

AAU

AMERICAN ANDRAGOGY
UNIVERSITY



TERMODINÁMICA

Notas de clase

Tomás Gómez-Acebo

Octubre de 2005

tecnun

PRESENTACIÓN

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

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

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

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

Tomás Gómez-Acebo

Donostia–San Sebastián, octubre de 2005

TABLA DE CONTENIDOS

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

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

Tema 1 - INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

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

1. CONCEPTO DE LA TERMODINÁMICA

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

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

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

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

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

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

2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

2.1 SISTEMA, PARED, ENTORNO, UNIVERSO

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

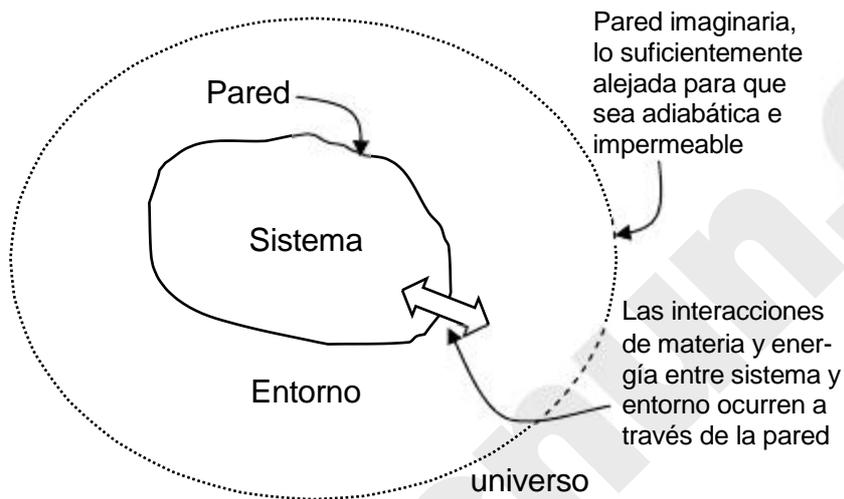


Figura 1.1 – *Conceptos de sistema, entorno, pared y universo.*

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

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

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

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

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

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

2.1.1 Tipos de sistemas

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

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

2.2 PROPIEDAD, ESTADO

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

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

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

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

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

2.2.1 Propiedades extensivas e intensivas

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

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

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

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

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

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

2.2.2 Características matemáticas de una propiedad o función de estado

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

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

$$4. \int_i^f d\psi = \psi_f - \psi_i, \text{ independiente del camino recorrido.} \quad [1.4]$$

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

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

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

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

Ejemplo 1.1

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

Solución

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

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

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

2.3 COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

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

$$\square \text{ Coeficiente de dilatación lineal, } \alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T} \quad [\text{K}^{-1}]$$

$$\square \text{ Calor específico isobaro, } C_P = \frac{1}{m} \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{m} \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{m} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad [\text{J/kg K}]$$

$$\square \text{ Coeficiente de compresibilidad isoterma, } \beta_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P} \quad [\text{Pa}^{-1}]$$

2.4 ESTADO TERMODINÁMICO. EQUILIBRIO

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

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

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

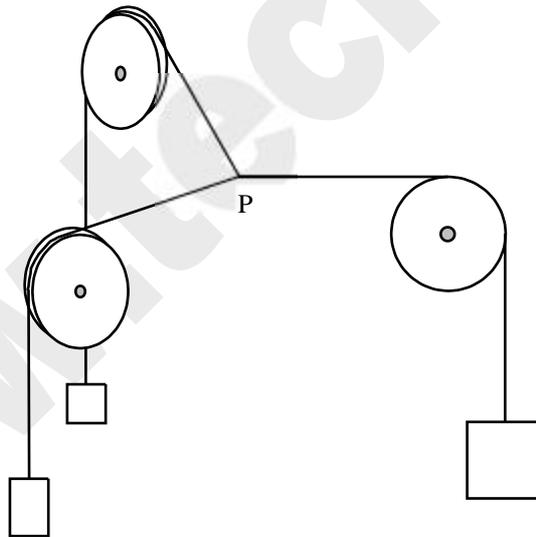


Figura 1.2 – Ejemplo de equilibrio mecánico. El punto P tiene una posición de equilibrio que viene dada por la magnitud de las tres masas y la distancia entre las poleas (leyes de la estática: balance de fuerzas). El punto no cambia de posición si no interviene alguna interacción desde el exterior. Una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

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

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

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

2.5 PROCESO

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

Proceso cíclico: El estado final coincide con el inicial.

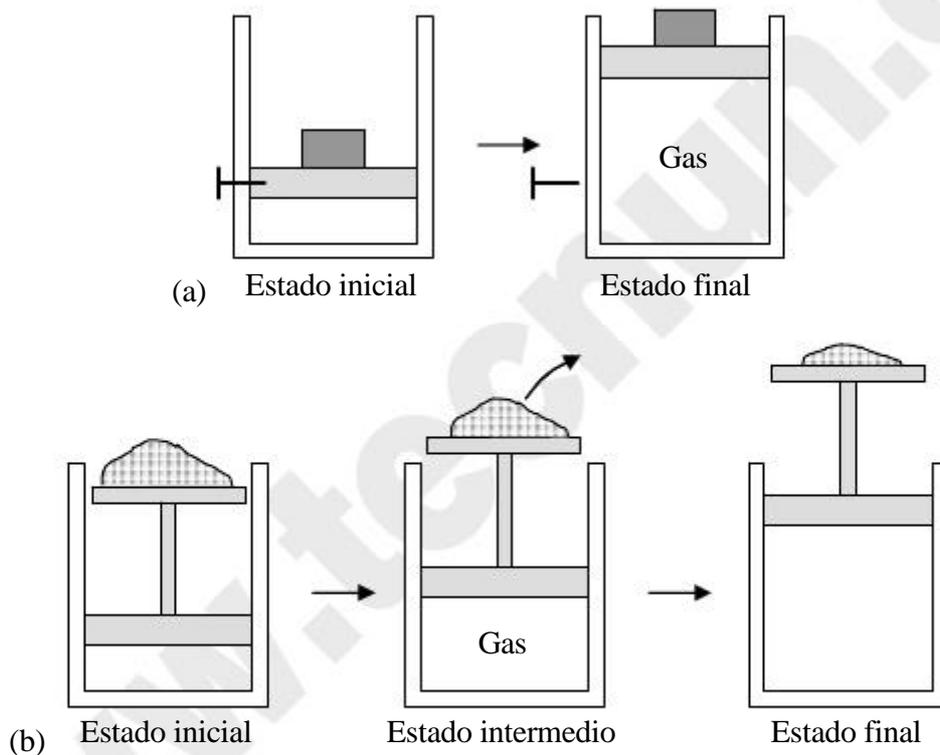


Figura 1.3 – (a) *Proceso no estático de expansión de un gas.* Al retirar la fijación, el sistema deja de estar en equilibrio, y evoluciona por sí solo hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Los estados intermedios no son de equilibrio. (b) *Proceso cuasiestático de expansión de un gas.* La fuerza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

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

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

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

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

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

2.6 FASE

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

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

2.7 SUSTANCIA PURA

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

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

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

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

3. DIMENSIONES Y UNIDADES

3.1 NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

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

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

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

3.2 VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD

Estas propiedades se pueden definir de la siguiente manera:

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

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

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

De las definiciones se deducen las siguientes relaciones:

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

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

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

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

3.3 PRESIÓN

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

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

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

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

3.3.1 Presión en gases

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

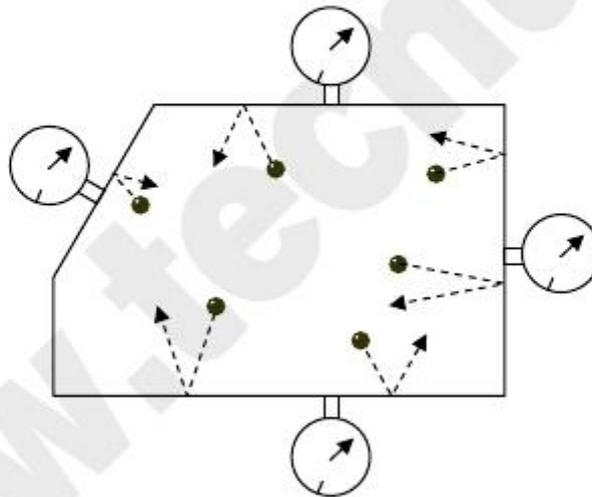


Figura 1.4 – La presión de los gases es el resultado de las colisiones de las moléculas con la pared: depende del número de colisiones y de la componente normal de la fuerza de cada colisión, por unidad de superficie. En ausencia de efectos gravitatorios, la presión es la misma en todas las superficies,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

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

3.3.2 Presión en líquidos

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

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

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

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

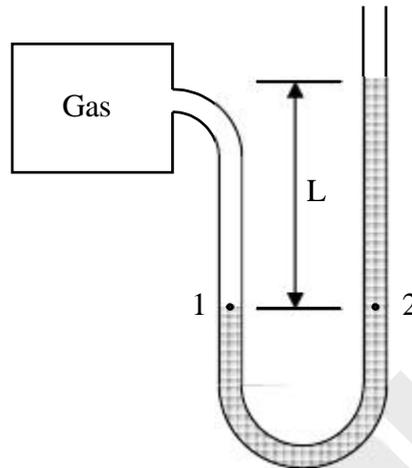


Figura 1.5 - Manómetro para la medida de presiones. La medida se basa en que los puntos 1 y 2 están a la misma presión: $P_{gas} = P_1 = P_2 = P_{atm} + \gamma gL$.

3.3.3 Presión manométrica o relativa

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

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

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

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

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

4. TEMPERATURA Y LA LEY CERO

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

4.1 EQUILIBRIO TÉRMICO

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

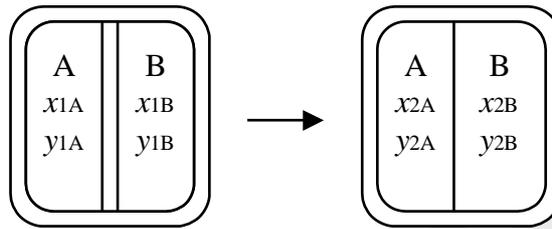


Figura 1.6 – Equilibrio térmico.

Suponemos dos subsistemas A y B cerrados de paredes adiabáticas, definidos respectivamente por sus variables de equilibrio x_{1A} , y_{1A} , x_{1B} , y_{1B} , ambos independientes entre sí. Si se sustituye la pared adiabática que los separa por otra diatérmica (ver Figura 1.6) se observa experimentalmente que se rompe el equilibrio existente y cada sistema varía su estado hasta alcanzar estados de un nuevo equilibrio, que llamaremos de *equilibrio térmico*. Los nuevos valores de las variables de estado que definen dicho equilibrio ya no son, como antes, independientes, sino que están ligados por una relación

$$F(x_{2A}, y_{2A}, x_{2B}, y_{2B}) = 0 \quad [1.12]$$

llamada *ecuación del equilibrio térmico*.

4.2 LEY CERO

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

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

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

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

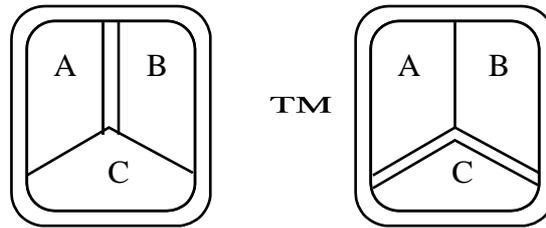


Figura 1.7 – Ley Cero de la Termodinámica.

4.3 TEMPERATURA EMPÍRICA

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

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

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

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

$${}^{\text{TM}} F(x^A, y^A, x^B, y^B) = 0 \quad [1.15]$$

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

Despejando de [1.13] y [1.14] tenemos

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

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

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

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

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

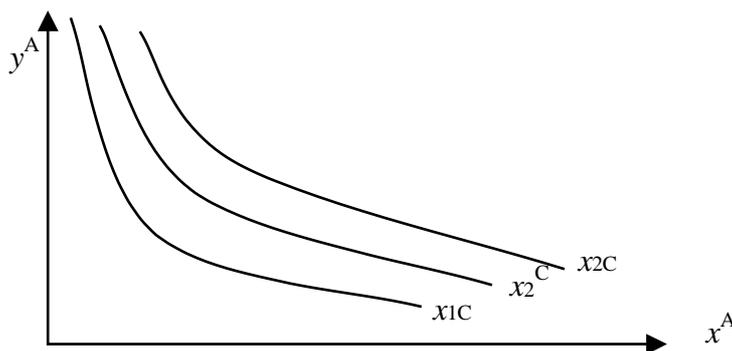


Figura 1.8 – Líneas de temperatura empírica constante (isotermas).

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

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

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

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

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

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

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

Los sistemas más usados como termómetros son:

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

Ejemplo 1.2

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

Solución

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

$$0 = aL_0 + b; \quad 100 = aL_{100} + b \quad \Leftrightarrow \quad a = 100/(L_{100} - L_0), \quad b = -100 L_0/(L_{100} - L_0)$$
- Propiedades x e y del sistema: presión y volumen específico.
- Ecuación de estado térmica [1.19] del sistema medido:

$$t = f(P,v) = P \cdot v / R - 273,15$$
 donde R es una constante propia de cada gas (ver Tema 4).

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

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

4.4 ESCALA DE TEMPERATURAS DEL GAS IDEAL

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

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

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

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

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

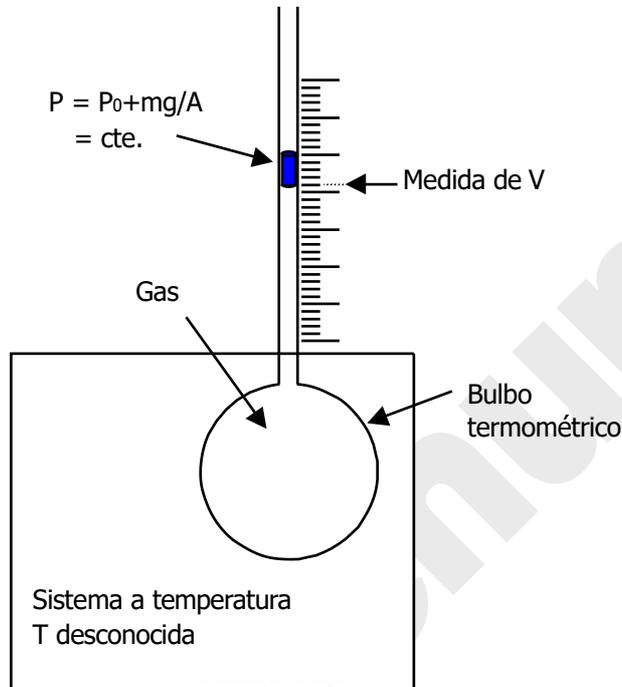


Figura 1.9 - Termómetro de gas a presión constante. La variable termométrica (es decir, la propiedad que varía con la temperatura) es el volumen ocupado por el gas. La presión del gas (el peso del pistón más la atmósfera) se mantiene constante.

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

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

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

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

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

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) \quad \text{4} \quad \frac{V}{\left(\frac{1}{\alpha} + t \right)} = V_0 \alpha$$

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

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

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

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

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

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

4.5 OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS

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

BIBLIOGRAFÍA

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

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

EJEMPLOS DE CAMBIOS DE UNIDADES

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

Ejemplo 1.3

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

Solución

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

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

Ejemplo 1.4

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

Solución

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

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

Ejemplo 1.5

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

Solución

Sabemos que $1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ in} = 2,54 \text{ cm}$; $1 \text{ lb} = 0,4536 \text{ kg}$; $1 \text{ kg-f} = 9,806 \text{ N}$:

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

Ejemplo 1.6

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

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

Solución

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

Ejemplo 1.7

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

Solución

Precio de la electricidad:

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

Precio del gas:

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

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

Ejemplo 1.8

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

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

Solución

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

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

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

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

Tema 2 - LA ENERGÍA Y EL PRIMER PRINCIPIO

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

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

1. TRABAJO EN SISTEMAS MECÁNICOS

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

$${}^{\text{TM}}W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} \quad [2.1]$$

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

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

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

2. TRABAJO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS

2.1 CONCEPTO DE TRABAJO TERMODINÁMICO

La termodinámica define el trabajo de la siguiente manera:

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

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

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

Ejemplo 2.1

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

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

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

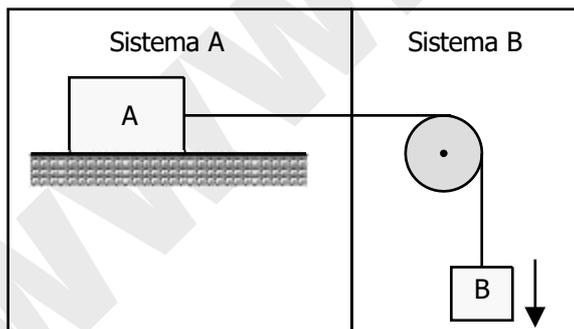


Figura 2.1 – Interacción en forma de trabajo..

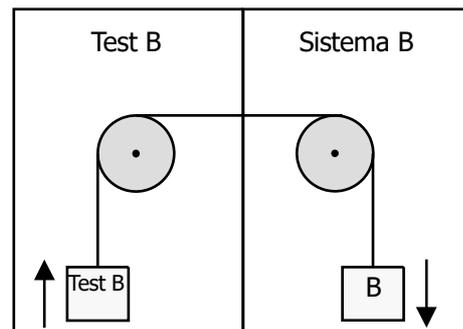


Figura 2.2

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

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

Ejemplo 2.2

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

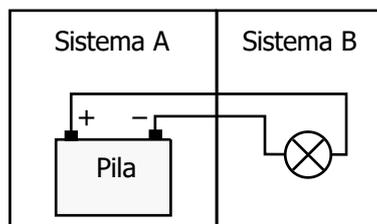


Figura 2.3 – Interacción en forma de trabajo.

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

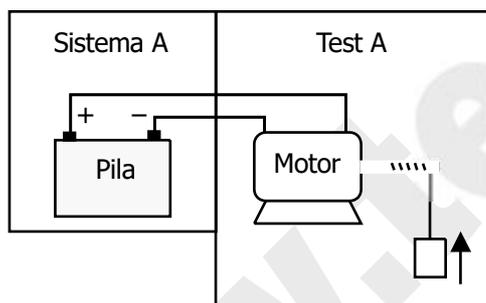


Figura 2.4

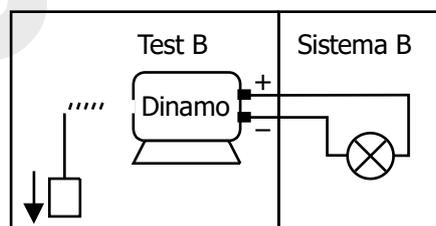


Figura 2.5

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

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

Ejemplo 2.3

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

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

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

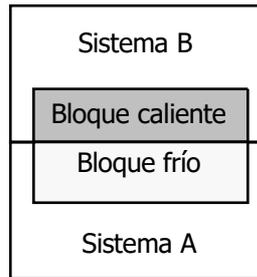


Figura 2.6 – Interacción que **no** es en forma de trabajo.

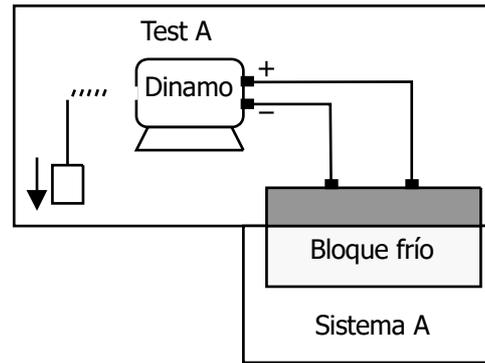


Figura 2.7

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

2.2 MEDIDA DEL TRABAJO. CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN

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

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

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

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

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

$$\int_{1}^{2} \dagger_{\text{TM}} W = W \quad [2.3]$$

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

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1 = \otimes W \quad [2.4]$$

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

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

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

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

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

2.3 TRABAJO EN UNA FRONTERA MÓVIL

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

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

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

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

2.4 TRABAJO EN SISTEMA COMPRESIBLE

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

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

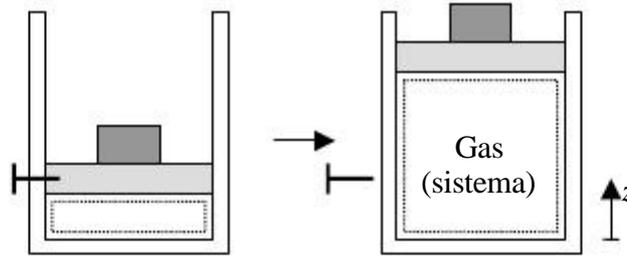


Figura 2.8 – Proceso de expansión no estática en un sistema compresible.

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

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

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

pues $P_2 < P$ durante todo el proceso.

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

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

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

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

2.5 TRABAJO EN PROCESOS CUASIESTÁTICOS

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

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

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

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

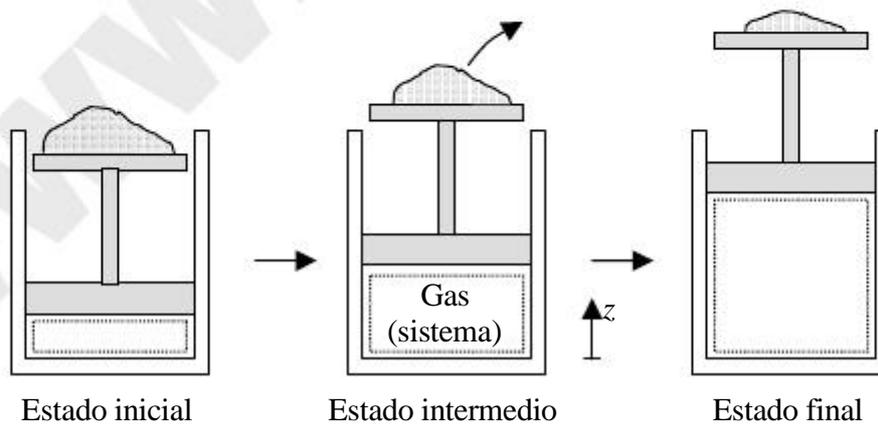


Figura 2.9 – Proceso de expansión cuasiestática en un sistema compresible.

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

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

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

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

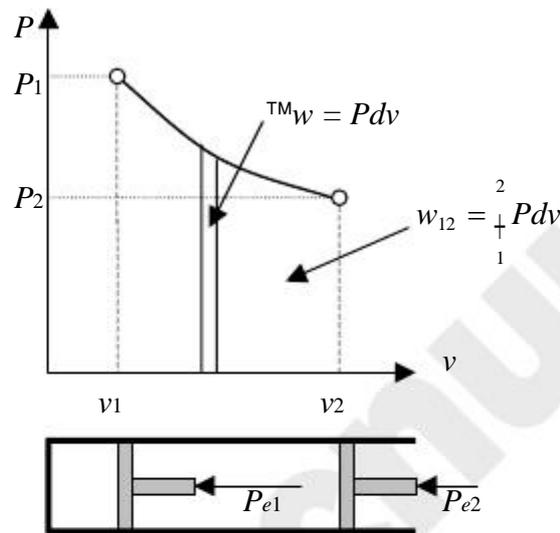


Figura 2.10 – El trabajo cuasiestático es el área bajo la línea de estados en el plano P - v .

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

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

Ejemplo 2.4

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

Solución

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

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

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

El proceso es cuasiestático, luego el trabajo vale:

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

2.6 TRABAJO EN OTROS SISTEMAS

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

2.6.1 Trabajo elástico o de resorte

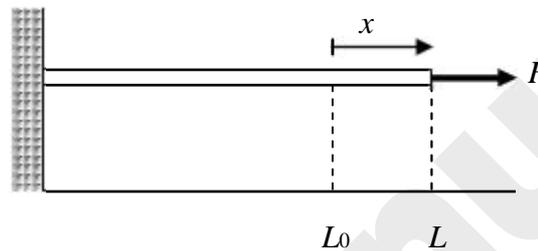


Figura 2.11 – Un muelle o barra, extendido bajo tensión de L_0 a L .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

y para un cambio diferencial,

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

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

$${}^{\text{TM}}W_{\text{elas}} = FdL = (\int A_0)L_0 d\Sigma = V_0 \int d\Sigma \quad [2.18]$$

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

$${}^{\text{TM}}W_{\text{elas}} = V_0 E_T \Sigma d\Sigma$$

que integrando queda

$$W_{\text{elas}} = \frac{V_0 E_T}{2} (\Sigma_2^2 - \Sigma_1^2) \quad [2.19]$$

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

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

2.6.2 Alargamiento de una lámina superficial

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

$$\text{TM}W_{\text{superf}} = \oint dA \quad [2.20]$$

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

2.6.3 Trabajo de torsión

El trabajo para aplicar un par τ en una barra y que gire un ángulo $d\theta$ viene dado por

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

2.6.4 Trabajo eléctrico

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

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

$$W = \text{TM}W / dt = VI$$

Además,

$$I = dQ_c / dt$$

Por tanto, el trabajo eléctrico viene dado por

$$\text{TM}W_{\text{elec}} = \int V dQ_c \quad [2.22]$$

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

2.6.5 Trabajo de polarización y magnetización

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

$$\text{TM}W_{\text{polar}} = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad [2.23]$$

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

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

$${}^{\text{TM}}W_{\text{magnet}} = V \int_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad [2.24]$$

donde V es el volumen, \mathbf{H} es la intensidad del campo magnético, \mathbf{M} es la magnetización por unidad de volumen y \int_0 la permeabilidad del vacío.

2.7 RESUMEN DE TRABAJOS CUASISTÁTICOS

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

Tabla 2.1 – Modos de trabajo cuasiestático.

Tipo de trabajo	Fuerza generalizada	Desplazamiento generalizado	Expresión de ${}^{\text{TM}}W$
Mecánico	F Fuerza	dx Desplazamiento	${}^{\text{TM}}W = -Fdx$ [2.6]
Compresión	P Presión	dV Cambio de volumen	$= PdV$ [2.11]
Tensión superficial	\odot Tensión superficial	dA Cambio de área	$= -\odot dA$ [2.20]
Torsión	$ $ Momento	$d\lambda$ Cambio de ángulo	$= - d\lambda$ [2.21]
Eléctrico	V Potencial eléctrico	dQ_c Cambio de carga	$= -VdQ_c$ [2.22]
Polarización	\mathbf{E} Campo eléctrico	$d\mathbf{P}$ Cambio de polarización	$= -V\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ [2.23]
Magnetización	\mathbf{H} Campo magnético	$d\mathbf{M}$ Cambio de magnetización	$= -V \int_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ [2.24]

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

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

2.8 TRABAJO DISIPATIVO

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

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

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

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

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

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

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

3. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

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

3.1 PROCESOS ADIABÁTICOS

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

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

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

3.2 EL PRIMER PRINCIPIO

El Primer Principio se formula para procesos adiabáticos.

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

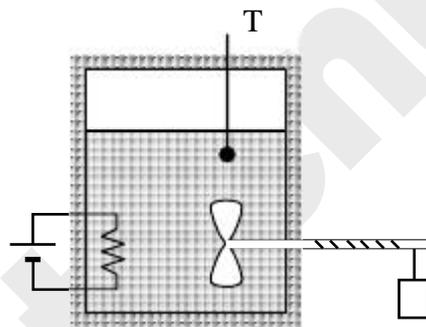


Figura 2.12 – Experimento desarrollado por Joule para enunciar el Primer Principio.

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

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

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

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

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

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

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

3.3 PROCESOS NO ADIABÁTICOS

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

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

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

3.4 TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

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

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

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

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

y

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

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

Las cantidades diferenciales de trabajo y calor *durante* un proceso que conecta dos estados adyacentes se denotan como ${}^{\text{TM}}W$ y ${}^{\text{TM}}Q$, respectivamente. Los resultados de la integración entre dos estados son

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

y

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

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

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

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

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

4. LA ENERGÍA INTERNA

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

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

Por unidad de masa,

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

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

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

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

5. EL CALOR

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

5.1 CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN

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

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

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

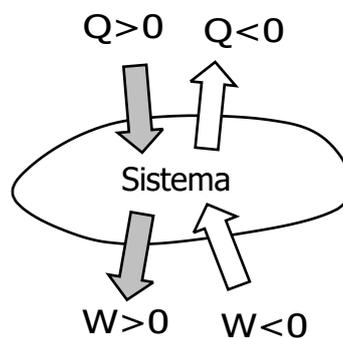


Figura 2.13 – Criterio de signos para el calor y el trabajo.

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

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

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

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

5.2 MODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

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

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

6. BALANCE DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

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

$$\underbrace{\otimes EC + \otimes EP + \otimes U}_{m} = Q - W \quad [\text{J}] \quad [2.37]$$

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

o por unidad de masa del sistema,

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

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

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

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

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

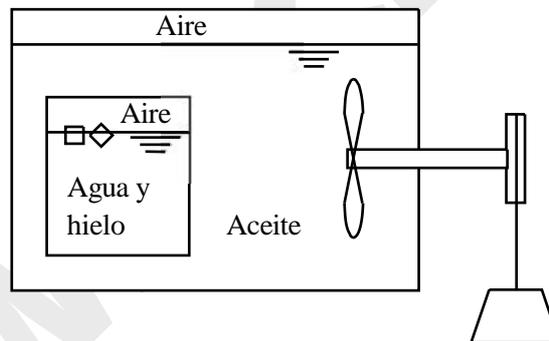
Obsérvese el criterio de signos.

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

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

Ejemplo 2.5

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



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

Solución

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

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

Tema 3 - LA SUSTANCIA PURA

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

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

1. EL POSTULADO DE ESTADO

1.1 PROPIEDADES INDEPENDIENTES Y DEPENDIENTES

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

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

1.2 EL POSTULADO DE ESTADO

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

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

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

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

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

1.3 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

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

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

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

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

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

2. ECUACIONES DE ESTADO

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

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

$$\angle_1 = f_1(E, V) \quad [3.2]$$

$$\angle_2 = f_2(E, V) \quad [3.3]$$

etc. Si las dos propiedades \angle_1 y \angle_2 son mutuamente independientes, las ecuaciones [3.2] y [3.3] se pueden resolver simultáneamente para despejar E y V en función de \angle_1 y \angle_2 :

$$V = F_V(\angle_1, \angle_2) \quad [3.4]$$

$$E = F_E(\angle_1, \angle_2) \quad [3.5]$$

2.1 ECUACIONES DE ESTADO TÉRMICAS

Si \angle_1 y \angle_2 son la presión P y la temperatura T , la ecuación [3.4] adquiere la forma

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

o, por unidad de masa,

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

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

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

Algunos ejemplos de ecuaciones de estado son:

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

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

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

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

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

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

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

$$\left\langle \left(\frac{1}{v} \right)_T \frac{v}{T} \right\rangle_P \quad \text{coef. isobárico de expansión volumétrica} \quad [\text{K}^{-1}] \quad [3.13]$$

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

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

2.2 ECUACIONES DE ESTADO ENERGÉTICAS: ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA

Si en la ecuación [3.5] las variables \angle_1 y \angle_2 son la presión P y la temperatura, la ecuación de estado que se obtiene es la *ecuación de estado energética o calórica*.

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

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

La entalpía se define como

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

$$h \propto u + Pv = u + \left\langle \frac{P}{v} \right\rangle \quad [\text{J/kg}] \quad [3.17]$$

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

2.2.1 Significado físico de la energía interna y entalpía

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

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

Reordenando términos,

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

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

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

2.2.2 Coefficientes calóricos: definición

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

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

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

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

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

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

Estos coeficientes se llaman **coeficientes calóricos**:

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

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

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

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

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

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

2.2.3 Significado físico de los coeficientes calóricos

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

$${}^{\text{TM}}W = PdV + {}^{\text{TM}}W_d \quad [3.23]$$

$$dU = {}^{\text{TM}}Q - {}^{\text{TM}}W = {}^{\text{TM}}Q - PdV - {}^{\text{TM}}W_d \quad [3.24]$$

$$dH = dU + d(PV) = {}^{\text{TM}}Q + VdP - {}^{\text{TM}}W_d \quad [3.25]$$

Despejando ${}^{\text{TM}}Q$ tenemos:

$$\begin{aligned} {}^{\text{TM}}Q - {}^{\text{TM}}W_d &= dU + PdV = dH - VdP = mc_v dT + (l_T + P)dV = \\ &= mc_P dT + (m\beta_T - V)dP \end{aligned} \quad [3.26]$$

Por tanto, en *procesos sin trabajo disipativo* (${}^{\text{TM}}W_d = 0$) es posible medir estos coeficientes:

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

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{{}^{\text{TM}}Q}{dT} \right)_p \quad \text{calor específico isobaro} \quad [3.28]$$

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

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

3. LA RELACIÓN P-V-T

3.1 PROCESOS SIMPLES

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

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

más, el calor intercambiado es exactamente la variación de entalpía, $\otimes H$ (ec. [3.18]).

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

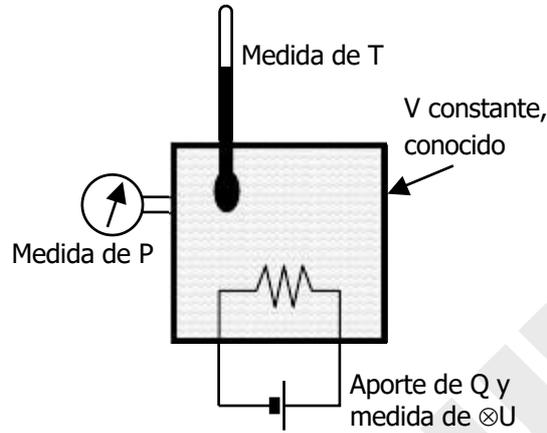


Figura 3.1 – Esquema de un dispositivo para la caracterización de procesos isocoros.

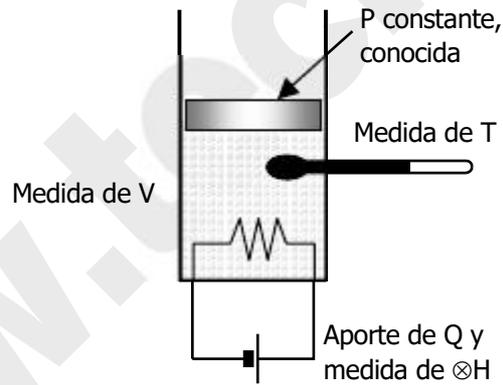


Figura 3.2 – Esquema de un dispositivo para la caracterización de procesos isobaros.

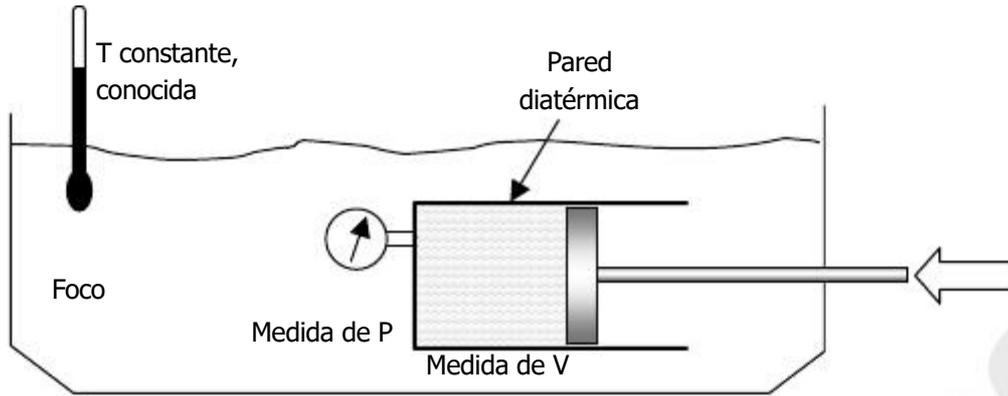


Figura 3.3 – Esquema de un dispositivo para la caracterización de procesos isotermos.

3.2 VAPORIZACIÓN ISOBARA DE UNA SUSTANCIA PURA

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

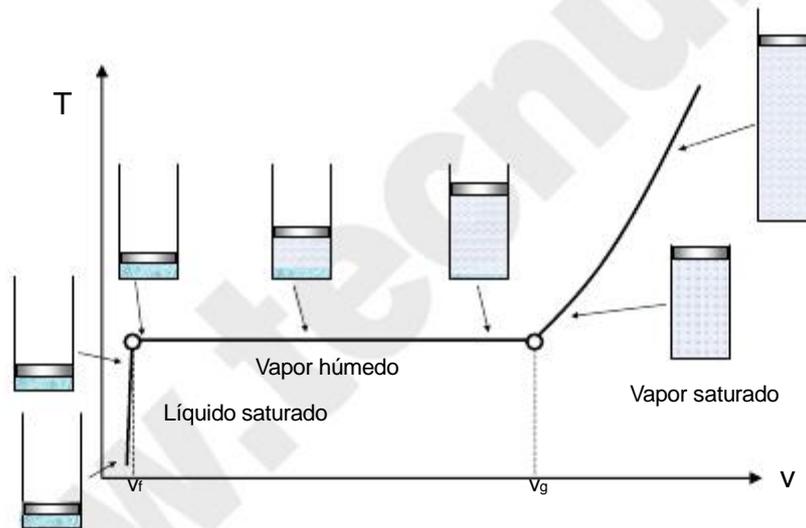


Figura 3.4 – Proceso isobaro de calentamiento de un líquido. En el intervalo en el que hay dos fases, la temperatura se mantiene constante. Por tanto, hay dos discontinuidades en la pendiente, que coinciden con el inicio y el final del cambio de fase.

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

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

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

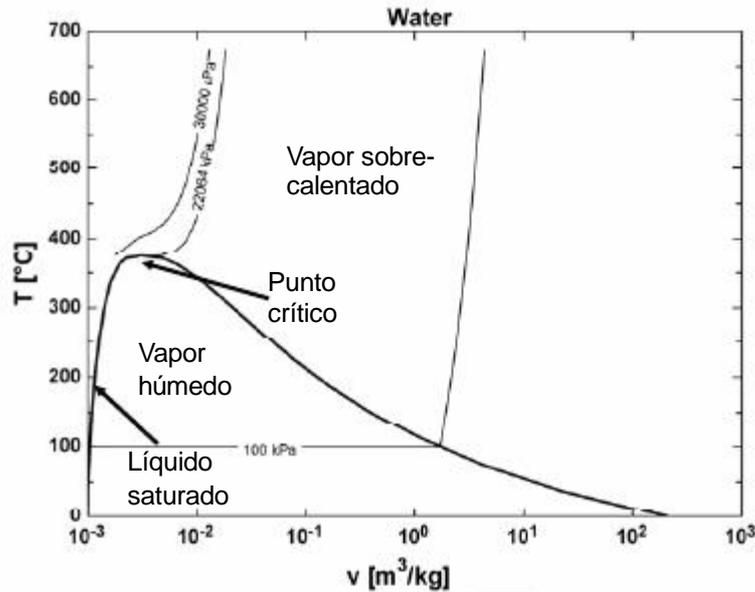


Figura 3.5 – Diagrama T - v del agua, con tres isobaras (subcrítica, crítica y supercrítica). Se indica el nombre de las distintas regiones.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3 FUSIÓN ISOBARA DE UNA SUSTANCIA PURA

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

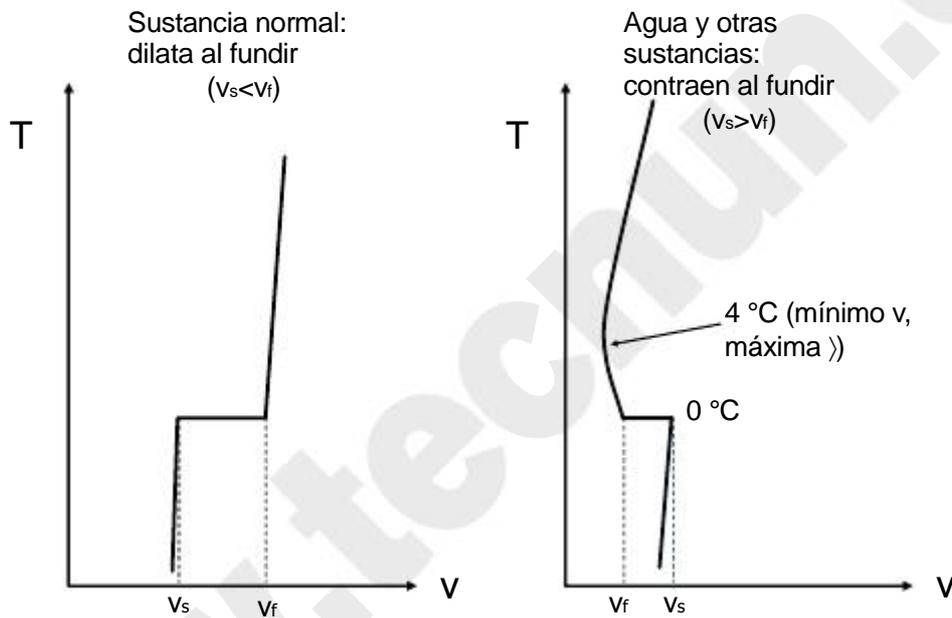


Figura 3.6 – *Proceso isobaro de fusión, para una sustancia que dilata al fundirse (lo normal) o que contrae al fundirse (caso del agua).*

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

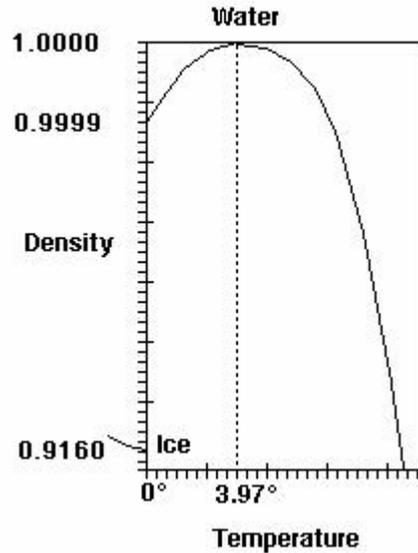


Figura 3.7 – Densidad del hielo y del agua a presión atmosférica, en función de la temperatura. Alrededor de 4 °C existe un máximo de densidad.

3.4 DIAGRAMA DE FASES: P-T

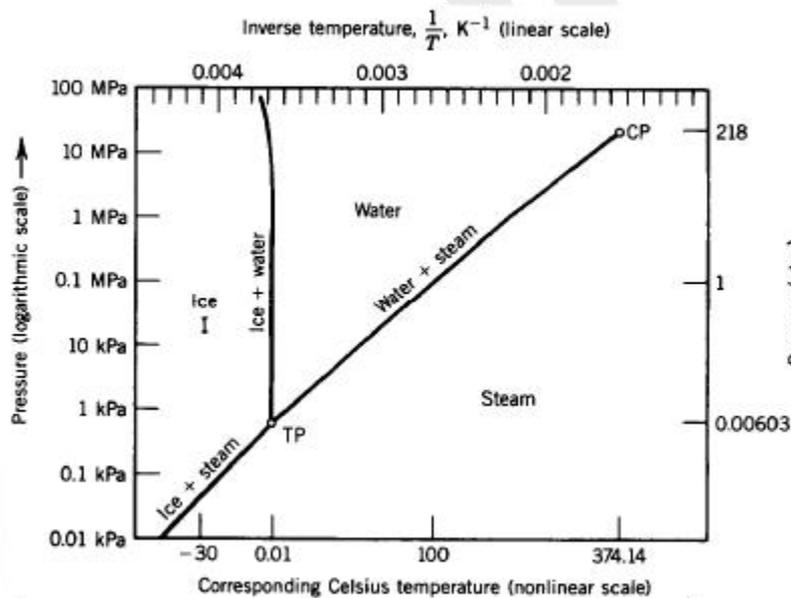


Figura 3.8 – Diagrama de fases P-T para el agua, vapor y hielo-I a presiones moderadas.

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

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

3.5 ISOTERMAS: DIAGRAMA P-v

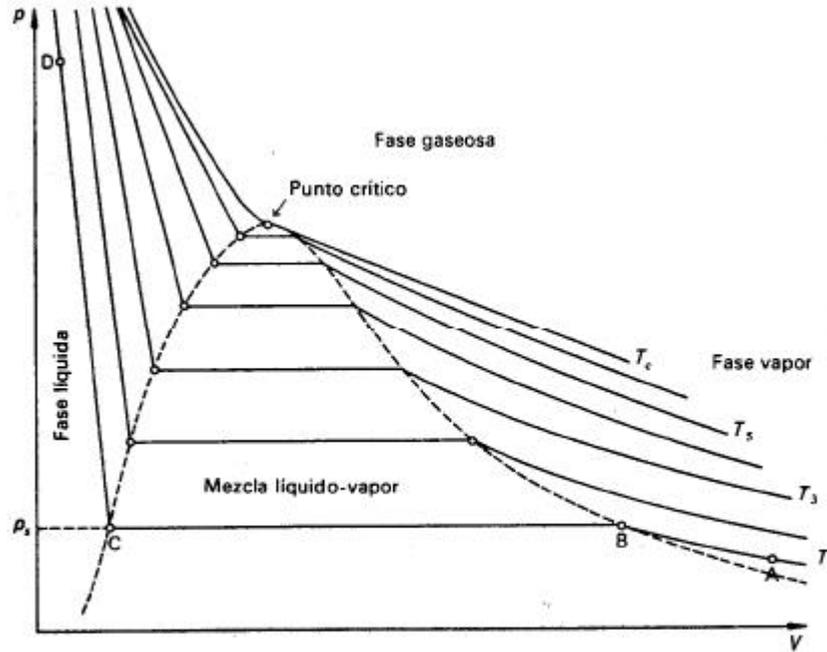


Figura 3.9 – Esquema de las isotermas de una sustancia pura en el diagrama P-v.

3.6 SUPERFICIE P-v-T

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

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

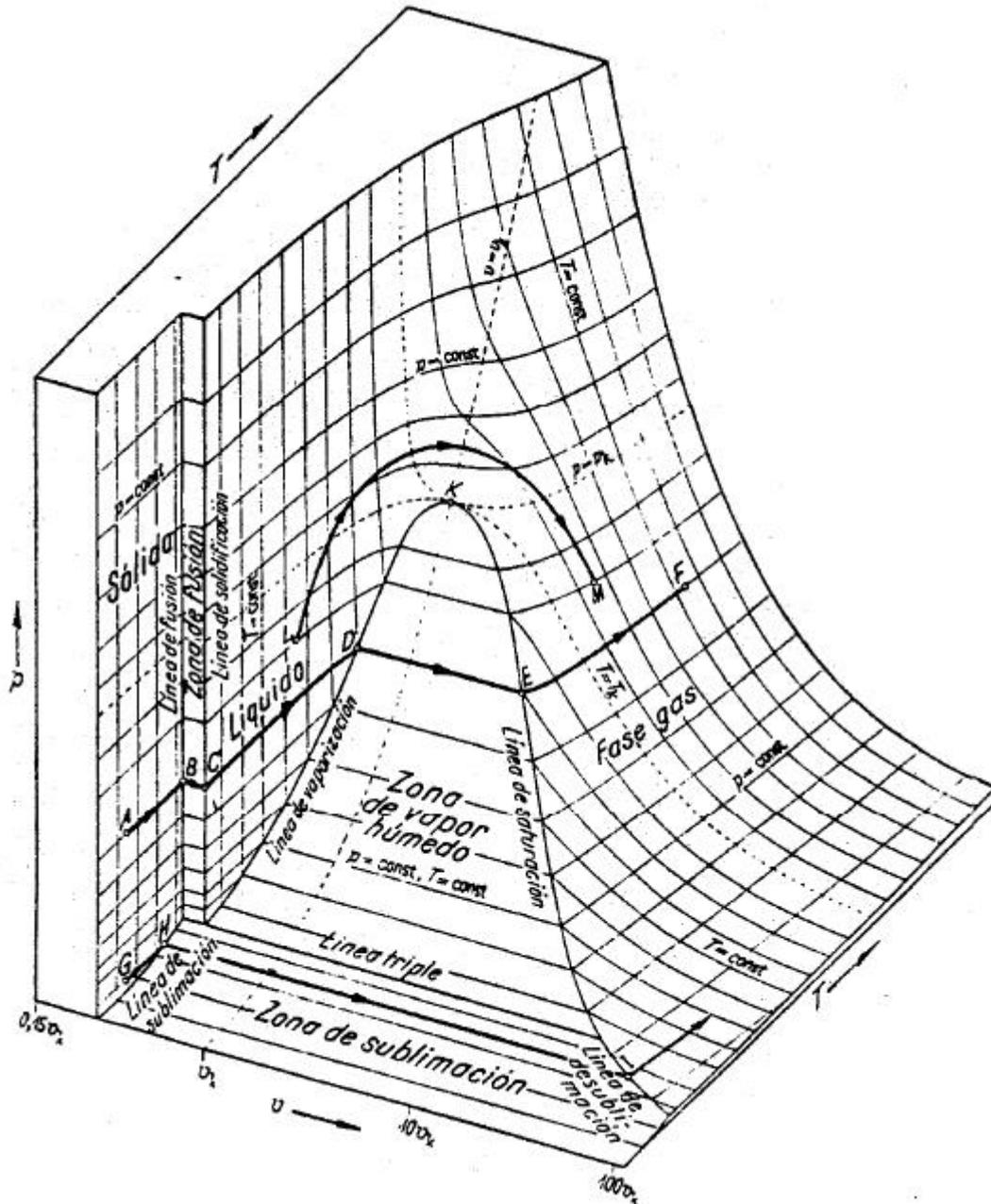


Figura 3.10 – Superficie P - v - T de una sustancia pura, con indicación de las isotermas e isobaras.

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

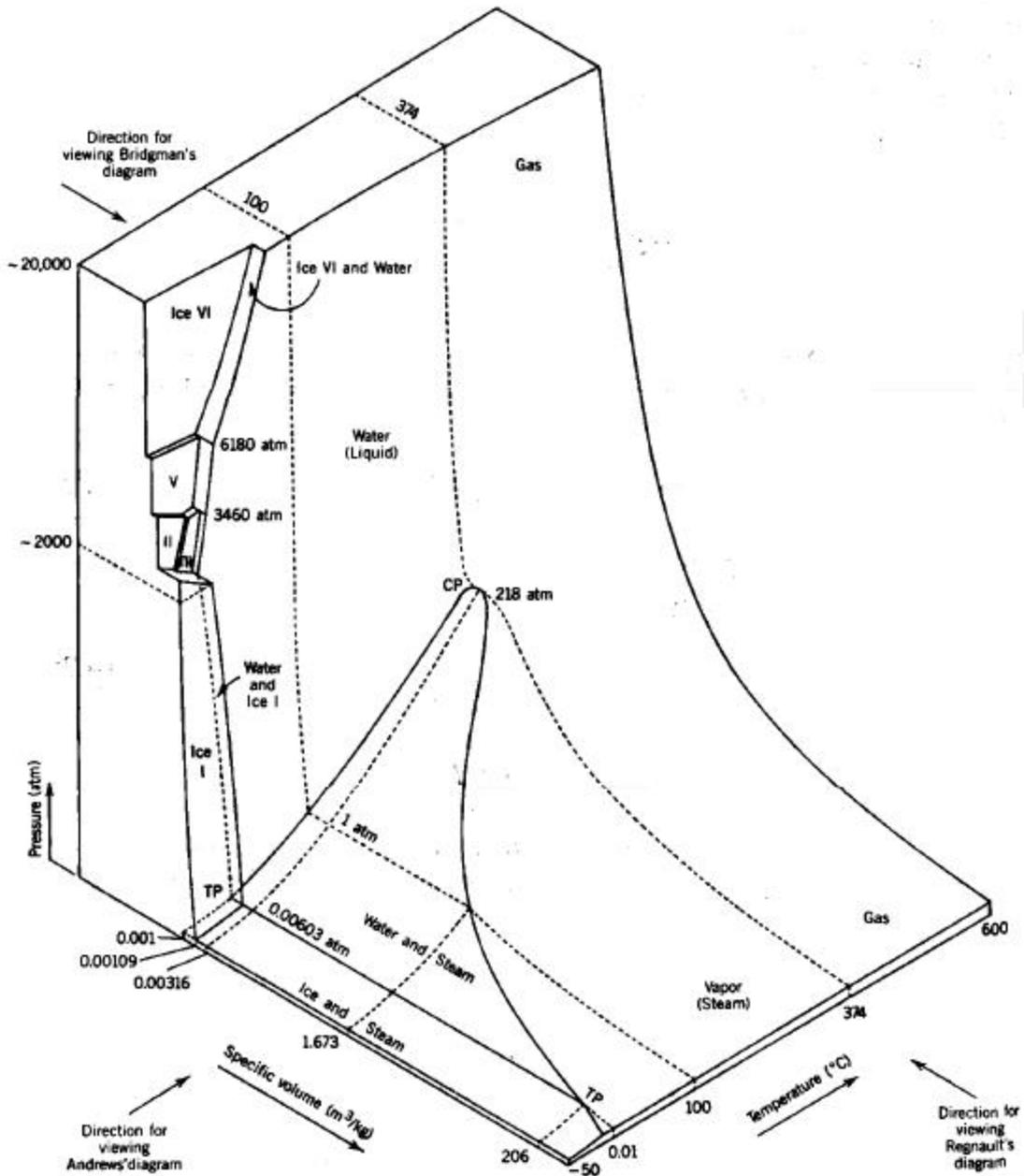


Figura 3.11 – Superficie P-v-T del agua. Se muestra el aumento de volumen que se produce en la fusión, y las diversas transformaciones del hielo a presiones muy elevadas.

4. RELACIÓN H-P-T

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

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

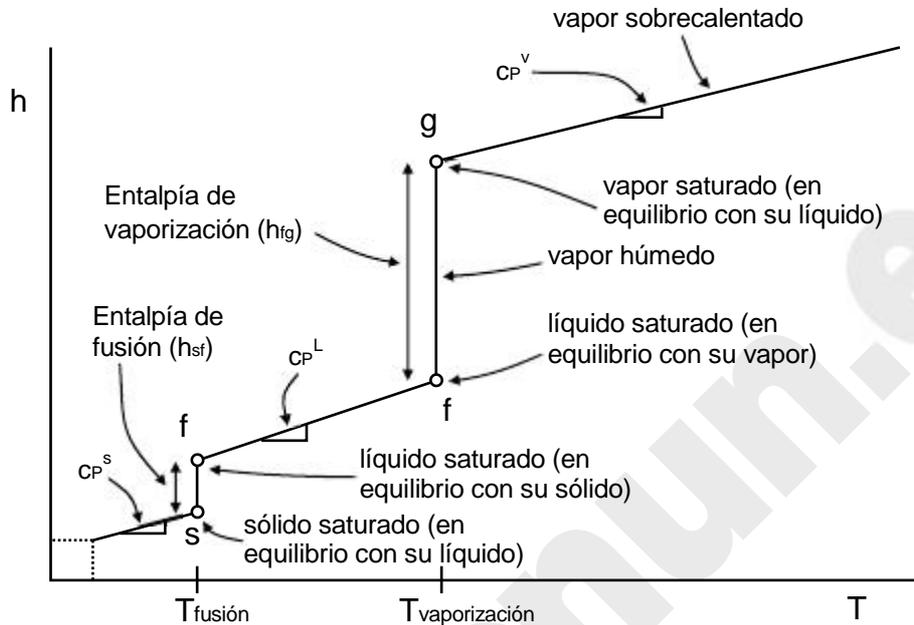


Figura 3.12 – Esquema de la curva h - T para una sustancia pura.

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

5. VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

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

5.1 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

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

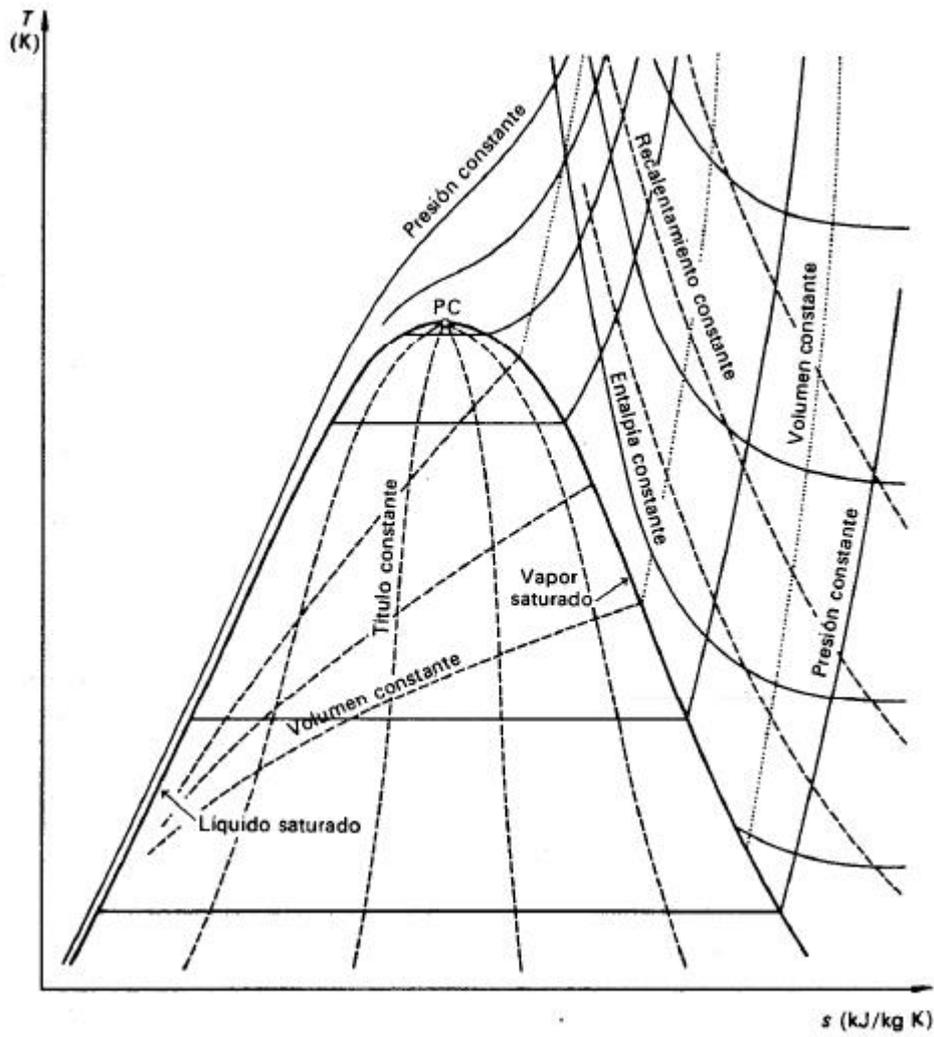


Figura 3.13 – Esquema del diagrama T - s con indicación de varias isóneas.

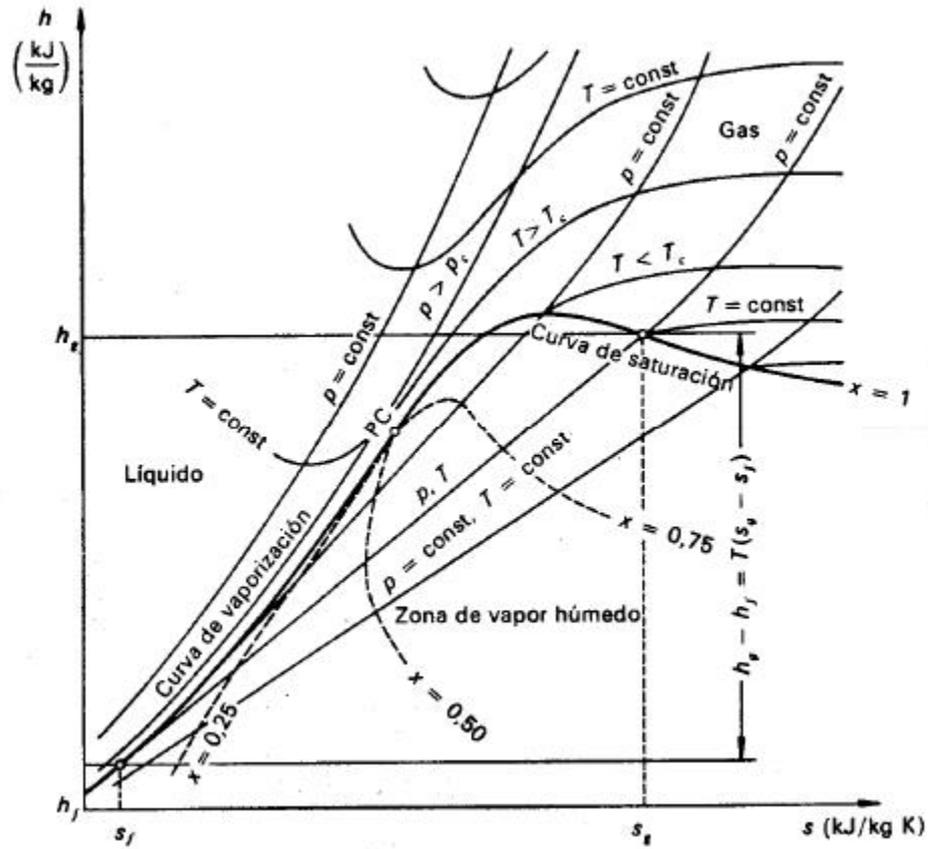


Figura 3.14 – Esquema del diagrama h - s con indicación de varias isóneas.

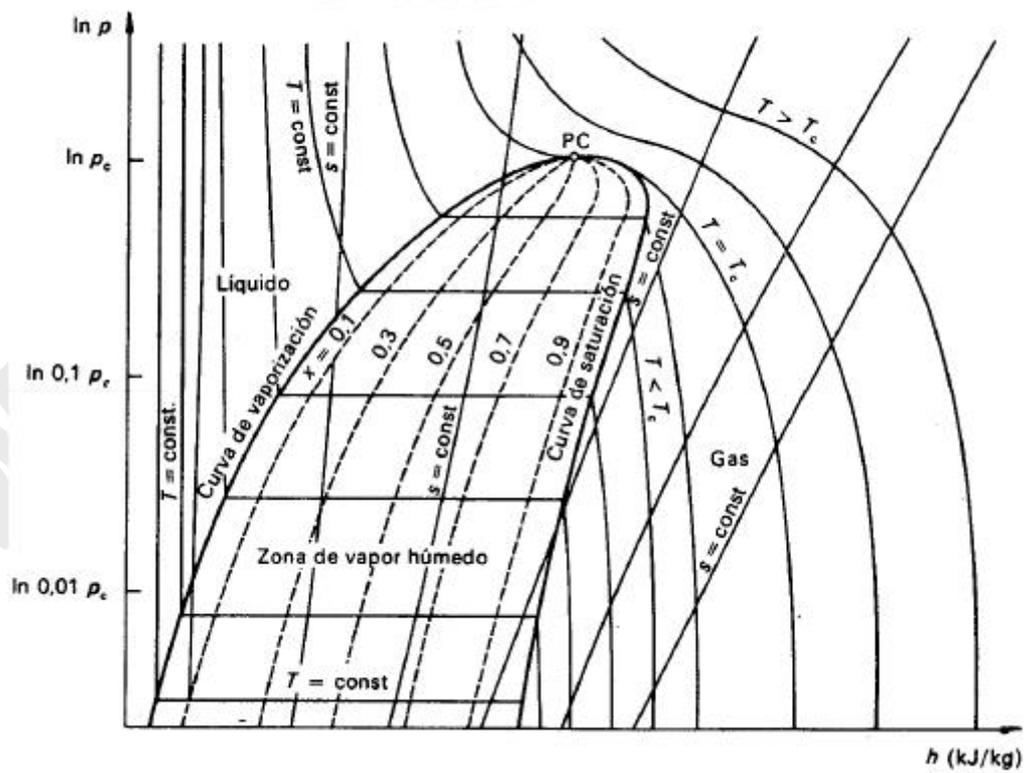


Figura 3.15 – Esquema del diagrama P - h con indicación de varias isóneas.

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

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

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

5.2.1 Tablas de saturación

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

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

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

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

$$u = h - Pv \tag{3.36}$$

5.2.2 Tablas de Líquidos y Vapores

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

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

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

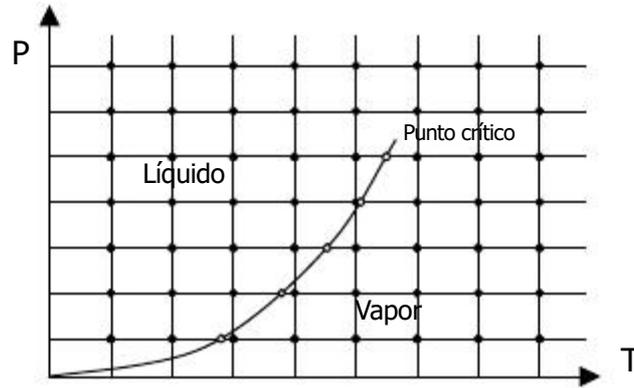


Figura 3.16 – Esquema de los datos incluidos en las tablas de vapor y líquido (puntos negros). Los puntos blancos indican las temperaturas de transición líquido–vapor a cada presión.

5.2.3 Estados de referencia

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

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

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

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

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

5.3 APROXIMACIÓN DEL LÍQUIDO SUBENFRIADO

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

$$\left. \frac{v}{P} \right|_T \approx 0 \text{ para líquidos} \quad \textcircled{R} \quad v(T,P) \approx v_f(T) \quad [3.38]$$

$$\left. \frac{u}{P} \right|_T \approx 0 \text{ para líquidos} \quad \textcircled{R} \quad u(T,P) \approx u_f(T) \quad [3.39]$$

$$\left. \frac{s}{P} \right|_T \approx 0 \text{ para líquidos} \quad \textcircled{R} \quad s(T,P) \approx s_f(T) \quad [3.40]$$

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

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

$$\approx h_f(T) + (P - P_s) \cdot v_f(T) \quad [3.41]$$

5.4 MODELO DE SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

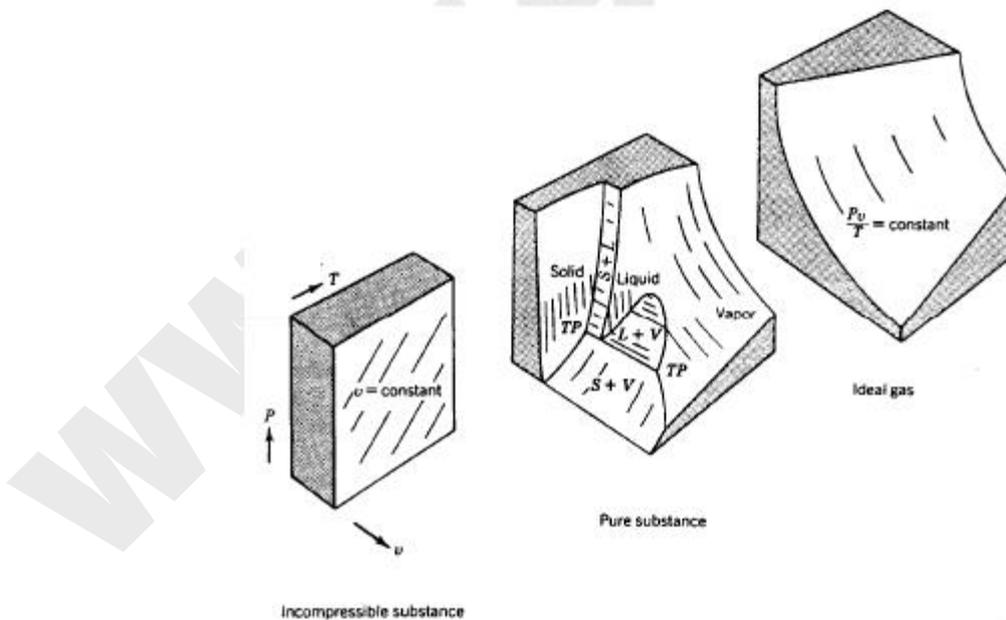


Figura 3.17 – Superficie P - v - T de una sustancia pura que contrae al congelar (diagrama central), y los dos modelos extremos de esta superficie, el modelo de sustancia incompresible (izquierda) y el de gas ideal (derecha).

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

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

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

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

La entalpía sí es función de dos variables:

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

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

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

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

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

5.5 ECUACIONES DE ESTADO

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

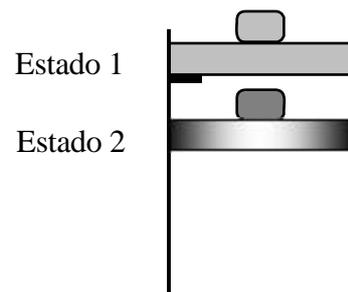
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 79–103.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 34–58.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 352–401.
- K.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

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 3.1

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

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



Solución

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

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

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

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

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

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

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

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

Sustituyendo en P1:

$$0 - P_2 V_2 + P_2 V_1 = U_2 - U_1 \quad 4 \quad U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_2 V_1 \quad 4 \quad H_2 = H_1 - P_1 V_1 + P_2 V_1$$

Sustituyendo,

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

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

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

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

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

De 2 a 3:

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

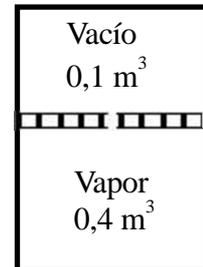
Como se trata de un proceso cuasiestático a presión constante, el trabajo viene dado por $W_{23} = P_2 \Delta V_{23}$. A su vez, relacionando la variación de energía interna con la entalpía, $\Delta U_{23} = \Delta H_{23} - \Delta(PV)_{23} = \Delta H_{23} - P_2 \Delta V_{23}$, pues P_2 es constante de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

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

Ejemplo 3.2

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

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



Solución

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

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

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

Estado	P (MPa)	T (°C)	v (m³/kg)	h (kJ/kg)
1	0,20	150	0,9602	2770
2	0,163	150	1,2	2772

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Del mismo modo, puede aplicarse a la entalpía:

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

(b) El calor se calcula mediante el P1:

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

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

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

$$\Delta U = \Delta U_{\text{CILINDRO}} + \Delta U_{\text{PISTÓN}} + \Delta U_{\text{VAPOR}} = \Delta U_{\text{VAPOR}} = \Delta H_{12} - \Delta(PV)_{12} = m_{\text{VAPOR}}(h_2 - h_1) - (P_2V_2 - P_1V_1);$$

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

$$\Delta EP = \Delta EP_{\text{CILINDRO}} + \Delta EP_{\text{PISTÓN}} + \Delta EP_{\text{VAPOR}} = \Delta EP_{\text{PISTÓN}} = mg(z_2 - z_1) = -mgz_1 = -P_1Az_1 = -P_1V_1$$

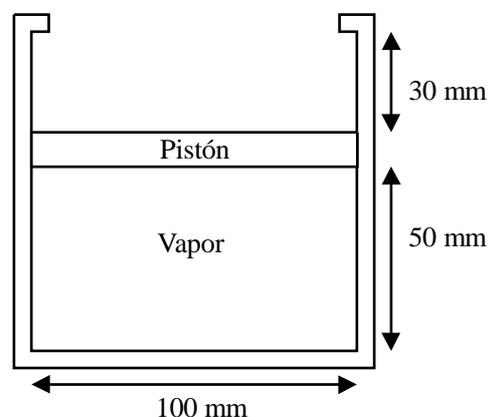
Con lo cual:

$$Q = m_{\text{VAPOR}}(h_2 - h_1) - P_2V_2 + P_1V_1 - P_1V_1 = m(h_2 - h_1) - P_2V_2 = \mathbf{-80,6 \text{ kJ}}$$

Ejemplo 3.3

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

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



Solución

a) Presión inicial.

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

b) Masa de agua.

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

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_1}{v_1} = \frac{0,05^2 \cdot 0,05}{0,27664} = 1,42 \text{ g}$$

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

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

También se puede obtener el volumen específico en ese instante:

$$v_2 = \frac{V_2}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,05^2 \cdot 0,08}{1,42 \cdot 10^{-3}} = 0,4425 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Mirando en la Tabla de saturación, haciendo

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

se obtiene: $x_2 = 0,32$

d) Presión final.

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

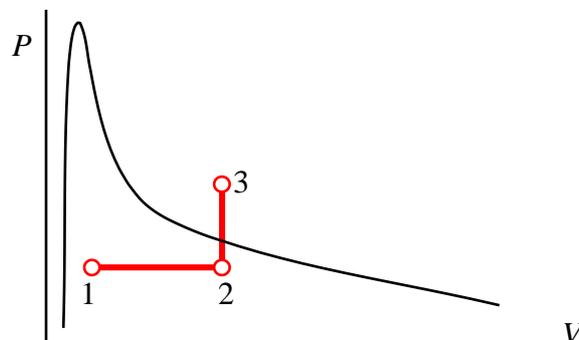
$T_3=400 \text{ }^\circ\text{C}$; $v_3=0,4425 \text{ m}^3/\text{kg}$ (Tabla de vapores y líquidos) $\Rightarrow P_3=696 \text{ kPa}$

e) Trabajo realizado por el gas.

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

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

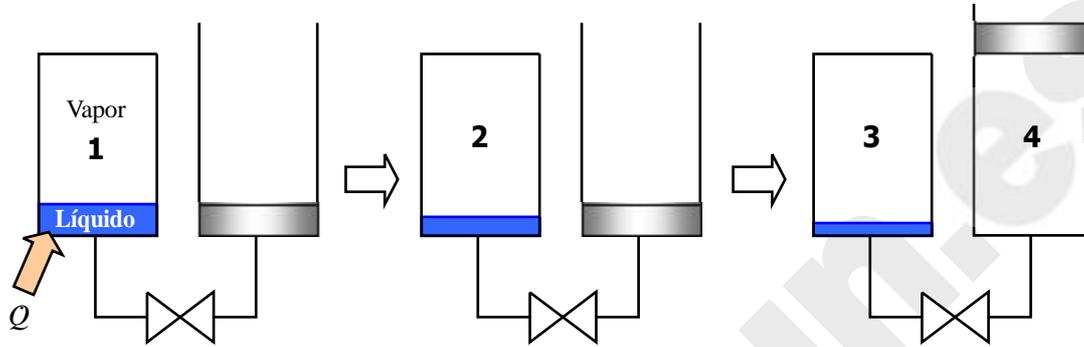
El diagrama P-V del proceso es el siguiente:



Ejemplo 3.4

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

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

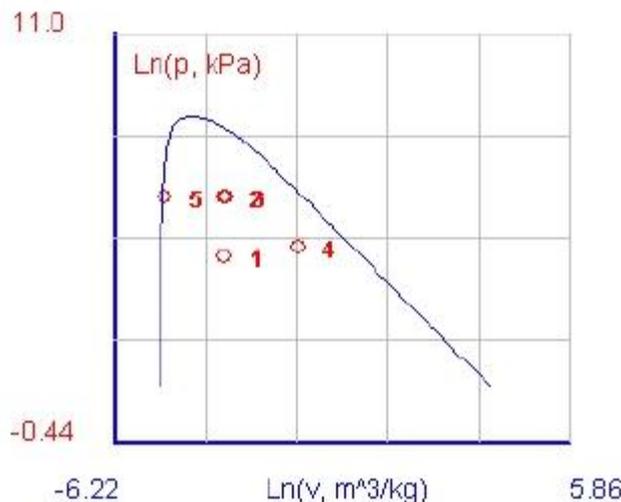


Se conecta el sistema de calefacción de la vasija, con lo que la presión empieza a aumentar. Cuando alcanza 1000 kPa (estado 2) se abre la válvula de seguridad, con lo que empieza a salir líquido de la vasija, y sin que aumente ni disminuya más la presión en ésta. Cuando el sistema cilindro-pistón (estado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

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

Solución

- (a) Representar los procesos descritos en un diagrama termodinámico.



El proceso 1-2 es a volumen constante.

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

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

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

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

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

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

$$V_v = 0,90 \cdot V_1 = 0,180 \text{ m}^3 = m_v \cdot v_g \quad \textcircled{R} \quad m_v = 0,180/1,6940 = 0,106 \text{ kg}$$

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

Otras propiedades del estado 1:

$$x_1 = m_v/m_1 = 5,49 \cdot 10^{-3}$$

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

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

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

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

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

$$v_2 = x_2 v_g + (1-x_2) v_f \quad \textcircled{R} \quad x_2 = (v_2 - v_f)/(v_g - v_f) = 4,756 \cdot 10^{-2}$$

$$m_L = (1-x_2) m_2 = 18,42 \text{ kg} \quad \textcircled{R} \quad \textcircled{\otimes} m_L = 19,23 - 18,42 = \underline{0,81 \text{ kg}}$$

Otras propiedades del estado 2:

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

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

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

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

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

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

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

Balance de energía mientras la válvula está abierta:

$$Q - W = \textcircled{\otimes} U; \quad W = P_4(V_4 - 0) = P_4 V_4; \quad \textcircled{\otimes} U = U_3 + U_4 - U_2$$

$$\textcircled{R} \quad Q = P_4 V_4 + U_3 + U_4 - U_2 = H_4 + U_3 - U_2 = m_4 h_4 + m_3 u_3 - m_2 u_2$$

Cálculo del estado 4:

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

$$\textcircled{R} \quad x_4 = (h_4 - h_f)/(h_g - h_f) = (762,61 - 466,98)/(2693,27 - 466,98) = 0,1328$$

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

$$V_4 = x_4 v_g + (1-x_4) v_f = 0,1328(1,1621) + (1-0,1328)(0,00105) = 0,1552 \text{ m}^3/\text{kg}$$

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

Otras propiedades del estado 4:

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

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

Cálculo del estado 3:

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

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

Otras propiedades del estado 3:

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

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

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

Por tanto, sustituyendo en el balance de energía,

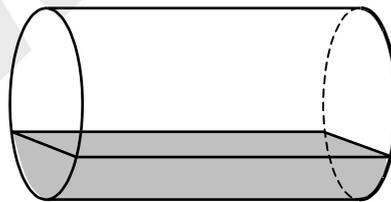
$$Q_{23} = m_4 h_4 + m_3 u_3 - m_2 u_2 = (1,29)(762,61) + (18,05)(854,98) - (19,34)(848,03) = 15,25 \text{ kJ}$$

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

Ejemplo 3.5

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

Puede considerarse que la caldera es un recipiente rígido.

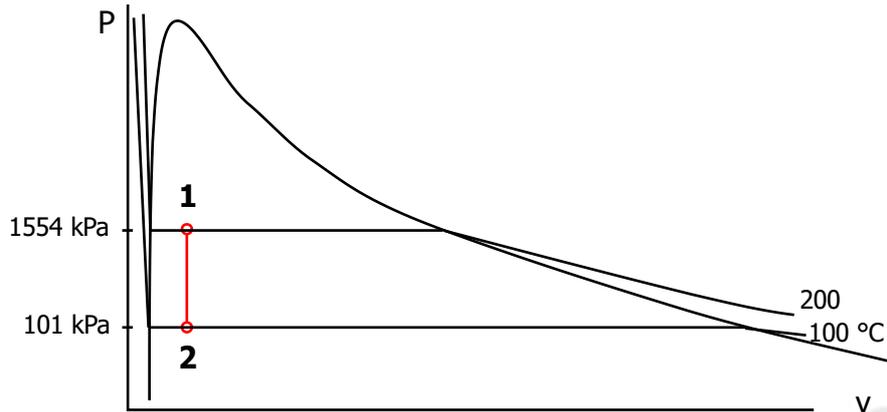


Se pide:

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

Solución

(e) Diagrama P-v:



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

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

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

(a) Masa de agua:

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

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

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

$$\textcircled{R} \quad m = m_L + m_V = \mathbf{932,8 \text{ kg}}$$

Propiedades intensivas en el estado 1:

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

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

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

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

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

(b) Título final:

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

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

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

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

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

(c) Calor disipado:

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

$$Q = \otimes U = \otimes H - \otimes(PV) = m(h_2 - h_1) - V(P_2 - P_1) = 932,8(432,13 - 999,39) - 10(101,3 - 1554,9) = -514604 \text{ kJ}$$

(d) Entropía generada:

Balance de entropía en sistema cerrado:

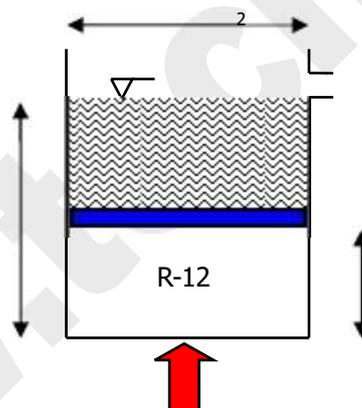
$$\dot{I} = \otimes S_{\text{univ}} = \otimes S_{12} + \otimes S_{\text{entorno}} = m(s_2 - s_1) - Q_{12}/T_0 = 932,8(1,3419 - 2,6414) - (-514604)/293 = -1212,2 + 1755,4 = 543,3 \text{ kJ/K}$$

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

Ejemplo 3.6

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

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



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

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

Solución

Análisis de los estados inicial y final:

- Estado 1:

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

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

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

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

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

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

- Estado 2:

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

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

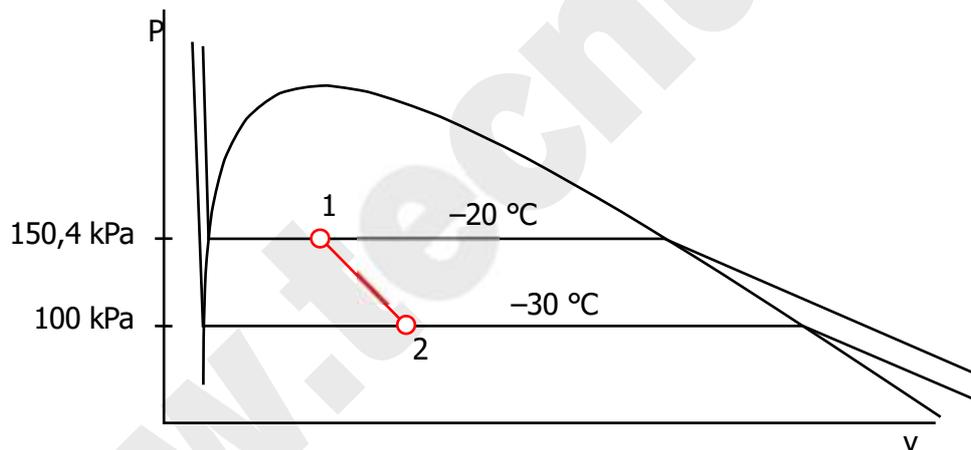
En las tablas del R-12 se observa que es un vapor húmedo (pues $v_f < v_2 < v_g$ a 100 kPa):

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

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

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

(a) Diagrama P-v:



(b) Densidad del líquido:

Llamando con subíndice L las propiedades del líquido:

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

(c) Estado final:

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

$$x_2 = \mathbf{0,6208}.$$

(d) Calor aportado:

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

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

$$P = P_0 + \rho g(L - z) = P_0 + \rho g \frac{V}{V_0} L \quad \Rightarrow \quad P = (P_0 + \rho gL) \frac{V}{V_0}$$

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

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = m(h_2 - h_1) - (P_2V_2 - P_1V_1) = 16,848 - 1,984 = 14,864 \text{ kJ}$$

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

Tema 4 - EL GAS IDEAL

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

1. DEFINICIÓN DE GAS IDEAL

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

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

1.1 ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

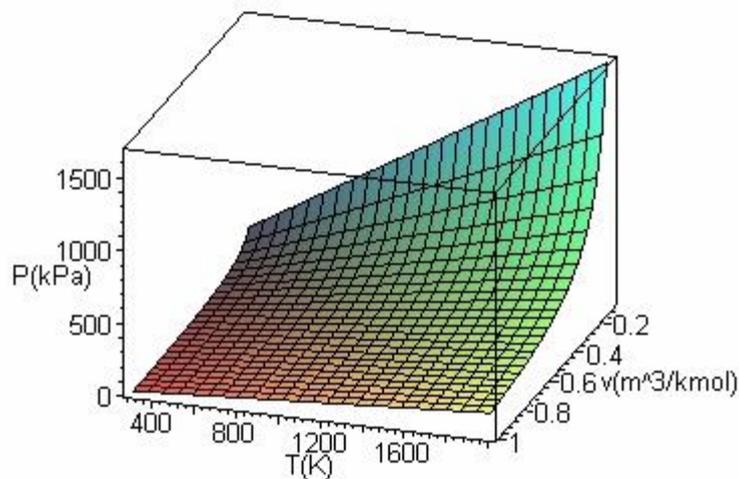


Figura 4.1 – Superficie P - v - T de un gas ideal. Las líneas rectas dibujadas son isobaras. Se trata de una superficie reglada. Ha sido dibujada con el comando de Maple:

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

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

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

Es evidente que una definición alternativa del MGI es

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

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

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

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

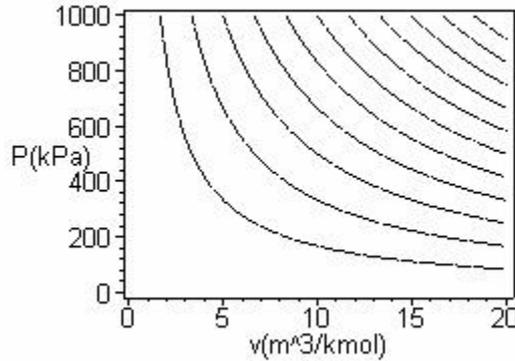


Figura 4.2 – Isothermas en el plano P - v de un gas ideal. Imagen dibujada con el comando de Maple:

```
estart:T:=P*v/R:plot3d(subs(R=8.314,T),v=0.1..20,P=0.1..1000,axes=boxed,style=contour,contours=10,color=black,orientation=[-90,0],labels=['v(m^3/kmol)', 'P(kPa)', 'T(K)']);
```

1.2 ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA

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

1.2.1 Experiencia de Joule

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

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

$$\otimes U = Q \quad W = 0$$

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

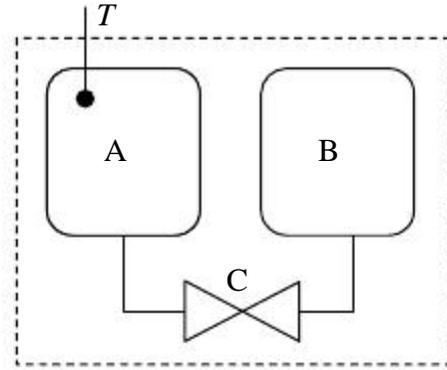


Figura 4.3 – *Experiencia de Joule.*

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

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

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

$$\left| \alpha_J = \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u = \frac{\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T}{\frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v} = \frac{\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T}{c_v} = 0 \quad \text{4} \quad \frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T = 0$$

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

$$u = u(T) \quad [4.9]$$

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

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

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

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

la notación habitual, $\frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} = 1$ y $\frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial y} = -1$.

1.2.2 Energía interna y entalpía de un Gas Ideal

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

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

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

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

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

$$\otimes u = \int_1^2 c_v dT; \quad \otimes h = \int_1^2 c_p dT \quad [4.11]$$

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

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT}; \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \quad [4.12]$$

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

$$h \propto u + Pv \quad \& \quad dh = du + d(Pv) \quad \& \quad c_p dT = c_v dT + R dT$$

$$\& \quad \boxed{c_p = c_v + R} \quad (\text{relación de Mayer, sólo para GI}) \quad [4.13]$$

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

$$\boxed{k \propto c_p / c_v} \quad [4.14]$$

Las ecuaciones [4.13] y [4.14] permiten expresar c_v y c_p en función de k :

$$c_v = \frac{R}{k - 1} \quad c_p = \frac{kR}{k - 1} \quad [4.15]$$

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

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

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

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

2. EL GAS PERFECTO

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

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

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

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

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

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

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

$$\otimes U = mc_v \otimes T \quad \& \quad \otimes H = mc_p \otimes T \quad [4.18]$$

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

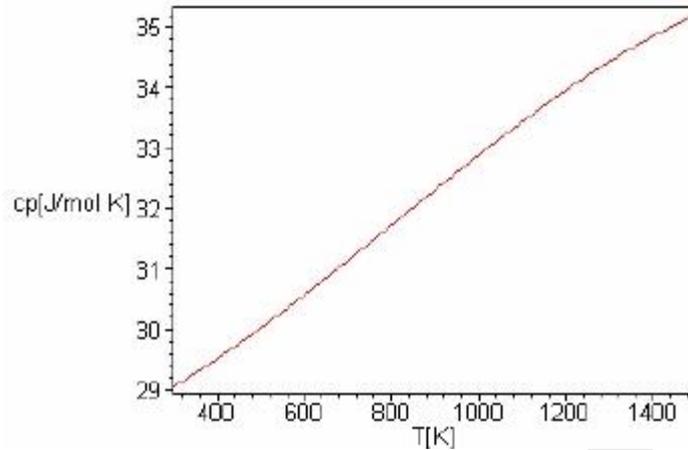


Figura 4.4 – Calor molar isobaro del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con el comando de Maple:

```
restart:cp[aire]:=28.087+1.965e-3*T+4.8e-6*T^2-1.9648e-9*T^3:plot(cp[aire],T=298..1500,axes=boxed,labels=['T[K]','cp[J/mol K]']);
```

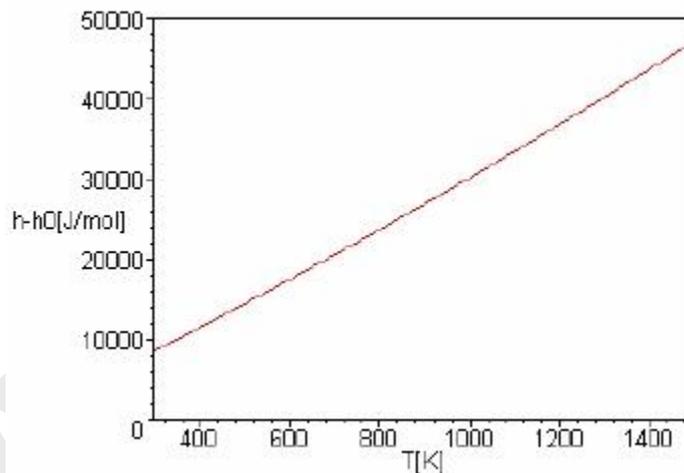


Figura 4.5 – Entalpía molar del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con Maple:

```
plot(int(cp[aire],T),T=298..1500,0..50000,axes=boxed,labels=['T[K]','h-h0[J/mol]']);
```

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

Ejemplo 4.1

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

Solución

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

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

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

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

La variación de entalpía será

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

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

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

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

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

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

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

La suposición de gas perfecto biatómico daría los siguientes resultados:

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

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

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

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

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

y los pesos moleculares, M(CO₂) = 44,010; M(H₂) = 2,016. Se obtiene como resultado final:

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

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

Nótese el efecto del peso molecular.

3. PROCESOS CUASIESTÁTICOS EN GASES IDEALES

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

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

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

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

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

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

3.1 PROCESO ISOCORO

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

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

y para c_v constante,

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m c_v dT = m c_v (T_2 - T_1) \quad [4.21]$$

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

3.2 PROCESO ISOBARO

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

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

y el calor se deduce de la Primera Ley,

$$Q - P \int V = \int_{T_1}^{T_2} m c_p dT \quad \text{o bien} \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} m c_p dT \quad [4.23]$$

que para c_p constante es

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m c_p dT = m c_p (T_2 - T_1) \quad [4.24]$$

3.3 PROCESO ISOTERMO

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

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

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

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

3.4 PROCESO ADIABÁTICO

Deduciremos en primer lugar la ELE. En un proceso adiabático ${}^{\text{TM}}Q = 0$, y la Primera Ley en forma diferencial es

$$dU = -{}^{\text{TM}}W \quad [4.27]$$

y para un proceso cuasiestático

$$m c_v dT = -PdV$$

Dividiendo ambos miembros por $mRT = PV$ se deduce

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

que integrando para c_v constante conduce a

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

o bien

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

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

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

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

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

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

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

$$W = \frac{mRT_1}{k-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad [4.33]$$

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

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

4. EL PROCESO POLITRÓPICO

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

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

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

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

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

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

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

Sustituyendo [4.35] en [4.34] queda

$$dU = mcdT - PdV$$

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

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

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

$$\frac{c_v - c}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad \text{4} \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v - c} \frac{dV}{V} = 0 \quad [4.37]$$

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

$$\frac{R}{c_v - c} = n - 1 \quad \text{4} \quad n = \frac{c_p - c}{c_v - c} \quad [4.38]$$

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

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

$$W = \int_1^2 PdV = PV_1^n \int_1^2 \frac{dV}{V^n} = \frac{PV_1^n}{1 - n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

de donde se deducen las siguientes expresiones:

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

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

$$W = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{mR}{n - 1} (T_2 - T_1)$$

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

$$Q = \Delta U + W = mc_v(T_2 - T_1) + \frac{mR}{n - 1}(T_2 - T_1) = mR(T_2 - T_1) \frac{\gamma - 1}{\gamma - n}$$

Tabla 4.2 – Diversas expresiones de la ecuación de la línea de estados de un proceso politrópico en un gas ideal.

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

Ejemplo 4.2

A partir del Primer Principio, demostrar que para un gas ideal ($Pv = RT, du = c_v dT$), el exponente politrópico ($Pv^n = cte.$) de una expansión o compresión adiabática viene dado por $n = 1 + R/c_v = c_p/c_v = k$.

Solución

$$q = 0 \Rightarrow w = \Delta u; \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1);$$

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{P_1 v_1^n}{v^n} dv = P_1 v_1^n \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{v^n} dv = \frac{P_1 v_1^n}{1-n} \left[\frac{1}{v^{n-1}} \right]_{v_1}^{v_2}$$

$$w = \Delta u \Rightarrow \frac{1}{1-n} (T_2 - T_1) = c_v (T_2 - T_1) \Rightarrow n = 1 + \frac{R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = k, \text{ q.d.e.}$$

Ejemplo 4.3

No todos los procesos en gas ideal son politrópicos. Por ejemplo, deducimos ahora la proyección en el plano P-v (es decir, la ELE) de un proceso de expansión adiabática cuasiestática con rozamiento constante de valor r , sin otros tipos de trabajo.

Solución

La expresión del P1 en proceso cuasiestático es

$$dU = mc_v dT = -\delta W = -P_e dV$$

Por equilibrio de fuerzas (proceso cuasiestático),

$$P = P_e + r \quad \text{②} \quad mc_v dT = -(P - r)dV$$

A partir de $mRT = PV$ se deduce $mdT = (PdV + VdP)/R$, que sustituyendo queda

$$(c_v/R)(PdV + VdP) = -(P - r)dV \quad \text{④} \quad (c_v P/R + P - r)dV + (c_v/R) VdP = 0$$

Agrupando términos se llega a la expresión diferencial de la ELE; en función de volúmenes específicos:

$$k \, dv/v + dP/(P - rR/c_p) = 0$$

que integrando para $k = \text{cte.}$ queda

$$(P - rR/c_p) V^k = \text{cte.}$$

que evidentemente no es la ecuación de una politrópica.

No obstante, el trabajo en un proceso de estas características se puede calcular por el P1, sin necesidad de conocer la ELE:

$$W = -mc_v \Delta T = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)/(k - 1)$$

BIBLIOGRAFIA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 110–127.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 65–74.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 46–53, 137–153.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 73–99.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 4.4

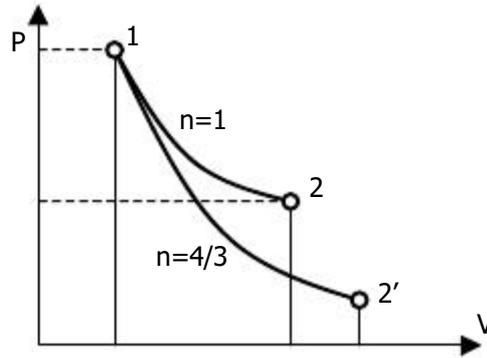
Un gas perfecto monoatómico sufre dos transformaciones politrópicas reversibles de clases $| = 3$ y $| = 3$ desde el mismo estado inicial, que producen el mismo trabajo. En la primera transformación la presión se reduce a la mitad y la temperatura inicial es de 500 K. Calcular la temperatura final en la politrópica $| = 3$ y el calor intercambiado en ambas transformaciones.

Dato: Relación entre el exponente politrópico n y la clase $|$: $n = 1 + 1/|$.

Solución

Se sabe, por tratarse de un gas ideal monoatómico, que $c_v = 3R/2$ y $c_p = 5R/2$.

Para $| = 3$, $n = 1$ y para $| = 3$, $n = 4/3$.



El trabajo de un proceso politrópico en gas ideal es

$$W_2 = \frac{NR(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

Esta fórmula es aplicable al segundo proceso. El primer proceso, por contra, es isotermo cuasiestático ($n=1$), por lo que el trabajo viene dado por:

$$W_1 = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{NRT}{V} dV = NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = NRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Sustituyendo para 1 mol:

$$w_1 = 500 R \cdot \ln 2$$

$$w_2 = R (T_2 - 500) / (-1/3)$$

Como por el enunciado $w_1 = w_2$, al igualar y despejar se obtiene:

$$T_2 = 500 [1 - (\ln 2)/3] = \mathbf{384,47 \text{ K}}$$

Para calcular el calor intercambiado, se aplica el P1 a ambos procesos:

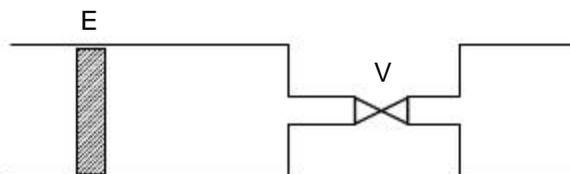
Proceso 1: $q - w = \Delta u = 0$ (dado que el proceso es isotermo)

$$q_1 = w_1 = 500R \cdot \ln 2 = \mathbf{2881,41 \text{ J/mol}}$$

Proceso 2: $q_2 = w + \Delta u = w + c_v(T_2 - T_1) = 2881,41 + 3R/2(384,47 - 500) = \mathbf{1440,4 \text{ J/mol}}$

Ejemplo 4.5

(Examen del 10/02/95) El dispositivo de la figura está construido en su totalidad con paredes adiabáticas, incluido el émbolo de cierre E. Inicialmente el recinto de la derecha, cuyo volumen es mitad del de la izquierda, está vacío y la válvula V cerrada, mientras que en el recinto de la izquierda hay 20 litros de gas a 1 bar de presión y 25 °C de temperatura.



Por desplazamiento del émbolo se comprime reversiblemente el gas hasta reducir su volumen inicial a la mitad, en cuyo momento el émbolo se bloquea para asegurar su inmovilidad. Una vez alcanzado este estado intermedio se abre la válvula V, con lo que el gas pasa a un nuevo estado. Finalmente y suprimiendo el carácter adiabático de las paredes, se suministra o elimina reversiblemente el calor necesario para que el gas vuelva al estado inicial.

Calcular el calor y trabajo desarrollado en cada uno de los tres procesos descritos, así como las correspondientes variaciones de energía interna, representándose asimismo en el diagrama presión-volumen específico.

Datos: se supondrá el gas ideal con $c_v = 20 \text{ J/mol K}$, despreciándose el volumen del conductor que pone en comunicación los recintos.

Solución

Conocido c_v y sus relaciones con c_p y k , se obtiene $c_p = c_v + R = 28,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ y $k = 1,41$.

Proceso 1-2: Por ser adiabático, $Q_{12}=0$

$$W_{12} = -\Delta U_{12} = -Nc_v(T_2-T_1) \quad [1]$$

Para determinar el número de moles N , se parte de la ecuación de estado del gas ideal en el estado 1: $N = P_1V_1/RT_1 = 0,807 \text{ mol}$

Ahora hay que hallar T_2 : basándonos en que 1-2 es un proceso adiabático reversible de un gas ideal,

$$P_2 = P_1(V_1/V_2)^k = 2,65 \text{ bar}; \quad T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{R/c_p} = 396,5 \text{ K}$$

Sustituyendo en [1], $W_{12} = -1612,2 \text{ J}$

Por el P1, $\Delta U_{12} = -W_{12} = 1612,2 \text{ J}$

Proceso 2-3: Por ser también un proceso adiabático, $Q_{23} = 0$. Además, $W_{23} = 0$ por tratarse de una expansión adiabática en ausencia de fuerzas exteriores (expansión libre o expansión contra el vacío). Lógicamente, por el P1 se obtiene $\Delta U_{23}=0$.

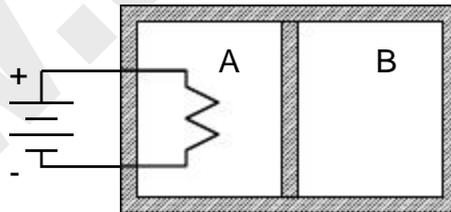
Proceso 3-1: Por tratarse de un proceso cíclico $\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0$ \Rightarrow $\Delta U_{31} = -1612,2 \text{ J}$.

Por ser a $V = \text{cte.}$ $\Rightarrow W_{31} = 0$.

Por el (P1) $\Rightarrow Q_{31} = \Delta U_{31} = -1612,2 \text{ J}$.

Ejemplo 4.6

Un cilindro rígido de paredes adiabáticas, tiene un pistón, también adiabático, que puede moverse libremente sin rozamiento dentro del cilindro.



Inicialmente, el pistón divide al cilindro en dos partes iguales, denominadas A y B en la figura, y cada parte contiene 1 mol del mismo gas ideal a 300 K de temperatura y 100 kPa de presión.

Se instala en la parte A un calentador eléctrico por el cual se hace pasar una corriente de modo que aumente muy lentamente la temperatura de la parte A hasta 600 K.

Suponiendo despreciables las capacidades caloríficas del cilindro y del pistón y sabiendo que el calor específico del gas ideal es $c_v = 5R/2$, se pide hallar: (a) presión final de ambos compartimentos A y B; (b) temperatura final del compartimento B; (c) trabajo eléctrico suministrado al sistema por el calentador.

Solución

(a) En la cámara B se da una compresión adiabática, cuasiestática y sin rozamiento. Así, puede decirse que $Q_B = 0$ y que

$$P_B V_{Bk} = \text{cte.} \quad [1]$$

$$\text{donde: } k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{5}{5} = \frac{7}{5} = 1,4$$

El volumen total del sistema a lo largo del proceso es constante:

$$V_{A1} + V_{B1} = V_{A2} + V_{B2} \quad [2]$$

Existe equilibrio mecánico, por lo que

$$P_{2A} = P_{2B} = P_2 \quad [3]$$

Ya que se trata de gases ideales, con [2] y [3] se puede escribir:

$$\frac{N_A R T_{A1}}{P_{A1}} + \frac{N_B R T_{B1}}{P_{B1}} = \frac{N_A R T_{A2}}{P_{A2}} + \frac{N_B R T_{B2}}{P_{B2}} = \frac{2T_1}{P_1} = \frac{T_{A2} + T_{B2}}{P_2} \quad [4]$$

De [1]:

$$P_{B1} V_{Bk1} = P_{B2} V_{Bk2} \quad \Rightarrow \quad P_{B1} \left(\frac{N_B R T_{B1}}{P_{B1}} \right)^{\frac{1}{k}} = P_{B2} \left(\frac{N_B R T_{B2}}{P_{B2}} \right)^{\frac{1}{k}} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left(\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [5]$$

Se tienen dos ecuaciones ([4] y [5]) y dos incógnitas (T_{B2} y P_{B2}); resolviendo:

$$[4]: \quad \frac{2P_2}{P_1} = \frac{T_{A2}}{T_{A1}} + \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \frac{600}{300} + \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{k-1}{k} \right)^{\frac{1}{k}}$$

$$2 \frac{P_2}{P_1} = 2 + \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{k-1}{k} \right)^{\frac{1}{k}}$$

Por tanteos, se obtiene que $P_2/P_1 = 1,569$, de donde **$P_2 = 156,9 \text{ kPa}$** .

(b) De [5], **$T_{B2} = 300 \cdot (1,569)^{0,4/1,4} = 341,2 \text{ K}$** .

(c) Aplicando el P1, $\otimes U_A = Q_A - W_A - W_{el} = -W_A - W_{el}$

$$\otimes U_B = Q_B - W_B = -W_B$$

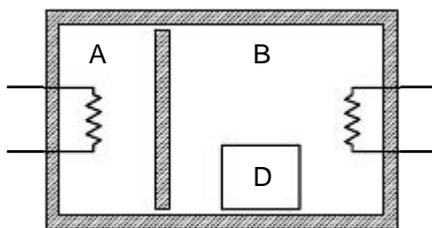
por otra parte, $W_A = -W_B$

Con estas ecuaciones se concluye que :

$$\begin{aligned} W_{el} &= -(\otimes U_A + \otimes U_B) = -\otimes U = -[N_A c_v (T_{2A} - T_{1A}) + N_B c_v (T_{2B} - T_{1B})] = \\ &= -[1,5/2 \cdot 8,314 (600 - 300) + 1,5/2 \cdot 8,314 (341,2 - 300)] = \mathbf{-7092 \text{ J}} \end{aligned}$$

Ejemplo 4.7

Se dispone de un recipiente cerrado y aislado térmicamente, cuyo interior está dividido en dos cámaras A y B, por un émbolo libre sin rozamiento y también aislado. Cada cámara está provista de un sistema de calefacción eléctrica alimentado desde el exterior. En A hay 2 mol de un gas ideal biatómico a 300 K y 1 bar. En B hay cierta cantidad del mismo gas a igual presión y temperatura que en A, y además un depósito de 50 litros, de pared rígida y diatérmica, lleno con otra cantidad del mismo gas a la presión inicial de 3 bar. El volumen inicial de B (incluyendo el depósito D) es 3 veces el de A. El sistema experimenta la siguiente evolución:



1ª etapa: Mediante los sistemas eléctricos citados se calientan ambas cámaras, con lo que el émbolo se desplaza, interrumpiéndose el calentamiento cuando la temperatura del gas A alcanza los 600 K. El gas en A ha sufrido en la operación un proceso reversible y politrópico, de ecuación $Pv^{-2} = \text{cte}$.

2ª etapa: Concluida la 1ª etapa, se bloquea el émbolo y se quita su aislamiento térmico. Al alcanzarse el nuevo equilibrio térmico, el depósito que hay en B se rompe.

Se pide: (a) presión y temperatura en la cámara B al final de la 1ª etapa; (b) calor suministrado a cada cámara en julios; (c) temperatura en ambas cámaras al final de la 2ª etapa; (d) exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de su rotura.

Solución

a) Presión y temperatura en la cámara B al final de la primera etapa.

Tomaremos $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 8,314 \text{ kPa}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K}$.

- Estado 1:

$$N_{A1} = N_A = 2 \text{ mol} \quad (\text{dato}); \quad T_{A1} = 300 \text{ K} \quad (\text{dato}); \quad P_{A1} = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} \quad (\text{dato})$$

$$4 \quad V_{A1} = N_A R T_{A1} / P_{A1} = 2 \cdot 8,3144 \cdot 300 / 100 = 49,89 \text{ l}$$

$$T_{B1} = T_{A1} = 300 \text{ K} \quad (\text{dato}); \quad P_{B1} = P_{A1} = 100 \text{ kPa} \quad (\text{dato})$$

$$V_{B1} + 50 = 3 V_{A1} = 149,66 \text{ l} \quad 4 \quad V_{B1} = 99,66 \text{ l}$$

$$4 \quad N_{B1} = N_B = P_{B1} V_{B1} / R T_{B1} = 100 \cdot 99,66 / (8,314 \cdot 300) = 3,995 \text{ mol}$$

$$T_{D1} = T_{B1} = 300 \text{ K}; \quad P_{D1} = 3 \text{ bar} = 300 \text{ kPa} \quad (\text{dato}); \quad V_{D1} = 50 \text{ l} \quad (\text{dato})$$

$$4 \quad N_{D1} = N_D = P_{D1} V_D / (R T_{D1}) = 300 \cdot 50 / (8,314 \cdot 300) = 6,014 \text{ mol}$$

- Estado 2:

$$T_{A2} = 600 \text{ K} \quad (\text{dato})$$

$$P_A V_A^2 = \text{cte.} \quad 4 \quad \frac{T_{A2}}{T_{A1}} = \left(\frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad 4 \quad P_{A2} = P_{A1} \left(\frac{T_{A2}}{T_{A1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 100 \left(\frac{600}{300} \right)^{\frac{2}{-1}} = 158,7 \text{ kPa}$$

$$4 \quad V_{A2} = N_A R T_{A2} / P_{A2} = (2 \cdot 8,314 \cdot 600) / 158,7 = 62,85 \text{ l}$$

$$P_{B2} = P_{A2} = \underline{158,7 \text{ kPa}}$$

$$V_{B2} + V_{D2} + V_{A2} = V_{B1} + V_{D1} + V_{A1} \quad 4$$

$$V_{B2} = V_{B1} + (V_{A1} - V_{A2}) = 99,66 + (49,89 - 62,85) = 86,69 \text{ l}$$

$$4 \quad T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / (N_B R) = 158,7 \cdot 86,69 / (3,995 \cdot 8,314) = \underline{414,26 \text{ K}}$$

$$V_{D2} = V_D = 50 \text{ l}$$

$$T_{D2} = T_{B2} = 414,26 \text{ K}$$

$$4 \quad P_{D2} = N_D R T_{D2} / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 414,26 / 50 = 414,3 \text{ kPa}$$

b) Calor suministrado a cada cámara en julios.

$$W_A = -N_A R (T_{A2} - T_{A1}) / (n - 1) = -2 \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) / (-2 - 1) = 1 \text{ 663 J}$$

$$\otimes U_A = N_A C_V (T_{A2} - T_{A1}) = 2 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) = 12\,472 \text{ J}$$

$$4 \quad Q_A = W_A + \otimes U_A = 1\,663 + 12\,471 = \underline{14\,134 \text{ J}}$$

$$W_B = -W_A = -1\,663 \text{ J}$$

$$\otimes U_B = N_B C_V (T_{B2} - T_{B1}) = 3,995 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = 9\,488 \text{ J}$$

$$4 \quad Q_B = W_B + \otimes U_B = -1\,663 + 9\,488 = \underline{7\,825 \text{ J}}$$

$$W_D = 0$$

$$4 \quad Q_D = \otimes U_D = N_D C_V (T_{D2} - T_{D1}) = 6,014 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = \underline{14\,283 \text{ J}}$$

$$Q_i = Q_A = 14\,134 \text{ J}$$

$$Q_d = Q_B + Q_D = 22\,108 \text{ J}$$

c) Temperatura en ambas cámaras al final de la segunda etapa.

$$- \text{ Estado 3: } T_{A3} = T_{B3} = T_{D3} = T_3$$

$$Q=0, W=0 \quad 4 \quad \otimes U_{23} = 0 \quad 4 \quad (\otimes U_A + \otimes U_B + \otimes U_D)_{23} = 0$$

$$N_A C_V (T_3 - T_{A2}) + N_B C_V (T_3 - T_{B2}) + N_D C_V (T_3 - T_{D2}) = 0$$

$$4 \quad T_3 = (N_A T_{A2} + N_B T_{B2} + N_D T_{D2}) / (N_A + N_B + N_D) =$$

$$= (2 \cdot 600 + 3,995 \cdot 414,26 + 6,014 \cdot 414,26) / (2 + 3,995 + 6,014) = \underline{445,19 \text{ K}}$$

d) Exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de la rotura.

$$V_{B3} = V_{B2} = 86,69 \text{ l}$$

$$P_{B3} = N_B R T_3 / V_{B3} = 3,995 \cdot 8,3144 \cdot 445,19 / 86,69 = 170,6 \text{ kPa} = 1,706 \text{ bar}$$

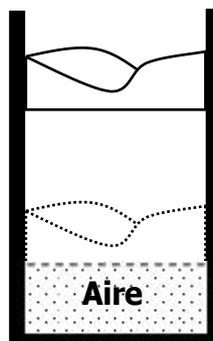
$$P_{D3} = N_D R T_3 / V_D = 6,014 \cdot 8,3144 \cdot 445,19 / 50 = 445,2 \text{ kPa} = 4,452 \text{ bar}$$

$$\circ \quad P_{D3} - P_{B3} = 445,2 - 170,6 = 274,6 \text{ kPa} = \underline{2,746 \text{ bar}}$$

Ejemplo 4.8

(Examen Septiembre 2003) Un sistema cilindro/pistón de un coche contiene 0,3 L de aire a 90 kPa, 20 °C. El aire se comprime según un proceso politrópico cuasiestático con exponente politrópico $n = 1,3$ hasta un volumen final siete veces menor. Se pide:

- Presión final.
- Temperatura final.
- Trabajo realizado.
- Calor intercambiado con el ambiente, cuya temperatura es de 20 °C.
- Entropía generada en el proceso descrito.



Solución(a) Presión final:

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \quad \textcircled{R} \quad P_2 = P_1 (V_1/V_2)^n = 90(7/1)^{1,3} = 1129,5 \text{ kPa}$$

(b) Temperatura final:

$$P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2 \quad \textcircled{R} \quad T_2 = T_1 (P_2 V_2/P_1 V_1) = 293(1129,5/90)(1/7) = 525 \text{ K} = 252 \text{ °C}$$

(c) Trabajo realizado:

$$\begin{aligned} W_{12} &= \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{P_1 V_1^n}{V^n} dV = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = P_1 V_1^n \frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \\ &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} = \frac{1129,5 \cdot \frac{0,3 \times 10^{-3}}{7} - 90 \cdot 0,3 \times 10^{-3}}{1-1,3} = -0,07136 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(d) Calor intercambiado con el ambiente:

$$\begin{aligned} Q_{12} - W_{12} &= \Delta U_{12} \\ \Delta U_{12} &= N c_V (T_2 - T_1) = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \cdot \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = +0,05342 \text{ kJ} \\ \Rightarrow Q &= -0,01791 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Hay un flujo de calor desde cilindro hacia el entorno.

(e) Entropía generada:

$$\begin{aligned} \sigma &= \Delta S_{12} + \Delta S_{\text{entorno}} \\ \Delta S_{12} &= N \left(c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \left(\frac{7}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = -0,0450 \text{ J/K} \\ \Delta S_{\text{entorno}} &= \frac{-Q_{12}}{T_0} = \frac{+17,91}{293} = +0,0612 \text{ J/K} \\ \Rightarrow \sigma &= -0,0450 + 0,0612 = +0,0162 \text{ J/K} > 0 \end{aligned}$$

El proceso es irreversible porque, aunque la compresión es cuasiestática, el intercambio de calor con el entorno es con diferencia finita de temperaturas.

Tema 5 - EL VOLUMEN DE CONTROL

En el Tema 2 se han introducido los conceptos de energía, trabajo y calor, y la relación entre ellos: la Primera Ley. Sin embargo, esta ley se refiere propiamente a sistemas cerrados, con masa fija. El análisis ingenieril fija su atención en los equipos, los aparatos, las máquinas, que generalmente son sistemas abiertos, a través de cuya pared entra o sale materia. Por esta razón, es conveniente hacer la transición de masa de control (sistema cerrado) a volumen de control (sistema abierto) para formular las ecuaciones de conservación de materia y energía en sistemas abiertos.

A continuación, se aplica este análisis a algunos equipos industriales comunes que operan con circulación de fluidos, generalmente en régimen estacionario: toberas y difusores, turbinas, bombas y compresores, dispositivos de estrangulación e intercambiadores de calor.

1. TRANSICIÓN DE MASA DE CONTROL A VOLUMEN DE CONTROL

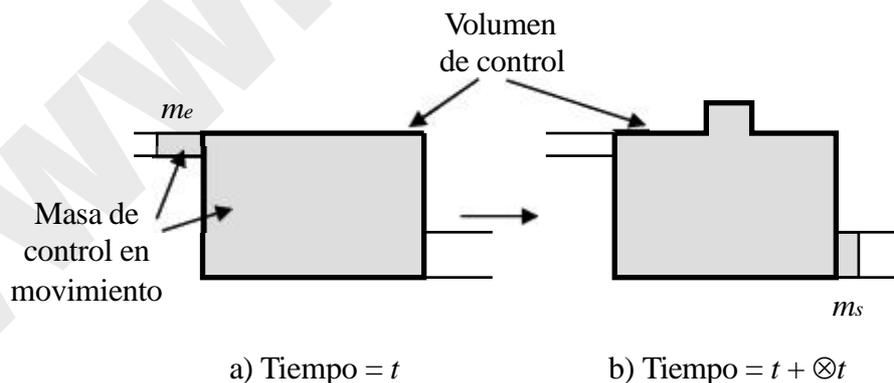


Figura 5.1 – Volumen de control y sistema cerrado relacionado con él.

Se considera un volumen de control cuya frontera se indica por la línea gruesa de la Figura 5.1. En el proceso que tiene lugar entre los instantes t y $t + \Delta t$, la frontera del sistema puede modificar su posición y su forma. Escogemos un sistema cerrado, delimitado por el área punteada, que coincide con el volumen de control en el instante inicial,

más una cierta cantidad (m_e) que aún no ha entrado. Tras un cierto tiempo la fracción m_e acaba por entrar totalmente en el volumen de control, pero otra cantidad (m_s) ha salido de él. Ha habido un flujo de materia a través de la frontera.

Se considera ahora el cambio de una propiedad extensiva \angle para un proceso que transcurre entre los tiempos t y $t + \otimes t$. La variación de \angle para el sistema cerrado es

$$\otimes \angle = \angle(t + \otimes t) - \angle(t) \quad [5.1]$$

Para el volumen de control el cambio de \angle es

$$\otimes \angle_{vc} = \angle_{vc}(t + \otimes t) - \angle_{vc}(t) \quad [5.2]$$

donde el subíndice vc indica *volumen de control*. En el instante t la masa de control ocupa el volumen de control, más el elemento de materia m_e :

$$\angle(t) = \angle_{vc}(t) + \angle_e \quad [5.3]$$

\angle_e es el valor de la propiedad extensiva en el elemento de materia que ha entrado al sistema. En el tiempo $t + \otimes t$, la propiedad \angle del sistema cerrado en movimiento (zona punteada en la Figura 5.1) se puede relacionar con la del volumen de control (línea gruesa):

$$\angle(t + \otimes t) = \angle_{vc}(t + \otimes t) + \angle_s \quad [5.4]$$

donde \angle_s es la propiedad del elemento de materia que ha salido del sistema.

La propiedad específica correspondiente a \angle será $\square = \angle/m$. Dividiendo la masa de esos elementos por el tiempo transcurrido $\otimes t$, tendremos los caudales máscicos entrantes y salientes:

$$m_e = \frac{m_e}{\otimes t} ; m_s = \frac{m_s}{\otimes t} \quad [5.5]$$

Por tanto, el valor de las propiedades \angle_e y \angle_s es

$$\angle_e = \square_e m_e \otimes t ; \angle_s = \square_s m_s \otimes t \quad [5.6]$$

Sustituyendo en [5.3] y [5.4], se puede expresar la variación de la propiedad en el volumen de control como

$$\angle_{vc}(t + \otimes t) - \angle_{vc}(t) = \angle(t + \otimes t) - \angle(t) + \square_e m_e \otimes t - \square_s m_s \otimes t \quad [5.7]$$

Dividiendo por $\otimes t$ y haciendo el límite cuando $\otimes t \rightarrow 0$, las diferencias de propiedad se transforman en derivadas con el tiempo; la ecuación [5.7] se puede escribir para un sistema más general con varios puertos de entrada y salida como

$$\frac{d\angle_{vc}}{dt} = \frac{d\angle}{dt} + \sum_{e,s} m_e m_s = \frac{d\angle}{dt} + \sum_{i=1}^k m_i \quad [5.8]$$

donde m_i es positivo para la materia que entra en el volumen de control, y negativo para la que sale.

La ecuación [5.8] se puede integrar entre los tiempos t_1 y t_2 para expresar la variación de \angle en el volumen de control entre los estados 1 y 2:

$$\angle_{vc} = \angle + \int_{t_1}^{t_2} \sum_{e,s} m_e m_s dt = \angle + \sum_{i=1}^k m_i \int_{t_1}^{t_2} dt \quad [5.9]$$

Para el caso particular en el que \square_i es uniforme en todo el puerto respectivo y no varía con el tiempo, la ecuación [5.9] se integra muy fácilmente:

$$\angle_{vc} = \angle + \sum_{e,s} m_e m_s = \angle + \sum_{i=1}^k m_i \quad [5.10]$$

donde m_i es la masa total que entra en el volumen de control en el puerto i . Obviamente, si el puerto es de salida, m_i es negativo.

Las ecuaciones [5.8] y [5.10] expresan la transformación del balance en sistemas cerrados a volúmenes de control, y son muy útiles para extender el análisis termodinámico a los volúmenes de control.

2. CONSERVACIÓN DE LA MASA EN UN VOLUMEN DE CONTROL

2.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE MATERIA

Derivamos ahora las ecuaciones de conservación de la masa en un volumen de control, a partir de las ecuaciones [5.8] y [5.10]. En este caso la propiedad extensiva es la masa: $\angle = m$, y $\square = 1$. De la ecuación [5.10],

$$\angle_{vc} = \angle + \sum_{e,s} m_e m_s = \angle + \sum_{i=1}^k m_i \quad [5.11]$$

Sin embargo, para un sistema cerrado, por definición, $\angle m = 0$, por tanto

$$\angle_{vc} = \sum_{e,s} m_e m_s = \sum_{i=1}^k m_i \quad [\text{kg}] \quad (m_e > 0, m_s < 0) \quad [5.12]$$

es decir, lo que se acumula en el volumen de control es lo que entra menos lo que sale. Por tanto, la masa contenida en un volumen de control puede cambiar, a diferencia de lo que ocurre en un sistema cerrado.

La velocidad de variación de masa en el volumen de control se deduce de [5.8]:

$$\left[\frac{dm}{dt} \right]_{vc} = \sum_{e s i=1} m \cdot_e - \sum_{s k} m \cdot_s \quad [\text{kg/s}] \quad [5.13]$$

La ecuación [5.13] indica que la velocidad de variación de la masa contenida en el volumen de control es el caudal neto de entrada a través de la frontera del volumen de control (entrada – salida).

2.2 EXPRESIÓN DEL CAUDAL MÁSIICO

El caudal másico [kg/s] se puede expresar en función de otras variables más sencillas de determinar experimentalmente: velocidad, sección de paso y densidad del fluido en circulación.

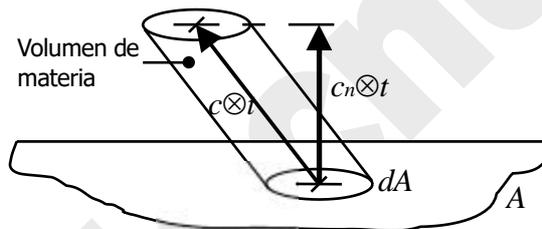


Figura 5.2 – Elemento de materia que atraviesa la superficie de control en un puerto del volumen de control, durante un tiempo $\otimes t$.

Nos fijamos en un elemento diferencial de la superficie de control en uno de sus puertos, dA . Cuando transcurre el tiempo $\otimes t$, ese elemento de superficie ha sido desplazado una cierta distancia $c\otimes t$, donde c es la velocidad local del fluido. La materia que ha atravesado la superficie de control es un cilindro oblicuo, de generatriz $c\otimes t$. El volumen de ese elemento de materia será $(c_n\otimes t)dA$, donde c_n es la componente normal de la velocidad del fluido. La masa de ese elemento de materia que ha atravesado dA será

$$dm = \rho (c_n\otimes t)dA$$

Luego el flujo de materia será la cantidad de materia dm que atraviesa la frontera por unidad de tiempo $\otimes t$, e integrada para toda el área de paso:

$$m = \int_A \rho c_n dA \quad [\text{kg/s}] \quad [5.14]$$

La expresión [5.14] tiene en cuenta la posible variación de la densidad del fluido y su velocidad a lo largo del área de paso. Esta expresión se puede simplificar cuando se considera flujo unidimensional.

2.3 FLUJO UNIDIMENSIONAL

La simplificación de *flujo unidimensional* requiere dos condiciones:

- 1) El *flujo es normal* a las áreas de la frontera por donde entra o sale del volumen de control. (Esta condición se puede conseguir simplemente escogiendo una superficie de control que sea normal al flujo.)
- 2) *Todas las propiedades intensivas*, incluyendo la velocidad y la densidad, son *uniformes con la posición* sobre el área de la frontera donde entra o sale el flujo. (La velocidad sólo es homogénea en el área de una tubería si el fluido no tiene viscosidad –flujo potencial–. Sin embargo, siempre se pueden considerar valores medios globales.)

Para flujo unidimensional, la ecuación [5.14] se simplifica a

$$m = \rho cA = \frac{\rho cA}{\rho} = \frac{V}{\rho} \quad [\text{kg/s}] \quad [5.15]$$

donde c indica la velocidad media del fluido en el puerto considerado. cA es el caudal volumétrico [m^3/s].

2.4 BALANCE DE MATERIA EN ESTADO ESTACIONARIO

En estado estacionario todas las propiedades son invariantes con el tiempo, luego la variación (derivada) de cualquier propiedad con el tiempo es nula. Por tanto, el término $(dm/dt)_{vc} = 0$; la ecuación [5.13] queda

$$\sum_{i=1}^k m_i = 0 \quad [\text{kg/s}] \quad [5.16]$$

o lo que es lo mismo,

$$m_e = m_s \quad [\text{kg/s}] \quad [5.17]$$

Es decir, los caudales totales de entrada y salida son iguales.

Que se cumpla la ecuación [5.17] no implica necesariamente que el régimen sea estacionario: deben ser invariantes *todas* las variables, no sólo la masa total del sistema.

3. CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN UN VOLUMEN DE CONTROL

Derivamos ahora las ecuaciones de conservación de la energía en un volumen de control, a partir de las ecuaciones [5.8] y [5.10]. En este caso la propiedad extensiva es la energía: $\angle = E$ [J] y $\square = e$ [J/kg ó J/mol].

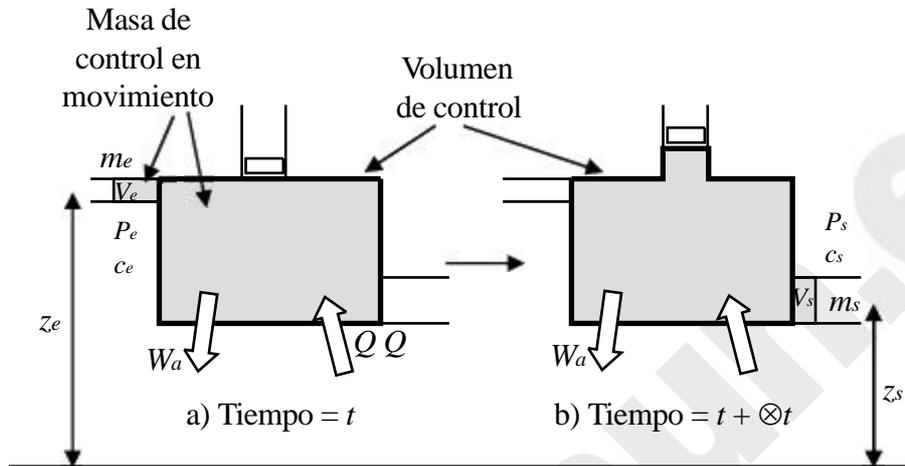


Figura 5.3 – Esquema empleado para desarrollar el balance de energía para un volumen de control, con un sistema cerrado en movimiento que pasa por él.

En la Figura 5.3 se representan los elementos fundamentales para el análisis energético de un volumen de control (línea gruesa): una masa de control en movimiento, que en el instante t está toda dentro del volumen de control, más un elemento de masa m_e y volumen V_e que aún no ha entrado; y en el instante $t + \Delta t$ la masa ocupa el volumen de control más otro elemento m_s y volumen V_s que ha sido expulsado del volumen de control. Se indican las alturas de los puertos de entrada y salida, así como la presión, velocidad, etc. de las corrientes que circulan por cada puerto. Además, el volumen de control puede realizar interacciones de calor y trabajo con su entorno.

De la ecuación [5.10],

$$\Delta E_{vc} = \Delta E + \sum_e m_e e_e - \sum_s m_s e_s \quad [5.18]$$

La energía específica de la corriente que entra por cada puerto viene dada por

$$e_i = u_i + \frac{c_i^2}{2} + gz_i \quad [\text{J/kg}] \quad [5.19]$$

Pero la variación de energía en un sistema cerrado (balance de energía) es

$$\Delta E = Q - W \quad [5.20]$$

A continuación manipularemos el término de trabajo de la ecuación [5.20], para tener una expresión que incluya las interacciones de trabajo del volumen de control, y no de la masa de control en movimiento.

3.1 TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS. TRABAJO TÉCNICO

En los sistemas abiertos puede haber trabajo de cambio de volumen (${}^{\text{TM}}W = P_e dV$), igual que en sistemas cerrados. Sin embargo, es frecuente el intercambio de trabajo axial, o más generalmente *trabajo técnico*, no ligado a una variación de volumen del sistema abierto. Por su naturaleza, es evidente que todo el trabajo técnico es trabajo útil, a diferencia de lo que sucede con el trabajo de variación de volumen.

Las interacciones de trabajo de la ecuación [5.20] (trabajo del sistema cerrado en movimiento) se pueden separar en dos categorías: trabajo hecho en la frontera correspondiente a las entradas y salidas, y trabajo hecho en cualquier otro punto de las fronteras:

$$W = W_{\text{puertos}} + W_a \quad [5.21]$$

Nos referimos nuevamente a la Figura 5.3 para calcular el trabajo hecho por el entorno sobre el sistema en el puerto de entrada. La presión en el puerto de entrada es P_e , y el volumen del sistema cerrado se reduce aquí en $\otimes V = -V_e$. Por tanto, en el puerto de entrada el trabajo del sistema es

$$W_e = -P_e V_e = -P_e m_e v_e \quad [5.22]$$

Del mismo modo, el trabajo en el puerto de salida es

$$W_s = P_s V_s = P_s m_s v_s \quad [5.23]$$

El trabajo en cada puerto se conoce también como *trabajo de flujo*: el producto Pv [J/kg] es el trabajo por unidad de masa que se aplica para hacer circular un fluido por una tubería. La interacción de trabajo de la masa de control en todos los puertos es

$$W_{\text{puertos}} = \underset{e}{P_e v_e m_e} + \underset{s}{P_s v_s m_s} \quad [5.24]$$

Por tanto, el trabajo total del sistema cerrado es

$$W = W_a + \underset{e}{P_e v_e m_e} + \underset{s}{P_s v_s m_s} \quad [5.25]$$

El trabajo W_a es la interacción de *trabajo del volumen de control* con su entorno: incluye posibles cambios de volumen del volumen de control, pero sobre todo trabajo asociado a ejes giratorios; por eso se denomina también *trabajo axial*.

3.2 EXPRESIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA

Sustituyendo [5.25] en [5.20], y ésta en [5.18], se llega a

$$\dot{E}_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e (e + Pv)_e m_e - \sum_s (e + Pv)_s m_s \quad [5.26]$$

El primer miembro de la ecuación [5.26] representa el cambio total de energía que tiene lugar dentro del volumen de control; el segundo miembro describe las interacciones en la frontera que producen este cambio.

Sustituyendo la energía específica, e , de la ecuación [5.19], queda

$$\dot{E}_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e \left(u + Pv + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e m_e - \sum_s \left(u + Pv + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s m_s$$

y teniendo en cuenta la definición de entalpía, $u + Pv = h$:

$$\dot{E}_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e m_e - \sum_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s m_s \quad [J] \quad [5.27]$$

Una expresión en forma de velocidades de entrada de calor, de fluidos y producción de trabajo, es

$$\frac{dE}{dt}_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e h_e m_e - \sum_s h_s m_s \quad [J/s \alpha W] \quad [5.28]$$

Las ecuaciones [5.27] y [5.28] son expresiones alternativas para la primera ley de la termodinámica aplicada a un volumen de control.

3.3 BALANCES DE ENERGÍA EN ESTADO ESTACIONARIO

Primera Ley en estado estacionario: de [5.28],

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \sum_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s m_s - \sum_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e m_e \quad [J/s \alpha W] \quad [5.29]$$

Primera Ley para *sistemas con una entrada y una salida*:

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m} \left(h_2 - h_1 + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right) = \dot{Q} - \dot{H} + \dot{E}C + \dot{E}P \quad [5.30]$$

O bien, dividiendo por el caudal másico constante:

$$q - w_a = (h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad [J/kg] \quad [5.31]$$

3.4 EXPRESIÓN INTEGRAL DEL TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS

La interacción de trabajo de un sistema cerrado con su entorno se puede evaluar como

$${}_{TM}W = Pdv \quad \textcircled{R} \quad w = \int_i^f Pdv \quad [\text{J/kg}], \text{ sistema cerrado, proceso reversible} \quad [2.11]$$

Esta expresión permite el cálculo del trabajo si se conoce la relación entre P y v a lo largo del proceso. Se puede deducir una expresión análoga para sistemas abiertos en flujo estacionario. Si el proceso que experimenta el fluido es cuasiestático y sin disipación (reversible) a lo largo del volumen de control en flujo unidimensional, la ecuación [5.25] se puede expresar, por unidad de masa que circula,

$$W = W_a \quad P_e v_e m_e + P_s v_s m_s \quad \textcircled{R} \quad w = w_a \quad P_e v_e + P_s v_s$$

$$\textcircled{R} \quad {}_{TM}W = {}_{TM}W_a + d(Pv) \quad \textcircled{R} \quad {}_{TM}W_a = {}_{TM}W \quad d(Pv) = Pdv \quad Pdv \quad vdP = \quad vdP$$

$$\textcircled{R} \quad {}_{TM}W_a = \quad vdP \quad \textcircled{R} \quad \boxed{w_a = \int_e^s vdP} \quad [\text{J/kg}] \quad [5.32]$$

Esta expresión es válida solamente para sistemas abiertos en régimen estacionario, proceso cuasiestático y sin disipación (es decir, reversible).

4. ANÁLISIS DE VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO

Estudiaremos la aplicación del balance de energía a algunos sistemas industriales que operan en estado estacionario.

4.1 TOBERAS Y DIFUSORES

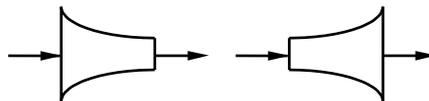


Figura 5.4 – Representación de toberas y difusores en diagramas de flujo.

Las toberas y difusores son tuberías (canales) de sección variable. En ellos se produce un proceso de derrame (trabajo nulo) adiabático. El balance de energía en régimen estacionario [5.30] queda:

$$h_2 + \frac{c_2^2}{2} = h_1 + \frac{c_1^2}{2} \quad [5.33]$$

En una tobera, el diámetro es decreciente; como el caudal másico es constante, se cumple la ecuación de continuidad [5.15]:

$$m = \rho_1 c_1 A_1 = \rho_2 c_2 A_2 \tag{5.34}$$

Se puede hacer la siguiente cadena de consideraciones para flujo incompresible (se desprecia el cambio de densidad) de un gas ideal, proceso reversible: si disminuye el diámetro, disminuye la sección; por [5.34], aumenta la velocidad del fluido; por [5.33], disminuye la entalpía del fluido; por tanto, disminuye la temperatura; y por tanto, disminuye también la presión (proceso adiabático reversible: $Pv^k = \text{cte.}$).

En un difusor el diámetro es creciente: el fluido se decelera, y por tanto aumenta su entalpía, temperatura y presión.

Los razonamientos previos son válidos a velocidades subsónicas; a velocidad supersónica (no se demuestra aquí), las toberas son tuberías divergentes (la sección aumenta) y los difusores son convergentes.

4.2 DISPOSITIVOS DE ESTRANGULACIÓN



Figura 5.5 – Representación en diagramas de flujo de dispositivos de estrangulación.

La estrangulación es un proceso de derrame adiabático: al pasar por un orificio pequeño (una válvula semicerrada) o un tabique poroso, la presión del fluido cae según un proceso irreversible. En la proximidad del dispositivo de estrangulación, se producen torbellinos y cambios locales de las propiedades; aplicando P1 entre dos puntos suficientemente alejados de la zona de turbulencias, si se desprecia la diferencia de energía cinética del fluido, la ecuación de balance de energía [5.30] queda

$$h_2 = h_1 \tag{5.35}$$

4.3 TURBINAS, COMPRESORES Y BOMBAS

Turbinas: suelen ser adiabáticas.

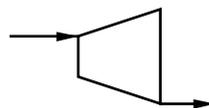


Figura 5.6 – Representación de turbinas en diagramas de flujo.

$$W_a = m \left[h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 - h_2 - \frac{c_2^2}{2} - gz_2 \right] \tag{5.36}$$

En las turbinas de gas o vapor, los términos de energía cinética y potencial suelen ser despreciables comparados con el término de entalpía:

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

En turbinas de líquido (turbinas hidráulicas), las propiedades del fluido (entalpía) son prácticamente constantes, luego la potencia viene dada por

$$W_a = mg(z_1 - z_2)$$

Bombas y compresores:

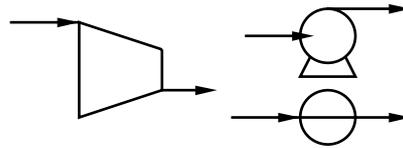


Figura 5.7 – Representación de compresores (gases) y bombas (líquidos) en diagramas de flujo.

$$W_a = m(h_{20} - h_{10}) \quad Q \quad [5.37]$$

4.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR

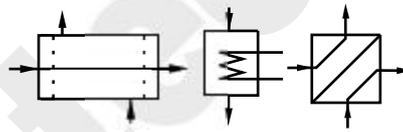


Figura 5.8 – Representación de intercambiadores de calor en diagramas de flujo.

$$Q = m_f(h_s - h_e)_f = m_c(h_e - h_s)_c \quad [5.38]$$

En la Tabla 5.1 se resumen las ecuaciones y símbolos de procesos continuos típicos.

5. ANÁLISIS DE TRANSITORIOS

Aplicaremos la ecuación de balance de energía a *sistemas de un solo puerto*, en concreto el llenado y vaciado de depósitos. Para un solo puerto, la ecuación [5.27] queda:

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q + W_a + \int_1^2 h_{sc} \dot{m} \quad [5.39]$$

5.1 LLENADO DE DEPÓSITOS

Las propiedades del fluido que entra son constantes, e iguales a las de la tubería de llenado. Esto permite sacar fuera de la integral de [5.39] las propiedades del fluido en la entrada.

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q \left(W_a + h_0 (m_2 - m_1) \right) \quad [5.40]$$

5.2 VACIADO DE DEPÓSITOS

En el vaciado de depósitos, las propiedades del fluido que sale son las mismas que las del interior del volumen de control; sin embargo, y a diferencia del caso de llenado, esas propiedades son variables. Por esta razón, es necesario conocer de alguna manera cómo es esa variación para poder resolver la integral de la ecuación [5.39]:

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q \left(W_a + \int_1^2 h dm \right) \quad [5.41]$$

Tabla 5.1 – CLASIFICACIÓN DE PROCESOS CONTINUOS

Tipo de proceso		Equipos	Ecuaciones del modelo ($\dot{Q} - \dot{W}_a = \sum \dot{H} + \sum \dot{E}C + \sum \dot{E}P$)	Símbolo en diagramas de flujo
Procesos de trabajo ($\dot{W}_a \neq 0$)	Producción de potencia ($\dot{W}_a > 0$)	Turbinas (de gas o de vapor)	$\dot{Q} > 0$ ó $\dot{Q} < 0$ (pérdidas) $\sum \dot{E}P > 0$ $\sum \dot{E}C > 0$ ó $\sum \dot{E}C < 0$ $\dot{H} < 0$ $\sum \dot{W}_a = \dot{Q} - \sum \dot{H} - \sum \dot{E}C > 0$	
	Impulsión de fluidos ($\dot{W}_a < 0$)	Compresores (gases) y bombas (líquidos)	$\dot{Q} > 0$ ó $\dot{Q} < 0$ (refrigeración) $\sum \dot{E}P < 0$ $\sum \dot{E}C < 0$ $\dot{H} > 0$ $\sum \dot{W}_a = \dot{Q} - \sum \dot{H} < 0$	
Procesos de derrame ($\dot{W}_a = 0$)	Adiabáticos ($\dot{Q} = 0$)	Circulación en tuberías	$\sum \dot{E}C = 0$ $\sum \dot{H} = -\sum \dot{E}P$	
		Toberas y difusores	$\sum \dot{E}P = 0$ $\sum \dot{H} = -\sum \dot{E}C$	
		Mezcla	$\sum \dot{E}P = 0$ $\sum \dot{E}C = 0$ $\sum \dot{H} = 0$	
		Estrangulación	$\sum \dot{E}P = 0$ $\sum \dot{E}C = 0$ $\sum \dot{H} = 0$	
No adiabáticos ($\dot{Q} \neq 0$)	Intercambiadores de calor	$\sum \dot{E}P = 0$ $\sum \dot{E}C = 0$ $\sum \dot{Q} = \sum \dot{H}_f = -\sum \dot{H}_c$		

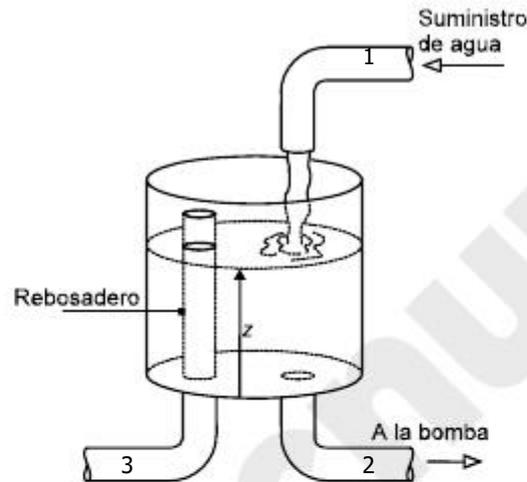
BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 135–181.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 80–101.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 154–178.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 166–195, 367–381.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 5.1

Un tanque suministra agua a una bomba, según se muestra en la figura. El agua entra en el tanque a través de una tubería de 2,5 cm de diámetro con un caudal constante de 3,5 kg/s y sale para alimentar la bomba por otra tubería del mismo diámetro. El diámetro del tanque es de 45 cm y el tope de la tubería de 5 cm empleada de rebosadero se sitúa a 0,6 m del fondo del tanque. La velocidad c , en m/s, del agua que sale hacia la bomba varía con la altura z del agua en el tanque, en m, de acuerdo con $c = 4,505 z^{1/2}$. Determinar cuánto tiempo se necesitará para que el tanque inicialmente vacío alcance estado estacionario. En dicho estado, calcular la cantidad de agua, en kg/s, que abandona el tanque por la tubería que hace de rebosadero.



Solución

Para este problema pueden establecerse las siguientes hipótesis: la primera es que el desagüe es suficiente para desalojar todo el agua que entra, lo cual puede verse que es falso haciendo los cálculos cuando $z = 0$. La segunda es que el conjunto desagüe+rebosadero no es capaz de desalojar el agua que entra, hipótesis que se rechaza ante la falta de datos para demostrarlo. Se trabajará, pues, con la tercera hipótesis, la de que el desagüe no es capaz por sí solo de desalojar el agua entrante, pero que el conjunto desagüe+rebosadero sí lo es.

a) Puede establecerse, por la ley de la conservación de la masa para un volumen de control, que:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = m_e - m_s = m_1 - (m_2 + m_3) \quad [1]$$

Inicialmente, al no haber llegado el agua al rebosadero, $m_3 = 0$

$$m_{VC} \Rightarrow V_{VC} \Rightarrow A_t z \Rightarrow \frac{\pi}{4} (D_t^2 - D_b^2) z$$

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = A_t \frac{dz}{dt}$$

Por flujo unidimensional en el desagüe (2), se establece que

$$m_2 \Rightarrow A_2 c_2 \Rightarrow \frac{\pi}{4} D_2^2 4,505 \sqrt{z}$$

Sustituyendo en [1]:

$$\rho A_1 \frac{dz}{dt} = m_1 - \rho A_2 4,505 \sqrt{z}$$

Separando variables,

$$dt = \frac{\rho A_1}{m_1 - \rho A_2 4,505 \sqrt{z}} dz = \frac{a}{b - c\sqrt{z}} dz$$

siendo $a = \rho A_1 = 1000 \cdot \pi/4 (0,45^2 - 0,05^2) = 157,08$

$$b = m_1 = 3,5$$

$$c = \rho A_2 4,505 = 1000 \cdot \pi/4 \cdot 0,025^2 \cdot 4,505 = 2,2114$$

Integrando la expresión anterior entre 0 y z_3 , efectuando el cambio de variable $z = x^2$, $dz = 2x dx$, con los límites de integración: $z=0 \Leftrightarrow x=0$, $z=z_3 \Leftrightarrow x=\sqrt{z_3}$, resulta:

$$t = \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{a}{b - c\sqrt{z}} dz = a \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{2x dx}{b - cx} = \frac{2a}{c} \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{x - \frac{b}{c} + \frac{b}{c}}{b - cx} dx = \frac{2a}{c} \left[-\frac{1}{c} \ln |b - cx| + \frac{b/c}{c} \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{1}{b - cx} dx \right]$$

Sustituyendo, se obtiene $t = 41,1 \text{ s}$

b) Basándose de nuevo en la ley de la conservación de la masa para un volumen de control, y en la hipótesis con que se trabaja, puede decirse que una vez que el agua sale por el rebosadero nos encontramos ante flujo estacionario, y por tanto:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$\dot{m}_1 = 3,5 \text{ kg/s}$$

$$\dot{m}_2 = 4,505 \cdot z_3^{1/2} \cdot A_2 = 4,505 \cdot 0,6 \cdot \sqrt{0,025^2 \cdot 1000} = 1,713 \text{ kg/s}$$

$$\dot{m}_3 = 1,787 \text{ kg/s}$$

Ejemplo 5.2

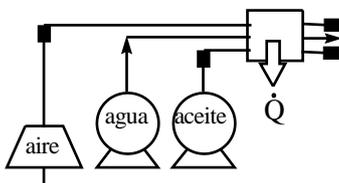
Fluido	Estado a la entrada	Estado a la salida	Altura de salida	Potencia de bombas	Velocidad de salida	Caudal
Aire	Gas a 15 °C	Gas a 40 °C	5 m	22 kW	120 m/s	1,6 kg/s
Agua	Líquido a 20 °C	Líquido a 45 °C	12 m	41 kW	Pequeña	3,2 kg/s
Aceite	Líquido a 200 °C	Líquido a 100 °C	10 m	64 kW	Pequeña	2,7 kg/s

(Examen del 10/02/95) Un intercambiador de calor de una fábrica, dotado de bombas de circulación, transfiere energía térmica entre tres fluidos que no entran en contacto físico durante el proceso. El intercambiador opera en régimen estacionario. Los tres fluidos son aire, agua y aceite, que entran a los sistemas de bombas/compresores al nivel del suelo y a velocidad despreciable, pasan a través del intercambiador de calor, y salen de él a diversas alturas sobre el

nivel del suelo. En el equipo hay una pérdida de calor a la atmósfera de 19 kJ/s. En la tabla se aportan más datos.

Utilizando la información aportada, calcular la temperatura de salida del aceite. (Para el aceite, tomar $c_p = 0,75 \text{ kJ/kg K}$; para el agua, $c_p = 4,18 \text{ kJ/kg K}$; suponer el aire gas perfecto biatómico.)

Solución



Aplicando el P1 a todo el sistema se tiene que:

$$\dot{Q} = \dot{W} + \dot{E}_C + \dot{E}_P$$

$$\dot{Q} = 19 \text{ kW}$$

$$\dot{W} = 22 + 41 + 64 = 127 \text{ kW}$$

$$\dot{E}_H = \dot{E}_{H_{AGUA}} + \dot{E}_{H_{ACEITE}} + \dot{E}_{H_{AIRE}} =$$

$$= 3,2 \cdot 4,18 \cdot (45 - 20) + 2,7 \cdot 0,75 \cdot (T_2 - 473) + \frac{1,6}{29} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,3144 \cdot (40 - 15) \text{ [kW]}$$

$$\dot{E}_C = \frac{1}{2} \cdot \dot{m}_{AIRE} \cdot (c_{22} - c_{12}) = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 120 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} = 11520 \text{ W} = 11,52 \text{ kW}$$

$$\dot{E}_P = \dot{m} \cdot g \cdot z = 9,81 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 7,19 \text{ m} = 719,3 \text{ W} = 0,719 \text{ kW}$$

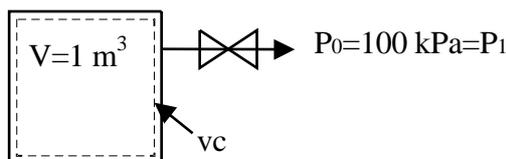
Sustituyendo todo en la ecuación del P1 y despejando, se obtiene $T_2 = 335,34 \text{ K} = 62,34 \text{ °C}$.

Ejemplo 5.3

Un depósito rígido de 1 m^3 contiene aire a 300 kPa y 300 K. Al abrir una válvula, el aire escapa lentamente hasta que la presión en el depósito disminuye hasta la presión atmosférica de 100 kPa. El aire en el depósito se somete a un proceso politrópico ($Pv^n = \text{cte.}$), con $n = 1,2$. Determinar el calor transferido en este proceso.

Solución

Se trata de un problema de vaciado de depósito, en régimen transitorio. Para resolver el problema las herramientas son las ecuaciones de balance (materia y energía) y la ecuación de la línea de estados, que es dato.



$$P_1 = 300 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

Balance de materia: sólo hay una corriente, la de salida.

$$\frac{dm}{dt} = m_e - m_s = m \quad \text{4} \quad dm = m \cdot dt$$

Balance de energía: el recipiente es rígido y no actúa ningún eje dentro de él, luego el trabajo del volumen de control es nulo.

$$\frac{dE}{dt} = Q_{vc} - W_{vc} + \left[\frac{h_e^2}{c^2} + \frac{e}{2} + gz_e \right] m_e - \left[\frac{h_s}{c^2} + \frac{s}{2} + gz_s \right] m_s = Q_{vc} - hm$$

donde h es la entalpía específica de la corriente de salida (que será la misma que la del interior del recipiente).

$$\frac{dU}{dt} = Q_{vc} - hm \quad \text{4} \quad dU = Q_{vc} dt - h dm$$

Combinando con el balance de materia,

$$dU = Q_{vc} dt - h dm \quad \text{4} \quad Q_{vc} dt = dU + h dm$$

Luego el cálculo del calor intercambiado Q requiere integrar esta expresión, para lo cual es necesario conocer cómo varía durante el proceso la entalpía específica con la masa contenida; se puede expresar en función de la temperatura y el volumen específico:

$$Q_{vc} = \int_1^2 \frac{c_p u}{v} dv = \int_1^2 \frac{c_p u}{v} dv + Q = (u_2 - u_1) \frac{c_p}{v} + \int_1^2 \frac{1}{v} dv$$

Estados inicial y final: con la E.L.E. es posible calcular los estados inicial y final (límites de integración del balance de energía), así como los estados intermedios (integrando del balance de energía).

$$m_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{(300)(1)}{(8,314/29)(300)} = 3,488 \text{ [kg]}$$

$$v_1 = V / m_1 = 0,2867 \text{ [m}^3\text{/kg]}$$

$$P_1 v_1^{1,2} = P_2 v_2^{1,2} \quad \text{4} \quad v_2 = v_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{1,2}} = (0,2867) \left(\frac{300}{100} \right)^{\frac{1}{1,2}} = 0,7162 \text{ [m}^3\text{/kg]}$$

$$m_2 = V / v_2 = 1,396 \text{ [kg]}$$

$$T_2 = \frac{P_2 v_2}{R} = \frac{(100)(0,7162)}{8,314/29} = 249,8 \text{ [K]}$$

El balance de energía se puede integrar con la ecuación de la línea de estados expresada con volúmenes y temperaturas:

$$P v^{1,2} = P_1 v_1^{1,2} \quad \text{4} \quad \frac{RT}{v} v^{1,2} = \frac{RT_1}{v_1} v_1^{1,2} \quad \text{4} \quad T v^{0,2} = T_1 v_1^{0,2} \quad \text{4} \quad T = T_1 v_1^{0,2} \left(\frac{1}{v} \right)^{0,2}$$

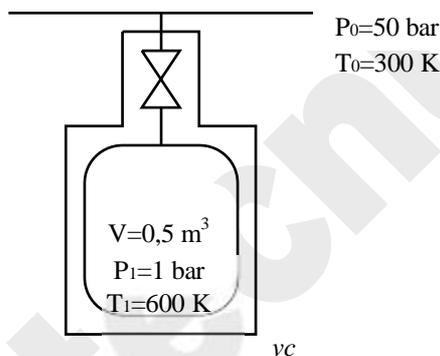
$$Q = (u_2 - u_1) \frac{c_p}{v} + \int_1^2 \frac{1}{v} dv = (m_2 c_v T_2 - m_1 c_v T_1) \frac{c_p}{v} + \int_1^2 \frac{1}{v} dv = \int_1^2 \frac{1}{v} dv =$$

$$= c_v (m_2 T_2 - m_1 T_1) \frac{c_p}{v} + \int_1^2 \frac{1}{v} dv = \int_1^2 \frac{1}{v} dv =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{5R}{2} (m_2 T_2 - m_1 T_1) - V \frac{7R}{2} T_1 v_1 \frac{(1/v_1)^{1,2}}{1,2} = \\
 &= \frac{5}{2} (m_2 R T_2 - m_1 R T_1) - V \frac{7R}{2} \frac{T_2/v_2 - T_1/v_1}{1,2} = \\
 &= \frac{5}{2} V (P_2 - P_1) - V \frac{7}{2} \frac{P_2}{1,2} - \frac{P_1}{2} = \frac{5}{2} (1)(100 - 300) - \left(1 \frac{7 \cdot 100}{2 \cdot 1,2} - \frac{300}{2 \cdot 1,2}\right) = 500 + 583,3 = \\
 &= \mathbf{83,3 \text{ [kJ]}}
 \end{aligned}$$

Ejemplo 5.4

(Examen del 27/01/97) Un depósito rígido y aislado de 0,5 m³ de volumen, que inicialmente se encuentra lleno de helio a presión de 1 bar y temperatura de 600 K, está conectado a través de una válvula cerrada a una tubería que contiene helio a presión y temperatura constantes de 50 bar y 300 K respectivamente. El helio se puede considerar como gas perfecto.



- (a) Se abre la válvula para permitir que el helio entre lentamente en el depósito hasta que se equilibran las presiones. Calcular la temperatura final del contenido del depósito.
- (b) Se vuelve a cerrar la válvula, se elimina el aislamiento y se alcanza un nuevo equilibrio con el entorno, que se encuentra a 300 K. Calcular la presión en el depósito y la magnitud y dirección de la transferencia de calor.

Solución

(a) Temperatura final del contenido del depósito

Balance de energía en régimen transitorio:

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_d + \sum_e h_e \dot{m}_e - \sum_s h_s \dot{m}_s$$

La energía del volumen de control es solamente energía interna (el depósito está quieto); es adiabático y rígido, y no hay más que un conducto de entrada, en el que no se considera energía cinética ni potencial. Luego esta expresión queda

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = h_e \dot{m}_e = h_e \frac{dm}{dt}$$

Eliminando dt e integrando entre el estado inicial y el final queda

$$U_2 - U_1 = h_0 (m_2 - m_1) \quad \& \quad m_2 u_2 - m_1 u_1 = (m_2 - m_1) h_0$$

La energía interna y la entalpía son proporcionales a la temperatura; y el gas es ideal, luego

Est.	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	v (m ³ /kg)	x
1	500	300	3064,80		-
2	7,4	40	2429,98	18,377	0,94
3	100	136,8	2750		-

(b) Caudal de vapor

La ecuación de balance es el primer principio:

$$= \dot{Q}H + \dot{Q}EC + \dot{Q}EP - 4 W \quad h_1) + 0,925m(h_3 - h_2)$$

$$m = \frac{W_a}{(h_1 - h_3) + 0,925(h_3 - h_2)} = \frac{5000}{314,8 + 296} = 8,18 \text{ kg/s}$$

(c) Velocidad de salida del vapor de la turbina

Por la ecuación de continuidad,

$$m = cA_1 v_1 = c_2 A_2 v_2 \Rightarrow c_2 = m_2 \frac{v_1}{A_2} = (0,925 \cdot 8,18) \frac{18,377}{0,83} = 167,6 \text{ m/s}$$

Esta velocidad supone una energía cinética de

$$\dot{Q}EC = \frac{1}{2} m_2 c_2^2 = \frac{1}{2} (0,925 \cdot 8,18) (167,6)^2 = 106270 \text{ W} = 106 \text{ kW}$$

que efectivamente es mucho menor que 5000 kW (un 2 %).

Tema 6 - EL SEGUNDO PRINCIPIO

Aunque históricamente la Segunda Ley o Segundo Principio de la Termodinámica se ha formulado de muy diversas maneras, aquí seguiremos la formulación basada en máquinas térmicas (Clausius y Kelvin-Planck). Previamente se estudian dos conceptos (reversibilidad y máquinas térmicas); y luego se analizan algunas consecuencias de esta Ley: los corolarios de Carnot para ciclos, la escala absoluta de temperaturas y el rendimiento máximo de máquinas térmicas. Finalmente, se plantea como ejemplo un posible ciclo totalmente reversible (ciclo de Carnot), comprobando que si el fluido de trabajo es un gas ideal, la temperatura coincide con la escala del gas ideal (temperatura empírica).

1. INTRODUCCIÓN

Necesidad de la Segunda Ley.

Ejemplos de procesos en que se cumple la Primera Ley pero que ocurren claramente en una sola dirección:

- Cubo de hielo en taza de agua caliente.
- Dos depósitos a diferente nivel.
- Apertura de un depósito a presión.
- Conversión de entrada de calor en salida de trabajo.

Utilidad de la Segunda Ley:

- 1) Predecir dirección de los procesos.
- 2) Establecer las condiciones de equilibrio.
- 3) Determinar las mejores prestaciones teóricas de ciclos y motores térmicos.
- 4) Cuantificar el alejamiento del óptimo en máquinas reales.
- 5) Definir una escala absoluta de temperatura (independiente de la sustancia termométrica).
- 6) Procedimiento de cálculo de u y h a partir de otras propiedades medibles.

2. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Antes de plantear la Segunda Ley, es necesario fijar dos conceptos previos: reversibilidad y máquinas térmicas.

2.1 CARACTERÍSTICAS DE UN PROCESO REVERSIBLE

Un proceso es reversible si, una vez producido, es posible retornar al estado inicial pasando por los *mismos estados intermedios*, e *invirtiendo todas las interacciones* con el entorno, de forma que en el entorno no quede ningún efecto del proceso completo de “ida y vuelta”. Para que esto se cumpla, se deben cumplir dos condiciones:

- Proceso cuasiestático** (es decir, todos los estados intermedios son de equilibrio).
- Sin efectos disipativos** (que son los únicos cuyo signo no puede invertirse, siempre es $W_d \geq 0$).

2.2 TIPOS DE IRREVERSIBILIDADES

Las irreversibilidades se pueden clasificar en internas y externas, en función de que tengan lugar dentro del sistema o en la interacción con el entorno.

Un proceso es *internamente reversible* si no se producen irreversibilidades dentro del sistema, aunque haya irreversibilidades a ambos lados de la frontera del sistema.

Ejemplos de *procesos reversibles*:

- Expansión o compresión controlada
- Movimiento sin fricción
- Deformación elástica de un sólido
- Circuitos eléctricos de resistencia cero
- Efectos de polarización y magnetización
- Descarga controlada de una pila

Ejemplos de *procesos irreversibles*:

- Resistencia eléctrica
- Deformación inelástica
- Ondas de choque
- Efectos de histéresis
- Flujo viscoso de un fluido
- Amortiguamiento interno de un sistema en vibración
- Fricción sólido-sólido

- Expansión sin restricciones de un fluido
- Flujo de fluidos a través de válvulas y filtros porosos (laminado o estrangulamiento)
- Reacciones químicas espontáneas
- Mezcla de fluidos diferentes

3. MÁQUINAS TÉRMICAS

Máquinas térmicas son sistemas compuestos, formados por los subsistemas siguientes:

- 1) **Máquina:** un sistema cerrado a través del cual un fluido describe un *proceso cíclico cuasiestático*.
- 2) **Focos:** sistemas cerrados de *temperatura constante*, que no se altera por una extracción o aportación continuada de calor. Esto puede lograrse debido a:
 - su gran capacidad calorífica, que haga despreciable su variación de temperatura, a pesar del tráfico de calor (ej.: el mar, el ambiente);
 - que sea una sustancia pura realizando un cambio de fase isobaro (ej.: agua o un fluido frigorífico en ebullición).
 - que en su seno se desarrolle una reacción química o nuclear en equilibrio estacionario, en la que la energía liberada en la reacción se iguale a la liberación de calor (ej.: sol, hogar de combustión);

En general, una máquina térmica puede operar con varios focos a distintas temperaturas: recibe calor de unos focos y aporta a otros. El conjunto es una producción neta de trabajo. En la Figura 6.1 se representa el esquema de una máquina térmica.

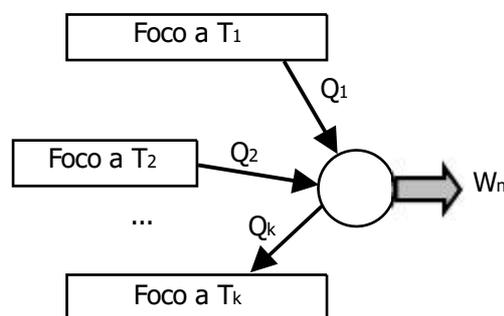


Figura 6.1 – Esquema que representa una máquina térmica que interacciona con varios focos.

Como la máquina realiza procesos cíclicos, se debe cumplir (P1):

$$\odot Q = \odot W$$

pues $\otimes U = 0$. Es decir,

$$\begin{aligned} W_{\text{neto obtenido}} &= \odot Q = \odot(Q_i > 0) + \odot(Q_i < 0) = \\ &= |\odot(Q_i > 0)| - |\odot(Q_i < 0)| = \\ &= Q_{\text{comunicado al ciclo}} - Q_{\text{cedido por el ciclo (retirado)}} \end{aligned}$$

El problema 6.4 ilustra el concepto de máquina térmica.

3.1 CICLOS DE POTENCIA

Los *ciclos de potencia* son sistemas cíclicos que producen una cantidad neta positiva de trabajo (objetivo del ciclo).

Se define un *rendimiento del ciclo*, como relación entre energías obtenidas (objetivo) y energías gastadas (aporte): en este caso, trabajo neto y calor comunicado:

$$\eta = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{W_n}{\odot(Q_i > 0)} = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{comunicado}}} \quad [6.1]$$

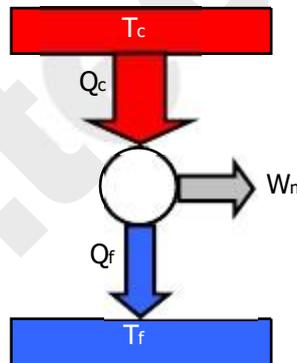


Figura 6.2 – Esquema de una máquina biterma. Se representan los dos focos (caliente y frío), el proceso cíclico y los flujos de calor y trabajo.

Si la máquina funciona entre dos temperaturas (*máquina biterma*):

$$\eta = \frac{W_n}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} < 1 \text{ siempre} \quad [6.2]$$

En la ecuación [6.2] los calores van *sin signo*, en valor absoluto. Para que el rendimiento térmico fuera =1, tendría que ocurrir que $Q_f = 0$, es decir, una *máquina monoterma*. El Segundo Principio niega que puedan existir máquinas monoterma, que convierten calor en trabajo.

3.2 CICLOS INVERSOS

Los *ciclos inversos* son sistemas cíclicos que consumen una cantidad neta de trabajo, y el objetivo es retirar calor de un foco frío (*ciclos frigoríficos*) o aportar calor a un foco caliente (*bomba de calor*).

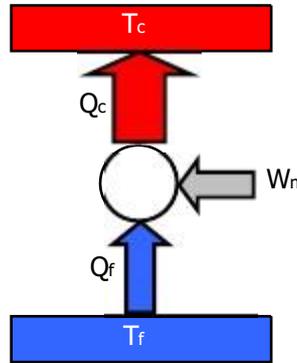


Figura 6.3 – Esquema de una máquina inversa. Se representan los dos focos (caliente y frío), el proceso cíclico y los flujos de calor y trabajo.

El rendimiento térmico de las máquinas inversas se llama *coeficiente de funcionamiento* (COP, *coefficient of performance*) o *eficiencia*:

- Máquina frigorífica:

$$COP = \textcircled{R} = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{Q_f}{W_n} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} > 0 < 1 \quad [6.3]$$

- Bomba de calor:

$$COP = \textcircled{C} = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{Q_c}{W_n} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_f} > 1 \text{ siempre} \quad [6.4]$$

4. FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Aunque existen abundantes modos de formular la Segunda Ley, emplearemos dos formulaciones basadas en máquinas térmicas, y demostraremos que son equivalentes.

4.1 ENUNCIADO DE CLAUSIUS

Es imposible ningún dispositivo que, funcionando según un ciclo, su único efecto sea el paso de calor de un cuerpo frío a otro más caliente.

Es decir: es imposible la transmisión de calor de un cuerpo de menos temperatura a otro de más temperatura sin realizar otro efecto en el entorno.

4.2 ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Es imposible construir un motor que, funcionando según un ciclo, su único efecto sea extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo.

Es decir: es imposible una máquina cíclica que convierta íntegramente calor en trabajo.

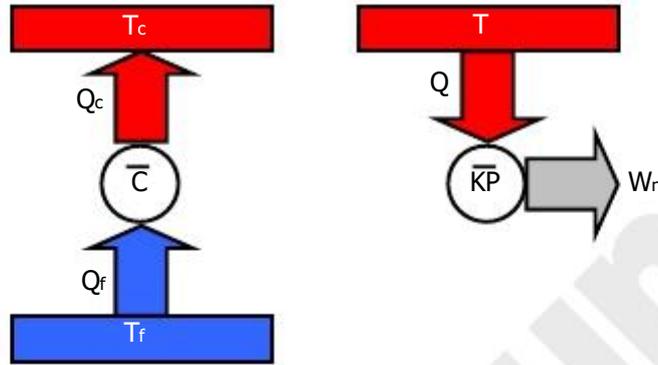


Figura 6.4 – Esquema de máquinas que es imposible que existan, según los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck.

4.3 EQUIVALENCIA DE AMBOS ENUNCIADOS

Por reducción al absurdo: si existiera una máquina que violara uno de los dos enunciados, violaría también el otro. Es decir, para demostrar que $\bar{C} \text{ } \bar{K}P$, demostraremos que $\bar{C} \text{ } \bar{K}P$, y $\bar{K}P \text{ } \bar{C}$.

a) $\bar{C} \text{ } \bar{K}P$:

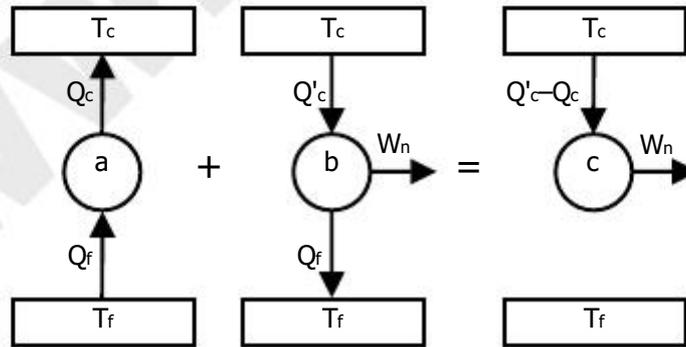


Figura 6.5 – Si existe una máquina *a* que no cumple Clausius, y se acopla con una máquina térmica *b* de modo que intercambien el mismo calor con el foco frío, el conjunto es una máquina cíclica *c* que no cumple Kelvin-Planck.

b) $\overline{KP} \otimes \overline{C}$:

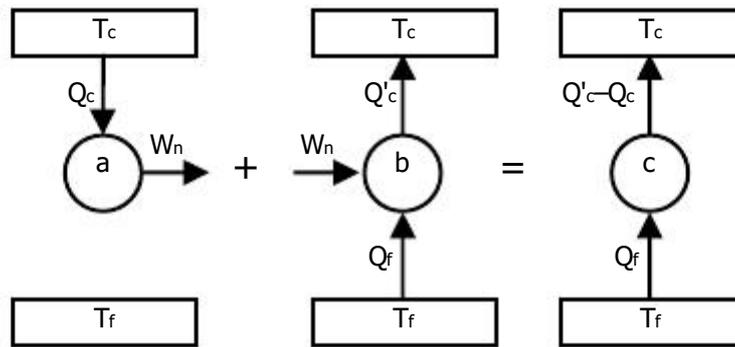


Figura 6.6 – Si existe una máquina *a* que no cumple Kelvin-Planck, y se acopla con una máquina inversa *b* de modo que intercambien el mismo trabajo neto, el conjunto es una máquina cíclica *c* que no cumple Clausius.

4.4 FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Según Kelvin-Planck, un sistema que interactúa con un sólo foco no puede producir trabajo neto. Aunque sí podría consumir trabajo. Por tanto, el trabajo neto que intercambia un proceso cíclico que interactúa con un sólo foco no puede ser positivo; es decir,

$$\oint_{\text{TM}} W_{\text{Ciclo}} - \oint_{\text{foco}} \delta Q \leq 0$$

[6.5]

En esta inecuación, diremos que si se cumple el signo igual ($W = 0$), el ciclo es *reversible*; y si se cumple el signo menor ($W < 0$), el ciclo es *irreversible*.

5. CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

5.1 COROLARIOS DEL SEGUNDO PRINCIPIOS PARA CICLOS

También llamados *corolarios de Carnot*. Se aplican a máquinas bitermas (con dos focos).

Corolario 1: *El rendimiento térmico de un ciclo de potencia irreversible es siempre menor que el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible, cuando ambos operan entre los mismos dos focos térmicos.*

Corolario 2: *Todos los ciclos de potencia reversibles que operan entre los dos mismos focos térmicos tienen el mismo rendimiento.*

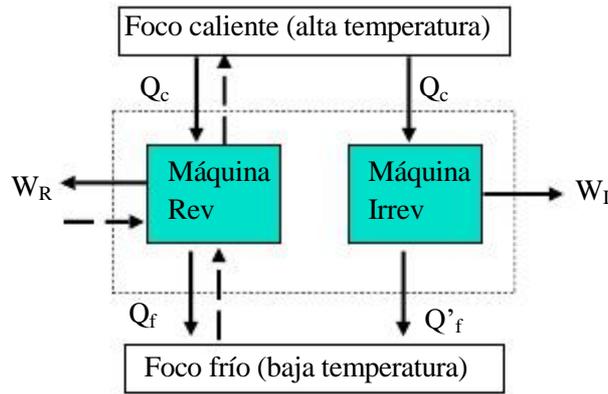


Figura 6.7 – Demostración del primer corolario de Carnot: dos máquinas bitermas (una reversible y la otra irreversible) que trabajan entre los mismos focos, y reciben el mismo calor Q_c del foco caliente. Si se invierte la máquina reversible, el conjunto es una máquina irreversible que opera con un solo foco (el frío): el trabajo neto será $W_I - W_R < 0$ $\Leftrightarrow W_I/Q_c - W_R/Q_c < 0$ $\Leftrightarrow |I| < |R|$.

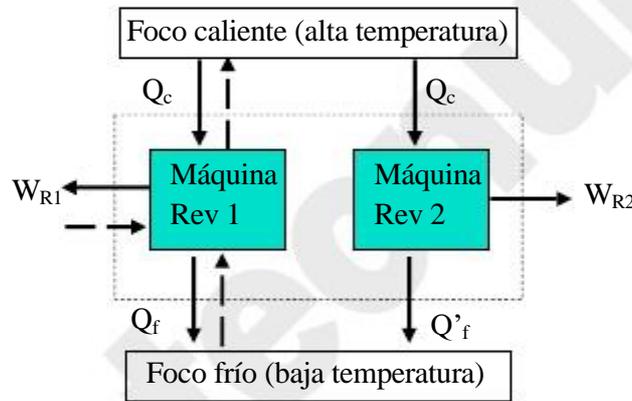


Figura 6.8 – Demostración del segundo corolario de Carnot: dos máquinas bitermas reversibles que trabajan entre los mismos focos, y reciben el mismo calor Q_c del foco caliente. Si se invierte una de ellas, el conjunto es una máquina reversible que opera con un solo foco (el frío): el trabajo neto será $W_{R2} - W_{R1} = 0$ $\Leftrightarrow W_{R2}/Q_c - W_{R1}/Q_c = 0$ $\Leftrightarrow |R_1| = |R_2|$.

5.2 LA ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA

Hemos visto que el rendimiento de todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre dos focos dados es el mismo, y no depende de ninguna característica de la propia máquina, tales como: el diseño, el fluido de trabajo, el modo de operación, etc. Mientras la máquina sea reversible, el rendimiento sólo depende de los dos focos.

La propiedad que caracteriza un foco es su temperatura. Dos focos a la misma temperatura pueden considerarse como el mismo foco. Por tanto, el rendimiento de una máquina térmica reversible debe depender solamente de las temperaturas de los focos:

$$|_{\text{Rev}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = \Pi(T_c, T_f) \quad \& \quad \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \Pi(T_c, T_f) \quad [6.6]$$

o lo que es lo mismo,

$$\frac{Q_c}{Q_f} = f(T_c, T_f) \quad [6.7]$$

Consideramos ahora tres máquinas bitermas reversibles A, B y C operando entre tres focos térmicos a temperaturas T_1 , T_2 y T_3 , como se muestra esquemáticamente en la Figura 6.9.

La máquina A retira Q_1 del foco caliente a T_1 , y vierte Q_3 al foco frío a T_3 . Supongamos una combinación de ciclos completos de A y B tales que la máquina B retira exactamente el mismo calor Q_1 del foco caliente a T_1 , y comunica Q_2 a un foco intermedio a T_2 . Del mismo modo, suponemos que la máquina C toma la misma cantidad Q_2 del foco a T_2 , y comunica Q_3 al foco frío a T_3 . El calor neto intercambiado con el foco a T_2 es nulo; por tanto, si consideramos la combinación de B+C y el foco intermedio como una máquina térmica reversible (recorre un proceso cíclico y todos sus elementos son reversibles), su rendimiento debe ser igual al de la máquina A, por tanto el calor comunicado al foco frío debe ser el mismo para las dos máquinas, es decir, $Q_3 = Q_3$.

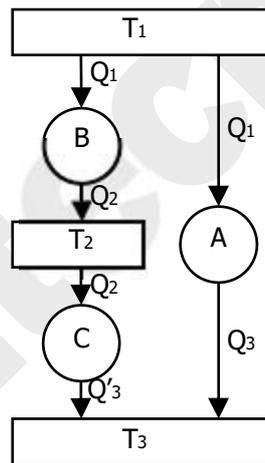


Figura 6.9 – Conjunto de tres máquinas bitermas reversibles operando entre tres focos térmicos. Deducción de la escala Kelvin de temperatura.

Podemos reescribir [6.7] para las máquinas A, B y C, respectivamente:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3) \quad [6.8]$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \quad [6.9]$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3) \quad [6.10]$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1/Q_3}{Q_2/Q_3} \quad [6.11]$$

se deduce, sustituyendo las ecuaciones [6.8]–[6.10] en [6.11], que

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} \quad [6.12]$$

El primer miembro de la ecuación [6.12] depende solamente de T_1 y T_2 ; por tanto, el segundo miembro no puede ser función de T_3 . Se debe simplificar la dependencia de T_3 . Esto sucede solamente si la función f tiene la forma

$$f(T_i, T_j) = \frac{F(T_i)}{F(T_j)} \quad [6.13]$$

Sustituyendo [6.13] en [6.12] se simplifica la dependencia de T_3 en [6.12]. Reescribimos [6.7] con ayuda de [6.13] y queda

$$\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{F(T_c)}{F(T_f)} \quad [6.14]$$

En rigor, cualquier función matemática satisface la ecuación [6.14]. La forma que se adopta en Termodinámica es la más simple:

$$F(T) = T \quad [6.15]$$

por tanto,

$$\boxed{\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T_c}{T_f}} \quad [6.16]$$

Esta forma fue sugerida por Kelvin, y se conoce como la *segunda escala de temperatura de Kelvin*⁹.

La ecuación [6.16] define una escala de temperatura termodinámica que es completamente independiente de las propiedades de los materiales con los que está hecho el termómetro. Proporciona la herramienta de medida de la temperatura sin necesidad de disponer de un “termómetro estándar”.

⁹ Kelvin sugirió también otra forma de la función $F(T) = \exp(T)$, luego $Q_c/Q_f = \exp(T_c - T_f)$, donde Q_c y Q_f son los valores absolutos de las interacciones con el foco caliente y el frío, respectivamente. En esta escala, la temperatura varía desde $-$ hasta $+$, poniendo de manifiesto la inaccesibilidad de los dos extremos (temperaturas demasiado bajas y demasiado altas).

Para completar la definición de una escala de temperatura termodinámica, es necesario fijar arbitrariamente el valor de la temperatura de un estado fácilmente reproducible. En 1954, en la X Conferencia de Pesos y Medidas, se asignó la temperatura exacta de 273,16 K al punto triple del agua.

Por tanto, si se considera que uno de los focos de la máquina biterma es agua en su estado triple, podemos escribir

$$\frac{Q}{Q_{273,16}} = \frac{T}{273,16} \quad \text{4} \quad T = 273,16 \frac{Q}{Q_{273,16}} \quad [6.17]$$

Comparando esta ecuación con la de la temperatura en la escala de los gases perfectos (termómetro de gas a presión constante),

$$T = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{PT}} \quad [6.18]$$

se ve que en la escala Kelvin, el calor intercambiado con cada foco representa el papel de una propiedad termométrica, como allí era el volumen del gas.

5.3 RENDIMIENTO MÁXIMO DE MÁQUINAS TÉRMICAS

En un *ciclo de potencia*, el rendimiento máximo es el de la máquina biterma reversible, en la que los flujos de calor son proporcionales a las temperaturas absolutas de los focos (ecuación [6.16]). Por tanto, el rendimiento máximo de un ciclo de potencia viene dado por

$$\eta_{\max} = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1 \quad [6.19]$$

Si el foco frío es el ambiente ($T_f = T_0$), es posible ver cómo varía el rendimiento térmico máximo de los ciclos de potencia en función de la temperatura del foco caliente ($T_c = T$), en función de la relación $T/T_0 = \tau$:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_0}{T} = 1 - \frac{1}{\tau} \quad [6.20]$$

En los *ciclos frigoríficos*, el coeficiente de funcionamiento máximo se deduce de la misma manera, y queda

$$\textcircled{R} \quad \eta_{\max} = \frac{Q_f}{W_n} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad [6.21]$$

Si el foco caliente es el ambiente y el foco frío es la cámara a temperatura T , la ecuación [6.21] se expresa como

$$\mathbb{R}_{\max} = \frac{T_f}{T_c} = \frac{T}{T_0} = \frac{1}{1} \quad [6.22]$$

En las **bombas de calor**, el coeficiente de funcionamiento máximo será

$$\mathbb{C}_{\max} = \frac{Q_c}{W_n} = \frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T_c}{T_f} > 1 \quad [6.23]$$

Si el foco frío es el ambiente y el foco caliente está a la temperatura T , la ecuación [6.23] queda

$$\mathbb{C}_{\max} = \frac{T_c}{T_f} = \frac{T}{T_0} = \frac{1}{1} \quad [6.24]$$

En la Figura 4.2 se representan las ecuaciones [6.20], [6.22] y [6.24], es decir, los rendimientos máximos de máquinas térmicas en función de la temperatura del foco a temperatura T .

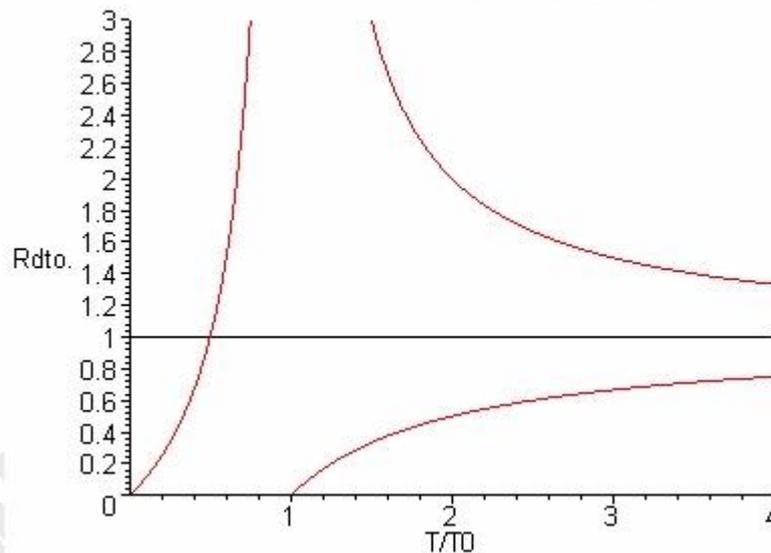


Figura 6.10 – Rendimientos máximos de máquinas térmicas, en función de la relación de temperaturas entre uno de los focos y el ambiente. Imagen dibujada con el comando de Maple:

```
with(plots):maqter:=plot(1-1/t,t=1..4):frigo:=plot(t/(1-t),t=0..1):bomba:=plot(t/(t-1),t=1..4):eje:=plot(1,t=0..4,color=black):display({maqter,frigo,bomba,eje},view=0..3,labels=[`T/T0`,`Rdto.`]);
```

6. EL CICLO DE CARNOT

Es la idealización de un ciclo completamente reversible. Consta de cuatro procesos consecutivos a que se ve sometido un fluido: