

$$x_i = \frac{V_i}{V} = \text{composición volumétrica (en tantos por uno)} \quad (2-61)$$

$$\% \text{másico} = 100 \frac{m_i}{m} = 100 \frac{n_i \cdot PM_i}{N \cdot PM_m} = 100 \frac{n_i}{N} \frac{PM_i}{PM_m} = 100 x_i \frac{PM_i}{PM_m} \quad (2-62)$$

De esta relación se deduce un concepto similar a la fracción molar, que es la fracción de masa de cada componente en la mezcla. Se define de la siguiente manera.

$$(\text{fracción de masa})_i = \frac{m_i}{m} = x_i \frac{PM_i}{PM_m} \quad (2-62')$$

Un planteo alternativo de la ley de gases ideales para mezclas se basa en la constante particular de la mezcla, que se define a partir de la EGI. De la ecuación (2-7) tenemos:

$$PV = mRT \quad (2-7)$$

Donde m es la masa de la mezcla y R es la constante particular de la mezcla. De la ecuación (2-54) se deduce, despejando P de la anterior e igualando:

$$P = \frac{mRT}{V} = \sum_{i=1}^C P_i = \frac{\sum_{i=1}^C m_i R_i T}{V} = \frac{T}{V} \sum_{i=1}^C m_i R_i \quad \text{Ⓡ} \quad R = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^C m_i R_i \quad (2-63)$$

Notemos de paso que esta no es otra que la relación (2-58') que hemos definido antes sin justificarla. Además, para cada gas en la mezcla:

$$R_i = \frac{R_i}{PM_i} \quad \text{Ⓡ} \quad R = \frac{\sum_{i=1}^C m_i \frac{R_i}{PM_i}}{m} = \frac{\sum_{i=1}^C n_i R_i}{m} = \frac{R_i}{m} \sum_{i=1}^C n_i \quad \text{Ⓡ} \quad R = R_i \frac{N}{m} \quad (2-64)$$

Por otro lado:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^C n_i R_i}{m} = \frac{R_i}{m} \sum_{i=1}^C n_i = \frac{R_i}{PM_m} \sum_{i=1}^C n_i \quad \text{Ⓡ} \quad R = \frac{R_i}{PM_m} \quad (2-64')$$

Las ecuaciones de la forma que tienen la (2-55'), (2-58), (2-58'), (2-58'') y (2-63) se dice que responden a la ley de Gibbs. J. W. Gibbs fue un científico que mereció haber obtenido el premio Nobel por sus extraordinarias contribuciones a la Termodinámica, que relacionó con la Química en un trabajo pionero. Estableció la ley de aditividad que lleva su nombre para las mezclas de gases ideales que establece que las propiedades extensivas (volumen específico, entalpía, entropía etc.) se pueden evaluar como la suma ponderada de las propiedades parciales de sus componentes. Así por ejemplo se define la entalpía molar específica de una mezcla ideal de gases (es decir que no interaccionan entre sí) expresada en KJ/Kmol como la suma de las entalpías parciales ponderadas de los componentes de la mezcla.

$$h^l = \sum_{i=1}^C x_i \cdot h_i^l \quad (2-65)$$

De modo similar, se puede definir la energía interna molar de la mezcla.

$$u^l = \sum_{i=1}^C x_i \cdot u_i^l \quad (2-65')$$

De estas relaciones se pueden deducir otras expresiones útiles. La entalpía de la mezcla será:

$$H = N \cdot h^l = N \sum_{i=1}^C x_i \cdot h_i^l = \sum_{i=1}^C N \cdot x_i \cdot h_i^l = \sum_{i=1}^C n_i \cdot h_i^l$$

De esta relación podemos deducir otra para la entalpía específica de la mezcla. En efecto:

$$H = m \cdot h = \sum_{i=1}^C n_i \cdot h_i^\circ = \sum_{i=1}^C \frac{m_i}{PM_i} \cdot h_i^\circ = \sum_{i=1}^C m_i \frac{h_i^\circ}{PM_i} = \sum_{i=1}^C m_i \cdot h_i \quad (2-65'')$$

$$m \cdot h = \sum_{i=1}^C m_i \cdot h_i$$

(2-65'')

La entalpía de la mezcla será ahora, a partir de la entalpía específica:

$$H = m \cdot h = \sum_{i=1}^C m_i \cdot h_i$$

Diferenciando la ecuación (2-65'') tenemos:

$$m \, dh = \sum_{i=1}^C m_i \cdot dh_i$$

Asumiendo que tanto la mezcla como los gases que la integran se comportan como un gas ideal:

$$dh = C_{p,m} \, dT \quad dh_i = C_{p,i} \, dT$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la penúltima relación se obtiene:

$$m \sum_{i=1}^C C_{p,m} \, dT = \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{p,i} \, dT = dT \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{p,i} \quad (2-65''')$$

$$m \cdot C_{p,m} = \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{p,i}$$

(2-65''')

En consecuencia, operando obtenemos:

$$C_{p,m} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{p,i} = \sum_{i=1}^C \frac{m_i}{m} \cdot C_{p,i}$$

Pero de la relación (2-62') sabemos que:

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^C \frac{m_i PM_i}{m PM} \cdot C_{p,i} = \sum_{i=1}^C x_i \cdot C_{p,i}$$

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^C x_i \cdot C_{p,i}$$

iv

Esta no es otra que la relación (2-58), que así queda justificada.

(2-65)

De modo similar podemos apoyarnos en la ley de Gibbs para definir la energía interna de la mezcla a partir de la ecuación (2-65') y razonando de la misma manera que antes obtenemos:

$$U = N \cdot u = \sum_{i=1}^C N \cdot x_i \cdot u_i = \sum_{i=1}^C N \cdot x_i \cdot u_i = \sum_{i=1}^C n_i \cdot u_i$$

$$U = m \cdot u = \sum_{i=1}^C n_i \cdot u_i = \sum_{i=1}^C \frac{m_i}{PM_i} \cdot u_i = \sum_{i=1}^C m_i \frac{u_i}{PM_i} = \sum_{i=1}^C m_i \cdot u_i \quad (2-65''')$$

$$m \cdot u = \sum_{i=1}^C m_i \cdot u_i \quad (2-65^v)$$

Diferenciando obtenemos ahora:

$$m \, du = \sum_{i=1}^C m_i \, du_i$$

Asumiendo que tanto la mezcla como los gases que la integran se comportan como un gas ideal:

$$du = C_{v_m} dT \quad du_i = C_{v_i} dT$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la penúltima relación se obtiene:

$$m \sum_{i=1}^C C_{v_m} dT = \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{v_i} dT = dT \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{v_i} \quad (2-65^{vi})$$

$$m \cdot C_{v_m} = \sum_{i=1}^C m_i \cdot C_{v_i} \quad (2-65^{vi})$$

Operando igual que antes obtenemos:

$$C_{v_m} = \sum_{i=1}^C x_i \cdot C_{v_i} \quad (2-65^{vii})$$

Esta no es otra que la relación (2-58'), que así queda justificada.

La ley de Gibbs se puede extender a las mezclas reales con ciertas limitaciones, como veremos cuando se traten las reglas de mezclado.

Ejemplo 2.13 Cálculo de las propiedades de una mezcla ideal de gases.

Un tanque de 4 pies³ de capacidad contiene 3 Lb de CO₂ y 2 Lb de N₂ a 80 °F. Determinar: a) la presión de la mezcla; b) la constante específica de la mezcla, R; c) la fracción molar de cada constituyente; d) el peso molecular medio de la mezcla; e) las composiciones másica y volumétrica de la mezcla.

Datos

$$P_{MCO_2} = 44 \quad P_{MN_2} = 28 \quad R' = 10.73 \frac{\text{Lb}_f / \text{pie}^2}{\text{°R Lbmol}} \quad (2-65^v)$$

Solución

$$a) \, n_{CO_2} = \frac{3}{44} = 0.0682 \text{ Lbmol} \quad P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} R' T}{V} = \frac{0.0682 \text{ Lbmol} \cdot 10.73 \left(\frac{\text{Lb}_f}{\text{pie}^2} \right) \cdot \text{pie}^3 \cdot 540 \text{ °R}}{4 \text{ pie}^3 \text{ Lbmol} \cdot \text{°R}} = 98.8 \frac{\text{Lb}_f}{\text{pulg}^2}$$

$$n_{N_2} = \frac{2}{28} = 0.0714 \text{ Lbmol} \quad P_{N_2} = \frac{n_{N_2} R' T}{V} = \frac{0.0714 \text{ Lbmol} \cdot 10.73 \left(\frac{\text{Lb}_f}{\text{pie}^2} \right) \cdot \text{pie}^3 \cdot 540 \text{ °R}}{4 \text{ pie}^3 \text{ Lbmol} \cdot \text{°R}} = 103.5 \frac{\text{Lb}_f}{\text{pulg}^2}$$

Por lo tanto:

$$P = P_{CO_2} + P_{N_2} = 98.8 + 103.5 = 202.3 \text{ psia}$$

b) De la ecuación (2-64):

$$R = \frac{10.73(0.0682 + 0.0714)}{m} = 43.14 \frac{\text{Lb}_f \cdot \text{pie}}{\text{Lb} \cdot \text{°R}} = 144$$

$$N = n_{CO_2} + n_{N_2} = 0.0682 + 0.0714 = 0.1396 \text{ Lbmol} \quad \textcircled{R} \quad x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{N} = 0.4885$$

c)

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{N} = 0.5114 \quad x_{CO_2} + x_{N_2} = 0.4885 + 0.5114 = 0.9999$$

$$\text{d) De la (2-55): } PM_m = \frac{m}{N} = \frac{5 \text{ Lb}}{0.1396 \text{ Lbmol}} = 35.81 \frac{\text{Lb}}{\text{Lbmol}}$$

e) La composición volumétrica es igual a las fracciones molares, por lo tanto habrá 51.14% N₂ y 48.85% de CO₂ en volumen. En peso, de la ecuación (2-62) tenemos:

$$\% \text{ másico} = 100 \frac{m_i}{m} \quad \textcircled{R} \quad \% \text{ peso } N_2 = 100 \frac{m_{N_2}}{m} = 100 \frac{2}{5} = 40\%$$

$$\% \text{ peso } CO_2 = 100 \frac{m_{CO_2}}{m} = 100 \frac{3}{5} = 60\%$$

2.3.2 Mezclas gaseosas reales

Las mezclas gaseosas reales en general cumplen la ley de Dalton pero no la de Amagat o viceversa, y raramente ninguna de las dos; esto no implica de ningún modo conducta ideal, ya que por ejemplo cualquier mezcla líquida cumple la ley de Amagat ya que los volúmenes de las mezclas líquidas suelen ser aditivos, en ausencia de efectos asociativos. En general cuando se cumplen estas leyes, Dalton y Amagat son aplicables a mezclas reales con mayor exactitud que la ley de gas ideal $Pv' = RT$ y resultan razonablemente satisfactorias, incluso a presiones elevadas. En general la ley de Dalton se cumple bastante bien incluso para mezclas de gases de características físicas y químicas diferentes. El estudio del comportamiento de las mezclas se ha orientado en dos caminos principales. Uno a partir de ecuaciones de estado, otro a partir de métodos generalizados.

2.3.2.1 Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado mas usadas en correlaciones de propiedades de mezclas han sido: la ecuación de Van der Waals (hoy con un interés meramente histórico), la ecuación de Beattie- Bridgeman (igual), la de Benedict, Webb y Rubin, la de Redlich-Kwong y Soave-Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson.

Se han intentado varios enfoques al problema de la predicción de propiedades P - V - T de mezclas. Esto tiene una gran importancia porque la predicción de las propiedades de equilibrio líquido-vapor se apoya en las propiedades P - V - T . Uno de los métodos de predicción mas estudiados y usados son las ecuaciones de estado. Naturalmente para poderlas aplicar es preciso establecer reglas que tomen en cuenta como actúa cada especie presente en la mezcla. Estas reglas se denominan reglas de mezclado.

Se han propuesto muchas reglas de mezclado. En general, una regla de mezclado se puede describir como una ecuación que describe un parámetro o propiedad de estado cualquiera de la mezcla Q_m en términos de la composición y de los parámetros individuales de los componentes puros Q_i . Se la puede describir de esta forma:

$$Q_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j Q_{ij} \quad (2-66)$$

Por ejemplo: para una mezcla binaria (dos componentes) resulta aplicando la relación anterior la siguiente expresión.

$$Q_m = y_1^2 Q_{11} + y_1 y_2 Q_{12} + y_2 y_1 Q_{21} + y_2^2 Q_{22}$$

Según se calculen los términos Q_{ij} en los que se tiene en cuenta la manera de interactuar las sustancias entre sí, se determina la forma definitiva que adopta la regla. Así tenemos para distintos modos de calcular Q_{ij} :

$$\text{Si } Q_{ij} = \frac{Q_i + Q_j}{2} \quad \text{resulta} \quad Q_m = \sum_{i=1}^c y_i Q_i \quad (2-66')$$

$$\text{Si } Q_{ij} = \sqrt{Q_i + Q_j} \quad \text{resulta} \quad Q_m = \left(\sum_{i=1}^c y_i \sqrt{Q_i} \right)^2 \quad (2-66'')$$

Estas son las reglas propuestas originalmente por Van der Waals para su ecuación. En tiempos recientes se usan parámetros adicionales de interacción binaria k_{ij} que en general se evalúan experimentalmente, y modifican la expresión de Q_{ij} . La forma más simple de incluir los parámetros de interacción es la siguiente:

$$Q_{ij} = \frac{k_{ij}(Q_i + Q_j)}{2}$$

Los valores de k_{ii} se toman iguales a uno, y los valores de k_{ij} se ponderan a través de una regresión de datos experimentales. Debido a que los k_{ii} son más sensibles a las propiedades molares parciales (tales como los coeficientes de fugacidad) que a las propiedades totales (tales como los volúmenes molares) se suelen determinar a partir de datos de equilibrio líquido-vapor. Otros modos de calcular Q_{ij} son:

$$Q_{ij} = k_{ij} \sqrt{Q_i + Q_j} \quad (k_{ii} = 1)$$

$$Q_{ij} = \frac{1 - k_{ij}}{2} (Q_i + Q_j) \quad (k_{ii} = 0)$$

$$Q_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{Q_i + Q_j} \quad (k_{ii} = 0)$$

La ecuación virial truncada en dos términos se puede usar para condiciones moderadas y cuando las sustancias involucradas no son muy polares o se asocian entre sí. Se recordará que la ecuación virial tiene la siguiente estructura:

$$P = \frac{nRT}{V} + \frac{Bn^2RT}{V^2}$$

Donde:

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) \quad B_0 = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B_1 = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Se recomienda no usar este método si $V_{r,m} < 2$ (véase también ecuación (2-37')), de modo que habrá que determinar V_r en función de los parámetros pseudo críticos de la mezcla, que se aconseja calcular de la siguiente manera.

$$T_{c,m} = \sum_{i=1}^C y_i T_{c,i} \quad P_{c,m} = \sum_{i=1}^C y_i P_{c,i} \quad T_{r,m} = \frac{T}{T_{c,m}} \quad P_{r,m} = \frac{P}{P_{c,m}}$$

El coeficiente B para la mezcla se puede calcular del siguiente modo:

$$B_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij} \quad (2-67)$$

Por ejemplo para una mezcla ternaria:

$$B_m = y_1^2 B_1 + y_2^2 B_2 + y_3^2 B_3 + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + 2y_2 y_3 B_{23}$$

Esta es la única ecuación para gases reales de la que se conoce una relación exacta para los coeficientes de la mezcla. Dado que los coeficientes individuales B_k son función de $T_{c,k}$, $P_{c,k}$ y ω_k se pueden calcular los coeficientes binarios B_{jk} pero se necesitan para ello los valores pseudo críticos binarios.

Para ello se pueden emplear las siguientes relaciones, válidas para fluidos normales:

$$T_{c,ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{c,i} \cdot T_{c,j}} \quad V_{c,ij} = \left\{ \frac{V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3}}{2} \right\}^3 \quad Z_{c,ij} = \frac{Z_{c,i} + Z_{c,j}}{2} \quad (2-68)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad P_{c,ij} = \frac{Z_{c,ij} R T_{c,ij}}{V_{c,ij}}$$

Para moléculas que no difieren mucho entre sí en tamaño o estructura química los parámetros de interacción binaria se pueden considerar nulos. Para pares en los que ambos binarios entran en alguna de las siguientes categorías: hidrocarburos, gases raros, gases permanentes, monóxido de carbono o perhalocarbonos, se puede usar la siguiente relación:

$$k_{ii} = 1 \quad \frac{8\sqrt{V_{c,i} - V_{c,j}}}{\left(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3} \right)^3} \quad (2-69)$$

Las ecuaciones de dos constantes merecen un tratamiento por separado, ya que las reglas de mezclado correspondientes a ellas (P-R, R-K, V-d-W y S-R-K) se pueden describir mediante las siguientes relaciones:

$$a_m = \sum_{i=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (2-70)$$

Las ecuaciones en cuestión son las siguientes:

Van der Waals

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^2} \quad a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c} \quad (2-71)$$

Redlich-Kwong

$$\left[P + \frac{a}{T(V+b)V} \right] (V-b) = nRT \quad a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-72)$$

Soave-Redlich-Kwong

$$\left[P + \frac{a}{(V+b)V} \right] (V-b) = nRT \quad a = 0.42748 \frac{R^2 T_c}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Peng-Robinson

$$\varphi_r = \left[1 + \frac{\alpha(T) - 1}{\omega} \left(1 - \sqrt{r} \right) \right] \quad \alpha(T) = 0.45724 \frac{R T_c}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-74)$$

En cuanto a las ecuaciones con mayor cantidad de constantes, damos las reglas para algunas de ellas.

Beattie-Bridgeman

$$A_{0m} = \sum_{i=1}^c y_i A_{0i} \quad a_m = \sum_{i=1}^c y_i a_i \quad B_{0m} = \sum_{i=1}^c y_i B_{0i} \quad (2-75)$$

Benedict, Webb y Rubin

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^c y_i B_{0i} \quad B_{1m} = \sum_{i=1}^c y_i B_{1i} \quad B_{2m} = \sum_{i=1}^c y_i B_{2i} \quad B_{3m} = \sum_{i=1}^c y_i B_{3i}$$

$$C_{0m} = \sum_{i=1}^c y_i C_{0i} \quad C_{1m} = \sum_{i=1}^c y_i C_{1i} \quad C_{2m} = \sum_{i=1}^c y_i C_{2i} \quad C_{3m} = \sum_{i=1}^c y_i C_{3i}$$

$$A_{0m} = \sum_{i=1}^c y_i \sqrt{A_{0i}} \quad A_{1m} = \sum_{i=1}^c y_i A_{1i} \quad A_{2m} = \sum_{i=1}^c y_i A_{2i} \quad A_{3m} = \sum_{i=1}^c y_i A_{3i}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad c_m = \sum_{i=1}^c y_i c_i$$

$$a_m = \left\{ \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{a_i} \right\}^3 \quad \alpha_m = \left\{ \sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{\alpha_i} \right\}^3 \quad \gamma_m = \left\{ \sum_{i=1}^C y_i \sqrt{\gamma_i} \right\}^2 \quad (2-76)$$

(Véase Orye, R.V, *I&EC Process Design and Development*, vol.8 n°4, 1969 para otras reglas).

Lee-Kesler

Se definen:

$$V_{C_i} = \frac{Z_{C_i} R T_{C_i}}{P_{C_i}} \quad Z_{C_i} = 0.2905 - 0.085 \omega_i$$

Entonces:

$$V_{C_m} = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \left\{ \frac{\sqrt[3]{V_{C_i}} + \sqrt[3]{V_{C_j}}}{8} \right\}^3$$

$$T_{C_m} = \frac{1}{8 V_{C_m}} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \left\{ \frac{\sqrt[3]{V_{C_i}} + \sqrt[3]{V_{C_j}}}{8} \right\}^3 \sqrt{T_{C_i} - T_{C_j}}$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^C y_i \omega_i$$

$$P_{C_m} = \frac{Z_{C_m} R T_{C_m}}{V_{C_m}} = (0.2905 - 0.085 \omega_m) \frac{R T_{C_m}}{V_{C_m}} \quad (2-77)$$

Algunos valores de los parámetros de interacción binaria \bar{k}_{ij} se pueden obtener de la tabla siguiente para las ecuaciones S-R-K y P-R.

Sustancia 1	CO ₂		SH ₂		N ₂		CO	
	S-R-K	P-R	S-R-K	P-R	S-R-K	P-R	S-R-K	P-R
Metano	0.093	0.092			0.028	0.031	0.032	0.030
Etileno	0.053	0.055	0.085	0.083	0.080	0.086		
Etano	0.136	0.132			0.041	0.052	-0.028	-0.023
Propileno	0.094	0.093			0.090	0.090		
Propano	0.129	0.124	0.088	0.088	0.076	0.085	0.016	0.026
Isobutano	0.128	0.120	0.051	0.047	0.094	0.103		
n-Butano	0.143	0.133			0.070	0.080		
Isopentano	0.131	0.122			0.087	0.092		
n-Pentano	0.131	0.122	0.069	0.063	0.088	0.100		
n-Hexano	0.118	0.110			0.150	0.150		
n-Heptano	0.110	0.100			0.142	0.144		
n-Decano	0.130	0.114						
CO ₂			0.099	0.097	-0.032	-0.017		
Ciclohexano	0.129	0.105						
Benceno	0.077	0.077			0.153	0.164		
Tolueno	0.113	0.106						

Para pares de hidrocarburos, \bar{k}_{ij} se suele tomar como cero.

Ejemplo 2.14 Cálculo de las propiedades de una mezcla de gases reales.

Determinar el volumen molar de una mezcla equimolar de metano y etano a 37.73 °C (311 °K) usando las ecuaciones de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, virial y de Benedict-Webb-Rubin en las siguientes presiones (ata): 13.609, 27.218, 40.827, 54.436 y 68.045.

Los valores experimentales de Sage, B.H. & Lacey, W.N. *“Thermodynamic Properties of the Lighter Hydrocarbons and Nitrogen”*, API, New York, 1950 son:

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7766	0.8372	0.5219	0.3647	0.2711

Datos

	PM	T _c (°K)	P _c (ata)	v' _c (cm ³ /mol)	Z _c	ω		
CH ₄	16.043	191	46.06	99.00	0.290	0.008		
C ₂ H ₆	30.070	305.4	48.2	148.00	0.285	0.098		
Constantes de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin								
	A0	B0	C0	a	b	c	α · 10 ⁻⁴	γ · 10 ⁻³
CH ₄	1.855	0.0426	22570	0.0494	0.00338004	2545	1.24359	6
C ₂ H ₆	4.15556	0.0627724	179592	0.34516	0.01112200	32767	2.43389	11.8

Solución

a) Ecuación de Van der Waals.

$$\left\{ P + \frac{a}{V^2} \right\} (V - b) = nRT$$

Usamos las reglas de mezclado dadas por la ecuación (2-70):

$$a_m = \sum_{i=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

Los coeficientes de la ecuación de Van der Waals se obtienen de: $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = \frac{RT_c}{8P_c}$

$$\frac{27 \cdot 0.08205^2 \cdot 191}{64 \cdot P_c} \quad b = \frac{0.08205 \cdot 191}{8 \cdot 46.06}$$

De modo que para el metano: $a = \frac{27 \cdot 0.08205^2 \cdot 191}{64 \cdot 46.06} = 0.04253$

Para el etano: $a = \frac{27 \cdot 0.08205^2 \cdot 305.4}{64 \cdot 48.2} = 5.49581$ $b = \frac{0.08205 \cdot 305.4}{8 \cdot 48.2} = 0.06498$

Puesto que ambos son hidrocarburos saturados con tamaños de molécula no muy diferentes y que no interaccionan entre sí, tomaremos los parámetros de interacción binaria k_{ij} como nulos. Luego los coeficientes toman las formas clásicas de Van der Waals, ecuaciones (2-66') y (2-66''):

$$b_m = \sum_{i=1}^c y_i \left(\frac{b_i}{V} + \frac{a_i}{V^2} \right) = 0.5 \cdot \frac{2.2495}{V} + 0.5 \cdot \frac{5.49581}{V^2} = 0.5 \cdot \frac{2.2495}{V} + 0.5 \cdot \frac{5.49581}{V^2} + 0.5 \cdot \frac{0.06498}{V} = 0.053755$$

Puesto que de la ecuación (2-21) tenemos:

algoritmo recursivo:

$$\left\{ P + \frac{a}{v^2} \right\} (v - b) = RT \quad \text{hay que evaluar } v' \text{ mediante el}$$

$$v_2 = \frac{RT}{P} + b_m$$

Los resultados son (en forma tabular):

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7810	0.8400	0.5237	0.3634	0.2659
Error (%)	+0.24	+0.34	+0.35	-0.36	-1.92

b) Ecuación de Redlich-Kwong

Usamos las regla de mezclado dadas por la ecuación (2-70), que como comentamos en la parte a), resultan en:

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^2 y_i \sqrt{a_i} \right)^2 = \left(y_1 \sqrt{a_1} + y_2 \sqrt{a_2} \right)^2 \quad b_m = \sum_{i=1}^2 y_i b_i$$

Los coeficientes de la ecuación se obtienen de:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Para el metano:

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^{2.5} \cdot 191}{46.06} = 31501589$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \cdot 191}{46.06} = 0.0294785$$

Para el etano:

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^{2.5} \cdot 305.4}{48.26} = 97.1982$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \cdot 305.4}{48.26} = 0.0449861$$

de donde:

$$a_m = \frac{(\sqrt{31501589} + \sqrt{97.1982})^2}{4} = 59.84216$$

$$b_m = \frac{0.0294785 + 0.0449861}{2} = 0.0372323$$

Puesto que es una ecuación cúbica, debemos obtener el volumen por el método de aproximaciones sucesivas: siendo v_1 el volumen menos aproximado y v_2 el más aproximado, tenemos:

$$v_2 = \frac{nRT}{P + \frac{a_m}{\sqrt{T}(v_1 + b)v_1}} + b_m$$

Los resultados son (en forma tabular):

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7778	0.8388	0.5249	0.3676	0.2737
Error (%)	+0.07	+0.19	+0.57	+0.80	+0.95

c) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

$$\left[\frac{R}{v} + \frac{a}{(v+b)v} \right] (v-b) = nRT$$

Los coeficientes de la ecuación se obtienen de:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \varphi_r = \left[1 + \varphi \cdot \left(1 - \sqrt{\alpha_r} \right) \right]^2$$

$$\varphi = 0.48 + 1574 \cdot \omega \quad \alpha_r = 0.176 - \omega^2$$

Para el metano: $\varphi = 0.4925781$ $\alpha_r = 0.746546$

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^{2.2} \cdot 191}{46.06} \cdot 0.746546 = 1.701659$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \cdot 191}{46.06} = 0.0294785$$

Para el etano: $\varphi = 0.6325617$ $\alpha_r = 0.988487$

$$a = 0.42748 \frac{0.08205^2 \cdot 305.4^2}{48.26} \cdot 0.988487 = 5.498783$$

$$b = 0.08664 \frac{0.08205 \cdot 305.4}{48.26} = 0.0449861$$

Usando las reglas de mezclado que ya hemos establecido antes, resulta:

$$a_m = \frac{(\sqrt{1.701659} + \sqrt{5.498783})^2}{4} = 3.329576$$

$$b_m = \frac{0.0294785 + 0.0449861}{2} = 0.0372323$$

El algoritmo es ahora: $v_2 = \frac{nRT}{P + \frac{a_m}{(v_1 + b)v_1}} + b_m$

Los resultados son (en forma tabular):

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7805	0.8417	0.5282	0.3712	0.2776
Error (%)	+0.22	+0.54	+1.20	+1.79	+2.41

d) Ecuación de Peng-Robinson

$$P = \frac{nRT}{V - b} \frac{\alpha(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$$

Los coeficientes de la ecuación se obtienen de:

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \varphi_r \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad \varphi_r = \left[1 + \varphi \cdot \left(\sqrt{T_r} \right)^2 \right]$$

$$\varphi = 0.37464 + 154226 \cdot \omega \quad 0.26992 \cdot \omega^2$$

Para el metano: $\varphi = 0.3887808$ $\varphi_r = 0.796881$

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{0.08205^2 \cdot 191^2}{46.06} \cdot 0.796881 = 1.942843$$

$$b = 0.07780 \frac{0.08205 \cdot 191}{46.06} = 0.0264708$$

Para el etano: $\varphi = 0.5250091$ $\varphi_r = 0.9904398$

$$\alpha(T) = 0.45724 \frac{0.08205^2 \cdot 305.4^2}{48.26} \cdot 0.9904398 = 5.892237$$

$$b = 0.07780 \frac{0.08205 \cdot 305.4}{48.26} = 0.0403961$$

Usando las reglas de mezclado que ya hemos establecido antes, resulta:

$$a_m = \frac{(\sqrt{1.942843} + \sqrt{5.892237})^2}{4} = 3.650492$$

$$b_m = \frac{0.0264708 + 0.0403961}{2} = 0.0334334$$

El algoritmo es ahora:

$$v_2 = \frac{nRT}{P + \frac{a(T)_m}{v_1(v_1 + b) + b(v_1 - b)}} + b_m$$

Los resultados son (en forma tabular):

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7646	0.8265	0.5138	0.3579	0.2654
Error (%)	-0.68	-1.28	-1.56	-1.88	-2.18

e) Ecuación virial
$$P = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{B}{V} \right\}$$

Si bien para la última presión el etano no cumple la condición dada por la ecuación (2-37"), este es el único punto en el que la ecuación virial no es aplicable, por lo que igualmente la usaremos.

El cálculo del volumen para las distintas presiones se hará a partir del factor de compresibilidad:

$$Z = 1 + \frac{B_m P}{RT}$$

B_m se obtiene de la (2-67):

$$B_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j B_{ij}$$

En el caso de una mezcla binaria el desarrollo es:

$$B_m = y_1^2 B_1 + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2^2 B_2 \text{ pero como en este caso } y_1 = y_2 = 0.5 \text{ tenemos:}$$

$$B_m = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2$$

Los coeficientes de la ecuación virial se obtienen de:

$$B_0 = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B_1 = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1)$$

$$\text{Para el metano: } B_0 = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.11044 \quad B_1 = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.11680$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) = \frac{0.08205 \cdot 191}{46.06} (0.11044 + 0.008 \cdot 0.11680) = -0.03724$$

$$\text{Para el etano: } B_0 = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.32791 \quad B_1 = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.02036$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1) = \frac{0.08205 \cdot 305.4}{48.26} (0.32791 - 0.098 \cdot 0.02036) = -0.17151$$

Asignando el subíndice 1 al metano y 2 al etano, el coeficiente B_{12} se calcula a partir de los parámetros de la mezcla dados por las ecuaciones (2-68) y (2-69):

$$k_{12} = 1 \frac{8\sqrt{V_{c1} - V_{c2}}}{(V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3})^3} = 1 \frac{8\sqrt{99 - 148}}{(99^{1/3} + 148^{1/3})^3} = 6.70895 \cdot 10^{-3}$$

$$T_{c12} = (1 - k_{12}) \sqrt{c_1 \cdot T_{c2}} = 0.9933 \sqrt{99 \cdot 305.4} = 239.9$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = \frac{0.008 + 0.098}{2} = 0.053$$

$$Z_{c12} = \frac{Z_{c1} + Z_{c2}}{2} = \frac{0.29 + 0.285}{2} = 0.2875$$

$$V_{c12} = \left\{ \frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right\}^3 = \left\{ \frac{99^{1/3} + 148^{1/3}}{2} \right\}^3 = 121.86 \text{ cm}^3 / \text{mol} = 0.12186 \text{ litros} / \text{mol}$$

$$T_{r12} = 311/239.9 = 1.29637 \quad B_{012} = 0.083 \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.195578$$

$$T_r$$

$$B_{12} = 0.139 \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.08118$$

$$4 B_{12} = \frac{RT_{c12}}{P_{c12}} (B_{012} + \omega_{12} B_{12}) = \frac{0.08205 \cdot 239.9}{46.439} (0.195578 + 0.053 \cdot 0.08118) =$$

$$= -0.0811 \text{ En consecuencia: } B_m = y_1^2 B_1 + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2$$

$$B_m = 0.5^2 \cdot (0.03724) + 2 \cdot 0.5 \cdot 0.5 (0.0811) + 0.5^2 (0.17151) = 0.09274$$

Calculando Z para cada valor de presión mediante $Z = 1 + \frac{B_m P}{RT}$ obtenemos los siguientes resultados:

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7826	0.8448	0.5323	0.3760	0.2823
Error (%)	-0.34	+0.91	+1.99	+3.10	+4.13

f) Ecuación de Benedict, Webb y Rubin

$$P = \frac{RT}{v} + \left[\frac{BO}{T^2} + \frac{AO}{T} \right] \frac{CO}{v^2} + \frac{bRT}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c \left(1 + \frac{\tau}{v} \right)^2}{T v^2 e^{\tau/v^2}}$$

Usaremos las siguientes reglas de mezclado:

$$AO_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt{AO_i} \right)^2 \quad BO_m = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^C y_i BO_i + \frac{3}{4} \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt{BO_i} \right)^2$$

$$CO_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt{CO_i} \right)^2 \quad a_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{a_i} \right)^3 \quad b_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{b_i} \right)^3$$

$$c_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{c_i} \right)^3 \quad \alpha_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt[3]{\alpha_i} \right)^3 \quad \gamma_m = \left(\sum_{i=1}^C y_i \sqrt{\gamma_i} \right)^2$$

Los valores de constantes que resultan son los siguientes:

$$AO_m = 2.89086 \quad BO_m = 0.0524 \quad CO_m = 82374 \quad a_m = 0.1524 \quad b_m = 0.00650213$$

$$c_m = 1.1894 \quad \alpha_m = 1.7727 \cdot 10^{-4} \quad \gamma_m = 8.6 \cdot 10^{-3}$$

Los resultados son (en forma tabular):

P (ata)	13.609	27.218	40.827	54.436	68.045
v' (lt/mol)	1.7787	0.8392	0.5248	0.3669	0.2723
Error (%)	+0.12	+0.24	+0.56	+0.60	+0.44

2.3.2.2 Correlaciones generalizadas de estados correspondientes

Para las correlaciones de estados correspondientes, se ha empleado desde hace mucho el método pseudo crítico. Históricamente las primeras son las simples reglas aditivas denominadas "reglas de Kay" (1936), suficientemente conocidas. Hoy existen muchas más reglas cuya complejidad va desde la baja que tienen las reglas de Kay a la mucho mayor de las reglas actuales. Se han aplicado con variado éxito a la predicción de propiedades. Las reglas de Kay son:

$$P_{Cm} = \sum_{i=1}^C y_i P_{Ci} \quad T_{Cm} = \sum_{i=1}^C y_i T_{Ci} \quad Z_{Cm} = \sum_{i=1}^C y_i Z_{Ci} \quad (2-78)$$

Comparando los resultados que da la regla de Kay con los obtenidos por otras reglas más complejas se ve que difieren en menos de un 2% si se verifica que:

$$0.5 < \frac{T_{Cr}}{T_{Cj}} < 2 \quad 0.5 < \frac{P_{Cr}}{P_{Cj}} < 2$$

La regla de Kay para la presión pseudo crítica habitualmente no es satisfactoria a menos que todos los componentes tengan presiones críticas o volúmenes críticos similares. La regla más simple que da resultados aceptables es la de Prausnitz y Gunn modificada:

$$P_c = \frac{\sum_{i=1}^C y_i Z_{c_i} T_{c_m}}{\sum_{i=1}^C y_i v_{c_i}'} \quad (2-79)$$

El factor acéntrico de la mezcla usualmente se calcula:

$$\omega_m = \sum_{i=1}^C y_i \omega_i \quad (2-80)$$

Debido a que no se incluyen parámetros de interacción binaria en las ecuaciones que definen las propiedades pseudo críticas, no se puede esperar que representen realmente las propiedades de la mezcla. De hecho, las propiedades pseudo críticas no existen desde el punto de vista físico, son una ficción. Por eso se obtienen resultados muy buenos cuando se usan en mezclas cuyos componentes son químicamente similares, como es el caso de mezclas de hidrocarburos. En cambio dan resultados menos satisfactorios que las ecuaciones de estado en mezclas cuyos componentes son disímiles, especialmente si uno o más de ellos es polar o tiene tendencia a asociarse con otros. Sin embargo, cuando se dispone de datos experimentales de los binarios de la mezcla, se pueden modificar los parámetros pseudo críticos, ya que de hecho no son más que parámetros de ajuste, para acomodarlos a una descripción más exacta de las propiedades de la mezcla. Aunque existen muchas opciones, una que ha probado ser exitosa a menudo consiste en modificar la regla de Kay de la forma lineal a una cuadrática:

$$T_{c_m} = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j T_{c_{ij}} \quad T_{c_{ij}} = T_{c_{ji}} \quad T_{c_{ij}} = k_{ij}^* \frac{T_{c_i} + T_{c_j}}{2} \quad (2-81)$$

Algunos autores asumen la siguiente forma para $T_{c_{ij}}$:

$$T_{c_{ij}} = k_{ij} \sqrt{T_{c_i} \cdot T_{c_j}} \quad (2-82)$$

Sin embargo, las diferencias entre la media aritmética (semisuma) y la media geométrica (raíz cuadrada del producto) no son importantes, salvo cuando T_{c_i} difiere mucho de T_{c_j} . Además, está claro que k_{ij}^* no es igual que k_{ij} aunque se pueden relacionar fácilmente entre sí. Existen compilaciones de valores determinados experimentalmente de k_{ij}^* .

Parámetros de interacción binaria

Una de las dudas que se presenta más a menudo es la siguiente: si no se dispone de parámetros de interacción para una correlación pero sí para otra diferente, ¿se pueden usar?. Para responder a esta duda, debemos recordar que los parámetros de interacción son de naturaleza empírica. En general no se recomienda usar los parámetros de interacción de una correlación en otra porque los resultados serán muy pobres, como se deduce fácilmente de la comparación de valores de parámetros de interacción de mezclas iguales para diferentes correlaciones.

2.3.3 Mezclas de líquidos

El estado líquido aún no es tan conocido como el gaseoso. No existe un tratamiento simple y uniforme para la multiplicidad de fenómenos asociativos y coligativos que ocurren en mezclas líquidas. Para el cálculo de densidades que es lo más difícil de medir directamente en condiciones alejadas de las normales el método generalizado da buenos resultados si se apoya en valores experimentales de densidad de la solución en condiciones distintas de las que se desea evaluar. Así, si se conoce la densidad ρ_1 de la solución a P_1 y T_1 , mediante la ecuación de Kay u otra regla más compleja se pueden determinar las condiciones pseudo críticas y pseudo reducidas, lo que permite hallar la densidad reducida ρ_{r1} . Entonces se obtiene la densidad reducida ρ_{r2} en las condiciones P_2 y T_2 , obteniendo finalmente ρ_2 del siguiente modo:

$$\rho_2 = \rho_{r2} \frac{\rho_1}{\rho_{r1}} \quad (2-83)$$

También se puede aplicar la ecuación de Spencer y Danner usando las reglas de mezclado de Chueh y Prausnitz (en el libro de J.M. Prausnitz y P.L. Chueh, "Computer calculations for high-pressure vapor-liquid equilibria", Prentice-Hall, NJ 1968). Las reglas de Chueh y Prausnitz son:

$$Tc_m = \sum_{i=1}^c \varphi_i \varphi_{ij} Tc_j \quad Tc_{ij} = \left(1 - k_{ij} \right) \sqrt{Tc_i \cdot Tc_j} \quad (2-84)$$

$$\varphi_i = \frac{y_i Vc_i}{\sum_{i=1}^c y_i Vc_i} \quad \varphi_j = \frac{y_j Vc_j}{\sum_{j=1}^c y_j Vc_j} \quad k_{ij} = 1 - \frac{\sqrt{Vc_i^{1/3} \cdot Vc_j^{1/3}}}{\frac{Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3}}{2}} \quad (2-85)$$

La ecuación de Spencer y Danner modificada es:

$$V_{sm} = \frac{1}{\rho_{sm}} = R \sum_{i=1}^c y_i \frac{Tc_i}{Pc} Z_{Ram} \left[1 + (1 - Tr) \right]^{2/3} \quad (2-86)$$

donde:
$$Tr = \frac{T}{Tc_m} \quad Z_{Ram} = \sum_{i=1}^c y_i Z_{Rai} \quad (2-87)$$

BIBLIOGRAFIA

- *“Calor y Termodinámica”* – Zemansky.
- *“Termodinámica para Ingenieros”* – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- *“Principios de los Procesos Químicos”* Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- *“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”* – Smith y Van Ness.
- *“The Properties of Gases and Liquids”* – Reid, Prausnitz y Poling.
- *“Propiedades de los Gases y Líquidos”* – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- *“Elementos de Termodinámica y Transmisión del Calor”* – Obert y Young.
- *“Manual del Ingeniero Químico”* – R. H. Perry, editor.

CAPITULO 3

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

3.1 Energía. Modos de manifestarse la energía

No nos preocupamos de la naturaleza de la energía. Nos ocupamos de las formas de almacenar y transferir energía. La materia almacena energía de diversas formas. Por ejemplo, las partículas de una masa de gas que se trasladan con entera libertad en el espacio, durante su recorrido vibran y rotan. Decimos que las partículas están dotadas de energía cinética, que dividimos en tres modos: traslacional, vibracional y rotacional, y que además probablemente existen otras formas de almacenar energía debido a efectos internos de la molécula, entre las que podemos citar su simetría o asimetría, su momento dipolar, atracción gravitatoria, polaridad, etc. Cuando las moléculas alcanzan una pared sólida limítrofe y chocan con ella se genera una presión, que entendemos como la consecuencia de los impactos. Si calentamos la superficie las partículas que la integran comunican su energía vibracional a las del gas. Asociamos el aumento de temperatura con el aumento de la cantidad de energía almacenada como energía cinética. En los gases el modo predominante de almacenar energía cinética es el traslacional, ya que las partículas tienen libertad de movimiento, de manera que casi todo el aumento de temperatura se traduce en un aumento de energía cinética que se manifiesta por una mayor frecuencia de impactos con las paredes del recipiente o conducto y por ende en un aumento de presión. Como se ve, es difícil establecer categorías definidas de modos o maneras de manifestarse la energía, ya que en cierto sentido el aumento de temperatura nos dice que podremos transferir calor con mayor facilidad, ya que el flujo de calor depende de los gradientes térmicos, pero también el aumento de presión se puede usar para producir un trabajo externo. Aquí tenemos ya instalada la noción de que tanto trabajo como calor son formas de transferir energía o dicho en otras palabras, *energía en tránsito*. Además existe energía potencial ya que la atracción entre partículas, sea eléctrica o gravitatoria, es un campo potencial si bien de distinta intensidad y por lo tanto conservativo, de modo que será interconvertible con la energía cinética.

Energía interna

Para mayor comodidad vamos a englobar los términos energía cinética y potencial de partículas en un término que llamaremos U y es la *energía interna*. A esto agregamos las energías de enlace químico, pero estas no se manifiestan si no hay una reacción química. En lo sucesivo no nos vamos a preocupar mayormente de cómo ocurren los cambios en los modos microscópicos a nivel de partícula. Podemos medir las variaciones en estos modos por diferencia entre la energía transferida al sistema y la energía transferida desde el sistema, diciendo que el sistema “ganó o perdió tanta energía interna”, sin preocuparnos de qué modo o por qué mecanismos eléctricos, químicos o mecánicos. Este modo de pensar en Termodinámica tiene sus ventajas, ya que no se ocupa de la índole de los procesos que originan cambios en los contenidos de energía sino de su magnitud.

¿De qué variables de estado depende la energía interna?. Por lo que hemos comentado, es claro que las variaciones de presión y temperatura afectan la energía interna, de modo que podemos afirmar sin temor a equivocarnos que U probablemente depende de P y T . ¿Puede ser que también dependa de V ?. Si, en el sentido de que un cierto volumen que contiene una masa de una sustancia tendrá un contenido dado de energía interna, y si se toma el doble de ese volumen a la misma presión y temperatura seguramente contiene el doble de energía interna. Pero si nos referimos al contenido de energía interna *específica* (es decir, por unidad de masa) esta será la misma en ambos casos, porque la energía interna específica es una propiedad intensiva (ver 1.3) y por lo tanto independiente del volumen. En consecuencia u no depende de V .

Balance de energía total

Si además de la energía interna consideramos los modos *macroscópicos* de manifestarse la energía (potencial y cinética del conjunto, ya no de sus partículas) tenemos la siguiente identidad.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{total} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{potencial} \\ \text{macroscópica} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{cinética} \\ \text{macroscópica} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{interna} \end{array} \right]$$

Es decir, podemos plantear la siguiente igualdad.

$$E = E_p + E_c + U \quad (3-1)$$

3.2 Trabajo en sistemas cerrados

En este apartado tratamos el trabajo desarrollado sobre o por los sistemas cerrados. Cuando un sistema sufre una transformación, esta puede provocar cambios en el medio ambiente. Si tales cambios implican una variación de las fuerzas que ejerce el medio ambiente sobre el sistema, o más precisamente sobre la frontera entre el sistema y el medio ambiente, entonces ha habido producción de trabajo. Dependiendo del origen físico de las fuerzas aplicadas al sistema o producidas por el se distinguen *diferentes formas de trabajo realizado*.

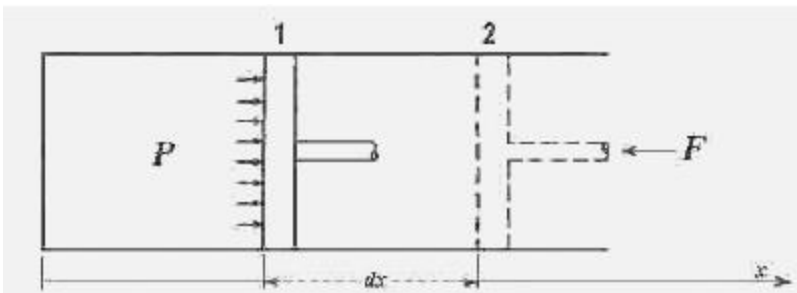
Si bien en teoría se puede concebir un trabajo que se hace sobre el sistema considerado como un todo, en general no es común en la práctica. Por ejemplo, se puede pensar en un recipiente que se pone en movimiento y resulta evidente que se hace un trabajo mecánico de traslación pero esto no es tema de la Termodinámica si no hay un efecto térmico sobre el sistema, o alguna transformación que produzca un cambio de estado. Si ocurren ambas cosas a la vez, la Termodinámica solo se ocupa de la energía transferida como trabajo en la transformación o en el cambio de estado. El estudio del trabajo que resulta del movimiento como un todo es objeto de estudio de la Dinámica.

Podemos distinguir tres clases de trabajo: el trabajo mecánico, el trabajo eléctrico (o más precisamente, electromagnético) y el trabajo químico.

3.2.1 Trabajo mecánico

A los efectos de precisar el análisis y tipificar con exactitud lo que entiende la Termodinámica por trabajo mecánico se lo clasifica en dos categorías. Se puede encontrar trabajo mecánico de expansión (o de compresión, que es el proceso inverso) cuando el sistema contiene un gas que entrega trabajo al medio externo por efecto de su propia fuerza elástica. Si el trabajo es de compresión algún agente externo al sistema (medio ambiente) debe proveer la energía necesaria para vencer la fuerza elástica del gas.

Trabajo mecánico de expansión



Supongamos un sistema *cerrado en reposo* con un cilindro de émbolo móvil que contiene un fluido compresible. El émbolo se mueve muy lentamente sin rozamiento recorriendo una distancia infinitesimal dx contra la oposición ofrecida por la fuerza externa F por la acción de la presión P .

El trabajo que ejecuta el sistema contra dicha fuerza es:

$$\delta W_{1 \rightarrow 2} = |\vec{F}| \cdot |\vec{dx}| \cdot \cos \theta = F dx \quad (3-2)$$

Si A es el área transversal del pistón y P la presión que suponemos invariable por lo pequeño del recorrido dx (que suponemos infinitesimal) y no alcanza a modificar mucho la magnitud de P , tenemos que por ser el proceso casi estático todos y cada uno de los estados que lo integran son de equilibrio, por ende:

$$F = P A \quad \text{y} \quad \delta W_{1 \rightarrow 2} = P A dx = P dV \quad (3-3)$$

Como la evolución 1 \rightarrow 2 es de expansión, el volumen aumenta y por ello dV es positivo y como P es siempre positiva, el trabajo realizado es positivo (trabajo entregado por el sistema o realizado *contra* fuerzas externas). Si la evolución hubiese sido al revés (2 \rightarrow 1) el volumen disminuiría (compresión) y dV resultaría negativo por lo que el trabajo sería también negativo: trabajo realizado *sobre* el sistema, recibido por el sistema, realizado por fuerzas externas. El trabajo total de una evolución (que a menos que digamos lo contrario se supone siempre casi estática) se puede calcular como la sumatoria de gran cantidad de trabajitos:

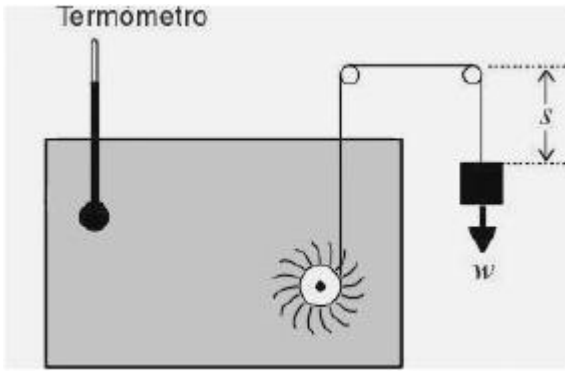
$$W_i = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 P dV \quad (3-4)$$

Esta integral se puede evaluar si:

- P es constante;
- P no es constante, pero se puede encontrar una relación matemática que ponga P en función de V , o ambas en función de un tercer parámetro que se pueda evaluar a lo largo de la evolución.

Además, podemos suponer que el sistema intercambia calor (lo que realmente ocurre en la práctica) debido a que la compresión produce aumentos de temperatura. Esto se debe a que el trabajo en la compresión debe vencer la resistencia que opone la fuerza elástica del gas, que se resiste a disminuir su volumen. La energía que recibe el sistema se almacena como energía interna molecular de traslación, rotación, etc. El resultado neto de todo ello es un aumento de temperatura.

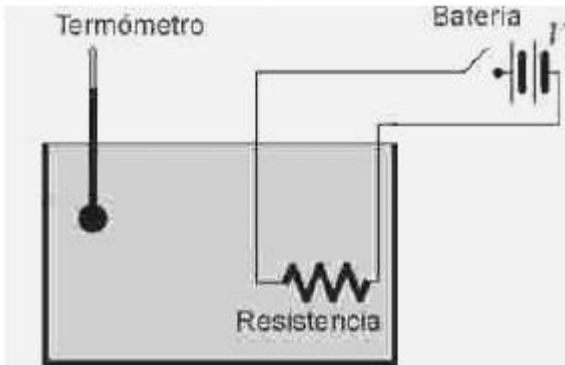
Trabajo mecánico distinto del de expansión



Además del trabajo mecánico de expansión tenemos otra forma de trabajo mecánico que, a falta de mejor nombre, identificamos como trabajo mecánico distinto al de expansión. Por ejemplo, con referencia a la figura imaginemos que el sistema está contenido en una caja. El sistema está formado por un fluido contenido en una caja, un termómetro y una rueda de paletas. Este sistema interactúa con el peso y la tierra que ejerce una fuerza gravitatoria conocida w sobre este peso. El peso al caer hace que la rueda gire y agite el fluido. Esta interacción es adiabática, ya que la única conexión entre los dos sistemas es la cuerda, que sólo transmite una cantidad despreciable de calor. La energía que produce el peso en forma de trabajo

viene representada por la distancia s recorrida multiplicada por el peso. No cabe duda que esta energía se transfiere totalmente al sistema (suponiendo que no hay fricción) produciendo un trabajo mecánico que no se ejerce por (ni en contra de) las fuerzas elásticas. Por lo tanto no es trabajo mecánico de expansión ni de compresión.

3.2. 2 Trabajo eléctrico



El trabajo eléctrico es producido por o contra fuerzas de origen eléctrico, como en el croquis adjunto. Nos muestra un dispositivo de este tipo, completamente análogo al de la figura anterior. Aquí el sistema se compone de un recipiente lleno de fluido, un termómetro y una resistencia eléctrica conectada a una batería que proporciona un voltaje constante V mediante unos conductores lo suficientemente finos para mantener el sistema térmicamente aislado de la batería. La carga que puede proporcionar la batería es un parámetro externo. El trabajo eléctrico realizado por la batería sobre el sistema se puede calcular como el producto de la carga por el voltaje. La resistencia juega

aquí un papel completamente análogo a la rueda de paletas del caso anterior, de modo que ambos son simplemente aparatos adecuados sobre los que puede realizarse trabajo.

3.2. 3 Trabajo químico

Decimos que hay trabajo químico cuando una transformación que involucra un cambio de composición en el sistema se libera energía capaz de producir trabajo, o cuando como consecuencia de la entrega de una determinada cantidad de energía al sistema, este experimenta una transformación que involucra un cambio de composición. Desde este punto de vista, todos los procesos de combustión involucran la transferencia de trabajo químico. Este se produce como consecuencia del cambio irreversible de la composición del sistema, que libera una gran cantidad de energía interna.

Todas estas consideraciones nos conducen al Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados.

3.3 Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados

Llamamos δQ a una pequeña cantidad de calor intercambiada por el sistema con el medio ambiente durante una evolución infinitesimal. La suma de todos los pequeños δQ es el calor total intercambiado en toda la evolución, esto es:

$$Q_i = \int_1^2 \delta Q \quad (3-5)$$

Supongamos que el sistema del apartado anterior partiendo de un estado 1 caracterizado por sus propiedades (P_1, T_1, V_1) sufre una serie de transformaciones en el curso de las cuales intercambia energía como calor y trabajo con el medio, para finalmente retornar al punto o estado de partida. Como el contenido de energía interna del sistema depende de su estado de excitación molecular (traslación, vibración, etc.) que viene determinado por las condiciones en que se encuentra el sistema, o sea por el estado, al volver al estado de partida el sistema se encuentra en el mismo contenido de energía que antes de comenzar la evolución. Cuando ocurre esto se dice que el sistema ha recorrido un ciclo o ha sufrido una evolución cíclica. Nótese de paso que si el sistema está inmóvil, su variación de energía cinética y potencial macroscópica es

cero. Por otra parte, como el sistema es cerrado no puede haber variación de energía cinética macroscópica del fluido porque las paredes del sistema son impermeables al flujo de materia. Puesto que no ha sufrido variación neta en su contenido de energía interna, es evidente que el sistema no almacenó energía como energía interna. Un balance de energía nos permite observar que, dado que no hay creación ni destrucción de energía en el interior del sistema, debe ser:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Energía que} \\ \text{se acumula} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right] \quad (3-6)$$

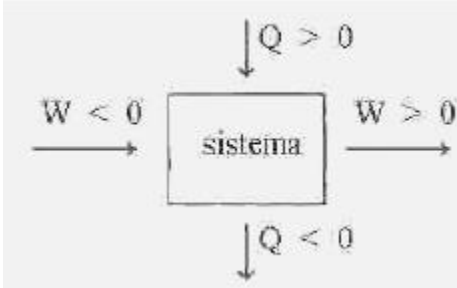
Como la energía interna del sistema al final de la evolución es la misma que al principio no hay acumulación. Por lo tanto la cantidad de energía que entra es igual a la cantidad que sale. En otras palabras el flujo neto de energía dado por la suma de la energía transferida en forma de calor y la transferida en forma de trabajo es cero. O también, toda la energía que entra como calor debe ser igual a la cantidad de energía que sale como trabajo.

$$W_{\text{total}} + Q_{\text{total}} = 0 \quad \text{®} \quad W_{\text{total}} = -Q_{\text{total}}$$

El trabajo se puede clasificar en dos clases: trabajo mecánico de expansión y trabajo distinto del de expansión. Es decir:

$$W = W_{PV} + W_o$$

En esta ecuación W_{PV} representa el trabajo mecánico de expansión y W_o representa el trabajo distinto del de expansión, es decir cualquier trabajo distinto del trabajo mecánico realizado contra una fuerza externa por el cambio de volumen. En esta última categoría se incluye el trabajo de eje, trabajo eléctrico o químico, etc.



Para simplificar supongamos que el sistema (en reposo, con su variación de energía potencial cero y su energía cinética cero) está sometido al ingreso de energía en forma de calor, y de él sale trabajo. El trabajo entregado por el sistema es positivo así que el calor ingresante también debe ser positivo. Imaginando una situación cíclica donde los flujos de energía sean inversos, es decir que ingrese energía en forma de trabajo y salga en forma de calor, los signos son negativos en ambos. Esto permite establecer una convención de signos, como se ve en el esquema.

En un pequeño tramo cualquiera de la evolución del sistema la variación de energía interna del tramo no es cero; dijimos que era cero la variación *total* del contenido de energía interna U en el ciclo completo, pero de a pasos U tiene variaciones en su valor, porque el sistema recorre estados diferentes. Por lo tanto si en ese tramo ingresa energía en forma de calor y sale en forma de trabajo, la resta será de acuerdo a la ecuación (3-6) la energía que se acumula, o sea la variación de energía interna.

Es decir, usando notación diferencial tenemos:

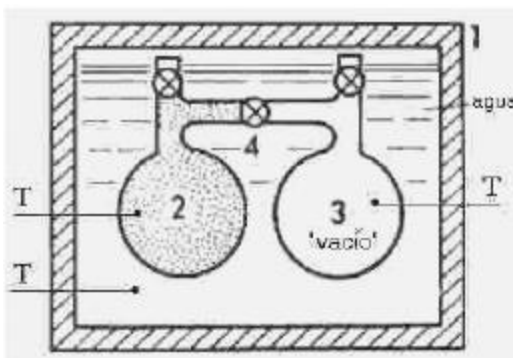
$$\delta Q - \delta W = dU \quad \text{®} \quad \delta Q = dU + \delta W \quad (3-7)$$

Esta expresión es la forma diferencial del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados. Si el trabajo fuera sólo trabajo mecánico de expansión, recordando la ecuación (3-3) tenemos:

$$\delta Q = dU + P dV \quad (3-7')$$

3.1 Experiencia de Joule-Kelvin

La experiencia que realizaran simultáneamente Joule y Lord Kelvin y que según algunos fue también hecha por Gay-Lussac en 1806 se hace en dos recintos 2 y 3 ubicados en una caja 1 térmicamente aislada, que contiene agua.



Ambos recintos están unidos por un conducto de gran diámetro dotado de una válvula 4 de gran sección. En uno hay gas a presión P y temperatura T . El otro está al vacío parcial que se podía lograr con la limitada tecnología de esa época.

El sistema se considera integrado por el conjunto de ambos recipientes y el conducto que los une, y tiene paredes rígidas. Se toman las temperaturas del agua y de cada uno de los recipientes, y se aguarda hasta que se igualan. Luego se abre rápidamente la válvula de comunicación. El gas llena ahora ambos recipientes. Verificando las temperaturas indicadas por ambos termómetros se comprueba que no hay variación de

temperaturas. Esto significa que no hubo transferencia de calor desde o hacia el sistema, dado que la caja es adiabática. Además, la temperatura del gas antes y después de la apertura de válvula es la misma. Aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados tenemos:

$$\delta Q = dU + PdV = 0 \quad (\text{pues no hubo transferencia de calor})$$

Dividiendo por la masa:

$$du + Pdv = 0$$

Pero puesto que las paredes del sistema son rígidas, $dv = 0$. Por lo tanto:

$$du = 0$$

Ahora bien, la presión ha variado durante la experiencia, no así la temperatura que ha permanecido constante, ni tampoco el volumen, dado que el sistema tiene paredes rígidas. De ello se deduce que la energía interna no depende de P . Por otra parte si tenemos en cuenta que la energía interna específica tampoco depende de V como ya hemos deducido en el apartado 3.1, sólo queda una variable. Esto es, u debe ser función de T , ya que es la única variable que permanece constante.

Ambos investigadores realizaron la experiencia con grados de vacío muy inferiores a los que son posibles en la actualidad. Si se realiza esta experiencia con alto vacío en el recinto de la derecha y con termómetros supersensibles se puede medir una pequeña variación de temperatura. En la actualidad sabemos que los gases reales se comportan como ideales cuando se someten a gradientes pequeños de presión, de modo que resulta conveniente postular como condición de gas ideal que se cumpla la ley de gases ideales $PV = nRT$ y que la energía interna sea únicamente función de la temperatura.

$$\left. \begin{aligned} PV &= nRT \\ U &= f(T) \end{aligned} \right\} \text{Ecuaciones que definen a un gas ideal} \tag{3-8}$$

3.3.2 Notación diferencial

Se habrá notado que W y Q no se escriben usando la notación del diferencial (d) sino con una letra δ que simboliza "pequeña cantidad de". Esto es así porque ni Q ni W tienen diferencial total exacto, no son diferenciables exactamente. No ocurre lo mismo con U , que tiene diferencial total exacto.

Recordemos el significado matemático y físico del diferencial total exacto, que ya hemos tratado en el apartado 1.1.8 del capítulo 1.. Sea z una función de x y y . Se dice que z tiene diferencial total exacto cuando es posible hallar dos funciones $M(x, y)$ y $N(x, y)$ tales que:

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

En efecto, si: $M(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ $N(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$ tenemos:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad \text{Se verifica también que} \quad \frac{M}{y} = \frac{N}{x} \text{ porque:}$$

$$\frac{M}{y} = \frac{1}{y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}; \quad \frac{N}{x} = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \textcircled{R} \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Tomemos la ecuación (3-7): $\delta Q = dU + P dV$

Por ser U diferenciable exactamente es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \textcircled{R} \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

Esta relación es de la forma: $dz = M dx + N dy$. Veamos ahora si $\frac{M}{y} = \frac{N}{x}$

$$\frac{1}{y} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{x}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_P + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_P = 0$$

Por lo tanto Q no tiene diferencial total exacto, no se puede escribir dQ , no existe.
 Tomemos ahora la ecuación (3-3) para W . ¿Podemos expresar W en forma de diferencial total exacta en función de T y V ?
 Si así fuera, tendríamos:

$$dW = \left\{ \frac{W}{T} \right\}_V dT + \left\{ \frac{W}{V} \right\}_T dV$$

Pero por la ecuación (3-3) es: $\delta W = P dV \quad \textcircled{R} \quad \left\{ \frac{W}{T} \right\}_V = 0 \quad \textcircled{R} \quad \frac{dU}{V T} = 0 \quad - \frac{P}{T}$

Por lo tanto W no tiene diferencial total exacta.

Si una variable es diferenciable exactamente entonces la integral de esa variable es independiente del camino. Las integrales de W y Q no son independientes del camino, lo que hace importante estudiar atentamente las posibles variantes de una evolución para, por ejemplo, maximizar el trabajo entregado o minimizar el consumo de energía.

Desde el punto de vista matemático observamos que la integral de una función diferenciable se puede expresar como diferencia de dos valores extremos de la primitiva, mientras que la integral de una función no diferenciable no se puede expresar como diferencia de dos valores extremos de la primitiva. Por ejemplo, es correcto plantear lo siguiente.

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \Delta U = U_2 - U_1$$

En cambio, para el trabajo no podemos plantear una igualdad de ese tipo sino que lo correcto sería:

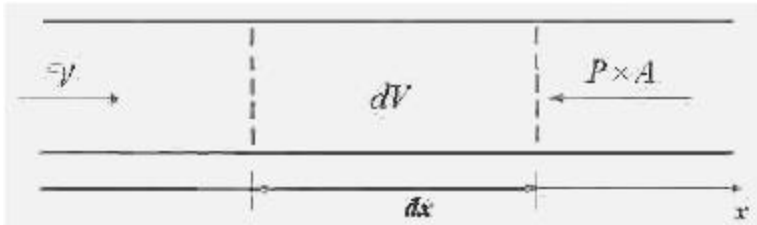
$$\int_{W_1}^{W_2} \delta W = W_2 - W_1$$

Veamos porqué. Para un sistema cerrado tenemos en virtud de la ecuación (3-4): $W = \int_{W_1}^{W_2} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$

Esta ecuación integral no se puede resolver mediante una primitiva, no existe la primitiva para la función porque esta varía según la trayectoria.

3.4 Trabajo en sistemas abiertos

Veamos el caso de un sistema abierto, tal como una tubería. Tomaremos una superficie ideal límite o frontera que encierra un volumen dV . El fluido se mueve con una velocidad lineal v . Usaremos la letra v para identificar velocidad de fluido o partícula, para no confundir con volumen. Supongamos que no hay rozamiento con las paredes.



El trabajo necesario para mover el fluido una distancia dx en la tubería con una velocidad v se hace contra una presión P . La fuerza impulsora que realiza este trabajo debe vencer la fuerza contraria representada por el producto $(P \cdot A)$, donde A es el área transversal de flujo de la tubería.

Denominando δW_c al trabajo de circulación tenemos:

$$\delta W_c = P A dx = P dV \tag{3-9}$$

Puesto que P y dx son vectores de distinto sentido, δW_c es negativo, lo que es lógico dado que es trabajo que se debe ceder o entregar al sistema. En nuestro análisis el trabajo consumido por el sistema es siempre negativo. En el caso relativamente menos frecuente de que el gradiente de presión sea negativo (menor presión aguas abajo) el trabajo de circulación es positivo.

Puede existir trabajo distinto del de circulación, que puede ser trabajo eléctrico, químico, magnético, etc. que designamos como "otro trabajo" y simbolizamos como δW_o . Incluimos en esta categoría cualquier trabajo distinto del requerido para vencer la contrapresión que reina en el interior del sistema. Puede ser de naturaleza mecánica, eléctrica o química.

3.5 Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos

Como los sistemas abiertos son por definición sistemas de flujo, el planteo del Primer Principio para sistemas abiertos es distinto en su forma que para sistemas cerrados, porque tiene que tomar en cuenta las formas de energía asociadas con el flujo. Estas son dos: la energía cinética y la energía potencial. Ambas se refieren a porciones grandes de materia, es decir, se toman desde el punto de vista *macroscópico*, a diferencia de la energía interna, que considera las energías cinética y potencial de las partículas. Cabe aclarar que las deducciones que siguen sólo son válidas para régimen estable o permanente, es decir, cuando las propiedades del sistema son invariables en el tiempo.

3.5.1 Ecuación de continuidad

Esta ecuación no hace otra cosa que expresar el principio de conservación de la masa para un sistema de flujo. Asumiendo que el sistema se encuentra en régimen estable o permanente, y que esta condición es válida para el flujo de energía y para el flujo de masa, entonces la cantidad de masa que ingresa al sistema por unidad de tiempo debe ser igual a la que sale del sistema por unidad de tiempo.

De lo contrario debemos suponer que se produce una de dos situaciones posibles. O bien habría acumulación de masa en el interior del sistema, con lo que entra mayor cantidad de masa de la que sale, o habría disminución del contenido de masa del sistema, porque sale mas cantidad de la que entra.

Ambas hipótesis son incompatibles con la suposición de que el sistema funciona en régimen permanente. Por lo tanto no hay acumulación ni déficit en el sistema y se debe cumplir el siguiente balance de masa.

$$\sum (m)_{\text{corrientes que salen}} - \sum (m)_{\text{corrientes que entran}} = 0 \quad \text{---} \quad \sum (m)_{\text{corrientes que salen}} = \sum (m)_{\text{corrientes que entran}} \quad (3-10)$$

Esta ecuación se puede desarrollar si se reemplaza el caudal de masa por el producto $\rho \cdot A \cdot v$ donde A es la sección transversal. En efecto, se puede demostrar que:

$$m = \rho \cdot A \cdot v$$

Es interesante corroborar la validez de esta ecuación comprobando su homogeneidad dimensional. En efecto, si una ecuación es correcta (es decir, tiene una base teórica sólida y racional) debe ser dimensionalmente consistente. Por lo tanto las unidades de lo que está a la izquierda del símbolo = deben ser las mismas unidades de lo que está a la derecha del igual. Al expresar las unidades del caudal de masa en el Sistema Internacional tenemos:

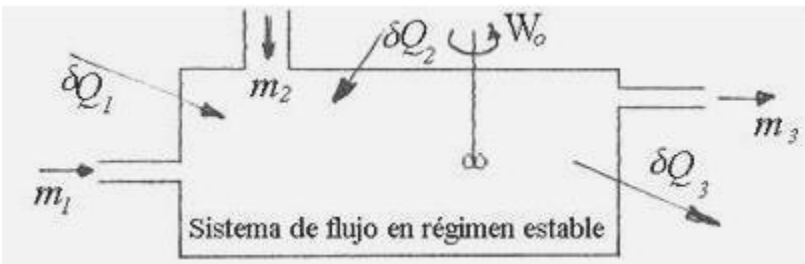
$$[m \cdot] = \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

Las unidades de lo que está a la derecha son:

$$[\rho \cdot A \cdot v] = [\rho] \cdot [A] \cdot [v] = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot \text{m}^2 \cdot \frac{\text{m}}{\text{seg}} = \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

En consecuencia, la ecuación es dimensionalmente consistente. Por lo tanto es correcta.

3.5.2 Deducción del Primer Principio para sistemas abiertos



Sea un sistema como el mostrado en el esquema. Las fronteras del mismo son rígidas, de modo que no hay trabajo mecánico de expansión o compresión del sistema. Supongamos además que el sistema se encuentra en estado estable, es decir que los parámetros de estado del sistema son invariables en el tiempo.

Si en un cierto lapso de tiempo dt se produce el transporte de una masa dm que atraviesa el sistema, el balance de energía es (en términos de variación de energía y flujo de energía) reordenando la ecuación (3-6):

$$\left[\begin{array}{l} \text{Energía que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Energía que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Variación del contenido} \\ \text{de energía del sistema} \end{array} \right]$$

Si la variación del contenido energético del sistema incluye las energías cinética, interna y potencial, y la diferencia (salida) – (entrada) se escribe en términos de sumatoria para tomar en cuenta todas las corrientes de energía en forma de calor y trabajo, es:

$$\underbrace{\delta Q}_{\text{Energía que entra al sistema}} - \underbrace{\delta W}_{\text{Energía que sale del sistema}} = \underbrace{\left(U + Ec + Ep \right)}_{\text{Variación del contenido de energía del sistema}}_{\text{sistema}} \quad (3-11)$$

$$\delta Q - \delta W = (u dm) + \left[\left(\frac{v^2}{2 g_c} \right) dm \right] + \left[\left(\frac{g}{g_c} z \right) dm \right]$$

Aquí el operador Δ simboliza lo siguiente:

$$\Delta(\text{algo}) = \left(\text{algo} \right)_{\text{corrientes que salen}} - \left(\text{algo} \right)_{\text{corrientes que entran}}$$

Pero el trabajo δW se puede considerar como la suma del trabajo de circulación mas otro trabajo no de circulación. Existen varias formas que puede adoptar el trabajo. Un sistema puede hacer o consumir trabajo contra fuerzas externas si la frontera del sistema cambia de posición. Este tipo de trabajo se suele llamar trabajo de expansión o trabajo mecánico. También puede haber trabajo en un eje, como el caso en que un fluido en movimiento hace girar una rueda. Luego se encuentran en ciertos casos otras formas de trabajo asociadas con efectos eléctricos, como el trabajo magneto hidrodinámico. Por último, podemos decir que existe un trabajo químico cuando la energía interna del sistema o la que recibe del medio se emplea en cambiar la composición química, como en la combustión o en otras reacciones químicas.

$$\delta W = \delta W_c + \delta W_o$$

El trabajo de circulación se puede considerar de este modo. Sabemos de la ecuación (3-9) que para una sola corriente:

$$\delta W_c = P \cdot dV$$

A su vez:

$$V = v \cdot m \quad dV = v \, dm + m \, dv$$

Pero en la pequeña distancia dx podemos suponer que la densidad ρ es constante. Por lo tanto también es constante su inversa $v = 1/\rho$. Entonces:

$$dv = 0 \quad dV = v \, dm$$

Para la pequeña masa dm que recorre el sistema en un instante $d\tau$ es:

$$\delta W_c = (P v \, dm)_{\text{que sale}} - (P v \, dm)_{\text{que entra}}$$

En consecuencia:

$$\begin{aligned} \delta Q - (P v \, dm) \quad \delta W_o &= (u \, dm) + \left[\frac{v^2}{2 g_c} dm \right] + \left[\frac{g}{g_c} z \, dm \right] \\ \delta Q \quad \delta W_o &= u \, dm + (P v) dm + \left[\frac{v^2}{2 g_c} \right] dm + \left[\frac{g}{g_c} z \right] dm \\ \delta Q \quad \delta W_o &= \left[u + P v + \frac{v^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} z \right] dm \end{aligned}$$

El término " $u + P v$ " aparece con gran frecuencia en Termodinámica. Por eso definimos una nueva variable que denominamos **entalpía**:

$$H = U + PV$$

Introduciendo la entalpía en la ecuación del Primer Principio para sistemas de flujo tenemos:

$$\delta Q \quad \delta W_o = \left[h + \frac{v^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} z \right] dm$$

Dividiendo por $d\tau$ en ambos lados del igual:

$$\frac{\delta Q}{d\tau} \quad \frac{\delta W_o}{d\tau} = \left[h + \frac{v^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} z \right] \frac{dm}{d\tau}$$

Estudiamos cada elemento de esta ecuación en particular, y qué significa cada uno:

$\frac{\delta Q}{d\tau}$ es la magnitud del intercambio de calor por unidad de tiempo. Usando como notación un

punto sobrepuesto para simbolizar la derivada respecto del tiempo: $\frac{\delta Q}{d\tau} \equiv \dot{Q}$

En cuanto al término $\frac{\delta W_o}{d\tau}$ tiene por unidades trabajo sobre tiempo, es decir que es la potencia generada (o consumida) por mecanismos distintos de los de circulación y lo simbolizamos: \dot{W}_o

El término $\frac{dm}{d\tau}$ es el caudal de masa, es decir la cantidad de masa que circula por unidad de tiempo. Lo simbolizamos: \dot{m} . Con esta simbología tenemos:

$$\left[\frac{WQ}{m} + h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right] m \dot{z}$$

Dividiendo por m es:

$$\frac{WQ}{m} + \left[h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]$$

Pero $\frac{1}{m} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{dm} \frac{dQ}{dt}$ (calor intercambiado por unidad de masa).

Análogamente:

$$\frac{1}{m} \frac{dW}{dt} = \frac{1}{dm} \frac{dW}{dt} \quad (trabajo intercambiado por unidad de masa). \text{ Entonces:}$$

$$q = w_0 = h + \frac{g}{2g_c} + \frac{v^2}{g_c} z \quad (3-12)$$

La ecuación (3-12) es una de las formas del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos, expresada como diferencias finitas. Esta forma se puede convertir fácilmente en diferencial, tomando límite.

$$\left[\frac{dW}{dm} + dh + \frac{dv^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] = Q\delta \quad (3-12')$$

3.5.3 Régimen estable o permanente

En la deducción anterior suponemos que las variables de flujo de masa y energía (m , v , Q y W) no varían con el tiempo. Esto se conoce como *régimen estable*, *estacionario* o *permanente*. Si estas variables dependen del tiempo, se dice que el régimen es *transitorio*. Salvo que lo aclaremos explícitamente, en lo sucesivo supondremos que el régimen es siempre *estacionario*. Los estados de régimen transitorio son inestables y si se espera algún tiempo por lo general el sistema se estabiliza por sí solo, tendiendo al régimen estable. A continuación trataremos los requisitos que se deben cumplir para que el régimen sea estable. Que el régimen sea permanente supone que se cumplen dos hipótesis simultáneamente.

- El flujo de energía se produce en estado permanente.
- El flujo de masa se produce en estado permanente.

La primera hipótesis requiere que se cumplan simultáneamente algunas condiciones que se detallan a continuación.

- La velocidad de transferencia de calor a través de la frontera del sistema es constante en el tiempo.
- La velocidad de transferencia de trabajo a través de la frontera del sistema es constante en el tiempo.
- El estado termodinámico de las corrientes que entran al sistema es constante en el tiempo.
- El estado termodinámico de las corrientes que salen del sistema es constante en el tiempo.

La segunda hipótesis requiere que se cumplan simultáneamente las siguientes condiciones.

- El caudal de masa de cada corriente que entra al sistema es constante.
- El caudal de masa de cada corriente que sale del sistema es constante.

Se cumple la ecuación (3-10) de continuidad para todo el sistema, es decir que la suma de los caudales de masa de todas las corrientes que entran al sistema es igual a la suma de los caudales de masa de todas las corrientes que salen del sistema.

3.6 Entalpía

Hemos definido la función *entalpía* como: $H = U + PV$. Es una función que tiene diferencial total exacta, puesto que es una combinación lineal de funciones que son a su vez diferenciables exactamente. Entonces es integrable y la integral es independiente del camino de integración. Por lo tanto, es una propiedad de estado del sistema, en el sentido de que su valor depende solo del estado del sistema. En otros términos, una variación de entalpía se puede calcular como la diferencia de la entalpía del estado final menos la entalpía del estado inicial, con total independencia de la evolución que une ambos estados.

Para sistemas cerrados cuando no hay trabajo distinto del de expansión:

$$\delta Q = dU + P dV$$

Pero:

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \text{ (3-7) } dU + P dV = dH - V dP$$

$$\delta Q = dH - V dP$$

(3-7")

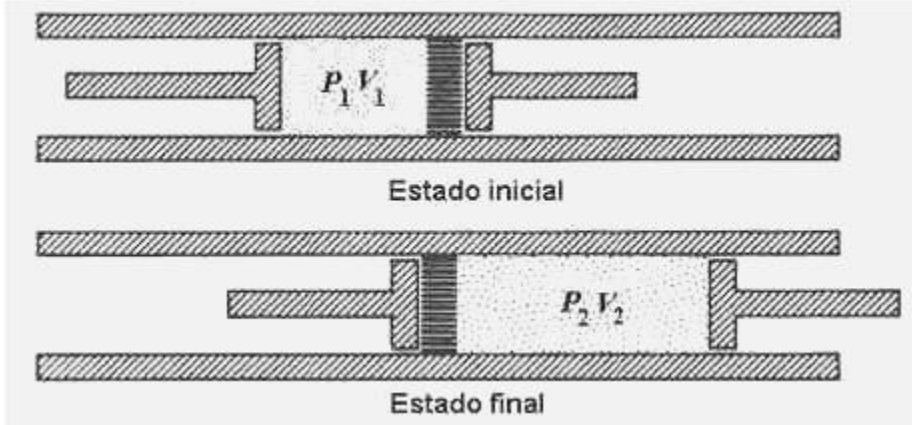
La ecuación (3-7") es otra forma de expresar el Primer Principio de la Termodinámica para sistemas cerrados. En realidad, no es más que otra forma de escribir la ecuación (3-7).

Reflexionemos un poco sobre la entalpía. Es la suma de dos términos. Uno es la energía interna U que por lo que sabemos, depende sólo de la temperatura para gases ideales. El otro es el producto PV , que depende fuertemente de la presión. El primero contabiliza la energía "térmica" y el segundo la energía de presión o "mecánica".

En consecuencia, la entalpía describe la energía total que contiene un gas descontando formas macroscópicas. Por ejemplo, si tenemos un gas fuertemente comprimido y a alta temperatura, la reducción isotérmica de presión permite liberar sólo una parte de su energía. Para que el gas entregue toda la energía que contiene hay que usar algún medio por el cual se descomprima y enfríe simultáneamente, de modo que la energía térmica también se pueda liberar. Esto es lo que ocurre en las centrales de energía y en los motores térmicos, donde el gas sale del sistema con temperatura y presión algo superiores a las ambientes.

3.6.1 Expansión estrangulada

Si realizamos la experiencia de Joule-Kelvin haciendo pasar el gas desde el recinto de alta presión hacia el de baja presión a través de un orificio de muy pequeño diámetro o de un tabique poroso, se observa una variación de temperatura durante el proceso. Este fenómeno es la base de los procesos de separación de gases y de la industria frigorífica. El fenómeno se denomina proceso de Joule-Thomson.



Supongamos tener una tubería adiabáticamente aislada. Imaginemos que existen dos pistones ideales también adiabáticos cuya función es convertir al sistema de abierto en cerrado para simplificar el análisis. Véase el croquis de la izquierda.

Si en un instante dado pasa una masa dm del recinto 1 al 2, el volumen de 1 disminuye en la cantidad:

$$V_1 = (v_1 dm)$$

El volumen del recinto 2 aumenta en la cantidad:

$$V_2 = (v_2 dm).$$

El trabajo neto realizado es:

$$\Delta W = P_2 V_2 - P_1 V_1 = dm(P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

El cambio de energía interna del sistema es:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = dm(u_2 - u_1)$$

El sistema es cerrado y está aislado adiabáticamente lo que significa:

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

Por lo tanto:

$$\Delta U = -\Delta W \text{ (3-8) } dm(u_2 - u_1) = -dm(P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

Entonces:

$$u_1 + P_1 v_1 = u_2 + P_2 v_2$$

En otros términos:

$$h_1 = h_2$$

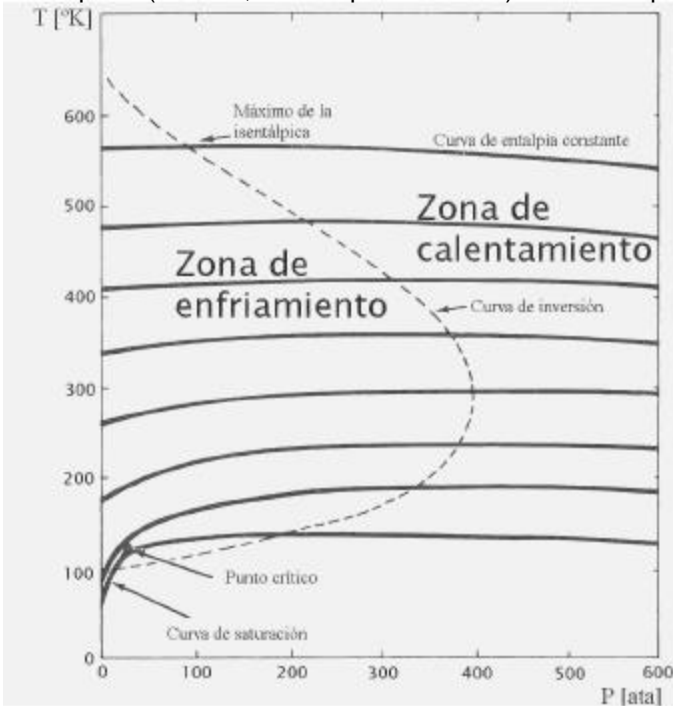
Es decir, el proceso es *isentálpico*. Nótese que además es *adiabático*. Las evoluciones isentálpicas pueden o no ser adiabáticas, e igualmente existen muchas evoluciones adiabáticas que no son isentálpicas. Como no es casi estático no se puede representar en ningún diagrama como línea continua. No obstante las isentálpicas (que sí se pueden representar con una línea continua) coinciden con la trayectoria de los procesos de Joule-Thomson. Son fuertemente irreversibles.

3.6.2 Coeficiente de Joule-Thomson

Se define el coeficiente de Joule-Thomson mediante la siguiente relación:

$$\mu = \left\{ \frac{T}{P} \right\}_H \tag{3-13}$$

El significado del coeficiente de Joule-Thomson es el siguiente: si se grafican en un diagrama T - P las líneas isentálpicas (es decir, de entalpía constante) α define la pendiente de cada curva isentálpica.



En el diagrama vemos una serie de curvas isentálpicas. Interesa particularmente definir el punto en el que $\mu = 0$. En un diagrama de este tipo, uniendo los puntos en los que $\mu = 0$ para cada curva isentálpica se obtiene la llamada *curva de inversión*.

Si tomamos en cuenta los valores de α , se pueden definir tres casos asumiendo una disminución de presión al pasar el gas a través de una restricción, es decir cuando $dP < 0$.

- a) $\alpha < 0$. Dado que $dP < 0 \Rightarrow dT > 0$ o sea que el gas se calienta. Es decir, cuando $\alpha < 0$ la operación de expansión del gas no produce enfriamiento, sino calentamiento. Las condiciones son adversas.
- b) $\alpha = 0$. No hay variación de temperatura. En tales condiciones no puede haber un enfriamiento del gas.
- c) $\alpha > 0$. Puesto que $dP < 0 \Rightarrow dT < 0$, es decir que el gas se enfría. La condición es propicia para el enfriamiento del gas.

Procesos análogos al de Joule-Thomson se verifican cuando un fluido atraviesa una restricción

(válvula, orificio) con grandes diferencias de presión. Se suelen analizar como procesos isentálpicos.

3.7 Calores específicos y calores latentes

Sabemos de la ecuación (1-5) del capítulo 1 que la cantidad de calor suministrada a un cuerpo viene dada por:

$$\Delta Q = m C \Delta T \quad \text{donde } C = \text{calor específico.}$$

Existen dos tipos de evolución que se suelen dar con gran frecuencia: a presión constante (por ejemplo la calcinación de un mineral en horno a cielo abierto) y a volumen constante (caso de un reactor a presión variable). Por ello se usan dos tipos de calor específico: a P constante y a V constante.

$$\begin{aligned} \delta Q &= m C_v (dT)_v = (dU)_v = P dV = (dU)_v \\ \square \text{ a } V \text{ constante} \int \delta Q &= m C_v \int_1^2 (dT)_v = \frac{1}{m} \int_1^2 (dU)_v = \left\{ \frac{du}{dT} \right\}_v \end{aligned} \tag{3-14}$$

$$\begin{aligned} \delta Q &= m C_p (dT)_p = (dH)_p = V dP = (dH)_p \\ \square \text{ a } P \text{ constante} \int \delta Q &= m C_p \int_1^2 (dT)_p = \frac{1}{m} \int_1^2 (dH)_p = \left\{ \frac{dh}{dT} \right\}_p \end{aligned} \tag{3-15}$$

Aunque aquí usamos letras mayúsculas, los calores específicos se expresan por unidad de masa, de modo que sus unidades son: cal/(gr °K) o Joule/(gr °K). Es muy común también expresarlos en base molar:

$$Cp_l = \left\{ \frac{h_l}{T} \right\}_P \quad Cv_l = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_V$$

En este caso sus unidades son: cal/(mol °K) o Joule/(mol °K).

3.7.1 Calores específicos de un gas ideal

Recordemos que un gas ideal debe cumplir las condiciones (3-8).

$$Cp_l = \left\{ \frac{h_l}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{(u_l + Pv_l)}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_P + \left\{ \frac{(Pv_l)}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_P + P \left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P + 0$$

Por tratarse de un gas ideal, la energía interna es sólo función de la temperatura, por lo tanto:

$$\left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_V = Cv_l$$

$$\text{Además es: } Pv_l = RlT \quad \textcircled{R} \quad v_l = \frac{RlT}{P} \quad \textcircled{R} \quad \left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P = \frac{Rl}{P} \quad \textcircled{R} \quad P \left\{ \frac{v_l}{T} \right\}_P = \frac{Rl}{P} = Rl$$

En resumen: $Cp_l = Cv_l + Rl$ \textcircled{R}

$$\boxed{Cp_l - Cv_l = Rl} \quad (3-16)$$

¿Qué podemos deducir de la ecuación (3-16)? Por ser R' una constante, la diferencia de ambos calores

específicos es constante. Por otra parte, siendo: $Cv_l = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_V$ y siendo la energía interna de un gas ideal

sólo función de la temperatura, es obvio que Cv' también será sólo función de la temperatura para un gas ideal, de donde se deduce que también lo será Cp' . En efecto:

$$Cp_l = \left\{ \frac{h_l}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{(u_l + Pv_l)}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_P + \left\{ \frac{(Pv_l)}{T} \right\}_P = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_P + \left\{ \frac{RlT}{T} \right\}_P \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad Cp_l = \left\{ \frac{u_l}{T} \right\}_P + Rl$$

Esto significa que Cp' solo depende de la temperatura para un gas ideal.

El cociente de calores específicos se suele designar con la letra γ :

$$\gamma = \frac{Cp_l}{Cv_l} = \frac{Cv_l + Rl}{Cv_l} = 1 + \frac{Rl}{Cv_l} \quad \textcircled{R} \quad \frac{Rl}{Cv_l} = 1 \quad \gamma \quad (3-17)$$

Del hecho de que $Cp' > Cv'$ se deduce que $\gamma > 1$.

3.7.2 Variación del calor específico con la temperatura. Valor medio

Puesto que son relativamente mas abundantes los procesos a presión constante, el valor mas comúnmente usado es Cp . En general Cp es bastante independiente de la presión, pero no de la temperatura.

Muy a menudo se repiten ciertos procesos de calentamiento o enfriamiento, por ejemplo son muy comunes los que parten de la temperatura ambiente. Entonces es útil tomar una temperatura de referencia o de base a partir de la cual calcular el calor específico medio. Debido a la abundante cantidad de valores tabulados de Cp en forma de series de potencias de T que nos permiten obtener los valores a distintas temperaturas es posible calcular el Cp medio con exactitud suficiente para fines de ingeniería. Estos valores se suelen publicar en forma de tabla de valores de constantes en la siguiente ecuación empírica:

$$Cp^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3-18)$$

Aquí Cp° está dado en el estado standard, esto es, extrapolado a presión nula pero los valores que suministra esta ecuación son válidos a presiones desde 0 a 3.5 ata.

El cálculo de Cp medio se realiza de la siguiente manera: sea T_0 la temperatura inicial de un proceso cualquiera, y T_1 la temperatura final. El calor por mol requerido para la elevación de temperatura desde T_0 a T_1 es:

$$q_l = Cp_m(T_1 - T_0) = \int_{T_0}^{T_1} Cp_l dT \quad \textcircled{R} \quad Cp_m = \frac{\int_{T_0}^{T_1} Cp_l dT}{T_1 - T_0} \quad (3-19)$$

En el Apéndice al final de este capítulo se encuentran gráficas de C_p' y $C_p'm$ para los gases mas comunes. Véase también el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry para tablas de valores de las constantes de la ecuación (3-18), así como para métodos para estimar C_p' .

3.7.3 Calores específicos de sólidos, líquidos y gases puros

Sólidos

Los sólidos puros tienen calores específicos bastante constantes. Un promedio de 42 elementos da $C_p' = 6.17 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{K})$ y $C_v' = 5.96 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{K})$. Como se ve, son bastante parecidos y no se suele distinguir entre ellos.

Una forma simple de estimar el valor de C_p' es a partir de las fórmulas de desarrollo en serie de potencias [ecuación (3-18)]. El calor específico de sólidos puros se puede estimar a partir de la regla de Kopp. Esta fue desarrollada por varios autores entre 1831 y 1864. Establece que:

$$C_p^l = C_p^i \text{ a temperatura ambiente.}$$

Es decir, el calor específico molar es la suma de los calores atómicos. Una lista aceptada de valores de calores atómicos [$\text{cal}/(\text{átomo gramo} \cdot ^\circ\text{K})$] es:

Sustancia	C	H	B	Si	O	N	F	P	S
Calor atómico	1.8	2.3	2.7	3.8	4	4.8	5	5.4	5.4

El calor atómico del resto de las sustancias vale $6.2 \text{ cal}/(\text{átomo gramo} \cdot ^\circ\text{K})$.

Con las excepciones de los elementos que figuran en la lista anterior los valores de calor específico del sólido puro vienen dados por:

$$C_p' = 6.2 \cdot N \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad C_v' = 5.96 \cdot N \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad N = \frac{n^\circ \text{ átomos}}{\text{molécula}}$$

Este método puede dar errores de hasta el 20%. En amalgamas la exactitud es buena, pero pobre en aleaciones. Esto se debe a que las amalgamas son soluciones sólidas, mientras que muchas aleaciones involucran cambios en la estructura cristalina.

Una aproximación a temperaturas distintas de la atmosférica se puede obtener a menudo de la siguiente fórmula:

$$C_p^l - C_v^l = 0.0051 \cdot C_p^l^2 \frac{T}{T_f}, \text{ donde } T_f \text{ es la temperatura de fusión } [^\circ\text{K}].$$

Si se dispone de C_p' (o se puede estimar) esta fórmula nos proporciona C_v' .

Líquidos

El valor de C_p de los líquidos no varía mucho a temperatura ambiente, ya que para la mayoría de los líquidos oscila entre 0.4 y 0.5 Kcal/(Kg $^\circ\text{C}$). Son excepciones el NH_3 y H_2O , muy altos, y el Hg y compuestos clorados, muy bajos. Esto se debe a que en general el estado líquido existe en un intervalo de temperatura bastante estrecho (salvo metales como Hg y Rb), por lo que la influencia de la temperatura en C_p es pequeña. Tampoco es demasiado influenciado por la presión. El valor promedio de C_p' varía menos de 10% a 2500 ata respecto del valor a presión atmosférica para los líquidos mas comunes. Una buena manera de estimar el valor de C_p' es a partir de las fórmulas de desarrollo en serie de potencias [ecuación (3-18)].

Existen muchas correlaciones que permiten estimar el C_p a temperatura atmosférica. Ver Reid, Prausnitz y Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4ta. edición y "Propiedades de los Gases y Líquidos", Reid y Sherwood. Véase también el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry. Se puede obtener una estimación no muy exacta (errores de hasta un 30%) mediante la regla de Kopp:

$$C_p^l = K N \left\{ \text{donde } N = \frac{n^\circ \text{ átomos}}{\text{molécula}} \right\}$$

La constante K viene dada por la siguiente tabla:

Sustancia	C	Si	O	S	P	H	F	B
K	2.8	5.8	6	7.4	7.4	4.3	7	4.7

Para todos los demás $K = 8$.

La influencia de la presión y la temperatura en el valor de C_p se puede estimar mediante la siguiente técnica, debida a Chow y Bright, basada en el factor de expansión de Watson. Chow y Bright encontraron que:

$$C_p \propto w^{2.8}$$

Donde w es el factor de expansión de Watson. Entonces, si se conoce C_p a una cierta P_0 y T_0 y se desea estimar el valor de C_p en otra condición P_1 y T_1 , es:

$$\frac{(Cp)_{P_0, T_0}}{(Cp)_{P_1, T_1}} = \left(\frac{w_v}{w_l} \right)^{2.8} \quad \textcircled{R} \quad (Cp)_{P_1, T_1} = (Cp)_{P_0, T_0} \left(\frac{w_l}{w_v} \right)^{2.8}$$

El factor de expansión w se puede obtener de la gráfica, tabla y fórmula dados en el primer capítulo, apartado 1.5.4.2.

El valor de Cv' suele diferir bastante de Cp' y se puede estimar por las reglas empíricas siguientes, si se conoce el Cp' del vapor y con las limitaciones de validez establecidas en cada caso. El subíndice L indica propiedad del líquido y el subíndice V del vapor. T_b es la temperatura normal de ebullición, es decir la temperatura a la que se vaporiza el líquido a presión atmosférica.

$$(Cv)_L \quad (Cp)_V = 0.2 \quad \text{para } T = T_b$$

$$(Cv)_L \quad (Cp)_V = R \left(0.5 \quad 0.4 \frac{T}{T_b} \right) \quad \text{para } T \neq T_b$$

Si se conoce $(Cp)_L$ se puede estimar $(Cv)_V$ mediante la siguiente fórmula:

$$(Cp)_L \quad (Cv)_V = 12.6 \pm 1.6$$

Esta relación sólo es válida para fluidos no polares no asociados y para $T = T_b$.

Para 12 fluidos comunes no polares el error promedio de estas tres fórmulas fue de 4% con un máximo de 20%. Para 5 fluidos polares el error promedio fue del 27% con un máximo de 43%.

Si se dispone de $(Cp)_V$ es posible estimar $(Cp)_L$ por medio de las siguientes reglas empíricas:

$$(Cp)_L \quad (Cp)_V = 10 \quad (\text{válida para fluidos no polares y no asociados y para } T/T_b \leq 0.1).$$

$$(Cp)_L \quad (Cp)_V = 10.6 \quad (\text{válida para fluidos no polares y no asociados y para } T/T_b = 1).$$

$$(Cp)_L = \frac{K}{\rho} \quad \text{Donde } [Cp] = \text{cal}/(\text{gr } ^\circ\text{C}), [\rho] = \text{gr}/\text{cm}^3, K = 0.35 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ promedio.}$$

$$(Cp)_L = 2.23 - N \quad \text{Sólo para hidrocarburos de } 50^\circ\text{C a } 200^\circ\text{C. } N = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de C}}{\text{molécula}}$$

Gases

Los valores de Cp' y Cv' de los gases varían mucho mas ampliamente que en los sólidos y en los líquidos, y dependen fuertemente de la presión y la temperatura. Una forma simple aunque sólo aproximada de estimar el valor de Cp' es mediante las reglas que proporciona la teoría cinética de los gases ideales, que se desarrolla en el apartado 3.8. Otra forma sencilla es a partir de las fórmulas en serie de potencias (ecuación (3-18)). También se puede usar la siguiente fórmula empírica si se conoce $(Cp)_L$.

$$(Cp)_V = 0.973 - (Cp)_L \quad 10.87 \quad (\text{válida para fluidos no polares y no asociados y para } T/T_b = 1).$$

Ver también mas adelante el capítulo 6, apartados 6.6.5 y 6.6.6.

3.7.4 Calores latentes

Como ya explicamos en el apartado 1.1.6 del capítulo 1 el calor latente representa la energía requerida para un cambio de fase, es decir, que habrá un calor latente distinto para la fusión, evaporación o sublimación, según sea el caso, propio de cada sustancia pura. Como sabemos por la regla de las fases y por la evidencia empírica, los procesos de cambio de fase ocurren siempre a temperatura y presión constantes.

¿Qué podemos deducir del Primer Principio de la Termodinámica con respecto a estos procesos?. Planeando la ecuación (3-7") del Primer Principio para sistemas cerrados tenemos:

$$\delta Q = dH - V dP$$

Pero puesto que el proceso ocurre a presión constante, resulta obvio que:

$$\delta Q = dm \cdot \lambda = dH \quad \textcircled{R} \quad Q = m \cdot \lambda = \Delta H = H_2 - H_1$$

En este caso, H_2 representa la entalpía del estado final y H_1 la entalpía del estado inicial. Si por ejemplo se trata de un proceso de evaporación, el calor requerido por la evolución es:

$$Q_v = m \cdot \lambda_v = m(h_v - h_L) \quad (3-20)$$

Aquí H_v representa la entalpía del estado vapor y H_L la entalpía del estado líquido.

El calor latente de vaporización de los líquidos a presión normal se puede estimar mediante la regla empírica de Trouton, que data del año 1884.

$$\frac{\lambda_v}{T_b} = K \quad \textcircled{R} \quad \lambda_v = K \cdot T_b$$

Donde: λ'_v es el calor latente molar de vaporización del líquido, T_b es la temperatura absoluta normal de ebullición [°K] y K es una constante. El valor de K depende de las unidades usadas para expresar λ'_v . Si λ'_v se expresa en KJoule /Kmol entonces K vale de 84 a 92 (valor medio 88); si λ'_v se expresa en Kcal/Kmol entonces K vale de 20 a 22, valor medio 21.

La regla de Kistyakowsky (1923) es un refinamiento de la regla de Trouton que proporciona valores en excelente concordancia con los valores experimentales para una cantidad de sustancias líquidas no polares, dentro de un error de $\pm 3\%$ para 60 líquidos comunes. Al igual que la regla de Trouton, sólo proporciona resultados válidos para el punto de ebullición normal. No se puede usar para líquidos polares como el agua, amoníaco, aldehidos etc.

$$\frac{\lambda'_v}{T_b} = 8.75 + 4.571 \cdot \log_{10} T_b$$

Donde λ'_v es el calor latente molar de vaporización del líquido expresado en Kcal/Kmol. Volveremos sobre esta cuestión en el apartado 8.9 del capítulo 8, donde se analizan otros métodos mas exactos para la estimación del calor latente de vaporización.

De manera análoga se pueden encontrar reglas parecidas a la de Trouton para el calor latente de fusión. Así encontramos la siguiente regla para los *elementos sólidos*.

$$\frac{\lambda'_F}{T_f} = K_1 \quad \text{②} \quad \lambda'_F = K_1 \cdot T_f$$

Donde: λ'_F es el calor latente molar de fusión del sólido; T_f es la temperatura absoluta de fusión [°K] y K_1 es una constante cuyo valor depende de las unidades usadas para expresar λ'_F . Si λ'_F se expresa en KJ/Kmol entonces K_1 vale de 8 a 13 (valor medio 10.5) y si λ'_F se expresa en Kcal/Kmol entonces K_1 vale de 2 a 3 (valor medio 2.5).

Para los *sólidos orgánicos* se puede usar la misma regla pero K_1 vale de 42 a 67 (valor medio 55) en KJ/Kmol y de 10 a 16 (valor medio 13) en Kcal/Kmol. Para los *sólidos inorgánicos* K_1 vale de 21 a 29 (valor medio 25) en KJ/Kmol y de 5 a 7 (valor medio 6) en Kcal/Kmol.

Se han derivado algunas reglas empíricas similares a la de Trouton para casos específicos. Así para elementos metálicos sólidos la regla de Tammann (1913) se puede escribir:

$$\frac{\lambda'_F}{T_f} = K_2$$

Donde λ'_F se expresa en Kcal/Kmol y K_2 vale 2.2.

Para compuestos sólidos orgánicos e inorgánicos se puede usar la regla de Walden (1908) que es similar a la regla de Trouton.

$$\frac{\lambda'_F}{T_f} = K_2$$

Donde K_2 vale 13.5 si las unidades de λ'_F son Kcal/Kmol y la temperatura de fusión se expresa en °K. Esta regla no se cumple para las parafinas normales, cuyo calor latente de fusión aumenta con el peso molecular. En ciertas fuentes bibliográficas se prefiere usar un valor algo distinto de la constante K_2 para sustancias orgánicas: de 9 a 11, y para sustancias inorgánicas de 5 a 7 manteniendo las mismas unidades.

Alternativamente, para sólidos orgánicos no aromáticos que sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno Gambill (1958) propone la siguiente regla.

$$\frac{\lambda'_F}{T_f} = 4.95 \cdot 10^{0.00324 \cdot PM}$$

Donde PM es el peso molecular y λ'_F se expresa en Kcal/Kmol. T_f es la temperatura de fusión en °K.

La predicción del calor latente de sublimación presenta muchas mas dificultades que los casos anteriores. Las fórmulas del tipo regla de Trouton no son muy útiles debido a que generalmente se desconoce la temperatura o la presión de sublimación, que tampoco es fácil de medir. Por otra parte, parece ser que en muchos casos la sublimación viene acompañada de una transición compleja, en la que se produce una reorganización de la estructura del sólido, probablemente con cambios en la disposición cristalina. Esto significa que la sublimación es un fenómeno mas complejo que una simple transición de fase tal como la fusión o la evaporación. En efecto, si consideramos a la sublimación como un proceso simple, es posible pensar en el fenómeno como la consecuencia de dos transiciones: una de fusión y otra de vaporización. En este modelo, el sólido se sublima en un proceso en dos etapas; en la primera pasa del estado sólido al líquido, y de inmediato, en la segunda pasa del estado líquido al de vapor. Si fuese así, entonces el calor latente de sublimación se podría calcular como la suma de los calores latentes de fusión y vaporización, es decir:

$$L_S = L_F + L_V$$

Esta relación se cumple en muchos casos, pero también existen numerosas excepciones que indican que hay otro mecanismo más complejo involucrado en este fenómeno.

3.8 Elementos de teoría cinética de los gases ideales

En este apartado daremos los rudimentos más fundamentales en los que se basa la teoría cinética de los gases ideales. Se ha trabajado mucho con este enfoque, que ha resultado moderadamente exitoso en ciertas aplicaciones prácticas.

3.8.1 Postulados

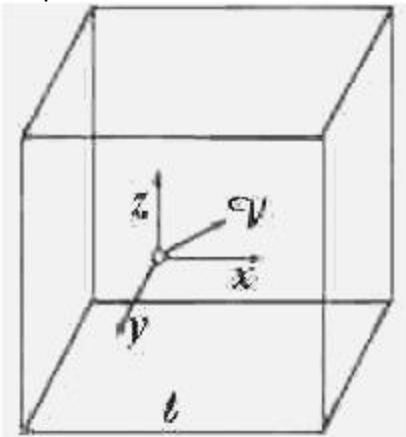
Implícitamente la teoría cinética supone que los gases ideales se componen de pequeñas partículas esféricas perfectamente elásticas dotadas de movimiento en todas las direcciones, que no experimentan atracción ni repulsión mutua ni con las superficies sólidas con las que están en contacto. Como se mueven constantemente, chocan entre sí y con las paredes sólidas limitantes o de los cuerpos sumergidos en su seno.

El resultado de la suma de las fuerzas producidas por los choques elásticos causa la presión. Si se entrega energía a un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas la energía cinética aumenta, lo que se comprueba porque hay un aumento de la frecuencia de los choques, evidenciado por un aumento de la presión. Como también aumenta la temperatura, debemos suponer que esta también se encuentra ligada a la energía cinética. Esto también se puede deducir del hecho de que si se fuerza el gas a ocupar un espacio menor, las moléculas chocan con las paredes con mayor frecuencia. Esto indica que debe haber mayor presión como en efecto ocurre, pero al forzar el gas a ocupar menor volumen se efectúa trabajo sobre él, o sea que recibe energía que se almacena como energía cinética verificándose un aumento de temperatura.

Si suponemos que las moléculas son puntuales (es decir, su volumen es despreciable) y exentas de efectos dipolares, eléctricos o magnéticos, estamos postulando un comportamiento ideal. Veamos hasta donde nos llevan estas suposiciones, especialmente para ver si podemos deducir la ecuación de gases ideales (que postulamos sobre una base puramente empírica) en forma racional, apoyándonos en la teoría cinética.

3.8.2 Presión

Supongamos tener un cubo de volumen V que contiene N moléculas de masa m , todas iguales. Como los desplazamientos de las moléculas son al azar, no hay direcciones privilegiadas.



Pero considerando los sentidos de los ejes de coordenadas x, y, z , normales a las paredes del cubo, la probabilidad de que una molécula determinada siga una dirección dada, por ejemplo la z , es $1/3$.

En el eje x , si la molécula elige esa dirección tiene dos posibilidades: ir hacia la izquierda o hacia la derecha. Por lo tanto la probabilidad de que se dirija hacia una de las seis caras que tiene el cubo es:

$$(1/2) \cdot (1/3) = 1/6.$$

Cuando una molécula se dirige hacia una cara con una velocidad v_i y choca elásticamente, rebota con la misma velocidad v_i pero en dirección inversa. Por lo tanto recibe en el choque una aceleración (variación de su velocidad) de:

$$a_i = v_i - (-v_i) = 2v_i$$

Por lo tanto la fuerza debida al impacto de esa molécula es:

$$F_i = m \cdot a_i = 2m \cdot v_i$$

Habiendo moléculas que se dirigen hacia esa cara del cubo con velocidades $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ es evidente

que por segundo llegan: $\frac{1}{6} \frac{v_1}{l}$ moléculas que se mueven con velocidad v_1 , $\frac{1}{6} \frac{v_2}{l}$ moléculas que se mueven con velocidad v_2 , y así sucesivamente. Por lo tanto el número de choques por segundo contra esa cara es:

$$\text{choques por segundo} = \frac{1}{6l} \sum_{i=1}^n v_i$$

Cada choque produce una fuerza:

$$F_i = m \cdot a_i = 2m \cdot v_i.$$

La fuerza total que ejercen las moléculas al chocar contra esa cara es:

$$F = F_i = \frac{2m \cdot v_i \cdot v_i}{6\ell} = \frac{m \cdot v_i^2}{3\ell} = \frac{m}{3\ell}$$

Definiendo la velocidad cuadrática media por: $\overline{v^2} = \frac{v_i^2}{N}$ (R) $v_i = N \overline{v^2}$

Reemplazando: $F = \frac{mN}{3\ell} \overline{v^2}$

La presión es fuerza dividida por la superficie, que es ℓ^2 , por lo que:

$$P = \frac{\frac{mN}{3\ell} \overline{v^2}}{\ell^2} = \frac{mN \overline{v^2}}{3\ell^3} = \frac{mN \overline{v^2}}{3V} \quad \text{(R)} \quad \boxed{PV = \frac{1}{3} mN \overline{v^2}} \quad (3-21)$$

Si tomamos la energía cinética media de las moléculas, basada en la velocidad cuadrática media, tenemos para una molécula:

$$Ec_m = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (3-22)$$

Reemplazando en la (3-20) tenemos:

$$PV = \frac{1}{3} mN \overline{v^2} = \frac{1}{3} 2N \left\{ \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right\} = \frac{2}{3} N Ec_m \quad (3-23)$$



Es evidente que si la energía cinética permanece constante, el producto PV también es constante. Comparando con la ley de Boyle $PV = \text{constante}$ (a T constante) concluimos que la energía cinética media depende de T y sólo de T . En otras palabras es:

$$PV = NKT \quad (3-23')$$

K es una constante dimensional de proporcionalidad. Para un mol de cualquier gas N es igual a N_0 (el número de Avogadro), luego para un mol:

$$PV = N_0 KT$$

Uno de los mas famosos científicos que trabajaron en la Termodinámica fue James C. Maxwell, que formuló su hipótesis: *todos los gases ideales tienen igual energía cinética media a la misma temperatura*. Entonces, si la hipótesis de Maxwell es exacta, K es una constante universal de los gases ideales y su producto por N_0 también lo será, lo que nos lleva a $\frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ (molécula/mol)} \cdot K}{\text{molécula} \cdot \text{°K}}$

Donde R' es la constante universal de los gases ideales, por lo tanto para un mol de cualquier gas ideal tenemos para K :

$$K = \frac{R'}{N_0} = \frac{8.3 \cdot 10^7 \text{ (ergios/mol } \text{°K)}}{23} = 1.38 \cdot 10^{16} \frac{\text{ergios}}{\text{molécula } \text{°K}}$$

K se suele denominar constante de Boltzmann.

3.8.3 Energía interna de un gas ideal

Dijimos en nuestros postulados que las partículas de un gas ideal eran puntuales. Si suponemos que están exentas de atracción o repulsión (cosa que en la realidad ocurre cuando están muy separadas, o sea a bajas densidades) debemos concluir que toda la energía de las moléculas es cinética, es decir que no almacenan energía potencial. Por lo tanto de las ecuaciones (3-22), (3-23) y (3-23') tenemos:

$$\frac{2}{3} N Ec_m = \frac{2}{3} \left[\begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \right] \quad U = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} KT$$

Esta es la energía por molécula, de modo que para N moléculas es:

$$U = \frac{3}{2} NKT$$

Llamando n' al número de moles es: $n' = \frac{N}{N_0}$ (R) $N = n' \cdot N_0$

$$U = \frac{3}{2} NKT = \frac{3}{2} n' N_0 KT = \frac{3}{2} n' RT \quad \text{(R)} \quad U = \frac{3}{2} n' RT \quad (3-24)$$

Esta conclusión concuerda con lo que nos enseña la Termodinámica clásica, que por la experiencia de Joule-Kelvin deduce que la energía interna de un gas ideal solo depende de la temperatura.

3.8.4 Calores específicos de un gas ideal monoatómico

De la (3-24) tenemos:

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad \text{③} \quad u = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} R T \quad \text{③} \quad C_{v1} = \left\{ \frac{u}{T} \right\}_v = \frac{3}{2} R \quad (3-25)$$

Puesto que en $\frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$ R vale aproximadamente 2, tenemos que:

$$C_{v1} \text{ E } 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

Por otra parte:

$$h = u + P v = u + R T \quad \text{③} \quad h = \frac{3}{2} R T + R T = \frac{5}{2} R T \quad \text{③}$$

$$C_{p1} = \left\{ \frac{h}{T} \right\}_p = \frac{5}{2} R \quad (3-26)$$

En consecuencia:

$$C_{v1} = C_{p1} - R = \frac{3}{2} R \quad (3-26')$$

Por lo tanto, en unidades usuales:

$$C_{p1} \text{ E } 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

De esto se deduce que el cociente de calores específicos vale:

$$\gamma = \frac{C_{p1}}{C_{v1}} \text{ E } \frac{5}{3} \text{ E } 1.666 \quad (3-27)$$

3.8.5 Calores específicos de gases ideales poliatómicos

Las deducciones que corresponden a los puntos anteriores son válidas para gases monoatómicos. Para gases poliatómicos se obtienen valores distintos debido a que la energía interna debe computarse no solamente en base a la energía cinética sino también a la energía vibracional. Cada molécula tiene la posibilidad de moverse en sentido lineal (traslación), rotar y vibrar. Según sea el modo traslacional, rotacional o vibracional así será el número de grados de libertad que posea la molécula. Por ejemplo en el estudio de la energía cinética de traslación vimos que la molécula podía moverse según la dirección preponderante x , y o z : de lo que se deduce que tiene tres grados de libertad de traslación.

Al rotar queda definido el movimiento descomponiendo la velocidad angular según tres ejes, de modo que tiene tres grados teóricos de libertad en el modo rotacional. Además si la molécula vibra, en particular cuando hay más de un átomo, la unión (que no es rígida y se puede imaginar como un resorte que une a los átomos) produce un efecto oscilatorio análogo al que se observa en los fenómenos elásticos.

La influencia del modo vibracional depende fuertemente del número de átomos que haya en la molécula y de la temperatura, pero a baja temperatura para moléculas simples (biatómicas) se puede despreciar.

Sea g el número *total* de grados de libertad. Vimos ya que:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} K T \quad \text{③} \quad \frac{1}{3} \left[\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right] = \frac{1}{2} K T$$

Para g grados de libertad el valor de la energía total de una molécula es:

$$\frac{g}{3} \left[\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right] = \frac{g}{2} K T$$

Y para N moléculas la energía interna es:

$$U = \frac{g}{2} K T N \quad (3-28)$$

Pero:

$$K = \frac{R_l}{N_o} \quad \textcircled{R} \quad U = \frac{g}{2} \frac{R_l}{N_o} TN = \frac{g}{2} \frac{N}{N_o} R_l T = \frac{g}{2} n_l R_l T$$

Donde como antes n' es el número de moles.

$$C_{v,l} = \frac{dU_l}{dT} = \frac{d\left(\frac{U}{n_l}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{g}{2} \frac{R_l T}{2}\right)}{dT} = \frac{g}{2} R_l \quad (3-29)$$

$$C_{p,l} - C_{v,l} = R_l \quad \textcircled{R} \quad C_{p,l} = C_{v,l} + R_l = \frac{g}{2} R_l + 2R_l = \frac{g+2}{2} R_l \quad (3-30)$$

$$\gamma = \frac{C_{p,l}}{C_{v,l}} = \frac{\frac{g+2}{2} R_l}{\frac{g}{2} R_l} = \frac{g+2}{g} \quad (3-31)$$

Veamos el caso de una molécula biatómica, por ejemplo O_2 . Hay tres grados de libertad de traslación. Hay tres grados de libertad de rotación, pero uno de ellos (que suponemos coincidente con el eje de unión de los átomos de la molécula que imaginamos como dos bolas unidas por una barra) no contribuye tanto como los otros y se puede despreciar. Por lo tanto $g = 5$. Entonces tenemos:

$$C_{v,l} = \frac{5}{2} R_l \approx 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \quad C_{p,l} = \frac{5+2}{2} R_l = \frac{7}{2} R_l \approx 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

$$\gamma = \frac{5+2}{5} = \frac{7}{5} \approx 1.4$$

Esto coincide con los valores experimentales para P y T ambientes.

Para gases triatómicos: $C_{p,l} \approx 8 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$, $C_{v,l} = 6 \text{ a } 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$, $\gamma = 1.33$ (teórico)

Estos valores dependen mucho de T y P . No obstante, para condiciones normales coinciden bastante bien con los valores experimentales.

3.9 Análisis termodinámico de procesos complejos usando el Primer Principio

Independientemente del grado de complejidad del conjunto, los sistemas complejos se diseñan como una serie de procesos simples, que se integran al sistema como ladrillos en un edificio. No importa cuan complicado sea el sistema, siempre hay que recordar que sus partes integrantes se pueden analizar por separado. Tanto el conjunto como cada una de las partes deben cumplir los Principios de la Termodinámica así como el de conservación de la masa. Por lo general se trata de sistemas abiertos, por lo que habrá que aplicar el Primer Principio para sistemas de flujo. En consecuencia se deben analizar mediante las ecuaciones (3-10) y (3-12'), que suponen régimen estacionario. Estas ecuaciones son en general válidas, porque los supuestos en los que se basa su deducción (es decir, funcionamiento en régimen estable o permanente) normalmente se cumplen bastante bien, ya que los procesos reales se diseñan para operar en condiciones constantes. Si bien es natural que en alguna circunstancia se produzcan variaciones de cierta magnitud debido a cambios en las condiciones operativas, se acostumbra proyectar los sistemas para que su funcionamiento sea lo más parejo que sea posible, y de tal modo que cualquier variación no sea demasiado grande. Digamos, por ejemplo, no mayor del 10% del valor medio en cualquier variable. Precisamente el objetivo principal de los sistemas de control es evitar fluctuaciones bruscas o intensas de las variables clave.

Frecuentemente se toma una ecuación de carácter general como la (3-11) y se introducen idealizaciones o simplificaciones, despreciando la contribución de algunos términos como la energía cinética o potencial. Una duda que se suele presentar al analista inexperto es cuáles términos se pueden despreciar y cuáles no. La respuesta es sencilla: depende de cada caso y es relativo. Si en un caso en particular se analiza un sistema en el que la magnitud del intercambio de energía por transferencia de calor es muy grande, lo más probable es que la variación de energía cinética se pueda despreciar, siempre y cuando no se verifiquen grandes variaciones de velocidad. Lamentablemente, cada caso es específico y habrá que analizarlo individualmente. Por supuesto, hay casos en los que es evidente lo que se puede despreciar, por ejemplo porque algún término no existe. Es lo que sucede cuando se analiza un sistema térmicamente aislado de modo que no haya intercambio de calor, donde es obvio que despreciamos δQ , porque es nulo.

Los diversos elementos que integran un proceso complejo se pueden clasificar en una cantidad limitada de sistemas simples.

1. Sistemas que impulsan fluidos consumiendo trabajo: bombas, compresores, agitadores.
2. Sistemas que producen trabajo consumiendo la energía de un fluido en movimiento: turbinas, motores térmicos, magneto hidrodinámicos y eléctricos.
3. Sistemas en los que se produce expansión o expansión estrangulada: toberas, válvulas de control de flujo, difusores, estrangulamientos frigoríficos.
4. Sistemas en los que sólo hay intercambio de calor sin cambios en la composición: calderas, evaporadores, condensadores, calentadores y enfriadores.
5. Sistemas en los que hay intercambio de calor con cambios en la composición de fluidos: cristalizadores, columnas de destilación, columnas de absorción, concentradores.
6. Sistemas en los que sólo se transportan fluidos: tuberías y canales, con o sin recirculación.

El orden en que se enumeran los diversos elementos de la lista anterior no tiene ninguna relevancia o significado especial; se han listado de cualquier manera.

En todos los casos se deben cumplir las ecuaciones (3-10) y (3-12') de modo que el análisis suele ser comparativamente sencillo. Sería muy oneroso hacer un análisis detallado de todos y cada uno de estos procesos. Por otra parte, no hay muchas diferencias en la forma de plantear, desarrollar y ejecutar el análisis. Por lo tanto, nos remitiremos a un puñado de casos de especial relevancia, o que se presentan con mayor frecuencia.

Cualquiera de las dos ecuaciones mencionadas mas arriba se puede usar para calcular cualquier incógnita, pero no mas de una. Sin embargo, si se combina con la otra se tiene un sistema de dos ecuaciones, lo que permite resolver problemas con dos incógnitas. Si el problema tiene mas de dos incógnitas no se puede resolver en forma explícita, pero todavía se puede poner un par de variables desconocidas en forma de cociente adimensional. De esta manera se obtiene una "solución" en la que dos de las incógnitas se expresan en función de una tercera. Entonces, si bien no es posible hallar una solución única, siempre se pueden graficar o tabular valores de las dos incógnitas que nos interesan para valores esperables de la tercera variable. A menudo estas gráficas o tablas sirven para tomar una decisión. Aunque el problema no es en este caso de tipo cerrado (una sola solución) sino de tipo abierto (múltiples soluciones) todavía se puede elegir la solución mas conveniente. Cuando se combinan estas posibles soluciones de carácter técnico con restricciones económicas, de seguridad, cumplimiento de la legislación laboral, de contaminación, etc. se tiene un conjunto de posibles soluciones, del que se puede elegir la que demuestre ser óptima desde el punto de vista técnico, económico y legal. Veamos a continuación algunos casos muy frecuentes.

3.9.1 Análisis de un intercambiador de calor

Cualquier dispositivo construido primariamente para permitir la transferencia de calor entre dos fluidos o entre un fluido y una fuente de energía se considera un intercambiador de calor. Se excluyen los hornos que son una categoría aparte.

No existe proceso de ingeniería que no incluya intercambio de calor. Se lo puede encontrar en las viviendas, en las plantas de energía termoeléctrica, en los sistemas de impulsión de vehículos navales, terrestres y aéreos, etc. Sin importarnos por el momento el estudio de los mecanismos de transmisión del calor que dejamos para mas adelante, aplicando los principios de conservación de masa y energía usamos las ecuaciones (3-10) y (3-12'), que reproducimos por comodidad.

$$\left(\begin{matrix} \text{corrientes} \\ \text{que salen} \end{matrix} \right) = \left(\begin{matrix} \text{corrientes} \\ \text{que entran} \end{matrix} \right) + \left[\frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c z} \right] = m \delta \quad Q \delta$$

Puesto que en un equipo de intercambio de calor no se verifican grandes variaciones de altura entre las secciones de entrada y de salida del equipo, podemos despreciar la contribución de la energía potencial. Además, suponemos que las tuberías que conectan el equipo con el resto del sistema tienen aproximadamente el mismo diámetro en las secciones de entrada y de salida, de modo que no habrá variaciones importantes de velocidad. En consecuencia podemos despreciar la contribución de la energía cinética.

Por otra parte, un intercambiador de calor es por lo general un equipo estático, que no consume ni produce trabajo mecánico, y en los pocos casos en que se consume trabajo este es muy pequeño comparado con las grandes cantidades de energía intercambiada como calor. Por lo tanto, podemos despreciar la contribución del trabajo mecánico. En conclusión, la ecuación (3-12') se reduce a:

$$\left(\begin{matrix} \text{corrientes} \\ \text{que salen} \end{matrix} \right) = Q \left(\begin{matrix} \text{corrientes} \\ \text{que entran} \end{matrix} \right) \quad (*)$$

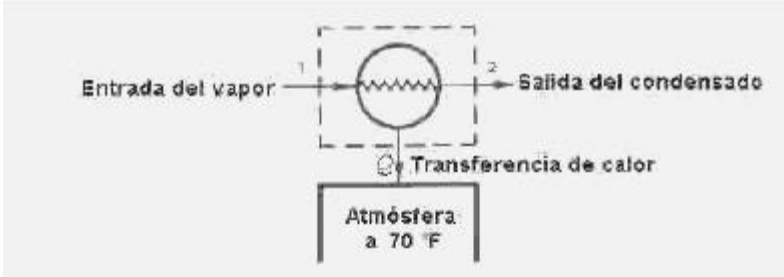
En otras palabras, el calor intercambiado en el equipo tiene que ser igual a la diferencia de entalpías de las corrientes. Para entender mejor la manera de aplicar el análisis termodinámico al caso de un intercambia-

dor de calor y cómo sirve para cálculos de ingeniería, veamos un caso concreto. Conviene antes de encarar la resolución de este ejemplo leer las recomendaciones que se dan en el apartado 1.7 del capítulo 1.

Ejemplo 3.1 Cálculo del calor disipado en un condensador.

En una planta termoeléctrica se debe condensar el vapor que sale de una turbina en un intercambiador de calor condensador que funciona en régimen permanente. Entran al mismo 10 Lb/hr de vapor saturado de agua a 300 °F, siendo este flujo también a régimen permanente. La transmisión de calor se hace hacia la atmósfera que se encuentra a 70 °F. Determinar la cantidad de calor disipada en el condensador si el vapor sale del mismo como líquido saturado a 300 °F.

Solución



El siguiente croquis nos sirve para ubicar los elementos esenciales del problema.

Aplicando la ecuación (*) tenemos:

$$Q = m(h_2 - h_1)$$

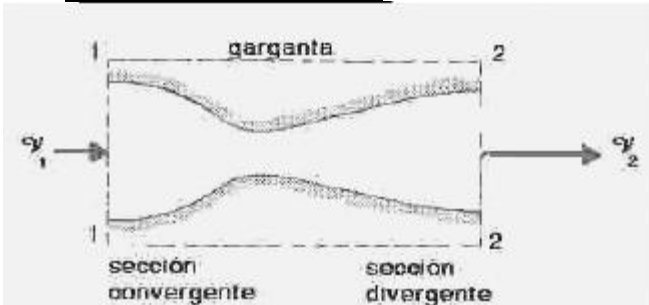
De la gráfica de Mollier que encontramos en el Apéndice al final de este capítulo tenemos: a 300 °F y como líquido saturado la entalpía del condensado

es: $h_2 = 369.7$ BTU/Lb. A 300 °F y como vapor saturado la entalpía del vapor es: $h_1 = 1179.7$ BTU/Lb. Entonces sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$Q = 10 \frac{\text{Lb}}{\text{hora}} \left(369.7 - 1179.7 \right) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 9100 \frac{\text{BTU}}{\text{hora}}$$

El significado del signo negativo es el siguiente: tal como está planteado el sistema y de acuerdo a la convención de signos adoptada en el apartado 3.3 el calor sale del sistema hacia la atmósfera, y por lo tanto es negativo.

3.9.2 Análisis de una tobera



Una tobera es una restricción o disminución de sección (garganta) precedida de una sección convergente y seguida de otra divergente o difusor. Se supone que el proceso de pasaje del fluido por la tobera es adiabático, lo que es razonable ya que es tan corta que no alcanza a producirse intercambio de calor con el medio. Se usa para acelerar el fluido, aumentando su velocidad a expensas de las energías de presión e interna. Como la presión disminuye se tiene una expansión. Cabe aclarar que la expansión no ocurre como una estrangulación, de modo que no se trata de un fenómeno de Joule-Thomson. Los efectos del rozamiento se suelen despreciar, porque en toberas bien construidas son mínimos gracias a un cuidadoso diseño y acabado superficial interno, a pesar de las grandes velocidades que se alcanzan. El análisis de la tobera se basa en la ecuación (3-12). Puesto que se trata de una evolución adiabática en la que no se realiza ningún trabajo los términos a la izquierda del igual son nulos. Entonces:

$$h + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} = 0$$

Pero además en los gases y vapores la energía potencial se puede despreciar, resultando:

$$h + \frac{v^2}{2g_c} = 0$$

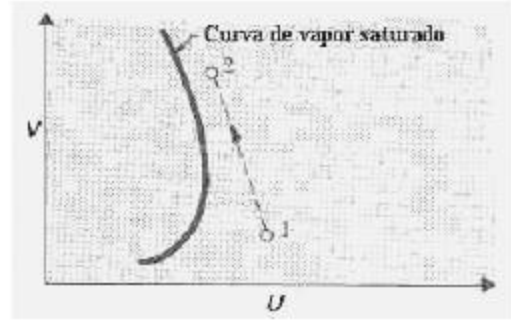
En pocas palabras, esto significa que el aumento de velocidad que se produce al pasar el gas o vapor desde la sección 1 a la garganta (donde al circular por un sector de menor sección se acelera) se produce por una disminución de entalpía.

Ejemplo 3.2 Cálculo de la velocidad de descarga de una tobera.

En una tubería que transporta vapor de agua de 500 psia (34 ata) y 1000 °F (538°C) a una velocidad $v = 10$ pies/seg (3.05 m/seg) se coloca una tobera que lo acelera, midiendo a la salida una temperatura de 300 °F (149°C) y una presión de 1 ata. ¿Cuál será la velocidad de descarga de la tobera?.

Solución

El croquis muestra la evolución en un diagrama V-U. Usando el diagrama H-S o V-U del vapor de agua (ver el Apéndice) ubicamos las condiciones de entrada **1** y de salida **2**. Como vemos en el diagrama H-S de Mollier tenemos en las condiciones de entrada a la tobera P_1 y T_1 una entalpía específica:



$$h_1 = 1520 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} - 107.6 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{BTU}} = \frac{163552}{\text{Kg}_f \cdot \text{m}} = \frac{163552}{\text{Lb}} \cdot \frac{\text{BTU}}{\text{Kg}_f \cdot \text{m}} = 1193 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 1193 \frac{107.6}{0.4536} = 282995 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}}$$

$$0.4536 \text{ Kg} \cdot \frac{v^2}{2 g_c} = 2 g_c h \text{ (3)} \quad v_2 = \sqrt{v_1^2 + 2 g_c h}$$

En las condiciones de salida, del mismo diagrama: $h_2 = 1193 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 1193 \frac{107.6}{0.4536} = 282995 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}}$

Aplicando la ecuación que acabamos deducir, podemos calcular la velocidad de la descarga de la tobera.

$$h + \frac{v^2}{2 g_c} = 0 \text{ (3)} \quad v^2 = 2 g_c h$$

$$v_2 = 3.05^2 \frac{\text{m}^2}{\text{seg}^2} + 2 \cdot 9.8 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{Kg}_f \cdot \text{seg}^2} = 1233 \frac{\text{m}}{\text{seg}}$$

3.9.3 Análisis de una turbina

Las turbinas son equipos que producen trabajo mecánico consumiendo la energía de un fluido en movimiento. Puesto que están aisladas térmicamente, el intercambio de calor con el medio ambiente se puede despreciar. En consecuencia, la operación de las turbinas se puede considerar prácticamente adiabática. El análisis se basa en la ecuación (3-12).

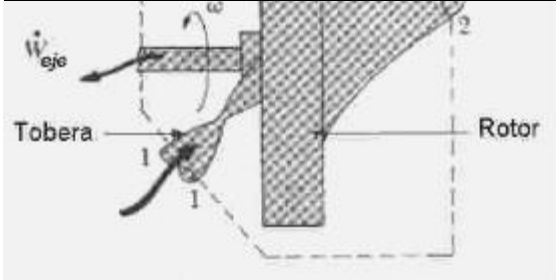
$$\left[\frac{d v^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] m \cdot = \delta Q - \delta W_o$$

Por ser el fluido de trabajo un vapor (por lo general de agua) la contribución de la energía potencial se puede despreciar. También podemos despreciar la contribución de la energía cinética ya que las diferencias de velocidad no son significativas en este caso comparadas con la energía térmica y mecánica usada por la turbina. Con estas simplificaciones y asumiendo régimen estable, la ecuación (3-12) se puede escribir así.

$$m \cdot \Delta h = W$$

El siguiente ejemplo muestra cómo aplicar el análisis termodinámico en cálculos de ingeniería. De paso, comprobaremos numéricamente si en efecto se pueden despreciar las contribuciones de las energías cinética y potencial.

Ejemplo 3.3 Cálculo de los parámetros operativos de una turbina de vapor.



Se ha construido una turbina casera según el croquis. Elegimos los límites del sistema arbitrariamente en **1** y **2**, según marcamos con líneas de puntos. La turbina está aislada adiabáticamente y el fluido sale de ella en **2** a la misma velocidad a la que entra en **1**. Por lo tanto toda la energía que pierde el fluido entre **1** y **2** se debe convertir en trabajo W , suponiendo una eficiencia del 100%. Esto último claro está no es así por los efectos disipativos, ya que una parte de esa energía se disipa como turbulencia, otra parte se disipa en forma de calor a través de la aislación, etc. Todo esto conduce a que la eficiencia puede ser del 20, 50 o 60%, según la construcción. Por ejemplo una turbina con una eficiencia del 60% puede entregar como trabajo mecánico en el eje sólo 60 de cada 100 unidades de la energía que recibe del vapor.

Supongamos que se usa vapor de agua, que entra a 2 ata y 230°C en 1 y sale a 1 ata y 150°C en 2. En el diagrama de Mollier (véase el Apéndice) hallamos las siguientes propiedades: $h_1 = 700$ Kcal/Kg, $h_2 = 663$ Kcal/Kg.

¿Cuál debería ser la cantidad de vapor necesaria para que la turbina idealmente suministre 10 KW de potencia?.

Solución

Suponiendo que el sistema es adiabático, que las velocidades de entrada y salida son casi iguales y despreciando la variación de energía potencial tenemos:

$$m \cdot \Delta h = W = 700 - 663 = 37 \text{ Kcal/Kg.}$$

$$1 \text{ KW} = 8.6 \cdot 10^2 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} \text{ (R)} \quad 10 \text{ KW} = 8600 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 2.39 \frac{\text{Kcal}}{\text{seg}}$$

La cantidad de vapor que requiere la turbina es por lo tanto:

$$m = \frac{W}{\Delta h} = \frac{2.39 \frac{\text{Kcal}}{\text{seg}}}{37 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}} = 0.0645 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

Esto no es demasiado, es decir, nos da la idea de que es posible obtener esa potencia.

Analicemos ahora qué pasa con la velocidad y la altura. Al usar el Primer Principio [ecuación (3-12)] despreciamos las contribuciones de la energía cinética y potencial. ¿Porqué podemos hacer esto?.

Veamos primero la energía cinética. Vamos a suponer que en la entrada a la turbina la velocidad es de, por ejemplo, 30 m/seg que es un valor un poco alto para un sistema tan casero pero algo bajo para instalaciones industriales. Supongamos que a la salida de la turbina la velocidad se reduce a un décimo, o sea 3 m/seg. Luego:

$$\frac{v^2}{2g_c} = \frac{(30 \text{ m/seg})^2 - (3 \text{ m/seg})^2}{2 \cdot 9.8 (\text{Kg} \cdot \text{m} / (\text{Kg}_f \cdot \text{seg}^2))} = 45.5 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}} = 45.5 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}} \cdot 0.002343 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}_f \cdot \text{m}} = 0.11 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Este valor es despreciable frente a las 37 Kcal/Kg que provienen de la disminución de entalpía.

Veamos ahora qué pasa con la energía potencial. ¿Qué altura de vapor producirá una energía de 1 Kcal?.

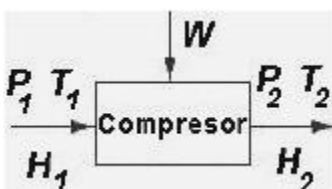
$$\frac{g}{g_c} z = \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}} \cdot 0.002343 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}_f \cdot \text{m}} = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \text{ (R)} \quad z = \frac{1}{0.002343} \text{ m} = 427 \text{ m}$$

Como vemos, esta altura está fuera de toda proporción porque requiere casi medio kilómetro de altura, lo que demuestra que es imposible aprovechar la variación de energía potencial para generación de potencia con un gas o vapor, debido a su bajísima densidad.

3.9.4 Análisis de un compresor

Un compresor es un equipo usado para aumentar *significativamente* la presión de un gas. Los equipos que producen aumentos insignificantes de presión no son compresores propiamente dichos.

Para que tenga aplicación práctica un compresor debe funcionar en forma continua entregando un caudal lo mas parejo posible. Esto requiere que funcione como un sistema de flujo, aunque ciertos equipos puedan comportarse como sistemas cerrados durante un corto período de tiempo, como ya veremos mas adelante cuando analicemos los compresores alternativos.



Esquemáticamente podemos representar el sistema como se observa en el croquis. El compresor puede tener cualquier diseño mecánico apropiado para la compresión. La Termodinámica se interesa solamente en el efecto que produce en el gas, así como en las relaciones energéticas entre el sistema y el medio.

Entra una masa conocida del gas en condiciones P_1 y T_1 que definen una entalpía H_1 y sale la misma masa en condiciones dadas por las variables P_2 y T_2 que definen una entalpía H_2 . El compresor consume energía en forma de trabajo W .

Como el sistema está en régimen permanente, la masa que circula por unidad de tiempo (caudal de masa) es constante. El balance de energía de la ecuación (3-12) proporciona la siguiente relación, despreciando las contribuciones de la energía cinética y potencial y asumiendo comportamiento adiabático.

$$w_o = \Delta h$$

El signo negativo del trabajo denota que esa energía se debe entregar al sistema y por lo tanto, de acuerdo a la convención adoptada, es negativo. Si hacemos caso omiso del signo, es decir si calculamos el valor absoluto del trabajo consumido por el compresor, obtenemos para un compresor adiabático:

$$w = h_2 - h_1$$

La potencia del motor del compresor será para un caudal de masa dado m :

$$\dot{W} = \text{Potencia teórica} = m (h_2 - h_1)$$

Es fácil comprobar que esta ecuación es correcta. En efecto, la ecuación es dimensionalmente consistente. Si la entalpía se expresa en unidades de energía sobre unidades de masa y el caudal de masa en unidades de masa sobre unidades de tiempo, el producto da en unidades de energía sobre unidades de tiempo, es decir unidades de potencia.

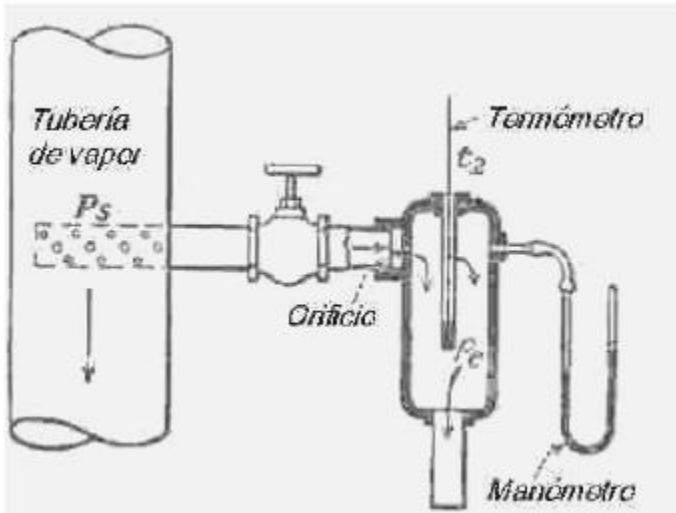
3.9.5 Análisis de un proceso de estrangulación

Como ya se dijo en el apartado 3.6.1, los procesos de expansión estrangulada se caracterizan por el flujo de un fluido desde zonas de alta hacia zonas de baja presión, y por el paso a través de una restricción que puede ser una válvula, orificio, etc. Además, dijimos que se trata de procesos a entalpía constante. Sus principales características distintivas son:

1. No tienen intercambio de calor con el medio.
2. No tienen cambios importantes de energía potencial.
3. No tienen consumo ni producción de trabajo mecánico.

El análisis de este tipo de procesos es extremadamente simple porque la ecuación que lo describe es la siguiente.

$$h_1 = h_2$$



El calorímetro de estrangulación es una forma de medir el título de un vapor saturado (por ejemplo vapor de agua) que circula por una tubería. Se puede improvisar fácilmente, como se observa en el esquema.

Consta de una derivación que conecta la tubería con una botella o recipiente a través de una válvula. Esta da paso al vapor hacia un orificio que estrangula una pequeña porción del caudal total que circula por la tubería con una presión P_s conocida. El recipiente está abierto a la atmósfera y debido al efecto de la válvula, en su interior hay una presión prácticamente idéntica a la atmosférica. Si la presión del interior del calorímetro P_e fuese distinta de la atmosférica el manómetro nos lo indica. Se puede medir su temperatura por medio del termómetro t_2 . Tanto la tubería como el recipiente se encuentran aislados.

Puesto que se trata esencialmente de una expansión estrangulada debido al efecto del orificio, será isentálpica. Como sabemos que la presión en el recipiente es prácticamente igual a la atmosférica, se puede determinar la entalpía en el recipiente, que es la misma que la del vapor en la tubería, mediante la medición de la temperatura.

El siguiente ejemplo muestra como se puede aplicar este proceso a la medición del título de una corriente de vapor húmedo.

Ejemplo 3.4 Cálculo del título de vapor con un calorímetro de estrangulación.

Supongamos que en la tubería del croquis circula vapor de 15 psig (2 ata), y el termómetro mide una temperatura de 226 °F (108°C). ¿Cuál será el título del vapor circulante?.

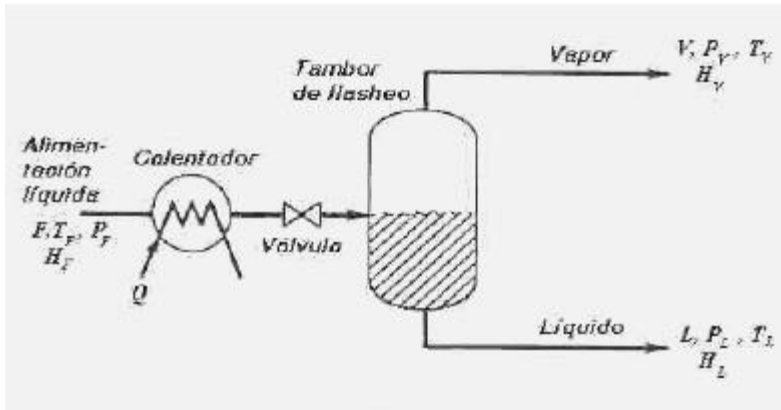
Solución

Puesto que admitimos que la presión reinante en el interior del recipiente es la atmosférica, en tablas de vapor hallamos que a 1 ata y 108 °C la entalpía del vapor es 1157 BTU/lb (643 Kcal/Kg). En la tubería la presión es 2 ata, y en el diagrama de Mollier el título que corresponde a esa entalpía y presión es 99.2%.

3.9.6 Análisis de un proceso de destilación

Los procesos de destilación tienen el propósito de separar una mezcla de líquidos en sus componentes. La operación se suele realizar a escala industrial de tres formas. Una es la destilación flash, o de equilibrio, otra es la destilación continua y por último la destilación batch o por lotes. La flash es la forma más rudimentaria de destilación de mezclas que se puede encontrar en la industria. De ordinario se usa como una etapa previa a la destilación continua. Al no haber estudiado todavía el equilibrio de mezclas con varios componentes, estamos limitados a los problemas de destilación de un solo componente.

3.9.6.1 Análisis de la destilación flash



En esta forma de destilación una cantidad de líquido (carga) que es impulsada por una bomba (no incluida en el croquis de la izquierda) se calienta en el calentador donde recibe una cantidad de calor Q hasta alcanzar la temperatura de vaporización. Alcanza el flasheo o vaporización isentálpica por efecto de la depresión que produce una válvula reductora de presión situada en la entrada de la tubería de alimentación al tambor de flasheo. La mezcla de vapor y líquido entra al tacho donde se produce la separación en dos corrientes.

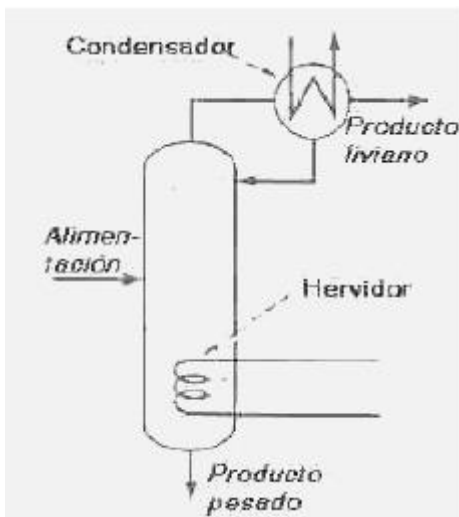
Si la masa alimentada al estado líquido es F e ingresa en condiciones de presión y temperatura conocidas P_F y T_F que determinan una entalpía H_F y conocemos el calor Q entregado por el calentador, es fácil determinar el balance de energía. Además, podemos determinar la caída de presión que produce la válvula, o sea que conocemos la presión en el tambor. Supongamos que medimos las masas V y L de vapor y líquido a la salida del tambor. Supongamos también que conocemos las presiones y temperaturas de la fase vapor y de la fase líquida P_V, T_V y P_L, T_L ; entonces conocemos también sus respectivas entalpías. El sistema queda así totalmente determinado, porque conocemos todos sus parámetros. Sin embargo, en la realidad esto rara vez ocurre. En ese caso se usa el análisis termodinámico para obtener los datos faltantes. Supongamos despreciables los términos de energías cinética y potencial. No hay trabajo consumido o producido y asumimos que el tambor de flasheo es adiabático. Si el sistema se encuentra en régimen estable o permanente y se cumple la ecuación de continuidad entonces es posible plantear los balances de masa y energía de la siguiente forma.

$$F = L + V \tag{a}$$

$$F \cdot H_F + Q = V \cdot H_V + L \cdot H_L \tag{b}$$

Es fácil reconocer en la primera ecuación a la ecuación de continuidad (3-10) y en la segunda a la (3-11), ecuación del Primer Principio para sistemas abiertos. Este sistema de ecuaciones permite resolver problemas en los que se ignoran dos de los parámetros que condicionan el sistema.

3.9.6.2 Análisis de la destilación continua

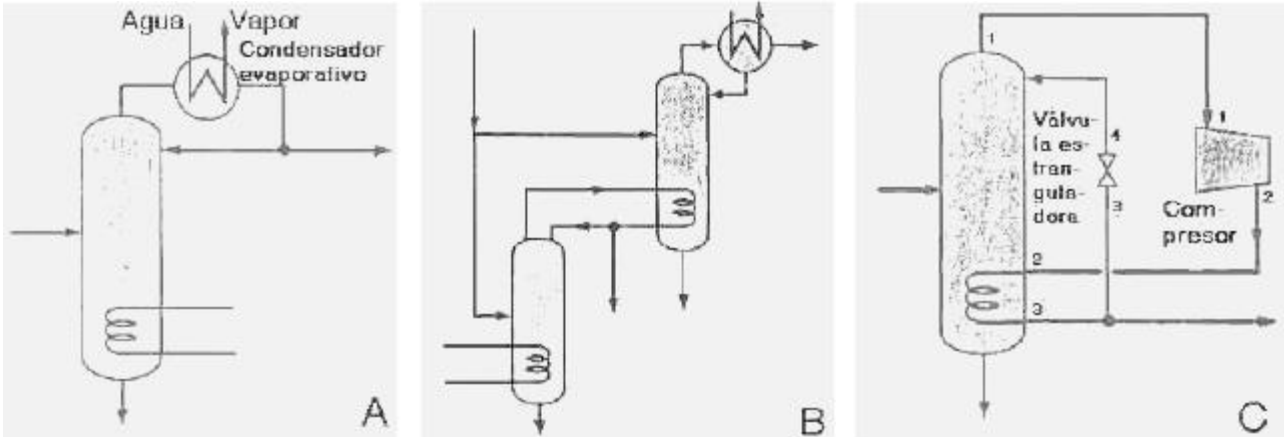


Los procesos de destilación continua usados para separaciones líquido-líquido y líquido-vapor encuentran aplicación en muchas industrias. En esencia el sistema consta de tres partes básicas: la columna de destilación, el hervidor y el condensador. Supongamos que se alimenta la columna con una sustancia compuesta por dos componentes: un producto pesado y un producto liviano. La alimentación ingresa a la columna en ebullición, y se produce un estado de equilibrio líquido-vapor en cada punto de la columna. El vapor rico en el producto liviano tiende a ascender, y sale por la parte superior donde es condensado mientras el líquido rico en producto pesado tiende a bajar y sale por la parte inferior de la torre.

Es posible observar la disposición de reflujo en la corriente de producto liviano. Ya que es antieconómica la obtención de productos químicamente puros, una parte del producto pesado siempre se encuentra mezclada con el producto liviano. El líquido que condensa en el condensador, que en su mayor parte es producto pesado, se devuelve a la torre. Como se recordará, este tipo de estructura de recirculación ya fue tratada en el apartado 1.10.3 del capítulo 1.

El sistema intercambia energía con el medio en el condensador y en el hervidor. Una parte de la energía que se entrega al sistema en el hervidor sirve para evaporar el líquido. El condensador desecha una porción considerable de esa energía, lo que constituye un desperdicio. En efecto, el condensador usa agua de enfriamiento que se calienta, lo que significa que luego se debe volver a enfriar y eso agrega un costo al proceso. Veamos algunas de las formas que ha descubierto la Termodinámica para ahorrar energía.

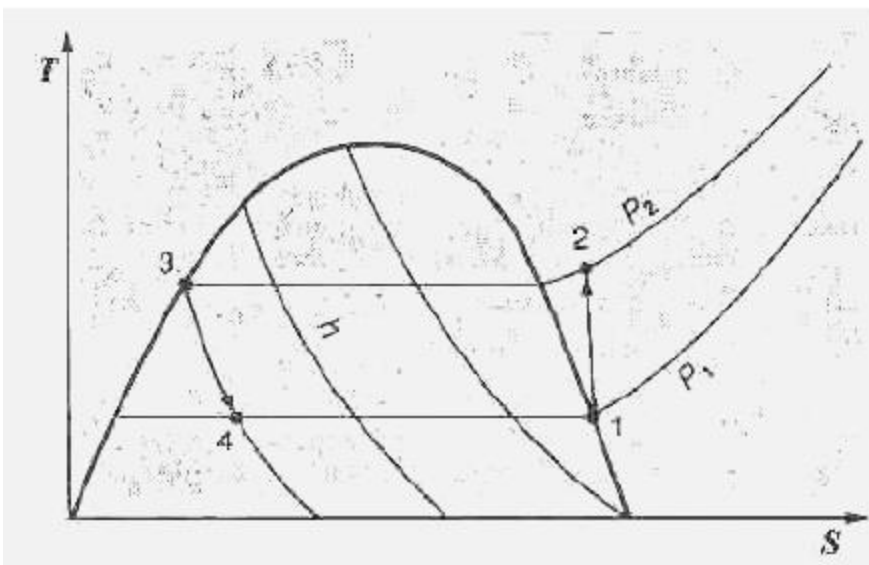
Una forma es aprovechar el calor latente del producto liviano para generar vapor de agua de baja presión en el condensador, que se alimenta con agua caliente que proviene de un sistema de enfriamiento casi a la temperatura de ebullición. Un condensador de este tipo se suele llamar condensador evaporativo.



La disposición que resulta se ilustra en el croquis de la izquierda, figura **A**. Otra manera de aprovechar ese calor es usarlo para operar otra columna de destilación. A esta disposición se la conoce como columnas acopladas o tren de columnas de destilación, y se observa en la figura **B**. En la última figura **C** vemos lo que se conoce como recompresión del vapor de tope de la columna, una disposición usada en algunas aplicaciones. El análisis detallado de cada una de estas disposiciones sería demasiado extenso para tratarlo aquí; se puede encontrar en los textos sobre destilación. Por vía de ilustración nos ocuparemos de la última alternativa, ya que incorpora una estructura que se encuentra con mucha frecuencia en diversas aplicaciones: el compresor de gases.

3.9.6.3 Análisis de la destilación con recompresión del vapor

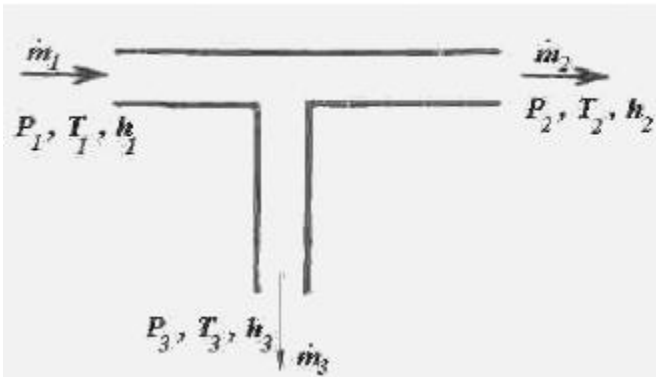
Este tipo de sistema se puede presentar en varias formas. Cada una tiene sus ventajas y desventajas para cada aplicación específica. En la forma que vemos en la figura **C** el calor que en una destilación común se debe eliminar por medio del condensador es transferido al hervidor. Como esta energía no alcanza a igualar la consumida por la vaporización de parte del líquido, el faltante lo suministra el compresor. Este aumenta la entalpía del vapor de tope, consumiendo trabajo mecánico que debe proporcionar un motor u otro agente externo. Cuando el vapor pasa por el hervidor se encuentra a mucho mayor temperatura que el líquido de la columna, de modo que se enfría entregando calor y condensando. La válvula de estrangulación conecta el líquido producido por esta condensación, situado aguas abajo del compresor y por lo tanto en una zona de alta presión, con el tramo aguas arriba del compresor, en la zona de baja presión. Por lo tanto se produce una expansión estrangulada; el vapor producido por la misma se envía a la salida del sistema, mientras que el líquido que lo acompaña va al reflujo. La separación del líquido y del vapor producido en la expansión estrangulada se hace en un tambor de separación que se ha omitido en la figura **C**.



El punto **1** representa la condición del vapor en la salida del tope de la columna. El punto **2** representa la condición a la presión P_2 en la salida del compresor, que comprime el vapor desde la presión P_1 hasta la presión P_2 mayor. Luego el vapor se condensa entregando calor en el hervidor desde **2** a **3**, y la evolución de **3** a **4** representa la expansión isentálpica que sufre el líquido en la válvula de estrangulación. El líquido a la presión P_1 estará ubicado en la intersección de la recta horizontal que pasa por **4** con la curva de líquido saturado, a la izquierda de **4**, y el vapor está representado por el punto **1**.

la presión P_1 estará ubicado en la intersección de la recta horizontal que pasa por **4** con la curva de líquido saturado, a la izquierda de **4**, y el vapor está representado por el punto **1**.

3.9.7 Análisis de un conducto con bifurcación



Supongamos tener un conducto cerrado de cualquier forma y sección, que se usa para transportar un fluido y que tiene una bifurcación en cualquier punto. Se pueden presentar tres posibilidades.

1. Ambos ramales de la bifurcación tienen la misma sección transversal de flujo que la original.
2. Los ramales tienen la misma sección en los tramos aguas debajo de la bifurcación, pero ambos son de distinta sección que el tramo situado aguas arriba.
3. Los tres tramos tienen distinta sección.

En todos los casos el análisis se apoya en las

ecuaciones (3-10) de continuidad o principio de conservación de la masa y (3-12) o (3-12'), Primer Principio para sistemas abiertos. En definitiva, lo que hacemos es un balance de masa y un balance de energía. Supongamos que el sistema se encuentra en régimen estacionario, tanto desde el punto de vista del flujo de masa como del flujo de energía. Planteamos las ecuaciones de balance.

Balance de masa:

$$m_1 = m_2 + m_3$$

Podemos usar esta ecuación para calcular uno de los caudales de masa si se conocen los otros dos. También se puede usar esta ecuación para calcular velocidades si se reemplaza cada uno de los caudales de masa por el producto $\rho \cdot A \cdot v$ donde A es la sección transversal. En efecto, queda:

$$\rho_1 \cdot A_1 \cdot v_1 = \rho_2 \cdot A_2 \cdot v_2 + \rho_3 \cdot A_3 \cdot v_3$$

Por lo general la variación de presión que se produce no es tan grande como para que la densidad cambie en magnitud apreciable. Por lo tanto podemos simplificar todas las densidades, que son prácticamente iguales, quedando:

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 + A_3 \cdot v_3$$

Según como sean las secciones resulta la relación de velocidades. Por ejemplo, si las secciones son iguales en todos los conductos, las velocidades v_2 y v_3 son iguales entre sí, pero la mitad que v_1 . En cambio si todas las secciones son distintas, también lo serán las velocidades. Esto es muy importante, porque si no se conocen todas las velocidades no se puede completar el balance de energía.

Balance de energía:

$$Q = \dot{W}_o + m_1 \left[h_1 + \frac{v_1^2}{2g_c} + g_c z_1 \right] = m_2 \left[h_2 + \frac{v_2^2}{2g_c} + g_c z_2 \right] + m_3 \left[h_3 + \frac{v_3^2}{2g_c} + g_c z_3 \right]$$

Como el calor intercambiado es nulo y no se produce ni se consume trabajo mecánico esto se reduce a:

$$m_1 \left[h_1 + \frac{v_1^2}{2g_c} + g_c z_1 \right] = m_2 \left[h_2 + \frac{v_2^2}{2g_c} + g_c z_2 \right] + m_3 \left[h_3 + \frac{v_3^2}{2g_c} + g_c z_3 \right]$$

Si se pueden despreciar las variaciones de energías cinética y potencial esta ecuación se simplifica considerablemente. Por lo general es posible despreciar la variación de energía potencial si las fronteras del sistema se fijan de tal modo que las diferencias de alturas de las corrientes no sean importantes. En tal caso la ecuación del Primer Principio queda de la siguiente manera.

$$m_1 h_1 = m_2 h_2 + m_3 h_3$$

Esta relación se puede usar, como se explicó antes, en conjunto con la ecuación de continuidad para resolver problemas con dos incógnitas o en forma individual para resolver problemas con una sola incógnita. El siguiente ejemplo ilustra el uso de las dos ecuaciones en forma simultánea.

Ejemplo 3.5 Cálculo del balance de masa y energía en una bifurcación.

Se tiene una bifurcación en una tubería en la que circula un caudal de masa desconocido que se divide en dos de magnitud y propiedades conocidas. Se desea calcular el caudal de masa que se bifurca.

Datos

Se conocen los caudales de masa m_2 y m_3 , así como sus propiedades: P_2, T_2, h_2, P_3, T_3 y h_3 .

Solución

Se plantean los balances de masa y de energía.

$m_1 = m_2 + m_3$ de donde, como resulta obvio, se puede calcular el caudal de masa desconocido.

$$m_1 h_1 = m_2 h_2 + m_3 h_3$$

Reemplazando la primera en la segunda tenemos:

$$(m_2 + m_3)h_1 = m_2 h_2 + m_3 h_3 \quad \textcircled{R} \quad h_1 = \frac{m_2 h_2 + m_3 h_3}{m_2 + m_3}$$

3.9.8 Análisis de un agitador

Se suele definir un agitador como un equipo destinado a mover el fluido contenido en un recipiente sin trasladarlo a una distancia apreciable. Por ejemplo, un agitador se puede usar para producir un movimiento masivo y en lo posible turbulento en un líquido. Esto puede tener el propósito de mantener un sólido en suspensión y evitar que sedimente, o mezclar dos líquidos entre sí, o disolver un sólido o un gas en el seno de un líquido. Se puede producir la agitación con muchos medios, en general mecánicos. Por lo general los procesos de agitación se pueden considerar adiabáticos, a menos que se intercambie calor con un medio en el interior del recipiente o a través de las paredes del mismo. En la inmensa mayoría de los casos el proceso se produce a volumen constante.

El sistema puede ser abierto o cerrado. Primero analizaremos los sistemas cerrados.

3.9.8.1 Agitación en sistemas cerrados



Sea un sistema cerrado. En la ilustración mostramos un agitador de paletas aplicando trabajo de eje W_o que sirve para producir el movimiento en el interior del sistema, ya que las fronteras del mismo son impermeables al flujo de masa. Consiste en un eje que mueve una hélice o una turbina de palas planas, que produce el movimiento local del fluido e inducen una turbulencia de mayor o menor intensidad, consumiendo trabajo de eje W_o .

Aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados tenemos de la ecuación (3-7):

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Como el trabajo se puede clasificar en trabajo mecánico W_{PV} y trabajo de eje W_o resulta:

$$\delta Q = dU + \delta W_{PV} + \delta W_o = dU + PdV + \delta W_o$$

Pero, puesto que el proceso transcurre a volumen constante, queda:

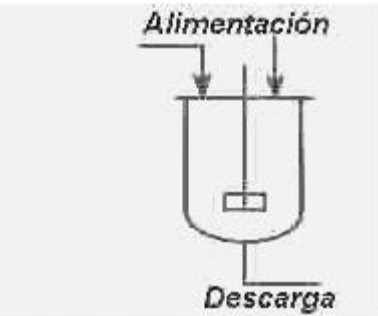
$$\delta Q = dU + \delta W_o$$

Si no hay intercambio de calor (evolución adiabática) tenemos que el trabajo se emplea solamente en variar la energía interna del sistema, es decir:

$$\delta Q = dU + \delta W_o = 0 \quad \textcircled{R} \quad dU = -\delta W_o$$

Pero puesto que el trabajo entregado al sistema es negativo, significa que la energía interna aumenta. En una evolución adiabática el sistema no aumenta casi su temperatura y la evolución es casi isotérmica. El trabajo que se entrega al sistema se emplea en su mayor parte en mover el fluido en forma local, ya que no hay trabajo de circulación porque el sistema es cerrado. Una pequeña parte de la energía que transmite el agitador al fluido se degrada por rozamiento del fluido contra las paredes, lo que produce un aumento infinitesimal de temperatura, que no tiene significado desde el punto de vista práctico. El aumento de energía interna se traduce casi enteramente en un aumento de velocidad del fluido, en turbulencia cuando el fluido es poco viscoso y sólo una pequeña parte se usa para aumentar la temperatura.

3.9.8.2 Agitación en sistemas abiertos



Un típico sistema de agitación en flujo continuo se puede apreciar en el croquis adjunto. El líquido que se desea agitar entra y sale en forma continua del sistema, con o sin intercambio de calor. El volumen del sistema permanece constante. Tanto el flujo de masa como el de energía se suponen en régimen estacionario.

El análisis se hace partiendo de la ecuación (3-11). Esta se puede escribir de la siguiente manera.

$$\delta Q + \delta W_o = \left(u dm \right) + \left(\frac{V^2}{2g_c} dm \right) + \left(\frac{g}{g_c} z dm \right)$$

Despreciando la magnitud de la contribución de las diferencias de energía

cinética y potencial (que por lo general son muy pequeñas comparadas con el trabajo y/o el calor intercambiado) tenemos la siguiente igualdad.

$$\delta Q - \delta W_o = \Delta(u \, dm) \text{ @ } Q \quad W_o = m \cdot \Delta u$$

En el caso de que no haya intercambio de calor, esta ecuación resulta en una similar a la que se deduce en el apartado anterior:

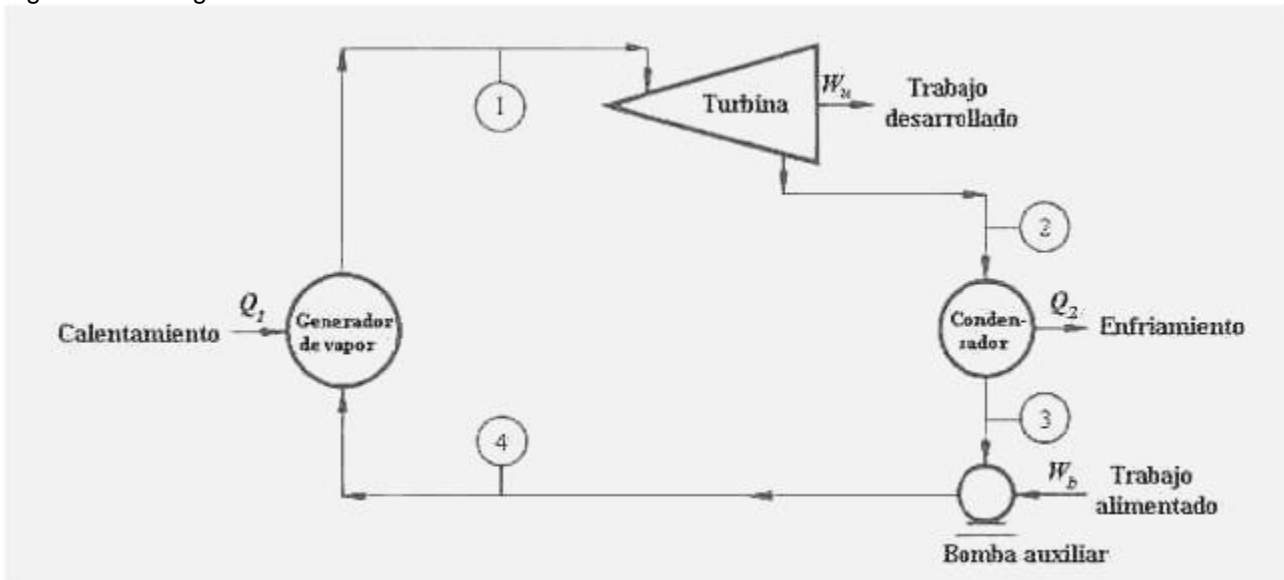
$$\dot{W}_o = \dot{m} \cdot \Delta u$$

Como antes, dado que W_o es negativo por ingresar al sistema, significa que aumenta la energía interna del sistema.

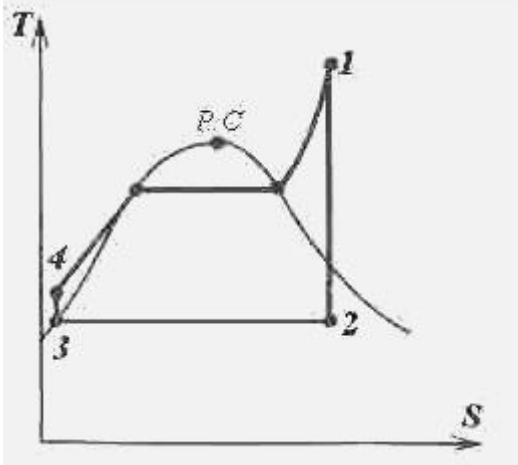
3.9.9 Análisis de sistemas con mas de un componente

La combinación de varios componentes en un sistema complejo puede producir instalaciones de gran complejidad, que asustan al analista inexperto. Sin embargo, y sin importar la cantidad de equipos que integran la instalación, todos y cada uno de ellos se pueden analizar como hemos visto en los apartados anteriores. El análisis pasa entonces por saber distinguir los distintos subsistemas que componen el sistema complejo, aislar cada uno de ellos y analizarlo por separado. Por ejemplo, en la instalación de destilación con recompresión de vapor del apartado anterior se deben analizar por separado la columna de destilación y el compresor, como sistemas individuales.

A continuación se analiza el caso de una instalación generadora de energía eléctrica. Las partes que la integran son las siguientes.



Las evoluciones que sufre el fluido de trabajo (vapor y líquido) se pueden seguir en el diagrama T-S.



El generador de vapor produce vapor de agua en el estado 1, que suponemos recalentado, que ingresa a la turbina. En la turbina se expande en forma adiabática reversible, disminuyendo mucho su presión y temperatura (y consecuentemente su entalpía) y produciendo una cantidad de trabajo útil W_u .

A la salida de la turbina el vapor se encuentra en el estado 2, como vapor húmedo, es decir, mezclado con líquido. Posteriormente el vapor de agua se enfría y condensa en el condensador, extrayendo calor Q_2 . Esta operación es necesaria porque para ingresar el fluido de trabajo en el generador de vapor hay que hacerlo en el estado líquido. La razón es que para poder forzar la entrada del fluido en el generador de vapor (que se encuentra a presión muy alta) hay que impulsarlo con un equipo impulsor. Si el fluido se encuentra al estado líquido el costo de impulsarlo es mucho menor que si está como vapor. A la salida del condensador el agua líquida se encuentra en el estado 3.

encuentra en el estado 3.

A continuación es tomada por la bomba inyectora que lo comprime hasta la presión de entrada al generador de vapor, que es ligeramente superior a la presión operativa del generador, en el estado 4. La bomba con-

sume un trabajo W_b . El agua entra al generador de vapor, donde recibe un calor Q_1 . Esta energía es necesaria para producir la evaporación del agua, desde el estado 4 al estado 1.

Vamos a analizar cada una de las partes que componen el sistema. Para ello determinamos una frontera en cada componente, de manera tal que solo sea atravesada por los flujos de masa y energía que corresponden a ese componente.

Generador de vapor.

En el generador de vapor tenemos el fluido que entra desde la bomba como líquido y sale como vapor recalentado. El sistema se encuentra en régimen estacionario. Asumimos conocidas las propiedades de los estados 4 y 1. Aplicando la ecuación (3-12) tenemos:

$$\left[dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] m \cdot = \delta Q - \delta W_o$$

Puesto que la caldera es un equipo estático y sin partes móviles con paredes rígidas, que maneja un fluido que no cambia de composición ni tiene efectos electromagnéticos, no puede consumir ni producir trabajo mecánico ni de ninguna otra índole. En consecuencia el trabajo vale cero. Además las instalaciones de este tipo se construyen sin diferencias de altura importantes, de modo que la contribución de la variación de energía potencial es despreciable. Si bien hay variaciones de energía cinética, si se las compara con el enorme aumento de entalpía que hay como consecuencia del gran aumento de presión y temperatura también podemos despreciar la contribución de la variación de energía cinética. Como resultado de todo ello, la ecuación (3-12) se reduce a lo siguiente.

$$\delta Q = m \cdot dh \quad Q_1 = m \cdot (h_1 - h_4)$$

Esta expresión proporciona el calor entregado por unidad de tiempo al agua líquida con entalpía h_4 para vaporizarla y producir vapor recalentado con entalpía h_1 cuando circula el caudal de masa $m \cdot$.

Turbina.

El vapor ingresa a la turbina con una entalpía h_1 y se expande en la misma, que tiene una gran cantidad de paletas unidas a un eje. A medida que el vapor se dilata el diámetro de las paletas aumenta, y reciben la energía del vapor, que se enfría y disminuye su presión, es decir su entalpía. Esta energía se convierte en energía cinética de las paletas que hacen girar el eje, el cual se encuentra acoplado al generador eléctrico. La evolución se supone idealmente que es adiabática reversible, es decir, isentrópica. Aplicando la ecuación (3-12) tenemos:

$$\left[dh + \frac{dV^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] m \cdot = \delta Q - \delta W_o$$

Puesto que la evolución es adiabática podemos asumir que el calor intercambiado es cero. Además podemos despreciar las contribuciones de las energías cinética y potencial porque estos equipos tienen una variación de entalpía enormemente superior. En consecuencia:

$$\delta W_o = m \cdot dh \quad W_u = m \cdot (h_2 - h_1)$$

Puesto que $h_2 < h_1$ resulta:

$$W_u = m(h_1 - h_2)$$

El trabajo útil teórico entregado por la turbina será entonces el caudal de masa de vapor que circula por la turbina multiplicado por la diferencia de entalpías del vapor de entrada y salida. En la práctica, la turbina no es capaz de convertir *toda* la diferencia de entalpías en trabajo útil, debido a sus ineficiencias. Esto se toma en cuenta en el rendimiento de la turbina, que es siempre menor que uno, y el trabajo real es igual al teórico multiplicado por el rendimiento.

Nota: si Ud. se pregunta qué significa "isentrópico" vea el Apéndice al final de este capítulo.

Condensador.

Como ya hemos explicado en el ejemplo 1, un condensador es un intercambiador de calor que condensa el vapor de agua, produciendo agua al estado líquido. De acuerdo con la expresión ya deducida en el ejemplo citado, el calor extraído del vapor se calcula de la siguiente forma.

$$Q_2 = m \cdot (h_3 - h_2)$$

El signo es negativo, puesto que es calor que sale del sistema, de acuerdo a la convención establecida en el apartado 3.3. Esto es consistente con la expresión anterior, dado que $h_3 < h_2$.

Bomba.

La bomba impulsa el líquido desde el estado 4 de menor presión hasta el estado 1 de mayor presión. Es aplicable la ecuación (3-12):

$$\left[dh + \frac{d\psi^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} dz \right] m \cdot = \delta Q - \delta W_o$$

En el caso de la bomba que inyecta agua en el generador de vapor, la variación de energía cinética y de energía potencial es despreciable en comparación con la variación de entalpía, debido a que no hay diferencias de altura o velocidad importantes. Además el proceso es adiabático, de modo que el calor intercambiado es cero. Entonces la potencia consumida es igual al producto del caudal de masa por la diferencia de entalpías.

$$\delta W_b = m \cdot dh \quad \text{②} \quad W_b = m(h_4 - h_1)$$

Puesto que $h_4 > h_1$ resulta que el producto da positivo. Pero como el trabajo de la bomba es *consumo* (entra al sistema) tiene signo negativo, y al estar afectado por un signo menos queda positivo, es decir que la ecuación es consistente. Como se deduce mas adelante en el apartado 4.2.1 del capítulo 4, el valor de la diferencia de entalpías es igual al cociente de la diferencia de presiones sobre la densidad del líquido.

Hemos analizado cada una de las partes que integran un sistema complejo. ¿De qué manera se puede aplicar el mismo análisis al conjunto del sistema y para qué nos sirve?. Para analizar el conjunto basta encerrarlo con una superficie ideal (frontera del sistema) y estudiar las corrientes de energía que la atraviesan. Inmediatamente se verifica que entran al sistema dos flujos de energía: el calor Q_1 que recibe el fluido en el generador de vapor, y el trabajo W_b que recibe el agua en la bomba, en tanto que salen del sistema dos corrientes de energía: el trabajo útil W_u desarrollado por la turbina, y el calor Q_2 extraído en el condensador.

Como resulta evidente, si el sistema se encuentra en régimen estacionario no habrá acumulación de energía en el sistema. Por ello podemos plantear que la suma de las corrientes que salen del sistema menos la suma de las corrientes que entra debe dar cero. Es decir:

$$W_u + Q_2 - (Q_1 + W_b) = 0 \quad \text{③} \quad W_u = Q_1 - Q_2 - W_b$$

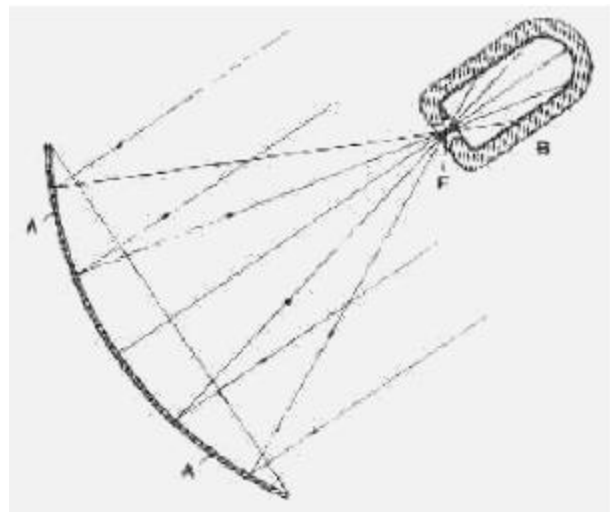
¿Qué conclusiones podemos sacar de esta relación?. La diferencia $Q_1 - Q_2$ es el calor neto que recibe el sistema, ya que toma calor Q_1 del generador de vapor y despiden calor Q_2 en el condensador. En consecuencia, la diferencia representa el trabajo bruto que puede producir el sistema, al que hay que restar el trabajo consumido por la bomba (que es muy pequeño en comparación) para obtener el trabajo neto.

En el ejemplo siguiente veremos una instalación capaz de producir energía para impulsar una bomba de riego.

Ejemplo 3.6 Cálculo de la potencia de una central de energía solar.

Existen muchas zonas desérticas en las que abunda el sol y escasea el agua. Hay una idea para construir una planta de bombeo de agua de pozo que obtenga su potencia de la energía solar. Para tal fin se adaptó un diseño realizado en el Consiglio Nazionale delle Ricerche de Italia, consistente en un espejo parabólico **A** cuyo foco **F** incide en una ventana del recipiente **B** de paredes dobles gruesas parecido a un termo. Entre las paredes dobles del recipiente hay agua líquida, que se vaporiza. El vapor que produce el recipiente va a una turbina, que mueve la bomba; el vapor que sale de la turbina es condensado en un pequeño intercambiador usando el agua de pozo e impulsado nuevamente al interior del recipiente por medio de una pequeña bomba auxiliar. Esta funciona como inyectora de agua al recipiente, y es necesaria para vencer su presión interna. El colector de energía solar y el generador de vapor se representan en el croquis. Supongamos que con esta instalación operamos a 2 ata a la salida del recipiente de calentamiento (estado 1). De ahí el vapor va a la turbina de la que sale con un 6% de humedad (título del vapor $x = 0.94$) a 50 °C (estado 2); pasa por el condensador de donde sale como líquido a 50 °C (estado 3) y es tomado por la bomba auxiliar de donde sale con una presión de 2 ata (estado 4). Se sabe que este sistema produce 1 HP por cada 10 m² de superficie del espejo, con una producción de vapor de 0.61 Kg por m² de superficie del espejo. Despreciando el trabajo consumido por la bomba auxiliar (que es del orden de 0.5 HP aproximadamente) determinar: a) la cantidad de trabajo producido por la turbina; b) la eficiencia, definida como cociente de trabajo producido sobre calor absorbido en la caldera; c) la superficie del espejo. Estimamos que la cantidad de vapor requerida en la turbina es de 136 Kg/hr.

Solución



Se necesita el diagrama de Mollier (véase el Apéndice).

- a) El calor absorbido en la caldera se obtiene ubicando en el diagrama los estados 4 y 1. Entonces, siendo $m = 136 \text{ Kg/hr}$:

$$Q_e = m(h_1 - h_4)$$

El trabajo producido por la turbina se obtiene ubicando en el diagrama los estados 1 y 2. Al ubicar el punto 1 obtenemos como información adicional que le corresponde una temperatura de 121°C, y al ubicar el punto 2 le corresponde una presión de 0.12 ata. Esto significa producir vacío en el condensador. Continuando el cálculo:

$$W_t = m(h_1 - h_2) = 136 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} (646 - 584) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 8432 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} = 13.15 \text{ HP}$$

En la tabla de vapor del Apéndice (entrada por temperaturas) obtenemos la entalpía del agua líquida a 50 °C que vale 50 Kcal/Kg = h_4 . Por lo tanto:

$$Q_e = 136 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} (646 - 50) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 81056 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}}$$

- b) La eficiencia será entonces:

$$\eta = \frac{W_t}{Q_e} = \frac{8432}{81056} = 0.1 \text{ o sea del } 10\%$$

Esto significa que por cada Kcal que toma el vapor se convierte sólo un décimo en trabajo utilizable.

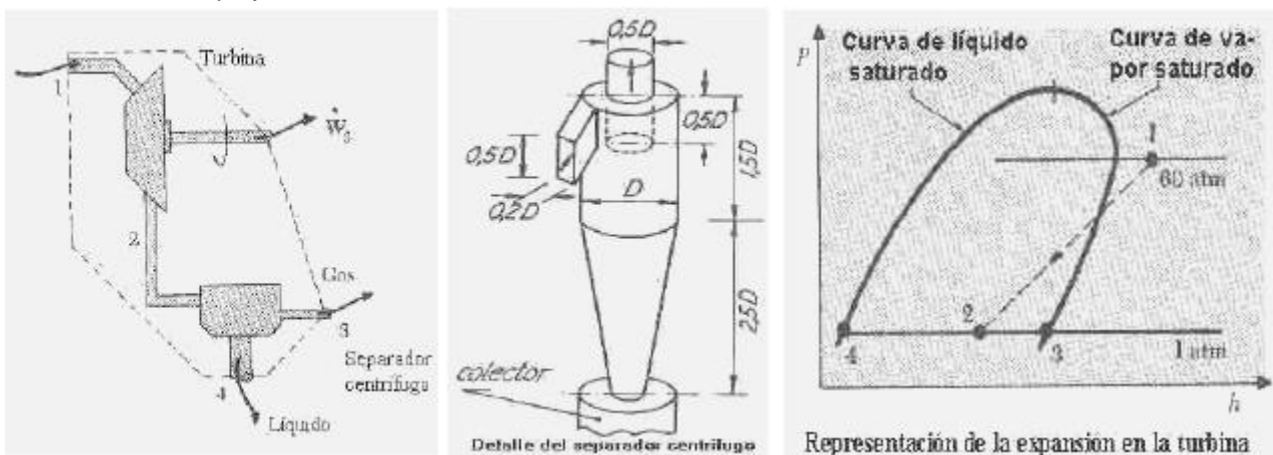
- c) De los datos: si el sistema produce 1 HP por cada 10 m² de superficie del espejo, entonces para 13.15 HP requerirá más de 131 m² de superficie.

Nota: el sistema según estudios realizados permite obtener cómodamente presiones del orden de 30 ata, con lo que la potencia crece mucho y el rendimiento aumenta a alrededor del 25%.

Los procesos de licuación de gases se usan en varias industrias. Un ejemplo es el proceso de licuación del aire, del que se pueden obtener oxígeno, nitrógeno y helio casi puros. El siguiente ejemplo muestra como se puede aplicar el análisis termodinámico a un proceso elemental de licuación de oxígeno con expansión en una pequeña turbina y separador centrífugo de gotas.

Ejemplo 3.7 Cálculo de un sistema de licuación de aire.

Los sistemas de licuación de gases parten de la compresión del gas y luego se deja que el gas, previamente enfriado, se expanda con lo que se enfría. Parte del gas se condensa (licua) y el resto permanece al estado gaseoso y recircula. La expansión se suele hacer en una restricción, pero nosotros nos proponemos aprovechar la energía de la expansión en una pequeña turbina. Esto es imposible a escala industrial, porque las turbinas modernas operan a velocidades tan altas que las gotitas de líquido impactan contra las paletas de la turbina perjudicándola.



Todo el sistema está perfectamente aislado. Supongamos que el gas entra al sistema (condición 1) preenfriado por intercambio de calor con el retorno del separador de gotas, a 60 ata y 200 °K, y sale de la turbina (2) a 1 ata, como vapor y líquido. Medida la potencia entregada por la turbina resulta ser 1700 vatios (asumimos eficiencia 100%) y el caudal másico (medido en 1) es de 15 g/seg. ¿Qué porcentaje de licuación se obtiene y qué cantidad de oxígeno líquido sale en 3?

Solución

Aquí se requiere un balance de energía y otro de masa. Ya sabemos que el trabajo producido debe ser igual al producto del caudal de masa por la diferencia de entalpía pues las condiciones del sistema son aná-

logas a las del ejemplo 3.6. Sea m_1 el caudal másico medido en la entrada 1, m_3 el caudal másico medido en la salida 3 y m_4 el caudal másico medido en la salida 4, entonces:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía que entra por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía que sale por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Potencia} \\ \text{producida} \end{array} \right\}$$

$$m_1 h_1 = (m_3 h_3 + m_4 h_4) + w_0 \tag{a}$$

Además haciendo un balance de masa es evidente que:

$$m_1 = m_3 + m_4 \tag{b}$$

Si dividimos la (a) y la (b) por m_1 obtenemos:

$$h_1 = \frac{m_3}{m_1} h_3 + \frac{m_4}{m_1} h_4 = \frac{w_0}{m_1} \tag{a'}$$

$$1 = \frac{m_3}{m_1} + \frac{m_4}{m_1} \tag{b'}$$

$$\text{Haciendo } x = \frac{m_3}{m_1} \text{ tenemos } h_1 - x h_3 - (1 - x) h_4 = \frac{w_0}{m_1} \tag{c}$$

Sabiendo que el peso molecular del oxígeno es 32, usando el diagrama presión-entalpía del oxígeno que se adjunta en el Apéndice tenemos los siguientes datos: $h_1 = 2320/32 = 72.5$ cal/g, $h_3 = 1780/32 = 55.6$ cal/g, $h_4 = 160/32 = 5$ cal/g. Por lo tanto:

$$\frac{w_0}{m_1} = \frac{1700 \text{ vatios}}{15 \text{ g/seg}} = 113.33 \frac{\text{Joule/seg}}{\text{g/seg}} = 113.33 \frac{\text{Joule}}{\text{g}} \frac{1 \text{ cal}}{4.18 \text{ Joule}} = 27 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

En consecuencia, la ecuación (c) queda: $72.5 - 55.6 x - 5(1 - x) = 27$ $\Rightarrow x = 0.8$.

O sea que el 80% del oxígeno sale como gas y sólo el 20% lo hace como líquido.

Entonces se produce $0.2 \cdot 15 = 3$ g/seg de O₂ líquido.

3.10 Procesos en régimen transitorio

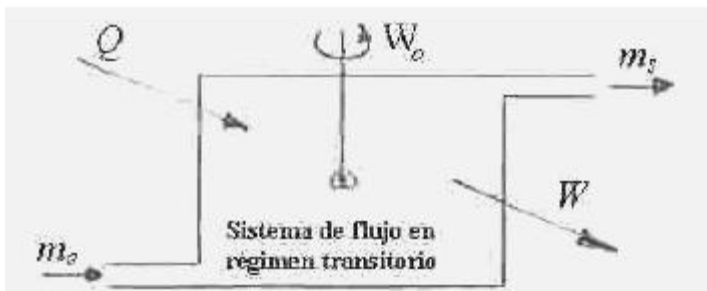
El régimen transitorio o impermanente se puede dar en dos formas.

1. Régimen transitorio con flujo estable, es decir, con todos los caudales de masa constante. Se cumple la ecuación (3-10) de continuidad.
2. Régimen transitorio con flujo inestable, es decir también transitorio, o sea que el caudal de masa varía con el tiempo. No se cumple la ecuación (3-10) de continuidad.

Para aclarar esta cuestión, supongamos que analizamos la carga de un recipiente de presión, como por ejemplo un tubo de gas natural. Está claro que se trata de un proceso en régimen transitorio, porque no se cumple el requisito fundamental que se estipula al final del apartado 3.5.2. La suma de los caudales de masa de todas las corrientes que entran al sistema *no* es igual a la suma de los caudales de masa de todas las corrientes que salen del sistema, es decir, *no* se cumple la ecuación (3-10) de continuidad. Esto es evidente porque entra gas al recipiente pero no sale del mismo. Si el caudal de masa que ingresa al sistema es constante nos encontramos en la primera alternativa, y si es variable en la segunda.

3.10.1 Primer Principio para sistemas abiertos en régimen transitorio

Comenzaremos nuestro análisis definiendo el sistema y los flujos de masa y energía que intercambia con el medio. Sea el sistema representado en el siguiente croquis.



Solo se han representado las corrientes *netas* de masa y energía. Esto significa que m_e representa el balance de *todos* los flujos de masa que *entran* al sistema; m_s representa el balance de *todos* los flujos de masa que *salen* del sistema; Q representa el balance de *todos* los flujos de calor que entran al sistema; W representa el balance de *todos* los flujos de energía en forma de trabajo (excepto trabajo de eje) que salen del sistema; W_o representa

el balance de *todos* los flujos de trabajo de eje que se intercambian entre el sistema y el medio ambiente.

Supongamos que analizamos este sistema durante un período de tiempo $\Delta\tau$ comprendido entre dos instantes τ_1 y τ_2 . Durante ese período de tiempo la masa del sistema pasa de M_1 a M_2 . Usamos letras mayúsculas para evitar confundir esta variable con las masas de las corrientes, que escribimos en minúsculas. Aplicando la ecuación general de balance de energía (3-6) podemos hacer la contabilidad de la variación del contenido de energía del sistema. Podemos hacer esto porque sabemos que la energía se conserva independientemente del tiempo. Es decir, puesto que la energía se conserva, da lo mismo que tomemos un período de tiempo largo o pequeño. Siempre se conserva dado que no se crea ni se destruye. Vamos a usar la siguiente forma de la ecuación (3-6):

$$\boxed{\text{Variación del contenido de energía del sistema}} = \boxed{\text{Energía que entra al sistema}} - \boxed{\text{Energía que sale del sistema}}$$

Simbolizamos la variación del contenido de energía del sistema así: $\Delta E_{\text{sistema}}$. El trabajo es energía entregada al sistema, y por lo tanto tiene signo negativo, de acuerdo a la convención de signos adoptada, mientras el calor es energía que ingresa al sistema, y tiene signo positivo.

La ecuación del balance global de energía queda expresada entonces del siguiente modo.

$$\underbrace{\Delta E_{\text{sistema}}}_{\text{Variación del contenido de energía del sistema}} = \underbrace{Q}_{\text{Energía que entra al sistema}} - \underbrace{W}_{\text{Energía que sale del sistema}} - \underbrace{\Delta E_{\text{corrientes}}}_{\text{Energía que sale del sistema}} \quad (3-32)$$

En esta igualdad los términos entre corchetes se corresponden uno a uno con los de la igualdad anterior. Reordenando esta ecuación podemos escribir:

$$\Delta E_{\text{sistema}} = Q - W - \Delta E_{\text{corrientes}}$$

El último término de esta igualdad tiene el significado evidente:

$$\Delta E_{\text{corrientes}} = [E_{\text{corrientes que salen}} - E_{\text{corrientes que entran}}]$$

Reordenando, el balance de energía queda entonces:

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{corrientes}} = Q - W \quad (3-32')$$

La variación del contenido de energía del sistema cuando su masa varía desde M_1 hasta M_2 se puede considerar como la suma de las variaciones de energía interna, cinética y potencial del sistema. Esta variación se puede escribir del siguiente modo.

$$\Delta E_{\text{sistema}} = M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1$$

Un análisis parecido se hace en el caso de la variación de energía de las corrientes. Supongamos que el flujo de masa ocurre en régimen estable. Entonces ni m_s ni m_e cambian con el tiempo. Por lo tanto:

$$\Delta E_{\text{corrientes}} = m_s(u + Ep + Ec)_s - m_e(u + Ep + Ec)_e$$

Solo resta el trabajo. Puesto que este puede estar formado (como vemos en el croquis) de trabajo mecánico de expansión del sistema, trabajo de circulación de las corrientes y trabajo en el eje, podemos plantear:

$$W = W_{\text{corrientes}} + W_{(PV)\text{sistema}} + W_o$$

El trabajo de circulación de las corrientes se puede deducir por el mismo razonamiento que seguimos en el apartado 3.4 y se obtiene:

$$W_{\text{corrientes}} = (Pv m)_s - (Pv m)_e$$

El subíndice s identifica las corrientes que *salen* del sistema, y el subíndice e las que *entran* al sistema. El trabajo mecánico de expansión del sistema sólo existe cuando las fronteras del sistema cambian de posición en el tiempo, por ejemplo cuando varía el volumen del sistema, y se puede escribir del siguiente modo.

$$W_{(PV)\text{sistema}} = \int_{v_1}^{v_2} P dV$$

Con estas aclaraciones respecto a la notación usada, estamos en condiciones de escribir nuestro balance de energía de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s(u + Ep + Ec)_s - m_e(u + Ep + Ec)_e = \\ = Q - \left[(Pv m)_s - (Pv m)_e + \int_{v_1}^{v_2} P dV + W_o \right] \end{aligned} \quad (3-32'')$$

Esta igualdad se puede reordenar quedando:

$$\begin{aligned} M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s([u + Pv] + Ep + Ec)_s - m_e([u + Pv] + Ep + Ec)_e = \\ = Q - \left[\int_{v_1}^{v_2} P dV + W_o \right] \end{aligned}$$

Pero los sumandos $[u + Pv]$ entre corchetes no son otra cosa que entalpías, de modo que:

$$M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e =$$

$$= Q - \int_{v_1}^{v_2} P dV + W_o \tag{3-33}$$

La ecuación (3-33) sólo es válida para condiciones de flujo de masa estable, es decir, cuando el caudal de masa es constante. Esta hipótesis es aplicable en muchas situaciones reales, durante un cierto período de tiempo. Sin embargo, casi nunca es válida durante todo el curso de un fenómeno en régimen transitorio.

Para comprender esto, vamos a examinar un escenario concreto. Supongamos que se tiene que cargar un cilindro de gas natural. El cilindro está vacío al comienzo del proceso, en un instante inicial $t_0 = 0$. Se alimenta el gas desde una tubería de presión constante que toma el gas natural de un gran reservorio, que podemos considerar de capacidad infinita comparada con la del cilindro. Por lo tanto, el caudal que suministra el reservorio sería demasiado grande si no lo limitamos de alguna manera, por ejemplo mediante una válvula que baje la presión hasta el valor que debe tener el cilindro una vez terminada la carga. De lo contrario se corre peligro de que la carga sea demasiado rápida, se excede la presión máxima que tolera el cilindro, y este explota. Entonces el gas entra a una presión constante que regula la válvula, ligeramente mayor que la presión que tendrá el cilindro a plena carga (totalmente lleno) pero con un caudal de masa variable. La causa de que el caudal de masa sea variable (de hecho, en disminución a medida que progresa la carga) es la siguiente. La fuerza impulsora del flujo es la diferencia de presiones. El gas entra en el cilindro porque la válvula deja pasar el gas a una presión mayor que la presión que hay en el cilindro. A medida que el cilindro se llena su presión aumenta y el caudal de masa disminuye porque la diferencia de presiones se achica. En el momento en que el cilindro está lleno, la presión del gas que sale de la válvula es solo ligeramente mayor que la del cilindro, y el caudal es muy pequeño, de modo que se corta el flujo.

En régimen transitorio de flujo de masa es necesario modificar la ecuación (3-33) para tomar en cuenta el cambio de caudal de masa de la o las corrientes que entran y salen del sistema. La siguiente ecuación representa esto mediante una integral que reemplaza a la diferencia finita del término de las corrientes.

$$M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + \int_0^C m_i (h + Ep + Ec) dm_i =$$

$$= Q - \int_{v_1}^{v_2} P dV + W_o \tag{3-34}$$

Tanto en la ecuación (3-33) como en la ecuación (3-34) se pueden hacer simplificaciones, ya que se trata de relaciones de carácter muy general. Analicemos las distintas posibilidades.

3.10.2 Las fronteras del sistema son rígidas y este no cambia de posición

Admitiendo que el flujo es estable, si las fronteras del sistema no sufren ninguna variación de posición, entonces el volumen del sistema no cambia. En la ecuación (3-33) el trabajo mecánico de expansión del sistema vale cero, y esta queda simplificada de la siguiente manera.

$$M_2(u + Ep + Ec)_2 - M_1(u + Ep + Ec)_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e =$$

$$= Q - W_o \tag{3-33'}$$

Si además el sistema no cambia de posición, tanto la energía potencial como la cinética permanecen constantes, y la ecuación (3-33') se puede simplificar así:

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e = Q - W_o \tag{3-33''}$$

Esta es una situación bastante habitual.

Si el flujo no es estable, entonces haciendo un razonamiento similar en la ecuación (3-34) tenemos:

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + \int_0^C m_i (h + Ep + Ec) dm_i = Q - W_o \tag{3-34'}$$

3.10.3 Además no intercambia energía con el medio

En el caso de flujo estable, si además de que sus fronteras son rígidas y que el sistema no cambia de posición tenemos un sistema aislado (es decir que no intercambia energía en forma de calor o trabajo mecánico) la ecuación (3-33'') se simplifica aún mas.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + m_s(h + Ep + Ec)_s - m_e(h + Ep + Ec)_e = 0 \tag{3-33'''}$$

La ecuación se puede expresar de una manera mas cómoda como sigue.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 = m_e (h + Ep + Ec)_e - m_s (h + Ep + Ec)_s$$

En esta ecuación el término de la izquierda sólo contiene variables *del sistema* mientras que el término de la derecha sólo contiene variables *de las corrientes*. Si el flujo no es estable, obtenemos en cambio a partir de la ecuación (3-34') la siguiente expresión.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + \sum_{i=0}^c m_i (h + Ep + Ec)_i = 0 \tag{3-34''}$$

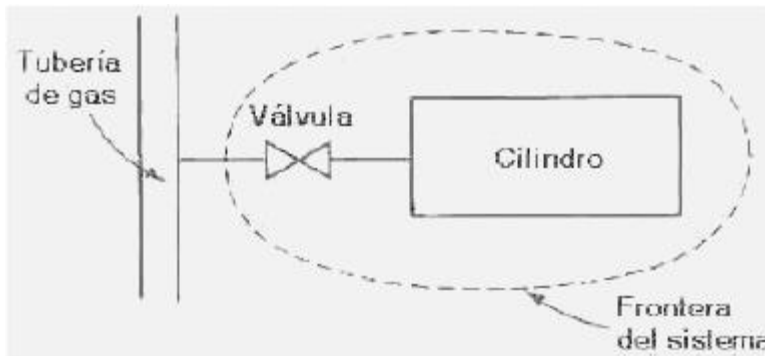
3.10.4 Además sólo entra fluido al sistema (o sale del mismo)

Si además de las condiciones de los apartados 3.10.2 y 3.10.3 suponemos que sólo entra pero no sale fluido del sistema, nos encontramos con una serie de situaciones que involucran carga o llenado de recipientes. Estas son bastante frecuentes en la práctica, por lo que se suele prestar especial atención a su análisis. La ecuación (3-33'') se simplifica en este caso de la siguiente forma.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 = m_e (h + Ep + Ec)_e \tag{3-33''}$$

Esta ecuación todavía puede dar lugar a otras hipótesis simplificadoras, dependiendo de la situación, como veremos en el ejemplo siguiente. Este muestra como se analiza un proceso en régimen transitorio bajo estas condiciones.

Ejemplo 3.8 Cálculo del balance de masa y energía en una carga en régimen transitorio.



Supongamos un proceso en régimen no estacionario, como la carga de un recipiente cerrado. Sea V el volumen del recipiente que contiene en un instante inicial $\tau_0 = 0$ una masa inicial M_0 a la temperatura T_0 y a la presión P_0 . Supongamos que el proceso es rápido y no da tiempo a intercambio de calor, por lo que se puede suponer adiabático. Igualmente suponemos despreciable la energía cinética del gas. Como el gas en el interior del recipiente está a volumen constante

sólo hay aumento de energía interna. Asumiremos que el caudal másico que ingresa es constante. Nos proponemos obtener una expresión que proporcione la temperatura T en el interior del recipiente en función del tiempo τ . El balance de energía en un instante τ viene dado por la ecuación (3-33''), es decir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aumento de energía} \\ \text{interna del recipiente} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía que entra} \\ \text{al recipiente} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía que sale} \\ \text{del recipiente} \end{array} \right\}$$

$$M u - M_0 u_0 = m_1 h_1 \tau - 0 \tag{a)}$$

Además por un balance de masa: $M - M_0 = m_1 \tau \Leftrightarrow M = M_0 + m_1 \tau$

Reemplazando en (a):

$$m_1 h_1 \tau = (M_0 + m_1 \tau) u - M_0 u_0$$

Puesto que $u = C_v \cdot T$ y $h = C_p \cdot T$ tenemos, reemplazando en la anterior:

$$m_1 C_p T_1 \tau = (M_0 + m_1 \tau) C_v T - M_0 C_v T_0 \Leftrightarrow T = \frac{m_1 C_p T_1 \tau + M_0 C_v T_0}{(M_0 + m_1 \tau) C_v}$$

¿Qué valor de temperatura T hay en el interior del recipiente si el tiempo τ se hace muy grande?. Basta tomar límite para τ tendiendo a infinito.

$$T = \lim_{\tau \rightarrow \infty} T = \frac{C_p}{C_v} T_1 = \gamma T_1$$

Puesto que $\gamma > 1$, se deduce que $T > T_1$ es decir que el recipiente se calienta. No nos debe sorprender este resultado, puesto que hay una compresión.

En el caso de un fluido que sale del sistema pero sin entrar al mismo, tenemos la situación justamente inversa, que representa una idealización de gran cantidad de situaciones reales que involucran el vaciado de recipientes. Como tienen interés práctico, examinaremos el problema con algún detenimiento.

La ecuación (3-33') se simplifica en este caso de la siguiente forma.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + m_s (h + Ep + Ec)_s = 0 \quad (3-33'')$$

Veamos un ejemplo que ilustra el uso de esta relación.

Ejemplo 3.9 Cálculo del balance de masa y energía en la descarga en régimen transitorio.

Una botella a presión contiene 50 pies³ de aire a 100 psia y 240 °F. Se abre la salida de aire y se usa para impulsar una turbina; el aire se expande hasta la presión atmosférica y la temperatura de -55 °F.

Calcular el trabajo teórico máximo producido por la expansión del gas en la turbina asumiendo comportamiento ideal.

Solución

La ecuación (3-33') se puede modificar fácilmente para acomodarla a las condiciones actuales. Asumiendo que el proceso ocurre sin intercambio de calor, lo que obtenemos incorporando la hipótesis de flujo adiabático, paredes rígidas y puesto que no hay cambios de energía cinética ni potencial macroscópica es lo siguiente.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + m_s \cdot h_s = W_o$$

De la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT = \frac{m}{PM} RT \quad \Leftrightarrow \quad m = PM \frac{PV}{RT}$$

En consecuencia:

$$m_1 = PM \frac{P_1 V_1}{RT_1} = 29 \frac{100 \cdot 50 \cdot 144}{1545 \cdot 700} = 19.3 \text{ Lb}$$

y

$$m_2 = PM \frac{P_2 V_2}{RT_2} = 29 \frac{14.7 \cdot 50 \cdot 144}{1545 \cdot 405} = 4.9 \text{ Lb}$$

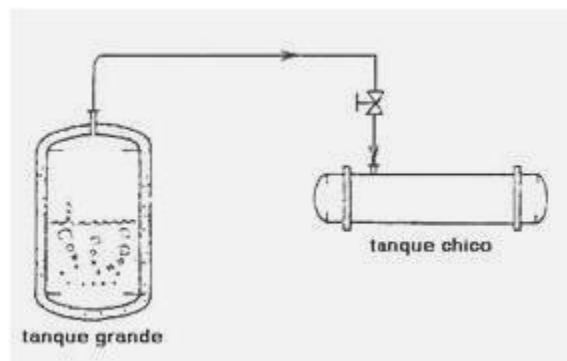
Aplicando la relación anterior obtenemos:

$$\begin{aligned} W_o &= M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 + m_s \cdot h_s = Cv (M_2 \cdot T_2 - M_1 \cdot T_1) + m_s \cdot Cp \cdot T_s = \\ &= 0.171(4.9 \cdot 405 - 19.3 \cdot 700) + (19.3 - 4.9)0.24 \cdot 405 = 572 \text{ Btu} \end{aligned}$$

3.10.5 Como analizar sistemas en régimen transitorio de forma simplificada

Prácticamente cualquier sistema abierto o de flujo se puede convertir en un sistema cerrado equivalente. En el caso de los sistemas abiertos en régimen inestable este artificio casi siempre elimina la condición transitoria. El modo más simple de convertir un sistema abierto en otro sistema cerrado equivalente es elegir convenientemente las fronteras del sistema. En muchos casos, un estudio cuidadoso del sistema abierto revela que una nueva definición de las fronteras lo convierte en uno cerrado. Esto se ve más claramente en el ejemplo de la carga de un recipiente.

Para ilustrar el razonamiento que conviene seguir para convertir el sistema abierto en un sistema cerrado, imaginemos el caso concreto de la carga de un tubo de gas. Supongamos una estación de servicio que vende gas comprimido. El gas para cargar el tanque de los vehículos viene de un recipiente de presión, es decir un gran tanque de almacenamiento, por vía de tubos, válvulas, etc. Entonces tenemos un sistema como el del esquema, que obviamente es un sistema cerrado. Lo que es más importante, en este sistema no tenemos régimen transitorio porque los sistemas cerrados no son sistemas de flujo y no tienen régimen.

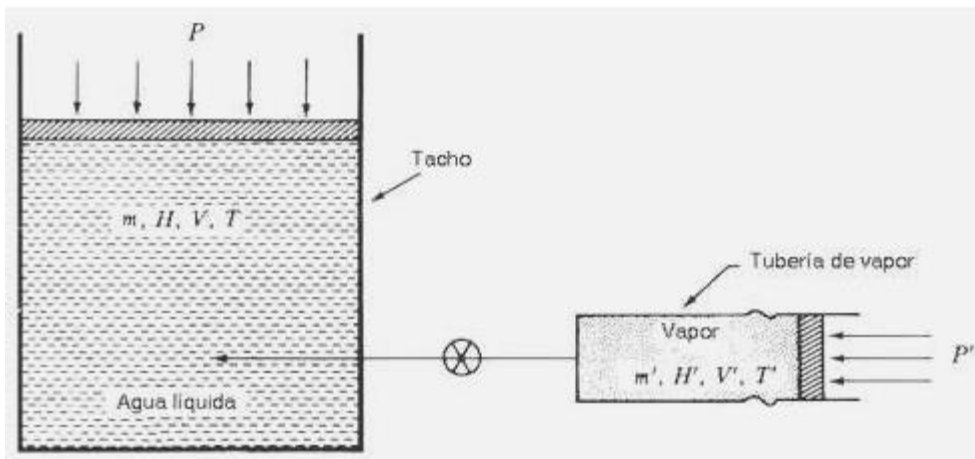


En muchos casos el régimen transitorio en el flujo de energía está íntimamente asociado con un régimen transitorio en el flujo de masa, y se produce precisamente como consecuencia de que existe régimen transitorio en el flujo de masa. Como ejemplo, volvamos al caso de la carga de un recipiente de presión. Como el mismo tiene paredes rígidas y se encuentra en reposo, no existe trabajo mecánico de expansión del sistema ni variación de su contenido de energía cinética o potencial macroscópica. Es decir, la variación de contenido de energía del sistema se debe exclusivamente al aporte del flujo de masa ingresante. Este, como sabemos, está en régimen transitorio durante las operaciones de carga y descarga. En estos casos, si el

sistema se puede analizar como un sistema cerrado, la condición de régimen transitorio en el flujo de masa desaparece, y en consecuencia también lo hace la condición de régimen transitorio en el flujo de energía.

El razonamiento que conviene usar es el siguiente. En un instante inicial $\tau_0 = 0$ el tanque chico está a la temperatura T_0 y a la presión P_0 . En un momento posterior τ el tanque chico tiene una temperatura T y una presión P . Puesto que la masa de un sistema cerrado es constante, que no hay trabajo entregado o consumido por el sistema y asumiendo que la evolución es adiabática, la temperatura se puede calcular mediante una ecuación apropiada para evoluciones adiabáticas. No importa ahora cómo se calcula, lo veremos más adelante en la ecuación (4-9), apartado 4.1.4 del capítulo 4. Lo que realmente importa es que el problema tiene solución por esta vía, y que esta es muchísimo más simple.

En otros casos es necesario hacer un esfuerzo de imaginación para convertir el sistema abierto en cerrado. Generalmente esto es posible con un poco de ingenio. Por lo común basta agregar superficies imaginarias que limiten y cierren el sistema, como pistones ideales sin rozamiento y otras entidades ideales por el estilo. Para ilustrar la manera como se hacen estas ingeniosas suposiciones veamos un caso concreto. Tenemos que calentar una masa conocida de agua en un recipiente abierto (tacho) de volumen y temperatura iniciales conocidos. Como el tacho está abierto, la presión que actúa sobre la superficie es conocida: la atmosférica. Para calentar el agua se dispone de vapor saturado húmedo, de presión, temperatura, entalpía y título conocidos. ¿Cuánto vapor hace falta para un cierto aumento de temperatura?. Es evidente que el sistema es un sistema de flujo o abierto. Además es evidente que está en régimen transitorio, porque la masa de agua del tacho aumenta a medida que se condensa el vapor que se hace burbujear en el agua. La idea es convertirlo en un sistema cerrado equivalente.



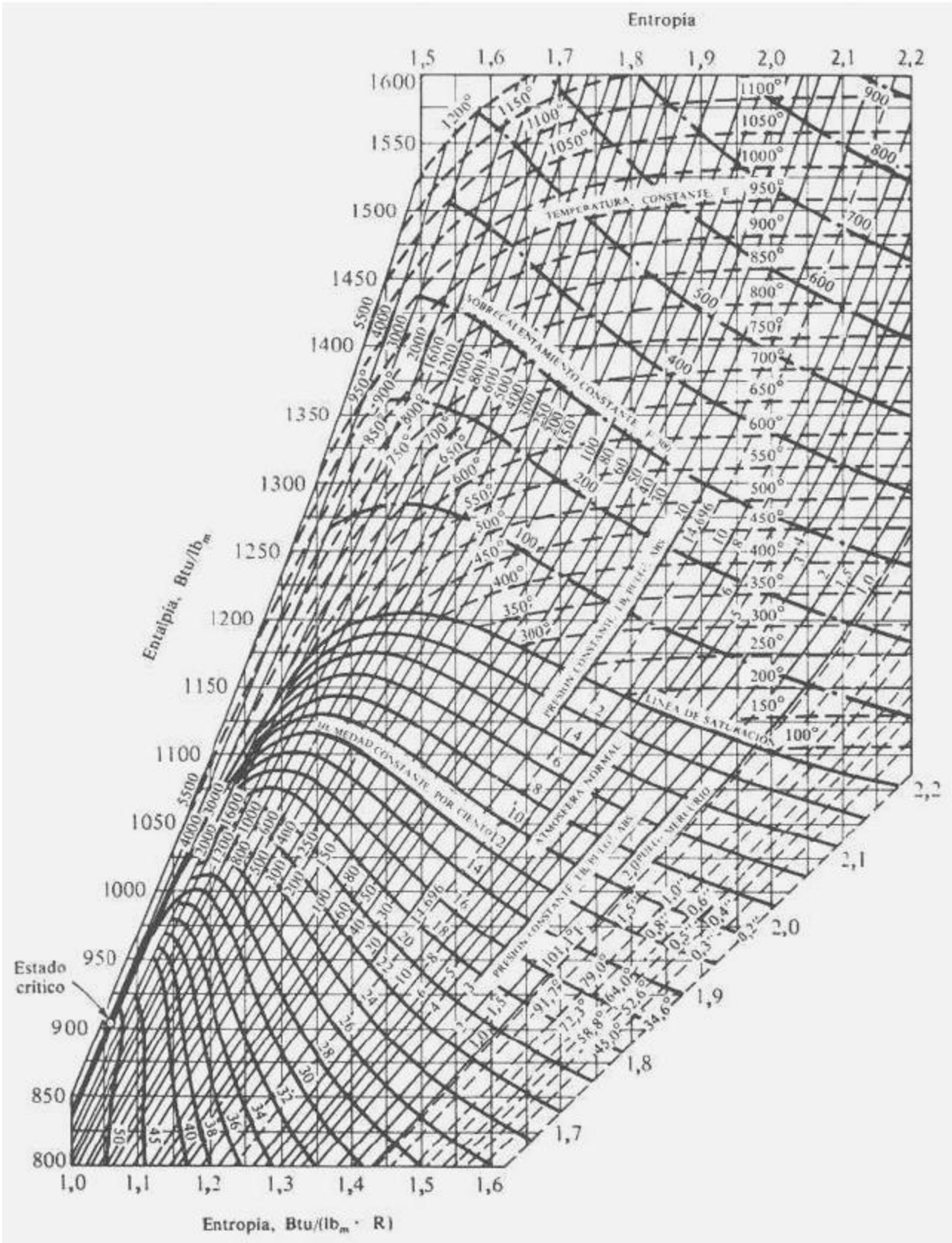
Para ello, supongamos que se conoce la cantidad de vapor que hace falta. Esa cantidad de vapor está en la tubería de entrada, que suponemos provista de un émbolo o pistón imaginario, y se inyecta en el tacho. Además, imaginemos un pistón ideal sin peso ni rozamiento que cierra la superficie libre del agua en el tacho. Y ya está. El croquis ilustra el sistema modificado.

Ayuda mucho hacer uno o varios dibujos para explorar distintas posibilidades.

No obstante, es necesario tener en cuenta que en ciertos casos el régimen transitorio en el flujo de energía se puede encontrar asociado a un flujo de masa en régimen estable. En estos casos, no se puede aplicar el análisis simplificado que acabamos de explicar, ni tampoco tendría sentido hacerlo. No obstante, algunas veces es posible modificar las fronteras del sistema de modo tal que los flujos de energía se hagan independientes del tiempo. Esto no siempre es posible, y pocas veces se justifica el esfuerzo que demanda.

APENDICE

DIAGRAMA H-S DEL VAPOR DE AGUA O DE MOLLIER



TABLAS DE VAPOR DE AGUA

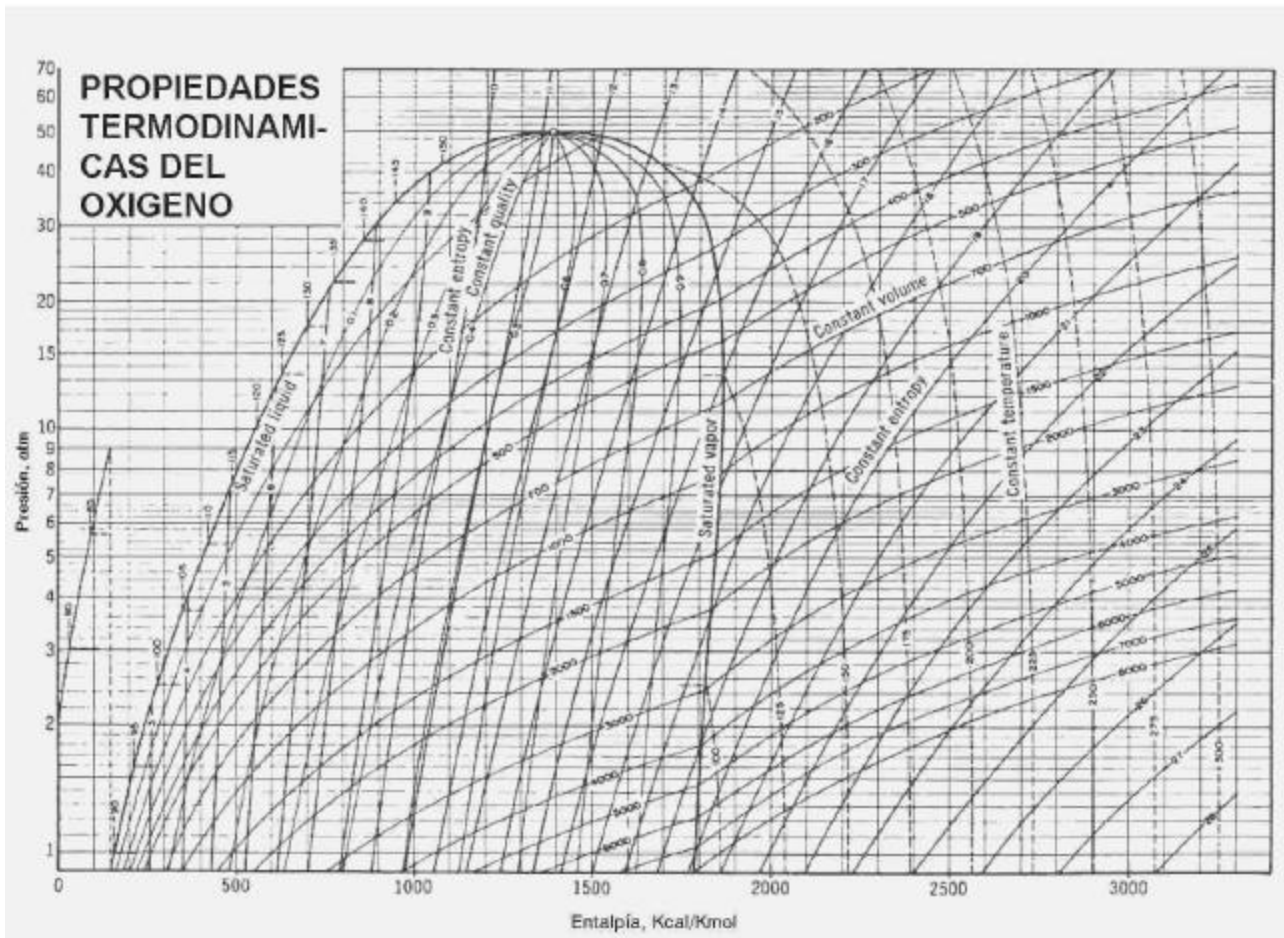
Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado							
(entrada por temperaturas)							
Tempe- ratura de satu- ración °C	Presión de saturación Kg/cm ²	Volumen específico		Entropía		Entalpía	
		líquido litros/ Kg	vapor m ³ /Kg	líquido Kcal/(Kg °K)	vapor Kcal/(Kg °K)	líquido Kcal/Kg	vapor Kcal/Kg
<i>t</i>	<i>P</i>	<i>v_l</i>	<i>v_v</i>	<i>s_l</i>	<i>s_v</i>	<i>h_l</i>	<i>h_v</i>
0	0.006228	1.0002	206.3	0.0000	2.1863	0.00	597.2
5	0.008890	1.0000	147.2	0.0182	2.1551	5.03	599.4
10	0.012513	1.0004	106.4	0.0361	2.1253	10.04	601.6
15	0.017376	1.0010	77.99	0.0536	2.0970	15.04	603.8
20	0.02383	1.0018	57.84	0.0708	2.0697	20.03	606.0
25	0.03229	1.0030	43.41	0.0876	2.0436	25.02	608.2
30	0.04325	1.0044	32.93	0.1042	2.0187	30.00	610.4
35	0.05733	1.0061	25.25	0.1205	1.9947	34.99	612.5
40	0.07520	1.0079	19.55	0.1366	1.9718	39.98	614.7
45	0.09771	1.0099	15.28	0.1524	1.9498	44.96	616.8
50	0.12578	1.0121	12.05	0.1679	1.9287	49.95	619.0
55	0.16051	1.0145	9.584	0.1833	1.9085	54.94	621.0
60	0.2031	1.0171	7.682	0.1984	1.8891	59.94	623.2
65	0.2555	1.0199	6.206	0.2133	1.8702	64.93	625.2
70	0.3177	1.0228	5.049	0.2280	1.8522	69.93	627.3
75	0.3931	1.0258	4.136	0.2425	1.8349	74.94	629.3
80	0.4829	1.0290	3.410	0.2567	1.8178	79.95	631.3
85	0.5894	1.0323	2.830	0.2708	1.8015	84.96	633.2
90	0.7149	1.0359	2.361	0.2848	1.7858	89.98	635.1
95	0.8619	1.0396	1.981	0.2985	1.7708	95.01	637.0
100	1.03323	1.0435	1.673	0.3121	1.7561	100.04	638.9
105	1.2318	1.0474	1.419	0.3255	1.7419	105.08	640.7
110	1.4609	1.0515	1.210	0.3387	1.7282	110.12	642.5
115	1.7239	1.0558	1.036	0.3519	1.7150	115.18	644.3
120	2.0245	1.0603	0.8914	0.3647	1.7018	120.3	646.0
125	2.3666	1.0650	0.7701	0.3775	1.6895	125.3	647.7
130	2.7544	1.0697	0.6680	0.3901	1.6772	130.4	649.3
135	3.192	1.0746	0.5817	0.4026	1.6652	135.5	650.8
140	3.685	1.0798	0.5084	0.4150	1.6539	140.6	652.5
145	4.237	1.0850	0.4459	0.4272	1.6428	145.8	654.0
150	4.854	1.0906	0.3924	0.4395	1.6320	150.9	655.5
155	5.540	1.0963	0.3464	0.4516	1.6214	156.1	656.9
160	6.302	1.1021	0.3068	0.4637	1.6112	161.3	658.3
165	7.146	1.1082	0.2724	0.4756	1.6012	166.5	659.6
170	8.076	1.1144	0.2426	0.4874	1.5914	171.7	660.9
175	9.101	1.1210	0.2166	0.4991	1.5818	176.9	662.1
180	10.225	1.1275	0.1939	0.5107	1.5721	182.2	663.2
185	11.456	1.1345	0.1739	0.5222	1.5629	187.5	664.3
190	12.800	1.1415	0.1564	0.5336	1.5538	192.8	665.3
195	14.265	1.1490	0.1410	0.5449	1.5448	198.1	666.2
200	15.857	1.1565	0.1273	0.5562	1.5358	203.5	667.0
205	17.585	1.1645	0.1151	0.5675	1.5270	208.9	667.7
210	19.456	1.1726	0.1043	0.5788	1.5184	214.3	668.3
215	21.477	1.1812	0.09472	0.5899	1.5099	219.8	668.8
220	23.659	1.1900	0.08614	0.6010	1.5012	225.3	669.3
225	26.007	1.1991	0.07845	0.6120	1.4926	230.8	669.5
230	28.531	1.2088	0.07153	0.6229	1.4840	236.4	669.7
235	31.239	1.2186	0.06530	0.6339	1.4755	242.1	669.1
240	34.140	1.2291	0.05970	0.6448	1.4669	247.7	669.6
245	37.244	1.2400	0.05465	0.6558	1.4584	253.5	669.4
250	40.56	1.2512	0.05006	0.6667	1.4499	259.2	669.0
255	44.10	1.2629	0.04591	0.6776	1.4413	265.0	668.4
260	47.87	1.2755	0.04213	0.6886	1.4327	271.0	667.8
265	51.88	1.2888	0.03870	0.6994	1.4240	277.0	666.9
270	56.14	1.3023	0.03557	0.7103	1.4153	283.0	665.9
275	60.66	1.3169	0.03271	0.7212	1.4066	289.2	664.8
280	65.46	1.3321	0.03010	0.7321	1.3978	295.3	663.5
285	70.54	1.3484	0.02771	0.7431	1.3888	301.6	661.9

Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado							
(entrada por temperaturas)							
Tempe- ratura	Volumen específico			Entropía		Entalpía	
	Presión de saturación	líquido	vapor	Kcal/(Kg °K)		Kcal/Kg	
De satu- ración °C	Kg/cm ²	litros/ Kg	m ³ /Kg	líquido	vapor	líquido	vapor
<i>t</i>	<i>P</i>	<i>v_l</i>	<i>v_v</i>	<i>s_l</i>	<i>s_v</i>	<i>h_l</i>	<i>h_v</i>
290	75.92	1.3655	0.02552	0.7542	1.3797	308.0	660.2
295	81.60	1.3837	0.02350	0.7653	1.3706	314.4	658.3
300	87.61	1.4036	0.02163	0.7767	1.3613	321.0	656.1
305	93.95	1.425	0.01991	0.7880	1.3516	327.7	653.6
310	100.64	1.448	0.01830	0.7994	1.3415	334.6	650.8
315	107.69	1.472	0.01682	0.8110	1.3312	341.7	647.8
320	115.13	1.499	0.01544	0.8229	1.3206	349.0	644.2
325	122.95	1.529	0.01415	0.8351	1.3097	356.5	640.4
330	131.18	1.562	0.01295	0.8476	1.2982	364.2	636.0
335	139.85	1.598	0.01183	0.8604	1.2860	372.3	631.1
340	148.96	1.641	0.01076	0.8734	1.2728	380.7	625.6
345	158.54	1.692	0.009759	0.8871	1.3586	389.6	619.3
350	168.63	1.747	0.008803	0.9015	1.2433	398.9	611.9
355	179.24	1.814	0.007875	0.9173	1.2263	409.5	603.2
360	190.42	1.907	0.006963	0.9353	1.2072	420.9	592.8
365	202.21	2.03	0.00606	0.9553	1.1833	434.2	579.6
370	214.68	2.23	0.00500	0.9842	1.1506	452.3	559.3
371	217.3	2.30	0.00476	0.992	1.1420	457	554.0
372	219.9	2.38	0.00450	1.002	1.1320	463	547.0
373	222.5	2.50	0.00418	1.011	1.1160	471	539.0
374	225.2	2.79	0.00365	1.04	1.0800	488	523.0
374.1	225.4	3.07	0.00314		1.058		502

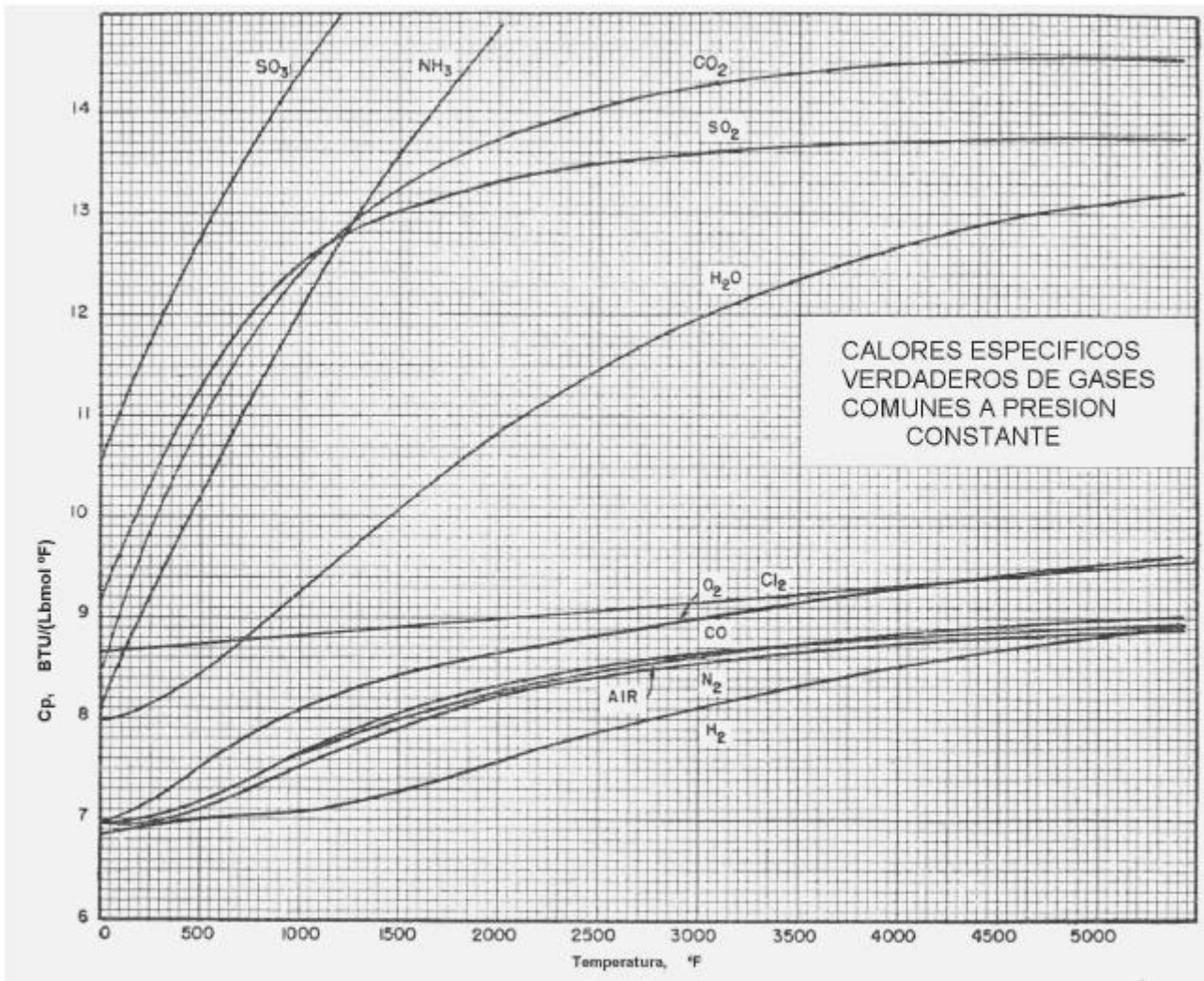
Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado							
(entrada por presiones)							
Presión de saturación	Temperatura de saturación	Volumen específico del vapor saturado		Entropía		Entalpía	
		Kg/cm ²	°C	líquido	vapor	líquido	vapor
<i>P</i>	<i>t</i>	<i>v_l</i>	<i>v_v</i>	Kcal/(Kg °K)		Kcal/(Kg °K)	
		m ³ /Kg		<i>s_l</i>	<i>s_v</i>	<i>h_l</i>	<i>h_v</i>
0.01	6.70	131.7		0.0243	2.1447	6.73	600.1
0.015	12.74	89.64		0.0457	2.1096	12.78	602.8
0.02	17.20	68.27		0.0612	2.0847	17.24	604.8
0.025	20.78	55.28		0.0735	2.0655	20.80	606.4
0.03	23.77	46.53		0.0836	2.0499	23.79	607.7
0.04	28.64	35.46		0.0998	2.0253	28.65	609.8
0.05	32.55	28.73		0.1126	2.0064	32.55	611.5
0.06	35.82	24.19		0.1232	1.9908	35.81	612.9
0.08	41.16	18.45		0.1402	1.9664	41.14	615.2
0.10	45.45	14.95		0.1538	1.9478	45.41	617.0
0.12	49.06	12.60		0.1650	1.9326	49.01	618.5
0.15	53.60	10.21		0.1790	1.9140	53.54	620.5
0.20	59.67	7.795		0.1974	1.8903	59.61	623.1
0.25	64.56	6.322		0.2120	1.8718	64.49	625.1
0.30	68.68	5.328		0.2241	1.8567	68.61	626.8
0.35	72.24	4.614		0.2345	1.8436	72.17	628.2
0.40	75.42	4.069		0.2437	1.8334	75.36	629.5
0.50	80.86	3.301		0.2592	1.8150	80.81	631.6
0.60	85.45	2.783		0.2721	1.8001	85.41	633.4
0.70	89.45	2.409		0.2832	1.7874	89.43	634.9
0.80	92.99	2.125		0.2930	1.7767	92.99	636.2
0.90	96.18	1.904		0.3018	1.7673	96.19	637.4
1.0	99.09	1.725		0.3096	1.7587	99.12	638.5
1.1	101.76	1.578		0.3168	1.7510	101.81	639.4
1.2	104.25	1.455		0.3235	1.7440	104.32	630.3
1.3	106.56	1.350		0.3297	1.7375	106.66	641.2
1.4	108.74	1.259		0.3354	1.7315	108.85	642.0
1.5	110.79	1.180		0.3408	1.7260	110.92	642.8
1.6	112.73	1.111		0.3459	1.7209	112.89	643.5
1.8	116.33	0.9952		0.3554	1.7115	116.54	644.7
2.0	119.62	0.9016		0.3638	1.7029	119.87	645.8
2.2	122.65	0.8246		0.3715	1.6952	122.90	646.8
2.4	125.46	0.7601		0.3786	1.6884	125.80	647.8
2.6	128.08	0.7052		0.3853	1.6819	128.50	648.7

Propiedades termodinámicas del vapor de agua saturado						
(entrada por presiones)						
Presión de Saturación Kg/cm ²	Temperatura de saturación °C	Volumen específico del vapor saturado m ³ /Kg	Entropía		Entalpía	
			líquido	vapor	líquido	vapor
			Kcal/(Kg °K)		Kcal/(Kg °K)	
<i>P</i>	<i>t</i>	<i>v_l</i>	<i>s_l</i>	<i>s_v</i>	<i>h_l</i>	<i>h_v</i>
2.8	130.55	0.6578	0.3914	1.6759	131.00	649.5
3.0	132.88	0.6166	0.3973	1.6703	133.40	650.3
3.2	135.08	0.5804	0.4028	1.6650	135.60	650.9
3.4	137.18	0.5483	0.4081	1.6601	137.80	651.6
3.6	139.18	0.5196	0.4130	1.6557	139.80	652.2
3.8	141.09	0.4939	0.4176	1.6514	141.80	652.8
4.0	142.92	0.4706	0.4221	1.6474	143.60	653.4
4.5	147.20	0.4213	0.4326	1.6380	148.00	654.7
5.0	151.11	0.3816	0.4422	1.6297	152.10	655.8
5.5	154.71	0.3489	0.4510	1.6195	155.80	656.9
6.0	158.08	0.3213	0.4591	1.6151	159.30	657.8
6.5	161.15	0.2980	0.4666	1.6088	162.60	658.7
7.0	164.17	0.2778	0.4737	1.6029	165.60	659.4
7.5	166.96	0.2602	0.4803	1.5974	168.50	660.2
8.0	169.61	0.2448	0.4865	1.5922	171.30	660.8
8.5	172.11	0.2311	0.4923	1.5874	173.90	661.4
9.0	174.53	0.2189	0.4980	1.5827	176.40	662.0
9.5	176.82	0.2080	0.5033	1.5782	178.90	662.5
10	179.04	0.1981	0.5085	1.5740	181.20	663.0
11	183.20	0.1808	0.5180	1.5661	185.60	663.9
12	187.08	0.1664	0.5279	1.5592	189.70	664.7
13	190.71	0.1541	0.5352	1.5526	193.50	665.4
14	194.13	0.1435	0.5430	1.5464	197.10	666.0
15	197.36	0.1343	0.5503	1.5406	200.60	666.6
16	200.43	0.1262	0.5572	1.5351	203.90	667.1
17	203.35	0.1190	0.5638	1.5300	207.10	667.5
18	206.14	0.1126	0.5701	1.5251	210.10	667.9
19	208.81	0.1068	0.5761	1.5205	213.00	667.2
20	211.38	0.1016	0.5820	1.5160	215.80	668.5
22	216.23	0.09251	0.5928	1.5078	221.20	668.9
24	220.75	0.08492	0.6026	1.5060	226.10	669.3
26	224.99	0.07846	0.6120	1.4926	230.80	669.5
28	228.98	0.07288	0.6206	1.4857	235.20	669.6
30	232.76	0.06802	0.6290	1.4793	239.50	669.7
32	236.35	0.06375	0.6368	1.4732	243.60	669.7
34	239.77	0.05995	0.6443	1.4673	247.50	669.6
36	243.04	0.05658	0.6515	1.4617	251.20	669.5
38	246.17	0.05353	0.6584	1.4564	254.80	669.3
40	249.18	0.05078	0.6649	1.4513	258.20	669.0
42	252.07	0.04828	0.6712	1.4463	261.60	668.8
44	254.87	0.04601	0.6773	1.4415	264.90	668.4
46	257.56	0.04393	0.6832	1.4369	268.00	668.0
48	260.17	0.04201	0.6889	1.4324	271.20	667.7
50	262.70	0.04024	0.6944	1.4280	274.20	667.3
55	268.69	0.03636	0.7075	1.4176	281.40	666.2
60	274.29	0.03310	0.7196	1.4078	288.40	665.0
65	279.54	0.03033	0.7311	1.3986	294.80	663.6
70	284.48	0.02795	0.7420	1.3897	300.90	662.1
75	289.17	0.02587	0.7524	1.3813	307.00	660.5
80	293.62	0.02404	0.7623	1.3731	312.60	658.9
85	297.86	0.02241	0.7718	1.3654	318.20	657.0
90	301.92	0.02096	0.7810	1.3576	323.60	655.1
95	305.80	0.01964	0.7898	1.3500	328.80	653.2
100	309.53	0.01845	0.7983	1.3424	334.00	651.1
110	316.58	0.01637	0.8147	1.3279	344.00	646.7
120	323.15	0.01462	0.8306	1.3138	353.90	641.9
130	329.30	0.01312	0.8458	1.2998	363.00	636.6
140	335.09	0.01181	0.8606	1.2858	372.40	631.0
150	340.56	0.01065	0.8749	1.2713	381.70	624.9
160	345.74	0.009616	0.8892	1.2564	390.30	618.3
180	355.35	0.007809	0.9186	1.2251	410.20	602.5
200	364.08	0.00620	0.9514	1.1883	431.50	582.3
224	373.60	0.00394	1.0220	1.0100	478.00	532
225.4	374.10	0.00314		1.0580		505.00

DIAGRAMA PRESION - ENTALPIA DEL OXIGENO



CALORES ESPECIFICOS DE ALGUNOS GASES COMUNES



CALORES ESPECIFICOS MEDIOS DE GASES COMUNES

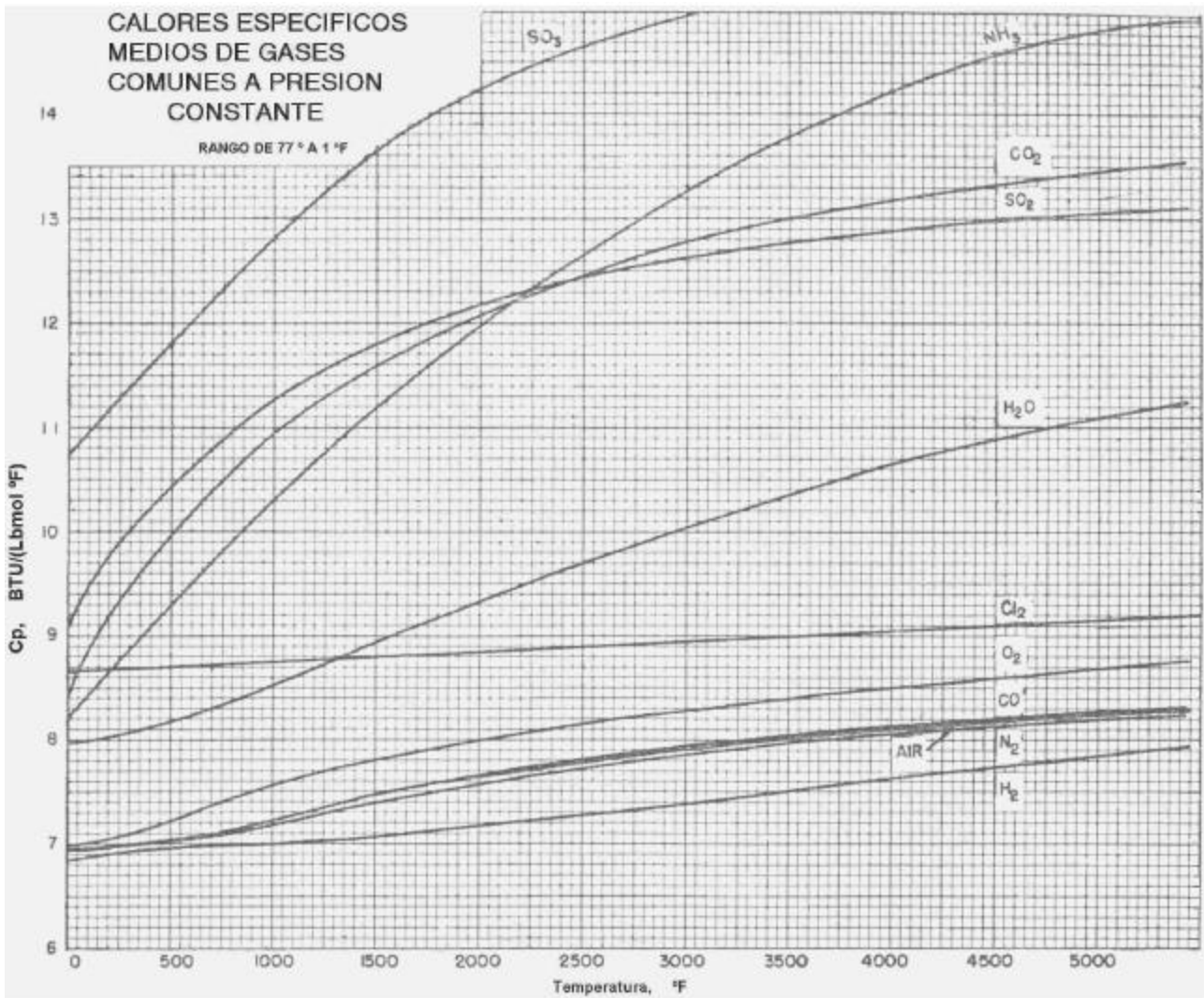
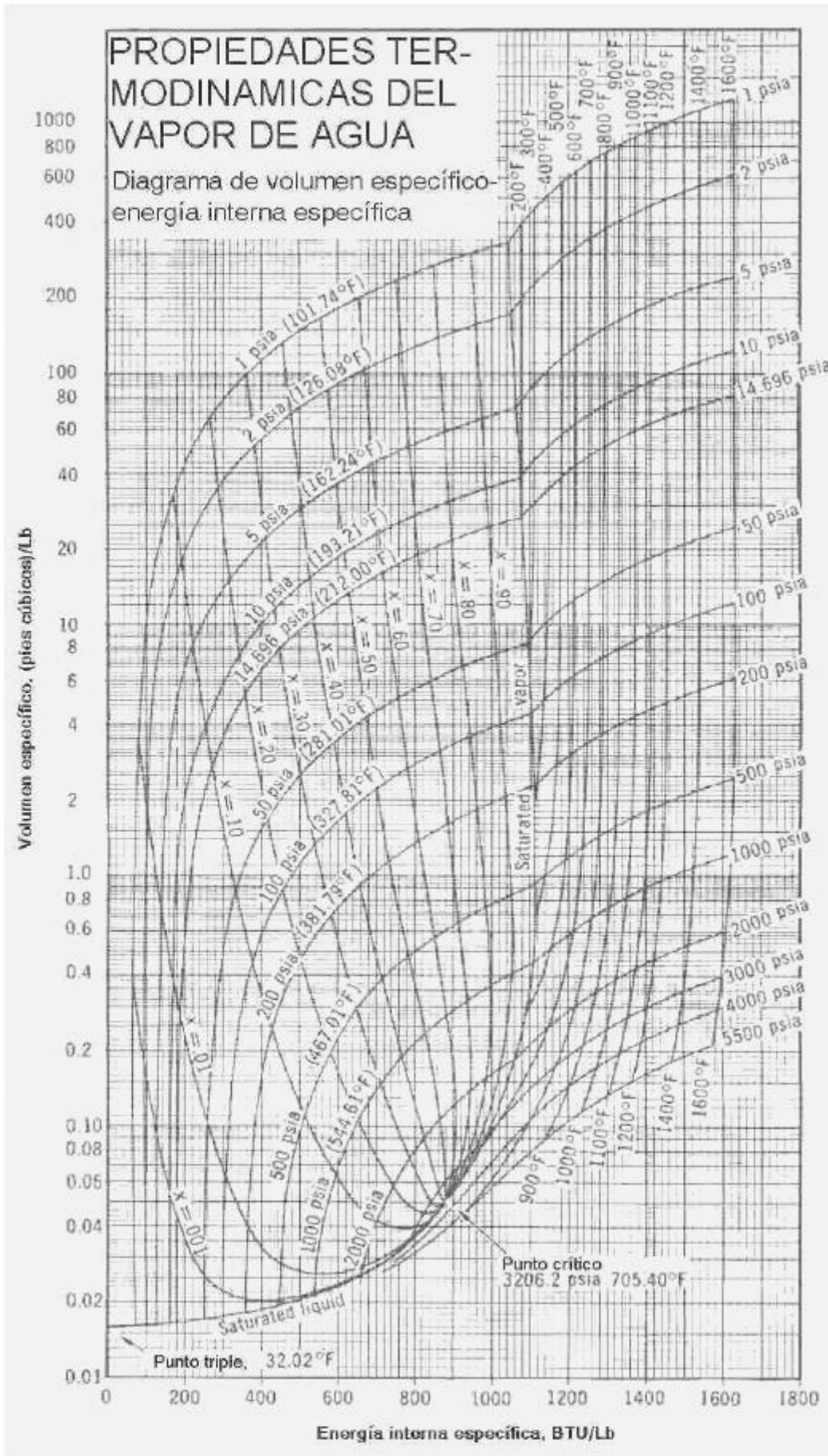


DIAGRAMA VOLUMEN ESPECIFICO - ENERGIA INTERNA DEL AGUA



PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE GASES A BAJAS PRESIONES							
<i>Sustancia</i>	Peso Molecular	C_p	C_p'	C_v	C_v'	R	$\gamma=C_p/C_v$
<i>Unidades</i>	Lb/ Lbmol	Btu/ (Lb °R)	Btu/ (Lbmol °R)	Btu/ (Lb °R)	Btu/ (Lbmol °R)	Btu/ (Lb °R)	(sin unidades)
Argon, A	39.94	1.23	4.91	0.074	2.96	0.0496	1.67
Helio, He	4.003	1.25	5.00	0.75	3.00	0.4963	1.66
Hidrógeno, H ₂	2.016	3.42	6.89	2.43	4.90	0.9856	1.41
Nitrógeno, N ₂	28.02	0.248	6.95	0.177	4.96	0.0708	1.40
Oxígeno, O ₂	32.00	0.219	7.01	0.156	4.99	0.0620	1.40
Monóxido de Carbono, CO	28.01	0.249	6.97	0.178	4.98	0.0708	1.40
Aire	28.97	0.240	6.95	0.171	4.95	0.0686	1.40
Vapor de agua, H ₂ O	18.016	0.446	8.07	0.336	6.03	0.1099	1.33
Metano, CH ₄	16.04	0.532	8.53	0.403	6.46	0.1236	1.32
Dióxido de Carbono, CO ₂	44.01	0.202	8.91	0.156	6.87	0.0451	1.30
Dióxido de Azufre, SO ₂	64.07	0.154	9.17	0.122	7.82	0.0310	1.26
Acetileno, C ₂ H ₂	26.04	0.409	10.65	0.333	8.67	0.0761	1.23
Etileno, C ₂ H ₄	28.05	0.374	10.49	0.304	8.53	0.0707	1.23
Etano, C ₂ H ₆	30.07	0.422	12.69	0.357	10.73	0.0658	1.18
Propano, C ₃ H ₈	44.09	0.404	17.81	0.360	15.87	0.0450	1.12
Isobutano, C ₄ H ₁₀	58.12	0.420	24.41	0.387	22.49	0.0342	1.09

¿QUÉ SIGNIFICA ISENTRÓPICO?

Definir el término *isentrópico* en palabras simples resulta muy difícil sin haber hablado previamente de entropía, porque en términos llanos significa “a entropía constante”. Sin embargo, como ya hemos usado la palabrita por segunda vez (la primera fue en el capítulo 1, apartado 1.7) ha llegado el momento de afrontar la cuestión. La entropía se puede considerar como una medida del desorden que tiene el sistema, pero también se usa para medir el grado de irreversibilidad de los procesos termodinámicos, la cantidad de energía que no se puede convertir en trabajo, y otras cosas importantes en la práctica. La entropía es un concepto difícil de entender para cualquiera. Para intentarlo ponga en marcha la imaginación.

Suponga que está en la barquilla de un globo de aire caliente de esos que tienen tubos de gas conectados a un quemador. El globo está digamos a unos 100 metros de altura. El piloto quiere subir más de modo que tira algo de lastre, que carga en forma de ladrillos. Tira unos 100 ladrillos por la borda, rogando que no le caigan encima a nadie. Nos pregunta: ¿qué probabilidad hay de que los ladrillos caigan uno encima de otro formando una pared?. No sé, pero seguramente es muy pequeña. Pienso que lo más probable es que caigan en forma desordenada. Bueno, la entropía mide precisamente eso. Si uno mide la entropía de los ladrillos dispuestos al azar resulta que es mayor que la entropía de los ladrillos formando una pared. En resumen, cuanto mayor es la probabilidad de un estado o de un suceso, tanto más alta es su entropía. Por ejemplo, una estructura altamente ordenada como un cubito de hielo tiene una entropía (grado de desorden) mucho *menor* que el charquito que forma al fundirse debido a que las moléculas en el charquito están mucho más *desordenadas* que las del cubito.

Ahora volviendo a la cuestión que nos trajo hasta aquí, *isentrópico* sería un proceso en el que la probabilidad de todos los estados posibles en ese proceso es exactamente la misma. Convengamos en que un proceso de estas características no parece *natural*. Quiero decir, en la práctica las cosas no suceden así. Por ejemplo si yo tiro 100 ladrillos desde un globo, la probabilidad de que caigan formando una pared no es la misma que la probabilidad de que caigan formando una pila desordenada. Entonces, ¿qué ejemplos se pueden citar de procesos isentrópicos *reales*?. Bueno, la verdad es que no se me ocurre ninguno. Es más, los procesos isentrópicos son una *idealización*. En la vida real los procesos siempre tienden naturalmente a progresar en dirección de los estados más probables. Entonces si no existen, ¿para qué complicarse la vida con ellos?. La razón es de orden práctico. Al asumir la suposición de que los procesos son isentrópicos se reduce notablemente la dificultad del cálculo de propiedades, lo que además en la mayoría de los casos no significa una pérdida muy grande de exactitud. Esto justifica el uso de esa hipótesis, excepto como veremos más adelante en los casos en que el comportamiento real está muy alejado del ideal.

BIBLIOGRAFIA

- *“Termodinámica para Ingenieros”* – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- *“Termodinámica”* – C. García.
- *“Termodinámica”* – V. M. Faires.
- *“Principios de los Procesos Químicos”*. Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- *“The Properties of Gases and Liquids”*, (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- *“Propiedades de los Gases y Líquidos”* – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- *“Manual del Ingeniero Químico”* – R. H. Perry, editor.

CAPITULO 4

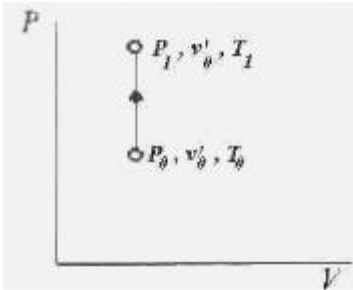
CONSECUENCIAS Y APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

4.1 Transformaciones en sistemas gaseosos ideales cerrados

En este apartado nos ocuparemos de las transformaciones que se producen en sistemas cerrados y se analizan como si el gas fuese ideal. Si bien admitimos las limitaciones de este análisis, la experiencia demuestra que sirve para dos fines muy importantes. En primer lugar, permite deducir modelos simples y efectivos. En segundo término, muchos sistemas reales se pueden describir bastante exactamente por medio de este modelo simplificado.

4.1.1 Transformaciones isócoras

El término significa "a volumen constante". Sólo P y T varían. El siguiente croquis muestra una evolución isócora de compresión.



$$\left. \begin{aligned} P_1 v_1 &= R T_1 \\ P_2 v_2 &= R T_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4-1)$$

$$q_{0 \rightarrow 1} = C_v(T_1 - T_0) = u_1 - u_0 \quad (4-2)$$

$$Q_{0 \rightarrow 1} = m C_v(T_1 - T_0) = m(u_1 - u_0) = U_1 - U_0$$

No hay trabajo de expansión ya que $dV = 0$.

Ejemplo 4.1 Cálculo de una evolución isócora.

Un recipiente de acero de 0.6 m^3 de capacidad contiene una masa de aire a presión atmosférica y a 20°C . Se desea saber qué temperatura y presión adquiere cuando se le suministran 10 Kcal .

Datos

$$PM_m = 29 \quad R = 0.085 \frac{(\text{Kg}_f / \text{cm}^2) \text{m}}{^\circ\text{K} \cdot \text{Kmol}}$$

Solución

$$R = \frac{R'}{PM_m} = \frac{0.085}{29^\circ\text{K} \cdot \text{Kg}} \frac{(\text{Kg}_f / \text{cm}^2) \text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$v_0 = \frac{R T_0}{P} = \frac{0.00293 \cdot 273}{1.033} = 0.83 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

La masa del gas es $m = \frac{V_0}{v_0} = \frac{0.6}{0.83} = 0.723 \text{ Kg}$

$$Q = m C_v(T_1 - T_0) \Rightarrow T_1 = \frac{Q}{m C_v} + T_0 = \frac{10 \text{ Kcal}}{0.723 \text{ Kg} \cdot 0.169 \text{ Kcal}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C})} + 293 =$$

$$= 82^\circ\text{K} + 293^\circ\text{K} = 375^\circ\text{K} \approx 102^\circ\text{C}$$

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1} \Rightarrow P_1 = \frac{P_0 T_1}{T_0} = 1.033 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \frac{375}{293} = 1.322 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2}$$

Ejemplo 4.2 Cálculo de una evolución isócora.

Se tiene 5 Lb de vapor de agua a 200°F y 2 psia (condición 0 en el esquema anterior) que se llevan a 1200°F a volumen constante (condición 1). Describir la evolución y todas las propiedades y flujos de energía.

Solución

- 1) Recurrimos al diagrama de propiedades termodinámicas $V-U$ del vapor de agua del Apéndice del capítulo anterior. Este describe las propiedades del vapor de agua en forma gráfica, con la energía interna específica en el eje horizontal y el volumen específico en el eje vertical. De él obtenemos:

$$\text{para } t_0 = 200 \text{ }^\circ\text{F y } P_0 = 2 \text{ psia: } v_0 = 200 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad u_0 = 1080 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Trazando una recta horizontal (a volumen constante) que pase por el punto **0** alcanzamos la intersección con la isoterma que corresponde a $t_1 = 1200 \text{ }^\circ\text{F}$ en el punto **1** al cual corresponden:

$$P_1 = 5 \text{ psia} \quad v_1 = 200 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad u_1 = 1440 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Por el Primer Principio de la Termodinámica: $\delta Q = dU + PdV$; dado que V es constante, $dV = 0$, por lo que:

$$\Delta Q_{0 \rightarrow 1} = U_1 - U_0 = m(u_1 - u_0) = 5 \text{ Lb} (1440 - 1080) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 1800 \text{ BTU}$$

- 2) Si no conocemos los datos del punto **1** pero sabemos que la evolución es a volumen constante y conocemos el calor intercambiado, podemos obtener el punto **1** en la gráfica agregando la variación de energía interna específica $\left\{ \begin{matrix} 1800 \\ 5 \end{matrix} = 360 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} \right\}$ sobre una línea de volumen constante que pase por **0**, hallando **1** sobre esa línea.

- 3) Si no disponemos de la gráfica de propiedades termodinámicas del vapor de agua se puede calcular analíticamente. En efecto, podemos obtener C_v de la tabla de calores específicos que encontramos en el Apéndice del capítulo 3:

$$\delta Q_v = mC_v dT \quad \Delta Q_{0 \rightarrow 1} = U_1 - U_0 = mC_v(T_1 - T_0) = 5 \text{ Lb} \cdot 0.336 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^\circ\text{F}} (1200 - 200)^\circ\text{F} = 1680 \text{ BTU}$$

Este valor es inexacto porque se supuso C_v constante e igual a $0.336 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb } ^\circ\text{F}}$

- 4) Una solución mas exacta se puede obtener usando la gráfica de $C_{p,m}$ en función de la temperatura que encontramos en el Apéndice del capítulo anterior. Esta gráfica fue construida usando como temperatura base $77 \text{ }^\circ\text{F}$ y el calor específico está dado en base mol. Una vez conocido C_p' se puede obtener C_v' de la ecuación (3-16): $C_p' - C_v' = R' \quad \text{R} \quad C_v' = C_p' - R'$

Se puede obtener C_v a partir de C_v' haciendo: $C_v = \frac{C_v'}{PM}$

Las cantidades de calor a volumen constante son entonces:

$$\Delta Q_v = C_v \Delta t = \frac{m}{PM} (C_p' - R') \Delta t$$

$$(\Delta Q_v)_{77 \rightarrow 1200} = \frac{m}{PM} (C_p' - R') \Delta t = \frac{5}{18} 6.7 (1200 - 77)$$

$$(\Delta Q_v)_{77 \rightarrow 200} = \frac{m}{PM} (C_p' - R') \Delta t = \frac{5}{18} 5.02 (200 - 77)$$

$$(\Delta Q_v)_{200 \rightarrow 1200} = (\Delta Q_v)_{77 \rightarrow 1200} - (\Delta Q_v)_{77 \rightarrow 200} = 1320 \text{ BTU}$$

Este valor es mas satisfactorio que el obtenido en el punto 3, y coincide bastante bien con el obtenido en el punto 1.

Por último podemos comprobar la exactitud de la apreciación gráfica en la determinación de la presión del punto 1. Por ser una evolución a volumen constante:

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1 P T}{T} \quad \text{R} \quad P_1 = \frac{P T}{T_0} = 2 \text{ psia} \frac{1200 + 460}{200 + 460} = 2 \frac{1660}{660} = 5.03 \text{ psia}$$

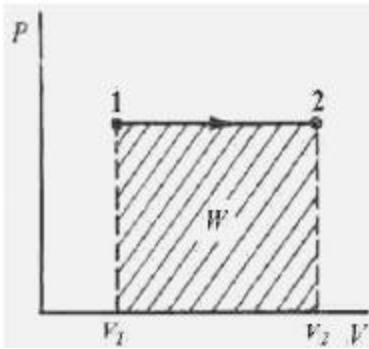
1

T

0

Este resultado es satisfactorio por tener error menor del 1%, lo que es razonable en una gráfica tan pequeña.

4.1.2 Transformaciones isobáricas



El término “isobárico” significa “a presión constante”.

$$\left. \begin{aligned} P v_1 &= R T_1 \\ P v_2 &= R T_2 \end{aligned} \right\} \textcircled{R} \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4-3)$$

$$q_{1\rightarrow 2} = C_p(T_2 - T_1) \quad W_{1\rightarrow 2} = \int_{v_1}^{v_2} P dV = P(v_2 - v_1)$$

$$Q_{1\rightarrow 2} = C_p(T_2 - T_1) = m(h_2 - h_1) = H_2 - H_1 \quad (4-4)$$

Ejemplo 4.3 Cálculo de una evolución isobárica.

En un cilindro hay 0.2 m³ de aire a la presión de 10 ata y a 20 °C. Deseamos determinar el trabajo producido y el volumen final adquirido por la transmisión de 100 Kcal al cilindro a presión constante.

Datos:

$$PM_m = 29 \quad R = 29.03 \cdot 10^{-4} \frac{(\text{Kg}_f/\text{cm}^2)\text{m}^3}{\text{°K Kg}} \quad C_p = 0.23 \frac{\text{cal}}{\text{mol °K}}$$

Solución

$$v_1 = \frac{RT_1}{P} = \frac{0.00293 \cdot 293}{10.33} = 0.083 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{La masa de aire es } m = \frac{V_1}{v_1} = \frac{0.2}{0.083} = 2.41 \text{ Kg}$$

$$q_{1\rightarrow 2} = \frac{100 \text{ Kcal}}{2.41 \text{ Kg}} = 41.49 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \quad q_{1\rightarrow 2} = C_p(T_2 - T_1) \textcircled{R} T_2 = \frac{q}{C_p} + T_1$$

$$T_2 = \frac{41.49}{0.23} + 293 = 473 \text{ °K} \approx 200 \text{ °C} \textcircled{R} v_2 = v_1 \frac{T_2}{T_1} = 0.083 \frac{473}{293} = 0.132 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$$w_{1\rightarrow 2} = 10.33 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} (0.132 - 0.083) \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} = 5062 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}}$$

$$\text{Trabajo total} = W = mw = 2.41 \text{ Kg} \cdot 5062 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}} = 2666.4 \text{ Kg}_f \cdot \text{m}$$

Ejemplo 4.4 Cálculo de una evolución isobárica.

Se tienen 3 Lb de agua en el estado líquido a 100 psia y a la temperatura de ebullición contenidas en un cilindro que se puede expandir a presión constante. Se calienta lentamente el cilindro hasta que se evapora toda el agua. ¿Cuánto trabajo ha realizado el cilindro?.

Solución

El estado inicial 1 del agua está sobre la curva de puntos de burbuja puesto que se sabe que está en ebullición, y el estado final 2 se encuentra sobre la curva de puntos de rocío. Por ser un sistema cerrado tenemos:

$$\delta Q = dU + PdV \textcircled{R} \Delta Q_{1\rightarrow 2} = U_2 - U_1 + \int P dV = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

El problema es determinar V_1 y V_2 . Para ello podemos recurrir a una tabla de vapor donde estén descritas las propiedades del vapor saturado, como la tabla del Apéndice del capítulo anterior.

En este caso por ser un proceso a temperatura y presión constante, la temperatura del agua en 1 y 2 es la misma. Recurriendo al diagrama de propiedades termodinámicas V - U del vapor de agua y al diagrama de Mollier que se encuentran en el Apéndice del capítulo 3 tenemos:

$$\text{Para el estado 1: } P_1 = 100 \text{ psia} \quad t_1 = 327.81 \text{ °F} \quad u_1 = 298.08 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} \quad v_1 = 0.01774 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad h_1 = 298.04 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Para el estado 2: $P_2 = 100 \text{ psia}$ $t_2 = 327.81 \text{ }^\circ\text{F}$ $u_2 = 1105.2 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$

$$v_2 = 4.432 \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \quad h_2 = 1187.2 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}}$$

Notemos de paso que la energía interna y la entalpía del agua líquida en el estado 1 son iguales, porque se trata de un líquido saturado.

El trabajo realizado es:

$$\begin{aligned} W &= 3 \text{ Lb} \cdot 100 \frac{\text{Lb}_f}{\text{pulg}^2} \cdot 144 \frac{\text{pulg}^2}{\text{pie}^2} \cdot (4.432 - 0.017) \frac{\text{pies}^3}{\text{Lb}} \\ &= 191 (\text{Lb}_f \cdot \text{pie}) = \frac{191(\text{Lb}_f \cdot \text{pie})}{778 \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}_f \cdot \text{pie}}} = 245 \text{ BTU} \end{aligned}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 3 \text{ Lb}(1105.2 - 298.08) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 2421.36 \text{ BTU}$$

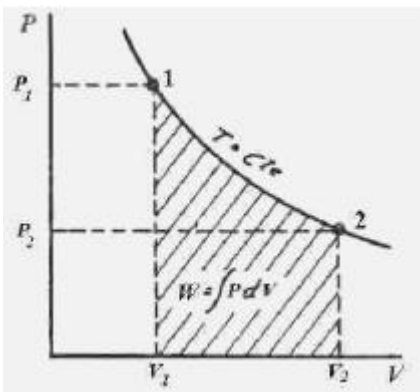
$$\Delta Q_{1\rightarrow 2} = H_2 - H_1 = 3 \text{ Lb}(1187.2 - 298.08) \frac{\text{BTU}}{\text{Lb}} = 2666.4 \text{ BTU}$$

También podemos calcular el calor a partir del trabajo:

$$\Delta Q_{1\rightarrow 2} = \Delta U + W = 2421.36 + 245 = 2666.36 \text{ BTU}$$

Este es sustancialmente el valor de antes.

4.1.3 Transformaciones isotérmicas



El término significa "a temperatura constante". En un sistema de ejes P-V la gráfica de $Pv = nRT = \text{constante}$ es una hipérbola equilátera. Aplicando la ley de gases ideales:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \textcircled{R} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (4-5)$$

El trabajo producido por la evolución del sistema, que en este caso es una expansión porque el volumen aumenta, se obtiene integrando la curva. Es decir, equivale al área que encierra la curva hasta el eje de volumen y limitado por los segmentos que pasan por los puntos 1 y 2.

Resulta obvio que si la evolución fuese inversa, es decir de compresión, la magnitud del trabajo sería la misma, pero su signo sería opuesto, o sea negativo. Puesto que para gases ideales la energía interna es sólo función de la temperatura, a T constante U resulta constante $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT = \text{constante}$. Por lo tanto $\delta Q = \delta W$ y en consecuencia:

$$Q_{1\rightarrow 2} = W_{1\rightarrow 2}$$

Ejemplo 4.5 Cálculo de una evolución isotérmica.

2

el calor absorbido en la expansión, el trabajo entregado y el volumen final.

Datos

Una masa de aire que ocupa un volumen de 2 m³ tiene una temperatura de 20°C y está a una presión de 10 Kg/cm² se expande isotérmicamente desde esta condición hasta la presión atmosférica. Se desea calcular

$$PM_m = 29 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} \quad R = 29.3 \cdot 10^{-4} \frac{(\text{Kg}_f / \text{cm}^2) \text{m}^3}{^\circ\text{K Kg}}$$

Solución

En base a los datos conocidos de la condición 1 es:

$$v_1 = \frac{RT_1}{P} = \frac{29.3 \cdot 10^{-4} \cdot 293}{10.33} = 0.0858 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

La masa de aire es $m = \frac{V_1}{v_1} = \frac{2 \text{ m}^3}{0.0858 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}} = 23.3 \text{ Kg}$

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \quad \textcircled{R} \quad v_2 = \frac{P_1 v_1}{P_2} = \frac{10 \cdot 0.0858}{1.033} = 0.83 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

El volumen total en la condición 2 es: $V_2 = m \cdot v_2 = 23.3 \text{ Kg} \cdot 0.83 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} = 19.34 \text{ m}^3$

El trabajo de expansión es:

$$W_{1\rightarrow 2} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = 23.3 \text{ Kg} \cdot 10 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \cdot 2 \text{ m}^3 \cdot \ln \frac{10}{1.033} = 10578749 \text{ Kg}_f \cdot \text{m}$$

El calor es igual al trabajo: $W = Q = 10578749 \text{ Kg}_f \cdot \text{m} \cdot 0.00234 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}_f \cdot \text{m}} = 24754 \text{ Kcal}$

4.1.4 Transformaciones adiabáticas y politrópicas

Una transformación adiabática es aquella en la que el sistema experimenta cambios en sus parámetros (o sea en su estado) sin intercambiar calor con el medio ambiente. Para sistemas cerrados ideales:

$$\delta Q = dU + \delta W = C_v dT + P dv = 0$$

Para un gas ideal:

$$P = \frac{RT}{v} \quad \textcircled{R} \quad C_v dT + \frac{R}{v} dv = 0$$

Dividiendo por T:

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = 0$$

Esta es una ecuación diferencial a variables separables. Si se integra sobre un intervalo muy pequeño de temperatura o presión, se puede considerar a R' y Cv' constantes. Las variables de integración son P y T, que están relacionadas en forma biunívoca por la ecuación de gases ideales, de modo que a un cierto valor de P le corresponde un único valor de T y viceversa.

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = 0 \quad \textcircled{R} \quad C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = 0 \quad \textcircled{R} \quad \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v} + \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^R = 0$$

$$4 \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v} + \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^R = 0 \quad \textcircled{R} \quad \left[\frac{T_2}{T_1} \right]^{C_v} \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^R = 1$$

Extrayendo raíz $C_v \left[\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{R/C_v} = 1 \right]$ Pero por ser $C_p - C_v = R$ es $\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = 1$

$\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\frac{C_p}{C_v} - 1} = 1$ Reemplazando $\frac{C_p}{C_v}$ por γ , tenemos $\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma - 1} = 1$

En consecuencia:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{R} \quad T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} \quad (4-7)$$

Si reemplazamos v' (por la EGI) es: $v_2 = \frac{RT_2}{P_2} \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = T_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$

Sacando raíz γ en la ecuación anterior obtenemos:

$$T_2 P_2^{\frac{1}{\gamma}} = T_1 P_1^{\frac{1}{\gamma}} \quad (4-8)$$

Luego, si reemplazamos T de la EGI: $T = \frac{vP}{R} \quad \text{R} \quad \frac{v_2 P_2}{R} [P_2]^{-\frac{1}{\gamma}} = \frac{v_1 P_1}{R} [P_1]^{-\frac{1}{\gamma}} \quad \text{R} \quad P_2^{\frac{1}{\gamma}} v_2 = P_1^{\frac{1}{\gamma}} v_1$

Por último, elevando a la potencia γ :

$$P_2 v_2^\gamma = P_1 v_1^\gamma \quad (4-9)$$

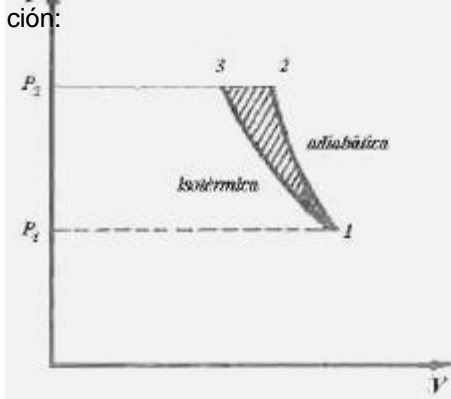
En general la ecuación de la evolución adiabática ideal se puede escribir de tres maneras:

$$P v^\gamma = \text{constante}, \text{ o } T v^{\gamma-1} = \text{constante}, \text{ o } T P^{\frac{1}{\gamma}} = \text{constante}. \quad (4-9)$$

Dado que el diagrama P - V es uno de los más usados para representar transformaciones en sistemas cerrados, interesa obtener la pendiente de la curva que representa la evolución adiabática en este par de ejes. De la ecuación (4-9):

$$P v^\gamma = \text{constante} \quad \text{R} \quad d(P v^\gamma) = v^\gamma dP + \gamma P v^{\gamma-1} dv = 0 \quad \text{R} \\ \text{R} \quad = \quad = \quad \gamma$$

¿Qué significa esto?. El hecho de que la pendiente de la curva que representa la evolución adiabática en el plano P - V sea negativa significa que a medida que P aumenta V disminuye, es decir, la función es monótona decreciente. Para tener un término de comparación, veamos la evolución isotérmica. Para esta evolución:



$$P v = \text{constante} \quad \text{R} \quad d(P v) = P dv + v dP = 0 \quad \text{R}$$

$$\text{R} \quad \frac{dP}{dv} = -\frac{P}{v}$$

Puesto que $\gamma > 1$ para todos los gases, se deduce que la pendiente de la evolución adiabática es mayor que la de la evolución isotérmica. En otras palabras, la curva de la evolución adiabática es más empinada que la curva de la evolución isotérmica.

Por ejemplo supongamos que estamos en un estado que se caracteriza por una presión P_1 y se desea ir a otro estado con una presión P_2 . Para ello podemos hacer la evolución a temperatura constante (curva de la izquierda 1-3) o en forma adiabática (curva de la derecha 1-2). La zona rayada entre ambas curvas representa todas las evoluciones intermedias posibles, denominadas *politrópicas*.

Más adelante veremos que también pueden existir evoluciones politrópicas fuera de esta zona.

El trabajo de expansión o compresión ideal en sistemas cerrados se obtiene fácilmente de la integración de la ecuación: $\delta W = P dV$.

$$\delta W = P dV \quad \text{Si } PV^\gamma = \text{constante} \quad \text{R} \quad \frac{d(PV^\gamma)}{dV} = \gamma P V^{\gamma-1} \quad \text{R} \quad \frac{d(PV^\gamma)}{dV} = \gamma \frac{PV^\gamma}{V} \quad \text{R} \quad \frac{d(PV^\gamma)}{dV} = \gamma \frac{PV^\gamma}{V} \quad (*)$$

De la igualdad anterior se pueden derivar dos expresiones para el trabajo. La primera es la siguiente:

$$W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^{\gamma+1}} dV = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right]$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \gamma} \tag{4-10}$$

La segunda expresión es, retomando la (*):

$$\begin{aligned} W &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} \left[\frac{P_1 V_1}{P_2} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1^{1-\gamma} \right] \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} \left[V_1^{1-\gamma} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} V_1^{1-\gamma} \right] = \frac{P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1 - \gamma} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ &= \frac{P_1 V_1}{1 - \gamma} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \end{aligned}$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \tag{4-10}$$

Ejemplo 4.6 Cálculo de una evolución adiabática.

En un motor Diesel, el aire que inicialmente se encuentra a presión atmosférica y a 20°C se comprime adiabáticamente hasta 35 ata. Se desea saber el volumen y temperatura que adquiere 1 m³ de aire que sufre tal evolución, así como el trabajo que se requiere en la compresión.

Solución

$$v_1 = \frac{RT_1}{P} = \frac{29.3 \cdot 293}{1.033} = 0.83 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{La masa es } m = \frac{V_1}{v_1} = \frac{2}{0.83} = 1.205 \text{ Kg}$$

$$\text{El volumen es } v_2 = v_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0.83 \left(\frac{1}{35} \right)^{\frac{1}{1.4}} = 0.83 \cdot 0.0789 = 0.0655 \text{ m}^3$$

$$\text{La temperatura es } T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 293(35)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 809 \text{ }^\circ\text{K} = 536 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{El trabajo es } W = \frac{PV_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \frac{10330}{1.4 - 1} \left[(35)^{\frac{1.4-1}{1.4}} - 1 \right] = 45495 \text{ Kg}_f \cdot \text{m}$$

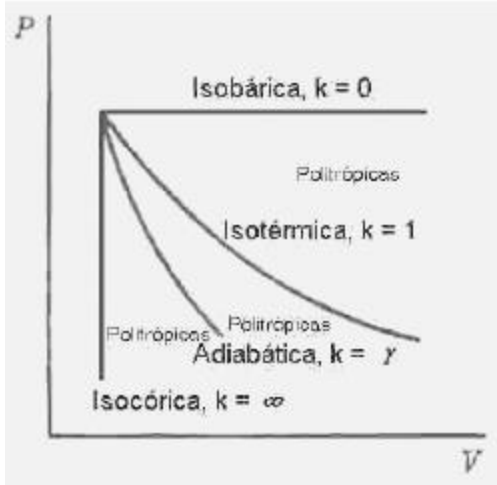
Los procesos reales no son perfectamente adiabáticos. Por ejemplo si se comprime un gas las temperaturas alcanzadas pueden ser tan altas que el recinto donde se comprime disipa importantes cantidades de calor. Además, por razones prácticas conviene refrigerar el recinto, para evitar que las altas temperaturas lleguen a perjudicar las partes mecánicas mas delicadas del compresor. Sin embargo, la refrigeración no es 100% eficaz porque no es capaz de eliminar todo el calor producido, de modo que la evolución tampoco es isotérmica. Es decir que en la práctica la evolución transcurre por un camino intermedio entre la adiabática y la isotérmica. Tanto la adiabática como la isotérmica se deben considerar evoluciones ideales muy difíciles de lograr en la realidad.

A cualquier evolución que se pueda representar por una ley potencial (incluyendo las adiabáticas e isotérmicas) se la denomina *politrópica*. El término “politrópico” no es muy feliz. Etimológicamente es una palabra que proviene de *poli* = muchos y *tropos* = forma, de modo que significa “de muchas formas” lo que no nos dice nada. Es evidente que no existe una sola evolución politrópica sino infinitas. La trayectoria de cada una depende de cómo sea el intercambio de calor y de su magnitud. Las evoluciones isotérmicas y las adiabáti-

cas son, en resumen, formas especiales e idealizadas de las politrópicas. Podemos describirlas mediante la siguiente ley potencial:

$$PV^k = \text{constante} \tag{4-11}$$

Cuando $k = 1$ tenemos una evolución isotérmica. Cuando $k = \gamma$ tenemos una evolución adiabática. Desde el punto de vista gráfico tenemos las distintas posibilidades representadas en el siguiente croquis.



Para las politrópicas se cumplen todas las ecuaciones definidas para las adiabáticas, con la única diferencia que debemos reemplazar el exponente γ por k . Así:

$$PV^k = \text{constante} \quad TV^{k-1} = \text{constante}$$

$$TP^{\frac{k-1}{k}} = \text{constante}$$

y:

$$W = \frac{P_1 V_1}{k} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

$$P_1 V_1^k = P_2 V_2^k \quad \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{k}} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{k}} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{k} = \ln V_1 - \ln V_2$$

$$\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\ln V_1 - \ln V_2} = k$$

Cada evolución politrópica tiene un valor propio de k , que depende de sus características, y que es constante. Si se conocen dos puntos pertenecientes a la curva podemos calcular el valor de la constante k de la siguiente forma. Supongamos que conocemos dos puntos en el diagrama P - V . Sean esos puntos: (P_1, V_1) y (P_2, V_2) . Puesto que se cumple la ecuación de la politrópica podemos escribir:

$$\frac{P_1 V_1^k}{P_2 V_2^k} = 1$$

$$\frac{P_1}{P_2} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^k = 1$$

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) + k \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = 0$$

$$k = - \frac{\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)}{\ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)}$$

Las transformaciones politrópicas requieren que el sistema intercambie energía en forma de calor con el medio, excepto que sean adiabáticas. Por ejemplo en una evolución compresiva será necesario extraer una cierta cantidad de calor del gas hacia el medio mientras que en una expansión politrópica habrá un ingreso de otra cierta cantidad de calor desde el medio hacia el gas.

Por comodidad se acostumbra definir un calor específico para la evolución politrópica de tal modo que se cumpla la siguiente relación.

$$\delta Q_{pol} = n \cdot C_{pol} \cdot dT$$

Esta ecuación es análoga a la (1-5) del capítulo 1, que define el calor específico. En este caso usamos una base molar para expresar la masa y en consecuencia el calor específico politrópico que estamos definiendo será molar. Planteando el Primer Principio para sistemas cerrados:

$$\delta Q_{pol} = dU + \delta W$$

Suponiendo que no exista otro trabajo que el mecánico de expansión o compresión:

$$\delta Q_{pol} = dU + PdV \quad \text{②} \quad dU = \delta Q_{pol} - PdV \quad (*)$$

De la ecuación de la evolución politrópica tenemos:

$$TV^{k-1} = \text{constante}$$

Diferenciando:

$$V^{k-1} dT + T(k-1)V^{k-2} dV = 0$$

Reordenando:

$$\frac{T(k-1)V^{k-2} dV}{V^{k-1}}$$

En consecuencia:

$$V$$

Multiplicando en ambos lados por la presión obtenemos:

$$PdV = \frac{PV}{T} \frac{dT}{k-1}$$

$$T(k-1)V^{k-2} dV = V^{k-1} dT \quad \text{②} \quad \frac{V}{V} = dT \quad \text{③} \quad T(k-1)V^{k-2} (k-1) dV = dT$$

$$T(k-1)dV = dT \quad \text{④} \quad dV = \frac{VdT}{T(k-1)}$$

Pero de la ecuación de los gases ideales:

$$\frac{PV}{T} = nR$$

Luego, resulta:

$$PdV = \frac{nRdT}{k-1}$$

Reemplazando esta expresión en la igualdad (*) obtenemos:

$$dU = \delta Q_{pol} \quad PdV = \delta Q_{pol} + \frac{nRdT}{k-1}$$

Pero de la definición anterior de calor específico para la evolución politrópica se deduce:

$$dU = n \cdot C_{pol} \cdot dT + \frac{nRdT}{k-1}$$

Por otra parte, sabemos de la ecuación (3-14) que:

$$dU = n \cdot C_v \cdot dT$$

de modo que:

$$n \cdot C_v \cdot dT = n \cdot C_{pol} \cdot dT + \frac{nRdT}{k-1}$$

Simplificando n y dT en ambos lados del igual:

$$C_v = C_{pol} + \frac{R}{k-1}$$

Pero como $R = C_p - C_v$ se deduce:

$$C_v = C_{pol} + \frac{C_p - C_v}{k-1}$$

De la ecuación (3-17) sabemos que: $C_p = \gamma C_v$, de donde:

$$C_v = C_{pol} + \frac{\gamma C_v - C_v}{k-1} = C_{pol} + \frac{C_v(\gamma-1)}{k-1}$$

Reordenando:

$$\frac{C_v(k-1)}{k-1} = C_{pol} + \frac{C_v(\gamma-1)}{k-1}$$

Despejando C_{pol} obtenemos:

$$C_{pol} = \frac{C_v(k-1)}{k-1} - \frac{C_v(\gamma-1)}{k-1}$$

Sacando factor común C_v :

$$C_{pol} = C_v \frac{(k-1) - (\gamma-1)}{k-1} = C_v \frac{k-\gamma}{k-1}$$

Y, finalmente:

$$C_{pol} = C_v \frac{k-\gamma}{k-1} \tag{4-12}$$

Entonces, el calor intercambiado por el sistema con el medio se puede obtener de la ecuación siguiente.

$$Q_{pol} = n \cdot C_{pol} \cdot \Delta T \tag{4-12'}$$

Vale la pena analizar la expresión que acabamos de deducir para el calor específico en las evoluciones politrópicas. Supongamos que el exponente politrópico k cumple la condición:

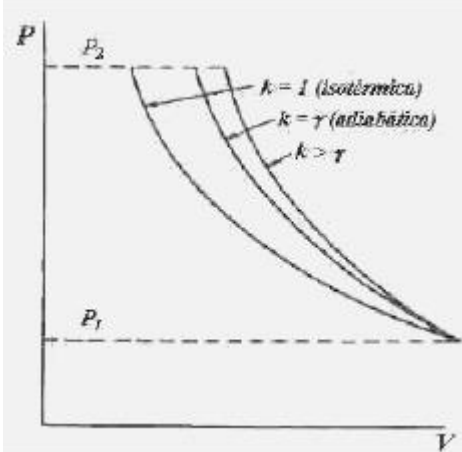
$$1 \leq k \leq \gamma$$

Es decir, k puede tomar los valores entre γ y 1, incluidos los extremos. Cuando k vale γ es obvio que C_{pol} vale 0. Cuando k vale 1 la expresión queda indeterminada, y el calor específico es infinito, pero entonces la evolución es isotérmica y el calor intercambiado se puede calcular por medio de la ecuación (4-6), véase apartado 4.1.3.

Si $k > 1$ analicemos que pasa con C_{pol} admitiendo un ΔT positivo. Si $k \leq \gamma$ significa que C_{pol} es negativo. El calor intercambiado por el sistema es negativo, es decir, el flujo de calor es desde el sistema, el calor sale del sistema, y el sistema se enfría para compensar el aumento de temperatura que está ocurriendo, hay que extraer calor del sistema, hay que enfriar el gas.

¿Puede ser k mayor que γ o menor que 1?. En principio, no existe ninguna razón para que no sea así. La teoría nos dice que cualquier evolución en la que se cumpla la ecuación (4-11) es una politrópica, incluyen-

do los casos especiales en los que $k = 1$ (isotérmica) y $k = \gamma$ (adiabática). Analicemos ahora el caso de una evolución en la que k puede ser mayor que γ .



La situación en cuestión corresponde a la curva de la derecha en la ilustración. Supongamos que las evoluciones de la ilustración representan una compresión desde la presión inicial P_1 hasta la presión final P_2 . Si la evolución es isotérmica se sigue la curva de la izquierda, donde sería necesario *extraer* calor del sistema para evitar que aumente la temperatura por efecto del ingreso de energía que significa el trabajo de compresión realizado. Si la evolución fuese adiabática nos encontramos con la curva del medio, y si fuese politrópica con $k > \gamma$ tenemos la curva de la derecha. Ahora analicemos qué pasa con el calor específico.

De acuerdo a la ecuación (4-12) C_{pol} es positivo. Si es positivo, el calor intercambiado también es positivo, de acuerdo a la ecuación (4-12') admitiendo un ΔT positivo. De acuerdo a la convención de signos adoptada, esto significa que el calor *entra*

al sistema. En otras palabras, esta situación implica una contradicción aparente. Veamos qué condiciones pueden explicar este fenómeno. Imaginemos que se está comprimiendo un gas a muy bajas temperaturas. El aumento de temperatura producido por el agregado de energía en forma de trabajo mecánico no alcanza para calentar el gas hasta la temperatura ambiente, y a través de la aislación pasa energía hacia el gas en forma de calor. Dado que *entra* calor al sistema, el calor específico C_{pol} es positivo y k es mayor que γ . En conclusión, las politrópicas pueden tener cualquier valor del exponente k . Por ejemplo, una evolución politrópica en la que k fuese infinito corresponde a una isócara, que estudiamos en el apartado 4.1.1; ver también la ilustración que sigue a la ecuación (4-11). En este caso, de acuerdo a la ecuación (4-12) tenemos:

$$C_{pol} = \lim_{k \rightarrow \infty} C_V \frac{k - \gamma}{k - 1} = C_V$$

Esto era de esperar, puesto que el calor específico de una evolución a volumen constante es por supuesto el calor específico a volumen constante C_V .

Del mismo modo, para una evolución isobárica tenemos $k = 0$ y entonces el calor específico de acuerdo a la ecuación (4-12) es:

$$C_{pol} = \gamma C_V = C_p$$

Nuevamente, el resultado no nos toma por sorpresa ya que sabemos que el calor específico de una evolución a presión constante es C_p .

4.2 Impulsión de fluidos: bombeo y compresión

Hay seis métodos usados para impulsar fluidos.

1. Por la acción de la fuerza centrífuga.
2. Por desplazamiento volumétrico, realizado mecánicamente o con ayuda de otro fluido.
3. Por impulso mecánico.
4. Por transferencia de cantidad de movimiento de otro fluido.
5. Por fuerza electromagnética.
6. Por gravedad.

El primer método se usa en las bombas y compresores centrífugos. El segundo se usa casi exclusivamente para impulsar líquidos corrosivos en los llamados monta jugos, donde se desplaza un líquido insuflando aire comprimido en un recipiente cerrado. El tercer método es la base de las bombas y compresores alternativos, así como de las bombas y compresores rotatorios. El cuarto método se usa en los eyectores, inductores y bombas de chorro. El quinto es usado solo para impulsar metales líquidos. Por último, la impulsión por gravedad sólo funciona eficientemente en líquidos, ya que los gases deberían tener diferencias de altura gigantescas para que la diferencia de energía potencial sea suficiente para producir el movimiento del fluido, debido a su baja densidad.

Por convención la impulsión de líquidos se llama bombeo, mientras que la impulsión de gases se suele llamar compresión aunque muchas aplicaciones no usan compresores propiamente dichos, sino otros impulsores como ventiladores y soplantes. Por regla general se suele aceptar que un *ventilador* es un elemento de impulsión de gases que no produce una elevación de presión del gas mayor del 3%, lo que con respecto a la presión atmosférica significa un aumento de presión del orden de 30 cm. de agua. Los *soplantes* son elementos impulsores de gases que aumentan la presión alrededor de 40 psig, unas 2.7 atmósferas. Por encima de ese límite, se considera que hay compresión.

Los compresores son máquinas que se usan para aumentar la presión de un gas, un vapor o una mezcla de gases y vapores. La presión del fluido se eleva reduciendo el volumen específico del mismo durante su paso a través del compresor. En otras palabras, el fluido aumenta su densidad a medida que se comprime. Ya hemos aclarado que a la Termodinámica no le preocupan las características constructivas de los equipos que producen las transformaciones que estudia. Desde el punto de vista de las relaciones energéticas, el mecanismo que las produce es irrelevante, del mismo modo que cuando la Física estudia la trayectoria del tiro parabólico no le interesa que el mecanismo impulsor del proyectil sea un cañón o una honda porque la trayectoria es la misma. Sin embargo, es parte de la cultura general de un ingeniero conocer a grandes rasgos los distintos tipos de bombas y compresores, ya que son equipos muy comunes en la industria. Existen dos tipos básicos de impulsores: los de tipo alternativo y los de desplazamiento positivo o rotativos. Los del primer tipo no presentan muchas variaciones en características de diseño. Los del segundo tipo, en cambio, presentan enormes variaciones en características del impulsor, existiendo gran multiplicidad de diseños distintos. Ambos tipos son sistemas abiertos, es decir, con circulación de masa. Vamos a obtener una ecuación de la energía para sistemas abiertos, que servirá para los dos tipos de compresores independientemente de sus diferencias constructivas.

4.2.1 Trabajo de impulsión en sistemas abiertos

De la ecuación (3-12) usando el sistema internacional:

$$\dot{Q} - \dot{W}_o = \dot{m} \left[h + \frac{v^2}{2} + g z \right]$$

Si suponemos que la potencia \dot{W}_o es únicamente trabajo de impulsión, es decir el trabajo que se necesita para impulsar el fluido para atravesar el sistema, podemos distinguir dos casos.

a) Caso de flujo de líquidos

En los líquidos el flujo suele considerarse adiabático, pues si el líquido que se transporta está a temperatura distinta de la ambiente, se suele aislar la tubería. Si su temperatura es la ambiente no habrá intercambio de calor y el flujo también es adiabático. Desarrollando Δh tenemos:

$$h = (u + Pv) = u + (Pv) \otimes \dot{m} \left[u + (Pv) + \frac{v^2}{2} + g z \right] = \dot{W}_o$$

Para los líquidos, que son fluidos incompresibles, la energía interna es sólo función de la temperatura. Por otro lado, la temperatura durante el transporte no varía, y se puede considerar constante. Por lo tanto:

$$\Delta u = 0$$

Además por ser los líquidos incompresibles:

$$\Delta v = 0, \otimes \Delta(Pv) = P\Delta v + v\Delta P = v\Delta P$$

Por lo tanto:

$$\dot{m} \left[v P + \frac{v^2}{2} + g z \right] = \dot{W}_o$$

Pero:

$$v = \frac{1}{\rho}$$

Entonces:

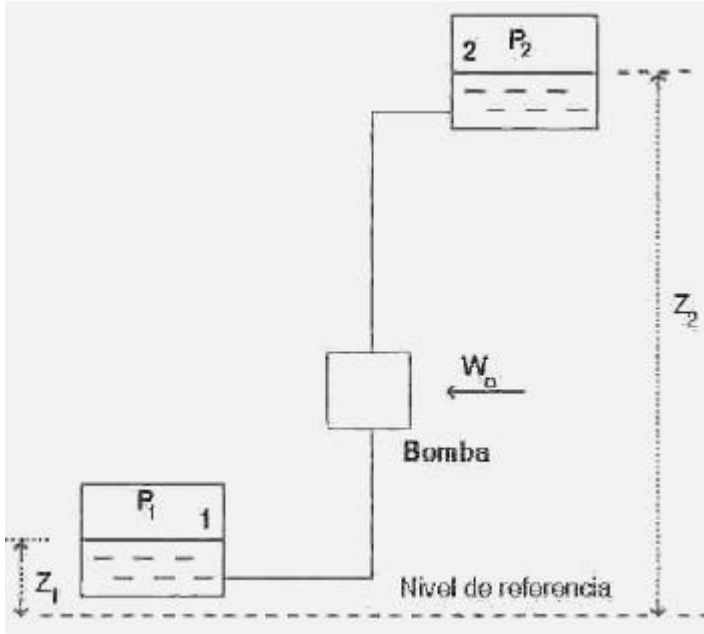
$$\dot{m} \left[\frac{P}{\rho} + \frac{v^2}{2} + g z \right] = \dot{W}_o \tag{4-13}$$

Esta ecuación es conocida en Física y en Mecánica de Fluidos como ecuación de Bernoulli. También es posible deducirla a partir del balance de energía mecánica de una corriente de fluido que experimenta un desplazamiento diferencial contra una diferencia de presión y una diferencia de energía potencial. El resultado de este análisis se conoce con el nombre de ecuación de Euler, por haber sido el primero en plantearlo, y de esta ecuación es posible deducir por integración la ecuación de Bernoulli. Esta es la deducción mas habitual en Mecánica de los Fluidos, pero tiene el inconveniente de que no parte de un balance de energía tan general como el que hemos planteado, sino meramente de un balance de energía mecánica. Como en nuestra deducción no hemos tenido en cuenta los términos que contribuyen con energía térmica al balance total de energía, el resultado es el mismo. La deducción de la ecuación de Euler se puede consultar en cualquier texto de Mecánica de los Fluidos, y es muy sencilla.

Nos detenemos en la ecuación de Bernoulli porque tiene una gran importancia en el análisis de sistemas de flujo de gases y líquidos. Se usa en todo tipo de cálculos de balance de energía mecánica en sistemas de flujo. La forma que vemos aquí no tiene en cuenta el rozamiento. Los efectos de la viscosidad y el rozamiento se estudiarán en el capítulo 13.

Ejemplo 4.7 Análisis de una instalación de impulsión de líquido

Un ejemplo genérico bastante representativo es el del croquis que vemos a continuación.



Para analizarlo hay que elegir las fronteras 1 y 2 en el lugar en que se muestran en el croquis porque allí la velocidad es casi cero, y aproximadamente igual en los dos tanques. Se supone que ambos están cerrados y sometidos a las presiones P1 y P2 respectivamente; z1 y z2 son las alturas con respecto a un nivel de referencia arbitrario.

De la ecuación (4-13) y suponiendo que las velocidades en los tanques son tan pequeñas que se pueden despreciar:

$$m \left[\frac{P}{\rho} + \frac{g}{g_c} z \right] = W_o$$

Veamos un ejemplo numérico.

Se deben elevar 500 Kg/hr de agua desde un tanque abierto situado a nivel del piso de la planta baja de una fábrica hasta una caldera situada a 20 m de altura en la que reina una presión de 10 Kg/cm². ¿Cuál será la potencia teórica de la bomba requerida?

Solución

$$\begin{aligned}
 W_o &= \frac{P_2}{\rho} - \frac{P_1}{\rho} + \frac{g}{g_c} Z_2 = \frac{10^5 \text{ Kg}_f / \text{m}^2}{10} - \frac{10330 \text{ Kg}_f / \text{m}^2}{10} + 1 \frac{\text{m}}{\text{Kg}_f \cdot \text{m}} \cdot 20 \text{ m} \\
 &= 89.67 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}_f} + 20 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}_f} = 109.67 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}_f} \\
 500 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}} &= 0.1388 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} \quad \text{Potencia} = 110 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}_f} \cdot 0.139 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} = 15.29 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{seg}} \\
 &= \frac{15.29}{75} \text{ E } 0.2 \text{ HP}
 \end{aligned}$$

b) Caso de flujo de gases

Retomando la ecuación (3-12). En los gases el efecto de la energía potencial es despreciable. Despreciando además la contribución de las diferencias de energía cinética, que salvo en casos excepcionales son muy pequeñas tenemos:

$$Q \quad W_o = \dot{m} \cdot h \tag{4-13'}$$

Para flujo adiabático:

$$W_o = \dot{m} \cdot h \tag{4-14}$$

Esta ecuación es importantísima porque nos da el trabajo intercambiado independientemente de su signo en términos de variación de entalpía, y sea cual fuere el mecanismo operante: turbina, compresor, etc. Puesto que la entalpía es una propiedad del sistema y no depende del mecanismo, esta ecuación es válida para cualquier mecanismo. Así en una válvula se verifica variación de presión, porque es un obstáculo que

se interpone en el camino y frena el flujo, pero como no se produce ni consume trabajo (aunque sí se disipa energía capaz de producir trabajo), si la evolución es adiabática resulta:

$$\Delta h = 0 \quad (\text{válvulas, restricciones, evolución isentálpica})$$

En el caso de un *compresor politrópico* en el que $\dot{Q} = 0$, tenemos retomando la (4-13'):

$$\dot{Q} = \dot{W}_o = \dot{m} dh \quad \text{Pero } dh = du + d(Pv) = du + P dv + v dP$$

Y además:

$$m(du + Pdv) = \dot{Q} \quad \text{y} \quad m(du + Pdv + v dP) = \dot{W}_o$$

$$\dot{Q} + m(vdP) = \dot{W}_o$$

Es decir:

$m(vdP) = \dot{W}_o$

(4-15)

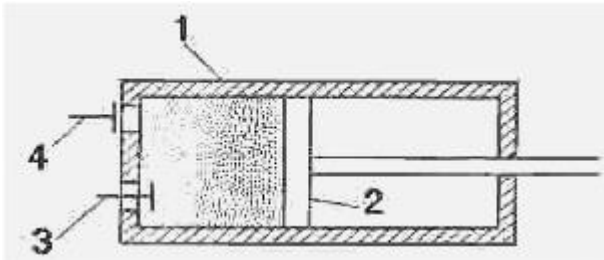
En cuanto al calor que se debe extraer en la camisa de un compresor, si se conoce el exponente politrópico k se debe calcular el calor específico C_{pol} mediante la ecuación (4-12) para usarlo en la expresión (4-12') obteniendo ΔQ_{pol} en función de la diferencia de temperatura ΔT entre el gas y el medio de enfriamiento, por ejemplo el agua de la camisa que rodea al cilindro.

En el caso límite de la evolución adiabática, de la (4-13'):

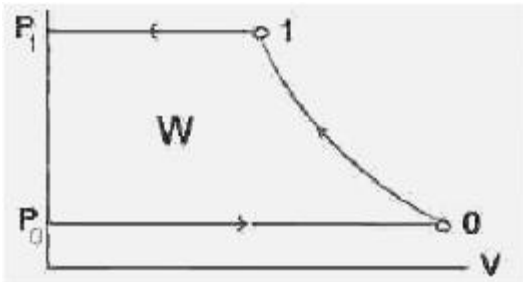
$$\dot{Q} = 0 \quad \dot{W}_o = \dot{m} h \quad \text{pero} \quad \dot{Q} + \dot{m}(vdP) = \dot{W}_o$$

Si $\dot{Q} = 0$ $\dot{m}(vdP) = \dot{W}_o$ y entonces $\dot{W}_o = \dot{m}(vdP)$ que es la (4-15).

4.2.2 Compresores alternativos o recíprocos



En el movimiento de admisión el émbolo 2 se mueve hacia la derecha dentro del cilindro 1, admitiendo gas a la cámara por la válvula de admisión 3 a la presión P_0 . Luego se cierran ambas válvulas, el émbolo comienza a moverse hacia la izquierda y comprime el gas, hasta alcanzar la presión P_1 que basta para vencer la resistencia de la válvula de escape 4. Esta se abre permitiendo la salida de gas a la presión P_1 hasta expulsar el gas de la cámara de modo que pueda retornar el pistón que recomienza el movimiento hacia la derecha; entonces se cierra la válvula de escape y se abre la de admisión. Con este movimiento se reinicia el ciclo.



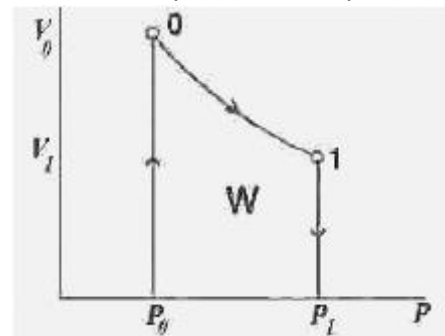
Este es un diagrama idealizado de la evolución, donde se ha omitido el espacio muerto necesario para que el émbolo no choque contra la culata y también las variaciones de presión causadas por la acción de las válvulas. El trabajo requerido para efectuar el ciclo viene dado por el área encerrada por el mismo. Su signo es negativo, pues el ciclo se recorre en el sentido antihorario.

Si se observa el ciclo en un diagrama donde se ha efectuado una rotación de ejes se ve claramente que viene dado por:

$$W = \int_0^1 v dP$$

$$W = \int_0^1 v dP \quad \text{pero} \quad P_0 v_0^\gamma = P_1 v_1^\gamma \quad \text{y} \quad v = v_0 \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\gamma}$$

Entonces:



$$W = \int_{P_0}^{P_1} v_0 P_0^{1/\gamma} \frac{dP}{P^\gamma} = \frac{\gamma v_0 P_0^{1/\gamma}}{1 - \gamma} \left[P_1^{1 - 1/\gamma} - P_0^{1 - 1/\gamma} \right] =$$

$$W = \frac{\gamma v_0 P_0^{1/\gamma}}{1 - \gamma} \left[P_1^{1 - 1/\gamma} - P_0^{1 - 1/\gamma} \right]$$

Operando:

$$W = \frac{\gamma}{1 - \gamma} v_0 P_0^{1/\gamma} P_0^{1 - 1/\gamma} \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{1 - 1/\gamma} - 1 \right] = \gamma \frac{v_0 P_0}{1 - \gamma} \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{1 - 1/\gamma} - 1 \right]$$

Comparando esta última ecuación con la (4-10) que proporciona el trabajo en una evolución adiabática en un sistema cerrado, observamos que el trabajo consumido es mayor cuando el sistema es abierto. ¿Por qué?. Porque en un sistema cerrado sólo se consume energía en comprimir el gas, esto es, en vencer la resistencia que opone la elasticidad del gas. En cambio en un sistema abierto, además de esa energía (que es la misma) se debe gastar más en mover el gas: obligarlo a entrar, y luego obligarlo a salir.

Llamando r a la relación de compresión $r = \frac{P_1}{P_0}$ tenemos:

$$W = \frac{\gamma}{1 - \gamma} v_0 P_0 \left[1 - r^{1/\gamma} \right] \tag{4-16}$$

Los compresores alternativos pueden ser del tipo lubricado o sin lubricar. Si el fluido que se comprime y fundamentalmente el destino del gas lo admite, es preferible un compresor lubricado, porque el desgaste es menor. Es inevitable que una parte del lubricante sea arrastrado por el gas por más que se pongan separadores y filtros, de modo que cuando no se puede tolerar su presencia se deberá usar un compresor no lubricado. Los compresores alternativos tienen piezas en contacto como los anillos o aros de pistón y entre la empaquetadura y la biela, que sufren un desgaste considerable como consecuencia de la fricción. Las válvulas también sufren este desgaste. En los compresores no lubricados, los anillos del pistón y de desgaste se suelen hacer con materiales compuestos, rellenos con teflón, bronce, vidrio o carbón, según sea el gas que se comprime. La empaquetadura también sufre desgaste lo que puede causar fugas por el eje. Las fugas por la empaquetadura se deben enviar a un sistema de quemador o devolverlas a la succión. Parte del desgaste puede deberse a la acción erosiva de la suciedad que entra con el gas. Si este arrastra sólidos se debe limpiar con filtros descartables ubicados en la admisión, por ejemplo cartuchos de papel.

Desde el punto de vista de la acción del pistón se distinguen dos clases de compresores alternativos. Los denominados monofásicos o de simple acción impulsan o comprimen el gas con una sola cara del pistón. Los bifásicos o de doble acción son los que comprimen el gas con ambas caras del pistón.

Desde el punto de vista de la cantidad de etapas se clasifican en compresores de una etapa y compresores multietapa.

Desde el punto de vista de la disposición de los cilindros se clasifican en verticales u horizontales.

Los compresores alternativos abarcan desde una capacidad muy pequeña hasta unos 3.000 pies cúbicos por minuto medidos en condiciones normales. Por lo general los caudales grandes se manejan con compresores centrífugos, que son más compactos. Las aplicaciones más frecuentes de los compresores alternativos son aquellas en las que se manejan presiones altas o muy altas y caudales pequeños o medianos. Los tamaños más bien pequeños, de hasta 100 HP pueden tener cilindros de simple acción enfriados con aire. Los tamaños pequeños de un cilindro y 25 a 200 HP suelen estar enfriados por camisa de agua con pistón de doble acción. Los tamaños mayores de 300 HP deben tener motores de baja velocidad, de acoplamiento directo, de velocidad constante.

En casi todas las instalaciones se disponen los cilindros en forma horizontal y en serie, de modo que presenten dos o más etapas de compresión. La cantidad de etapas de compresión depende del aumento de temperatura por cada etapa, que se aconseja que no supere los 250°F o 120 °C. Conviene que el aumento de presión por etapa no supere 1000 psi.

La relación de compresión total (es decir, el cociente de la presión final sobre la inicial) no conviene que sea mayor de 3 o 3.5. Si es mayor conviene usar dos etapas, y se selecciona la cantidad de etapas de modo que la relación de compresión por etapa sea menor o igual a 3. También se debe tener en cuenta la temperatura a la salida de cada etapa, que no debe exceder los 250°F.

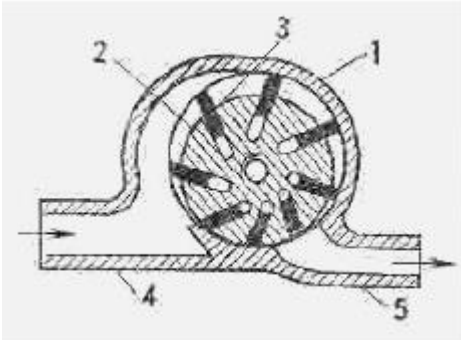
Los usos mas frecuentes de los compresores alternativos son entre otros: para el accionamiento de herramientas neumáticas con presiones del orden de 6 a 7 Kg/cm², en instalaciones frigoríficas de amoníaco con presiones de hasta 12 Kg/cm², para abastecimiento de gas con presiones menores de 40 Kg/cm², para licuación del aire con presiones de hasta 200 Kg/cm² y para hidrogenación y síntesis a presión con presiones de más de 1000 Kg/cm².

4.2.3 Compresores rotativos

Los compresores rotativos se diferencian de los alternativos en que el movimiento del elemento impulsor es giratorio en vez de ser lineal. En los rotativos el papel del pistón o émbolo lo desempeña el rotor. Existen muchos diseños mecánicos de este tipo de compresor, que no podemos describir en detalle por razones de espacio. Nos limitaremos a mencionar las tres grandes clases de compresores rotativos.

1. Compresores de desplazamiento positivo. Incluyen los de paletas, engranajes, lóbulos, tornillos, y otros parecidos. En esta clase la diversidad de diseños mecánicos es mucho mayor que en las otras dos clases.
2. Compresores centrífugos.
3. Compresores de flujo axial o turbocompresores.

Aunque no podemos describir en detalle el funcionamiento de todos los tipos, al menos vamos a dar a grandes rasgos la operación de algunos. Comenzaremos con los de desplazamiento positivo. Como ejemplo tomamos un compresor de paletas rectas.

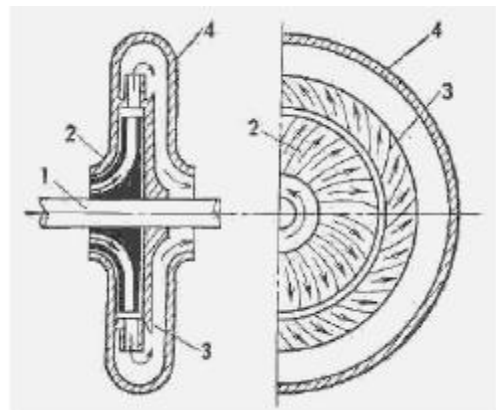


En el compresor de paletas rectas que se observa en el croquis el gas ingresa por la tubería de admisión 4 al recinto de succión situado a la izquierda, donde es tomado por las paletas 3 que giran en el sentido horario. Las paletas están insertas en el cuerpo del rotor excéntrico 2 y se deslizan en sus alojamientos, lo que permite un buen contacto con la envoltura 1 por la acción de resortes en los alojamientos. La porción de gas que se encuentra entre dos paletas vecinas se comprime a medida que avanza hacia la salida 5 debido a que el espacio entre las paletas y el cuerpo disminuye hacia la derecha. El diagrama P-V de la evolución del gas es idéntico al de un compresor alternativo.

Otro caso de compresor de desplazamiento positivo que encuentra gran aplicación es el de lóbulos rotativos, también llamado compresor Roots. Es un compresor de la clase de los compresores de doble rotor o de doble impulsor, que son aquellos que trabajan con dos rotores acoplados, montados sobre ejes paralelos, para una misma etapa de compresión. El compresor Roots encuentra gran aplicación como sobrealimentador de los motores diesel o sopladores de gases a presión moderada. Los rotores, que por lo general son de dos o tres lóbulos, están conectados mediante engranajes exteriores. El gas que entra al compresor queda atrapado entre los lóbulos y la envoltura. Con el movimiento de los rotores resulta comprimido debido al estrecho juego existente entre los lóbulos que se desplazan en el interior de la envoltura.

Otro compresor de desplazamiento positivo muy usado hoy en diversas aplicaciones es el compresor a tornillo. En este tipo la compresión se produce en el sentido axial por el uso de rotores en espiral a la manera de un tornillo sin fin. Acoplando dos rotores de este tipo, uno convexo y otro cóncavo, y haciéndolos girar en sentidos opuestos se logra desplazar el gas, paralelamente a los dos ejes, entre los rotores y la envoltura.

Los compresores centrífugos operan según un principio diferente. En este caso lo que produce la compresión es la fuerza centrífuga que imprimen las paletas al gas. Este tipo de compresor funciona mejor con gases de mayor peso molecular, debido a que la fuerza centrífuga es proporcional a la masa de las moléculas. El movimiento del gas es puramente radial, entrando al compresor por su parte central y saliendo por la periferia. El rotor provisto de paletas móviles 2 está sujeto al árbol 1, que al girar produce la fuerza centrífuga impulsando al gas hacia la periferia, donde se encuentra con las paletas fijas 3 que están sujetas al cuerpo del compresor 4, que disminuyen la velocidad del gas y, a expensas de la disminución de energía cinética, aumentan la presión.

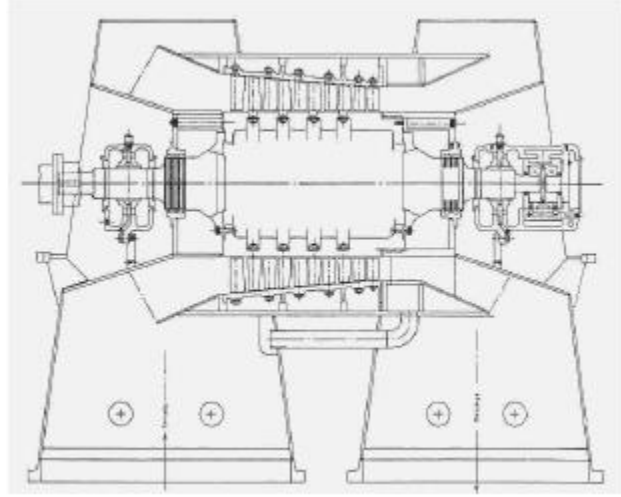
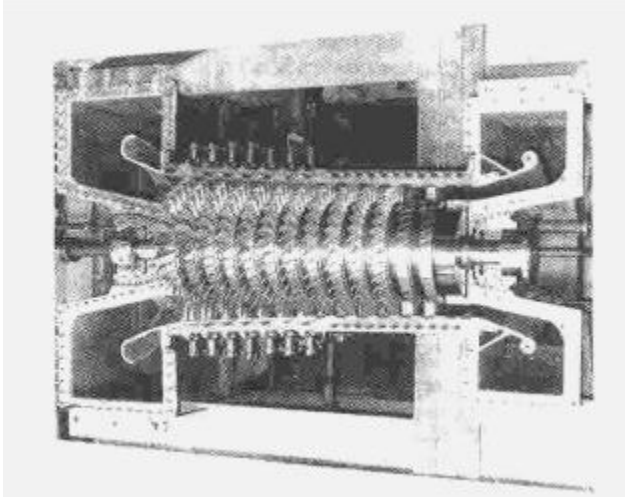


En los turbocompresores el gas se mueve en dirección axial (es decir paralelo al eje del compresor) en vez de tener una dirección radial como sucede en los compresores centrífugos. A medida que avanza a lo largo del compresor encuentra a su paso una gran cantidad de ruedas que giran a muy alta velocidad, cada una

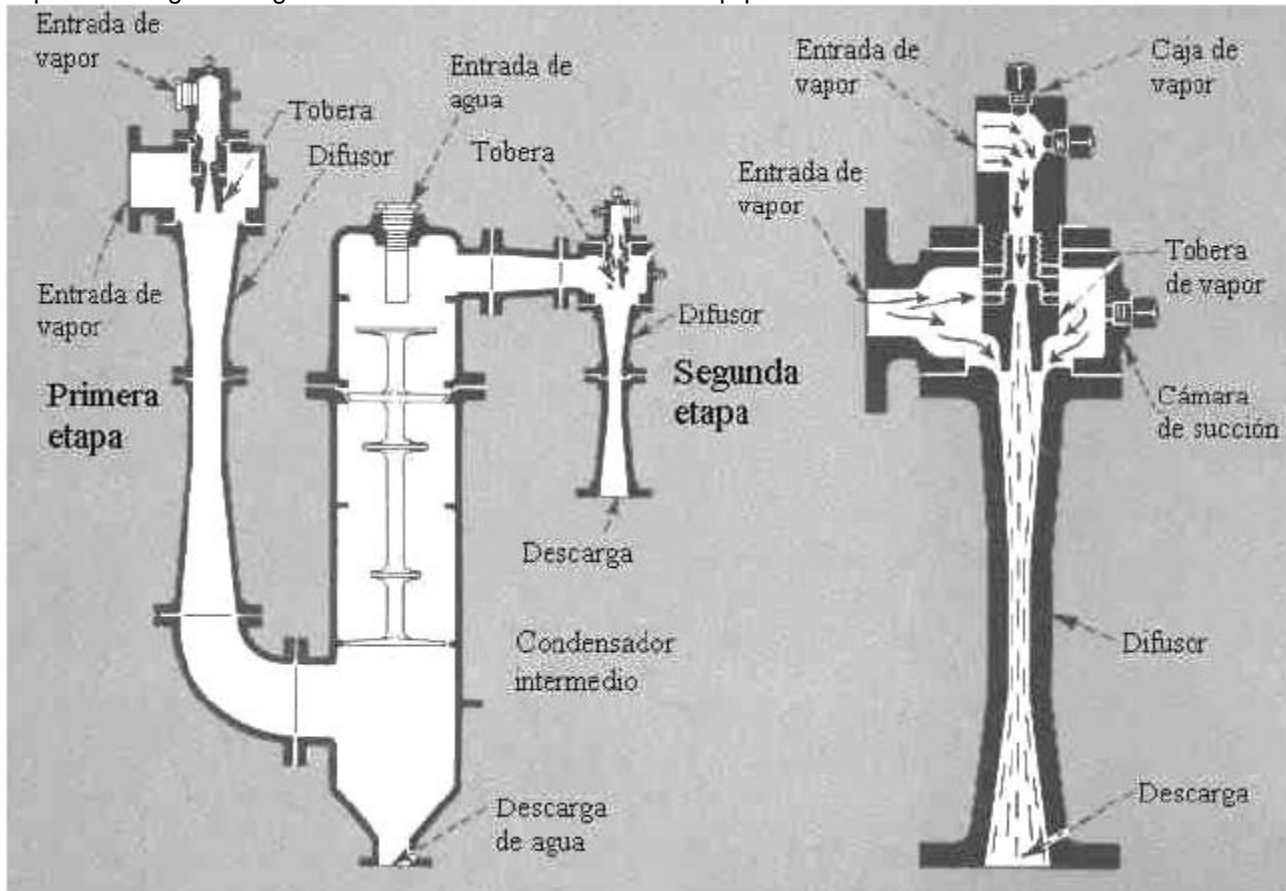
de las cuales tiene una gran cantidad de paletas o alabes. Entre cada par de ruedas hay un conjunto de paletas fijas, que imprimen un cambio de dirección y retardan al gas, produciendo una disminución de energía cinética, con aumento de presión.

Constructivamente los turbocompresores son muy similares a las turbinas, de ahí su nombre. De hecho, algunos llaman *turboexpansores* a las turbinas.

La foto ilustra el rotor de un turbocompresor. A la derecha vemos el corte de un turbocompresor como el de la foto. El ingreso de gas se hace por el extremo izquierdo, y sale comprimido por el extremo derecho.



Además de los compresores rotativos y alternativos, se suele a veces incluir entre los compresores a los eyectores e inductores, que se usan para comprimir gases y para producir vacío. Se basan en la transferencia de cantidad de movimiento al fluido comprimido desde otro fluido llamado fluido motor, generalmente vapor. En la siguiente figura se ilustra la estructura de estos equipos.



A la izquierda vemos un eyector de dos etapas con condensador intermedio. También se construyen eyectores de mayor cantidad de etapas, con y sin condensadores intermedios. En el croquis de la derecha se puede apreciar la trayectoria de las dos corrientes de vapor. El vapor que ingresa por la parte superior es

de alta presión y tiene la misión de arrastrar y comprimir el vapor que ingresa por el costado de la cámara de succión. Los eyectores se usan principalmente para producir vacío. Se suelen encontrar en plantas de energía eléctrica en los condensadores de turbinas de vapor, y también se usan para ayudar la evaporación de soluciones acuosas, en aplicaciones de desaireación, empaquetado al vacío, desodorización, secado, refrigeración, y destilación.

4.2.4 Aplicaciones de los compresores

Los compresores tienen distintos usos según su diseño mecánico y las condiciones de operación. Se los encuentra en una gran cantidad de aplicaciones cuya lista sería demasiado larga para exponerla aquí. Basta decir que los compresores son una de las clases de equipo más frecuente en la industria y los servicios. Por ejemplo, prácticamente no hay hogar ni comercio que no tenga instalado un refrigerador eléctrico o un acondicionador de aire, y en cada uno de ellos hay un compresor.

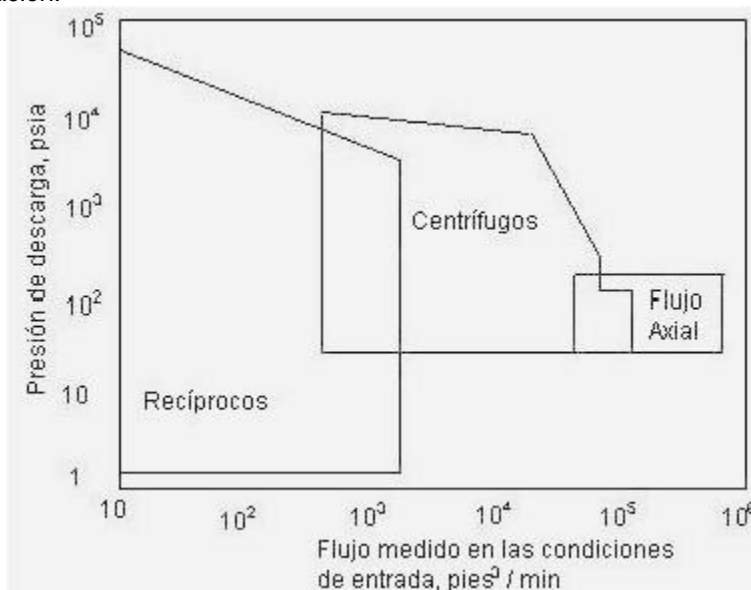
Como ya hemos explicado antes, un compresor puede operar comprimiendo un gas o vapor o produciendo vacío. La siguiente tabla muestra los límites aproximados usuales para distintos tipos de compresores.

Tipo de compresor	Máxima presión de descarga aproximada, Psia	Máxima relación de compresión por etapa	Máxima relación de compresión para el compresor
Alternativos	35000	10	---
Centrífugos	4200	4	10
Rotativos	125	4	4
De flujo axial	90	1.2	6

Prácticamente todos los diseños de compresor pueden funcionar como equipos de vacío y en ese caso reciben la denominación de *bombas de vacío*. Los límites usuales de aplicación de las bombas de vacío se pueden observar en la siguiente tabla.

Tipo de bomba de vacío	Presión de succión aproximada, Torr
Centrífugos	6
Alternativos	0.3
Eyectores	0.005
Rotativos	$1 \cdot 10^{-5}$
De difusión de aceite	$1 \cdot 10^{-7}$

El ingeniero que debe elegir un compresor suele consultar un “mapa” de prestaciones, en el que se representan las distintas zonas de aplicación de las distintas clases de compresores. Este mapa suele ser un diagrama en el que se pone el flujo en el eje horizontal y la presión de descarga en el vertical. El siguiente es un ejemplo representativo del aspecto que tiene un mapa de este tipo. La guía que se obtiene mediante un mapa como éste es sólo indicativa, ya que los distintos tipos de compresor pueden variar ampliamente en los límites de aplicación.

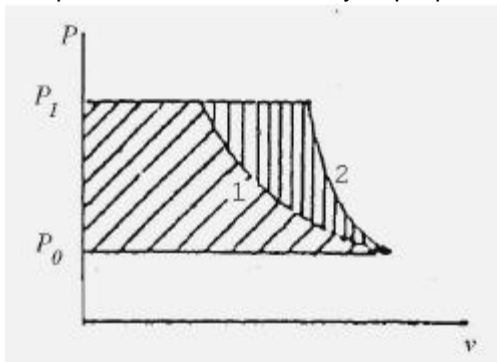


Los turbocompresores pueden tener aumentos de entalpía en el orden de 100 KJ/Kg. Por lo general se venden en versiones multietapa, con hasta 20 etapas. Son capaces de manejar grandes caudales, hasta unos 50 m³/seg medidos en condiciones atmosféricas. Las presiones de salida generalmente no superan

los 10 bar. Los compresores radiales se pueden obtener en una gran variedad de diseños y capacidades, con elevaciones de entalpía del orden de 200 KJ/Kg por etapa. Muchos están diseñados para presiones de salida mayores de 2 bar, con límites superiores muy altos en las versiones multietapa, y caudales de hasta 70 m³/seg medidos en condiciones normales. Los compresores de tornillo se diseñan para presiones mayores de 2 bar en la salida, pudiendo entregar hasta 45 bar. Por lo general están limitados en caudal a unos 12 m³/seg, dependiendo del tamaño. Suelen tener relaciones de compresión r del orden de 7 a 1. Los datos mencionados son valores medios indicativos. Existe una gran dispersión de datos, y se pueden encontrar unidades que operan fuera de estos límites. Además, el comportamiento en algunos tipos difiere según que el compresor haya sido diseñado para comprimir gases livianos (aire, vapor de agua) o mas pesados como los hidrocarburos.

4.2.5 Compresión en múltiples etapas

Comparando la evolución adiabática y la isotérmica, esta última resulta mas ventajosa para la operación de compresión, porque en la compresión adiabática una parte de la energía que suministra el compresor se gasta en calentar el gas. Además, cuando r es muy grande la temperatura final en la compresión adiabática es muy alta, pudiendo perjudicar las válvulas o el lubricante. Por otra parte, el trabajo requerido para la compresión adiabática es mayor que para la compresión isotérmica.



En efecto, se puede ver fácilmente en un diagrama $P-v$ que el área encerrada por el ciclo (y en consecuencia el trabajo) es mayor para la evolución adiabática que para la isotérmica. En el esquema 1 identifica a la isotérmica, 2 a la adiabática. El área rayada en vertical representa el trabajo el trabajo en exceso que se debe realizar en la evolución adiabática respecto a la isotérmica.

La solución lógica a este problema es llevar la evolución a condiciones isotérmicas. Esto no se puede lograr totalmente en la práctica, de modo que lo que se consigue es solo una aproximación. Se puede hacer de varios modos: con aletas disipadoras de calor, encamisando el cilindro y haciendo pasar agua por

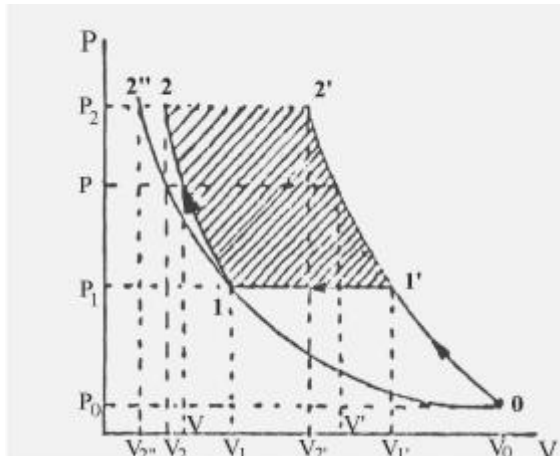
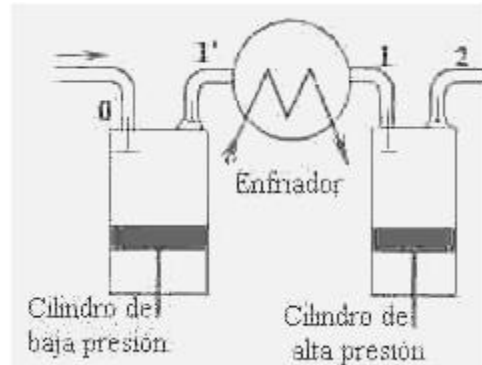
la camisa y de otras formas. Todas estas formas en definitiva no logran llevar a una evolución isotérmica, pero tampoco es adiabática y en consecuencia resulta politrópica.

Los mecanismos disipativos fallan cuando se trata de enfriar un gas sometido a elevadas relaciones de compresión, porque la robustez de la construcción dificulta el pasaje de calor a través de paredes muy gruesas, entonces lo que se hace es comprimir en etapas con enfriamiento intermedio.

Vamos a analizar un compresor alternativo de dos etapas con enfriamiento entre etapas que lleve la temperatura intermedia al valor original de entrada al compresor. Las conclusiones que obtenemos son, no obstante, también válidas para compresores rotativos.

El croquis muestra la disposición física de un compresor alternativo de dos etapas con enfriamiento intermedio entre etapas.

Sea P_0 la presión de entrada al cilindro de baja y P_1 la presión de salida, que también es la de entrada al cilindro de alta. El gas sale con la presión final P_2 . El cilindro de baja presión comprime desde P_0 hasta P_1 .



Luego el gas sale del cilindro de baja y se enfría desde 1' hasta 1 (cuya temperatura es T_0 , o sea que 1 está sobre la isoterma que pasa por el punto 0), y aquí entra al cilindro de alta presión a P_1 y T_0 . Luego se continúa comprimiendo hasta alcanzar P_2 .

El trabajo ahorrado viene representado por el área rayada, o sea lo que se ahorra en dos etapas respecto a una sola etapa que sería la evolución $0 \square 1' \square 2'$ y siendo la evolución en dos etapas la $0 \square 1' \square 1 \square 2$. Si tomamos una presión cualquiera P situada entre P_1 y P_2 , a ella corresponden dos volúmenes, uno en cada adiabática. Llamamos V' al que corresponde a P sobre la adiabática $0 \square 1' \square 2'$ y V al que corresponde a P sobre la adiabática $1 \square 2$. El trabajo ahorrado representado por el área rayada es:

$$W_{\text{ganado}} = \int_1^2 (V_2 - V) dP$$

Por estar sobre la adiabática 0-1-2' es: $P_0 V_0^\gamma = P V^\gamma \Leftrightarrow V = \frac{V_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}}}{P^{\frac{1}{\gamma}}}$

Por estar sobre la adiabática 1-2 es: $P_1 V_1^\gamma = P V^\gamma \Leftrightarrow V = \frac{V_1 P_1^{\frac{1}{\gamma}}}{P^{\frac{1}{\gamma}}}$

Entonces:

$$\begin{aligned} W_{\text{ganado}} &= \int_1^2 (V_2 - V) dP = \int_1^2 \left(\frac{V_1 P_1^{\frac{1}{\gamma}}}{P^{\frac{1}{\gamma}}} - \frac{V_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}}}{P^{\frac{1}{\gamma}}} \right) dP = \\ &= \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[V_1 P_1^{\frac{1}{\gamma}} P_2^{\frac{1}{\gamma}} - P_1^{\frac{1}{\gamma}} P_1^{\frac{1}{\gamma}} - \left(V_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}} P_2^{\frac{1}{\gamma}} - V_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}} P_1^{\frac{1}{\gamma}} \right) \right] = \\ &= \frac{\gamma}{\gamma - 1} V_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}} \left[1 - \frac{V_1 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}}{V_0 \left(\frac{P_0}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \left(P_2^{\frac{1}{\gamma}} - P_1^{\frac{1}{\gamma}} \right) \right] = \\ W_{\text{ganado}} &= \frac{\gamma}{\gamma - 1} V_0 P_0^{\frac{1}{\gamma}} P_0^{\frac{1}{\gamma}} \left[1 - \frac{V_1 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}}{V_0 \left(\frac{P_0}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left(\frac{P_0}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \left(P_2^{\frac{1}{\gamma}} - P_1^{\frac{1}{\gamma}} \right) \right] \end{aligned}$$

Como los puntos 1 y 0 están sobre la misma isoterma es:

$$P_0 V_0 = P_1 V_1 \Leftrightarrow \frac{V_1}{V_0} = \frac{P_0}{P_1} \Leftrightarrow \frac{V_1 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}}{V_0 \left(\frac{P_0}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} = \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{1}{\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}}$$

$$\Leftrightarrow W_{\text{ganado}} = \frac{\gamma V_0 P_0}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \left(\left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \right) \right]$$

En esta última ecuación P_0 , V_0 , γ y P_2 son constantes. Hay que encontrar el valor de P_1 que hace que W_{ganado} sea máximo. Es decir, hay que maximizar una función de P_1 . Para ello derivamos en función de P_1 e igualamos a cero, de donde hallaremos el valor de P_1 que maximiza la función, ya que el valor que minimiza es obviamente $P_1 = P_2$.

Haciendo: $\chi = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$ $C = \frac{\gamma V_0 P_0}{\gamma - 1}$ $A = \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$ queda:

$$W_{\text{ganado}} = C \left[1 - \frac{1}{\chi} \right] (A - \chi) = CA + C - C\chi \quad \frac{CA}{\chi} \Leftrightarrow \frac{d}{d\chi} W_{\text{ganado}} = \frac{CA}{\chi^2} - C = 0$$

Es decir, como $C \neq 0 \Leftrightarrow C \left(\frac{A}{\chi^2} - 1 \right) = 0 \Leftrightarrow \frac{A}{\chi^2} - 1 = 0 \Leftrightarrow \frac{A}{\chi^2} = 1 \Leftrightarrow \chi = \sqrt{A}$

Es decir: $\left\{ \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \sqrt[\gamma]{ \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right. \textcircled{R} \left. \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \sqrt[\gamma]{ \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} } = \frac{P_1}{P_0} \textcircled{R} P_1 = \sqrt{P_0 \cdot P_2} \right.$ y también

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{P_2}{P_1} \tag{4-17}$$

Nótese que P_1/P_0 es la relación de compresión de la primera etapa, y P_2/P_1 es la relación de compresión de la segunda etapa, por lo tanto para que el trabajo ahorrado sea máximo las relaciones de compresión por etapa deben ser iguales. Ahora examinemos los trabajos requeridos en cada etapa. En la etapa de baja presión:

$$W_B = \frac{\gamma}{\gamma-1} v_0 r_0 \left[r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad \text{y en la de alta presión:}$$

$$W_A = \frac{\gamma}{\gamma-1} v_1 r_1 \left[r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad \text{donde } r \text{ es el mismo en ambos.}$$

$$\frac{1}{\gamma}$$

Pero por estar 1 y 0 sobre una isotérmica es $P_0V_0 = P_1V_1$ y por lo tanto los trabajos en ambas etapas también son iguales. Este razonamiento se puede generalizar para N etapas sin mayores dificultades, con el resultado de que la relación de compresión por etapa es la raíz N de la relación de compresión total. El trabajo por etapa es el mismo.

Conclusión: se obtiene mayor economía y menores temperaturas por etapa cuando las relaciones de compresión por etapa son iguales. Entonces los trabajos y potencias consumidos por etapa también son iguales, para cualquier número de etapas.

Ejemplo 4.8 Cálculo de un compresor adiabático.

Un compresor comprime aire desde 80 °F y a 1 ata hasta 300 psig. Admitiendo comportamiento ideal y evolución adiabática calcular la temperatura final y el trabajo consumido.

Datos $\gamma = 1.4$ $R' = 1.987 \text{ BTU}/(\text{Lbmol } ^\circ\text{R})$

Solución

$$\left(\frac{P}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{315}{15} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 1285 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$\text{Trabajo: } W = \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{0.4 \text{ Lbmol } ^\circ\text{R}}{29 \text{ Lbmol}} \right] \left[1285 \right]^{0.286} = 180.56 \text{ Btu}$$

4.3 Cálculo de la potencia de compresores alternativos

Usaremos aquí términos definidos por el *Compressed Air Institute* (USA).

- a) Desplazamiento o cilindrada: volumen real desplazado por el émbolo [volumen/ tiempo]. En compresores de varias etapas a veces el fabricante informa sólo la cilindrada de la primera etapa como si fuera de todo el equipo.
- b) Caudal o capacidad: cantidad de gas movida por el compresor medida en las condiciones de entrada a la primera etapa [volumen/tiempo]. También suele venir expresado en términos de volumen de aire a PTN o sea aire atmosférico.

- c) Rendimiento volumétrico η_v : cociente en % de caudal sobre cilindrada. Nunca es del 100% porque el émbolo nunca puede tocar la tapa del cilindro (culata) porque las válvulas ocupan un volumen llamado "espacio nocivo". Además si no fuese así el émbolo chocaría con las válvulas o la culata produciendo vibración y roturas, y si la biela tuviese una dilatación importante por calentamiento se llegaría a desca-bezar el cilindro.
- d) Rendimiento de la compresión o eficiencia isentrópica: cociente en % de trabajo isentrópico (adiabático) calculado dividido el trabajo real que se debe hacer. Es una característica del equipo, suministrada por el fabricante en base a ensayo. Varía del 85 al 93% en los diseños comunes. Se abrevia η_c .

- e) Rendimiento mecánico: cociente en % del trabajo real requerido, calculado, sobre potencia al freno. Toma en cuenta los rozamientos e ineficiencias de la transmisión mecánica. Varía de 88 a 95%.
- f) Coeficiente de espacio nocivo C : cociente en % de (volumen máximo del pistón menos la cilindrada) sobre la cilindrada, o en otras palabras el porcentaje del espacio de cilindrada que no es útil. Varía desde 0.1 a 0.5% en buenos diseños hasta 30 a 60% para diseños muy robustos.

El rendimiento mecánico se puede estimar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_M = 1 - \frac{\sqrt{PF}}{PF} \quad (PF = \text{potencia al freno por cilindro}) \quad (4-18)$$

Así por ejemplo un compresor de 1000 HP por cilindro debiera tener un rendimiento del orden del 97%, y uno de 100 HP por cilindro debiera tener un rendimiento del orden del 90%. Esto implica una diferencia importante en costo, por lo que se debe tener muy en cuenta, ya que para compresores grandes (digamos 4000 HP) una diferencia de 2% significa una sutil diferencia en precio de unos 10000 a 20000 dólares.

El rendimiento volumétrico se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_v = 0.97 \left[\frac{Z_e}{Z_d} r^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right] C L \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ en la entrada (la variación de } \odot \text{ es pequeña)} \quad (4-19)$$

C es el coeficiente de espacio nocivo dado por el fabricante y propio del equipo; r es la relación de compresión; Z_e es el factor de compresibilidad en las condiciones de entrada; Z_d es el factor de compresibilidad en las condiciones de salida, y L un factor de fuga que toma en cuenta las pérdidas de gas en válvulas y aros del pistón. L puede variar desde 2% hasta un máximo de quizás 5% para pistones y válvulas lubricadas con aceite, y desde quizás 4% hasta quizás 10% para cilindros autolubrificantes de grafito, usados para gases corrosivos o donde no se pueda tolerar ensuciamiento del gas con aceite. Es aconsejable usar $L = 0.01$ para compresores lubricados con aceite y $L = 0.03$ para compresores no lubricados.

La potencia teórica para bajas relaciones de compresión y presión final baja es:

$$\text{Potencia ideal} = \frac{\gamma V_I P}{\gamma - 1} \left(1 - r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \quad (4-20)$$

V_I es el caudal o capacidad expresado en unidades de volumen/tiempo como se describe en el apartado b). La potencia no ideal, corregida para no idealidad causada por presión final alta o naturaleza del gas se puede calcular:

$$\text{Potencia no ideal} = \frac{\gamma V_I P}{(\gamma - 1)(1 - r)} \left(r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \left[\frac{r}{Z_d} \frac{Z_c}{Z_e} \right] + \frac{\gamma - 1}{2\gamma - 1} \left[\frac{Z_d}{Z_e} - 1 \right] \left(r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (4-21)$$

Ejemplo 4.9 Cálculo de un compresor alternativo.

En el ejemplo anterior se intentaba comprimir en condiciones muy desfavorables (relación de compresión $r = 21$). En una sola etapa se recomienda no superar $r = 5$ porque la temperatura sube demasiado. Conviene entonces usar dos etapas. Calcular ahora la potencia de un compresor que tome aire a 75 °F y 14.7 psia y lo eleve en primera etapa a 38.34 psia, con interenfriamiento a 75 °F, elevando en segunda etapa a 100 psia. El rendimiento de compresión es $\eta_c = 0.83$. El rendimiento mecánico es $\eta_M = 0.98$.

Solución

Primera etapa: relación de compresión $r = \frac{38.34}{14.696} = 2.6088$

Temperatura: $T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 535(2.6088)^{0.286} = 703 \text{ }^\circ\text{R}$

Presión: la relación de compresión por etapa debe ser igual en ambas etapas. Por lo tanto: $\frac{P_3}{P_2} = \frac{P_2}{P_1}$

La relación de compresión de la primera etapa es 2.6088 y la de la segunda es $\frac{100}{38} = 2.6082$.

El trabajo para la primera etapa es:

$$W = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R T_1 \left[r^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] = \frac{1.4}{0.4} \cdot 1.385 \frac{\text{Btu}}{\text{Lbmol} \cdot ^\circ\text{R}} \frac{535 \text{ } ^\circ\text{R}}{29 \frac{\text{Lb}}{\text{Lbmol}}} \left[\left(\frac{38}{15} \right)^{0.286} - 1 \right] = 40.44 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}} \text{ (teórico)}$$

Pero este es el trabajo teórico, y como el compresor no es ideal habrá que calcular el efecto de las diversas pérdidas de energía que se computan por medio del rendimiento.

$$W_I = \frac{W}{\eta_c} = \frac{40.44}{0.83} = 48.7 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$$

Puesto que el trabajo por etapa es el mismo, el trabajo teórico de compresión será: $2W_I = 97.4 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$ y el tra-

bajo real consumido será: $\frac{2W_I}{\eta_M} = 99.4 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb}}$

La potencia del motor por unidad de caudal comprimido no será menor de:

$$\frac{\text{Potencia}}{\text{Caudal}} = 99.4 \frac{\text{Btu}}{\text{Lb hora}} \frac{3600 \text{ seg}}{1} \frac{1}{2545 \frac{\text{Btu}}{\text{HP hr}}} = 140 \frac{\text{HP}}{\text{Lb/seg}}$$

4.4 Cálculo de la potencia de turbocompresores

Un turbocompresor se puede describir a grandes rasgos como una turbina que opera en reversa. Sus características constructivas no difieren gran cosa de las turbinas. En general se usan para manejar caudales mayores que los compresores de otros diseños, aunque últimamente se construyen compresores de diversos tipos con grandes capacidades. Normalmente los rendimientos globales de este tipo (se entiende por tal el producto del rendimiento isentrópico por el rendimiento mecánico, $\eta = \eta_c \eta_M$) no superan el 70% y en su mayor parte están entre el 60% y el 65%.

Cuando se comprime una mezcla de gases se puede calcular la potencia mediante un diagrama entálpico de gas o cálculo analítico de entalpía de mezclas. Para gas natural existen diagramas de calor específico y de exponente adiabático γ . Una estimación aproximada se obtiene de:

$$\text{Potencia teórica} = WC_p \Delta T \left[r^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] \tag{4-22}$$

Donde: W es el caudal másico (cociente de caudal volumétrico y volumen específico); C_p y γ son promedios de los valores de entrada y salida; ΔT es la diferencia de temperaturas de entrada y salida. Para N etapas la potencia se puede obtener de la siguiente ecuación:

$$\text{Potencia teórica} = NWC_p \Delta T \left[r^{\frac{\gamma - 1}{N\gamma}} - 1 \right] \tag{4-23}$$

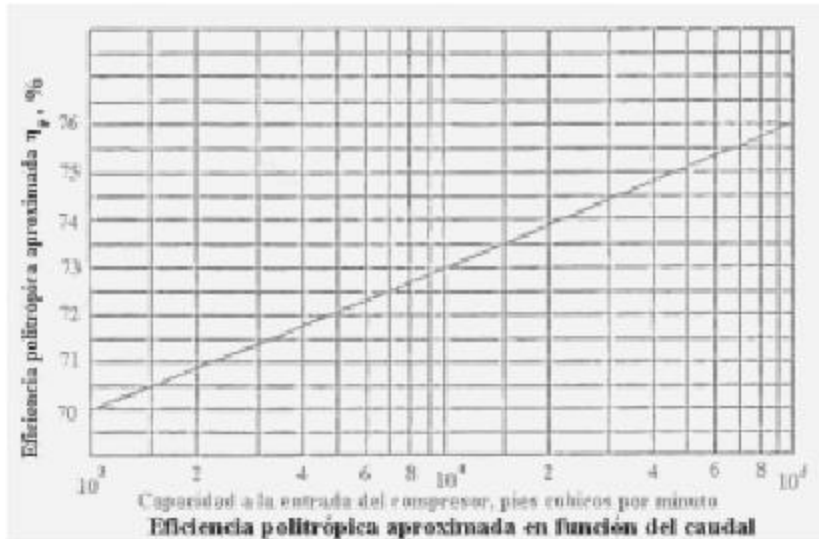
Los otros símbolos son los mismos de la ecuación (4-22).

Estas relaciones teóricas suponen adiabaticidad pero en realidad el compresor opera según una politrópica.

El exponente politrópico k se puede obtener de:

$$\frac{k - 1}{k} = \frac{\gamma - 1}{\gamma \eta_p} \tag{4-24}$$

Donde k es el exponente politrópico, γ es el exponente adiabático y η_p es el rendimiento politrópico (%) que se puede estimar groseramente mediante la siguiente gráfica.



Esta gráfica fue publicada por el *Compressed Air Institute* en base a ensayos realizados sobre varios diseños en función de la capacidad o caudal, en pies cúbicos por minuto medidos en las condiciones de ingreso. También se puede hacer una estimación mediante el siguiente tratamiento generalizado (J. M. Schultz, The polytropic analysis of centrifugal compressors, *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, January 1962, pág. 69 y April 1962, pág. 222). Es el método recomendado por el Manual de Perry.

$$k = \frac{1}{Y - m(1 + X)} \tag{4-25}$$

$$m = \frac{ZR'}{Cp^2} (\eta_p + X) \tag{4-26}$$

Z , Cp' , X e Y son valores medios entre las condiciones de entrada y salida. Los valores de X e Y se pueden obtener de las siguientes expresiones, válidas para $P_r < 0.9$, $T_r < 1.5$ y $Z > 0.6$:

$$X = 0.1846(8.36)^{1/Z} - 1.539 \tag{4-27}$$

$$Y = 0.074(6.65)^{1/Z} + 0.509 \tag{4-28}$$

Como antes Z es el valor promedio de los valores de ingreso y salida. La potencia se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Potencia} = \frac{Q_1 P_1 Z \left[\left(\frac{k-1}{k} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]}{\eta_p \frac{k-1}{k}} \tag{4-29}$$

Q_1 y P_1 son capacidad y presión respectivamente en las condiciones de salida. A este valor se le suele sumar de 30 a 50 HP en concepto de pérdidas por rozamiento.

¿Qué conclusiones podemos deducir de la relación (4-24) y de la gráfica respecto a los valores relativos de k y de γ ? En primer lugar de la gráfica resulta evidente que el rendimiento politrópico η_p es siempre menor que 1 en tantos por uno. De ahí deducimos:

$$\frac{k-1}{k} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{1}{\eta_p} \quad \text{Ⓜ} \quad \frac{k-1}{k} > \frac{\gamma-1}{\gamma} \quad \text{Ⓜ} \quad 1 - \frac{1}{k} > 1 - \frac{1}{\gamma} \quad \text{Ⓜ} \quad \frac{1}{k} > \frac{1}{\gamma} \quad \text{Ⓜ} \quad k < \gamma$$

Esto significa que en los turbocompresores el exponente politrópico es *siempre* mayor que el exponente adiabático.

Ejemplo 4.10 Cálculo de un turbocompresor.

Hay que comprimir un gas natural que contiene metano, etano, propano, butano y nitrógeno desde 250 psia (17 ata) y 100 °F (38 °C) hasta 593 psia (40 ata) a razón de 102000 pies /min (2889 m /min o 48.14 m /seg) medidos a PTN.

Datos

Los datos se resumen en la tabla siguiente.

Componente	% Vol	PM	% VolxPM	%Peso	Cp	%PesoxCp
Metano	0.832	16	15.35	0.675	0.526	0.355
Etano	0.085	30	2.56	0.130	0.409	0.053
Propano	0.044	44	1.94	0.098	0.386	0.038
Butano	0.027	58	1.57	0.080	0.397	0.032
Nitrógeno	0.012	28	0.33	0.017	0.248	0.004
	1.000		19.75	1.000		0.482

Solución

Puesto que nos interesa un cálculo rápido, usaremos reglas de Kay. Como se recordará, estas reglas fueron estudiadas en el apartado 2.3.2.2 del capítulo 2. En la segunda columna de la tabla tenemos las fracciones molares. La cuarta columna resume el producto (xi · PMi) de modo que la suma nos da PMm = 19.75.

Por lo tanto, siendo: $R = 1544 \frac{(\text{Lb}_f \cdot \text{pie})}{^\circ\text{R} \cdot \text{Lbmol}}$ $\textcircled{R} R = \frac{1544}{PM_m} = 78.3 \frac{(\text{Lb}_f \cdot \text{pie})}{^\circ\text{R} \cdot \text{Lb}}$

El % en peso se obtiene: $\% \text{ PESO}_i = x_i \frac{PM_i}{PM_m}$

El Cp_m se obtiene: $Cp_m = (\% \text{ Peso}) \cdot Cp_i$ (última columna) = 0.482.

Las reglas de Kay son: $Pc_m = x_i \cdot Pc_i$ $Tc_m = x_i Tc_i$

Cp $Cv = R$ $\textcircled{R} Cv = Cp$ $R = 0.482 \frac{78.3(\text{Lb}_f \cdot \text{pie})}{(\text{Lb}_f \cdot \text{pie})} = 2.37$

La relación de compresión (una etapa) es: $r = \frac{P_2}{P_1} = \frac{593}{250} = 2.37$
 De gráfica: $\eta_p = 75\%$ $\textcircled{R} \frac{k}{\gamma} = \frac{1.27}{0.75} = 1.7$ $\eta_p = 0.283$

$T_2 = T_1 r^{\frac{k-1}{k}} = 560 \cdot 2.37^{0.283} = 715 \text{ } ^\circ\text{R}$

El cálculo de propiedades seudo críticas se resume en la siguiente tabla.

COMPONENTE	xi	Pci	xi Pci	Tci	xi Tci
Metano	0.832	673.1	560	343.5	276
Etano	0.085	708.3	60	550.5	47
Propano	0.044	617.4	27	666.2	29
Butano	0.027	550.7	15	765.6	21
Nitrógeno	0.012	492.0	6	227.2	3
	1.000		Pcm = 668		Tcm = 376

$Tr_1 = \frac{560}{376} = 1.49$ $Pr_1 = \frac{250}{668} = 0.374$ de donde $Z_1 = 0.97$ (gráfica)

$Tr_2 = \frac{715}{376} = 1.9$ $Pr_2 = \frac{593}{668} = 0.89$ de donde $Z_2 = 0.97$ (gráfica)

m se debe calcular a PTN (60°F y 14.7 psia) porque Q (caudal volumétrico) está dado a PTN.

$$m = \frac{Q}{v} \quad v = \frac{RT}{P} = \frac{78.3 - 520}{14.7 - 144} = 19.23 \frac{\text{pie}^3}{\text{min}} \quad m = \frac{102000}{19.23} = 5303 \frac{\text{Lb}}{\text{min}}$$

Q_I (en las condiciones de entrada, a 100°F y 250 psia) es: $Q_I = m \cdot v_I = m \frac{Z_I R T_I}{144 P_I} = 6265 \frac{\text{pie}^3}{\text{min}}$

Con Q_I en la gráfica hallamos $\eta_p = 72.4 \text{ (R)} = 0.294$

Por lo tanto la potencia es, de acuerdo a la ecuación (4-29):

$$HP = \frac{Z_I P_I \left[\frac{r}{k} - 1 \right]}{k} = \frac{Z_I + Z_I}{2}$$

$$Z = \frac{Z_I + Z_I}{2}$$

$$HP = \frac{0.97 \cdot 6265 \cdot 250 \left[\frac{2.37}{0.294} - 1 \right]}{1} = 9000 \text{ HP}$$

$$4 \text{ HP} = 229 - 0.724 \cdot 0.294$$

4.5 Procesos de mezclado

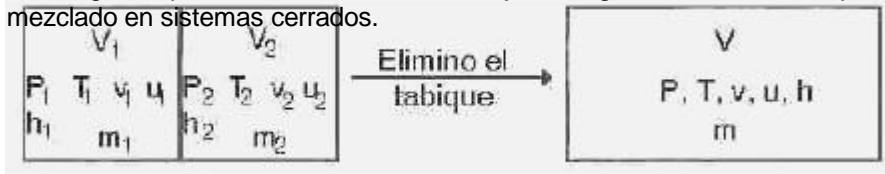
Este tipo de proceso es habitual en la industria. Se puede realizar un mezclado por diversos motivos; algunos ejemplos son: recirculación (en hornos, en reactores, etc.), desobrecalentamiento de vapor, mezcla de líquidos de distinta composición y temperatura, etc. Se puede clasificar en tres clases.

1. Mezclado en sistemas cerrados.
2. Mezclado continuo, es decir, como proceso de flujo.
3. Mezclado al llenarse un volumen.

En el presente análisis nos ocuparemos de los procesos de mezcla ideal. Esto significa que las sustancias se mezclan sin reacción química ni interacciones de ninguna índole, en los términos que hemos definido en el capítulo 2, apartado 2.3.1.

4.5.1 Procesos de mezclado en sistemas cerrados

El mezclado en sistemas cerrados es un proceso que no se da mucho en la práctica pero tiene interés teórico. Algunos procesos en sistemas de flujo en régimen transitorio se pueden analizar como procesos de mezclado en sistemas cerrados.



Supongamos tener dos gases en sendos compartimientos separados por un tabique que divide en dos a un recinto cerrado de volumen V . En un momento dado se retira el ta-

bique permitiendo la mezcla. Asumimos que el proceso es adiabático, lo que es bastante razonable si ocurre rápidamente. Fijamos la frontera de modo que abarque la totalidad del recinto, así que el sistema es cerrado. Puesto que el recipiente no cambia de volumen, el trabajo mecánico de expansión es cero. Por la ecuación (3-7) del Primer Principio para sistemas cerrados y en ausencia de otro tipo de trabajo tenemos:

$$\delta Q = dU + \delta W = 0 \text{ (R)} \quad dU = 0$$

La masa del sistema después de la mezcla es m . Es evidente que:

$$m = m_1 + m_2$$

Un balance de energía interna demuestra que, puesto que la energía interna se conserva, resulta:

$$m u = m_1 u_1 + m_2 u_2 \text{ (R)} \quad u = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \tag{4-30}$$

En cambio la entalpía no es aditiva. En efecto, por el Primer Principio para sistemas cerrados, de la ecuación (3-7") sabemos que:

$$\delta Q = dH - V dP = 0 \text{ (R)} \quad dH = V dP$$

Pero puesto que la presión varía como consecuencia de la mezcla a volumen constante, $dP \neq 0$ de donde resulta que la entalpía también varía. Si el proceso no es isentálpico no se puede postular aditividad de la entalpía, porque no se conserva.

Por analogía con la ecuación (4-30) podemos plantear:

$$v = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \tag{4-31}$$

La temperatura después del proceso de mezcla se puede obtener a partir de la ecuación (4-30). Asumiendo comportamiento ideal es:

$$u_1 = C_{v1} T_1 \quad u_2 = C_{v2} T_2 \quad u = C_v T$$

Dado que el calor específico a volumen constante de una mezcla ideal cumple las reglas aditivas del apartado 2.3.1 del capítulo 2, sobre la base de la ecuación (2-65) podemos plantear:

$$m C_v = m_1 C_{v1} + m_2 C_{v2}$$

Reemplazando en la ecuación (4-30) tenemos:

$$C_v T = \frac{m_1 C_{v1} T_1 + m_2 C_{v2} T_2}{m} \quad \textcircled{R} \quad T = \frac{m_1 C_{v1} T_1 + m_2 C_{v2} T_2}{m C_v}$$

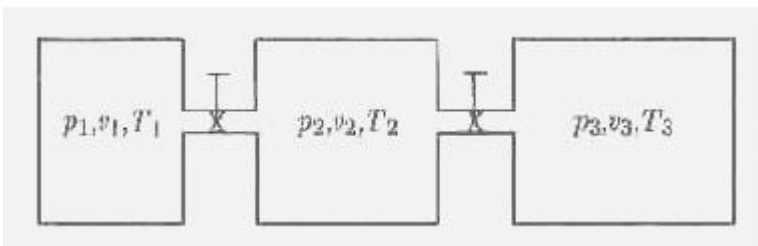
En consecuencia resulta:

$$T = \frac{m_1 C_{v1} T_1 + m_2 C_{v2} T_2}{m_1 C_{v1} + m_2 C_{v2}} \tag{4-32}$$

Puesto que la mezcla es ideal, se debe cumplir la ecuación (2-7) del capítulo 2 de modo que:

$$PV = mRT \quad \textcircled{R} \quad P = \frac{mRT}{V} = \frac{(m_1 + m_2)RT}{V}$$

Si los gases son distintos, R se obtiene aplicando la ecuación (2-58ⁿ) del apartado 2.3.1. 1 del capítulo 2, o alternativamente la ecuación (2-63) o la (2-64^l) del apartado 2.3.1.2 del capítulo 2.



Este razonamiento se puede aplicar a cualquier cantidad de gases sin dificultad. Por ejemplo, imaginemos tres recipientes conectados por conductos de gran diámetro con válvulas originalmente cerradas, que en un instante se abren y permiten la mezcla de gases distintos con distintos estados iniciales, como se aprecia en el croquis. Asumiendo com-

portamiento ideal la energía interna es solo función de la temperatura, y como durante el mezclado ideal la energía interna permanece constante, se puede plantear igual que antes:

$$\begin{aligned} m u &= m_1 u_1 + m_2 u_2 + m_3 u_3 \quad \textcircled{R} \\ m C_v T &= m_1 C_{v1} T_1 + m_2 C_{v2} T_2 + m_3 C_{v3} T_3 \quad \textcircled{R} \\ T &= \frac{m_1 C_{v1} T_1 + m_2 C_{v2} T_2 + m_3 C_{v3} T_3}{m C_v} \end{aligned}$$

Puesto que el calor específico a volumen constante de una mezcla ideal es aditivo, podemos escribir:

$$m C_v = m_1 C_{v1} + m_2 C_{v2} + m_3 C_{v3}$$

En consecuencia resulta:

$$T = \frac{m_1 C_{v1} T_1 + m_2 C_{v2} T_2 + m_3 C_{v3} T_3}{m_1 C_{v1} + m_2 C_{v2} + m_3 C_{v3}}$$

Si aplicamos la ecuación de estado para la mezcla ideal que la presión luego de la mezcla es:

$$P = \frac{(m_1 + m_2 + m_3)RT}{V}$$

Alternativamente, si no contamos con las masas se puede aplicar la ley de gases ideales a cada componente obteniendo:

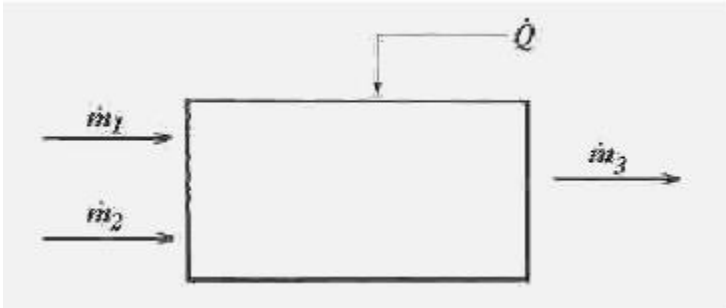
$$P = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2 + P_3 V_3}{V} = \frac{P_1 V + P_2 V + P_3 V}{V_1 + V_2 + V_3}$$

Estas ecuaciones se pueden extender sin dificultad a mayor cantidad de gases.

4.5.2 Procesos de mezclado en sistemas abiertos en régimen permanente

Vamos a analizar un proceso de mezclado en régimen permanente. Normalmente el mezclado en régimen permanente es a presión constante. Admitiendo que se cumplen todos los requisitos listados en el apartado 3.5.3, analicemos una situación como la del esquema siguiente.

Evidentemente nos podemos plantear dos ecuaciones de balance, una de balance de masa y otra de balance de energía, asumiendo estado estable.



El balance de masa se obtiene aplicando la ecuación (3-10) y el balance de energía se obtiene aplicando la ecuación (3-12), despreciando las contribuciones de energía cinética y potencial.

$$m_1 + m_2 = m_3 \tag{4-33}$$

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 + \dot{Q} = m_3 h_3 \tag{4-34}$$

Estas dos ecuaciones nos permiten hallar una solución analítica cuando la cantidad de

incógnitas es menor o igual a dos. Procedimientos no analíticos nos permiten resolver situaciones con mayor cantidad de incógnitas, minimizando o maximizando en función de un criterio clave. Véase el capítulo sobre Optimización en el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry.

Cuando el mezclado es adiabático la ecuación (4-34) se modifica de la siguiente forma.

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = m_3 h_3 \quad \textcircled{R} \quad h_3 = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2} \tag{4-35}$$

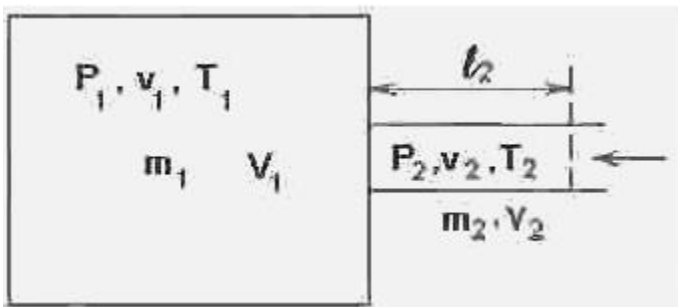
Asumiendo comportamiento ideal por un razonamiento análogo al del apartado anterior podemos obtener la temperatura de la corriente 3.

$$T = \frac{m_1 C_{p1} T_1 + m_2 C_{p2} T_2}{m_3 C_{p3}} \tag{4-36}$$

En esta última ecuación C_{p3} se obtiene aplicando la ecuación (2-58) del capítulo 2.

4.5.3 Procesos de mezclado al llenarse un volumen

En este tipo de procesos tenemos una masa m_1 de un fluido ocupando un recinto y se le agrega una masa m_2 de otro fluido. El proceso puede ser continuo o discontinuo. En el proceso continuo dos o mas corrientes de fluido ingresan a una cámara o recipiente y se mezclan saliendo otra corriente de fluido mezclado, en cuyo caso nos encontramos en la situación que se trata en el apartado anterior. Por lo tanto no lo consideramos aquí, puesto que ya fue analizado.



En el proceso discontinuo (también llamado proceso por lotes o proceso *batch*) una o mas corrientes llegan al recinto pero no sale nada del mismo, como vemos en el croquis.

Si el proceso es discontinuo y a volumen constante, los fluidos tienen que ser gases, de otro modo reventaría el recipiente. Por lo tanto el proceso de mezclado de líquidos se tiene que hacer a presión constante, pero esa cuestión no es el tema de este apartado.

En el caso de mezclado discontinuo de gases a

volumen constante existirá un trabajo de entrada de la masa m_2 de gas. El proceso en cualquier caso es en régimen transitorio, porque no se cumple la ecuación (3-10) de continuidad.

Analicemos el proceso de mezclado de gases a volumen constante. Supongamos que el proceso es adiabático, y que tomamos un sistema cerrado equivalente que contiene un volumen V_1 del gas 1. En la tubería por la que ingresa gas 2 al recinto se instala un pistón ideal de modo que el sistema quede cerrado. De esta manera evitamos el inconveniente del régimen transitorio. El pistón está localizado a una distancia l_2 del recipiente, siendo el valor de l_2 tal que contenga el volumen V_2 del gas 2 que entra.

Nos ubicamos en el instante anterior a que se inicie el proceso de mezcla. El sistema incluye dentro de sus fronteras todo el recipiente y la tubería en una longitud l_2 hasta el pistón. La energía interna del sistema es la suma de las energías internas de los gases por separado.

$$U_i = m_1 u_1 + m_2 u_2$$

El gas **2** entra al recinto de volumen V_1 con un volumen específico v_2 de modo que el trabajo requerido para inyectarlo es:

$$W = m_2 P_2 v_2 \quad (4-37)$$

El signo es negativo porque es trabajo realizado sobre el sistema. La masa que contiene el sistema luego de inyectar el gas **2** es:

$$m = m_1 + m_2$$

La energía interna del sistema es ahora:

$$U_f = m u_f$$

Como el proceso es adiabático y el sistema es cerrado, corresponde aplicar la ecuación (3-7) de modo que:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Pero como el proceso es adiabático, resulta: $dU = -\delta W$

Puesto que el trabajo es negativo, la energía interna aumenta.

$$U = U_f \quad U_i = m(u_f - u_i) = W \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad m u_f = U_i \quad W = m_1 u_1 + m_2 u_2 + m_2 P_2 v_2 \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad u_f = \frac{m_1 u_1 + m_2 (u_2 + P_2 v_2)}{m_1 + m_2}$$

Es decir, puesto que $H = U + PV$:

$$u_f = \frac{m_1 u_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2} \quad (4-38)$$

El volumen es constante e igual a V_1 de modo que es fácil calcular el volumen específico del gas mezclado.

$$v = \frac{V_1}{m} = \frac{V_1}{m_1 + m_2}$$

Dado que la mezcla es ideal se debe cumplir la ecuación (2-7) del capítulo 2 de donde resulta:

$$PV = mRT \quad \textcircled{R} \quad P = \frac{mRT}{V_1} = \frac{(m_1 + m_2)RT}{V_1}$$

Si los gases son distintos, R se obtiene aplicando las leyes de las mezclas ideales del capítulo 2.

La temperatura se obtiene a partir de la ecuación (4-38). Asumiendo comportamiento ideal, esta se puede expresar en la forma siguiente.

$$u_f = \frac{m_1 u_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2} \quad \textcircled{R} \quad C_{v_f} T_f = \frac{m_1 C_{v_1} T_1 + m_2 C_{p_2} T_2}{m_1 + m_2} \quad \textcircled{R}$$

$$T_f = \frac{m_1 C_{v_1} T_1 + m_2 C_{p_2} T_2}{C_{v_f} (m_1 + m_2)} \quad (4-39)$$

En cuanto al calor específico del gas que resulta de la mezcla, se puede calcular mediante la ecuación (2-58') del capítulo 2.

Si se trata de dos masas distintas de un mismo gas entonces $C_{v_1} = C_{v_2} = C_{v_f} = C_v$. Simplificando C_v a la derecha resulta:

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 \gamma T_2}{m_1 + m_2} \quad (4-40)$$

4.6 Calor de reacción

La Termodinámica puede ayudar a comprender mejor lo que sucede en sistemas en los que se produce una reacción química. Esto tiene una enorme importancia práctica, porque la combustión es una reacción química de oxidación. Dado que no existen muchos procesos industriales en los que no haya alguna combustión, este tema tiene gran interés para los ingenieros. Dicho sea de paso las conclusiones que se obtienen con las leyes de la Termodinámica también se pueden aplicar a las reacciones nucleares.

La Termodinámica estudia las reacciones químicas o nucleares basándose en los principios de conservación de la masa y de conservación de la energía. El hecho de que la composición del sistema cambie como consecuencia de la reacción química no afecta a estos principios, que siguen siendo válidos. En efecto, ¿porqué no habrían de serlo?. Puesto que son principios fundamentales de la Naturaleza se deben cumplir siempre, incluso en los sistemas en los que hay reacciones químicas o nucleares.

Las reacciones químicas habitualmente se producen a volumen constante o a presión constante. La reacción típica de volumen constante es la que se realiza en autoclave, en tanto que las reacciones a presión constante son características de los reactores continuos. Estos normalmente operan a presión atmosférica. Analizaremos un sistema con reacción química que evoluciona a temperatura constante. Realmente no es preciso que la temperatura permanezca constante a lo largo de toda la evolución sino que los valores al inicio de la reacción y al final de la misma sean iguales. Por ejemplo, podemos imaginar una reacción en la que los reactivos están a 25 °C al iniciarse la misma, pero a lo largo del proceso la temperatura varía en una magnitud apreciable, terminando con un valor completamente distinto al del comienzo. Por algún medio modificamos la temperatura hasta llevarla al valor original, llevando cuenta de la cantidad de energía invertida en todo el proceso. El resultado final es el mismo que si la temperatura permanece constante. Este tipo de sistema involucra la mayoría de los casos de interés práctico como la combustión. En ese caso el calor de reacción se reemplaza por una magnitud experimental similar llamada *poder calorífico*.

4.6.1 El calor de reacción y la energía interna

Muchos ingenieros tienen una imagen vaga o equivocada de lo que es el calor de reacción y qué papel juega en la vida real. Este problema es particularmente frecuente entre los Ingenieros Mecánicos, que están acostumbrados a pensar en términos de energía mecánica mas que en términos de energía química. Muchos estudiantes y no pocos ingenieros no entienden realmente de donde sale la energía térmica que se produce cuando se quema un combustible. Cuando se les pregunta sobre el origen o la naturaleza de esa energía responden en términos vagos, o no responden, o dicen que nunca se lo plantearon.

Sin embargo, la idea no es complicada y se puede entender fácilmente a poco que se reflexione sobre ella. Imaginemos una sustancia común y corriente como el azúcar. En esta época tan preocupada por la salud y el aspecto personal todos estamos familiarizados con el concepto de contenido calórico de los alimentos, especialmente de los azúcares. Sabemos que estos engordan; lo primero que le dicen a uno cuando va al médico con un problema de exceso de peso es que tiene que cuidar la dieta, tratando de integrarla con alimentos de bajo contenido calórico. Está claro que nuestro cuerpo transforma los alimentos en energía *mecánica*, que se manifiesta en los motores que son los músculos, y *térmica*, que necesitamos en invierno y que tanto nos molesta en verano. Para ello nuestro organismo cuenta con una batería de reacciones químicas que convierten el alimento en calor y energía muscular, y el excedente no utilizado se transforma en grasa, que es una forma de almacenar alimento para las épocas de vacas flacas.

Ahora, la pregunta que hay que plantearse es la siguiente. ¿De dónde viene toda esa energía?. La respuesta no resulta obvia, porque normalmente no nos detenemos a indagar el origen de los alimentos, simplemente vamos al comedor y nos servimos. Pero sea cual fuere el origen del alimento este no apareció de la nada. Es la consecuencia de un largo proceso de acumulación de energía, que lleva mucho tiempo y cuesta dinero. Pregúntele a cualquier agricultor o ganadero cuanto gasta en insumos para obtener el producto, y eso que en realidad pone una fracción muy pequeña de la cantidad total de energía que contiene el alimento, porque la mayor parte proviene del sol. En efecto, una semilla crece a costa de sus propias reservas de energía (por eso las semillas son tan alimenticias) pero una vez que germina, la planta se convierte en una eficaz colector de energía solar. Pone en juego una serie de reacciones químicas que se producen consumiendo energía solar, nitrógeno y dióxido de carbono para acumularlos en forma de hidratos de carbono, celulosa, proteínas, etc. Cuando ingerimos alimentos aparece otra batería de reacciones químicas que se encargan de convertir esos compuestos en calor, energía muscular, grasa, glóbulos rojos, y todo lo demás que necesitamos para funcionar. De modo que la conclusión es que la energía proviene de un proceso de acumulación de energía que se realiza por medio de diversas reacciones químicas, y al comer ponemos en juego otra serie de reacciones que liberan y transforman esa energía almacenada.

La Termodinámica tiene una forma muy eficiente de clasificar la energía. Para la Termodinámica, todas las formas de manifestarse la energía se clasifican en tres clases: energía potencial macroscópica, energía cinética macroscópica y energía interna. ¿Qué es la energía interna?. Es cualquier forma de almacenar energía que no es ni energía potencial macroscópica ni energía cinética macroscópica. Entonces resulta claro que el calor de reacción es una forma de manifestarse la liberación de un cierto contenido de energía interna. Por ejemplo la combustión. Se quema un papel y se libera la energía interna contenida en los enlaces químicos de la celulosa para formar dióxido de carbono y agua, y se libera calor. Una parte de la energía interna se consume en producir moléculas de dióxido de carbono, otra parte se consume en producir moléculas de agua, y el excedente está disponible como energía térmica.

Veamos otro ejemplo de cómo una reacción química se lleva a cabo consumiendo una gran cantidad de energía. Imaginemos un resorte de grandes dimensiones (por ejemplo un amortiguador de vehículos pesados) que se comprime. La energía mecánica elástica almacenada en el resorte es muy grande debido a su gran tamaño. Se suelda una barra entre los extremos de modo que queda comprimido y se sumerge en un recipiente con ácido. El ácido ataca el metal y este se disuelve, formando una sal y liberando hidrógeno.

Ahora nos encontramos con lo que algunos consideran una paradoja. Si pensamos en la energía potencial elástica almacenada en el resorte, esta es tan grande que se tendría que evaporar la masa de ácido y de agua en la que se disuelve. ¿Porqué no hierve el ácido?.

Esta aparente paradoja resulta muy desconcertante para mucha gente, porque parece contradecir el Primer Principio de la Termodinámica. En efecto, cuando se disuelve el resorte se tendría que liberar una gran cantidad de energía y esta debería manifestarse como calor, de modo que parece como si hubiera desaparecido. Lo que por supuesto es imposible, ya que sabemos que la energía no se destruye, solo se manifiesta de otra forma. De manera que la respuesta debe ser que esa energía se debe haber usado para algo. Y así es. Cuando se produce la reacción entre el ácido y el metal, esta consume energía. Existe un trabajo químico necesario para sustentar la reacción. Por supuesto, este trabajo químico exige o demanda una cantidad de energía, que está almacenada como energía de enlace en el metal, y que se libera al progresar la reacción. Que existe un trabajo químico es indudable. Por ejemplo pensemos en un átomo de metal que reacciona con una molécula de ácido y se convierte en un catión. Lógicamente, en las cercanías de la superficie del metal hay una gran concentración de cationes, muy superior a la que hay en zonas alejadas de la superficie en tanto que en las zonas alejadas la concentración de ácido es mucho mayor que en las cercanías de la superficie, de donde se deduce que existen grandes gradientes de concentración. Para mover las moléculas hacia las zonas de menor concentración hay que hacer un trabajo, proporcional a la masa de las moléculas y a la distancia. De modo que existe una energía consumida en ese trabajo químico, y es grande. Como ya hemos explicado, esta energía no sale de la nada, sino que proviene de la energía potencial de los enlaces metálicos que se destruyen como consecuencia de la reacción, produciendo una sal con menor energía de enlace. La energía de enlace de la sal no podría ser mayor porque de lo contrario la reacción no se produce a menos que se entregue energía externa a la reacción para compensar la diferencia.

En síntesis tenemos lo siguiente. En la reacción se destruyen enlaces metálicos que liberan energía. Esta se consume en generar los nuevos enlaces, y en trasladar las moléculas desde y hacia las cercanías de la superficie del metal. La magnitud de la energía almacenada en los enlaces metálicos es enormemente superior a la energía potencial elástica que almacena el resorte. Entonces, cuando esta se libera no se nota.

Para ilustrar esta idea, imaginemos que tomamos un trozo de metal de igual masa que el resorte y lo disolvemos en ácido. Vamos a suponer que esta reacción es un proceso casi estático y reversible. Luego, a partir de la sal metálica obtenida, reconstruimos el metal por electrólisis. Esta consume una *gran* cantidad de electricidad y es un proceso costoso. Toda esa energía consumida en reconstruir el metal debe ser igual a la que se usa para producir la sal a partir del ácido y del metal, suponiendo que la reacción es reversible. De modo que está claro que la reacción entre el ácido y el metal libera mucha energía, puesto que para revertirla hace falta *entregar* mucha energía.

Pregunta: ¿quién proporciona esa energía?. Respuesta: los enlaces químicos. Para disolver el metal hay que romper enlaces químicos entre los átomos metálicos y entre los átomos del ácido, para generar la sal. Este proceso implica una cantidad de energía llamada "calor de reacción". Si nos tomamos el trabajo de averiguar la magnitud del calor de reacción, vemos que es muy superior a la energía potencial elástica almacenada por el resorte. Claro está, cuando se disuelve el resorte esta energía se libera, pero esto pasa desapercibido porque debido a su alto consumo de energía la reacción gasta toda la energía interna del sistema, que es muy superior en magnitud a la energía potencial elástica.

4.6.2 Reacciones a volumen constante

Supongamos tener un sistema en el que se produce una reacción a volumen constante. Antes de iniciarse la reacción se tiene una cierta masa de reactivos, mas una cierta cantidad de sustancia inerte que no participa de la reacción de ninguna manera. Conocemos las propiedades de estado del sistema en este instante. Se produce la reacción isocórica-isotérmica y volvemos a medir las propiedades del sistema.

Un balance de energía aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados se puede escribir en los términos siguientes.

$$\delta Q_v = dU + \delta W$$

El término de trabajo representa cualquier trabajo mecánico, eléctrico, magnético o lumínico. Supongamos que en el sistema no hay trabajo eléctrico, magnético o lumínico. Si además la reacción transcurre a volumen constante el trabajo de expansión es cero. Entonces no se hace ningún trabajo sobre el sistema, de modo que resulta:

$$Q_v = \Delta U \tag{4-41}$$

ΔU se denomina *calor de reacción a volumen constante* o *calor de reacción isocórico-isotérmico*.

Como se deduce fácilmente, el calor de reacción Q_v depende de la manera como varía la energía interna. Si el valor de U una vez finalizada la reacción es *menor* que el valor original del sistema, significa que la energía interna *disminuye* a medida que transcurre la reacción, de modo que sale calor del sistema. Entonces se dice que la reacción es *exotérmica*. Por el contrario, si el valor de U al finalizar la reacción es *mayor*

que el valor original, significa que la energía interna *aumenta* con el tiempo, y entra calor al sistema. Entonces se dice que la reacción es *endotérmica*.

4.6.3 Reacciones a presión constante

Una reacción a presión constante se puede hacer con o sin volumen constante. El caso más general es el que se presenta con volumen variable. En ese caso el balance de energía es el siguiente.

$$\delta Q_p = dH_p \quad V dP = dH_p$$

Igual que antes, si no se hace ningún trabajo distinto del de expansión sobre el sistema resulta:

$$Q_p = \Delta H \quad (4-42)$$

ΔH se denomina *calor de reacción a presión constante* o *calor de reacción isobárico-isotérmico*.

Si H disminuye a medida que progresa la reacción, se dice que esta es *exotérmica*. En cambio, si aumenta se dice que es *endotérmica*.

Es obvio que:

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

En el caso de líquidos y sólidos (y también para gases en los que la densidad permanece constante) tenemos a presión constante:

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

Para el caso de gases ideales, tenemos:

$$PV = nRT \quad \textcircled{R} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT)$$

Pero como la temperatura permanece constante, resulta:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + RT\Delta n \quad (4-43)$$

En los casos especiales en los que la molaridad permanece constante, es decir cuando el número de moles antes y después de la reacción es el mismo, $\Delta n = 0$. Por lo tanto: $\Delta H = \Delta U$. Esto es muy importante porque en una reacción química en la que participan sólidos, líquidos y gases (que es el caso más general) la diferencia entre ΔH y ΔU solo existe cuando hay trabajo mecánico de expansión o compresión, de lo contrario son iguales. Como el trabajo mecánico se produce por una diferencia de volumen y debido a que los sólidos y los líquidos mantienen su volumen constante, el trabajo mecánico se debe exclusivamente al cambio de volumen de los gases. Pero si no hay variación de número de moles de los gases, ambos calores de reacción son iguales.

Debido a que la mayoría de las reacciones industriales ocurren a presión constante, se acostumbra designar al calor de reacción a presión constante simplemente como "calor de reacción".

Esta es la base de la ley descubierta en 1840 por el químico ruso H. I. Hess (llamada comúnmente Ley de Hess) antes de que enunciara la ley de conservación de la energía o Primer Principio de la Termodinámica. Se enuncia de la siguiente manera.

"El calor de reacción de una reacción que tiene varias etapas intermedias no depende de esas etapas o del orden de las mismas, sino que sólo depende de los estados inicial y final del sistema."

Naturalmente, la ley de Hess no está limitada a reacciones a presión constante. Puesto que tanto la entalpía como la energía interna son funciones de estado cuyas diferencias sólo dependen de los estados inicial y final, la ley de Hess también es aplicable a las reacciones a volumen constante.

De la ley de Hess se deducen algunas conclusiones bastante evidentes en sí mismas, que saltan a la vista a poco que se reflexiona sobre ellas.

- ✍ El calor de reacción es independiente del método usado para obtenerlo. Esto es evidente puesto que el calor de reacción es una función de estado.
- ✍ Si una reacción química es reversible entonces el calor de reacción de la reacción en un sentido es igual y de signo contrario al calor de reacción de la reacción inversa; a este postulado se lo llama a veces ley de Lavoisier y Laplace.
- ✍ El calor de reacción es igual a la suma algebraica de los calores de reacción de formación de los productos menos los calores de reacción de formación de los reactantes.

Estos postulados se usan en la construcción de ecuaciones químicas que permiten calcular el calor de reacción de cualquier reacción química a partir de los calores de reacción de formación de las especies químicas que integran el sistema, como veremos más adelante.

4.6.4 Calor standard de reacción

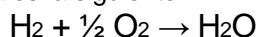
Como cualquier reacción química se puede hacer de más de una forma, es imposible construir una tabla de valores de calor de reacción porque tendría una cantidad de entradas totalmente desmesurada. Por ejemplo imaginemos una reacción exotérmica reversible que progresa desde A hacia B. El calor de reacción es Q_r . Imaginemos ahora que invertimos la reacción de modo que transcurra desde B hacia A. El calor de re-

acción será el mismo pero tendrá signo opuesto, porque ahora la reacción es endotérmica. Así que la cantidad de entradas de la tabla es como mínimo el doble que la cantidad de reacciones posibles, y hay muchas reacciones que se pueden desarrollar de dos, tres o más formas distintas. Caótico.

Por eso es necesario contar con algún método standard para *calcular* el calor de reacción. El que se ha ideado se basa en una serie de valores standard de energías internas y entalpías de los elementos, medidos en condiciones de referencia. Habitualmente estas corresponden a 25 °C y una atmósfera de presión. No obstante, muchos valores han sido obtenidos a 15, 17, 20 y 0 °C. En consecuencia, es necesario asegurarse bien que *todos* los datos usados en los cálculos tengan la misma base o estado de referencia, de lo contrario dan un resultado inexacto. Para líquidos y sólidos el estado de referencia se acostumbra definirlo como el que tiene al estado puro y a la presión atmosférica. Para los gases se define como el que tiene el gas puro *en el estado ideal* a la presión de una atmósfera. En cuanto a la temperatura esta varía según el autor. Al parecer no se ha hecho ningún esfuerzo serio para unificar criterios, de modo que "standard" o de referencia es lo que se le ocurre al autor del ensayo.

4.6.5 Calor de formación standard

El método usado actualmente para calcular el calor de reacción parte de datos conocidos de calor de formación standard de las especies químicas que integran la reacción. El calor de formación de un compuesto no es otra cosa que el calor de reacción de la ecuación química que conduce a ese compuesto a partir de sus elementos constitutivos. Por ejemplo, supongamos que tenemos una sustancia como el agua al estado de vapor. La reacción de formación del agua es la siguiente.



El calor standard de formación del agua vapor a 298 °K (25 °C) vale -241.83 KJ/Kmol . Esto por supuesto no significa que la reacción tenga lugar a 25 °C. De hecho, como la reacción tiene un calor de formación negativo significa que es exotérmica, en consecuencia la temperatura aumenta si se hace en forma adiabática. Como sabemos, en la práctica la reacción es muy rápida y explosiva, por lo que no da lugar a que se produzca intercambio de calor. Por lo tanto, si partimos de hidrógeno y oxígeno a 25 °C y se produce la reacción en forma adiabática, luego de finalizada la reacción habría que extraer 241.83 KJ por cada Kmol de agua para que la temperatura baje hasta 25 °C.

Cabe aclarar que por convención el calor de formación standard de los elementos es cero.

Se acostumbra simbolizar el calor de formación standard a 25 °C de la siguiente manera: ΔH_{f298}° . En el "*Manual del Ingeniero Químico*" de Perry se listan los calores de formación standard a 25 °C de una gran cantidad de sustancias comunes. Si no se dispone de ese valor se puede recurrir a los métodos de estimación que se citan en el libro de Reid y Sherwood "*Propiedades de los Gases y Líquidos*". Resulta interesante observar que en el caso de los gases a temperatura tan baja y presión normal el comportamiento es esencialmente el de un gas ideal. Por ese motivo se pueden usar métodos de contribuciones de grupo como los recomendados en esa obra, ya que la diferencia de entalpías de formación standard resulta entonces una propiedad de gas ideal que solo depende de la temperatura.

4.6.6 Cálculo del calor de reacción

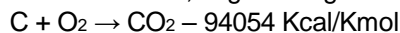
El cálculo del calor de reacción a partir de los datos de calor de formación standard se hace asumiendo que tanto los reactivos como los productos de la reacción se encuentran a la temperatura de referencia. El siguiente ejemplo ilustra el proceso de cálculo de una reacción de combustión.

Ejemplo 4.11 Cálculo del calor de combustión.

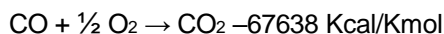
Calcular el calor de combustión a 25 °C y una atmósfera del monóxido de carbono.

Datos

Se conoce el calor de formación standard del anhídrido carbónico. Este se produce como consecuencia de la reacción total de combustión del carbono elemental, según la siguiente ecuación.

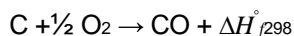


También se conoce el calor de reacción del monóxido de carbono en su oxidación a dióxido de carbono.

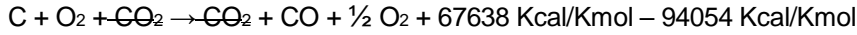
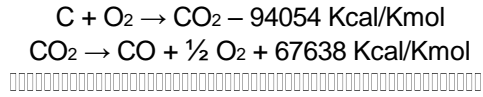


Solución

El calor de combustión del monóxido de carbono responde a la siguiente ecuación química.

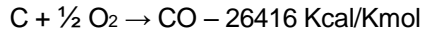


Se puede pensar en esta reacción como una cadena de reacciones, suponiendo que se realiza en dos pasos. En el primero se forma anhídrido carbónico por oxidación total del carbono elemento y en el segundo el dióxido de carbono se disocia en monóxido de carbono y oxígeno. Esto equivale a la siguiente sucesión de ecuaciones químicas.



Lo que tenemos debajo de la línea es la suma de ambas ecuaciones químicas; para los fines prácticos la flecha de reacción se comporta como un signo igual, de modo que podemos simplificar el CO₂ que se encuentra de ambos lados. También tenemos una molécula de oxígeno a la izquierda y media a la derecha, lo que equivale a media molécula de oxígeno a la izquierda. Por último, calculamos la suma algebraica de los calores de formación.

Operando:



En consecuencia, el calor de combustión standard del monóxido de carbono es - 26416 Kcal/Kmol.

Cabe observar que en este ejemplo hablamos de *ecuaciones químicas* y que operamos con ellas de la misma manera que lo haríamos con ecuaciones algebraicas. Note además que el símbolo “→” se usa en la misma forma que el símbolo “=” en una ecuación algebraica. No se deje desorientar por la flechita. Si le molesta la puede reemplazar por el símbolo “=”.

Cuando una reacción tiene lugar en la práctica, rara vez se hace a la temperatura de referencia por diversos motivos. Por ejemplo las reacciones de combustión jamás ocurren a temperatura ambiente, debido a que se producen con gran rapidez, de modo que se pueden considerar adiabáticas. En consecuencia, como son fuertemente exotérmicas la temperatura sube mucho y la reacción se produce a temperaturas elevadas. ¿De qué manera debemos hacer el cálculo del calor de reacción a presión constante partiendo de los calores standard de formación de los reactivos?.

La respuesta es sencilla. Para poder hacer el cálculo, desde luego se necesita conocer la temperatura a la que tiene lugar la reacción. Se acostumbra llamar “temperatura teórica adiabática” a ese valor. Es la temperatura desarrollada como consecuencia de la reacción si se supone que esta es reversible y que transcurre en forma adiabática. Asumimos entonces que tanto los reactivos como los productos de la reacción se encuentran a esa temperatura, que llamamos *T*. En primer lugar, se deben enfriar (o calentar, si *T* es pequeña) los reactivos desde la temperatura *T* hasta la temperatura *T*₀ de referencia, por ejemplo 25 °C. Luego se efectúa la reacción a la temperatura de referencia. Se calcula el calor de reacción a esa temperatura. Lo que obtenemos es entonces el calor standard de reacción Δ*H*_R[°]. Por último, hay que calentar los productos de la reacción desde la temperatura *T*₀ de referencia hasta la temperatura *T*. Como vemos se trata de un cálculo en cuatro pasos, que podemos resumir del siguiente modo.

1. Los reactivos pasan de la temperatura de la reacción *T* a la temperatura de referencia *T*₀ lo que requiere una energía Δ*H*_R[°] que se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^R \int_T^{T_0} C_p^\circ dT$$

En esta ecuación el índice *i* de la sumatoria varía desde 1 hasta la cantidad total de reactivos *R*.

2. Se calcula el calor de reacción standard a la temperatura de referencia *T*₀ como en el ejemplo anterior.
3. Se llevan los productos de la reacción desde la temperatura de referencia *T*₀ lo que demanda una energía Δ*H*_P[°] que se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta H_P^\circ = \sum_{i=1}^P \int_{T_0}^T C_p^\circ dT$$

En este caso el índice *i* de la sumatoria varía desde 1 hasta *P*, que es la cantidad de productos.

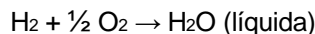
4. Por último calculamos el calor de reacción a la temperatura *T* de la siguiente manera.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_R^\circ + \Delta H_{298} + \Delta H_P^\circ$$

Ejemplo 4.12 Cálculo del calor disipado en una explosión.

En un recipiente herméticamente cerrado hay 8 gramos de H₂, 28 gramos de N₂ y 64 gramos de O₂ a temperatura ambiente, que podemos estimar aproximadamente igual a 25 °C. Se produce la ignición por una chispa de la mezcla, produciéndose una explosión. ¿Cuánto calor debe disipar a la atmósfera para que la temperatura final sea igual a la atmosférica?.

Datos: Δ*H*_{f298}[°] = -68315 Kcal/Kmol. Este es el calor de formación standard para la siguiente reacción.



Solución

Como a 25 °C la condensación ha producido agua líquida, todo el hidrógeno y el oxígeno han desaparecido del medio gaseoso que solo contiene nitrógeno, que no interviene en la reacción.

La cantidad de moles de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno antes y después de la reacción se resumen en la siguiente tabla.

Sustancia	Cantidad de moles	
	antes	después
Hidrógeno	4	0
Oxígeno	2	0
Nitrógeno	1	1
Agua	0	4

En este punto se nos plantea un problema. Por ser una reacción a volumen constante, necesitamos calcular el calor de reacción a volumen constante que, como hemos explicado en el apartado 4.6.2, es la variación de la energía interna del sistema. Pero no contamos con datos sobre energía interna, de modo que habrá que calcular a partir de la variación de entalpía. De la ecuación (4-43) resulta:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + R'T\Delta n = Q_v + R'T\Delta n \Leftrightarrow Q_v = \Delta U = \Delta H - R'T\Delta n$$

Δn es la variación del número de moles de gas = 1 - 7 = -6. Los moles de agua no cuentan, porque solamente calculamos la variación del número de moles de gas, y el agua está al estado líquido a 25 °C.

$$U = 4 \text{ moles} \left\{ \frac{68315 \text{ cal}}{\text{mol}} \right\} - \left\{ \frac{1.987 \text{ cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right\} 298 \text{ K} (6 \text{ moles}) = 269707.2 \text{ cal} = 269.7072 \text{ Kcal}$$

Como la reacción libera esa cantidad de energía se disipará por transmisión de calor a través de las paredes del recipiente. Cuando toda esa energía se ha disipado, la temperatura del interior se iguala con la del ambiente.

Nótese que el nitrógeno aunque es un gas inerte que no interviene en la reacción, igual pesa en el cálculo de Δn ya que por ocupar un volumen influye en el trabajo mecánico de expansión que produce la explosión.

BIBLIOGRAFIA

- *“Termodinámica para Ingenieros”* – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- *“Termodinámica”* – C. García.
- *“Termodinámica”* – V. M. Faires.
- *“Principios de los Procesos Químicos”*. Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- *“The Properties of Gases and Liquids”*, (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- *“Propiedades de los Gases y Líquidos”* – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- *“Manual del Ingeniero Químico”* – R. H. Perry, editor.

CAPITULO 5

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

5.1 Introducción

En los capítulos 3 y 4 nos hemos ocupado de la energía y del balance de energía, de todo lo que hace a la contabilidad básica de los procesos energéticos y de las funciones necesarias para ello. Examinando cuidadosamente el Primer Principio observamos que no hace diferencias entre las distintas formas de transferir energía. Sin embargo, en la práctica las diferencias existen y son de enorme importancia. No es lo mismo por ejemplo transferir energía de un cuerpo cálido a uno frío que transferir energía de un cuerpo frío a un cuerpo cálido. En el primer caso nos movemos, por decirlo así, "cuesta abajo" y en el segundo caso debemos vencer la tendencia natural del calor a pasar de puntos de mayor temperatura hacia puntos de menor temperatura. Esto el Primer Principio no lo toma en cuenta para nada. Por eso se requiere un estudio por separado de estos asuntos que se hace en el Segundo Principio.

En el siglo XVIII se observó que existe un cierto orden en la Naturaleza que requiere que ciertos procesos tengan *dirección*. Por ejemplo, los líquidos siempre fluyen desde puntos de mayor energía potencial (mayor altura) hacia puntos de menor energía potencial (menor altura), y nunca se observa que suceda a la inversa. Algo parecido sucede con los gases: siempre circulan desde puntos de mayor presión hacia puntos de menor presión, pero jamás en el sentido inverso. En otros términos, existen algunos fenómenos que son *irreversibles*, es decir, que no se puede invertir su dirección retornando al estado inicial pasando por los *mismos estados intermedios*, e *invirtiendo todas las interacciones* con el medio de forma que en el medio no quede ningún efecto del proceso completo de ida y vuelta. Por contraste, ciertos procesos se pueden realizar en determinadas condiciones en forma reversible, es decir que se puede invertir su dirección sin por ello afectar el estado del medio ambiente, que permanece inalterado.

Ejemplos de procesos *reversibles* son:

- ✍ Expansión o compresión controlada (muy lenta) de un gas.
- ✍ Movimiento sin fricción.
- ✍ Flujo no viscoso de un fluido.
- ✍ Deformación elástica de un sólido.
- ✍ Circuitos eléctricos de resistencia cero (superconductores).
- ✍ Efectos de polarización y magnetización que ocurren muy lentamente.
- ✍ Descarga controlada (muy lenta) de una pila.

Ejemplos de procesos *irreversibles* son:

- ✍ Todos los procesos disipativos, es decir aquellos en los que parte de la energía se disipa al medio.
- ✍ Todos los procesos espontáneos.
- ✍ Procesos con intercambio de calor.
- ✍ Resistencia eléctrica.
- ✍ Deformación inelástica de un sólido.
- ✍ Ondas de choque en un fluido.
- ✍ Efectos de histéresis.
- ✍ Flujo viscoso de un fluido.
- ✍ Amortiguamiento interno de un sistema en vibración.
- ✍ Movimiento con fricción.
- ✍ Expansión sin restricciones de un fluido.
- ✍ Flujo de fluidos a través de válvulas (con estrangulación) y filtros porosos.
- ✍ Reacciones químicas espontáneas.
- ✍ Mezcla de fluidos diferentes.
- ✍ Disolución de un sólido o un gas en un líquido.

El Segundo Principio de la Termodinámica se ocupa de estas cuestiones, que son totalmente ignoradas por el Primer Principio. En efecto, el Primer Principio estudia las *cantidades* de energía que involucran los procesos pero sin decir nada sobre su *sentido* y mucho menos sobre si son posibles o imposibles.

Analicemos un sistema mecánico ideal, para tomarlo como comparación. Tomemos el caso de un resorte con una masa en su extremo, sujeto en el otro extremo, y ubicado en un vacío sin rozamiento, libre de cualquier campo potencial gravitatorio, eléctrico, etc. Comprimo el resorte y lo suelto. El resorte se estira por efecto de la recuperación elástica, empuja el objeto en su extremo, y se dirige hacia su posición de

equilibrio. Pero una vez alcanzada esta, la inercia de la masa en su extremo hace que el resorte siga en movimiento estirándose hasta quedar deformado mas allá de su longitud normal de reposo. Este movimiento se amortigua por la tensión del resorte, hasta que se detiene y comienza a volver, arrastrando al objeto sujeto a su extremo, que por efecto de la inercia de su masa lo vuelve a comprimir, hasta retornar a la posición de partida, y así sucesivamente. Este tipo de movimiento periódico idealizado es un proceso reversible porque el sistema (conjunto de masa y resorte) ha retornado a su condición inicial, es decir que ha sufrido una evolución que puede revertirse, sin tomar ni entregar energía, sin interactuar con el medio ambiente. Se debe aclarar que para que el proceso sea reversible el resorte no se tiene que calentar, es decir que su deformación será ideal y los efectos disipativos estarán ausentes.

Si en cambio el objeto adosado al resorte está apoyado sobre un bloque con rozamiento, la conversión de energía mecánica en calor por rozamiento (que es un proceso disipativo, porque la energía se disipa, se pierde sin poderla utilizar) hace que el sistema se vaya frenando y no retorne a su punto de partida, porque parte de su energía de recuperación elástica se disipa en forma de calor. Este es un sistema *amortiguado*.

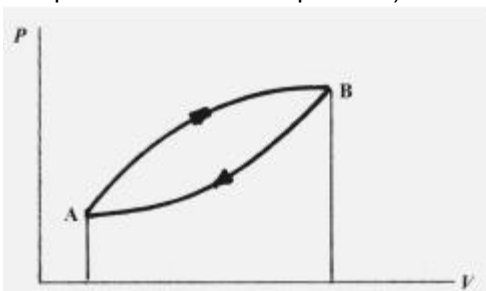
Conclusión: el trabajo mecánico en un sistema mecánico ideal es reversible solo en ausencia de efectos disipativos, es decir, los sistemas que actúan en forma puramente mecánica e ideal sin generar o transferir calor son reversibles. El Primer Principio es absolutamente neutro con respecto a esta cuestión que tiene tanta importancia, pero el Segundo Principio se ocupa extensamente de ella.

Veamos otra situación de enorme significación teórica y práctica. Si queremos convertir trabajo en calor, siempre es posible convertir *todo* el trabajo en calor, por ejemplo por rozamiento. En cambio no es posible convertir *todo* el calor en trabajo operando en ciclos. Esto no está en conflicto con el Primer Principio, simplemente porque dice algo que el Primer Principio ignora totalmente. Es por eso que se necesita el Segundo Principio, que se ocupa de esta y otras cuestiones relacionadas con el *sentido* de las evoluciones.

5.2 Ciclos de máquinas térmicas. Ciclo de Carnot

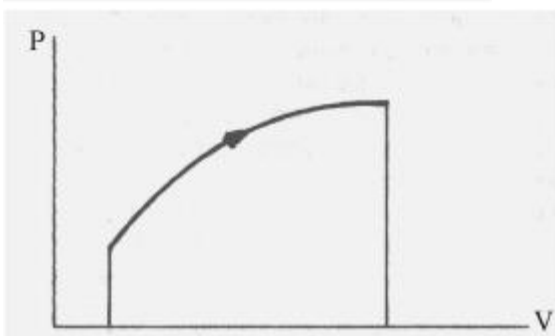
Veamos algunas definiciones de conceptos que necesitaremos en esta discusión.

Fuente es toda parte de un sistema capaz de entregar o recibir calor sin alterar su temperatura. En términos de las cantidades normales de energía que pueden manejar los procesos industriales, la atmósfera se comporta como una fuente. Un lago, un río, el mar (capaces de recibir grandes cantidades de agua caliente sin que ello afecte su temperatura) son fuentes.



Ciclo: ya dijimos que cuando un sistema experimenta una serie de evoluciones que lo devuelven al estado de partida se dice que ha recorrido un ciclo.

Podemos pensar que la evolución se realiza en dos pasos, primero desde A hacia B y luego desde B hacia A.



En la primera evolución el trabajo realizado es $W_{A \rightarrow B}$ que es la integral $\int_A^B P dV$ en la curva A-B, y es positivo porque la curva progresa en el sentido positivo de V.

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B P dV > 0$$

En la segunda parte del ciclo el trabajo realizado por el sistema es negativo porque los dV tienen signos negativos en toda la evolución.

$$W_{B \rightarrow A} = \int_B^A P dV < 0$$

El trabajo neto realizado por el ciclo será la suma de ambos trabajos:

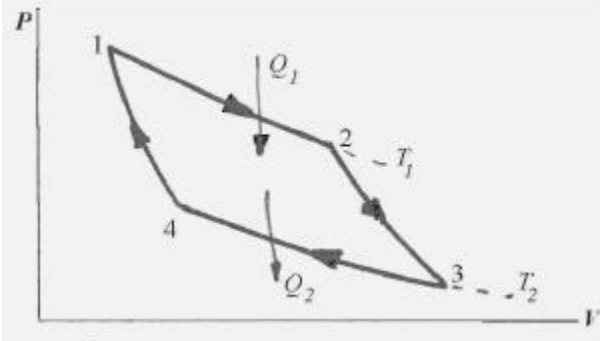
$$W_c = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$$



Viene representado por el área encerrada por el ciclo, en las escalas apropiadas. En el caso del croquis anterior $W_c > 0$ porque $W_{A \square B} > W_{B \square A}$.

Cuando el ciclo (cualquiera sea su forma) se recorre en el sentido de las agujas del reloj el trabajo neto realizado por el ciclo es positivo; cuando se recorre en sentido antihorario el trabajo neto es negativo.

Dicho en otros términos, si el ciclo se recorre en sentido horario opera como motor, y si se recorre en sentido antihorario opera como compresor, como máquina frigorífica o, en general, como cualquier sistema que consume trabajo externo.



El ciclo de Carnot reversible es un ciclo ideal que teóricamente se puede realizar con cualquier sustancia de trabajo. Para nuestros fines supondremos que la sustancia que utilizamos es un gas ideal.

Consta de cuatro evoluciones: dos evoluciones isotérmicas y dos adiabáticas. Si el ciclo comienza en 1 y se recorre en el sentido horario, primero hay una expansión isotérmica hasta 2. Durante el curso de la misma, hay ingreso de calor Q_1 equivalente al trabajo de expansión y a la variación de energía interna. Pero si se opera con un gas ideal esta última es cero, porque a temperatura constante para gases ideales $dU = 0$. De 2

a 3 hay una expansión adiabática, o sea que el trabajo producido por la expansión del gas proviene de la disminución de energía interna ya que no hay intercambio de calor. De 3 a 4 hay una compresión isotérmica durante la cual sale del sistema calor Q_2 , equivalente al trabajo consumido en esta etapa, ya que con un gas ideal en evolución isotérmica $dU = 0$. Finalmente, de 4 a 1 hay una compresión adiabática que consume trabajo, el cual se emplea en aumentar la energía interna del sistema hasta devolverla al valor de partida. O sea que de 4 a 1 el sistema recupera la energía interna que había perdido en la etapa 2 a 3, porque en las etapas 1 a 2 y 3 a 4 no experimenta variación de U . Tal como está operando el ciclo en el croquis lo hace como motor, o sea produciendo trabajo. El trabajo neto es positivo y equivale al área encerrada por el ciclo. Como el único calor que intercambia con el medio es Q_1 y Q_2 , el trabajo neto es evidentemente:

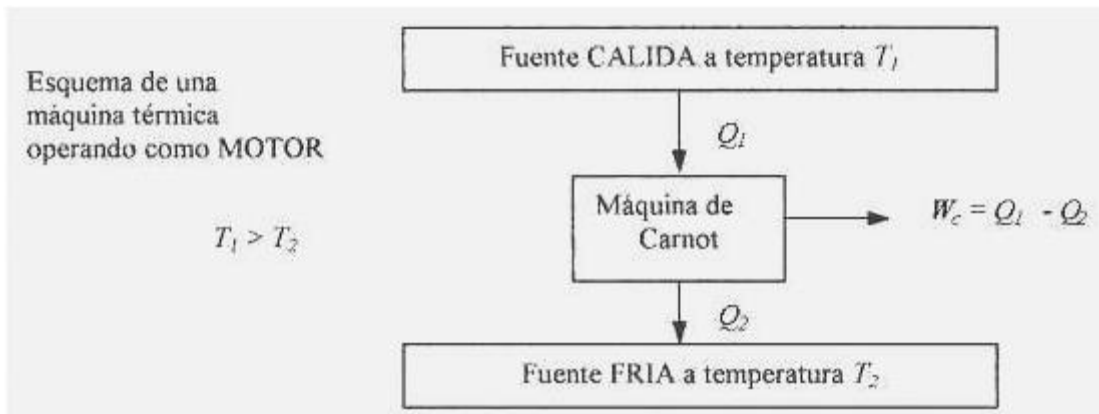
$$W = Q_1 - Q_2 \quad (5-1)$$

Esto se deduce del Primer Principio, asumiendo régimen estable.

Aquí Q_1 y Q_2 representan la *magnitud*, en valor absoluto, sin tener en cuenta el signo. En rigor de verdad, de acuerdo a la convención de signos establecida Q_2 es negativo, porque sale del sistema. En lo sucesivo nos referiremos a Q_2 por su valor absoluto.

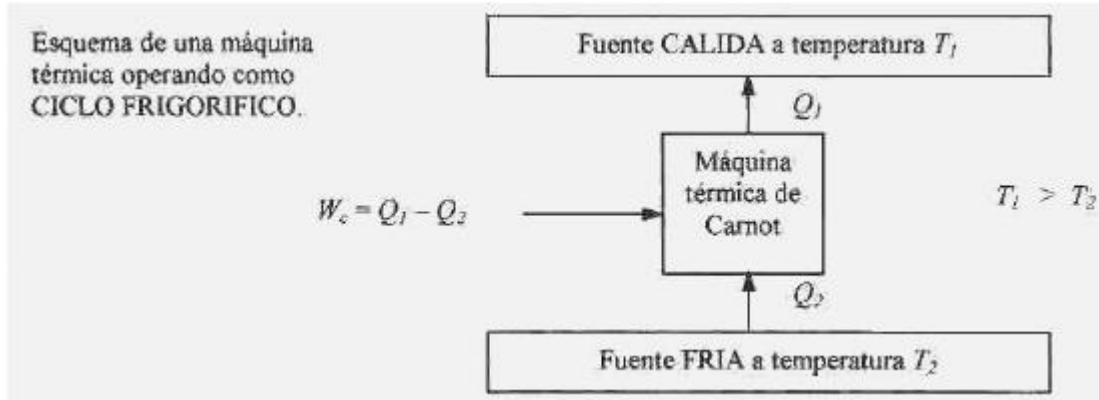
Como el ciclo de Carnot es reversible, si invertimos el sentido con que se producen las evoluciones también se invierte el signo de los flujos de energía. De tal modo obtenemos un ciclo frigorífico.

A menudo usaremos esquemas como el siguiente que muestran el sistema y las fuentes con las que se encuentra en contacto.



El esquema que tenemos aquí es válido no solo para una máquina de Carnot sino para cualquier máquina térmica que opera como motor ya que los motores siempre funcionan entre dos fuentes. La fuente cálida es la cámara de combustión, en la que se obtiene calor Q_1 en forma directa cuando la energía se obtiene de un combustible fósil o nuclear, o mediante un intercambiador de calor cuando tiene otro origen (energía solar, geotérmica). La fuente fría generalmente es la atmósfera, o un medio refrigerante como un intercambiador de calor con agua. Al invertir el ciclo de Carnot tenemos una máquina frigorífica, que operando en sentido antihorario toma calor de la fuente fría, entrega calor a la fuente cálida y consume trabajo en el proceso.

El esquema es similar al anterior.



Eficiencia o rendimiento de una máquina térmica

Definimos en forma general la *eficiencia* o *rendimiento* de un proceso como una medida de lo que obtenemos por unidad de lo que gastamos para obtenerlo, o sea el cociente de lo obtenido sobre lo gastado. Esta definición es aplicable a cualquier proceso independientemente de su objetivo o de la índole del mismo, y sirve para evaluar motores, ciclos frigoríficos y procesos en general. Como la aplicación principal de la Termodinámica es el estudio de los procesos para maximizar la eficiencia en la utilización de la energía, y como todo lo que ayude a aumentar la eficacia de un proceso aumentará su rendimiento, el rendimiento es una medida directa del progreso alcanzado en la mejora de un proceso.

En el caso de un motor lo obtenido es trabajo y lo gastado es calor cedido por el combustible. El calor Q_2 se desperdicia porque se entrega a la fuente fría. Por lo tanto el rendimiento se expresa:

$$\eta = \frac{W_c}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5-2)$$

Los valores de rendimiento en motores térmicos, como veremos, siempre están en el intervalo $[0,1]$ o en forma porcentual de más de 0 a menos de 100%.

En una máquina que opera como ciclo frigorífico se extrae calor Q_2 de la fuente fría y se libera calor Q_1 a la fuente cálida consumiendo trabajo W . Lo obtenido es la extracción de calor Q_2 y lo consumido es trabajo W . El rendimiento de una máquina frigorífica (llamado normalmente *coeficiente de efecto frigorífico*) es:

$$\text{cef} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} \quad (5-3)$$

Como $Q_1 > Q_2$ es obvio que $Q_1/Q_2 > 1$ por lo que el denominador de la expresión anterior es menor que 1, de donde los valores de cef están teóricamente en el intervalo $[1, \infty)$. En la práctica no llegan a 10.

5.3 Distintos enunciados del Segundo Principio

Aclaremos al inicio que la forma en que se explica el Segundo Principio varía según el autor. Hay dos enfoques: el histórico y el axiomático. Aquí adherimos al primero, ya que la forma axiomática resulta algo arbitraria.

Vamos a estudiar los enunciados, formas de expresar el Segundo Principio. Cada uno de ellos muestra un aspecto distinto del mismo. La situación es análoga a la de un observador que ve una faceta distinta de un poliedro, y es nuestra tarea entender el poliedro observándolo desde distintos ángulos. Esto requiere una cierta dosis de imaginación, y pensar bastante para lograr la integración de las diferentes imágenes en una sola. La comprensión última de este tema es ciertamente fruto de un trabajo laborioso. Puede parecer poco remunerativo pero pocos temas de Termodinámica tienen una importancia práctica comparable. Constituye uno de los pilares del edificio en el que se basa la Ingeniería.

Los enunciados del Segundo Principio son el resultado de la observación generalizada de la naturaleza. Es por eso que se habla de principios. Un principio es algo observable y definible axiomáticamente pero cuya índole es tan básica que no puede deducirse de elementos teóricos más simples.

Un hombre de ciencia llamado Henri Poincaré, que a los treinta años era reconocido en toda Europa como uno de los más grandes en su campo, nos dice en su libro *"Ciencia e Hipótesis"*: *Los principios son convenciones y definiciones disfrazadas. Están sacados, sin embargo, de leyes experimentales. Estas leyes han sido, por decirlo así, erigidas en principios a los cuales atribuye nuestro espíritu un valor absoluto.*

Está claro que nadie sabe porqué las cosas ocurren de una manera pero *nunca* de otra. El principio de mínima acción de Hamilton, por ejemplo, nos muestra que un sistema librado a sus propias fuerzas, es decir

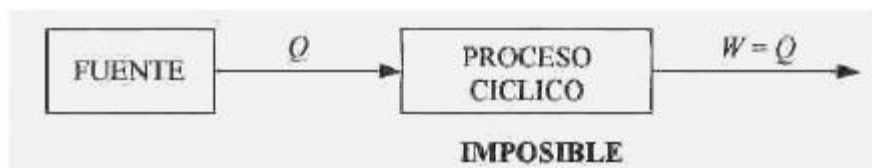
no influido por efectos externos, puede hacer dos cosas: a) permanecer como está, o b) pasar a otro estado. Si ocurre b) ello sucede de modo que la transición es aquella (de todas las posibles e igualmente probables) que ocurre con el menor gasto posible de energía. Y nunca jamás ocurre de otro modo. Por ejemplo si suelto una piedra desde una cierta altura la trayectoria es *siempre* en línea recta hacia el centro de la Tierra. No hay *jamás* una trayectoria distinta, excepto en presencia de otra fuerza además del peso propio. Nadie sabe porqué es así. En realidad nadie sabe que no sea así. Quizás estos comportamientos sean propios de esta zona del Universo en la que nos encontramos actualmente, puesto que no sabemos de seguro que este sea isótropo y carecemos de información sobre zonas alejadas. Si tiro la piedra medio millón de veces y observo que todas las veces la piedra cae en dirección vertical, nadie me garantiza que la próxima vez caiga verticalmente en vez de caer de costado o salga hacia arriba. Hasta ahora nadie lo vio, y eso es cuanto podemos asegurar.

5.3.1 Enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio

El texto del enunciado de Kelvin, tal como fuera reformulado por Planck es:

No es posible la operación de un proceso que, funcionando cíclicamente, no haga otra cosa que tomar calor de una sola fuente y convertirlo íntegramente en trabajo mecánico.

Esquemáticamente, lo que Planck-Kelvin prohíbe es lo siguiente.



Hay que tener cuidado de no sacar conclusiones equivocadas. Por ejemplo, supongamos tener un pistón lleno de gas en ciertas condiciones P - V - T al que se lo calienta entregándole calor Q . El gas se expande isotérmicamente y el calor entregado se convierte totalmente en trabajo mecánico W . Esto es perfectamente posible y no contradice el enunciado de Planck-Kelvin porque no constituye un proceso cíclico.

Uno se pone a pensar y dice enseguida: pero claro, es cierto, una máquina que toma calor de una sola fuente y lo convierte *totalmente* en trabajo es imposible que funcione en ciclos. ¿Cómo funciona?. ¿De dónde saca la energía que necesita para funcionar?. De hecho, funcionaría gratis, lo que nos seduce pero sabemos que es imposible. Sería el caso de un barco que extrae la energía necesaria para impulsarse del mar, porque el agua contiene enormes cantidades de energía. Está recibiendo continuamente energía del sol, del viento, de las mareas, de los volcanes y de otras fuentes, de modo que ¿porqué no extraer esa energía y convertirla totalmente en trabajo que impulse el barco?. Porque eso contradice el enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica.

Busquemos otros ejemplos para examinarlos a la luz del enunciado de Planck-Kelvin. Una célula fotoeléctrica está tomando calor de una sola fuente: el sol. En cierto modo funciona cíclicamente puesto que su estado permanece invariable. Esto sugiere que funciona en violación del enunciado de P-K, pero no es así porque no transforma *totalmente* el calor en trabajo, ya que su eficiencia de transformación no llega al 10%.

Un resorte que se deforma idealmente (sin disipación) en el vacío sin rozamientos tal como el que analizamos en el punto 5.1 opera en ciclos ya que tiene un movimiento periódico: al cumplir un período su estado vuelve a ser el mismo que el de partida. Sin embargo no produce trabajo y por ello no viola el enunciado de P-K.

Conclusiones. El enunciado de Planck-Kelvin nos enseña qué es imposible, y por oposición, qué es posible. Toda máquina térmica que opera cíclicamente como motor debe tomar calor de una fuente cálida, descargar una parte de esa energía en otra fuente fría, y convertir en trabajo la diferencia. Toda disposición diferente violará el enunciado de Planck-Kelvin y por lo tanto no será viable.

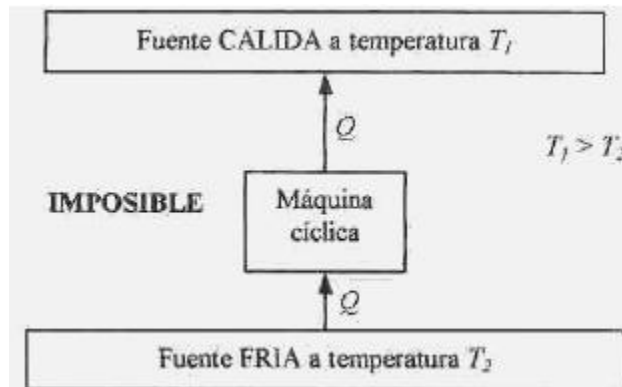
5.3.2 Enunciado de Clausius del Segundo Principio

El enunciado de Clausius se ocupa de ciclos frigoríficos. Sean dos fuentes, una cálida a temperatura T_1 y otra fría a temperatura T_2 , siendo $T_1 > T_2$.

Clausius se planteó la siguiente pregunta: ¿Es posible el paso espontáneo de calor de una fuente a otra y viceversa?. La experiencia diaria nos dice que es posible el paso espontáneo de calor desde la fuente cálida a la fría pero no a la inversa. El enunciado de Clausius trata de esta cuestión. Se suele expresar así:

No es posible la operación de un proceso que, funcionando cíclicamente, no haga otra cosa que tomar calor de una fuente fría y transferirlo íntegramente a una fuente cálida.

Esquemáticamente, lo que el enunciado de Clausius prohíbe es lo siguiente:



Por supuesto, puede existir algún proceso no cíclico que produzca como resultado la transferencia total de una cantidad de energía desde una fuente fría hacia una fuente cálida. Esto no contradice el enunciado de Clausius. Por otra parte, una máquina que viola el enunciado de Clausius funciona gratis, ya que maneja energía que entrega tal como la recibe, sin consumir nada ni recibir otra energía. Tanto esta máquina hipotética que funcionaría en violación del enunciado de Clausius como una que funcionara en violación del enunciado de Planck-Kelvin operarían gratis, es decir sin consumir energía. Por lo tanto serían máquinas de movimiento perpetuo. Es sabido que el movimiento perpetuo es imposible. Las máquinas de movimiento perpetuo se dividen en dos clases. Las MMP de primera especie violan las leyes de la Mecánica, y las de segunda especie violan las leyes de la Termodinámica. Por eso el Segundo Principio a veces se enuncia así: "La operación de una máquina de movimiento perpetuo de segunda especie es imposible".

Conclusiones. El enunciado de Clausius nos permite establecer qué requisitos debe cumplir una máquina frigorífica viable. Sólo puede operar en ciclos si lo hace tomando calor de la fuente fría, recibiendo trabajo de un agente externo, y entregando la suma de ambas energías a la fuente cálida.

5.3.3 Enunciado de Carnot del Segundo Principio

El enunciado de Carnot aparece al neófito como más específico, menos vago que los otros. Sin embargo, mas adelante veremos que es equivalente a los otros. El enunciado de Carnot se puede expresar de la siguiente manera.

El rendimiento de una máquina de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo, depende sólo de las temperaturas extremas T_1 y T_2 de las fuentes entre las cuales opera y no puede ser superado por el de otras máquinas que funcionen según ciclos diferentes entre las mismas temperaturas.

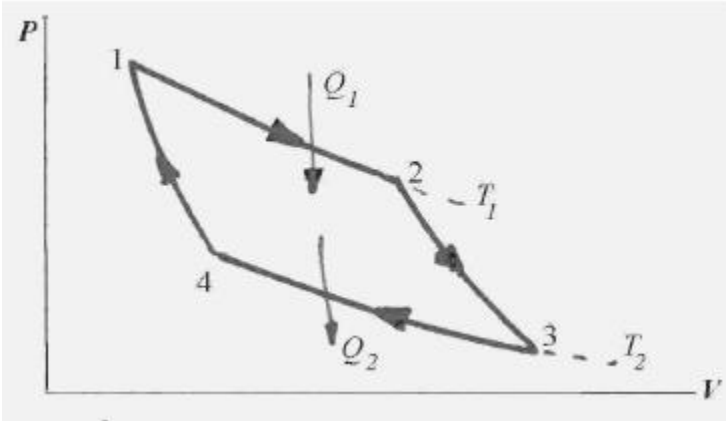
El enunciado de Carnot tiene la función de fijar un término de comparación para las máquinas térmicas, tanto aquellas que funcionan como motor como las que funcionan como ciclo frigorífico. Por ser un ciclo ideal e irrealizable en la práctica, toda comparación de otra máquina térmica con el ciclo de Carnot se debe hacer necesariamente comparando sus rendimientos.

Como en virtud del enunciado de Carnot sabemos que el ciclo de Carnot tiene el rendimiento máximo de todos aquellos ciclos que operan entre las mismas temperaturas extremas, permite fijar un límite superior a las expectativas de eficiencia obtenibles en las máquinas térmicas reales.

Por diversos motivos de índole práctica, tales como disipación de energía, evoluciones no ideales, etc. se puede asegurar que un ciclo real tendrá un rendimiento mucho menor que el de Carnot.

5.4 Demostración del enunciado de Carnot del Segundo Principio

Veamos qué podemos hacer para mostrar que el enunciado es correcto. El enunciado se compone de dos partes. En la primera se afirma que el rendimiento de una máquina de Carnot sólo depende de las temperaturas extremas.



Sabemos que el calor intercambiado en una evolución isotérmica es:

$$Q_1 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = nRT \ln \frac{V_3}{V_4}$$

El rendimiento de la máquina de Carnot es:

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

De la ecuación de la adiabática aplicada a las evoluciones 2-3 y 4-1:

$$T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1} \quad \text{---} \quad \text{---} = \left| \frac{V_2}{V_3} \right| \quad \text{---} = \left| \frac{V_1}{V_4} \right|$$

$$T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{---} \quad \text{---} = \left| \frac{V_3}{V_4} \right| \quad \text{---} = \left| \frac{V_2}{V_1} \right|$$

$$\frac{1}{V_2} = \frac{1}{V_4} \quad \text{---} \quad \frac{2}{V_3} = \frac{3}{V_1} \quad \text{---} \quad \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{Q_2} = \frac{nRT \ln \frac{V_3}{V_4}}{Q_1} = \frac{2}{T_1}$$

En consecuencia: $\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Por lo tanto: $\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

(5-4)

Con esto queda claro que el rendimiento de una máquina de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo y sólo depende de las temperaturas extremas de operación.

Vamos a demostrar ahora que el rendimiento de una máquina de Carnot es mayor que el de todas las máquinas que operan entre las mismas temperaturas extremas T_1 y T_2 . Esta demostración se debe a Clausius.

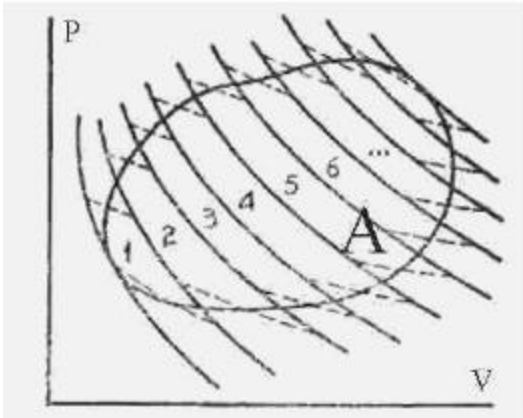
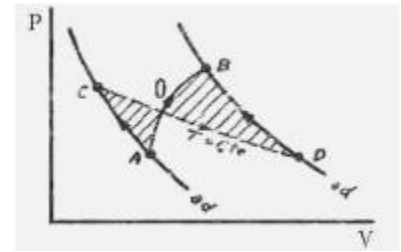


Tomemos un ciclo cualquiera al que vamos a llamar ciclo A. Vamos a encerrarlo entre dos adiabáticas que pasan por los puntos extremos izquierdo y derecho del ciclo, y trazamos las isotérmicas que pasan por los puntos de máxima y mínima temperatura que alcanza el ciclo.

Tenemos de este modo un ciclo de Carnot que llamamos equivalente, por ser el que opera entre las mismas temperaturas extremas que el ciclo A.

Trazamos una gran cantidad de adiabáticas entre las extremas, y luego trazamos entre cada par de ellas dos isothermas cuidando que lo que sobre por encima equivalga en superficie a lo que falta por abajo.

En el croquis se reemplaza el arco de curva AB por la isoterma CD, de tal modo que la superficie CAO sea igual a la superficie OBD.



De esta manera el ciclo **A** queda descompuesto en una gran cantidad de pequeños ciclos de Carnot. La situación es tal como se representa en el croquis de la izquierda.

En el límite, cuando la cantidad de pequeños ciclos de Carnot es infinita, por supuesto que su conjunto es equivalente al ciclo **A**. De hecho, son el ciclo **A**.

Tomemos uno cualquiera de ellos, al que vamos a identificar con la letra *i*.

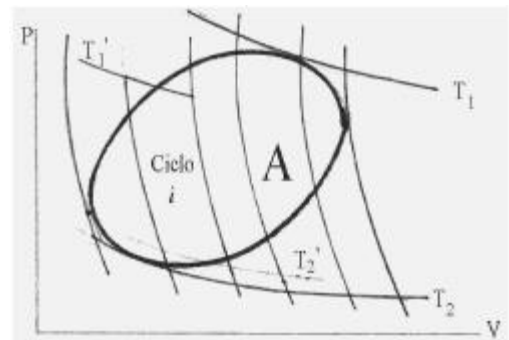
Como es uno cualquiera, elegido al azar y que en nada se distingue de los demás, todo lo que deducimos para el ciclo *i* es igualmente válido para los demás.

El ciclo *i* está comprendido entre las temperaturas T_1' y T_2' . Observamos que:

$$T_1 > T_1' \text{ y } T_2 < T_2' \quad \textcircled{R} \quad \frac{T_2}{T_1} < \frac{T_2'}{T_1'} \quad \textcircled{R} \quad \frac{T_2}{T_1} > \frac{T_2'}{T_1'} \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad 1 \quad \frac{T_2}{T_1} > 1 \quad \frac{T_2'}{T_1'} \quad \textcircled{R} \quad \frac{T_1}{T_1'} \frac{T_2}{T_2'} > \frac{T_1'}{T_1} \frac{T_2'}{T_2'} \quad \textcircled{R}$$

$$\eta_{ci} < \eta_c$$



(5-5)

En consecuencia, todos y cada uno de los ciclos que componen al ciclo **A** tienen rendimientos menores que el ciclo de Carnot equivalente. Por otra parte expresando el rendimiento del ciclo **A** en términos del calor absorbido por el ciclo, Q_A y del trabajo entregado W .

$$\eta_A = \frac{W}{Q_A}$$

El ciclo **A** está descompuesto en ciclos de tal modo que: $W = W_j$ y $Q_A = Q_{Aj}$

Por lo tanto el rendimiento del ciclo **A** puede expresarse: $\eta_A = \frac{W_j}{Q_{Aj}}$

El rendimiento de un ciclo *i* cualquiera es: $\eta_{ci} = \frac{W_i}{Q_{Ai}} \quad \textcircled{R} \quad W_i = Q_{Ai} \eta_{ci} \quad \textcircled{R} \quad \eta_A = \frac{Q_{Aj} \eta_{cj}}{Q_{Aj}}$

Si en esta última expresión reemplazamos η_{cj} por η_c , que es mayor en virtud de la desigualdad (5-5), la última expresión se convierte también en una desigualdad:

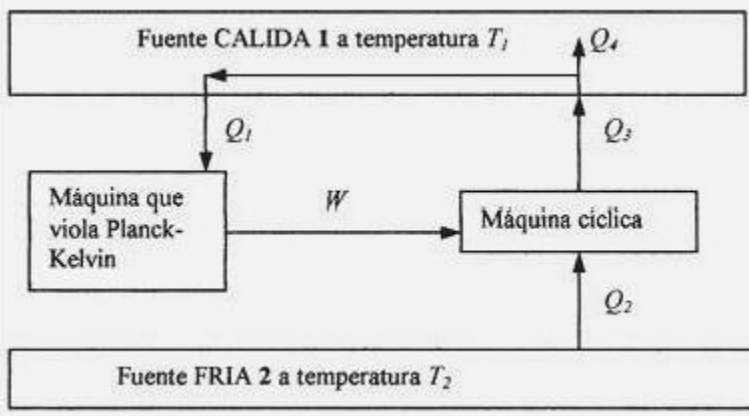
$$\eta_A < \frac{Q_{Aj} \eta_c}{Q_{Aj}} \quad \textcircled{R} \quad \eta_A < \eta_c \quad \textcircled{R} \quad \boxed{\eta_A < \eta_c} \quad (5-6)$$

De este modo queda demostrado en su totalidad el enunciado de Carnot.

5.5 Equivalencia de los distintos enunciados del Segundo Principio

En este apartado demostraremos que la violación de una cualquiera de las formas de enunciar el Segundo Principio implica necesariamente la violación de las demás. Primeramente demostraremos que la violación del enunciado de Planck-Kelvin implica violar el enunciado de Clausius. Haremos una demostración por el absurdo.

Supongamos tener un proceso como el que vemos en el croquis de la página siguiente, que funciona violando el enunciado de Planck-Kelvin tomando calor Q_1 de la fuente cálida 1 y lo convierte totalmente en trabajo W , operando en ciclos. Este trabajo se usa para hacer funcionar una máquina frigorífica que opera también en ciclos tomando calor Q_2 de la fuente fría 2 y entregando calor Q_3 a la fuente 1. Parte de Q_3 queda en la fuente cálida; llamamos Q_4 a esta cantidad. Otra parte, igual a Q_1 , se traslada por la fuente que actúa como conductor y alimenta al ciclo que viola P-K.



Podemos plantear los siguientes balances de energía.

En la máquina frigorífica ingresa trabajo W y calor Q_2 , y sale calor Q_3 . Por lo tanto:

$$Q_2 + W = Q_3$$

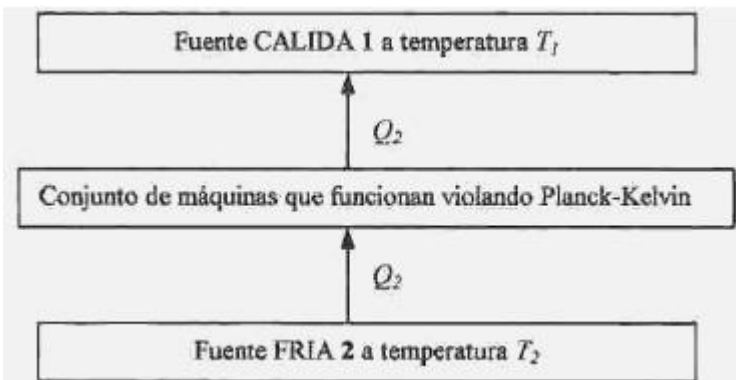
Pero la corriente Q_3 se divide en dos: Q_4 y Q_1 , por lo tanto:

$$Q_3 = Q_4 + Q_1$$

Además: $Q_1 = W$

Entonces:

$$Q_2 + W = Q_2 + Q_1 = Q_4 + Q_1 \quad \textcircled{R} \quad Q_2 = Q_4$$



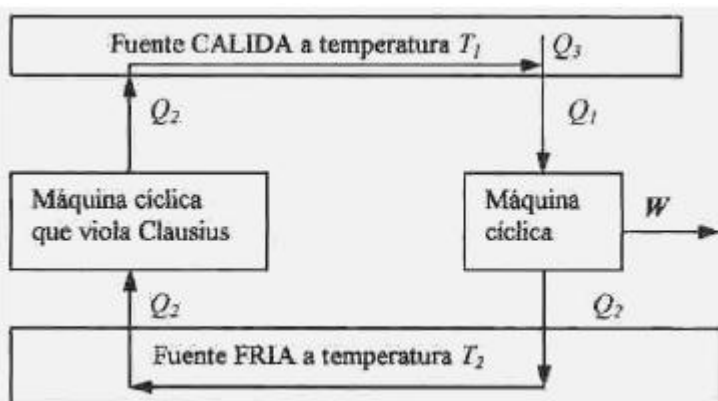
Desde el punto de vista de la transferencia de energía podemos considerar a las dos máquinas como una sola ya que están acopladas, porque toda la energía que entrega como trabajo una de ellas la absorbe la otra. Dado que la fuente cálida recibe calor $Q_2 + Q_1$ y entrega calor Q_1 , el calor *neto* recibido es Q_2 .

El sistema equivalente que representamos en el esquema solo tiene en cuenta los flujos netos de calor.

Este sistema equivalente toma calor Q_2 de la fuente fría y, funcionando cíclicamente,

no hace otra cosa que transferirlo íntegramente a la fuente cálida. Esto constituye una violación del enunciado de Clausius, que proviene de haber supuesto posible la existencia de una máquina que funciona en violación del enunciado de P-K.

Demostraremos ahora la inversa de la anterior. Esto es, que una violación del enunciado de Clausius conduce a una violación del enunciado de Planck-Kelvin.



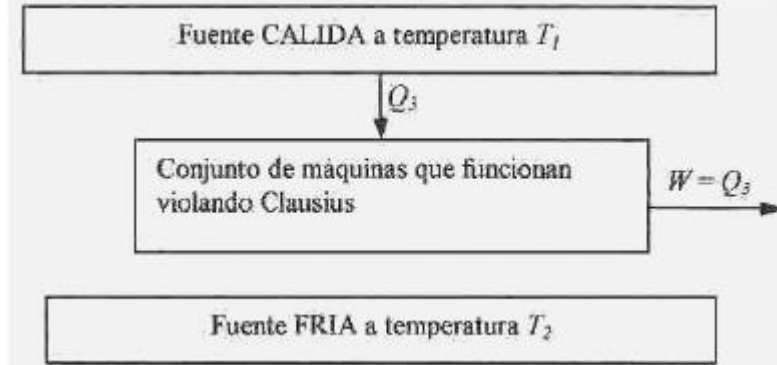
Supongamos para ello tener una máquina que funciona cíclicamente en violación del enunciado de Clausius.

La máquina que viola el enunciado de Clausius toma calor de la fuente fría y lo transfiere íntegramente a la fuente cálida funcionando en ciclos. La fuente cálida transporta el calor que recibe y aporta una cantidad extra de calor Q_3 que sumada a Q_2 da Q_1 , la que se emplea en alimentar una máquina cíclica que produce trabajo W y libera calor Q_2 a la fuente fría, que solamente lo transporta sin modificaciones hasta la máquina que viola el enunciado de Clausius.

Podemos plantear un balance de energía sobre el sistema. Considerando la máquina que produce trabajo W :

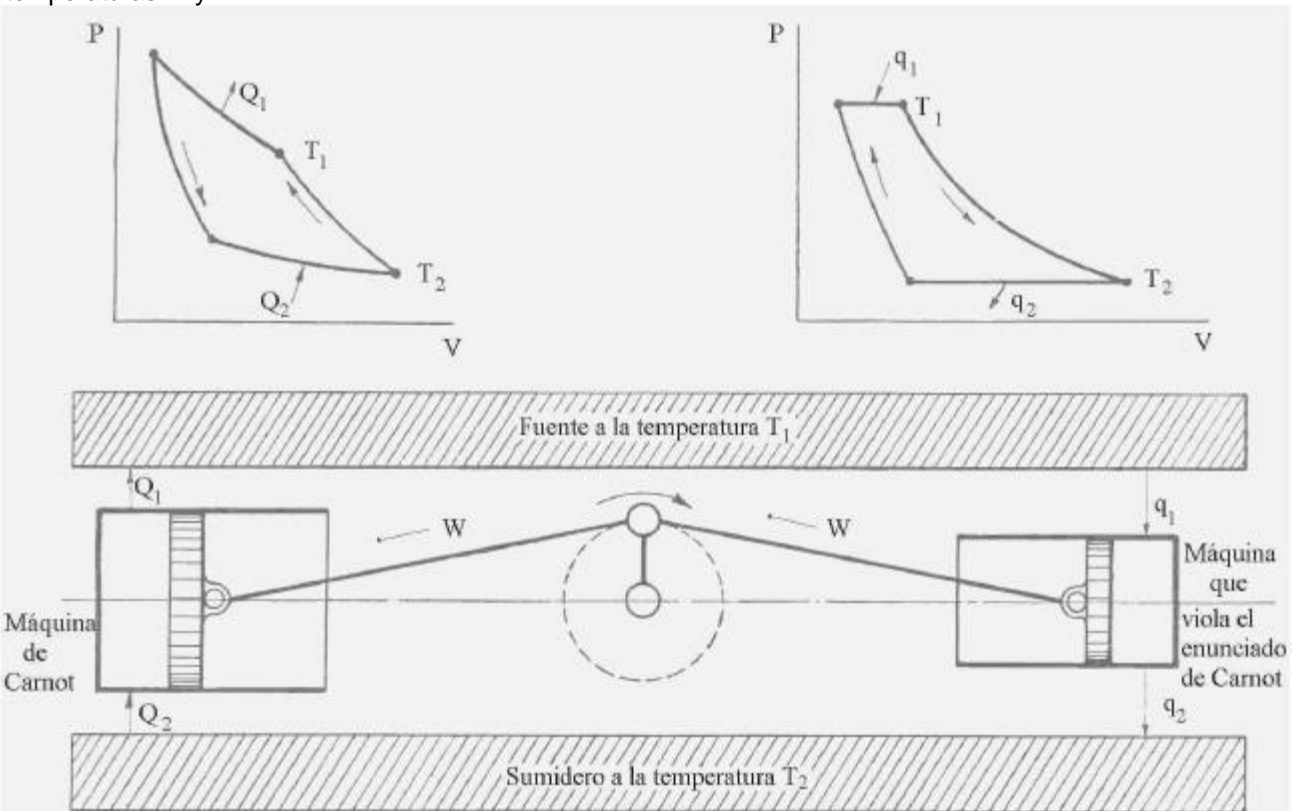
$$Q_1 = W + Q_2 = Q_2 + Q_3 \quad \text{y} \quad Q_3 = W$$

Desde el punto de vista del flujo neto de energía la fuente fría no intercambia calor. La fuente cálida recibe calor Q_2 y entrega Q_3 , de modo que en realidad sólo entrega la fracción Q_3 . Podemos plantear un sistema equivalente que intercambia flujos netos de calor, que representamos en el siguiente esquema.



El sistema equivalente recibe calor Q_3 de una sola fuente y lo convierte totalmente en trabajo mecánico. Esto viola el enunciado de Planck-Kelvin. Esta violación proviene de haber supuesto posible la existencia de una máquina que pudiese funcionar violando el enunciado de Clausius.

Vamos a demostrar ahora que la violación del enunciado de Carnot implica la violación del enunciado de Clausius y por lo tanto también del enunciado de Planck-Kelvin. Lo haremos por el absurdo, como en los casos anteriores. Supongamos que existe una máquina que funciona en violación del enunciado de Carnot, es decir, que funciona en ciclos con un rendimiento superior al de la máquina de Carnot equivalente. Aplicaremos esta máquina, funcionando como motor, de modo que todo el trabajo que produce se emplea en hacer funcionar una máquina de Carnot que opera como máquina frigorífica entre las mismas fuentes a temperaturas T_1 y T_2 .



Todo el trabajo que recibe la máquina de Carnot lo entrega la máquina que viola el enunciado de Carnot; por lo tanto, por el Primer Principio:

$$W = Q_1 \quad Q_2 = q_1 \quad q_2$$

Por tener la máquina que viola el enunciado de Carnot un rendimiento mayor al de la máquina de Carnot:

$$\frac{q_1}{Q_1} > \frac{q_2}{Q_2} \quad \textcircled{R} \quad \frac{Q_1}{q_1} > \frac{Q_2}{q_2} \quad \textcircled{R} \quad \frac{1}{q_1} > \frac{1}{q_2} \quad \textcircled{R} \quad q_1 < q_2$$

Por otra parte:

$$Q_1 = Q_2 = q_1 + q_2 \quad \textcircled{R} \quad Q_1 - Q_2 < q_1 - q_2 \quad \textcircled{R} \quad Q_2 < q_2 \quad \textcircled{R} \quad Q_2 > q_2$$

Además:

$$Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2 \quad \textcircled{R} \quad Q_1 - q_1 = Q_2 - q_2 = Q \quad (\text{calor neto intercambiado}).$$

Analicemos el intercambio de energía entre el conjunto de ambas máquinas y las fuentes.

El calor Q de la última igualdad es el flujo neto de calor entre las dos máquinas y la fuente cálida.

Como $Q_1 > q_1$ el flujo neto es positivo, es decir que entra calor a la fuente cálida desde el conjunto de ambas máquinas.

El flujo neto de calor entre las dos máquinas y la fuente fría es $Q_2 - q_2$ pero como $Q_2 > q_2$ el flujo es positivo en el sentido de Q_2 es decir desde la fuente fría hacia ambas máquinas. El calor neto intercambiado Q entre las dos máquinas y la fuente cálida es el mismo que el intercambiado con la fuente fría.

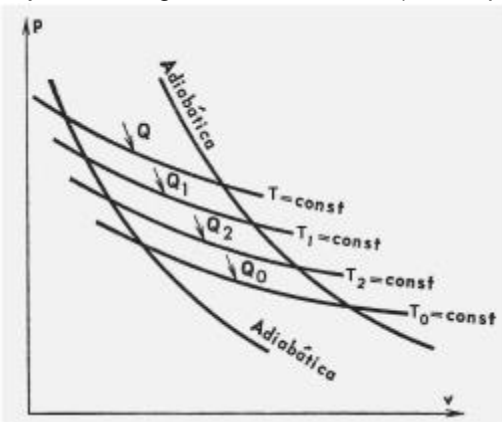
Podemos pensar en un sistema equivalente donde el conjunto de ambas máquinas se considera como una unidad, ya que sólo intercambia energía con ambas fuentes, puesto que el trabajo producido por una máquina es absorbido por la otra.

Es evidente que el sistema equivalente funciona en violación del enunciado de Clausius. Esta violación proviene de haber supuesto en principio que existe una máquina que funciona en violación del enunciado de Carnot.

Hemos demostrado que los enunciados de Carnot y Clausius son equivalentes, y como ya demostramos que los enunciados de Clausius y de Planck-Kelvin son equivalentes, se deduce que los enunciados de Carnot y Planck-Kelvin también lo son.

5.6 Escala termodinámica de temperaturas absolutas

Justificaremos el uso de una escala termodinámica de temperaturas (es decir, basada exclusivamente en flujos de energía en forma de calor) e independiente del gas usado.



Sea un ciclo de Carnot que toma calor Q a la temperatura T y entrega calor Q_0 a la temperatura T_0 , asumiendo que T_0 es la temperatura más baja que se puede alcanzar.

Lo dividimos en tres de modo que quedan formados cuatro ciclos: uno grande dividido en tres más pequeños. El primer ciclo pequeño toma calor Q y entrega calor Q_1 , el segundo pequeño toma calor Q_1 y entrega calor Q_2 , el tercero pequeño toma calor Q_2 y entrega calor Q_0 , todos operando como motores, es decir que se recorren en el sentido horario.

En cuanto al ciclo grande, toma calor Q y entrega calor Q_0 , también operando como motor.

Tomemos los dos ciclos pequeños de abajo. Para el primer ciclo pequeño tenemos:

$$\frac{Q_1}{Q_1} = \frac{Q_2}{T_1} \quad \textcircled{R} \quad 1 = \frac{Q_2 T}{Q_1 T_1} \quad \textcircled{R} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T}{T_1} \quad \textcircled{R} \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (a)$$

Para el segundo ciclo pequeño:

$$\frac{Q_2}{Q_2} = \frac{Q_0}{T_2} \quad \textcircled{R} \quad 1 = \frac{Q_0}{Q_2} = 1 \quad \frac{T_0}{T_2} \quad \textcircled{R} \quad \frac{Q_0}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2} \quad \textcircled{R} \quad \frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (b)$$

De (a) y (b) tenemos: $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_0}{T_0} = \text{constante} \quad (5-7)$

De esta última tenemos, reordenando:

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{Q_1}{Q_0} \quad \textcircled{R} \quad \frac{T_1}{T_0} = 1 = \frac{Q_1}{Q_0} = 1 \quad \textcircled{R} \quad \frac{T_1 T_0}{T_0} = \frac{Q_1 Q_0}{Q_0} \quad (c)$$

y también:

$$\frac{T_2}{T_0} = \frac{Q_2}{Q_0} \quad \text{②} \quad \frac{T_2}{T_0} = 1 = \frac{Q_2}{Q_0} \quad \text{①} \quad \text{③} \quad \frac{T_2 - T_0}{T_0} = \frac{Q_2 - Q_0}{Q_0} \quad \text{(d)}$$

Dividiendo (d) por (c):

$$\frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{Q_2 - Q_0}{Q_1 - Q_0} \quad \text{③} \quad T_2 = T_0 + \frac{T_1 - T_0}{Q_1 - Q_0} \cdot (Q_2 - Q_0)$$

Esta última es la ecuación de una recta en el plano (T, Q) que pasa por dos puntos de referencia identificados como 1 y 0, de modo que cualquier otro punto identificado como 2 que pertenece a la recta cumple esa ecuación. Es decir, dados dos puntos de referencia cualesquiera es posible construir una escala de temperaturas. Como en la ecuación de la recta sólo intervienen la temperatura y la cantidad de calor, se dice que es una escala termodinámica ya que no depende de una sustancia en particular.

Veamos ahora por qué decimos que es absoluta. En el ciclo grande comprendido entre las temperaturas de referencia T_1 y T_0 tenemos su rendimiento:

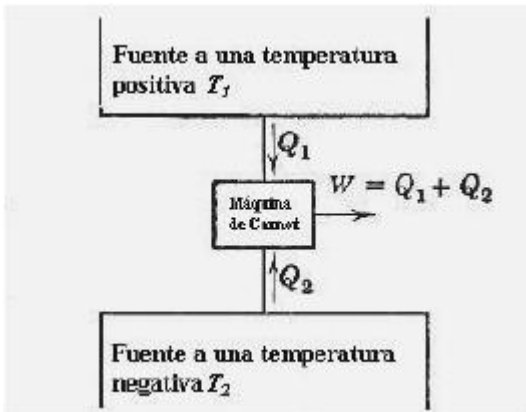
$$\frac{T_1 - T_0}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} \quad \text{③} \quad 1 - \frac{T_0}{T_1} = 1 - \frac{Q_0}{Q_1}$$

Si la temperatura más baja T_0 es cero entonces el rendimiento vale 1, cosa que sólo puede suceder si Q_0 es nulo, pero entonces el ciclo intercambia calor con una sola fuente y lo convierte totalmente en trabajo, violando el enunciado de P-K. En consecuencia T_0 no puede ser cero, y por lo tanto es positiva. Como es la menor, todas las demás también son positivas. La escala es a términos positivos, o sea absoluta.

En el razonamiento anterior hemos demostrado que la temperatura más baja T_0 no puede ser cero. Nos preguntamos: ¿puede cualquier temperatura ser negativa?. Demostraremos que ninguna temperatura puede ser negativa, porque ello significaría una violación del Segundo Principio.

Supongamos que una máquina de Carnot opera tomando calor Q_1 de una fuente a una temperatura positiva T_1 , liberando calor Q_2 a una fuente que está a una temperatura negativa T_2 y convirtiendo en trabajo mecánico W la diferencia. Puesto que se trata de una máquina de Carnot, es válida la ecuación (5-7) de modo que podemos plantear:

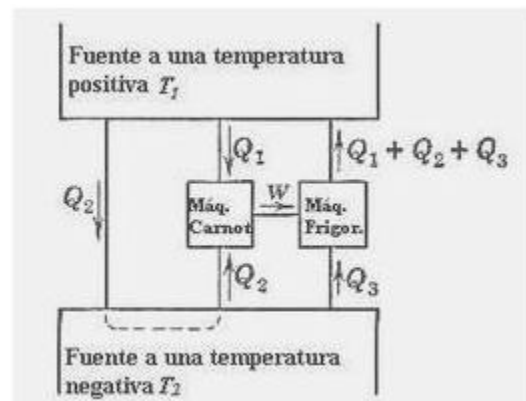
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \text{constante}$$



Pero dado que T_2 es una temperatura negativa y tanto Q_1 como T_1 son positivos, para que se cumpla la relación anterior deberá también ser Q_2 negativa. Por lo tanto, dado que una inversión del signo de Q_2 significa que se invierte el sentido de la corriente, cabe deducir que Q_2 se dirige desde la fuente que está a temperatura T_2 hacia la máquina de Carnot, que en consecuencia recibe calor de *ambas* fuentes. Esta situación se representa en el croquis de la izquierda. El trabajo W producido por la máquina de Carnot equivale a la suma de las dos cantidades de calor, de lo contrario se violaría el Primer Principio de la Termodinámica. Puesto que la fuente de baja temperatura T_2 puede recibir calor de la fuente cálida a temperatura T_1 podemos imaginar que la corriente de energía Q_2 que se entrega a la máquina de Carnot proviene

del pasaje espontáneo de calor desde la fuente a mayor temperatura.

Ahora imaginemos que el trabajo producido por la máquina de Carnot se usa para impulsar una máquina frigorífica, como vemos en el croquis de la derecha. Esta máquina recibe calor Q_3 de la fuente fría que está a temperatura T_2 y trabajo W por parte de la máquina de Carnot. En consecuencia entrega a la fuente cálida una cantidad de calor equivalente a la suma: $Q_1 + Q_2 + Q_3$. Pero entonces el resultado *neto* de la acción combinada de ambas máquinas sería que absorben calor Q_3 de la fuente fría y entregan Q_3 a la fuente cálida funcionando en ciclos. Esto contradice el enunciado de Clausius. Esta contradicción del Segundo Principio proviene de haber supuesto que pueda existir una temperatura negativa. En conclusión, es una imposibilidad física que una fuente tenga temperaturas negativas.



5.7 Conclusiones de los distintos enunciados del Segundo Principio

En definitiva, tenemos distintos enunciados que podemos visualizar como distintos enfoques del mismo principio. El de Planck-Kelvin se ocupa de los motores y nos muestra que para que una máquina opere en ciclos como motor se necesitan dos fuentes a distinta temperatura. El de Clausius se ocupa de los ciclos frigoríficos y nos enseña que no podemos hacer circular calor desde una fuente fría a una fuente cálida operando en ciclos sin consumo de energía. Por último el de Carnot nos permite comparar eficiencias con la de un ciclo ideal, cuyo rendimiento es máximo. Todos ellos apuntan a un concepto común que podemos expresar así. No es posible aprovechar en su totalidad la energía disponible.

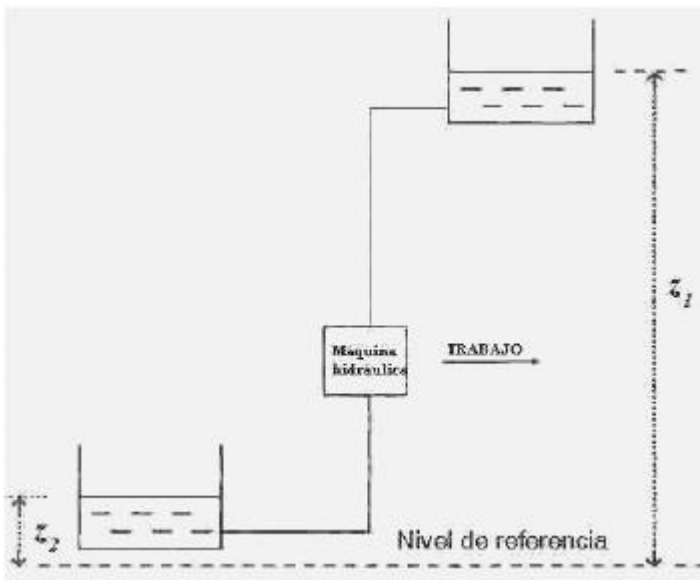
En efecto, Planck-Kelvin nos demuestra que la eficiencia de un ciclo que funciona como motor es siempre menor que 1, es decir que nunca podemos aprovechar el 100% de la energía disponible. Veamos porqué. Si expresamos el rendimiento de un ciclo en función de los calores intercambiados tenemos:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Para que el ciclo tenga un rendimiento unitario sería preciso que ocurra una de dos posibilidades alternativas: o bien Q_2 es infinito (lo que es absurdo) o bien Q_2 es cero. Pero si Q_2 es cero el ciclo convierte totalmente en trabajo el calor que recibe de una sola fuente, en violación del enunciado de Planck-Kelvin. Por lo tanto el rendimiento de un motor térmico nunca puede ser del 100%.

Dicho en otros términos: una máquina térmica que funciona como motor siempre debe aprovechar el *flujo* de energía en forma de calor entre dos fuentes a distintas temperaturas. Una de esas fuentes es la atmósfera, y como siempre es más fácil y económico obtener temperaturas mayores, la otra fuente (fuente cálida) deberá tener una temperatura mayor para que el flujo de calor pueda tener lugar. Puesto que según la expresión del rendimiento este será tanto mayor cuanto más pequeña sea la relación Q_2/Q_1 se deduce que un motor será más eficiente cuando deseche muy poco calor al ambiente, para una magnitud determinada del calor que toma de la fuente fría. Esto sin embargo no siempre es posible en la práctica, debido a los límites impuestos al calentamiento por los materiales que constituyen los motores. En consecuencia, es inevitable el desperdicio de una cierta cantidad de energía dada por Q_2 .

A veces se usan analogías hidráulicas para ilustrar el Segundo Principio. Ya que está en la base de todas las leyes de la naturaleza, el Segundo Principio se puede usar para cualquier proceso en el que se convierte energía de una forma en otra, independientemente de que sea térmica, potencial, o de cualquier otra clase, de manera que también se aplica a las máquinas hidráulicas.



Analicemos primero una máquina hidráulica operando como motor. Sea una máquina hidráulica que funciona impulsada por una masa de agua m , que circula entre dos depósitos a distintas alturas z_1 y z_2 medidas con respecto a un nivel de referencia arbitrario. Para que la máquina funcione hay que elevar la masa m hasta la altura z_1 adquiriendo una energía potencial EP_1 . Para ello se consume una energía:

$$EP_1 = m g z_1$$

Donde: $m \cdot g$ = peso de la masa m .

La energía potencial del depósito inferior con respecto al nivel de referencia es:

$$EP_2 = m g z_2$$

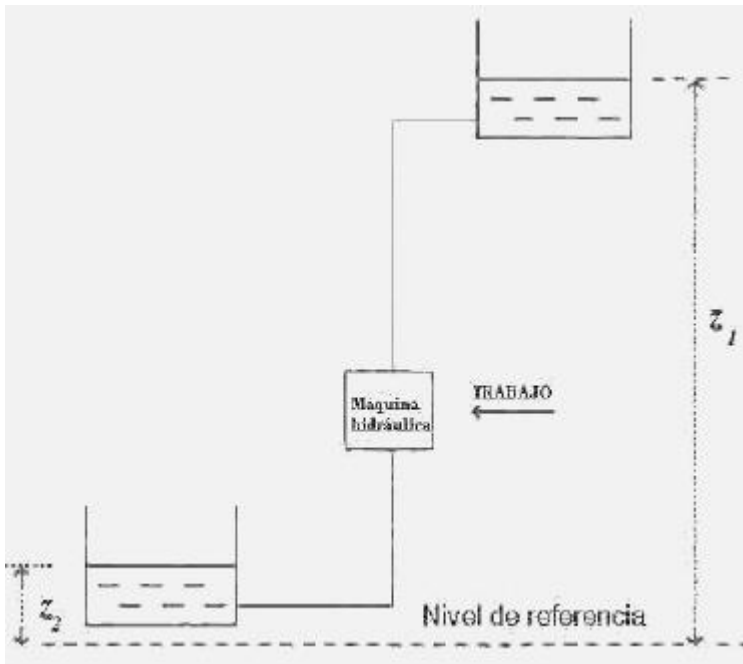
Por lo tanto el trabajo *neto* producido por el sistema es la diferencia de las dos energías potenciales:

$$W = EP_1 - EP_2 = m g (z_1 - z_2)$$

El rendimiento es el cociente del trabajo producido sobre la energía consumida, de modo que:

$$\eta = \frac{W}{EP_1} = \frac{m g (z_1 - z_2)}{m g z_1} = \frac{z_1 - z_2}{z_1} = 1 - \frac{z_2}{z_1}$$

La altura representa el potencial de transferir energía, que en este caso se usa para producir trabajo. En la expresión del rendimiento de Carnot este potencial es la temperatura, que mide la capacidad de transferir energía térmica.



Un razonamiento similar se puede aplicar al caso de una máquina hidráulica que funciona como bomba. Estas máquinas se usan para impulsar líquidos, por ejemplo para vencer una altura o una presión como sucede con las bombas que inyectan agua en el interior de una caldera.

Sea una máquina hidráulica que funciona como bomba. El agua se encuentra en un depósito inferior, situado a una altura z_2 con respecto al nivel de referencia, y se debe impulsar hasta una altura z_1 . Para elevar una masa de agua m venciendo el desnivel hay que suministrar una energía igual a la variación de energía potencial del peso de esa masa, que como hemos visto representa un consumo de trabajo igual a W . Es decir:

$$W = m g(z_1 - z_2)$$

Lo que se obtiene como consecuencia de la acción de la bomba es que el agua se

eleva, con lo que adquiere una energía potencial:

$$EP_1 = m g z_1$$

El rendimiento de la bomba (expresado en términos de energía) es el cociente de lo obtenido sobre lo gastado, es decir:

$$\eta = \frac{EP_1}{W} = \frac{m g z_1}{m g(z_1 - z_2)} = \frac{z_1}{z_1 - z_2} = \frac{1}{1 - \frac{z_2}{z_1}}$$

Comparando esta última expresión con la que proporciona el coeficiente de efecto frigorífico para el ciclo de Carnot encontramos una nueva analogía, donde la altura representa la magnitud que mide la capacidad de *consumir* trabajo y producir elevación.

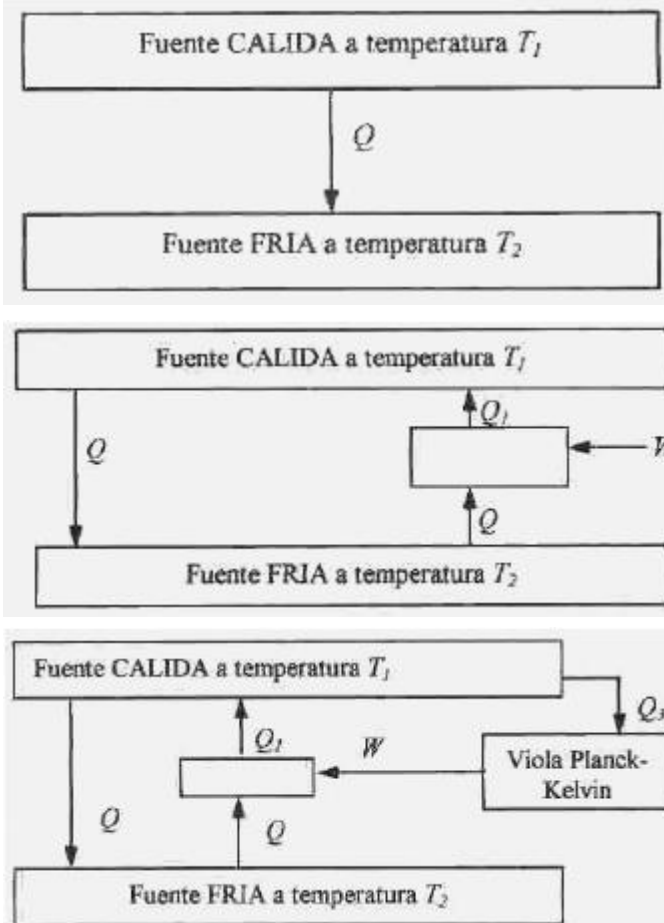
Resumiendo lo expuesto, una máquina hidráulica resulta una buena analogía con una máquina térmica. En el caso de la máquina hidráulica que funciona como motor su equivalente térmico es el motor térmico, y en la que funciona como bomba, su equivalente térmico es el ciclo frigorífico.

La temperatura equivale a la altura de elevación, ya que ambas miden el potencial: la temperatura mide el potencial térmico, y la altura el potencial respecto de la atracción gravitatoria terrestre.

5.8 Procesos reversibles e irreversibles

Al comenzar este capítulo comentamos brevemente la condición de reversible o irreversible de un sistema mecánico, concluyendo que todos los sistemas mecánicos ideales (es decir aquellos en los que las transformaciones ocurren sin rozamiento ni otros efectos disipativos) son reversibles. Diremos que un proceso es reversible si luego de producido se puede devolver a sus estados originales a todos los sistemas que intervienen en el proceso sin alterar el estado del medio ambiente. Veamos como se aplica esto al caso de un sistema mecánico ideal: tenemos un resorte comprimido en el vacío sin rozamiento, y suponemos que se cumple idealmente la ley de Hooke. Soltando el resorte se inicia una secuencia periódica de movimientos de expansión y compresión. Luego de cada período, su posición es exactamente la misma del comienzo, así como su energía potencial elástica y su energía cinética. Como no ha desarrollado trabajo externo ni ha intercambiado calor, no se han modificado en absoluto los estados de cualquier sistema que pueda estar en contacto con él. Es decir, es un sistema reversible de acuerdo a la definición termodinámica. Para ello en la realidad sería necesario que el proceso se realizase muy lentamente. Si no, hay efectos disipativos y el proceso se hace irreversible. Los procesos que se realizan muy lentamente (casi estáticos) pasan por una serie infinita de estados intermedios de equilibrio. La característica distintiva de los procesos de equilibrio es que la velocidad con que suceden tiende a cero. Esto se consigue haciendo disminuir la diferencia en la variable que impulsa el proceso hasta cero. Por ejemplo, si la variable que produce la evolución del resorte es la fuerza elástica, el proceso se hace reversible cuando esta fuerza es diferencial, tendiendo a cero; entonces los efectos disipativos desaparecen. De esto deducimos que lo que hace irreversible al proceso real es el desequilibrio. Desaparecido el desequilibrio (caracterizado por la existencia de grandes diferencias de la magnitud que produce la evolución) el proceso se vuelve reversible.

Este razonamiento que hemos aplicado al caso de un sistema mecánico es válido para un sistema térmico. Por ejemplo la transmisión de calor es un proceso típicamente irreversible en la realidad. El enunciado de Clausius, tal como lo expresara el propio Clausius en 1850 decía: *el calor no puede pasar por sí mismo de un cuerpo frío a un cuerpo caliente*. En este caso la fuerza que impulsa el proceso es la temperatura. En la realidad no puede haber transmisión de calor sin diferencias de temperatura. Un razonamiento muy simple nos permite demostrar que la transferencia de calor es un proceso irreversible.



Si en una evolución espontánea se transfiere una cantidad Q de calor desde la fuente cálida a la fría, para que la evolución sea reversible habría que demostrar que se puede devolver al sistema a su condición original sin afectar el estado del medio ambiente.

Para ello hay que extraer calor Q de la fuente fría y entregarlo de algún modo a la fuente cálida.

Esto se puede lograr por medio de una máquina frigorífica, pero para ello se necesita trabajo externo W que la haga funcionar, de modo que a la fuente cálida llegará calor $Q_1 = Q + W$. Entonces no logramos devolver el sistema a su estado original por dos motivos. En primer lugar, porque devolvemos a la fuente cálida más calor del que había entregado. En segundo término, el medio cambia su estado porque tiene que entregar trabajo W .

La única salida que nos queda es la siguiente: extraer de la fuente cálida una cantidad de calor Q_3 exactamente igual a la diferencia $(Q_1 - Q)$. De este modo no hay cambios en la fuente cálida. Este calor se usa para alimentar un motor que produce trabajo W ; de este modo no hay que sacar el trabajo del medio para alimentar la máquina frigorífica.

Pero vemos que $Q_3 = W$ y que el motor opera tomando calor de una sola fuente y convirtiéndolo

totalmente en trabajo, es decir que viola el enunciado de Planck-Kelvin del Segundo Principio.

En la naturaleza todos los procesos de transferencia de calor son absolutamente irreversibles, como acabamos de demostrar. La irreversibilidad proviene de los gradientes finitos de temperatura necesarios para que haya transferencia de calor. Pero si las temperaturas difieren en una cantidad infinitamente pequeña, el grado de irreversibilidad también es infinitamente pequeño. Es decir, el proceso irreversible de transferencia de calor resulta ser igual al reversible en el límite. Si la diferencia de temperatura tiende a cero el proceso se hace idealmente reversible. Esto es muy difícil de realizar en la práctica, ya que diferencias muy pequeñas de temperatura sólo se pueden lograr mediante enormes superficies de intercambio de calor. Otra forma de obtener un proceso reversible es que la transferencia de calor dure un tiempo enormemente largo, para que el proceso sea casi de equilibrio, o sea casi estático, sin requerir grandes superficies. Ambas soluciones son impracticables en la realidad.

El ciclo de Carnot es un ciclo reversible, y también lo será cualquier otro ciclo si suponemos que la transferencia de calor ocurre con gradientes de temperatura infinitesimales o con lentitud infinita.

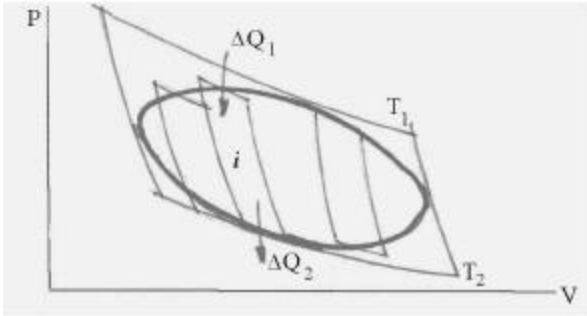
5.9 Entropía

La necesidad de contar con una propiedad de estado del sistema que permita medir el grado de irreversibilidad que tiene un proceso y otras características relacionadas con el Segundo Principio de la Termodinámica obligó a definir una serie de funciones diseñadas para tal fin. La primera de ellas fue la entropía.

La importancia de la entropía reside en su propio papel en la descripción de los procesos termodinámicos reales y en el papel que juega formando parte de otras propiedades derivadas de la entropía como la energía libre, que permiten caracterizar a los sistemas reales en forma más completa y descriptiva.

5.9.1 Entropía en procesos reversibles

Sea un ciclo reversible cualquiera. Lo podemos imaginar como compuesto de una enorme cantidad de pequeños ciclos de Carnot, contruidos de tal forma que la suma de sus áreas iguale al área encerrada por el ciclo, y la suma de las cantidades de calor intercambiada por cada uno de ellos sea igual al calor intercambiado por el ciclo.



Consideramos el ciclo *i*, uno cualquiera de los que integran el ciclo reversible, comprendido entre las temperaturas *T*₁ y *T*₂. Este absorbe calor *Q*₁ y libera calor *Q*₂. Se cumple que:

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{R} \quad 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5-8)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{R} \quad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

En esta última igualdad el valor de *Q*₂ es negativo, es decir, se toma con su signo ya que *Q*₂ abandona el sistema, por lo tanto de acuerdo a la convención de signos adoptada es negativo.

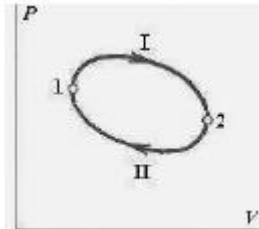
Esto que se ha deducido para el ciclo *i*-ésimo es cierto para todos los ciclos de Carnot ya que no hemos impuesto ninguna condición restrictiva para la elección del ciclo *i*. Por otra parte, lo que es cierto para un ciclo será también cierto para la suma de todos los ciclos:

$$\left\{ \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right\}_1 + \left\{ \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right\}_2 + \dots + \left\{ \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right\}_n = 0 \quad \text{R} \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right) = 0 \quad (5-9)$$

Tomando límite de esta sumatoria para *i* tendiendo a infinito tenemos:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5-10)$$

Si en el ciclo que hemos estudiado efectuamos una división del mismo en dos trayectorias que denominaremos **I** y **II**, entre los puntos extremos 1 y 2, tenemos la situación que se observa en el croquis.



Por una propiedad bien conocida de las integrales la integral de una trayectoria cerrada puede escribirse como la suma de las integrales de las trayectorias parciales

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_I + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{II} = 0$$

Como el ciclo es reversible, podemos pensar que al invertir el sentido de la trayectoria **II** el flujo de calor se invierte, por lo que al cambiar el sentido de δQ también cambia su signo. En consecuencia:

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{II} = - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{II} \quad \text{R} \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_I - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{II} = 0 \quad \text{R} \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_I = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{II} \quad (5-11)$$

Las dos expresiones recuadradas nos están diciendo que la función subintegrando es una diferencial total exacta, es decir que su integral es independiente del camino. O también, usando una terminología termodinámica, que la función subintegrando es una propiedad de estado del sistema. Es decir:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (5-12)$$

Denominamos entropía a *S*. Por ser una función de estado, y gozar de todas las propiedades de las funciones de estado, podemos afirmar que:

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad (\text{por ser la integral independiente del camino}).$$

$$\text{Además: } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right) dy$$

(donde x e y son
dos variables de
estado)

ntroducción a la Term
odinámica – Jorge A.
Rodríguez

I