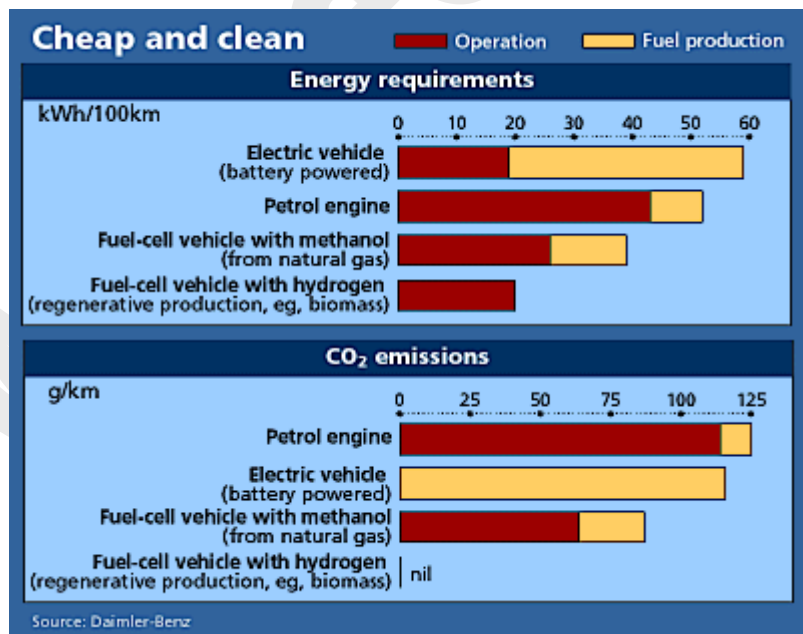


Figura 12.4 – Comparativa de consumo de energía y emisiones de CO₂ (en la operación y la producción del combustible) para varios motores en vehículos automóviles.

3.4 OTROS SISTEMAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 577–606.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 223–236.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 536–569.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 733–758.

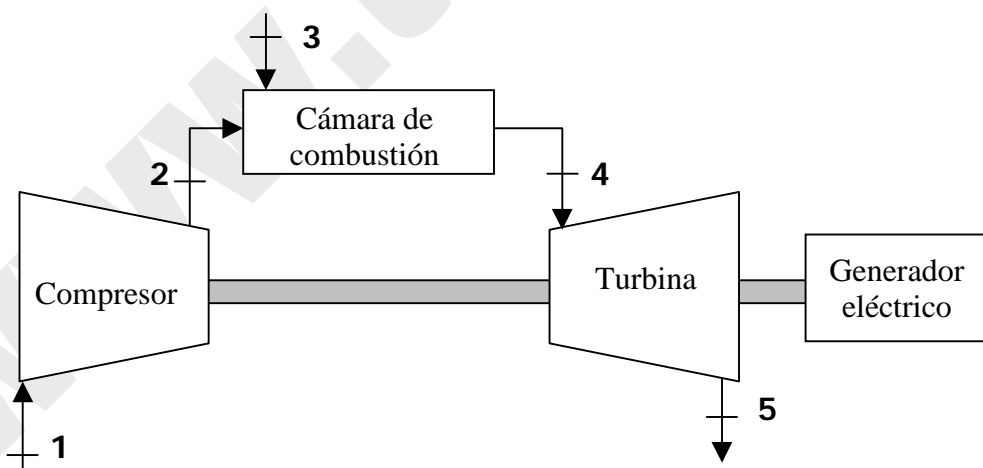
PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 12.1

(Examen Febrero 2001) Una turbina de gas de ciclo Brayton consta de un compresor adiabático, una cámara de combustión isobara y una turbina adiabática que produce el trabajo requerido en el compresor más una cantidad neta de trabajo.

Aire del ambiente (1) a 1 bar, 20°C, entra en el compresor y se comprime hasta 6 bar (2). El rendimiento isoentrópico del compresor es de 0,82. El aire comprimido entra en la cámara de combustión, donde se mezcla con gas natural (80 % CH₄, 20 % C₂H₆) que entra a 25 °C (3). Para no dañar el material de los álabes de la turbina, se regula la relación aire/combustible de modo que los gases de salida de la cámara de combustión (4) no superen los 1050 °C. Los gases se expanden en la turbina hasta la presión de 1 bar (5).

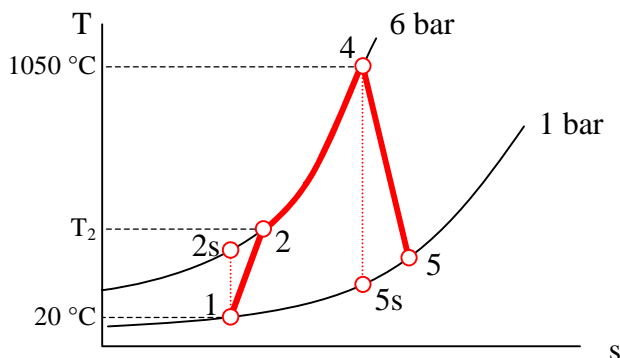
El aire puede suponerse gas perfecto biatómico. La combustión es completa, por el exceso de aire empleado, y adiabática. El calor específico de los gases de combustión, en función de la temperatura, vale c_p [kJ/kmol K] = $27,33 + 9,518 \times 10^{-3} T - 2,649 \times 10^{-6} T^2$, con T en K.



- Representar el proceso experimentado por el aire en un diagrama T - s .
- Calcular la temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión [°C].
- Calcular el trabajo consumido en el compresor [kJ/kg].
- Calcular la relación aire/combustible en base molar [kmol aire/kmol gas natural].
- Calcular la temperatura de rocío de los gases de combustión en las condiciones de salida de la cámara de combustión (4).

Solución

(a) Representar el proceso experimentado por el aire en un diagrama T-s.



(b) Calcular la temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión [°C].

El proceso 1-2s es isoentrópico, gas ideal:

$$dh = Tds + vdP \Rightarrow ds = dh/T - vdP/T = c_p dT/T - R dP/P$$

Integrando entre 1 y 2s,

$$s_{2s} - s_1 = 0 = c_p \ln(T_{2s}/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \Rightarrow T_{2s} = T_1(P_2/P_1)^{R/c_p} = 293(6/1)^{2/7} = 488,9 \text{ K}$$

La temperatura final real se deduce del rendimiento isoentrópico:

$$\eta_s = (h_{2s} - h_1)/(h_2 - h_1) = (T_{2s} - T_1)/(T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 + (T_{2s} - T_1)/\eta_s = 293 + (488,9 - 293)/0,82 = 532 \text{ K} = \underline{\underline{259 \text{ °C}}}$$

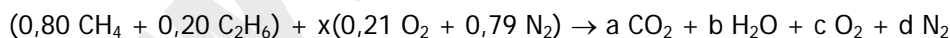
(c) Calcular el trabajo consumido en el compresor [kJ/kg].

$$(P1): q_{12} - w_{a12} = h_2 - h_1 \Rightarrow (-w_a)_{12} = c_p(T_2 - T_1) = (7/2)(8,314/29)(259 - 20) = \underline{\underline{239,8 \text{ kJ/kg}}}$$

(d) Calcular la relación aire/combustible en base molar [kmol aire/kmol gas natural].

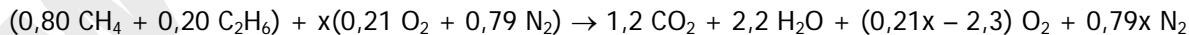
Tomamos como base de cálculo 1 kmol de gas natural (GN).

Reacción real:



x es precisamente la relación aire/combustible pedida.

Haciendo balance de cada especie atómica, se deducen los coeficientes estequiométricos:



Balance de energía en la cámara de combustión:

$$Q - W_a = \Delta H ; Q = 0 \text{ y } W_a = 0, \text{ luego}$$

$$0 = \Delta H = \Delta H_r^\circ + \Sigma \Delta H_S - \Sigma \Delta H_E$$

$$\Delta H_r^\circ = 1,2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2,2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, v) - 0,80 \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) - 0,20 \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -927412 \text{ kJ/kmol GN}$$

$$\Sigma \Delta H_E = N_{\text{aire}} c_p \Delta T = x(7/2)8,314(259 - 25) = x \cdot 6809,2 \text{ kJ/kmol GN}$$

(sólo se tiene en cuenta el aire; el gas natural entra a 25 °C).

$$\Sigma \Delta H_S = \int_{298}^{T_s} N_{\text{sal}} C_p dT$$

$$N_{\text{sal}} = 1,2 + 2,2 + (0,21x - 2,3) + 0,79x = 1,1 + x \text{ [kmol/kmol GN]}$$

$$C_p = 27,33 + 9,518 \times 10^{-3} T - 2,649 \times 10^{-6} T^2 \text{ [kJ/kmol K]}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta H_S &= (1,1+x)[27,33(1323-298) + 9,518 \times 10^{-3}/2 (1323^2-298^2) - 2,649 \times 10^{-6}/3 (1323^3-298^3)] = \\ &= (1,1+x)33899 \text{ [kJ/kmol]} \end{aligned}$$

Sustituyendo en el balance de energía:

$$0 = (-927412) + (1,1+x)33899 - x \cdot 6809,2 \Rightarrow \underline{x = AF = 32,86 \text{ [kmol aire/kmol GN]}}$$

(e) Calcular la temperatura de rocío de los gases de combustión en las condiciones de salida de la cámara de combustión (4).

Presión de vapor de agua:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P_T ; P_T = 6 \text{ bar} = 600 \text{ kPa}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2,2/(1,1+AF) = 2,2/33,96 = 6,48 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = (6,48 \cdot 10^{-2})(600) = 38,87 \text{ kPa}$$

De las tablas del vapor, $t_r = \underline{\underline{75 \text{ }^\circ\text{C}}}$