

ÍNDICE

TEMA 1 - INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

1. CONCEPTO Y AMPLITUD DE LA TERMODINÁMICA	1.1
1.1 CIENTÍFICOS PIONEROS DE LA TERMODINÁMICA	1.2
2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES	1.4
2.1 SISTEMA	1.4
2.1.1 Tipos de sistemas	1.4
2.1.2 Tipos de límites de los sistemas	1.5
2.1.3 La pared adiabática	1.5
2.2 PROPIEDAD	1.6
2.2.1 Definición de propiedad	1.6
2.2.2 Tipos de propiedades	1.6
2.2.3 Características matemáticas de una propiedad	1.7
2.3 COEFICIENTES TERMODINÁMICOS	1.7
2.4 ESTADO TERMODINÁMICO	1.8
2.5 PROCESO	1.9
2.6 FASE	1.10
2.7 SUSTANCIA PURA	1.10
3. DIMENSIONES Y UNIDADES	1.10
3.1 NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS	1.10
3.2 VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD	1.10
3.3 PRESIÓN	1.11
4. TEMPERATURA Y LA LEY CERO	1.12
4.1 EQUILIBRIO TÉRMICO	1.12
4.2 LEY CERO	1.13
4.3 TEMPERATURA EMPÍRICA	1.13
4.4 ESCALA DE TEMPERATURAS DEL GAS IDEAL	1.15
4.5 OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS	1.17
BIBLIOGRAFÍA	1.17
EJEMPLOS DE CAMBIOS DE UNIDADES	1.18

TEMA 2 - LA ENERGÍA Y EL PRIMER PRINCIPIO

1. TRABAJO EN SISTEMAS MECÁNICOS	2.2
2. TRABAJO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS	2.2
2.1 CONCEPTO DE TRABAJO TERMODINÁMICO	2.2
2.2 MEDIDA DEL TRABAJO. CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN	2.4
2.3 TRABAJO EN UNA FRONTERA MÓVIL	2.5
2.4 TRABAJO EN SISTEMA COMPRESIBLE	2.6
2.5 TRABAJO EN PROCESOS CUASISTÁTICOS	2.7
2.6 TRABAJO DISIPATIVO	2.9
2.7 TRABAJO EN OTROS SISTEMAS	2.9
2.7.1 Trabajo elástico o de resorte	2.9
2.7.2 Alargamiento de una lámina superficial	2.11
2.7.3 Trabajo de torsión	2.11
2.7.4 Trabajo eléctrico	2.11
2.7.5 Trabajo de polarización y magnetización	2.12
2.8 RESUMEN DE TRABAJOS CUASISTÁTICOS	2.12
3. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA	2.13
3.1 PROCESOS ADIABÁTICOS	2.13
3.2 EL PRIMER PRINCIPIO	2.13
3.3 PROCESOS NO ADIABÁTICOS	2.14
3.4 TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA	2.14
4. LA ENERGÍA INTERNA	2.15

5. EL CALOR	2.16
5.1 CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN	2.16
5.2 MODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR	2.17
6. BALANCE DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	2.17
BIBLIOGRAFÍA	2.19
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	2.20

TEMA 3 - SISTEMAS SIMPLES

1. EL POSTULADO DE ESTADO	3.2
1.1 PROPIEDADES INDEPENDIENTES Y DEPENDIENTES	3.2
1.2 EL POSTULADO DE ESTADO	3.2
1.3 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS	3.2
2. ECUACIONES DE ESTADO.....	3.3
2.1 ECUACIONES DE ESTADO TÉRMICAS	3.4
2.2 ECUACIONES DE ESTADO ENERGÉTICAS: ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA	3.5
2.2.1 Significado físico de la energía interna y entalpía.....	3.5
2.2.2 Coeficientes calóricos: definición.....	3.6
2.2.3 Significado físico de los coeficientes calóricos.....	3.6
3. LA RELACIÓN P-V-T.....	3.7
3.1 SUPERFICIE P-V-T	3.7
3.2 PROYECCIONES DE LA SUPERFICIE P-V-T.....	3.10
3.2.1 Diagrama de Fases (P-T).....	3.10
3.2.2 Diagrama P-v.....	3.11
3.2.3 Diagrama v-T.....	3.11
3.3 CAMBIOS DE FASE.....	3.11
4. VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.....	3.15
4.1 TABLAS DE $v, h, s = f(P, T)$	3.15
4.1.1 Tablas de saturación.....	3.15
4.1.2 Tablas de Líquidos y Vapores.....	3.15
4.1.3 Estados de referencia.....	3.16
4.2 APROXIMACIÓN DEL LÍQUIDO SUBENFRIADO	3.17
4.3 MODELO DE SUSTANCIA INCOMPRESIBLE.....	3.17
4.4 ECUACIONES DE ESTADO	3.18
BIBLIOGRAFÍA	3.19
APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A SISTEMAS SIMPLES COMPRESIBLES.....	3.19
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	3.23

TEMA 4 - EL GAS IDEAL

1. DEFINICIÓN DE GAS IDEAL.....	4.1
1.1 ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA.....	4.1
1.2 ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA	4.3
1.2.1 Experiencia de Joule.....	4.4
1.2.2 Energía interna y entalpía de un Gas Ideal.....	4.5
2. EL GAS PERFECTO	4.6
3. PROCESOS CUASISTÁTICOS EN GASES IDEALES.....	4.8
3.1 PROCESO ISOCORO.....	4.9
3.2 PROCESO ISOBARO.....	4.9
3.3 PROCESO ISOTERMO	4.9
3.4 PROCESO ADIABÁTICO.....	4.10
4. EL PROCESO POLITRÓPICO.....	4.11
BIBLIOGRAFÍA	4.14
APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A GASES IDEALES.....	4.14

PROBLEMAS PROPUESTOS.....	4.19
---------------------------	------

TEMA 5 - EL VOLUMEN DE CONTROL

1. TRANSICIÓN DE MASA DE CONTROL A VOLUMEN DE CONTROL	5.1
2. CONSERVACIÓN DE LA MASA EN UN VOLUMEN DE CONTROL	5.3
2.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE MATERIA	5.3
2.2 EXPRESIÓN DEL CAUDAL MÁSIKO	5.4
2.3 FLUJO UNIDIMENSIONAL	5.5
2.4 BALANCE DE MATERIA EN ESTADO ESTACIONARIO	5.5
3. CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN UN VOLUMEN DE CONTROL.....	5.5
3.1 TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS. TRABAJO TÉCNICO	5.6
3.2 EXPRESIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA.....	5.7
3.3 BALANCES DE ENERGÍA EN ESTADO ESTACIONARIO	5.8
4. ANÁLISIS DE VOLÚMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO.....	5.8
4.1 TOBERAS Y DIFUSORES.....	5.9
4.2 DISPOSITIVOS DE ESTRANGULACIÓN	5.9
4.3 TURBINAS, COMPRESORES Y BOMBAS.....	5.9
4.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR.....	5.10
5. ANÁLISIS DE TRANSITORIOS.....	5.11
5.1 LLENADO DE DEPÓSITOS	5.11
5.2 VACIADO DE DEPÓSITOS	5.12
BIBLIOGRAFÍA	5.12
EJEMPLOS DE SISTEMAS ABIERTOS.....	5.12
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	5.19

TEMA 6 - EL SEGUNDO PRINCIPIO

1. INTRODUCCIÓN	6.1
2. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.....	6.2
2.1 CARACTERÍSTICAS DE UN PROCESO REVERSIBLE.....	6.2
2.2 TIPOS DE IRREVERSIBILIDADES	6.2
3. MÁQUINAS TÉRMICAS	6.3
3.1 CICLOS DE POTENCIA	6.4
3.2 CICLOS INVERSOS	6.5
4. FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO	6.5
4.1 ENUNCIADO DE CLAUSIUS	6.6
4.2 ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK	6.6
4.3 EQUIVALENCIA DE AMBOS ENUNCIADOS.....	6.6
4.4 FORMULACIÓN ANALÍTICA DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK.....	6.7
5. CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO	6.7
5.1 COROLARIOS DEL SEGUNDO PRINCIPIOS PARA CICLOS.....	6.7
5.2 LA ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA.....	6.8
5.3 RENDIMIENTO MÁXIMO DE MÁQUINAS TÉRMICAS	6.11
6. EL CICLO DE CARNOT.....	6.12
6.1 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA CERRADO.....	6.13
6.2 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA ABIERTO	6.13
6.3 CICLO DE CARNOT CON FLUIDO BIFÁSICO, SISTEMA ABIERTO	6.14
BIBLIOGRAFÍA	6.14
EJEMPLOS DESARROLLADOS	6.15
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	6.17

TEMA 7 - ENTROPÍA

1.	LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS	7.1
2.	DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA.....	7.3
2.1	CALOR EN PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES	7.4
2.2	VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES	7.5
2.3	PRINCIPIO DE AUMENTO DE ENTROPÍA	7.6
3.	VALORES NUMÉRICOS DE LA ENTROPÍA (SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE).....	7.7
3.1	TABLAS.....	7.7
3.2	DIAGRAMAS	7.7
3.3	ECUACIONES Tds	7.9
3.4	GAS IDEAL	7.10
3.5	SUSTANCIA INCOMPRESIBLE	7.10
4.	BALANCE DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	7.11
5.	BALANCE DE ENTROPÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL	7.11
	BIBLIOGRAFÍA	7.11
	EJEMPLOS DESARROLLADOS	7.12
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	7.20

TEMA 8 - APLICACIONES DE LA SEGUNDA LEY

1.	TRABAJO EN PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN.....	8.1
1.1	CÁLCULO DEL TRABAJO	8.2
1.2	TRABAJO DE BOMBAS DE LÍQUIDOS.....	8.3
1.3	COMPRESORES DE GASES	8.4
2.	EFFECTIVIDAD DE PROCESOS ADIABÁTICOS	8.5
3.	TRABAJO Y CALOR EN PROCESOS ISOTERMOS.....	8.9
3.1	PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN SISTEMA CERRADO.....	8.9
3.2	PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN VOLUMEN DE CONTROL	8.10
4.	EFFECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE CALOR	8.10
5.	TEST DE IMPOSIBILIDAD DE PROCESOS	8.13
	BIBLIOGRAFÍA	8.15
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	8.16

TEMA 10 - MEZCLAS DE GASES IDEALES. AIRE HÚMEDO

1.	PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS.....	10.1
1.1	FRACCIÓN MOLAR Y FRACCIÓN MÁSCA	10.1
1.2	ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS DE GASES IDEALES	10.2
1.2.1	Presión parcial: regla de Dalton	10.3
1.2.2	Volumen parcial: regla de Amagat	10.4
1.3	PROPIEDADES EXTENSIVAS: LEY DE GIBBS	10.5
2.	MEZCLAS GASEOSAS CON UN COMPONENTE CONDENSABLE.....	10.6
3.	AIRE HÚMEDO.....	10.7
4.	TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL AIRE HÚMEDO.....	10.9
4.1	TEMPERATURA DE ROCÍO.....	10.9
4.2	TEMPERATURA DE SATURACIÓN ADIABÁTICA	10.10
4.3	TEMPERATURA DE BULBO HÚMEDO	10.11
5.	DIAGRAMA PSICROMÉTRICO	10.14
6.	PROCESOS CON AIRE HÚMEDO	10.15
6.1	CALENTAMIENTO.....	10.15
6.2	ENFRIAMIENTO Y DESHUMIDIFICACIÓN	10.16

6.3	HUMIDIFICACIÓN DE AIRE HÚMEDO	10.17
6.4	MEZCLA DE CORRIENTES DE AIRE HÚMEDO	10.19
6.5	TORRES DE ENFRIAMIENTO	10.20
6.6	NOTA SOBRE LA HUMEDAD EN SÓLIDOS	10.22
BIBLIOGRAFÍA		10.22
PROBLEMAS PROPUESTOS.....		10.23

TEMA 11 - MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN

1.	EL PROCESO DE COMBUSTIÓN	11.1
1.1	CARACTERÍSTICAS GENERALES	11.1
1.2	COMBUSTIBLES	11.3
1.3	COMBURENTE: EL AIRE.....	11.5
1.4	PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN.....	11.5
2.	ESTEQUIOMETRÍA DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN.....	11.6
2.1	REACCIÓN TEÓRICA.....	11.6
2.2	REACCIÓN REAL	11.6
2.3	PARÁMETROS PARA DESCRIBIR LA ESTEQUIOMETRÍA	11.7
3.	COMBUSTIÓN EN RÉGIMEN ESTACIONARIO	11.8
3.1	PRIMER PRINCIPIO	11.8
3.1.1	<i>Calor de reacción.....</i>	<i>11.9</i>
3.1.2	<i>Estado estándar</i>	<i>11.9</i>
3.1.3	<i>Calor de reacción estándar</i>	<i>11.9</i>
3.1.4	<i>Calor de combustión</i>	<i>11.9</i>
3.1.5	<i>Potencia calorífica.....</i>	<i>11.9</i>
3.1.6	<i>Balance general de reacción química</i>	<i>11.10</i>
3.1.7	<i>Temperatura de llama</i>	<i>11.10</i>
3.2	SEGUNDO PRINCIPIO	11.10
4.	COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE	11.10
BIBLIOGRAFÍA		11.11
PROBLEMAS RESUELTOS		11.11
PROBLEMAS PROPUESTOS.....		11.18

TEMA 12 - LA ENERGÍA DISPONIBLE. LA EXERGÍA

1.	ENERGÍA UTILIZABLE Y DISPONIBILIDAD.....	12.1
2.	EXERGÍA DE UNA MASA DE CONTROL	12.1
2.1	AMBIENTE.....	12.1
2.2	ESTADO MUERTO	12.1
2.3	CÁLCULO DE LA EXERGÍA.....	12.2
2.3.1	<i>Exergía absoluta</i>	<i>12.2</i>
2.3.2	<i>Variación de exergía</i>	<i>12.3</i>
2.3.3	<i>Trabajo real y trabajo perdido en procesos reales</i>	<i>12.3</i>
2.4	BALANCE DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	12.4
3.	EXERGÍA DE UN FLUJO ESTACIONARIO	12.5
3.1	CÁLCULO DE LA EXERGÍA DE FLUJO.....	12.5
3.2	COMPONENTES DE LA EXERGÍA FÍSICA.....	12.6
3.3	BALANCE DE EXERGÍA EN VOLUMENES DE CONTROL.....	12.6
BIBLIOGRAFÍA		12.7
PROBLEMAS PROPUESTOS.....		12.8

TEMA 13 - ANÁLISIS EXERGÉTICO

1.	EL ANÁLISIS EXERGÉTICO	13.1
-----------	-------------------------------------	-------------

2. EJEMPLOS DE ANÁLISIS EXERGÉTICO (SISTEMAS CERRADOS).....	13.2
2.1 BALANCE DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	13.2
2.2 ADICIÓN DE ENERGÍA A UN SISTEMA CERRADO.....	13.3
2.3 CALENTAMIENTO ELÉCTRICO DIRECTO.....	13.3
2.4 INTERCAMBIO DE ENERGÍA ENTRE SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES.....	13.4
3. EJEMPLOS DE ANÁLISIS EXERGÉTICO (VOLÚMENES DE CONTROL)	13.5
3.1 BALANCE DE EXERGÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL.....	13.5
3.2 TURBINAS	13.6
3.3 COMPRESORES Y BOMBAS	13.9
3.4 TOBERAS	13.11
3.5 ESTRANGULACIÓN.....	13.12
3.6 INTERCAMBIADORES DE CALOR SIN MEZCLA	13.13
3.7 INTERCAMBIO DE ENERGÍA POR MEZCLA DE FLUIDOS PUROS.....	13.15
BIBLIOGRAFÍA	13.16
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	13.17

TEMA 14 - CICLOS DE POTENCIA CON VAPOR

1. CICLOS DE RANKINE.....	14.1
1.1 RENDIMIENTOS DE MÁQUINAS BITERMS	14.1
1.2 FLUIDOS EMPLEADOS EN CICLOS DE VAPOR	14.2
1.2.1 Criterios de elección del fluido.....	14.2
1.2.2 Fluidos empleados	14.2
1.3 CICLO DE RANKINE SIMPLE	14.2
1.3.1 Ciclo ideal teórico.....	14.2
1.3.2 Ciclo ideal práctico: Ciclo de Rankine.....	14.3
1.3.3 Irreversibilidades en un ciclo real	14.4
2. FACTORES QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO.....	14.5
2.1 AUMENTO DE PRESIÓN EN CALDERA.....	14.6
2.2 SOBRECALENTAMIENTO DEL VAPOR.....	14.7
2.3 REDUCCIÓN DE PRESIÓN EN CONDENSADOR.....	14.7
3. MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO.....	14.7
3.1 CICLOS CON RECALENTAMIENTO.....	14.7
3.2 CICLOS REGENERATIVOS	14.8
3.2.1 Regeneradores abiertos.....	14.8
3.2.2 Calentadores cerrados	14.9
3.2.3 Calentadores múltiples.....	14.11
BIBLIOGRAFÍA	14.11
PROBLEMAS RESUELTOS	14.12
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	14.19

TEMA 15 - CICLOS FRIGORÍFICOS

1. BIBLIOGRAFÍA	15.1
2. PROBLEMAS RESUELTOS	15.2
3. PROBLEMAS PROPUESTOS.....	15.4

ANEXO - TEST (THE EXPERT SYSTEM FOR THERMODYNAMICS)

WELCOME

NAVIGATION

ALGORITHM

TEST-CODE

Tema 1 - INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

ÍNDICE

1. CONCEPTO Y AMPLITUD DE LA TERMODINÁMICA	1.1
1.1 CIENTÍFICOS PIONEROS DE LA TERMODINÁMICA	1.2
2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES.....	1.4
2.1 SISTEMA.....	1.4
2.1.1 Tipos de sistemas	1.4
2.1.2 Tipos de límites de los sistemas	1.5
2.1.3 La pared adiabática	1.5
2.2 PROPIEDAD.....	1.6
2.2.1 Definición de propiedad.....	1.6
2.2.2 Tipos de propiedades	1.6
2.2.3 Características matemáticas de una propiedad.....	1.7
2.3 COEFICIENTES TERMODINÁMICOS.....	1.7
2.4 ESTADO TERMODINÁMICO.....	1.8
2.5 PROCESO	1.9
2.6 FASE.....	1.10
2.7 SUSTANCIA PURA	1.10
3. DIMENSIONES Y UNIDADES	1.10
3.1 NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS	1.10
3.2 VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD.....	1.10
3.3 PRESIÓN	1.11
4. TEMPERATURA Y LA LEY CERO.....	1.12
4.1 EQUILIBRIO TÉRMICO	1.12
4.2 LEY CERO.....	1.13
4.3 TEMPERATURA EMPÍRICA	1.13
4.4 ESCALA DE TEMPERATURAS DEL GAS IDEAL	1.15
4.5 OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS	1.17
5. BIBLIOGRAFÍA	1.17
6. EJEMPLOS DE CAMBIOS DE UNIDADES	1.18

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 Y AMPLITUD DE LA TERMODINÁMICA

Desde los tiempos prehistóricos, el hombre se encontró compartiendo su vida con los cuatro elementos que mucho más tarde consideraba Aristóteles las bases del Universo: la tierra, el agua, el aire y el fuego. Este último comenzó pronto a manejarlo, producirlo y utilizarlo. Al principio sólo

para calentarse, después para cambiar sus herramientas de piedra por metálicas, combinando así la combustión con la posibilidad de transformaciones de la materia, reacciones químicas, lo cual hizo posible lentamente, la construcción de su vivienda, y de sus herramientas. Al principio sólo manejó, como ayuda a su esfuerzo muscular y al de los animales, la fuerza del viento y de las corrientes de agua, y tuvo que remontarse hasta hace unos trescientos años, para crear la máquina que trajo en la historia la revolución industrial.

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

Sabemos que la materia posee energía tanto por su misma naturaleza, energía interna, como por su relación con un medio externo referencial; así conocemos la energía potencial relacionada con la posición en un campo externo, gravitatorio, eléctrico o magnético y también la energía cinética relacionada con el movimiento de traslación o de rotación. Estamos perfectamente familiarizados con los conceptos de energía térmica, mecánica, eléctrica, magnética, química, superficial y conocemos de sus posibles transferencias y también de sus transformaciones de unas formas en otras.

La **TERMODINÁMICA** tiene como objetivo el entender las interrelaciones entre los fenómenos mecánicos, térmicos y químicos. Por ello se puede definir como la Ciencia que estudia todas las transformaciones o conversión de unas formas de energías en otras y también la transmisión o transferencia de determinada clase de energía. 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 medida de la dirección de los procesos.
- Tercer Principio: interpretación física de la entropía como orden de los sistemas; se usa en termoquímica.

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

1.1 CIENTÍFICOS PIONEROS DE LA TERMODINÁMICA

Entre los numerosos científicos que han intervenido en el desarrollo de la termodinámica podríamos señalar seis a los que se puede atribuir las bases de esta ciencia:

El primero de ellos debemos considerar a Antoine Laurent **Lavoisier** (Francia, 1743-1794) que con sus numerosos trabajos cabe atribuirle la fundación de la química moderna. Estudió la estequiometría de las reacciones, el conocimiento de la combustión, la composición del aire y del agua; interviene en la nomenclatura de elementos y compuestos químicos... Su vida fue segada prematura-

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."*

mente por la guillotina en la época del terror de la revolución francesa. Con su célebre frase “**nada se crea, nada se pierde**” presenta y demuestra la ley de la conservación de la materia, precursora de la 1ª ley de la termodinámica de la conservación de la energía.

Nicolás Léonard Sadi **Carnot** (Francia, 1796-1832) desde la presentación ante la Academia Francesa de su trabajo sobre la potencia del fuego², abre el campo al análisis de las máquinas térmicas. Su nombre nos acompañará durante todo este curso. El rendimiento de su famoso ciclo ideal, el llamado factor de Carnot, deberemos emplearlo incluso en el análisis más moderno de los sistemas termodinámicos.

Rudolf J. **Clausius** (Alemania, 1822-1888), entre sus trabajos señalamos la introducción de una nueva propiedad termodinámica, la entropía. Es el artífice de la formulación matemática del segundo principio.

William Thomson, Lord **Kelvin** (Escocia, 1824-1907), del que destacaremos la creación de la escala de temperaturas que lleva su nombre y la definición de la llamada energía disponible de un sistema.

James Prescott **Joule** (Inglaterra, 1818-1889), cervecero y experto en el uso de los termómetros, deduce la equiparación entre la energía térmica y el trabajo. La unidad de la energía toma su nombre.

Y por último Josia Willard **Gibbs** (USA, 1839-1903). Fue un hombre modesto, trabajó en Yale durante nueve años sin recibir nada por su trabajo hasta que fueron reconocidas sus aportaciones, que abren el camino de la termodinámica moderna y de la mecánica estadística. Su célebre Regla de las fases y sus numerosas ecuaciones fundamentales entre las propiedades termodinámicas, abrieron el paso a toda la moderna química e ingeniería industrial.³



Figura 1.1 – Josia Willard Gibbs (1839-1903).

² *Reflexions sur la Puissance motrice du feu.*

³ Es famoso el comentario de una prima de Gibbs al ver una copia de su artículo de Termodinámica más famoso: “*It looks full of hard words and signs and numbers, not very entertaining or understandable looking, and I wonder whether it will make people wiser or better*” (cit. por O. Levenspiel, *Understanding Engineering Thermo*, Prentice Hall, 1996).

2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

Vocabulario termodinámico:

- SISTEMA, y su entorno.
- MAGNITUDES o propiedades, intensivas y extensivas.
- COEFICIENTES DEL SISTEMA.
- ESTADO, ecuación de estado.
- PROCESO, reversible e irreversible.
- EQUILIBRIO, mecánico, químico, térmico, termodinámico.

2.1 SISTEMA

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.

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*.

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.

2.1.1 Tipos de sistemas

En función de los límites, un sistema puede ser:

- Cerrado: es una región de masa constante; a través de sus límites sólo se permite la transferencia de energía. Se denomina *masa de control*.
- 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*.
- Aislado: un sistema aislado no puede transferir materia ni energía con el medio rodeante. El universo en su totalidad se puede considerar como un sistema aislado.

Se denomina *fase* a cierta cantidad de materia, homogénea en composición química y estructura física. Un sistema que contiene una sola fase se denomina *homogéneo*, y si consta de dos o más fases es un sistema *heterogéneo*. Una fase puede estar compuesta de una sustancia pura o de varios componentes.

2.1.2 Tipos de límites de los sistemas

- **Adiabáticos**, cuando no pueden ser atravesados por el calor.
- **Diatérmicos**, si permiten la transferencia del calor.
- **Rígidos**, si no permiten el cambio de volumen.
- **Permeables o semipermeables**, cuando a través de las paredes del sistema puede pasar cualquier clase o sólo determinadas sustancias respectivamente.

2.1.3 La pared adiabática

El concepto de pared adiabática se puede ilustrar con un experimento sencillo. Se dispone de un sistema cerrado y rígido en el que se tiene un dispositivo para la medida de su temperatura empírica. El sistema se rodea de otro con una temperatura empírica mayor. Si el sistema inicial está construido de cobre, la evolución de la temperatura será semejante a la de la curva 1 de la Figura 1.2. Las curvas 2, 3, 4 y 5 resultarían si el sistema está construido de acero, vidrio, polietileno, alúmina, respectivamente. Estos resultados se basan en el concepto intuitivo de los valores decrecientes de la conductividad térmica desde el cobre a la alúmina.

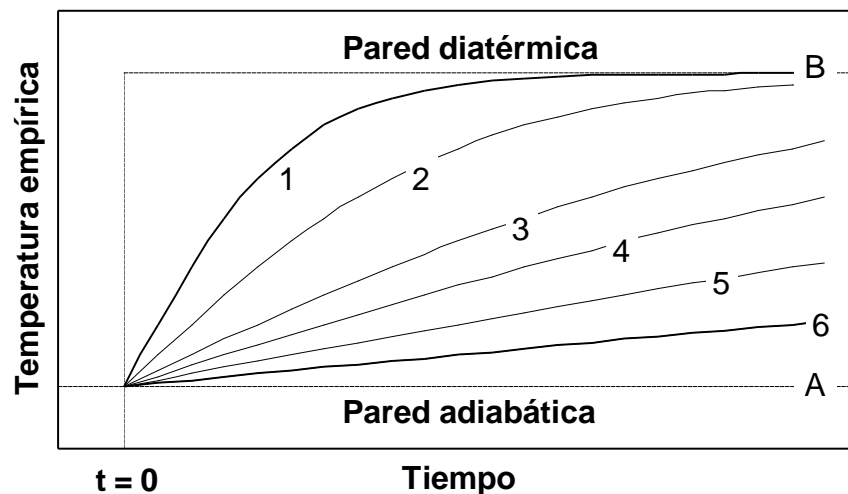


Figura 1.2 – Comportamiento temperatura-tiempo para varios materiales. Se muestran como límites el comportamiento de la pared diatérmica y adiabática.

Finalmente, si el recipiente está rodeado de un vaso Dewar aislado con doble pared (los recipientes que se emplean para almacenar líquidos a muy bajas temperaturas), la variación de la temperatura con el tiempo sería muy pequeña (curva 6).

La pared adiabática es un concepto idealizado, representado como el caso limitante de la curva A de la Figura 1.2. En la práctica, muchos sistemas se consideran rodeados de paredes adiabáticas, especialmente cuando el proceso ocurre muy rápido.

El caso contrario de la pared adiabática es la pared **diatérmica** (curva B), en la que el cambio de temperatura empírica es muy rápido comparado con la escala de tiempo del experimento (es decir, la temperatura termométrica de los dos sistemas es siempre idéntica).

2.2 PROPIEDAD

2.2.1 Definición de propiedad

Propiedad es cualquier **característica evaluable** de un sistema, cuyo valor depende de las condiciones de éste. Las propiedades de un sistema definen su "estado". La lista de estas propiedades se puede reducir, si se considera que no todas son significativas para un análisis determinado. Por ejemplo, el color de un avión no será significativo para analizar las características de su despegue, pero sí puede serlo para su estado estético y para su análisis comercial. Por ello se agrupan las propiedades en clases significativas según los tipos de análisis, y por ello se proponen diferentes tipos de estados. De acuerdo con ello, las características del despegue del avión puede depender de su geometría, estado geométrico; su velocidad y altitud serán características de su estado cinético; la temperatura, presión y humedad de la cabina relacionarán su estado termodinámico. La termodinámica gira alrededor de la energía y por ello las **propiedades termodinámicas** serán aquellas que se relacionan con la energía, y definen su estado termodinámico.

2.2.2 Tipos de propiedades

Algunas propiedades internas o termodinámicas son: la masa m , presión P , temperatura T , volumen V , energía interna U , entropía S , y además los factores térmicos o coeficientes termoelásticos, los calores latentes, presión de vapor, capacidades caloríficas, densidad, etc. Para sistemas compresibles cerrados estas propiedades son las apropiadas.

Para sistemas abiertos, o cerrados en movimiento, hay además un segundo tipo de propiedades, que son las externas o mecánicas; dependen del movimiento o de la posición del sistema en el campo gravitatorio: la velocidad c y la altura z , es decir, de la energía cinética y potencial.

Es evidente que si el sistema es una pila eléctrica, ni la P ni el V , serán propiedades significativas para su análisis, que serán sustituidas por la f.e.m. o potencial de la pila \mathcal{E} y por la carga consumida q . Cuando tratemos de estudiar la termodinámica de una superficie elástica deberemos considerar su tensión superficial σ y el área A . A veces se denominan coordenadas termodinámicas aquellas propiedades fundamentales o significativas de las cuales fácilmente pueden deducirse las demás. Hemos de señalar que la T y la S son propiedades universales que deben ser consideradas en cualquier sistema.

Las propiedades de estado se llaman también **variables de estado** o **funciones de estado** (pues unas propiedades dependen de otras).

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

$$X = \sum_{i=1}^N X_i \quad [1.1]$$

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: 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 .

2.2.3 Características matemáticas de una propiedad

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

- Φ es una función de estado;
- $d\Phi$ es una diferencial exacta;
- $\oint d\Phi = 0$; [1.2]

- $\int_1^2 d\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$. [1.3]

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

$$d\Phi = M(x, y)dx + N(x, y)dy = \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \Phi}{\partial y} dy \quad [1.4]$$

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

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \quad [1.5]$$

2.3 COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

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

- Coeficiente de dilatación lineal, $\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \cong \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$
- Calor específico isobaro, $C_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \cong \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$
- Coeficiente de compresibilidad isoterma, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cong -\frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta P}$

2.4 ESTADO TERMODINÁMICO

Estado termodinámico es una condición del sistema definida por determinados **valores** de sus coordenadas 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.

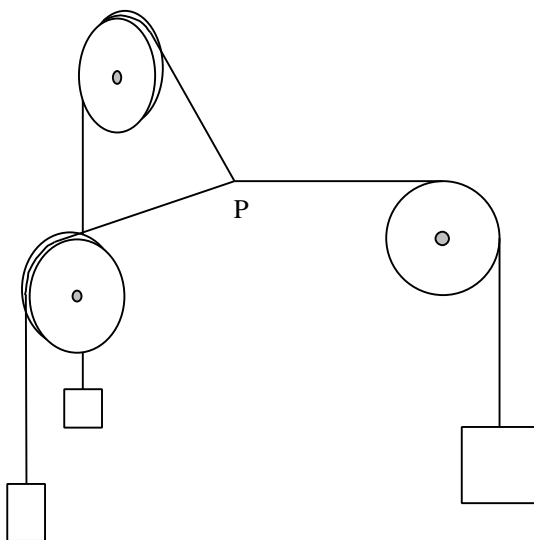


Figura 1.3 – Ejemplo de equilibrio mecánico. El punto *P* tiene una posición de equilibrio que viene dada por la magnitud de las tres masas y la distancia entre las poleas (leyes de la estática: balance de fuerzas). El punto no cambia de posición si no interviene alguna interacción desde el exterior. Una pequeña perturbación (un pequeño aumento Δh de una de las masas, o un cambio Δd 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.

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 1.3); 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. **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. El cambio de estado puede conseguirse por distintos procesos.

Proceso cíclico: Cuando el sistema a través de una serie de cambios de estado, finalmente vuelve a su estado inicial.

Proceso cuasiestático: Aquel que se verifica a través de sucesivos estados de equilibrio. Realmente no existe, es ideal o teórico. Puede aproximarse tanto más cuanto la causa o potencial dirigente del proceso varía en cantidades cada vez más pequeñas. Entonces cada nuevo estado producido, puede considerarse de equilibrio y viene definido por sus coordenadas y puede aplicársele las ecuaciones que las ligen. La representación en un diagrama vendrá dada por una curva continua.

Proceso no estático: Cuando no cumple las condiciones anteriores. Son los procesos de igualación.

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.

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 sort l'une l'autre". Sadi Carnot (1796-1832), *Réflexions sur la puissance motrice du feu* (nacimiento del concepto de proceso reversible, 1824).

2.6 FASE

Una fase es una parte *homogénea* de una mezcla. Normalmente la homogeneidad se determina en el microscopio. A simple vista se comprueba que una mezcla de agua y hielo es bifásica. Lo mismo ocurre con las tres fases que componen el granito (cuarzo, mica y feldespato), pero 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*: a efectos prácticos, llamamos sustancia pura la que, en el intervalo de propiedades estudiado, no se separa en sus componentes. Por ejemplo, en 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.

3. DIMENSIONES Y UNIDADES

3.1 NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

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

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

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

3.2 VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD

Estas propiedades se pueden definir de la siguiente manera:

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

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).

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:

$$v = V/m \quad [1.6]$$

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

$$v = 1/\rho \quad [1.8]$$

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

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

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

En el caso de un **gas**, la presión es el resultado de los impactos de las moléculas del gas contra la pared. 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**.

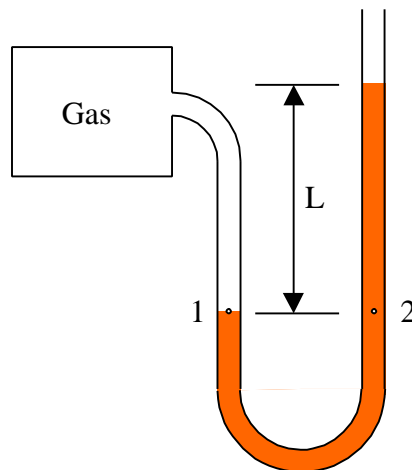


Figura 1.4 - Manómetro para la medida de presiones. La medida se basa en que los puntos 1 y 2 están a la misma presión: $P_{\text{gas}} = P_1 = P_2 = P_{\text{atm}} + \rho g L$.

Para gases formados por mezcla de varias sustancias, se habla de **presión parcial** como 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.

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 1.4, 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:

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

El término $\mathbf{r}gL$ es el valor de la presión hidrostática del líquido.

Conviene distinguir entre **presión absoluta** y **presión manométrica**. En la Figura 1.4 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 $\mathbf{r}gL$, siendo \mathbf{r} 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 atmosférica:⁶

$$P_{man} = \mathbf{r}gL \quad [1.9]$$

$$P = P_0 + P_{man} > 0 \quad [1.10]$$

Hay medidores de presión cuya medida es la presión manométrica, y otros miden la presión absoluta. La presión atmosférica se denomina también **presión barométrica**.

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).

Suponemos dos subsistemas A y B cerrados de paredes adiabáticas, definidos respectivamente por sus variables de equilibrio $x_1^A, y_1^A, x_1^B, y_1^B$, ambos independientes entre sí. Si se sustituye la pared adiabática que los separa por otra diatérmica (ver Figura 1.5) se observa experimentalmente que se rompe el equilibrio existente y cada sistema varía su estado hasta alcanzar estados de un nuevo equilibrio, que llamaremos de **equilibrio térmico**. Los nuevos valores de las variables de estado que definen dicho equilibrio ya no son, como antes, independientes, sino que están ligados por una relación

$$F(x_2^A, y_2^A, x_2^B, y_2^B) = 0 \quad [1.11]$$

⁶ Para este razonamiento se supone que la presión del líquido manométrico \mathbf{r} 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).

llamada *ecuación del equilibrio térmico*.

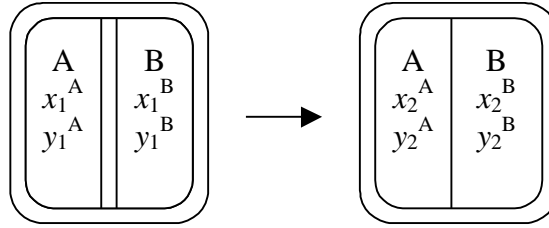


Figura 1.5

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 1.6). Esto equivale a decir que la propiedad "equilibrio térmico" es *transitiva*, es decir:

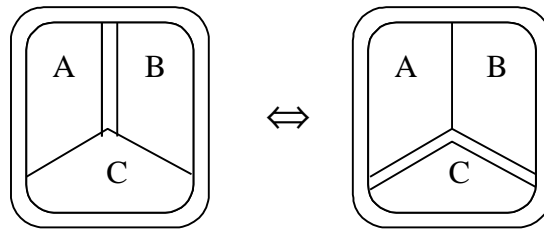


Figura 1.6

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.

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 1.6):

$$F(x^A, y^A, x^C, y^C) = 0 \quad [1.12]$$

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

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

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

Despejando de [1.12] y [1.13] tenemos

$$x^C = f_A(x^A, y^A, y^C) = f_B(x^B, y^B, y^C) \quad [1.15]$$

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

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

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 [1.16] para cada sistema dará lugar a una familia de curvas no intersecantes que son los lugares geométricos del sistema para los que el termómetro **señala** un mismo valor de la variable termométrica (llamadas iso-termas).

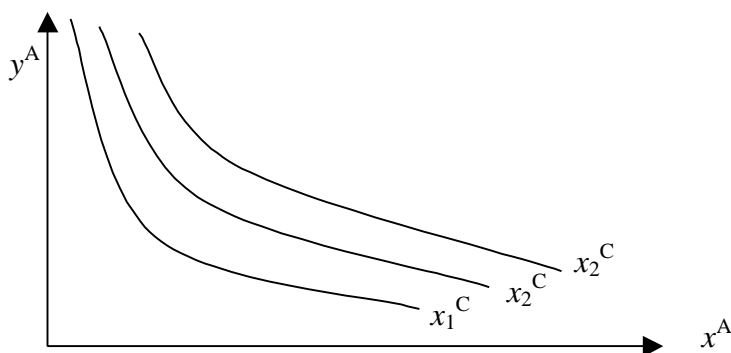


Figura 1.7 – Líneas de temperatura empírica constante (isotermas).

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

$$t = ax + b \quad \text{o bien} \quad t = ax \quad [1.17]$$

que permite disponer de una escala más sencilla de valores, llamada **escala de temperatura empírica**, a través de dicha ecuación termométrica [1.17]. 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 [1.16] y [1.17] nos conduce a la expresión

$$t = f(x, y) \quad [1.18]$$

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 1.1

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 [1.17]: 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°C (punto de fusión del hielo) y L_{100} a 100°C (ebullición del agua a 1 atm):

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

- Propiedades x e y del sistema: presión y volumen específico.
- Ecuación de estado térmica [1.18] 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 ($\sim 80^\circ\text{C}$), hielo fundiéndose (0°C), agua hirviendo (100°C), temperatura del cuerpo humano (37°C), nieve con sal (-18°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°C .

Sin embargo, es conocido que 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 1.8) o **a volumen constante**. Explicaremos el de presión constante por su mayor simplicidad.

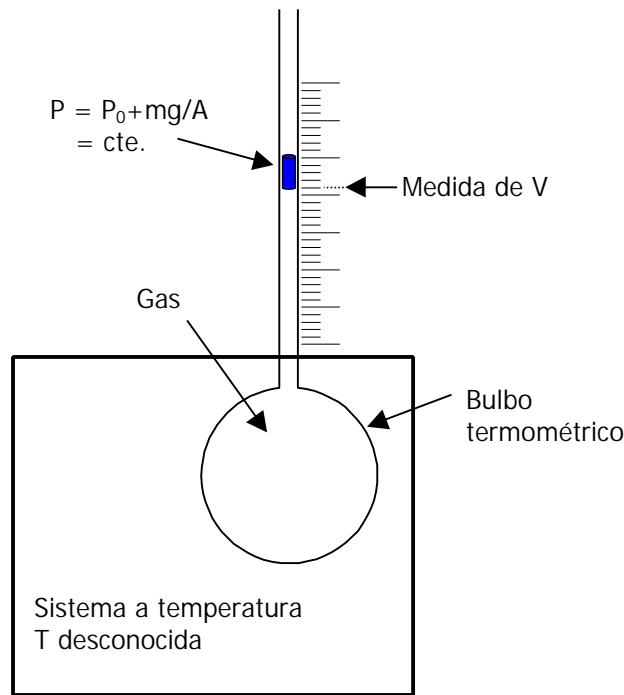


Figura 1.8 - Termómetro de gas a presión constante. La variable termométrica (es decir, la propiedad que varía con la temperatura) es el volumen ocupado por el gas. La presión del gas (el peso del pistón más la atmósfera) se mantiene constante.

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: $V_{100} = 1,375 V_0$
- O_2 : $V_{100} = 1,3748 V_0$
- H_2 : $V_{100} = 1,3752 V_0$
- Gas cualquiera (media): $V_{100} = 1,375 V_0$

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

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

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

- 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:

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

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 $a = 0,0036609 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Si creamos una escala de temperaturas $q = 1/a + t$, la medida del volumen será simplemente proporcional a la temperatura del sistema en esa escala:

$$\frac{V}{q} = \frac{V_0}{a} \quad \text{siendo} \quad q = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad [1.19]$$

La escala q 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 7 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.

$$q = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{PT}} \quad [1.20]$$

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

4.5 OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS

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

5. BIBLIOGRAFÍA

- 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.

- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 1–45.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 1–20.

6. 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 1.2

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 1.3

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

Solución

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

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

Ejemplo 1.4

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

Solución

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

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

Tema 2 - LA ENERGÍA Y EL PRIMER PRINCIPIO

ÍNDICE

1.	TRABAJO EN SISTEMAS MECÁNICOS.....	2.2
2.	TRABAJO EN SISTEMAS TERMODINÁMICOS.....	2.2
2.1	CONCEPTO DE TRABAJO TERMODINÁMICO	2.2
2.2	MEDIDA DEL TRABAJO. CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN	2.4
2.3	TRABAJO EN UNA FRONTERA MÓVIL.....	2.5
2.4	TRABAJO EN SISTEMA COMPRESIBLE	2.6
2.5	TRABAJO EN PROCESOS CUASISTÁTICOS	2.7
2.6	TRABAJO DISIPATIVO	2.9
2.7	TRABAJO EN OTROS SISTEMAS	2.9
2.7.1	<i>Trabajo elástico o de resorte</i>	<i>2.9</i>
2.7.2	<i>Alargamiento de una lámina superficial</i>	<i>2.11</i>
2.7.3	<i>Trabajo de torsión.....</i>	<i>2.11</i>
2.7.4	<i>Trabajo eléctrico.....</i>	<i>2.11</i>
2.7.5	<i>Trabajo de polarización y magnetización.....</i>	<i>2.12</i>
2.8	RESUMEN DE TRABAJOS CUASISTÁTICOS	2.12
3.	PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA	2.13
3.1	PROCESOS ADIABÁTICOS	2.13
3.2	EL PRIMER PRINCIPIO.....	2.13
3.3	PROCESOS NO ADIABÁTICOS	2.14
3.4	TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA	2.14
4.	LA ENERGÍA INTERNA	2.15
5.	EL CALOR.....	2.16
5.1	CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN	2.16
5.2	MODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR.....	2.17
6.	BALANCE DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	2.17
7.	BIBLIOGRAFÍA	2.19
8.	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	2.20

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

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

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.

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.

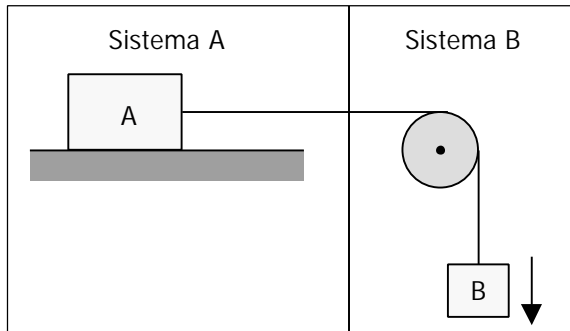


Figura 2.1 – Interacción en forma de trabajo..

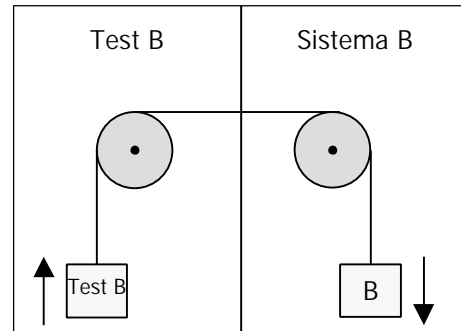


Figura 2.2

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.

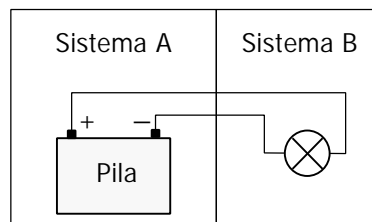


Figura 2.3 – Interacción en forma de trabajo.

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.

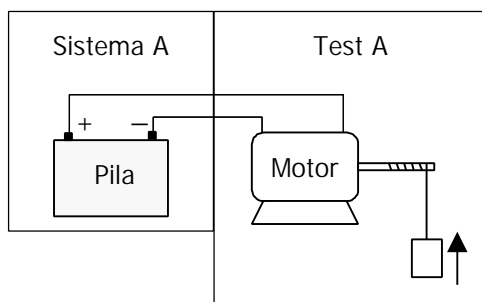


Figura 2.4

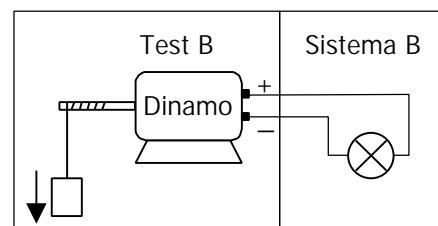


Figura 2.5

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.

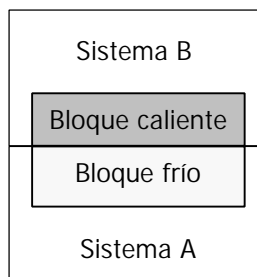


Figura 2.6 – Interacción que **no** es en forma de trabajo.

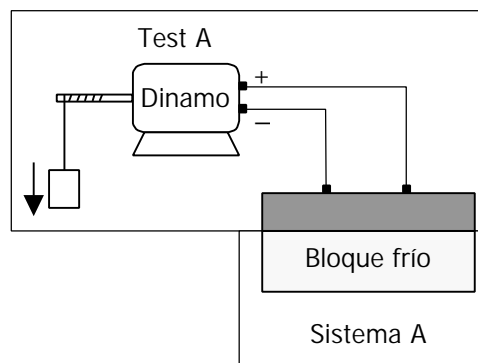


Figura 2.7

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.

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

2.2 MEDIDA DEL TRABAJO. CONVENIO DE SIGNOS Y NOTACIÓN

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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):

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

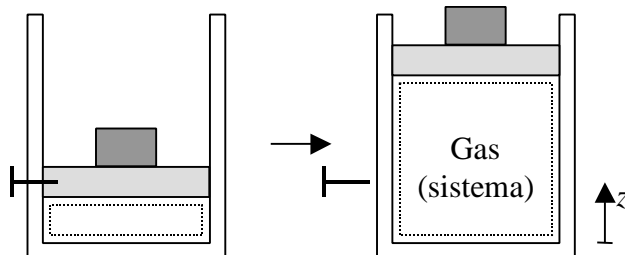


Figura 2.8 – Proceso de expansión no estática en un sistema compresible.

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 CUASISTÁTICOS

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, dm , que provocan cambios elementales de la presión equivalente exterior, dP_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.

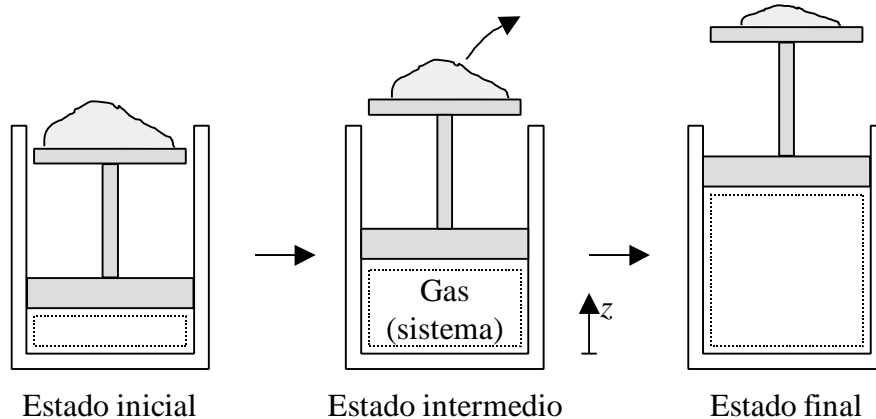


Figura 2.9 – Proceso de expansión cuasiestática en un sistema compresible.

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,

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

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.

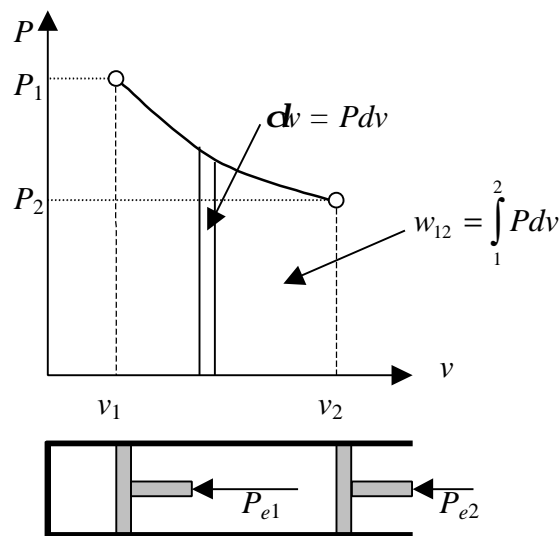


Figura 2.10 – El trabajo cuasiestático es el área bajo la línea de estados en el plano P - v .

Ejemplo 2.4

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

Solución

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

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

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

El proceso es cuasiestático, luego el trabajo vale:

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

2.6 TRABAJO 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:

$$W_d \leq 0 \quad \text{siempre} \quad [2.13]$$

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:

$$W = \int_1^2 P_e dV + W_d \quad \text{siendo } W_d \leq 0 \quad [2.14]$$

2.7 TRABAJO EN OTROS SISTEMAS

En los apartados anteriores se ha considerado el trabajo hecho 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.

2.7.1 Trabajo elástico o de resorte

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

$$F = k x = k (L - L_0) \quad [2.15]$$

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.

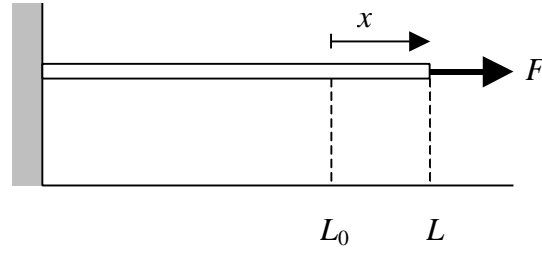


Figura 2.11 – Un muelle o barra, extendido bajo tensión de L_0 a L .

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

$$W_{\text{muelle}} = \int_1^2 F dx = \int_1^2 kx dx = \frac{k}{2} (x_2^2 - x_1^2) \quad [2.16]$$

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

$$\mathbf{s} = \frac{F}{A_0} \quad [2.17]$$

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

$$\mathbf{e} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad [2.18]$$

y para un cambio diferencial,

$$d\mathbf{e} = \frac{1}{L_0} dL \quad [2.19]$$

Por tanto, además de con la ecuación [2.16], el trabajo elástico puede calcularse según:

$$dW_{\text{elas}} = F dL = (\mathbf{s} A_0) L_0 d\mathbf{e} = V_0 \mathbf{s} d\mathbf{e} \quad [2.20]$$

Si la deformación se realiza a temperatura constante, el módulo isoterma de Young, $E_T = \sigma/\epsilon$, 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

$$dW_{\text{elas}} = V_0 E_T d\mathbf{e}$$

que integrando queda

$$W_{\text{elas}} = \frac{V_0 E_T}{2} (\mathbf{e}_2^2 - \mathbf{e}_1^2) \quad [2.21]$$

Esta expresión es análoga a la [2.16] 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.

2.7.2 Alargamiento de una lámina superficial

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

$$dW_{\text{superf}} = -\gamma dA \quad [2.22]$$

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

2.7.3 Trabajo de torsión

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

$$dW_{\text{torsión}} = -\tau d\theta \quad [2.23]$$

2.7.4 Trabajo eléctrico

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

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

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

Además,

$$I = dQ_c / dt$$

Por tanto, el trabajo eléctrico viene dado por

$$dW_{\text{elec}} = -V dQ_c \quad [2.24]$$

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

2.7.5 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

$$dW_{\text{polar}} = -VE \cdot d\mathbf{P} \quad [2.25]$$

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

$$dW_{\text{magnet}} = -V\mathbf{m}_0\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad [2.26]$$

donde V es el volumen, \mathbf{H} es la intensidad del campo magnético, \mathbf{M} es la magnetización por unidad de volumen y \mathbf{m}_0 la permeabilidad del vacío.

2.8 RESUMEN DE TRABAJOS CUASISTÁTICOS

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

Tabla 2.1 – Modos de trabajo cuasiestático.

Tipo de trabajo	Fuerza generalizada	Desplazamiento generalizado	Expresión de δW
Mecánico	F Fuerza	dx Desplazamiento	$\delta W = -Fdx$ [2.6]
Compresión	P Presión	dV Cambio de volumen	$= PdV$ [2.11]
Tensión superficial	\mathbf{g} Tensión superficial	dA Cambio de área	$= -\mathbf{g}dA$ [2.22]
Torsión	\mathbf{t} Momento	$d\mathbf{q}$ Cambio de ángulo	$= -\mathbf{t}d\mathbf{q}$ [2.23]
Eléctrico	V Potencial eléctrico	dQ_c Cambio de carga	$= -VdQ_c$ [2.24]
Polarización	\mathbf{E} Campo eléctrico	$d\mathbf{P}$ Cambio de polarización	$= -V\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ [2.25]
Magnetización	\mathbf{H} Campo magnético	$d\mathbf{M}$ Cambio de magnetización	$= -V\mathbf{m}_0\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ [2.26]

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

Por ejemplo, en trabajo de compresión, $\delta W = PdV$, la fuerza impulsora, P , es una propiedad **intensiva**. La presión puede cambiar o permanecer constante durante la interacción. Por otro lado, el vo-

lumen 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.

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. Esta definición de pared adiabática complementa la descripción fenomenológica del Tema 1.

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.

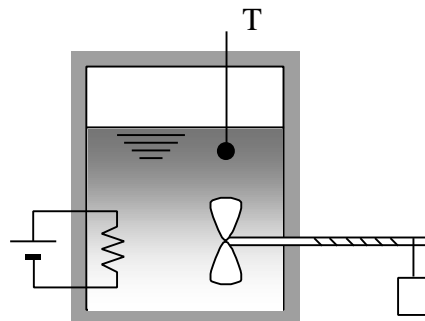


Figura 2.12 – Experimento desarrollado por Joule para enunciar el Primer Principio.

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:

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

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

3.3 PROCESOS NO ADIABÁTICOS

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

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

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

3.4 TRABAJO, CALOR Y ENERGÍA

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

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

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

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

y

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

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

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

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

y

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

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

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

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

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

4. LA ENERGÍA INTERNA

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

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

Por unidad de masa,

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

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.

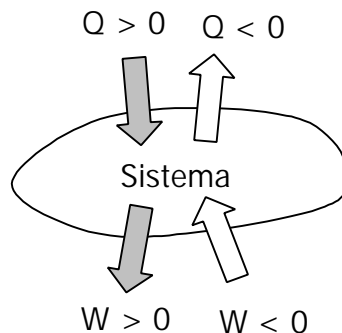


Figura 2.13 – Criterio de signos para el calor y el trabajo.

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

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

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

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

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

5.2 MODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

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

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

6. BALANCE DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

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

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

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

o por unidad de masa del sistema,

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

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

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

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

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

Obsérvese el criterio de signos.

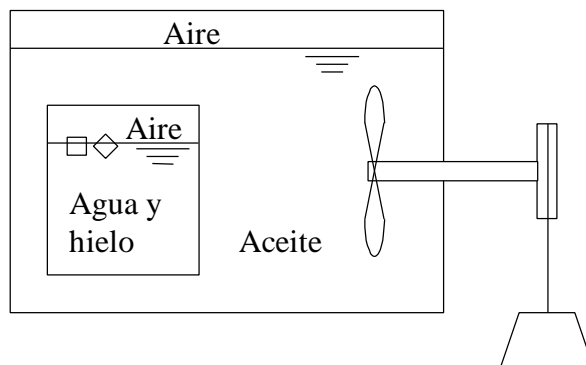
Las cantidades de calor y trabajo son cantidades *netas*, es decir, suma de todas las entradas y salidas de Q y W , aunque sean de signo contrario.

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

Ejemplo 2.5

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

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



Solución

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

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

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

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

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

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

7. 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.

8. PROBLEMAS PROPUESTOS

- 2.1.** Un ascensor se encuentra en el piso 30 de un edificio de oficinas, cuando el cable de sujeción se rompe. El ascensor cae verticalmente hasta el suelo, donde unos grandes muelles absorben el impacto del ascensor. La masa del ascensor es de 2500 kg, y está a 100 m sobre el nivel del suelo. Determinar: (a) la energía potencial del ascensor antes de su caída; (b) la velocidad y energía cinética en el instante anterior al impacto; (c) el cambio en la energía de los muelles cuando se comprimen totalmente.

Solución: (a) 2450 kJ; (b) 2450 kJ, 44,3 m/s; (c) 2450 kJ.

- 2.2.** (Examen del 9/09/95) Un sistema cilindro-pistón en posición vertical contiene $0,050 \text{ m}^3$ de un gas ideal a 1,0 bar y a la temperatura ambiente de 300 K. El movimiento del pistón se encuentra restringido por un muelle vertical, así como por la presión atmosférica. Inicialmente, la presión atmosférica de 1,0 bar equilibra exactamente la presión del gas, y el muelle no ejerce fuerza alguna sobre el mismo. (Despreciar la masa del pistón.) El gas se calienta cuasiestáticamente hasta que el volumen y la presión son de $0,080 \text{ m}^3$ y 1,9 bar, respectivamente.

(a) Desarrollar una ecuación para la relación entre la presión y el volumen del gas, con la presión en N/m^2 y el volumen en metros cúbicos.

(b) Determinar el trabajo realizado por el gas, en kilojulios (kJ).

(c) Determinar qué fracción del trabajo total realizado por el gas es el trabajo hecho sobre el muelle.

Solución: (a) $P = 10^5 [1 + 30 (V - 0,05)]$; (b) 4,35 kJ; (c) 31,0 %.

- 2.4.** Un sistema cerrado que contiene un gas se expande lentamente en un sistema cilindro-pistón desde 600 kPa y $0,10 \text{ m}^3$ hasta un volumen final de $0,50 \text{ m}^3$. Determinar el trabajo realizado si la evolución de la presión viene dada por (a) $P = C$; (b) $PV = C$; (c) $PV^{1,4} = C$; (d) $P = -300V + 630$, donde V se expresa en m^3 y P en kPa.

Solución: (a) 240 kJ; (b) 96,6 kJ; (c) 71,2 kJ; (d) 216 kJ.

- 2.5.** Un cilindro vertical adiabático cerrado con un pistón contiene gas a $P_1 = 900 \text{ kPa}$ y $V_1 = 0,3 \text{ m}^3$. El pistón tiene una masa de 1500 kg y un área de $0,1 \text{ m}^2$, y es mantenido en su sitio por una fijación. La presión del medio ambiente es $P_0 = 100 \text{ kPa}$. Se libera el pistón y el gas se expande hasta alcanzar el estado de equilibrio. Entonces el volumen del gas es $V_2 = 0,8 \text{ m}^3$.

(a) Encontrar la presión final del gas. (b) ¿Es cuasiestático el proceso? (c) Encontrar el trabajo realizado por el gas. (d) Encontrar el cambio de energía interna del gas.

Solución: (a) $P_2 = 247 \text{ kPa}$; (b) no; (c) $W = 123,5 \text{ kJ}$; (d) $\Delta U = -123,5 \text{ kJ}$.

Tema 3 - SISTEMAS SIMPLES

ÍNDICE

1. EL POSTULADO DE ESTADO	3.2
1.1 PROPIEDADES INDEPENDIENTES Y DEPENDIENTES	3.2
1.2 EL POSTULADO DE ESTADO	3.2
1.3 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS	3.2
2. ECUACIONES DE ESTADO.....	3.3
2.1 ECUACIONES DE ESTADO TÉRMICAS	3.4
2.2 ECUACIONES DE ESTADO ENERGÉTICAS: ENERGÍA INTERNA Y ENTALPÍA.....	3.5
2.2.1 Significado físico de la energía interna y entalpía.....	3.5
2.2.2 Coeficientes calóricos: definición.....	3.6
2.2.3 Significado físico de los coeficientes calóricos.....	3.6
3. LA RELACIÓN P-V-T.....	3.7
3.1 SUPERFICIE P-V-T	3.7
3.2 PROYECCIONES DE LA SUPERFICIE P-V-T	3.10
3.2.1 Diagrama de Fases (P-T).....	3.10
3.2.2 Diagrama P-v.....	3.11
3.2.3 Diagrama v-T.....	3.11
3.3 CAMBIOS DE FASE.....	3.11
4. VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	3.15
4.1 TABLAS DE $v, h, s = f(P, T)$	3.15
4.1.1 Tablas de saturación.....	3.15
4.1.2 Tablas de Líquidos y Vapores.....	3.15
4.1.3 Estados de referencia.....	3.16
4.2 APROXIMACIÓN DEL LÍQUIDO SUBENFRIADO	3.17
4.3 MODELO DE SUSTANCIA INCOMPRESIBLE.....	3.17
4.4 ECUACIONES DE ESTADO.....	3.18
5. BIBLIOGRAFÍA	3.19
6. APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A SISTEMAS SIMPLES COMPRESIBLES.....	3.19
7. PROBLEMAS PROPUESTOS.....	3.23

En el tema anterior se planteó 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.¹

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, formulada por Gibbs, proporciona la **varianza** de un sistema o número de **grados de libertad**, definida por

$$L = \Sigma (\text{parámetros}) - \Sigma (\text{relaciones}) \quad [3.1]$$

En una fase, su estado viene descrito por la temperatura, presión y $(C - 1)$ concentraciones (pues la concentración del componente que queda, se determina por diferencia). Son, por tanto, $(C - 1 + 2 = C + 1)$ parámetros. Si hay F fases,

¹ Este postulado fue enunciado por Kline y Koenig en 1957 de la siguiente manera: El estado estable de un sistema con restricciones está completamente identificado cuando se conoce su energía.

$$\Sigma (\text{parámetros}) = F (C + 1) \quad [3.2]$$

Cuando se estudia teoría de equilibrio de sistemas formados por varios componentes y varias fases, se concluye que la **condición de equilibrio termodinámico** en un sistema formado por los componentes 1, 2, ..., C (p.ej. un acero inoxidable que contiene Fe, C, Cr y Ni tiene 4 componentes) y las fases α , β , ..., F (ese acero puede estar en fase líquida, gaseosa (?), austenita, ferrita, carburos M_3C , M_2C , etc.), las **relaciones termodinámicas que determinan el equilibrio** son:

$$\begin{aligned} T^a &= T^b = \mathbf{K} = T^F \\ P^a &= P^b = \mathbf{K} = P^F \\ m_1^a &= m_1^b = \mathbf{K} = m_1^F \\ \mathbf{K} \\ m_C^a &= m_C^b = \mathbf{K} = m_C^F \end{aligned} \quad [3.3]$$

Es decir, en un sistema multicomponente y multifásico en equilibrio, en todas las fases hay igualdad de temperatura, presión y potencial químico de cada componente².

El número de ecuaciones o relaciones en la ecuación [3.3] es:

$$\Sigma (\text{relaciones}) = (F - 1)(C + 2) \quad [3.4]$$

Sustituyendo [3.2] y [3.4] en [3.1], queda

$$\boxed{L + F = C + 2} \quad [3.5]$$

que es la **regla de las fases de Gibbs**.

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

² El potencial químico es una variable termodinámica útil en el estudio de sistemas multicomponentes, pero que de momento no definiremos ni emplearemos.

$$\Pi_1 = f_1(E, V) \quad [3.6]$$

$$\Pi_2 = f_2(E, V) \quad [3.7]$$

etc. Si las dos propiedades Π_1 y Π_2 son mutuamente independientes, las ecuaciones [3.6] y [3.7] se pueden resolver simultáneamente para despejar E y V en función de Π_1 y Π_2 :

$$V = F_V(\Pi_1, \Pi_2) \quad [3.8]$$

$$E = F_E(\Pi_1, \Pi_2) \quad [3.9]$$

2.1 ECUACIONES DE ESTADO TÉRMICAS

Si Π_1 y Π_2 son la presión P y la temperatura T , la ecuación [3.8] adquiere la forma

$$F(P, T, V) = 0 \quad [3.10]$$

o, por unidad de masa,

$$f(P, T, v) = 0 \quad [3.11]$$

La relación funcional descrita por la ecuación [3.11] puede venir dada numéricamente (en tablas de valores) o por medio de una ecuación algebraica. Ésta última se denomina **ecuación de estado térmica**. Algunos ejemplos de ecuaciones de estado son:

$$P = \frac{RT}{v} \quad (\text{gas ideal}) \quad [3.12]$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{Van der Waals [1873], 2 parámetros}) \quad [3.13]$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad (\text{Redlich-Kwong [1949], 2 parámetros}) \quad [3.14]$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad \text{donde } a = a_c \left[1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad [3.15]$$

(Redlich-Kwong-Soave [1972], 2 parámetros)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad \text{donde } a = a_c \left[1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad [3.16]$$

(Peng-Robinson [1976], 2 parámetros)

$$P = \frac{RT}{v} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{(bRT - a)}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c(1 + g/v^2)}{v^3 T^2} \exp[-g/v^2] \quad [3.17]$$

(Benedict-Webb-Rubin [1940], 8 parámetros)

Con estas y otras 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:

$$V/m = v = v(T, P) \quad [3.18]$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP = \mathbf{a}_P v dT - \mathbf{k}_T v dP \quad [3.19]$$

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:

$$\mathbf{a}_T \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad \text{coef. isobárico de expansión volumétrica} \quad [\text{K}^{-1}] \quad [3.20]$$

$$\mathbf{k}_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad \text{coef. de compresibilidad isoterma} \quad [\text{m}^2/\text{N} \equiv \text{Pa}^{-1}] \quad [3.21]$$

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

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

$$\Delta U = Q - W \quad [3.22]$$

La entalpía se define como

$$H \equiv U + PV \quad [\text{J}] \quad [3.23]$$

$$h \equiv u + Pv \quad [\text{J/kg}] \quad [3.24]$$

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 [3.22] y la definición de entalpía [3.23] a un proceso no estático en el que sólo hay trabajo de expansión contra un entorno a P_e constante:

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

Reordenando términos,

$$Q = \Delta U + P_e \Delta V = \Delta H - \Delta(PV) + P_e \Delta V \quad [3.25]$$

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

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

2.2.2 Coeficientes calóricos: definición

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

$$U/m = u = u(T, v) \quad [3.26]$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = c_v dT + l_T dv \quad [3.27]$$

$$H/m = h = h(T, P) \quad [3.28]$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP = c_P dT + I_T dP \quad [3.29]$$

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**:

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

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

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

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

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

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

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:

$$\delta W = PdV + \delta W_d \quad [3.30]$$

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV - \delta W_d \quad [3.31]$$

$$dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP - \delta W_d \quad [3.32]$$

Despejando δQ tenemos:

$$\begin{aligned} \delta Q - \delta W_d &= dU + PdV = dH - VdP = mc_V dT + (l_T + P)dV = \\ &= mc_P dT + (mI_T - V)dP \end{aligned} \quad [3.33]$$

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

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\mathcal{Q}}{dT} \right)_v \quad \text{calor específico isocoro} \quad [3.34]$$

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\mathcal{Q}}{dT} \right)_P \quad \text{calor específico isobaro} \quad [3.35]$$

$$l_T + P = \frac{1}{m} \left(\frac{\mathcal{Q}}{dv} \right)_T \quad \text{calor latente de expansión} \quad [3.36]$$

$$I_T - v = \frac{1}{m} \left(\frac{\mathcal{Q}}{dP} \right)_T \quad \text{calor latente de compresibilidad} \quad [3.37]$$

3. LA RELACIÓN P-V-T

3.1 SUPERFICIE P-V-T

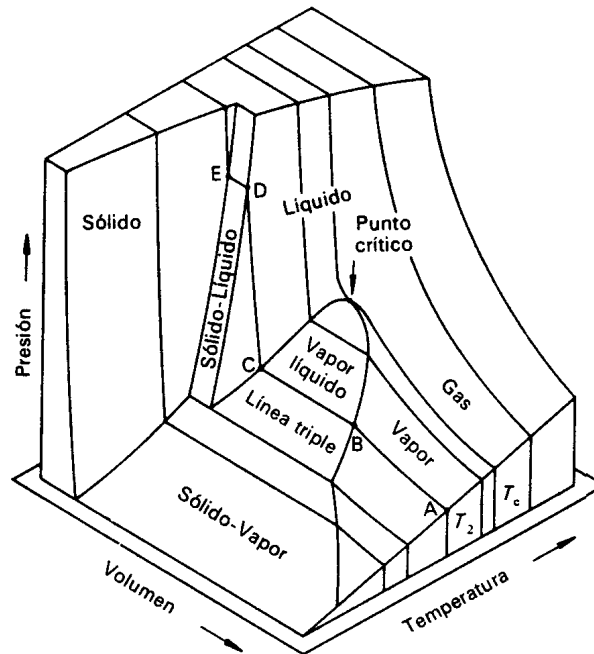


Figura 3.1 – Superficie P-v-T de una sustancia pura.

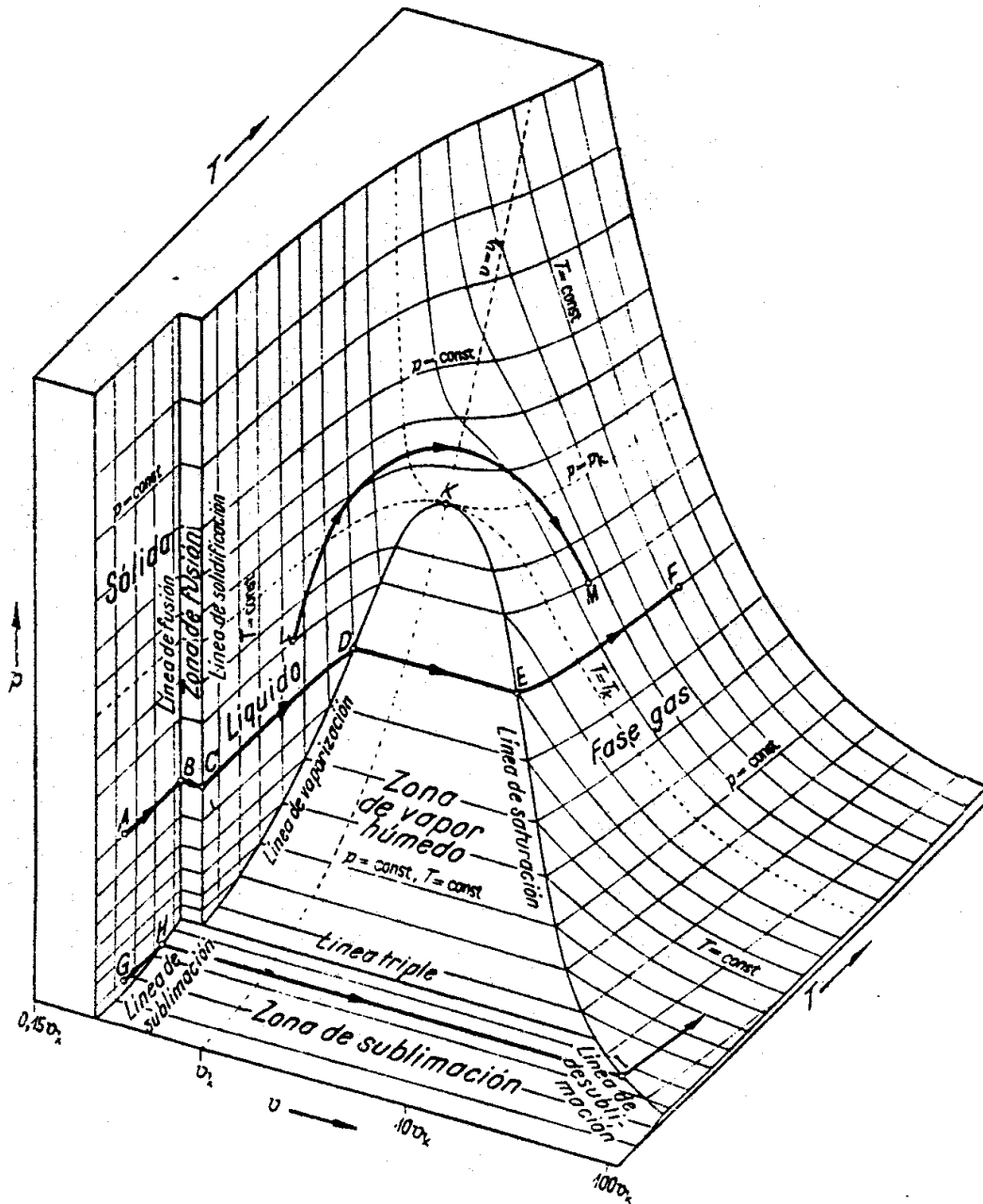


Figura 3.2 – Superficie $P-v-T$ de una sustancia pura, con indicación de las isotermas e isobaras.

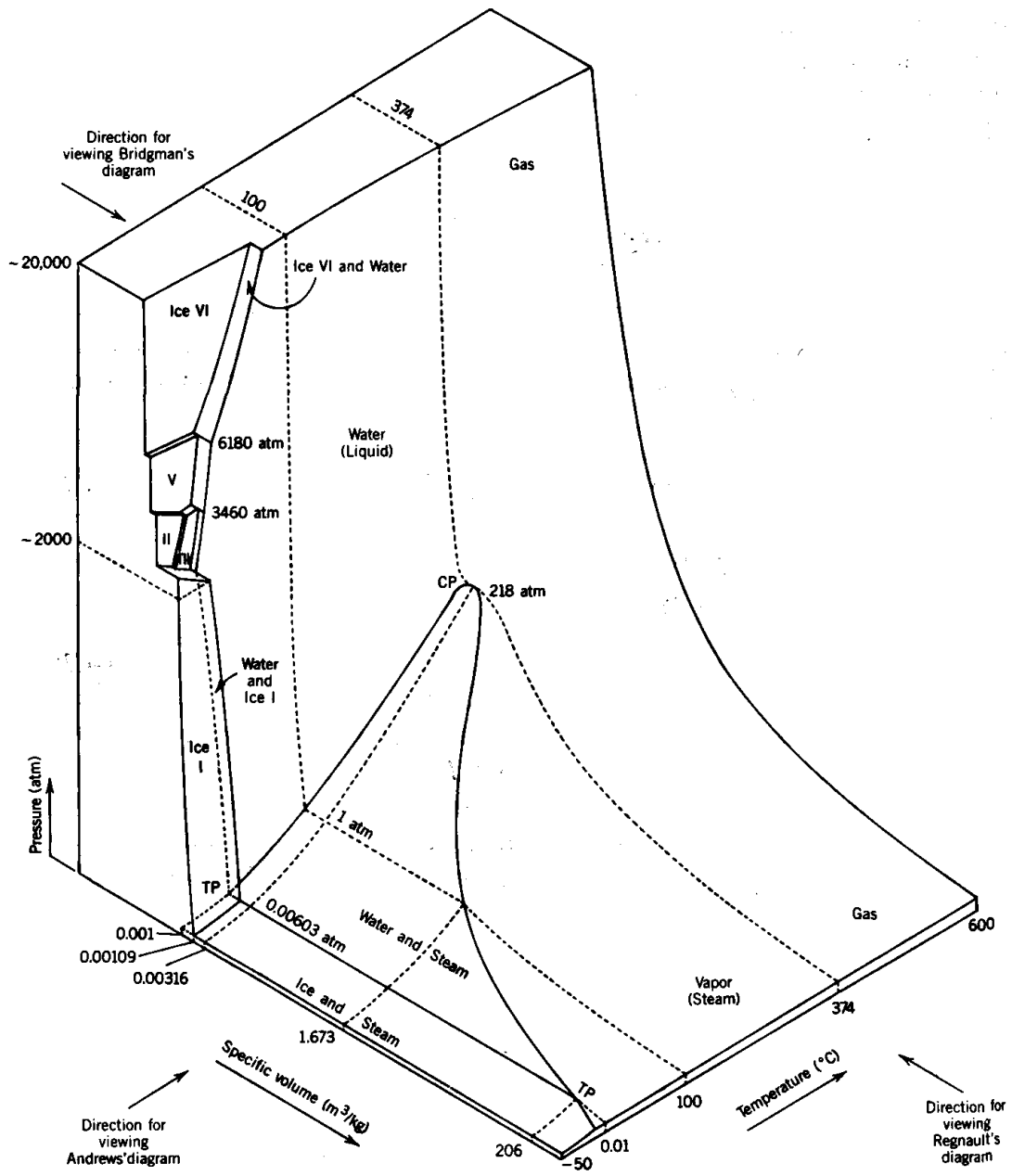


Figura 3.3 – Superficie P-v-T del agua. Se muestra el aumento de volumen que se produce en la fusión, y las diversas transformaciones del hielo a presiones muy elevadas.

3.2 PROYECCIONES DE LA SUPERFICIE P-V-T

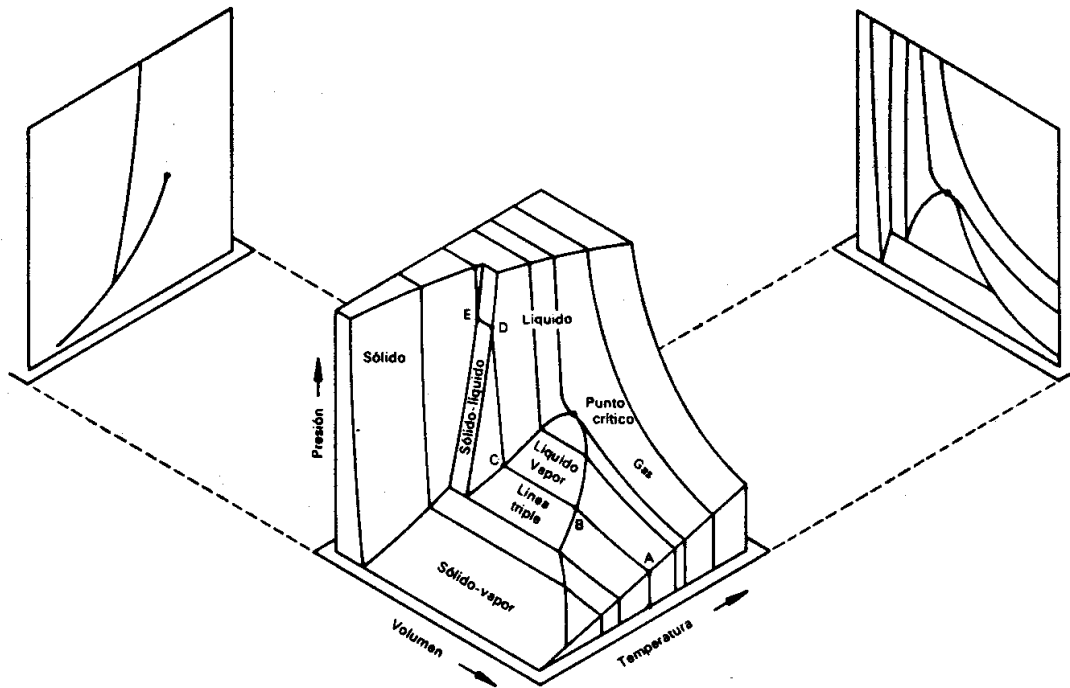


Figura 3.4 – Proyecciones de la superficie $P-v-T$ sobre los planos $P-T$ y $P-v$.

3.2.1 Diagrama de Fases ($P-T$)

La proyección de la superficie de estado $P-v-T$ sobre el plano $P-T$ se denomina **diagrama de fases**. Las regiones bifásicas se reducen a líneas, y la línea triple (región de equilibrio de tres fases) se reduce a un punto, el **punto triple**.

En este diagrama se puede comprobar la **regla de las fases**, ecuación [3.5].

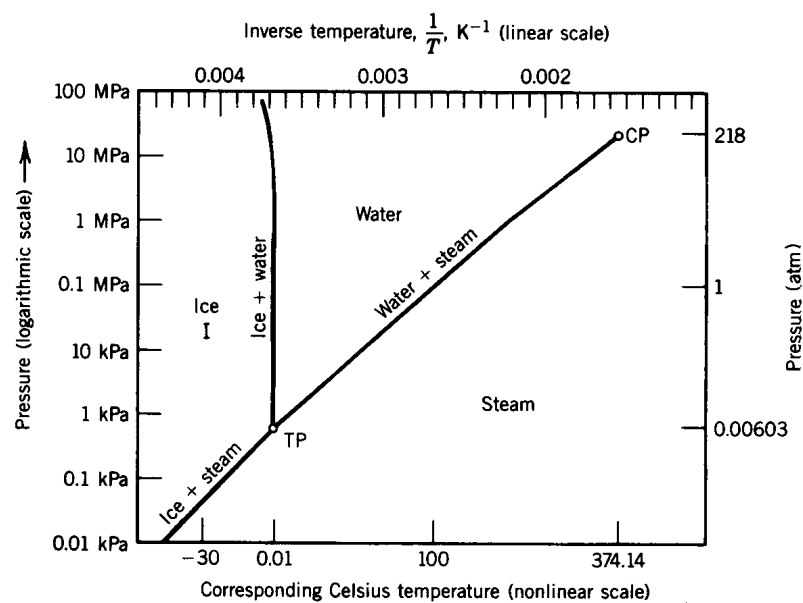


Figura 3.5 – Diagrama de fases $P-T$ para el agua, vapor y hielo-I a presiones moderadas.

Temperatura de saturación

Presión de saturación

Punto triple

Punto crítico

Pendiente de la línea S-L

3.2.2 Diagrama P-v

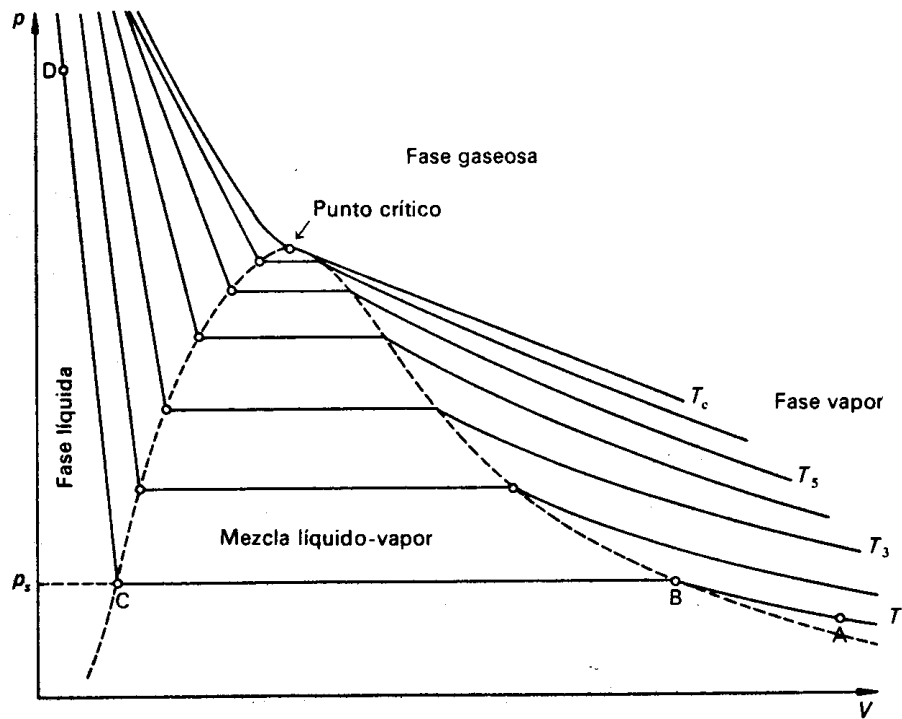


Figura 3.6 – Esquema de las isothermas de una sustancia pura en el diagrama P-v.

3.2.3 Diagrama v-T

(Pendiente de desarrollo)

3.3 CAMBIOS DE FASE

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

$$x = \frac{m_g}{m_f + m_g} \quad [3.38]$$

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 [3.38] se llega a la expresión

$$v = (1 - x)v_f + xv_g \quad [\text{m}^3/\text{kg}] \quad [3.39]$$

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

$$u = (1 - x)u_f + xu_g \quad [\text{m}^3/\text{kg}] \quad [3.40]$$

$$h = (1 - x)h_f + xh_g \quad [\text{J/kg}] \quad [3.41]$$

$$s = (1 - x)s_f + xs_g \quad [\text{J/kg K}] \quad [3.42]$$

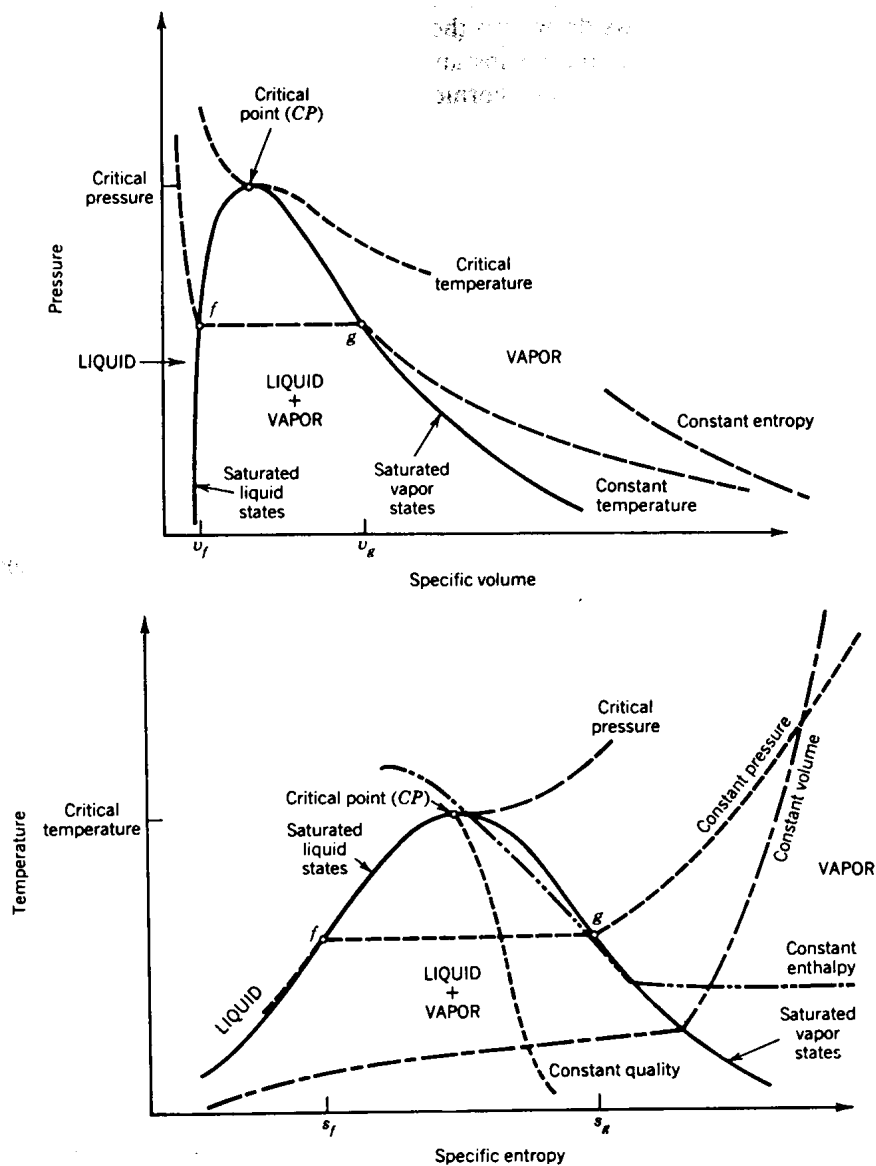


Figura 3.7 – Diagramas $P-v$ y $T-s$ con indicación de la terminología empleada para sustancias puras en fase gaseosa y/o líquida.

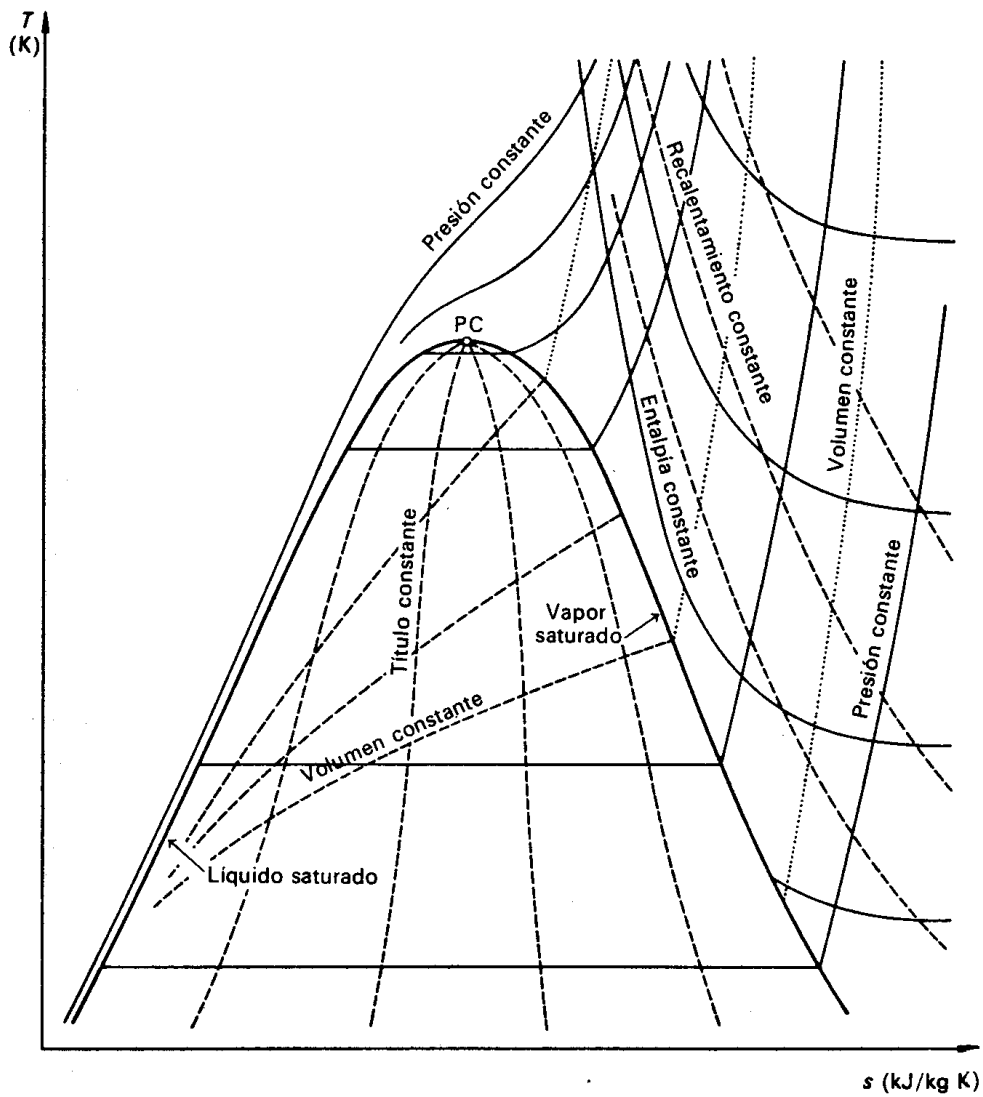


Figura 3.8 – Esquema del diagrama $T-s$ con indicación de varias isóneas.

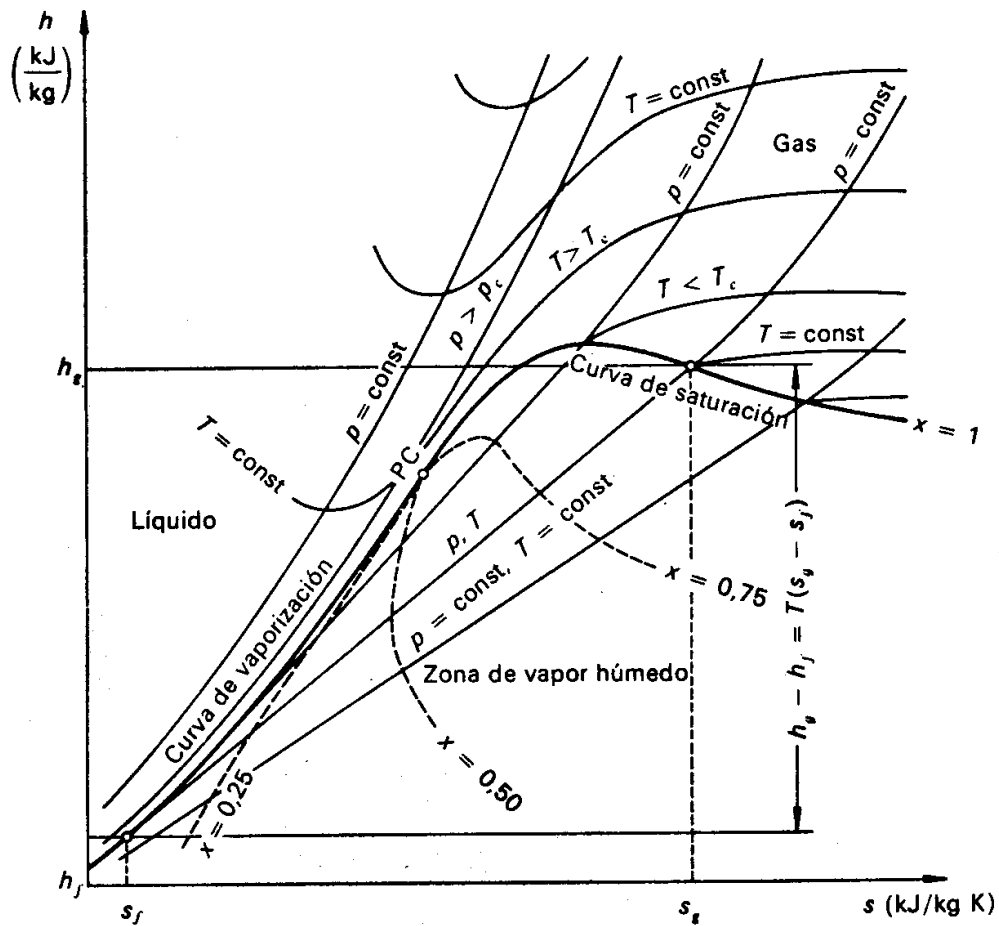


Figura 3.9 – Esquema del diagrama h - s con indicación de varias isolíneas.

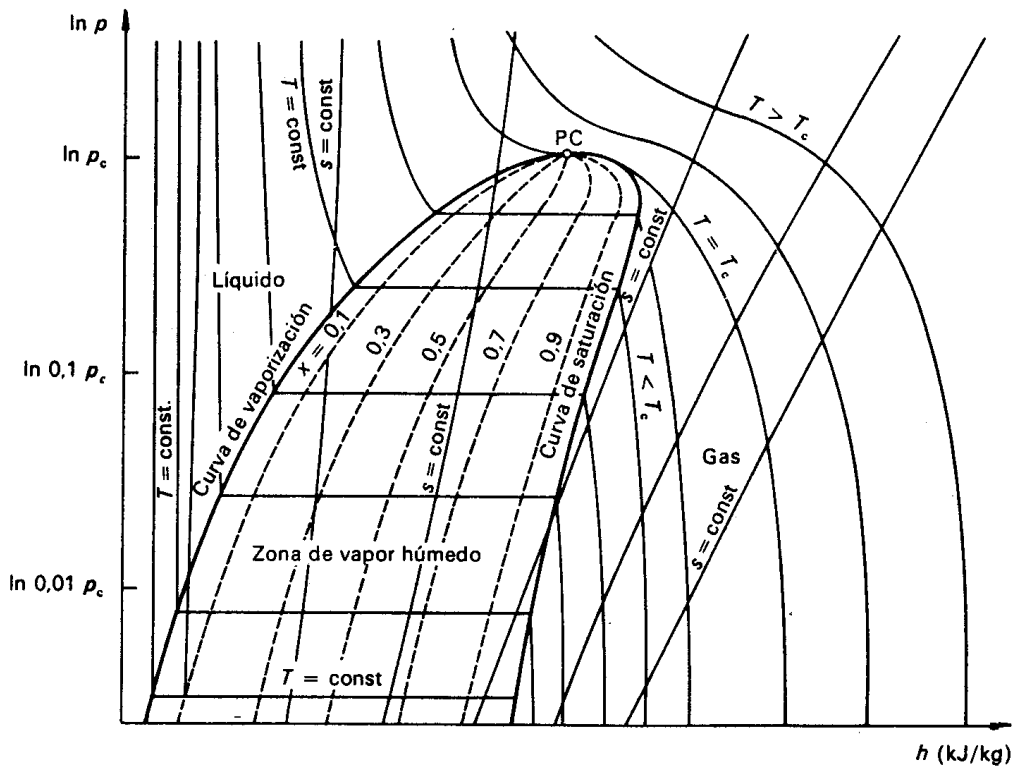


Figura 3.10 – Esquema del diagrama P - h con indicación de varias isolíneas.

4. 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.

4.1 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).

4.1.1 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 [3.39]–[3.42]).

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

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

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

$$u = h - Pv \quad [3.43]$$

4.1.2 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.

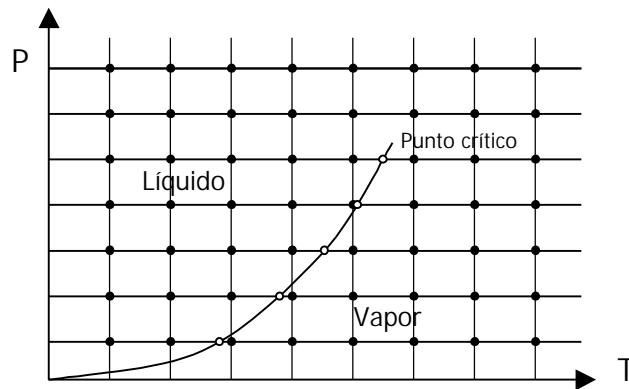


Figura 3.11 – Esquema de los datos incluidos en las tablas de vapor y líquido (puntos negros). Los puntos blancos indican las temperaturas de transición líquido–vapor a cada presión.

4.1.3 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 $T_0 = 0,10\text{ °C}$ $P_0 = 0,611\text{ kPa}$	$u_0 = 0$ $s_0 = 0$ $\therefore h_0 = u_0 - P_0 v_0 = -0,04\text{ kJ/kg}$
Fluidos refrigerantes	Líquido saturado en el punto de ebullición normal $P_0 = 101,325\text{ kPa}$	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (ASHRAE)	Líquido saturado a la temp. $T_0 = -40\text{ °C} = -40\text{ °F}$	$h_0 = 0$ $s_0 = 0$
Fluidos refrigerantes (IIR)	Líquido saturado a la temp. $T_0 = 0\text{ °C}$	$h_0 = 200\text{ kJ/kg}$ $s_0 = 1\text{ kJ/kg K}$

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

$$h(T,P) = h_0(T_0,P_0) + \Delta h(T,P) \quad [3.44]$$

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

4.2 APROXIMACIÓN DEL LÍQUIDO SUBENFRIADO

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

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \cong 0 \text{ para líquidos} \Rightarrow v(T,P) \cong v_f(T) \quad [3.45]$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_T \cong 0 \text{ para líquidos} \Rightarrow u(T,P) \cong u_f(T) \quad [3.46]$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \cong 0 \text{ para líquidos} \Rightarrow s(T,P) \cong s_f(T) \quad [3.47]$$

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

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

$$\therefore h(T,P) \cong h_f(T) + (P - P_s) \cdot v_f(T) \quad [3.48]$$

4.3 MODELO DE SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

En la Figura 3.12 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.

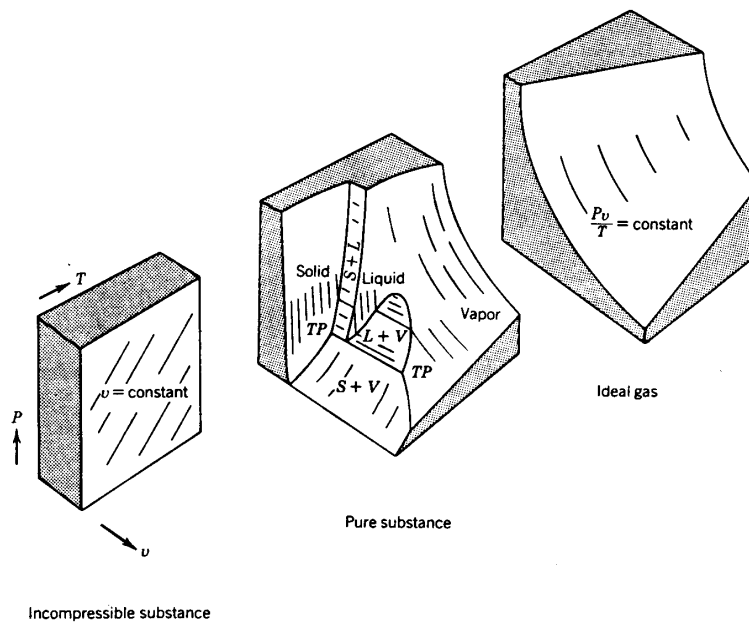


Figura 3.12 – Superficie P - v - T de una sustancia pura que contrae al congelar (diagrama central), y los dos modelos extremos de esta superficie, el modelo de sustancia incompresible (izquierda) y el de gas ideal (derecha).

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:

$$v = v_0 = \text{cte.} \quad [3.49]$$

$$u = u(v, T) = u(T) \quad [3.50]$$

La entalpía sí es función de dos variables:

$$h = u(T) + P \cdot v = h(P, T) \quad [3.51]$$

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

$$c_v = \frac{du}{dT} \quad [3.52]$$

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

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{du}{dT} + \left(\frac{\partial(Pv)}{\partial T} \right)_p = \frac{du}{dT} = c_v = c \quad [3.53]$$

4.4 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, $P = P(v, T)$. Algunos ejemplos se han indicado en las ecuaciones [3.12]–[3.17]. Se pueden consultar más detalles en tratados de Termodinámica.

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):

$$u = u(s, v) \quad \text{Energía interna} \quad [3.54]$$

$$h \equiv u + Pv = h(s, P) \quad \text{Entalpía} \quad [3.55]$$

$$f \equiv u - Ts = f(T, v) \quad \text{Energía de Helmholtz} \quad [3.56]$$

$$g \equiv h - Ts = g(T, P) \quad \text{Energía de Gibbs} \quad [3.57]$$

5. BIBLIOGRAFÍA

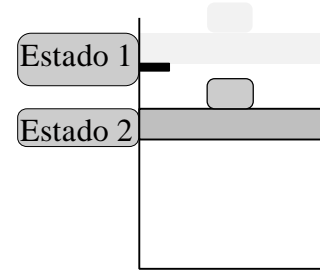
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 79–103.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 34–58.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 352–401.
- K.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

6. APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A SISTEMAS SIMPLES COMPRESIBLES

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 (m³/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:

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

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

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

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

Sustituyendo en P1:

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

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

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

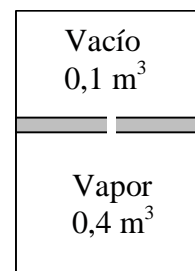
$$Q = P_2 \Delta V_{23} + \Delta H_{23} - P_2 \Delta V_{23} = \Delta H_{23} = m(h_3 - h_2) = 0,52 (h_3 - 2888,5) = -1172,8\text{ kJ}.$$

Ejemplo 3.2

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

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

Solución



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

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

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

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

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

$$V_1 = 0,4\text{ m}^3; \quad m = V_1/v_1 = 0,4/0,9602 = 0,4166\text{ kg}$$

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 **interpol**: 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_1, y_1) , (x_2, y_2) :

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

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:

$$Q - W = DE = DU + DEC + DEP$$

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

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

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

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

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

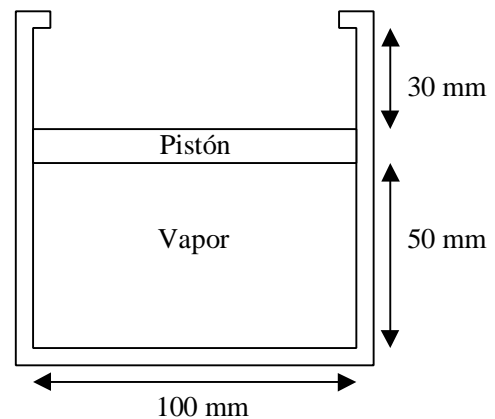
Con lo cual:

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

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

- Presión inicial.

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

- Masa de agua.

$$P_1 = 125 \text{ kPa}; x_1 = 0,2 \Rightarrow (\text{Tabla 21}) \Rightarrow T_1 = 105,9 \text{ °C}; v_1 = 0,27664 \text{ m}^3/\text{kg}$$

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

- Título justo en el momento en que el pistón toca los topes.

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

También se puede obtener el volumen específico en ese instante:

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

Mirando en la Tabla 21, 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 °C). Luego:

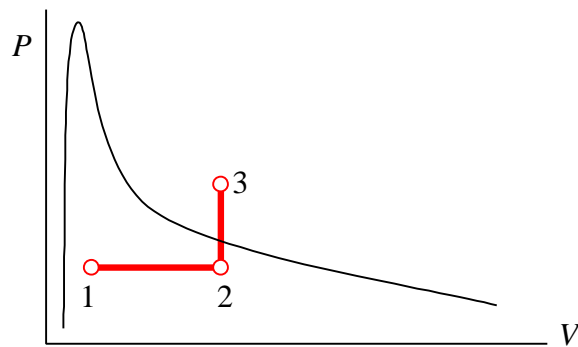
$$T_3 = 400 \text{ °C}; v_3 = 0,4425 \text{ m}^3/\text{kg} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow P_3 = 696 \text{ kPa}$$

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:

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

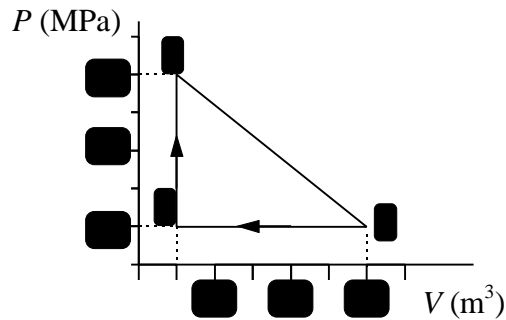
El diagrama P-V del proceso es el siguiente:



7. PROBLEMAS PROPUESTOS

- 3.1.** Un sistema cerrado de 1 kg de vapor lleva a cabo un ciclo consistente en tres procesos cuasiestáticos representados por tres líneas rectas, como se muestra en la figura.

(a) Calcular el trabajo del vapor en cada etapa. (b) Encontrar los cambios de energía y de entalpía en cada etapa. (c) Determinar el calor intercambiado en cada etapa del proceso.

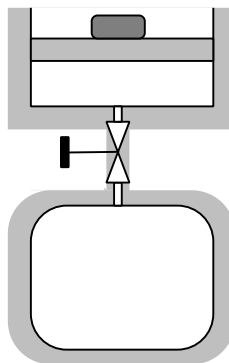


Solución: (a) $W_{12} = 75 \text{ kJ}$; $W_{23} = -25 \text{ kJ}$; $W_{31} = 0$; (b) $\Delta U_{12} = -103,65 \text{ kJ}$; $\Delta U_{23} = -308,25 \text{ kJ}$; $\Delta U_{31} = 411,9 \text{ kJ}$; $\Delta H_{12} = -98,65 \text{ kJ}$; $\Delta H_{23} = -333,25 \text{ kJ}$; $\Delta U_{31} = 431,9 \text{ kJ}$; (c) $Q_{12} = -28,65 \text{ kJ}$; $Q_{23} = -333,25 \text{ kJ}$; $Q_{31} = 411,9 \text{ kJ}$.

- 3.3.** Un tanque de volumen $V = 0,2 \text{ m}^3$ contiene vapor a 2 MPa y $500 \text{ }^\circ\text{C}$, se conecta a través de una válvula a un cilindro vertical cerrado por un pistón de área $A = 0,1 \text{ m}^2$ y masa 20 kN . La presión atmosférica es $P_0 = 100 \text{ kPa}$. El conjunto completo tanque + cilindro está perfectamente aislado.

Al comienzo el cilindro no contenía vapor. La válvula se abre y el vapor fluye hasta que las presiones en el cilindro y el tanque se igualan.

- (a) Hallar la temperatura final en el cilindro si la temperatura final del tanque es de $250 \text{ }^\circ\text{C}$.
 (b) Encontrar la masa de vapor que entra en el cilindro. (c) ¿Cuánto sube el pistón en el proceso?



Solución: (a) $376 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $0,8873 \text{ kg}$; (c) $8,82 \text{ m}$.

- 3.5.** Un sistema de 1 kg de agua inicialmente a la presión $P_1 = 0,15 \text{ MPa}$, $v_1 = 0,6 \text{ m}^3/\text{kg}$, experimenta un proceso cuasiestático que puede ser descrito por una línea recta en el diagrama P - v , hasta el estado final de $P_2 = 15 \text{ MPa}$ y $T_2 = 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Encontrar el calor y el trabajo intercambiados.

Solución: $W = -4536 \text{ kJ}$; $Q = -4996 \text{ kJ}$.

- 3.6.** Un cilindro bien aislado contiene 0,2 kg de vapor a 3,5 MPa y 400 °C. El cilindro está cubierto por un pistón también aislado de 50 kg cuya área es 180 cm², que a su vez está cargado con un peso de 150 kg. El pistón se mantiene en su lugar por fijaciones. Se retiran las fijaciones y el pistón sube y se detiene. Si la presión atmosférica es 100 kPa, hallar cuanto ha subido el pistón.

Solución: 11,45 m.

- 3.7.** Hallar la entalpía específica, la entropía específica y el volumen específico del vapor en las siguientes condiciones: (a) vapor saturado a 200 kPa y calidad $x = 0,65$; (b) vapor saturado a 261 °C y calidad $x = 0,3$; (c) líquido subenfriado a 8,4 MPa y 150 °C; (d) vapor sobrecalentado a 8,4 MPa y 500 °C; (e) líquido subenfriado a 8,4 MPa y 280 °C; (f) vapor sobrecalentado a 1,4 MPa y 340 °C; (g) vapor sobrecalentado a 1,330 MPa y 534 °C; (h) líquido subenfriado a 3 MPa y 230 °C; (i) vapor sobrecalentado a 1,95 MPa y 220 °C.

Solución: (a) 1935,73 kJ/kg; 5,168 kJ/kgK; 0,57623 m³/kg; (b) 1636,69; 3,82396; 0,013327; (c) 637,08; 1,833; 0,00109; (d) 3394; 6,6997; 0,03972; (e) 1235,8; 3,063; 0,0013265; (f) 3129,1; 7,1036; 0,1967.

- 3.8.** Determinar, para el refrigerante 12, los valores de las propiedades indicadas en cada uno de los casos siguientes: (a) para $P = 200 \text{ kPa}$ y $T = 88 \text{ °C}$, determinar v en m³/kg y u en kJ/kg; (b) para $T = 60 \text{ °C}$ y $v = 0,072 \text{ m}^3/\text{kg}$, determinar P en kPa y h en kJ/kg; (c) para $P = 800 \text{ kPa}$ y $v = 0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$, determinar T en °C y u en kJ/kg.

Solución: (a) 0,1216 m³/kg, 222,2 kJ/kg; (b) 306 kPa, 226,7 kJ/kg; (c) 32,74 °C, 89,97 kJ/kg.

- 3.9.** Determinar la fase o fases en un sistema constituido por H₂O en las condiciones siguientes y localizar los estados sobre diagramas P - v y T - v adecuadamente caracterizados. Comprobar, a través de la regla de las fases de Gibbs, cuántas fases están presentes en cada caso.

(a) $P = 500 \text{ kPa}$, $T = 200 \text{ °C}$; (b) $P = 5 \text{ MPa}$, $T = 264 \text{ °C}$; (c) $T = 180 \text{ °C}$, $P = 0,9 \text{ MPa}$; (d) $P = 20 \text{ MPa}$, $T = 100 \text{ °C}$; (e) $T = -10 \text{ °C}$, $P = 1,0 \text{ kPa}$; (f) $T = 0,01 \text{ °C}$, $P = 0,611 \text{ kPa}$.

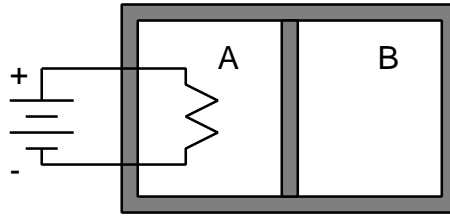
Solución: (a) vapor sobrecalentado; (b) mezcla bifásica líquido-vapor; (c) vapor sobrecalentado; (d) líquido subenfriado (comprimido); (e) sólido; (f) mezcla trifásica sólido-líquido-vapor (punto triple).

- 3.10.** El cilindro de la figura contiene refrigerante R-12 y vapor de agua en dos compartimentos separados por un pistón aislado y sin fricción. El pistón se mantiene en su lugar mediante un tope. Un calentador eléctrico pasa por la zona del R-12 del cilindro. El pistón es liberado y el sistema alcanza el equilibrio cuando el R-12 está a 5 bar y 50 °C. Se pide: (a) Hallar la temperatura inicial del vapor y el calor comunicado por el calentador. (b) Completar una tabla con las propiedades de los dos gases en los estados inicial y final.

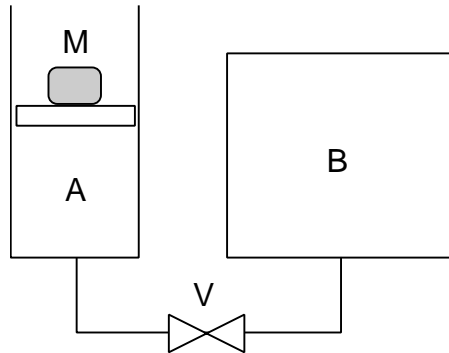
Datos:

Compartimento A: R-12; $m=4 \text{ kg}$; $V=0,04 \text{ m}^3$; $T=60 \text{ °C}$.

Compartimento B: Vapor saturado seco; $P=2 \text{ bar}$; $V=0,26 \text{ m}^3$.



- 3.11.** (Examen del 12/09/96) El dispositivo de la figura consta de un cilindro A con pistón que desliza sin rozamiento, un recipiente rígido B de 1 m^3 de volumen y una válvula V que conecta ambos. Todos los elementos están calorifugados. Inicialmente el cilindro A contiene agua, y en el depósito B se ha hecho el vacío. Se abre la válvula, y cuando se alcanza un estado de equilibrio se observa que la presión en B es de 5 bar (500 kPa), y la temperatura de 200°C .



Datos: la presión atmosférica es de 100 kPa; el cilindro A tiene una sección de $0,1 \text{ m}^2$; la masa M es de 9000 kg. Suponer $g = 10 \text{ m/s}^2$.

Se pide:

- Demostrar que en este proceso, se cumple que $H_1 = U_2$.
- Masa de agua contenida en el sistema.
- Altura inicial del pistón del cilindro A.
- Sabiendo que el volumen total aumenta, explicar el signo del trabajo. Calcular el trabajo realizado por o sobre el fluido, indicando su signo.

Solución: (b) 2,35 kg; (c) $z_1 = 4,27 \text{ m}$; (d) $W_A = -427,1 \text{ kJ}$; $W_B = 0$.

Tema 4 - EL GAS IDEAL

ÍNDICE

1.	DEFINICIÓN DE GAS IDEAL.....	4.1
1.1	ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA	4.1
1.2	ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA	4.3
1.2.1	<i>Experiencia de Joule</i>	4.4
1.2.2	<i>Energía interna y entalpía de un Gas Ideal</i>	4.5
2.	EL GAS PERFECTO	4.6
3.	PROCESOS CUASISTÁTICOS EN GASES IDEALES.....	4.8
3.1	PROCESO ISOCORO	4.9
3.2	PROCESO ISOBARO	4.9
3.3	PROCESO ISOTERMO	4.9
3.4	PROCESO ADIABÁTICO	4.10
4.	EL PROCESO POLITRÓPICO.....	4.11
5.	BIBLIOGRAFÍA	4.14
6.	APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A GASES IDEALES.....	4.14
7.	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	4.19

1. DEFINICIÓN DE 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.

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

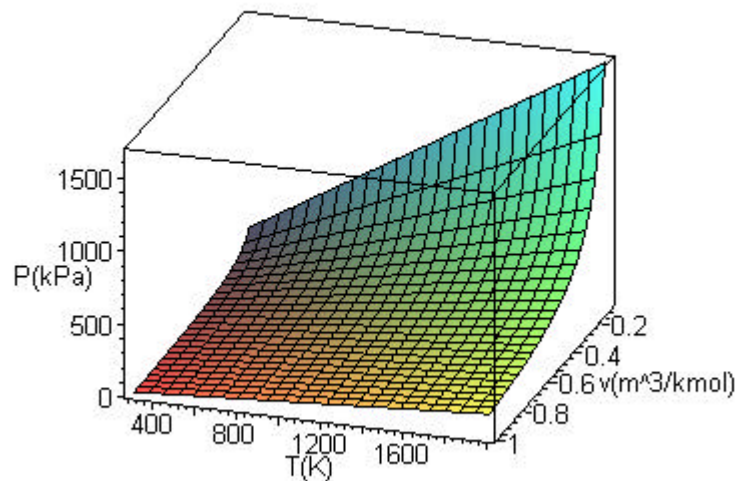


Figura 4.1 – Superficie P - v - T de un gas ideal. Las líneas rectas dibujadas son isobaras. Se trata de una superficie reglada. Ha sido dibujada con el comando de Maple:

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

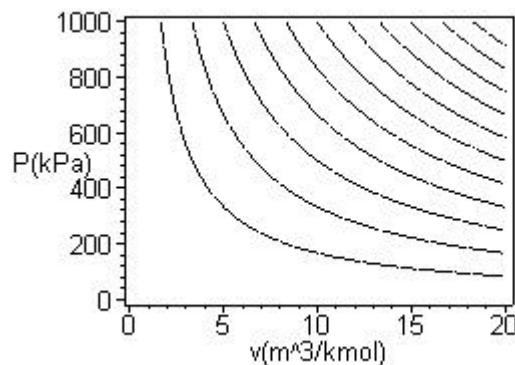


Figura 4.2 – Isotermas en el plano P - v de un gas ideal. Imagen dibujada con el comando de Maple:

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

1.2 ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA

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

1.2.1 Experiencia de Joule

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

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

$$\Delta \underline{U} = Q - W = 0$$

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

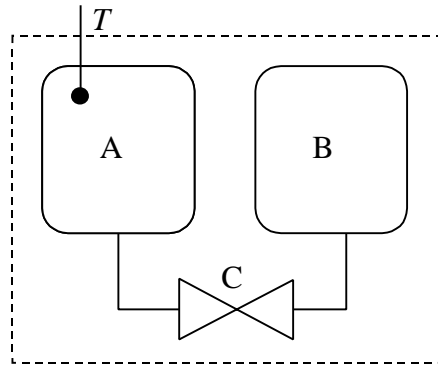


Figura 4.3 – *Experiencia de Joule.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.2 Energía interna y entalpía de un Gas Ideal

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. EL GAS PERFECTO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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).

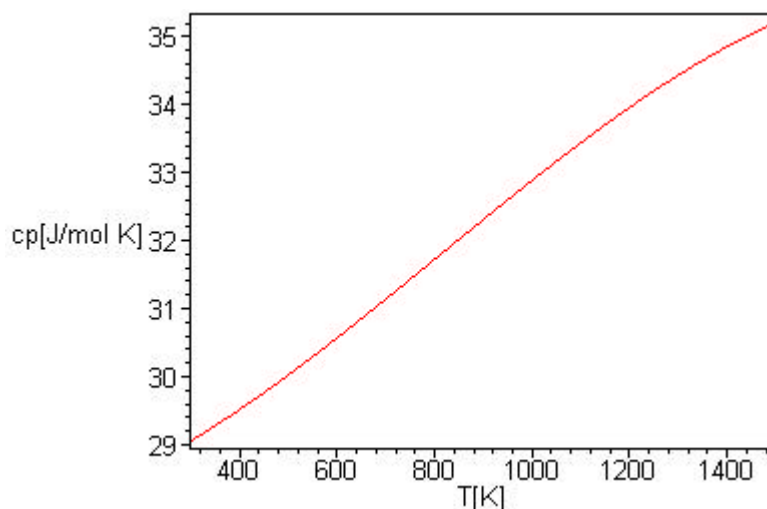


Figura 4.4 – Calor molar isobaro del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con el comando de Maple:

```
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]']);
```

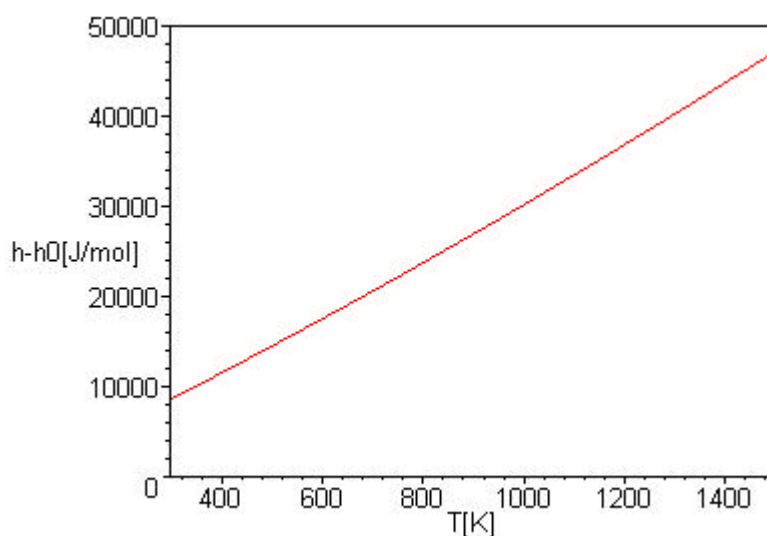


Figura 4.5 – Entalpía molar del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con Maple:

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

Ejemplo 4.1

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

Solución

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

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

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

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

La variación de entalpía será

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

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

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

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

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

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

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

La suposición de gas perfecto biatómico daría los siguientes resultados:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Nótese el efecto del peso molecular.

3. PROCESOS CUASISTÁTICOS EN GASES IDEALES

Consideramos ahora varios procesos elementales cuasistáticos 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 cuasistáticos 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 cuasistáticos.

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

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

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

3.1 PROCESO ISOCORO

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

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

y para c_V constante,

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

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

3.2 PROCESO ISOBARO

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

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

y el calor se deduce de la Primera Ley,

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

que para c_P constante es

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

3.3 PROCESO ISOTERMO

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

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

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 $dQ = 0$, y la Primera Ley en forma diferencial es

$$dU = -dW \quad [4.27]$$

y para un proceso cuasiestático

$$mc_v dT = -PdV$$

Dividiendo ambos miembros por $mRT = PV$ se deduce

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

que integrando para c_v constante conduce a

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

o bien

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

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

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

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

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

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

$$W = \frac{1}{k-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) \quad [4.32]$$

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

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

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

4. EL PROCESO POLITRÓPICO

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

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

Los procesos habituales de compresión o expansión de gases no son adiabáticos ni isoterms. 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):

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

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

$$mcdT = \mathcal{Q} - \mathcal{W}_d \quad \text{siendo } \mathcal{W}_d \leq 0 \quad [4.35]$$

Sustituyendo [4.35] en [4.34] queda

$$dU = mcdT - PdV$$

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 4.2 – *Diversas expresiones de la ecuación de la línea de estados de un proceso politrópico en un gas ideal.*

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

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

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

de donde se deducen las siguientes expresiones:

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

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

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

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

$$Q = \Delta U + W = mc_v(T_2 - T_1) + \frac{mR}{n-1}(T_2 - T_1) = mR(T_2 - T_1) \left[\frac{1}{k-1} - \frac{1}{n-1} \right]$$

de donde

$$Q = \left[\frac{(n-k)mR}{(n-1)(k-1)} \right] (T_2 - T_1) = mc_v \left[\frac{n-k}{n-1} \right] (T_2 - T_1) = mc_n(T_2 - T_1) \quad [4.42]$$

siendo

$$c_n = c_v \left[\frac{n-k}{n-1} \right]$$

Ejemplo 4.2

A partir del Primer Principio, demostrar que para un gas ideal ($Pv = RT$, $du = c_v dT$), el exponente politrópico ($Pv^n = \text{cte.}$) de una expansión o compresión adiabática viene dado por $n = 1 + R/c_v = c_p/c_v = k$.

Solución

$$\begin{aligned} q = 0 &\Rightarrow w = -\Delta u; \quad \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1); \\ w &= \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{P_1 v_1^n}{v^n} dv = P_1 v_1^n \frac{v_2^{1-n} - v_1^{1-n}}{1-n} = \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{1-n} = \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1); \\ w = -\Delta u &\Rightarrow \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1) = -c_v (T_2 - T_1) \Rightarrow n = 1 + \frac{R}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = k, \text{ q.d.e.} \end{aligned}$$

Ejemplo 4.3

No todos los procesos en gas ideal son politrópicos. Por ejemplo, deducimos ahora la proyección en el plano P-v (es decir, la ELE) de un proceso de expansión adiabática cuasiestática con rozamiento constante de valor r , sin otros tipos de trabajo.

Solución

La expresión del P1 en proceso cuasiestático es

$$dU = mc_v dT = -\delta W = -P_e dv$$

Por equilibrio de fuerzas (proceso cuasiestático),

$$P = P_e + r \Rightarrow mc_v dT = -(P - r)dv$$

A partir de $mRT = PV$ se deduce $mdT = (PdV + VdP)/R$, que sustituyendo queda

$$(c_v/R)(PdV + VdP) = -(P - r)dV \quad \therefore (c_v P/R + P - r)dV + (c_v/R) VdP = 0$$

Agrupando términos se llega a la expresión diferencial de la ELE; en función de volúmenes específicos:

$$k \, dv/v + dP/(P - rR/c_p) = 0$$

que integrando para $k = \text{cte.}$ queda

$$(P - rR/c_p)v^k = \text{cte.}$$

que evidentemente no es la ecuación de una politrópica.

No obstante, el trabajo en un proceso de estas características se puede calcular por el P1, sin necesidad de conocer la ELE:

$$W = -mc_v\Delta T = -(P_2V_2 - P_1V_1)/(k - 1)$$

5. BIBLIOGRAFÍA

- 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.

6. APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A GASES IDEALES

Ejemplo 4.4

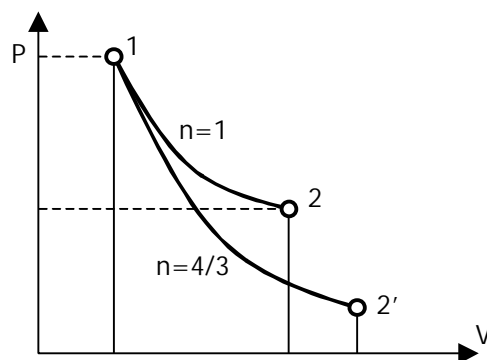
Un gas perfecto monoatómico sufre dos transformaciones politrópicas reversibles de clases $\tau = \infty$ y $\tau = 3$ desde el mismo estado inicial, que producen el mismo trabajo. En la primera transformación la presión se reduce a la mitad y la temperatura inicial es de 500 K. Calcular la temperatura final en la politrópica $\tau = 3$ y el calor intercambiado en ambas transformaciones.

Dato: Relación entre el exponente politrópico n y la clase τ : $n = 1 + 1/\tau$.

Solución

Se sabe, por tratarse de un gas ideal monoatómico, que $c_v = 3R/2$ y $c_p = 5R/2$.

Para $\tau = \infty$, $n = 1$ y para $\tau = 3$, $n = 4/3$.



El trabajo de un proceso politrópico en gas ideal es

$$W_2 = \frac{NR(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

Esta fórmula es aplicable al segundo proceso. El primer proceso, por contra, es isoterma 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:

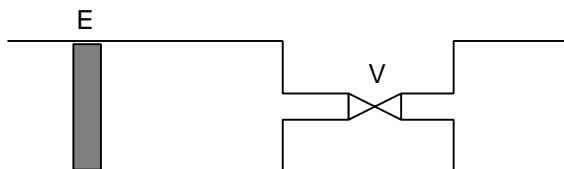
Proceso 1: $q - w = \Delta u = 0$ (dado que el proceso es isoterma)

$$q_1 = w_1 = 500R \cdot \ln 2 = \mathbf{2881,41 \text{ J/mol}}$$

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, $Q_{12} = 0$

$$W_{12} = -\Delta U_{12} = N c_v (T_2 - T_1) \quad [1]$$

Para determinar el número de moles N , se parte de la ecuación de estado del gas ideal en el estado 1: $N = P_1 V_1 / RT_1 = 0,807 \text{ mol}$

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], $W_{12} = \mathbf{-1612,2 \text{ J}}$

Por el P1, $\Delta U_{12} = -W_{12} = \mathbf{1612,2 \text{ J}}$

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 $DU_{23} = 0$.

Proceso 3-1: Por tratarse de un proceso cíclico $DU_{total} = DU_{12} + DU_{23} + DU_{31} = 0$ \Rightarrow $DU_{31} = -1612,2 \text{ J}$.

Por ser a $V = \text{cte.} \Rightarrow W_{31} = 0$.

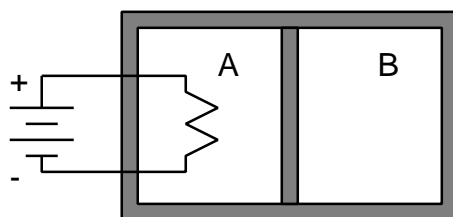
Por el (P1) $\Rightarrow Q_{31} = DU_{31} = -1612,2 \text{ J}$.

Ejemplo 4.6

Un cilindro rígido de paredes adiabáticas, tiene un pistón, también adiabático, que puede moverse libremente sin rozamiento dentro del cilindro.

Inicialmente, el pistón divide al cilindro en dos partes iguales, denominadas A y B en la figura, y cada parte contiene 1 mol del mismo gas ideal a 300 K de temperatura y 100 kPa de presión.

Se instala en la parte A un calentador eléctrico por el cual se hace pasar una corriente de modo que aumente muy lentamente la temperatura de la parte A hasta 600 K.



Suponiendo despreciables las capacidades caloríficas del cilindro y del pistón y sabiendo que el calor específico del gas ideal es $c_v = 5R/2$, se pide hallar: (a) presión final de ambos compartimentos A y B; (b) temperatura final del compartimento B; (c) trabajo eléctrico suministrado al sistema por el calentador.

Solución

(a) En la cámara B se da una compresión adiabática, cuasiestática y sin rozamiento. Así, puede decirse que $Q_B = 0$ y que

$$P_B V_B^k = \text{cte.} \quad [1]$$

$$\text{donde: } k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4$$

El volumen total del sistema a lo largo del proceso es constante:

$$V_{A1} + V_{B1} = V_{A2} + V_{B2} \quad [2]$$

Existe equilibrio mecánico, por lo que

$$P_{2A} = P_{2B} = P_2 \quad [3]$$

Ya que se trata de gases ideales, con [2] y [3] se puede escribir:

$$\frac{N_A R T_{A1}}{P_{A1}} + \frac{N_B R T_{B1}}{P_{B1}} = \frac{N_A R T_{A2}}{P_{A2}} + \frac{N_B R T_{B2}}{P_{B2}} \quad \therefore \quad \frac{2T_1}{P_1} = \frac{T_{A2} + T_{B2}}{P_2} \quad [4]$$

De [1]:

$$P_{B1} V_{B1}^k = P_{B2} V_{B2}^k \quad \therefore \quad P_{B1} \left(\frac{N_B R T_{B1}}{P_{B1}} \right)^k = P_{B2} \left(\frac{N_B R T_{B2}}{P_{B2}} \right)^k \quad \therefore \quad \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left(\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [5]$$

Se tienen dos ecuaciones ([4] y [5]) y dos incógnitas (T_{B2} y P_{B2}); resolviendo:

$$[4]: \frac{2P_2}{P_1} = \frac{T_{A2}}{T_{A1}} + \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \frac{600}{300} + \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

$$2\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 2 + \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Por tanteos, se obtiene que $P_2/P_1 = 1,569$, de donde **$P_2 = 156,9 \text{ kPa}$** .

(b) De [5], **$T_{B2} = 300 \cdot (1,569)^{0,4/1,4} = 341,2 \text{ K}$** .

(c) Aplicando el P1, $\Delta U_A = Q_A - W_A - W_{el} = -W_A - W_{el}$

$$\Delta U_B = Q_B - W_B = -W_B$$

por otra parte, $W_A = -W_B$

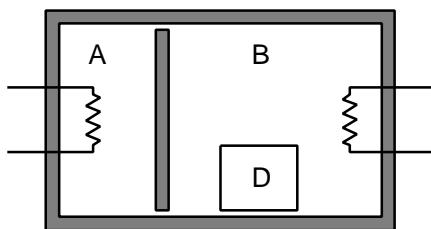
Con estas ecuaciones se concluye que :

$$W_{el} = -(\Delta U_A + \Delta U_B) = -\Delta U = -[N_A C_V (T_{2A} - T_{1A}) + N_B C_V (T_{2B} - T_1)] =$$

$$= -[1,5/2 \cdot 8,314 (600 - 300) + 1,5/2 \cdot 8,314 (341,2 - 300)] = \mathbf{-7092 \text{ J}}.$$

Ejemplo 4.7

Se dispone de un recipiente cerrado y aislado térmicamente, cuyo interior está dividido en dos cámaras A y B, por un émbolo libre sin rozamiento y también aislado. Cada cámara está provista de un sistema de calefacción eléctrica alimentado desde el exterior. En A hay 2 mol de un gas ideal biatómico a 300 K y 1 bar. En B hay cierta cantidad del mismo gas a igual presión y temperatura que en A, y además un depósito de 50 litros, de pared rígida y diatérmica, lleno con otra cantidad del mismo gas a la presión inicial de 3 bar. El volumen inicial de B (incluyendo el depósito D) es 3 veces el de A. El sistema experimenta la siguiente evolución:



1ª etapa: Mediante los sistemas eléctricos citados se calientan ambas cámaras, con lo que el émbolo se desplaza, interrumpiéndose el calentamiento cuando la temperatura del gas A alcanza los 600 K. El gas en A ha sufrido en la operación un proceso reversible y politrópico, de ecuación $Pv^{-2} = \text{cte}$.

2ª etapa: Concluida la 1ª etapa, se bloquea el émbolo y se quita su aislamiento térmico. Al alcanzarse el nuevo equilibrio térmico, el depósito que hay en B se rompe.

Se pide: (a) presión y temperatura en la cámara B al final de la 1ª etapa; (b) calor suministrado a cada cámara en julios; (c) temperatura en ambas cámaras al final de la 2ª etapa; (d) exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de su rotura.

Solución

a) Presión y temperatura en la cámara B al final de la primera etapa.

Tomaremos $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 8,314 \text{ kPa} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K}$.

- Estado 1:

$N_{A1} = N_A = 2 \text{ mol}$ (dato); $T_{A1} = 300 \text{ K}$ (dato); $P_{A1} = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ (dato)

$$\therefore V_{A1} = N_A R T_{A1} / P_{A1} = 2 \cdot 8,314 \cdot 300 / 100 = 49,89 \text{ l}$$

$T_{B1} = T_{A1} = 300 \text{ K}$ (dato); $P_{B1} = P_{A1} = 100 \text{ kPa}$ (dato)

$$V_{B1} + 50 = 3 V_{A1} = 149,66 \text{ l} \quad \therefore V_{B1} = 99,66 \text{ l}$$

$$\therefore N_{B1} = N_B = P_{B1} V_{B1} / R T_{B1} = 100 \cdot 99,66 / (8,314 \cdot 300) = 3,995 \text{ mol}$$

$$T_{D1} = T_{B1} = 300 \text{ K}; \quad P_{D1} = 3 \text{ bar} = 300 \text{ kPa (dato)}; \quad V_{D1} = 50 \text{ l (dato)}$$

$$\therefore N_{D1} = N_D = P_{D1} V_D / (R T_{D1}) = 300 \cdot 50 / (8,314 \cdot 300) = 6,014 \text{ mol}$$

- Estado 2:

$$T_{A2} = 600 \text{ K (dato)}$$

$$P_A V_A^{-2} = \text{cte.} \therefore \frac{T_{A2}}{T_{A1}} = \left(\frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \therefore P_{A2} = P_{A1} \left(\frac{T_{A2}}{T_{A1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 100 \left(\frac{600}{300} \right)^{\frac{-2}{-2-1}} = 158,7 \text{ kPa}$$

$$\therefore V_{A2} = N_A R T_{A2} / P_{A2} = (2 \cdot 8,314 \cdot 600) / 158,7 = 62,85 \text{ l}$$

$$P_{B2} = P_{A2} = \underline{158,7 \text{ kPa}}$$

$$V_{B2} + V_{D2} + V_{A2} = V_{B1} + V_{D1} + V_{A1} \therefore$$

$$V_{B2} = V_{B1} + (V_{A1} - V_{A2}) = 99,66 + (49,89 - 62,85) = 86,69 \text{ l}$$

$$\therefore T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / (N_B R) = 158,7 \cdot 86,69 / (3,995 \cdot 8,314) = \underline{414,26 \text{ K}}$$

$$V_{D2} = V_D = 50 \text{ l}$$

$$T_{D2} = T_{B2} = 414,26 \text{ K}$$

$$\therefore P_{D2} = N_D R T_{D2} / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 414,26 / 50 = 414,3 \text{ kPa}$$

b) Calor suministrado a cada cámara en julios.

$$W_A = -N_A R (T_{A2} - T_{A1}) / (n - 1) = -2 \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) / (-2 - 1) = 1\,663 \text{ J}$$

$$\Delta U_A = N_A C_V (T_{A2} - T_{A1}) = 2 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) = 12\,472 \text{ J}$$

$$\therefore Q_A = W_A + \Delta U_A = 1\,663 + 12\,471 = \underline{14\,134 \text{ J}}$$

$$W_B = -W_A = -1\,663 \text{ J}$$

$$\Delta U_B = N_B C_V (T_{B2} - T_{B1}) = 3,995 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = 9\,488 \text{ J}$$

$$\therefore Q_B = W_B + \Delta U_B = -1\,663 + 9\,488 = \underline{7\,825 \text{ J}}$$

$$W_D = 0$$

$$\therefore Q_D = \Delta U_D = N_D C_V (T_{D2} - T_{D1}) = 6,014 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = \underline{14\,283 \text{ J}}$$

$$Q_i = Q_A = 14\,134 \text{ J}$$

$$Q_d = Q_B + Q_D = 22\,108 \text{ J}$$

c) Temperatura en ambas cámaras al final de la segunda etapa.

$$\text{- Estado 3: } T_{A3} = T_{B3} = T_{D3} = T_3$$

$$Q=0, W=0 \therefore \Delta U_{23} = 0 \therefore (\Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_D)_{23} = 0$$

$$N_A C_V (T_3 - T_{A2}) + N_B C_V (T_3 - T_{B2}) + N_D C_V (T_3 - T_{D2}) = 0$$

$$\therefore T_3 = (N_A T_{A2} + N_B T_{B2} + N_D T_{D2}) / (N_A + N_B + N_D) = \\ = (2 \cdot 600 + 3,995 \cdot 414,26 + 6,014 \cdot 414,26) / (2 + 3,995 + 6,014) = \underline{445,19 \text{ K}}$$

d) Exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de la rotura.

$$V_{B3} = V_{B2} = 86,69 \text{ l}$$

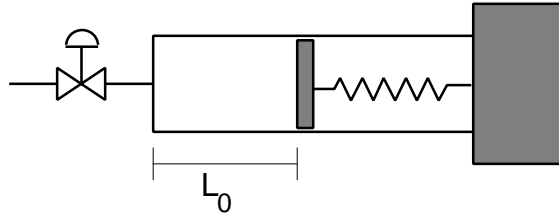
$$P_{B3} = N_B R T_3 / V_{B3} = 3,995 \cdot 8,314 \cdot 445,19 / 86,69 = 170,6 \text{ kPa} = 1,706 \text{ bar}$$

$$P_{D3} = N_D R T_3 / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 445,19 / 50 = 445,2 \text{ kPa} = 4,452 \text{ bar}$$

$$\therefore P_{D3} - P_{B3} = 445,2 - 170,6 = 274,6 \text{ kPa} = \underline{2,746 \text{ bar}}$$

7. PROBLEMAS PROPUESTOS

- 4.1. Se considera el recipiente cilíndrico de la figura, de paredes diatérmicas. La longitud del muelle, cuando sobre él no actúa ninguna fuerza, es igual a la altura del cilindro, siendo su constante de recuperación igual a k . Se supondrá despreciable el espesor del pistón. Por la válvula indicada en la figura se introduce una cierta cantidad de gas ideal, con un calor específico a volumen constante igual a c_v , con lo cual el muelle se comprime una longitud L_0 .



Suministramos calor al gas muy lentamente, por lo que el gas se expande y efectúa un trabajo sobre el muelle. Se desea saber la cantidad de calor absorbida por el gas cuando su volumen llega a ser el doble del inicial, sabiendo que no hay rozamientos entre cilindro y pistón.

Datos: $c_v = 12,471 \text{ J/mol K}$; $k = 4,0 \text{ N/m}$; $L_0 = 0,50 \text{ m}$.

Solución: $Q = 3kL_0^2 (1/2 + c_v/R) = 6 \text{ J}$.

- 4.2. Un sistema cerrado consiste en un gas ideal con masa m y razón de calores específicos k . Si los efectos de energía cinética y potencial son despreciables, demostrar que para *cualquier* proceso adiabático el trabajo es

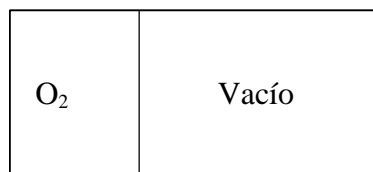
$$W = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1 - k}$$

Solución: $W = Q - \Delta U = -\int_1^2 dU = -mc_v(T_2 - T_1)$; $c_v = kc_p = k(c_v + R) \Rightarrow c_v = \frac{R}{k-1}$, q.d.e.

- 4.3. Un depósito de $0,08 \text{ m}^3$, mostrado en la figura, está dividido en dos partes. La primera parte, de $0,03 \text{ m}^3$ de volumen, contiene oxígeno a 300 kPa , 27°C . La segunda, de $0,05 \text{ m}^3$ de volumen, está a vacío. Se rompe el tabique de separación y el gas se expande hasta ocupar todo el depósito.

Suponer el oxígeno como gas ideal con $M = 32$, $k = 1,4$.

Determinar el estado final del sistema, y las interacciones de trabajo y calor en el proceso, si (a) el depósito está en contacto con un foco térmico a 27°C ; (b) si el depósito está aislado.



Solución: (a) $T_2 = 300,15 \text{ K}$, $P_2 = 112,5 \text{ kPa}$, $W = 0$, $Q = 0$; (b) $T_2 = 300,15 \text{ K}$, $P_2 = 112,5 \text{ kPa}$, $W = 0$, $Q = 0$.

- 4.4.** La energía interna de un cierto gas ideal viene dada por $u = R[(a - T) - a \ln(a - T)]$, donde R es la constante de los gases y a otra constante. Calcular c_P , c_V y el índice adiabático k .

Solución: $c_V = RT/(a - T)$; $c_P = Ra/(a - T)$; $k = a/T$.

- 4.5.** Una locomotora choca contra un amortiguador neumático formado por dos cilindros gemelos de 25 cm de diámetro y 75 cm de longitud, donde hay aire a 100 kPa y 22 °C, y hace retroceder 60 cm los émbolos de los cilindros. Calcular la presión y temperatura final del aire encerrado y el trabajo de compresión en cada cilindro, si la compresión es adiabática. ¿Cuál sería el trabajo si la compresión fuera isoterma? Suponer procesos cuasiestáticos.

Calor específico del aire: $c_P = 1,00$ kJ/kg K.

- 4.6.** Un parachoques está constituido por dos amortiguadores de un cuerpo de bomba, de 10 litros cada uno, con aire. Choca un vagón de 10 t a velocidad de 2,7 km/h y se para. Supuesto rozamiento nulo, y que la temperatura inicial del aire es de 17 °C y 1 bar de presión, calcular T_2 , P_2 y V_2 .

Suponer para el aire $k = 1,41$; $R = 287$ J/kgK.

Solución: 184,2 °C; 3,29 dm³; 4,78 bar.

- 4.7.** Un sistema de 1 kg de oxígeno (O₂) en las condiciones iniciales de $P_1 = 0,15$ MPa y $v_1 = 0,6$ m³/kg experimenta un proceso cuasiestático que puede ser descrito por una línea recta en el diagrama P - v , hasta el estado final de $P_2 = 15$ MPa y $T_2 = 250$ °C. Determinar las interacciones de calor y trabajo en este proceso.

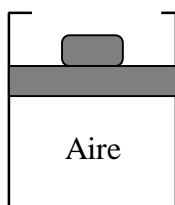
Solución: $W = -4476,4$ kJ; $Q = -4361,7$ kJ.

- 4.9.** Se expansionan 5 m³ de un gas ideal, que está a 0,4 MPa y 77 °C, hasta 50 m³ y 0,1 MPa, según un proceso politrópico. Calcular: (a) índice politrópico n ; (b) trabajo de expansión; (c) variación de energía interna; (d) cantidad de calor intercambiado.

Se supondrá que el proceso es cuasiestático sin rozamiento y que el índice adiabático k es constante e igual a 1,4.

Solución: (a) 0,602; (b) 7538 kJ; (c) 7502 kJ; (d) 15 040 kJ.

- 4.10.** El cilindro vertical de la figura contiene 2 kg de aire a 20 °C y 0,5 MPa, y está cubierto por un pistón. Se transfiere calor al aire lentamente hasta que el pistón alcanza el tope. En ese estado, el volumen del cilindro es de 0,8 m³. Se continúa calentando hasta que la presión alcanza 2 MPa. Determinar: (a) la temperatura final en el cilindro; (b) las interacciones de calor y trabajo del aire.



Solución: (a) 2517 °C; (b) $Q = 3812$ kJ; $W = 232$ kJ.

- 4.11.** Un cilindro aislado térmicamente contiene 0,2 kg de nitrógeno (N_2) a 3,5 MPa y 400 °C. El cilindro está cubierto por un pistón también aislado, de 50 kg, cuya área es de 180 cm², y soporta una carga adicional de 150 kg. El pistón se mantiene en su lugar mediante un tope. Se elimina el tope y el pistón asciende, oscila durante unos instantes, y finalmente se detiene. Suponer que la presión atmosférica es de 100 kPa.

Determinar cuánto asciende el pistón.

Solución: 7,12 m.

- 4.12.** Se considera el sistema formado por un cilindro de paredes diatérmicas provisto de un émbolo y en cuyo interior hay 1 mol de un gas ideal. Sumergido el sistema en un baño termostático a la temperatura constante T_1 , la presión del gas resulta ser P_1 .

1) Si el gas se expande a velocidad despreciable y en ausencia de rozamientos, hasta la presión P_2 , ¿cuál será el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno?

2) Si entre el émbolo y el cilindro existe una fuerza de rozamiento constante e igual a $r \cdot A$ y el gas se expande, a velocidad despreciable, hasta la presión P_2 , ¿cuál sería el trabajo realizado por el sistema sobre su entorno?

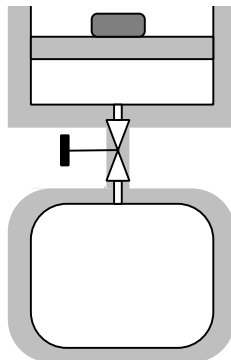
3) Si a la presión del gas sólo se opone la presión atmosférica P_0 , en ausencia de rozamientos, ¿cuál sería el trabajo realizado por el sistema sobre su entorno?

4) Si a la expansión del gas sólo se oponen la presión atmosférica y la fuerza de rozamiento citada en el segundo apartado, ¿cuál sería el trabajo realizado por el sistema sobre su entorno?

Solución: $W_1 = -RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$; $W_2 = RT_1 \left[\ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{r}{P_2} \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \right]$; $W_3 = RT_1 \left(1 - \frac{P_0}{P_1} \right)$;

$$W_4 = \frac{P_0 RT_1}{P_1} \left(\frac{P_1}{P_0 + r} - 1 \right).$$

- 4.13.** Un depósito de 0,20 m³ contiene nitrógeno (gas ideal, $M = 28$, $k = 1,4$) a 2 MPa y 500 °C. El depósito está conectado a través de una válvula con un cilindro vertical que está cubierto con un pistón de peso 20 kN. El área del pistón es $A = 0,1$ m². Todo el sistema depósito-cilindro está bien aislado. La presión atmosférica es de 100 kPa.



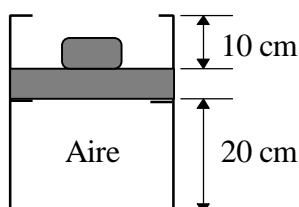
Inicialmente el cilindro no contiene nitrógeno. Se abre la válvula y fluye nitrógeno hasta que se igualan las presiones del cilindro y el depósito.

- (a) Determinar la temperatura final en el cilindro si la temperatura final del tanque es 250 °C.
 (b) Calcular la masa de nitrógeno que entra en el cilindro. (c) ¿Cuánto asciende el pistón en el proceso?

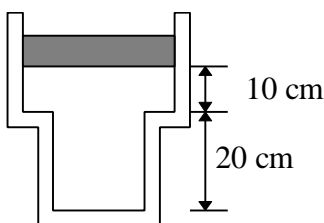
(Nota: comparar con el problema 3.3.)

Solución: (a) 603,1 K; (b) 1,3561 kg; (c) 8,10 m.

- 4.14.** Un cilindro contiene aire (gas ideal, $k = 1,4$, $M = 29$), y está cubierto por un pistón que puede moverse entre dos topes, como se muestra en la figura. La sección transversal del cilindro es de $0,1 \text{ m}^2$. El peso del pistón es de 2000 N, y la presión atmosférica de 100 kPa. Cuando el pistón se encuentra en la posición inferior, la presión en el interior del cilindro es de 80 kPa, y la temperatura de 100°C . El aire comienza a calentarse desde el exterior, y al poco rato el pistón empieza a ascender hasta que llega al tope superior. El calentamiento continúa hasta que la temperatura alcanza 727°C .



- (a) Representar el proceso en un diagrama $P-v$. (b) ¿Cuál es la temperatura del aire contenido en el cilindro en el momento en que el pistón comienza a ascender? (c) ¿Cuál es la temperatura del aire cuando el pistón alcanza el tope superior? (d) ¿Cuál es la presión final dentro del cilindro? (e) Determinar las variaciones de energía interna y entalpía del aire para el proceso completo. (f) Determinar las interacciones de calor y trabajo entre el sistema y su entorno para el proceso completo.
- 4.15.** Aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) está contenido en el sistema de la figura, de geometría cilíndrica. La sección transversal de la zona ancha es de $0,1 \text{ m}^2$, y $0,075 \text{ m}^2$ la de la zona estrecha. Cuando el cilindro se encuentra en la posición superior, la presión dentro del recipiente es de 5 MPa y la temperatura de 327°C . El aire se enfría, y el pistón baja hasta que llega al escalón. El aire continúa enfriándose hasta que la temperatura llega a 27°C .
- (a) Dibujar el proceso en un diagrama $P-v$. (b) ¿Cuál es la temperatura del aire cuando llega al escalón? (c) ¿Cuál es la presión del aire cuando su temperatura alcanza los 27°C ? (d) Calcular las interacciones de calor y trabajo durante el proceso completo. (e) Calcular la variación de energía y de entalpía del aire durante el proceso completo.

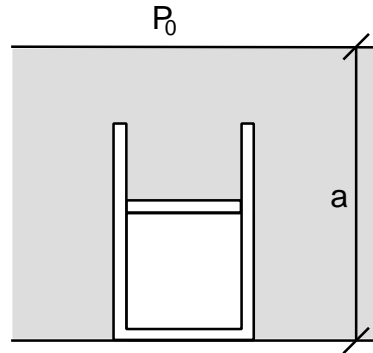


- 4.18.** Un cilindro adiabático, de 2 m^2 de sección, provisto de un émbolo también adiabático y que puede deslizarse sin rozamiento, contiene 1000 mol de un gas ideal de $c_p = 30 \text{ J/mol K}$, y está sumergido en el mar.

Cuando la marea está alta, la profundidad del agua es $a = 20 \text{ m}$, y el gas está a 300 K , en equilibrio. Sobre la superficie exterior del agua actúa en todo momento la presión atmosférica $P_0 = 100 \text{ kPa}$. La densidad del agua es $\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$.

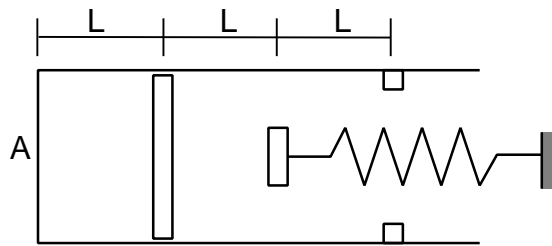
- a) ¿Cuánto debe bajar la marea para que el émbolo llegue a la superficie del agua?
b) ¿Cuál será la temperatura del gas en ese momento?

Considérese que el cilindro tiene la longitud exacta, de modo que ni se sale el émbolo ni se queda estancada agua dentro de las paredes del cilindro al final del proceso, y que la masa y el espesor del émbolo son despreciables.



Solución: (a) 10,385 m; (b) 231,3 K.

- 4.20.** (Examen del 12/09/97) El cilindro de la figura, de sección A (m^2), contiene un gas ideal biatómico a temperatura ambiente ($T_0=300$ K) y en equilibrio con la presión atmosférica ($P_0=1$ bar). El pistón desliza sin fricción, y su masa y espesor son despreciables. La posición inicial del pistón es L (m). A una distancia L del pistón se encuentra el extremo de un muelle de constante k (N/m), que se encuentra relajado. A distancia L del extremo del muelle, el cilindro tiene unos topes para impedir el desplazamiento del pistón.



Se comunica calor al gas lentamente desde una fuente exterior, hasta que la temperatura alcanza 2100 K. Se sabe que la presión en el instante en que el pistón entra en contacto con los topes es de 2 bar. Se pide:

- Presión final del gas.
- Representación del proceso en un diagrama P-V.
- Calor total aportado al gas.
- Trabajo hecho por el gas contra el muelle.
- Variación de entropía del gas.

Nota: Expresar los resultados en unidades SI en función de A y L .

Tema 5 - EL VOLUMEN DE CONTROL

ÍNDICE

1.	TRANSICIÓN DE MASA DE CONTROL A VOLUMEN DE CONTROL	5.1
2.	CONSERVACIÓN DE LA MASA EN UN VOLUMEN DE CONTROL	5.3
2.1	DESARROLLO DEL BALANCE DE MATERIA	5.3
2.2	EXPRESIÓN DEL CAUDAL MÁSSICO	5.4
2.3	FLUJO UNIDIMENSIONAL	5.5
2.4	BALANCE DE MATERIA EN ESTADO ESTACIONARIO	5.5
3.	CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN UN VOLUMEN DE CONTROL	5.5
3.1	TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS. TRABAJO TÉCNICO	5.6
3.2	EXPRESIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA	5.7
3.3	BALANCES DE ENERGÍA EN ESTADO ESTACIONARIO	5.8
4.	ANÁLISIS DE VOLUMENES DE CONTROL EN ESTADO ESTACIONARIO	5.8
4.1	TOBERAS Y DIFUSORES	5.9
4.2	DISPOSITIVOS DE ESTRANGULACIÓN	5.9
4.3	TURBINAS, COMPRESORES Y BOMBAS	5.9
4.4	INTERCAMBIADORES DE CALOR	5.10
5.	ANÁLISIS DE TRANSITORIOS	5.11
5.1	LLENADO DE DEPÓSITOS	5.11
5.2	VACIADO DE DEPÓSITOS	5.12
6.	BIBLIOGRAFÍA	5.12
7.	EJEMPLOS DE SISTEMAS ABIERTOS	5.12
8.	PROBLEMAS PROPUESTOS	5.19

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

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.

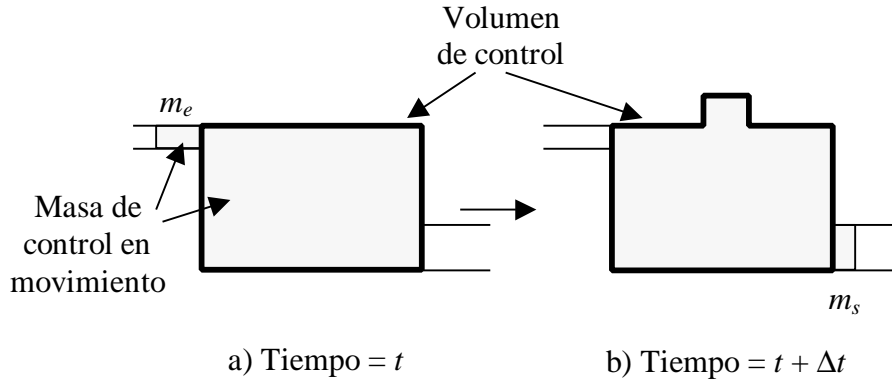


Figura 5.1 – Volumen de control y sistema cerrado relacionado con él.

Se considera ahora el cambio de una propiedad extensiva Π para un proceso que transcurre entre los tiempos t y $t + \Delta t$. La variación de Π para el sistema cerrado es

$$\Delta \Pi = \Pi(t + \Delta t) - \Pi(t) \quad [5.1]$$

Para el volumen de control el cambio de Π es

$$\Delta \Pi_{vc} = \Pi_{vc}(t + \Delta t) - \Pi_{vc}(t) \quad [5.2]$$

donde el subíndice vc indica *volumen de control*. En el instante t la masa de control ocupa el volumen de control, más el elemento de materia m_e :

$$\Pi(t) = \Pi_{vc}(t) + \Pi_e \quad [5.3]$$

Π_e es el valor de la propiedad extensiva en el elemento de materia que ha entrado al sistema. En el tiempo $t + \Delta t$, la propiedad Π del sistema cerrado en movimiento (zona punteada en la Figura 5.1) se puede relacionar con la del volumen de control (línea gruesa):

$$\Pi(t + \Delta t) = \Pi_{vc}(t + \Delta t) + \Pi_s \quad [5.4]$$

donde Π_s es la propiedad del elemento de materia que ha salido del sistema.

La propiedad específica correspondiente a Π será $\pi = \Pi/m$. Dividiendo la masa de esos elementos por el tiempo transcurrido Δt , tendremos los caudales másicos entrantes y salientes:

$$\dot{m}_e = \frac{m_e}{\Delta t} \quad ; \quad \dot{m}_s = \frac{m_s}{\Delta t} \quad [5.5]$$

Por tanto, el valor de las propiedades Π_e y Π_s es

$$\Pi_e = \pi_e \dot{m}_e \Delta t \quad ; \quad \Pi_s = \pi_s \dot{m}_s \Delta t \quad [5.6]$$

Sustituyendo en [5.3] y [5.4], se puede expresar la variación de la propiedad en el volumen de control como

$$\Pi_{vc}(t + \Delta t) - \Pi_{vc}(t) = \Pi(t + \Delta t) - \Pi(t) + \sum_e \mathbf{p}_e \dot{m}_e \Delta t - \sum_s \mathbf{p}_s \dot{m}_s \Delta t \quad [5.7]$$

Dividiendo por Δt y haciendo el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$, las diferencias de propiedad se transforman en derivadas con el tiempo; la ecuación [5.7] se puede escribir para un sistema más general con varios puertos de entrada y salida como

$$\left(\frac{d\Pi}{dt} \right)_{vc} = \frac{d\Pi}{dt} + \sum_e \mathbf{p}_e \dot{m}_e - \sum_s \mathbf{p}_s \dot{m}_s = \frac{d\Pi}{dt} + \sum_{i=1}^k \mathbf{p}_i \dot{m}_i \quad [5.8]$$

donde \dot{m}_i es positivo para la materia que entra en el volumen de control, y negativo para la que sale.

La ecuación [5.8] se puede integrar entre los tiempos t_1 y t_2 para expresar la variación de Π en el volumen de control entre los estados 1 y 2:

$$\Delta \Pi_{vc} = \Delta \Pi + \sum_e \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{p}_e \dot{m}_e dt - \sum_s \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{p}_s \dot{m}_s dt = \Delta \Pi + \sum_{i=1}^k \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{p}_i \dot{m}_i dt \quad [5.9]$$

Para el caso particular en el que π_i es uniforme en todo el puerto respectivo y no varía con el tiempo, la ecuación [5.9] se integra muy fácilmente:

$$\Delta \Pi_{vc} = \Delta \Pi + \sum_e \mathbf{p}_e m_e - \sum_s \mathbf{p}_s m_s = \Delta \Pi + \sum_{i=1}^k \mathbf{p}_i m_i \quad [5.10]$$

donde m_i es la masa total que entra en el volumen de control en el puerto i . Obviamente, si el puerto es de salida, m_i es negativo.

Las ecuaciones [5.8] y [5.10] expresan la transformación del balance en sistemas cerrados a volúmenes de control, y son muy útiles para extender el análisis termodinámico a los volúmenes de control.

2. CONSERVACIÓN DE LA MASA EN UN VOLUMEN DE CONTROL

2.1 DESARROLLO DEL BALANCE DE MATERIA

Derivamos ahora las ecuaciones de conservación de la masa en un volumen de control, a partir de las ecuaciones [5.8] y [5.10]. En este caso la propiedad extensiva es la masa: $\Pi = m$, y $\pi = 1$. De la ecuación [5.10],

$$\Delta m_{vc} = \Delta m + \sum_e m_e - \sum_s m_s = \Delta m + \sum_{i=1}^k m_i \quad [5.11]$$

Sin embargo, para un sistema cerrado, por definición, $\Delta m = 0$, por tanto

$$\Delta m_{vc} = \sum_e m_e - \sum_s m_s = \sum_{i=1}^k m_i \quad [\text{kg}] \quad (m_e > 0, m_s < 0) \quad [5.12]$$

es decir, lo que se acumula en el volumen de control es lo que entra menos lo que sale. Por tanto, la masa contenida en un volumen de control puede cambiar, a diferencia de lo que ocurre en un sistema cerrado.

La velocidad de variación de masa en el volumen de control se deduce de [5.8]:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{vc} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s = \sum_{i=1}^k \dot{m}_i \quad [\text{kg/s}] \quad [5.13]$$

La ecuación [5.13] indica que la velocidad de variación de la masa contenida en el volumen de control es el caudal neto de entrada a través de la frontera del volumen de control (entrada – salida).

2.2 EXPRESIÓN DEL CAUDAL MÁSIKO

El caudal másico [kg/s] se puede expresar en función de otras variables más sencillas de determinar experimentalmente: velocidad, sección de paso y densidad del fluido en circulación.

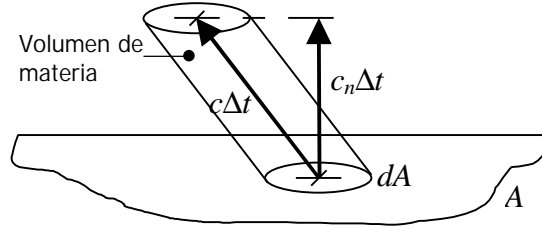


Figura 5.2 – Elemento de materia que atraviesa la superficie de control en un puerto del volumen de control, durante un tiempo Δt .

Nos fijamos en un elemento diferencial de la superficie de control en uno de sus puertos, dA . Cuando transcurre el tiempo Δt , ese elemento de superficie ha sido desplazado una cierta distancia $c\Delta t$, donde c es la velocidad local del fluido. La materia que ha atravesado la superficie de control es un cilindro oblicuo, de generatriz $c\Delta t$. El volumen de ese elemento de materia será $(c_n\Delta t)dA$, donde c_n es la componente normal de la velocidad del fluido. La masa de ese elemento de materia que ha atravesado dA será

$$dm = \rho(c_n\Delta t)dA$$

Luego el flujo de materia será la cantidad de materia dm que atraviesa la frontera por unidad de tiempo Δt , e integrada para toda el área de paso:

$$\dot{m} = \int_A \rho c_n dA \quad [\text{kg/s}] \quad [5.14]$$

La expresión [5.14] tiene en cuenta la posible variación de la densidad del fluido y su velocidad a lo largo del área de paso. Esta expresión se puede simplificar cuando se considera flujo unidimensional.

2.3 FLUJO UNIDIMENSIONAL

La simplificación de *flujo unidimensional* requiere dos condiciones:

- 1) El *flujo es normal* a las áreas de la frontera por donde entra o sale del volumen de control. (Esta condición se puede conseguir simplemente escogiendo una superficie de control que sea normal al flujo.)
- 2) *Todas las propiedades intensivas*, incluyendo la velocidad y la densidad, son *uniformes con la posición* sobre el área de la frontera donde entra o sale el flujo. (La velocidad sólo es homogénea en el área de una tubería si el fluido no tiene viscosidad –flujo potencial–. Sin embargo, siempre se pueden considerar valores medios globales.)

Para flujo unidimensional, la ecuación [5.14] se simplifica a

$$\dot{m} = \rho c A = \frac{\rho c A}{v} = \frac{\dot{V}}{v} \quad [\text{kg/s}] \quad [5.15]$$

donde c indica la velocidad media del fluido en el puerto considerado. cA es el caudal volumétrico [m^3/s].

2.4 BALANCE DE MATERIA EN ESTADO ESTACIONARIO

En estado estacionario todas las propiedades son invariantes con el tiempo, luego la variación (derivada) de cualquier propiedad con el tiempo es nula. Por tanto, el término $(dm/dt)_{vc} = 0$; la ecuación [5.13] queda

$$\sum_{i=1}^k \dot{m}_i = 0 \quad [\text{kg/s}] \quad [5.16]$$

o lo que es lo mismo,

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \quad [\text{kg/s}] \quad [5.17]$$

Es decir, los caudales totales de entrada y salida son iguales.

Que se cumpla la ecuación [5.17] no implica necesariamente que el régimen sea estacionario: deben ser invariantes *todas* las variables, no sólo la masa total del sistema.

3. CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA EN UN VOLUMEN DE CONTROL

Derivamos ahora las ecuaciones de conservación de la energía en un volumen de control, a partir de las ecuaciones [5.8] y [5.10]. En este caso la propiedad extensiva es la energía: $\Pi = E$ [J] y $\pi = e$ [J/kg ó J/mol].

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.

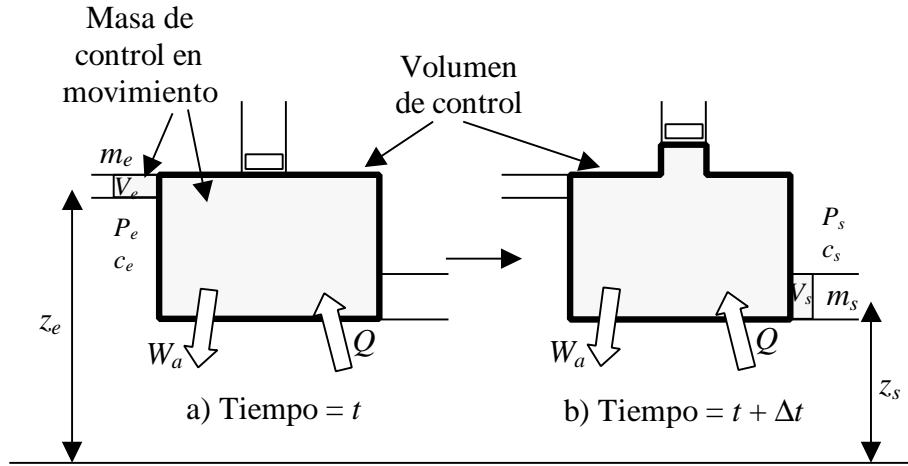


Figura 5.3 – Esquema empleado para desarrollar el balance de energía para un volumen de control, con un sistema cerrado en movimiento que pasa por él.

De la ecuación [5.10],

$$\Delta E_{vc} = \Delta E + \sum_e m_e e_e - \sum_s m_s e_s \quad [5.18]$$

La energía específica de la corriente que entra por cada puerto viene dada por

$$e_i = u_i + \frac{c_i^2}{2} + gz_i \quad [\text{J/kg}] \quad [5.19]$$

Pero la variación de energía en un sistema cerrado (balance de energía) es

$$\Delta E = Q - W \quad [5.20]$$

A continuación manipularemos el término de trabajo de la ecuación [5.20], para tener una expresión que incluya las interacciones de trabajo del volumen de control, y no de la masa de control en movimiento.

3.1 TRABAJO EN SISTEMAS ABIERTOS. TRABAJO TÉCNICO

En los sistemas abiertos puede haber trabajo de cambio de volumen ($\delta W = P_e dV$), igual que en sistemas cerrados. Sin embargo, es frecuente el intercambio de trabajo axial, o más generalmente **trabajo técnico**, no ligado a una variación de volumen del sistema abierto. Por su naturaleza, es evidente que todo el trabajo técnico es trabajo útil, a diferencia de lo que sucede con el trabajo de variación de volumen.

Las interacciones de trabajo de la ecuación [5.20] (trabajo del sistema cerrado en movimiento) se pueden separar en dos categorías: trabajo hecho en la frontera correspondiente a las entradas y salidas, y trabajo hecho en cualquier otro punto de las fronteras:

$$W = W_{\text{puertos}} + W_a \quad [5.21]$$

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 $\Delta V = -V_e$. Por tanto, en el puerto de entrada el trabajo del sistema es

$$W_e = -P_e V_e = -P_e m_e v_e \quad [5.22]$$

Del mismo modo, el trabajo en el puerto de salida es

$$W_s = P_s V_s = P_s m_s v_s \quad [5.23]$$

El trabajo en cada puerto se conoce también como **trabajo de flujo**: el producto Pv [J/kg] es el trabajo por unidad de masa que se aplica para hacer circular un fluido por una tubería. La interacción de trabajo de la masa de control en todos los puertos es

$$W_{\text{puertos}} = -\sum_e P_e v_e m_e + \sum_s P_s v_s m_s \quad [5.24]$$

Por tanto, el trabajo total del sistema cerrado es

$$W = W_a - \sum_e P_e v_e m_e + \sum_s P_s v_s m_s \quad [5.25]$$

El trabajo W_a es la interacción de **trabajo del volumen de control** con su entorno: incluye posibles cambios de volumen del volumen de control, pero sobre todo trabajo asociado a ejes giratorios; por eso se denomina también **trabajo axial**.

3.2 EXPRESIÓN DEL BALANCE DE ENERGÍA

Sustituyendo [5.25] en [5.20], y ésta en [5.18], se llega a

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e (e + Pv)_e m_e - \sum_s (e + Pv)_s m_s \quad [5.26]$$

El primer miembro de la ecuación [5.26] representa el cambio total de energía que tiene lugar dentro del volumen de control; el segundo miembro describe las interacciones en la frontera que producen este cambio.

Sustituyendo la energía específica, e , de la ecuación [5.19], queda

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e \left(u + Pv + \frac{c^2}{2} + gz\right)_e m_e - \sum_s \left(u + Pv + \frac{c^2}{2} + gz\right)_s m_s$$

y teniendo en cuenta la definición de entalpía, $u + Pv = h$:

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e m_e - \sum_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s m_s \quad [\text{J}] \quad [5.27]$$

El término $h + c^2/2 + z$ aparece con frecuencia en problemas de flujo. Se denomina **entalpía de estagnación**, y se representa como h^0 ,

$$h^0 = h + \frac{c^2}{2} + gz \quad [\text{J/kg}] \quad [5.28]$$

Sustituyendo [5.28] en [5.27] queda

$$\Delta E_{vc} = Q - W_a + \sum_e h_e^0 m_e - \sum_s h_s^0 m_s \quad [5.29]$$

Una expresión en forma de velocidades de entrada de calor, fluidos y producción de trabajo, equivalente a la [5.29], es

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e h_e^0 \dot{m}_e - \sum_s h_s^0 \dot{m}_s \quad [\text{J/s} \equiv \text{W}] \quad [5.30]$$

Las ecuaciones [5.27] y [5.30] 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 [5.30],

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \sum_s \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_s \dot{m}_s - \sum_e \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_e \dot{m}_e \quad [\text{J/s} \equiv \text{W}] \quad [5.31]$$

Primera Ley para **sistemas con una entrada y una salida**:

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right] = \Delta H + \Delta E_C + \Delta E_P \quad [5.32]$$

O bien, dividiendo por el caudal másico constante:

$$q - w_a = (h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad [\text{J/kg}] \quad [5.33]$$

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

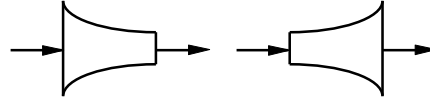


Figura 5.4 – Representación de toberas y difusores en diagramas de flujo.

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 [5.32] queda:

$$h_2 + \frac{c_2^2}{2} = h_1 + \frac{c_1^2}{2} \quad [5.34]$$

En una tobera, el diámetro es decreciente; como el caudal másico es constante, se cumple la ecuación de continuidad [5.15]:

$$\dot{m} = \dot{V}_1 \rho_1 A_1 = \dot{V}_2 \rho_2 A_2 \quad [5.35]$$

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 [5.35], aumenta la velocidad del fluido; por [5.34], 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

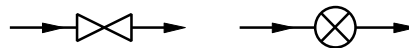


Figura 5.5 – Representación en diagramas de flujo de dispositivos de estrangulación.

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 [5.32] queda

$$h_2 = h_1 \quad [5.36]$$

4.3 TURBINAS, COMPRESORES Y BOMBAS

Turbinas:

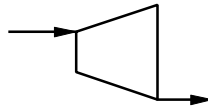


Figura 5.6 – Representación de turbinas en diagramas de flujo.

$$\dot{W}_a = \dot{m}(h_1^0 - h_2^0) \quad [5.37]$$

Bombas y compresores:

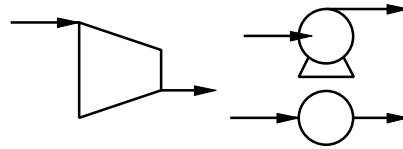


Figura 5.7 – Representación de compresores (gases) y bombas (líquidos) en diagramas de flujo.

$$-\dot{W}_a = \dot{m}(h_2^0 - h_1^0) - \dot{Q} \quad [5.38]$$

4.4 INTERCAMBIADORES DE CALOR

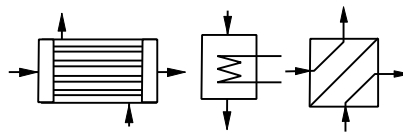


Figura 5.8 – Representación de intercambiadores de calor en diagramas de flujo.

$$\dot{Q} = \dot{m}_f(h_s - h_e)_f = \dot{m}_c(h_e - h_s)_c \quad [5.39]$$

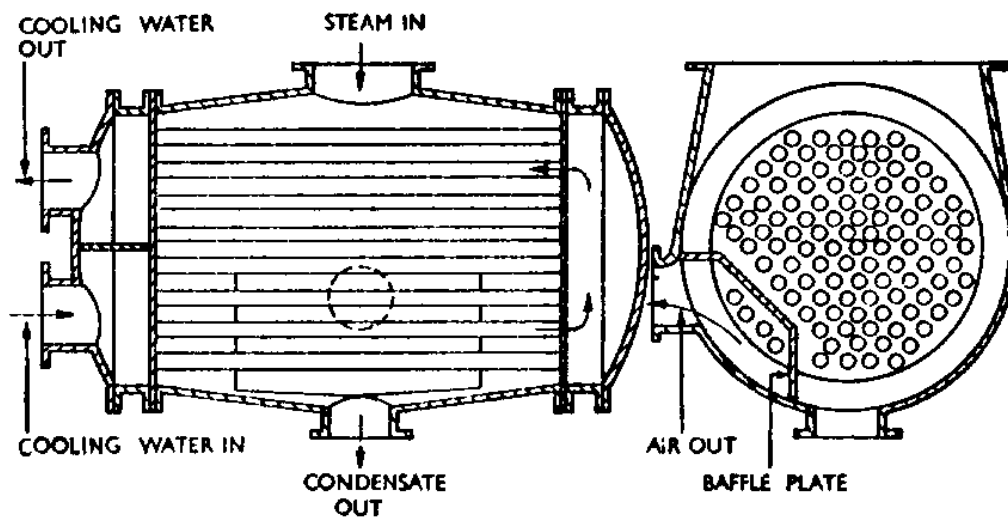
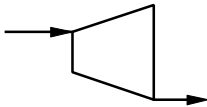
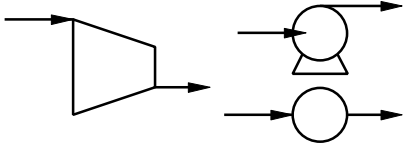

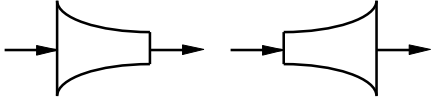
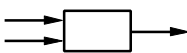

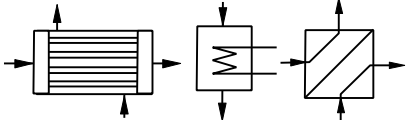


Figura 5.9 – Condensador.

En la Tabla siguiente se resumen las ecuaciones y símbolos de procesos continuos típicos.

CLASIFICACIÓN DE PROCESOS CONTINUOS				
Tipo de proceso		Equipos	Ecuaciones del modelo ($\dot{Q} - \dot{W}_a = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}C + \Delta \dot{E}P$)	Símbolo en diagramas de flujo
Procesos de trabajo ($\dot{W}_a \neq 0$)	Producción de potencia ($\dot{W}_a > 0$)	Turbinas (de gas o de vapor)	$Q \approx 0$ ó $Q < 0$ (pérdidas) $\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ ó $\Delta EC > 0$ $\Delta H < 0$ $\Rightarrow W_a = Q - \Delta H - \Delta EC > 0$	
	Impulsión de fluidos ($\dot{W}_a < 0$)	Compresores (gases) y bombas (líquidos)	$Q \approx 0$ ó $Q < 0$ (refrigeración) $\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Delta H > 0$ $\Rightarrow W_a = Q - \Delta H < 0$	
Procesos de derrame ($\dot{W}_a = 0$)	Adiabáticos ($\dot{Q} = 0$)	Circulación en tuberías	$\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow \Delta H = -\Delta EP$	
		Toberas y difusores	$\Delta EP \approx 0$ $\Rightarrow \Delta H = -\Delta EC$	
		Mezcla	$\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow \Delta H = 0$	
		Estrangulación	$\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow \Delta H = 0$	
	No adiabáticos ($\dot{Q} \neq 0$)	Intercambiadores de calor	$\Delta EP \approx 0$ $\Delta EC \approx 0$ $\Rightarrow Q = \Delta H_f = -\Delta H_c$	

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:

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = \dot{Q} - \dot{W}_a + \int_1^2 h_{sc}^0 dm \quad [5.40]$$

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 [5.40] las propiedades del fluido en la entrada.

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q - W_a + h_0(m_2 - m_1) \quad [5.41]$$

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 [5.40]:

$$m_2 u_2 - m_1 u_1 = Q - W_a + \int_1^2 h dm \quad [5.42]$$

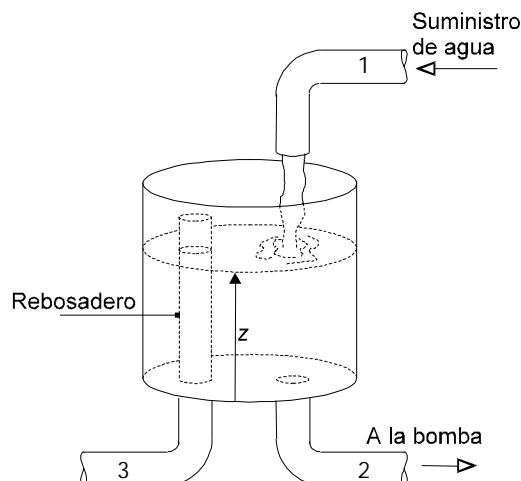
6. BIBLIOGRAFÍA

- 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.

7. EJEMPLOS DE SISTEMAS ABIERTOS

Ejemplo 5.1

Un tanque suministra agua a una bomba, según se muestra en la figura. El agua entra en el tanque a través de una tubería de 2,5 cm de diámetro con un caudal constante de 3,5 kg/s y sale para alimentar la bomba por otra tubería del mismo diámetro. El diámetro del tanque es de 45 cm y el tope de la tubería de 5 cm empleada de rebosadero se sitúa a 0,6 m del fondo del tanque. La velocidad c , en m/s, del agua que sale hacia la bomba varía con la altura z del agua en el tanque, en m, de acuerdo con $c = 4,505 z^{1/2}$. Determinar cuánto tiempo se necesitará para que el tanque inicialmente vacío alcance estado estacionario. En dicho estado, calcular la cantidad de agua, en kg/s, que abandona el tanque por la tubería que hace de rebosadero.



Solución

Para este problema pueden establecerse las siguientes hipótesis: la primera es que el desagüe es suficiente para desalojar todo el agua que entra, lo cual puede verse que es falso haciendo los cálculos cuando $z = 0$. La segunda es que el conjunto desagüe+rebosadero no es capaz de desalojar el agua que entra, hipótesis que se rechaza ante la falta de datos para demostrarlo. Se trabajará, pues, con la tercera hipótesis, la de que el desagüe no es capaz por sí solo de desalojar el agua entrante, pero que el conjunto desagüe+rebosadero sí lo es.

a) Puede establecerse, por la ley de la conservación de la masa para un volumen de control, que:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = \dot{m}_1 - (\dot{m}_2 + \dot{m}_3) \quad [1]$$

Inicialmente, al no haber llegado el agua al rebosadero, $\dot{m}_3 = 0$

$$m_{VC} = \rho V_{VC} = \rho A_t z = \rho \frac{\pi}{4} (D_t^2 - D_3^2) z$$

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \rho A_t \frac{dz}{dt}$$

Por flujo unidimensional en el desagüe (2), se establece que

$$\dot{m}_2 = \rho A_2 c_2 = \rho \frac{\pi}{4} D_2^2 4,505 \sqrt{z}$$

Sustituyendo en [1]:

$$\rho A_t \frac{dz}{dt} = \dot{m}_1 - \rho A_2 4,505 \sqrt{z}$$

Separando variables,

$$dt = \frac{\rho A_t}{\dot{m}_1 - A_2 4,505 \sqrt{z}} dz = \frac{a}{b - c \sqrt{z}} dz$$

siendo $a = \rho A_t = 1000 \cdot \pi/4 (0,45^2 - 0,05^2) = 157,08$

$$b = \dot{m}_1 = 3,5$$

$$c = \rho A_2 4,505 = 1000 \cdot \pi/4 \cdot 0,025^2 \cdot 4,505 = 2,2114$$

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: $z=0 \Rightarrow x=0$, $z=z_3 \Rightarrow x=\sqrt{z_3}$, resulta:

$$\begin{aligned} t &= \int_0^{z_3} \frac{a}{b - c \sqrt{z}} dz = a \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{2x dx}{b - cx} = -\frac{2a}{c} \int_0^{\sqrt{z_3}} \frac{x - \frac{b}{c} + \frac{b}{c}}{x - \frac{b}{c}} dx = -\frac{2a}{c} \left[x + \frac{b}{c} \ln \left(x - \frac{b}{c} \right) \right]_0^{\sqrt{z_3}} = \\ &= \frac{2ab}{c^2} \ln \frac{b}{b - c \sqrt{z_3}} - \frac{2a}{c} \sqrt{z_3} \end{aligned}$$

Sustituyendo, se obtiene $t = 41,1 \text{ s}$

b) Basándose de nuevo en la ley de la conservación de la masa para un volumen de control, y en la hipótesis con que se trabaja, puede decirse que una vez que el agua sale por el rebosadero nos encontramos ante flujo estacionario, y por tanto:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$\dot{m}_1 = 3,5 \text{ kg/s}$$

$$\dot{m}_2 = 4,505 \cdot z_3^{1/2} A_2 \cdot r = 4,505 \cdot \sqrt{0,6} \cdot \frac{P}{4} \cdot 0,025^2 \cdot 1000 = 1,713 \text{ kg/s}$$

$$\therefore \dot{m}_3 = 1,787 \text{ kg/s}$$

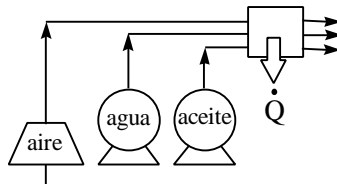
Ejemplo 5.2

(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.)

Fluido	Estado a la entrada	Estado a la salida	Altura de salida	Potencia de bombas	Velocidad de salida	Caudal
Aire	Gas a 15 °C	Gas a 40 °C	5 m	22 kW	120 m/s	1,6 kg/s
Agua	Líquido a 20 °C	Líquido a 45 °C	12 m	41 kW	Pequeña	3,2 kg/s
Aceite	Líquido a 200 °C	Líquido a ? °C	10 m	64 kW	Pequeña	2,7 kg/s

Solución



Aplicando el P1 a todo el sistema se tiene que:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P$$

$$\dot{Q} = -19 \text{ kW}$$

$$\dot{W} = -22 - 41 - 64 = -127 \text{ kW}$$

$$\Delta \dot{H} = \Delta \dot{H}_{\text{AGUA}} + \Delta \dot{H}_{\text{ACEITE}} + \Delta \dot{H}_{\text{AIRE}} =$$

$$= 3,2 \cdot 4,18 \cdot (45 - 20) + 2,7 \cdot 0,75 \cdot (T_2 - 473) + \frac{1,6}{29} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,3144 \cdot (40 - 15) \text{ [kW]}$$

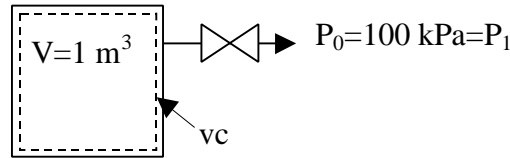
$$\Delta \dot{E}_C = \frac{1}{2} \dot{m}_{\text{AIRE}} (c_2^2 - c_1^2) = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \cdot 120^2 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right] = 11520 \text{ W} = 11,52 \text{ kW}$$

$$\Delta \dot{E}_P = \sum \dot{m}_i \Delta z = 9,8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] \cdot (3,2 \cdot 12 + 2,7 \cdot 10 + 1,6 \cdot 5) \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \text{m} \right] = 719,3 \text{ W} = 0,719 \text{ kW}$$

Sustituyendo todo en la ecuación del P1 y despejando, se obtiene $T_2 = 335,34 \text{ K} = 62,34 \text{ °C}$.

Ejemplo 5.3

Un depósito rígido de 1 m^3 contiene aire a 300 kPa y 300 K. Al abrir una válvula, el aire escapa lentamente hasta que la presión en el depósito disminuye hasta la presión atmosférica de 100 kPa. El aire en el depósito se somete a un proceso politrópico ($PV^n = \text{cte.}$), con $n = 1,2$. Determinar el calor transferido en este proceso.

Solución

$$P_1 = 300 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

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.

Balance de materia: sólo hay una corriente, la de salida. Como no hay reacción química dentro del recipiente, podemos plantear el balance de materia en moles:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{vc} = \sum_e \dot{N}_e - \sum_s \dot{N}_s = -\dot{N}_s \therefore dN = -\dot{N}_s dt$$

Balance de energía: el recipiente es rígido y no actúa ningún eje dentro de él, luego el trabajo del volumen de control es nulo.

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{vc} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \left(h_e + \frac{c_e^2}{2} + gz_e \right) \dot{m}_e - \sum_s \left(h_s + \frac{c_s^2}{2} + gz_s \right) \dot{m}_s = \dot{Q}_{vc} - h \dot{m}_s$$

donde h es la entalpía específica de la corriente de salida (que será la misma que la del interior del recipiente). Expresándola como entalpía molar y caudal molar queda

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{vc} - h \dot{N}_s \therefore dU = \dot{Q}_{vc} dt - h \dot{N}_s dt$$

Combinando con el balance de materia,

$$dU = \dot{Q} + h dN \therefore \dot{Q} = dU - h dN$$

Luego el cálculo del calor intercambiado Q requiere integrar esta expresión, para lo cual es necesario conocer cómo varía durante el proceso la entalpía molar con la masa contenida; se puede expresar en función de la temperatura y el volumen molar:

$$\dot{Q} = dU - c_p T d\left(\frac{V}{v}\right) = dU - V c_p T d\left(\frac{1}{v}\right) \therefore Q = (U_2 - U_1) - V c_p \int_1^2 T d\left(\frac{1}{v}\right)$$

Estados inicial y final: con la E.L.E. es posible calcular los estados inicial y final (límites de integración del balance de energía), así como los estados intermedios (integrando del balance de energía).

$$N_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{(300)(1)}{(8,314)(300)} = 0,1203 [\text{kmol}]$$

$$v_1 = V / N_1 = 8,314 [\text{m}^3/\text{kmol}]$$

$$P_1 v_1^{1,2} = P_2 v_2^{1,2} \therefore v_2 = v_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{1,2}} = (8,314) \left(\frac{300}{100} \right)^{\frac{1}{1,2}} = 20,769 [\text{m}^3/\text{kmol}]$$

$$N_2 = V / v_2 = 0,04815 [\text{kmol}]$$

$$T_2 = \frac{P_2 v_2}{R} = \frac{(100)(20,769)}{8,314} = 249,8 [\text{K}]$$

El balance de energía se puede integrar con la ecuación de la línea de estados expresada con volúmenes y temperaturas:

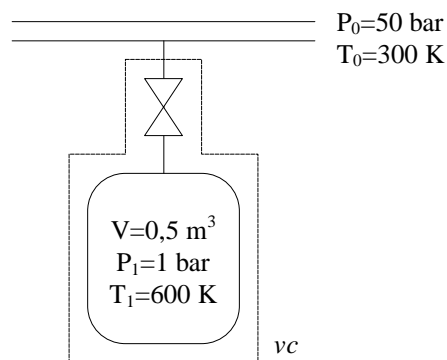
$$P v^{1,2} = P_1 v_1^{1,2} \quad \therefore \quad \frac{RT}{v} v^{1,2} = \frac{RT_1}{v_1} v_1^{1,2} \quad \therefore \quad T v^{0,2} = T_1 v_1^{0,2} \quad \therefore \quad T = T_1 v_1^{0,2} \left(\frac{1}{v} \right)^{0,2}$$

$$\begin{aligned} Q &= (U_2 - U_1) - V c_p \int_1^2 T d\left(\frac{1}{v}\right) = \\ &= (N_2 c_v T_2 - N_1 c_v T_1) - V c_p \int_1^2 T_1 v_1^{0,2} \left(\frac{1}{v}\right)^{0,2} d\left(\frac{1}{v}\right) = \\ &= c_v (N_2 T_2 - N_1 T_1) - V c_p T_1 v_1^{0,2} \int_1^2 \left(\frac{1}{v}\right)^{0,2} d\left(\frac{1}{v}\right) = \\ &= \frac{5R}{2} (N_2 T_2 - N_1 T_1) - V \frac{7R}{2} T_1 v_1^{0,2} \frac{(1/v_2)^{1,2} - (1/v_1)^{1,2}}{1,2} = \\ &= \frac{5}{2} (N_2 R T_2 - N_1 R T_1) - V \frac{7R}{2} \frac{T_2 / v_2 - T_1 / v_1}{1,2} = \\ &= \frac{5}{2} V (P_2 - P_1) - V \frac{7}{2} \frac{P_2 - P_1}{1,2} = \\ &= \frac{5}{2} (1)(100 - 300) - (1) \frac{7}{2} \frac{100 - 300}{1,2} = -500 + 583,3 = \underline{\underline{83,3 [\text{kJ}]}} \end{aligned}$$

NOTA: Este problema también podía haberse planteado con masa, entalpía específica y volumen específico en vez de con magnitudes molares. Para ello habría que emplear la constante R_a del aire.

Ejemplo 5.4

(Examen del 27/01/97) Un depósito rígido y aislado de $0,5 \text{ m}^3$ de volumen, que inicialmente se encuentra lleno de helio a presión de 1 bar y temperatura de 600 K, está conectado a través de una válvula cerrada a una tubería que contiene helio a presión y temperatura constantes de 50 bar y 300 K respectivamente. El helio se puede considerar como gas perfecto.



(a) Se abre la válvula para permitir que el helio entre lentamente en el depósito hasta que se equilibran las presiones. Calcular la temperatura final del contenido del depósito.

(b) Se vuelve a cerrar la válvula, se elimina el aislamiento y se alcanza un nuevo equilibrio con el entorno, que se encuentra a 300 K. Calcular la presión en el depósito y la magnitud y dirección de la transferencia de calor.

Solución

(a) Temperatura final del contenido del depósito

Balance de energía en régimen transitorio:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{vc} = \dot{Q} - \dot{W}_a + \sum_e h_e^0 \dot{m}_e - \sum_s h_s^0 \dot{m}_s$$

La energía del volumen de control es solamente energía interna (el depósito está quieto); es adiabático y rígido, y no hay más que un conducto de entrada, en el que no se considera energía cinética ni potencial. Luego esta expresión queda

$$\left(\frac{dU}{dt} \right)_{vc} = h_e \dot{m}_e = h_0 \frac{dm}{dt}$$

Eliminando dt e integrando entre el estado inicial y el final queda

$$U_2 - U_1 = h_0(m_2 - m_1) \quad \therefore \quad m_2 u_2 - m_1 u_1 = (m_2 - m_1) h_0$$

La energía interna y la entalpía son proporcionales a la temperatura; y el gas es ideal, luego

$$\frac{P_2 V}{RT_2} c_v T_2 - \frac{P_1 V}{RT_1} c_v T_1 = \left(\frac{P_2 V}{RT_2} - \frac{P_1 V}{RT_1} \right) c_p T_0 \quad \therefore \quad (P_2 - P_1) c_v = \left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1} \right) c_p T_0$$

$$\text{De donde } T_2 = \frac{P_2}{\frac{P_2 - P_1}{kT_0} + \frac{P_1}{T_1}} = \frac{50}{\frac{50-1}{\frac{5}{3}300} + \frac{1}{600}} = 501,7 \text{ K}$$

(b) Presión en el depósito, y magnitud y dirección de la transferencia de calor

En el estado final 3, $T_3 = 300$ K. La presión final será:

$$P_3 = \frac{m_2 RT_3}{V} = \frac{P_2 V}{RT_2} \frac{RT_3}{V} = P_2 \frac{T_3}{T_2} = 50 \frac{300}{501,7} = 29,9 \text{ bar}$$

Es un sistema cerrado que experimenta un enfriamiento isocoro: el calor intercambiado es

$$\begin{aligned} Q_{23} &= W_{23} + \Delta U_{23} = m_2 c_v (T_3 - T_2) = \frac{P_3 V}{RT_3} \frac{3R}{2} (T_3 - T_2) = \\ &= \frac{2990[\text{kPa}]0,5[\text{m}^3]}{300} \frac{3}{2} (300 - 501,7) = -1507 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Ejemplo 5.5

(Examen del 27/01/97) Las condiciones en la entrada y la salida de una pequeña turbina de vapor son 500 kPa, 300 °C y 7,4 kPa, 94 % de título respectivamente. En un punto intermedio de la turbina en el que la presión es de 100 kPa y la entalpía 2750 kJ/kg, se extrae un 7,5 % del vapor circulante, a velocidad despreciable, para calentamiento. La sección de la turbina a la salida es de 0,83 m².

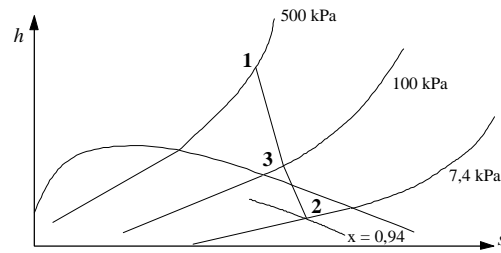
(a) Dibujar el proceso de expansión en un diagrama $h-s$, incluyendo la línea de saturación e indicando los estados.

(b) Teniendo en cuenta que el término de energía cinética a la salida de la turbina es significativo pero muy pequeño comparado con los demás términos, indicar cómo se podría obtener una potencia en la turbina de 5 MW. Calcular el caudal de vapor en una primera aproximación.

(c) Para el caudal calculado en (b), determinar la velocidad de salida del vapor de la turbina.

Solución

(a) Diagrama h - s



Cálculo de los estados:

- Estado 1: lectura directa con P , T (tablas de vapor)
- Estado 2: lectura directa con P , x (tablas de saturación)
- Estado 3: interpolación en tablas de vapor con P , h .

Est.	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	v (m ³ /kg)	x
1	500	300	3064,80		-
2	7,4	40	2429,98	18,377	0,94
3	100	136,8	2750		-

(b) Caudal de vapor

La ecuación de balance es el primer principio:

$$\dot{Q}_{(=0)} - \dot{W}_a = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_P \quad \therefore \quad \dot{W}_a = -\Delta \dot{H} = \dot{m}(h_1 - h_3) + 0,925\dot{m}(h_3 - h_2)$$

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_a}{(h_1 - h_3) + 0,925(h_3 - h_2)} = \frac{5000}{314,8 + 296} = 8,18 \text{ kg/s}$$

(c) Velocidad de salida del vapor de la turbina

Por la ecuación de continuidad,

$$\dot{m} = cA \rho = \frac{cA}{v} \quad \therefore \quad c_2 = \dot{m} \frac{v_2}{A_2} = (0,925 \cdot 8,18) \frac{18,377}{0,83} = 167,6 \text{ m/s}$$

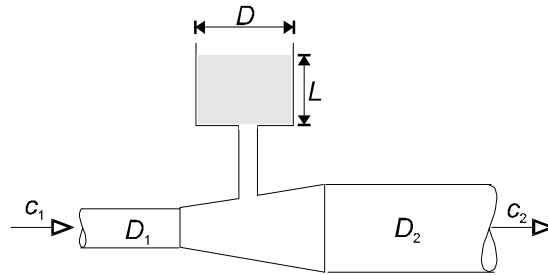
Esta velocidad supone una energía cinética de

$$\Delta \dot{E}_C = \frac{1}{2} \dot{m} c_2^2 = \frac{1}{2} (0,925 \cdot 8,18) (167,6)^2 = 106270 \text{ W} = 106 \text{ kW}$$

que efectivamente es mucho menor que 5000 kW (un 2 %).

8. PROBLEMAS PROPUESTOS

- 5.2. Una tubería por la que se transporta un líquido incompresible dispone de una cámara de expansión tal como se ilustra en la figura. Obtener una expresión que relacione la variación del nivel del líquido en la cámara, dL/dt , en función de los diámetros D_1 , D_2 y D , y de las velocidades c_1 y c_2 .



Solución: $\frac{dL}{dt} = \frac{D_1^2 c_1 - D_2^2 c_2}{D^2}$.

- 5.3. El aire caliente de las capas próximas a la superficie terrestre asciende adiabáticamente, por diferencia de densidades, en la atmósfera. Si el aire al nivel del mar se encuentra a la temperatura T_0 y presión P_0 , determinar su temperatura y presión a una altura z sobre el nivel del mar.

Datos: (a) considerar el aire gas ideal con $c_p = 1$ kJ/kg K; (b) suponer flujo estacionario; (c) suponer constante la aceleración de la gravedad $g = 9,8$ m/s²; (d) suponer despreciables las variaciones de energía cinética; (e) $T_0 = 300$ K; $P_0 = 1$ bar; $z = 5000$ m.

Solución: $T_1 = T_0 - (g/c_p)z = 251$ K; $P_1 = P_0(T_1/T_0)^{k/(k-1)} = 0,54$ bar.

Nota: g/c_p se denomina el *gradiente térmico de la atmósfera* (°C/m).

- 5.4. Se expande adiabáticamente freón-12 líquido saturado, desde la presión de 650,1 kPa hasta 260 kPa, a través de un válvula de estrangulación. Determinar el título del vapor húmedo aguas abajo de la válvula.

Se consideran despreciables las variaciones de energía cinética.

Solución: $x = 0,184$.

- 5.5. Se desea comprimir \dot{N} mol/s de un gas ideal desde P_1 hasta P_3 , utilizando un compresor de dos etapas con una presión intermedia P_2 . Suponiendo que el compresor opera de forma adiabática, cuasiestática y sin efectos disipativos, calcular la potencia necesaria en los siguientes casos: (a) sin refrigeración intermedia entre las dos etapas de compresión; (b) con refrigeración intermedia entre las dos etapas de compresión, de manera que el gas entre a la misma temperatura a la primera y segunda etapas.

Se hará también un análisis gráfico de los dos casos anteriores en el diagrama $P-v$ que justifique comparativamente cuál es más conveniente desde el punto de vista de la potencia necesaria para la compresión.

Datos: Temperatura de entrada a la máquina, T_1 ; calor específico a presión constante del gas, que se supone constante, c_p .

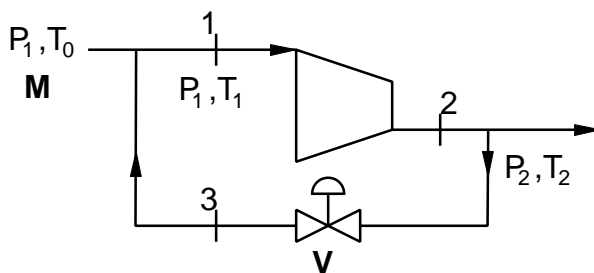
Solución: (a) $\dot{W} = \dot{N} c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_3}{P_1} \right)^{R/c_p} \right]$; (b) $\dot{W} = \dot{N} c_p T_1 \left[2 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p} - \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{R/c_p} \right]$.

- 5.6.** Con objeto de regular la temperatura de salida de un compresor se utiliza una recirculación de parte del gas comprimido hacia la entrada del compresor, a través de una válvula de control (estrangulación) actuada por la medida de presión a la salida de la máquina.

En régimen permanente se prevé una recirculación de N moles de gas por cada mol que llega al sistema en el punto M.

Determinar la temperatura T_2 del gas a la salida del compresor y el trabajo consumido por éste por mol de gas que pasa por él, suponiendo la compresión adiabática, cuasiestática y sin disipación. El gas se considera ideal y se desprecian las variaciones de la energía cinética y potencial de las corrientes gaseosas. La presión de salida de la válvula V coincide con P_1 .

Datos: Temperatura del gas en M, T_0 ; presión del gas en M, P_1 ; presión del gas a la salida del compresor, P_2 ; calor específico del gas a presión constante, c_p .



Solución: Llamando $x = P_2/P_1$, $T_2 = \frac{x^{R/c_p}}{1 + N(1 - x^{R/c_p})} T_0$; $w = \frac{1 - x^{R/c_p}}{1 + N(1 - x^{R/c_p})} c_p T_0$.

- 5.7.** La entrada a la turbina de una central hidroeléctrica está localizada a una altura de 100 m sobre la salida. Los conductos de entrada y salida tienen 1 m de diámetro. El agua entra con una velocidad de 3 m/s a una temperatura de 20 °C y pasa a través de la turbina sin que cambien apreciablemente su presión y temperatura. La transferencia de calor entre la turbina y sus alrededores también puede despreciarse. Si la aceleración local de la gravedad es de 9,8 m/s², ¿qué potencia, en kW, desarrollará la turbina en estado estacionario?

Solución: 2305 kW.

- 5.8.** 200 kg/h de aire, considerado como gas perfecto, se expande politrópicamente y reversiblemente, en flujo estacionario sin variación de energía cinética ni potencial, desde 10 bar y 227 °C hasta 1 bar, siendo el volumen molar del aire saliente de 0,0287 m³/mol. Calcular el calor y el trabajo transferido por hora.

Solución: 24070 kJ/h; 55176 kJ/h.

- 5.9.** Partiendo del mismo estado inicial, un gas perfecto biatómico sufre distintas expansiones cuasiestáticas sin rozamiento, en flujo estacionario sin variación de energía cinética ni potencial: (1) expansión isotérmica reduciendo su presión a la mitad; (2) expansión politrópica llegando

a la temperatura final de 88 °C; (3) expansión adiabática llegando a la misma temperatura de 88 °C.

Se conoce que el trabajo de la isoterma es igual al de la politrópica, y que el trabajo en la adiabática es 2/3 del de la politrópica.

(a) Calcular el calor intercambiado en la politrópica por mol; (b) dibujar en un diagrama $P-v$, los tres procesos, especificando aproximadamente los estados finales en cada caso y los trabajos.

Solución: 800 J/mol.

- 5.10.** Un gas de $c_p = 35$ J/mol K y peso molecular 18, se expande en una turbina; la velocidad de entrada es de 366 m/s, y la de salida de 61 m/s. La salida está a 3,05 m por debajo del tubo de entrada. Se pierden por las paredes 422 kJ/kmol, y el trabajo producido en el eje es de 9948 kJ/kmol. El gas entra a 454 °C y 44,2 bar y sale a 1 bar. Calcular la temperatura de salida.

Solución: 191 °C.

- 5.11.** Calcular qué potencia necesita el motor de un compresor que produce 1,5 m³/min de aire a 10 bar y 100 °C, alimentándose con aire de 1 bar y 20 °C. El compresor tiene un sistema de refrigeración que permite separar 2520 kJ/min. Considerar comportamiento ideal.

Solución: 60,8 kW.

- 5.12.** Un avión a reacción tiene un compresor que toma aire a 15,6 °C y 0,1 MPa y lo comprime adiabáticamente hasta 0,492 MPa. Luego se calienta a presión constante tomando 625 kJ/kg. Entonces se descarga en una turbina donde se expande según una politrópica reversible de índice $n = 1,5$ produciendo el mismo trabajo que necesita el compresor. El gas a la salida de la turbina entra a 10 m/s en una tobera, y se expande por derrame adiabático hasta la presión atmosférica exterior de 0,1 MPa.

Determinar: (a) las temperaturas a la salida del compresor, del calentador y de la turbina; (b) la velocidad de salida de los gases de la tobera.

Datos: considerar procesos cuasiestáticos sin disipación. Aire gas ideal, peso molecular 29. $c_p = 7R/2$.

Solución: (a) 455,2 K; 1078,1 K; 883,9 K; (b) 663,3 m/s.

- 5.14.** Un depósito rígido y aislado que está vacío se conecta por medio de una válvula a una línea de alimentación que conduce vapor a 1 MPa y 300 °C. Se abre la válvula y el vapor fluye lentamente al interior del depósito hasta que la presión alcanza 1 MPa, momento en el que se cierra la válvula. Determinar la temperatura final del vapor en el depósito.

Solución: 456,2 °C.

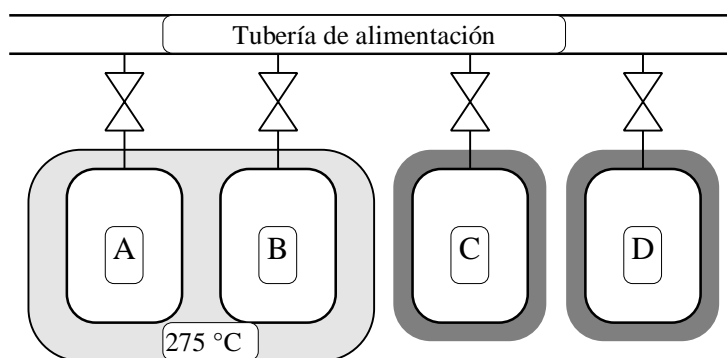
- 5.15** Una olla a presión es un utensilio que cuece alimentos mucho más rápido que las cacerolas ordinarias al mantener una presión y una temperatura más altas. La presión en el interior de la olla se controla por medio de un regulador de presión (válvula) que la mantiene en un cierto nivel constante, al dejar que periódicamente escape cierta cantidad de vapor, de ese modo previene cualquier incremento excesivo de presión.

Cierta olla a presión tiene un volumen de 6 litros y una presión de operación de 75 kPa manométricos. Inicialmente contiene 1 kg de agua. Se suministra calor a la olla con una potencia de 500 W, hasta 30 minutos después de haber alcanzado la presión de operación. Suponer una presión atmosférica de 100 kPa, y determinar (a) la temperatura de cocción y (b) la cantidad de agua que queda en la olla a presión al final del proceso.

5.17. Una cápsula espacial se encuentra en estado de equilibrio sobre la superficie de Marte. En ese momento, la cápsula se encuentra a vacío y su volumen interno libre es de 2 m^3 . Sin embargo, debido a pequeñas fugas, la atmósfera de Marte penetra lentamente en la cápsula, y unas horas más tarde se establece un equilibrio de temperatura y presión entre el interior de la cápsula y la atmósfera. No se dispone de información sobre la composición química de la atmósfera de Marte, pero se desea calcular la cantidad y dirección del calor que pueda haber atravesado la pared de la cápsula durante el proceso descrito. Se puede suponer lo siguiente: (a) la temperatura y presión de la atmósfera de Marte se mantuvieron constantes durante el proceso; (b) la atmósfera de Marte, con respecto a nuestro proceso, es un sistema simple; (c) la presión en la superficie de Marte es de 70 kPa.

5.18. Vapor fluye a 60 m/s por una tubería, a 1,6 MPa y 275°C . Hay cuatro depósitos de 1 m^3 conectados a dicha tubería, a través de válvulas inicialmente cerradas, como se muestra en la figura. El depósito A, con paredes conductoras del calor, se encuentra rodeado por un baño isoterma a 275°C , e inicialmente se encuentra a vacío. El depósito B es como el A, excepto que inicialmente contiene vapor a 0,8 MPa, 275°C . El depósito C tiene paredes adiabáticas, e inicialmente está a vacío. El D tiene paredes adiabáticas, e inicialmente contiene vapor a 0,8 MPa, 275°C . Se abren las válvulas de los depósitos, y se vuelven a cerrar cuando éstos se llenan de vapor. Determinar:

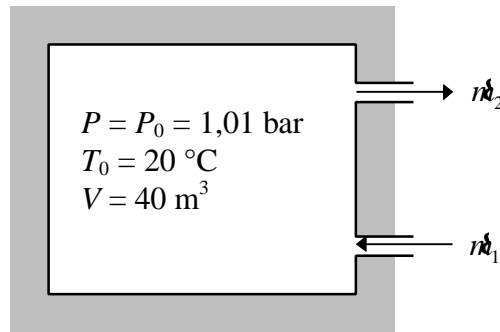
- (a) Calor transferido al vapor en el depósito A.
- (b) Calor transferido al vapor en el depósito B.
- (c) Estado final en el depósito C.
- (d) Estado final en el depósito D.



Solución: (A) $Q = -1612 \text{ kJ}$; (B) $Q = -891 \text{ kJ}$; (C) 1,6 MPa; 417°C ; 5,12 kg; (D) 1,6 MPa; 343°C ; 5,79 kg (es necesario resolverlo por tanteos).

5.19. En la figura se muestra una instalación experimental, que consta de una cámara aislada de volumen $V = 40 \text{ m}^3$. A las 7:00 de la mañana, el aire de la cámara se encontraba en el estado ambiental, es decir, a $P_0 = 1,01 \text{ bar}$ y $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Se conectan una resistencia eléctrica, que consume una potencia de $W = 36 \text{ kW}$, y un ventilador que hace circular aire hacia fuera, con un caudal constante de 2 kg/s . El aire de entrada se mezcla completamente con el aire de la cámara, y la presión en la cámara permanece constante e igual a la del entorno.

- (a) Encontrar una expresión para la variación de temperatura en la cámara, en función del tiempo.
- (b) ¿Alcanzará la temperatura un valor máximo? En ese caso, ¿cuál será?



Solución: (a) Es necesario resolver la ecuación diferencial $T = T(t)$, obtenida a partir de los balances de materia y energía: $0 = (-W) + [m_2 + PV/R \cdot d(1/T)/dt] C_p T_0 - m_2 C_p T$, siendo $-W = 36 \text{ kW}$, $m_2 = 5 \text{ kg/s}$, $P = 101 \text{ kPa}$, $V = 40 \text{ m}^3$, $R = 8,314/29$, $C_p = 7R/2$. (b) 38 °C .

- 5.20.** (Examen del 29/01/96) El piso superior de una fábrica de caramelos Sugus se encuentra 40 m por encima de la planta baja. Se requiere bombear caramelo líquido a 70 °C y con un caudal estacionario de $0,7 \text{ kg/s}$, desde la planta baja hasta la planta superior. El caramelo líquido se almacena en la planta baja en depósitos mantenidos a una temperatura de 40 °C . Se debe instalar además un equipo de bomba e intercambiador de calor en la planta baja, que se alimenta del caramelo líquido de los depósitos. A dicho equipo se conecta una tubería de conducción hasta el piso superior. El intercambiador de calor se alimenta con agua líquida presurizada que entra a 125 °C y sale a 84 °C . Por experimentos previos se sabe que la bomba de caramelo consume una potencia de 800 W , y que el caramelo pierde 3400 W de energía térmica en la tubería vertical de alimentación hacia el piso superior.

Realizar un esquema de la instalación.

Determinar el caudal necesario de agua líquida presurizada.

(Suponer para el caramelo líquido $c_p = 1,82 \text{ kJ/kg K}$, y para el agua líquida $c_p = 4,18 \text{ kJ/kg K}$.)

Solución: $0,24 \text{ kg/s}$.

- 5.21.** (Examen del 12/09/96) En una turbina de gas horizontal que se encuentra en fase de desarrollo, se quema combustible líquido de poder calorífico 42 MJ/kg con un caudal de $0,1 \text{ kg/s}$. El aporte de aire necesario es de 2 kg/s , tomados del entorno que se encuentra prácticamente estático a 25 °C ; en cambio, los gases de salida abandonan el sistema a 100 m/s y 600 °C . El calor específico medio a presión constante del fluido de trabajo entre 25 y 600 °C es de $1,1 \text{ kJ/kgK}$, y la pérdida de calor a través de la carcasa es de 130 kW . Del trabajo obtenido en la turbina, un 15% se emplea en el compresor de la unidad. Calcular la potencia neta producida por la turbina de gas.

Solución: $\dot{Q} = -130 + 0,1 \cdot 42000 = 4070 \text{ kW}$; $\Delta H = 2,1 \cdot 1,1 \cdot (600 - 25) = 1328 \text{ kW}$; $\Delta EC = 2,1 \cdot (10^2/2 - 0) \cdot 10^{-3} = 10,5 \text{ kW}$; $\Delta EP = 0$; $\therefore W = 2731 \text{ kW}$.

Tema 6 - EL SEGUNDO PRINCIPIO

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	6.1
2.	PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.....	6.2
2.1	CARACTERÍSTICAS DE UN PROCESO REVERSIBLE.....	6.2
2.2	TIPOS DE IRREVERSIBILIDADES	6.2
3.	MÁQUINAS TÉRMICAS	6.3
3.1	CICLOS DE POTENCIA.....	6.4
3.2	CICLOS INVERSOS.....	6.5
4.	FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO	6.5
4.1	ENUNCIADO DE CLAUSIUS	6.6
4.2	ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK.....	6.6
4.3	EQUIVALENCIA DE AMBOS ENUNCIADOS	6.6
4.4	FORMULACIÓN ANALÍTICA DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK.....	6.7
5.	CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO	6.7
5.1	COROLARIOS DEL SEGUNDO PRINCIPIOS PARA CICLOS	6.7
5.2	LA ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA	6.8
5.3	RENDIMIENTO MÁXIMO DE MÁQUINAS TÉRMICAS	6.11
6.	EL CICLO DE CARNOT.....	6.12
6.1	CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA CERRADO	6.13
6.2	CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA ABIERTO.....	6.13
6.3	CICLO DE CARNOT CON FLUIDO BIFÁSICO, SISTEMA ABIERTO.....	6.14
	BIBLIOGRAFÍA	6.14
	EJEMPLOS DESARROLLADOS	6.15
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	6.17

Aunque históricamente la Segunda Ley o Segundo Principio de la Termodinámica se ha formulado de muy diversas maneras, aquí seguiremos la formulación basada en máquinas térmicas (Clausius y Kelvin-Planck). Previamente se estudian dos conceptos (reversibilidad y máquinas térmicas); y luego se analizan algunas consecuencias de esta Ley: los corolarios de Carnot para ciclos, la escala absoluta de temperaturas y el rendimiento máximo de máquinas térmicas. Finalmente, se plantea como ejemplo un posible ciclo totalmente reversible (ciclo de Carnot), comprobando que si el fluido de trabajo es un gas ideal, la temperatura coincide con la escala del gas ideal (temperatura empírica).

1. INTRODUCCIÓN

Necesidad de la Segunda Ley.

Ejemplos de procesos en que se cumple la Primera Ley pero que ocurren claramente en una sola dirección:

- Cubo de hielo en taza de agua caliente.
- Dos depósitos a diferente nivel.
- Apertura de un depósito a presión.
- Conversión de entrada de calor en salida de trabajo.

Utilidad de la Segunda Ley:

- 1) Predecir dirección de los procesos.
- 2) Establecer las condiciones de equilibrio.
- 3) Determinar las mejores prestaciones teóricas de ciclos y motores térmicos.
- 4) Cuantificar el alejamiento del óptimo en máquinas reales.
- 5) Definir una escala absoluta de temperatura (independiente de la sustancia termométrica).
- 6) Procedimiento de cálculo de u y h a partir de otras propiedades medibles.

2. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Antes de plantear la Segunda Ley, es necesario fijar dos conceptos previos: reversibilidad y máquinas térmicas.

2.1 CARACTERÍSTICAS DE UN PROCESO REVERSIBLE

Un proceso es reversible si, una vez producido, es posible retornar al estado inicial pasando por los *mismos estados intermedios*, e *invirtiendo todas las interacciones* con el entorno, de forma que en el entorno no quede ningún efecto del proceso completo de “ida y vuelta”. Para que esto se cumpla, se deben cumplir dos condiciones:

- **Proceso cuasiestático** (es decir, todos los estados intermedios son de equilibrio).
- **Sin efectos disipativos** (que son los únicos cuyo signo no puede invertirse, siempre es $W_d \leq 0$).

2.2 TIPOS DE IRREVERSIBILIDADES

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

Procesos *internamente reversibles*:

- Un proceso sin irreversibilidades dentro del sistema, aunque hay irreversibilidades a ambos lados de la frontera del sistema.
- La mayoría de los procesos que estudiamos en termodinámica son internamente reversibles.

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, mientras no se evapore o condense completamente).
 - que en su seno se desarrolle una reacción química o nuclear en equilibrio estacionario, en la que la energía liberada en la reacción se iguale a la liberación de calor (ej.: sol, hogar de combustión);

En general, una máquina térmica puede operar con varios focos a distintas temperaturas: recibe calor de unos focos y aporta a otros. El conjunto es una producción neta de trabajo. En la Figura 6.1 se representa el esquema de una máquina térmica.

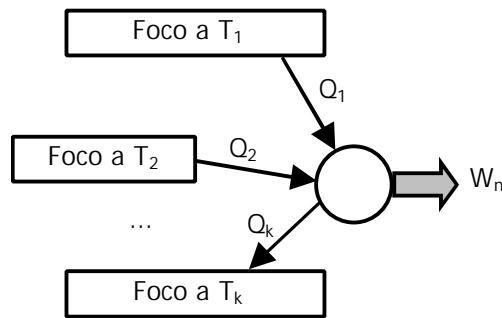


Figura 6.1 – Esquema que representa una máquina térmica que interacciona con varios focos.

Como la máquina realiza procesos cíclicos, se debe cumplir (P1):

$$\Sigma Q = \Sigma W$$

pues $\Delta U = 0$. Es decir,

$$\begin{aligned} W_{\text{neto obtenido}} &= \Sigma Q = \Sigma(Q_i > 0) + \Sigma(Q_i < 0) = \\ &= |\Sigma(Q_i > 0)| - |\Sigma(Q_i < 0)| = \\ &= Q_{\text{comunicado al ciclo}} - Q_{\text{cedido por el ciclo (retirado)}} \end{aligned}$$

El problema 6.4 ilustra el concepto de máquina térmica.

3.1 CICLOS DE POTENCIA

Los **ciclos de potencia** son sistemas cíclicos que producen una cantidad neta positiva de trabajo (objetivo del ciclo).

Se define un **rendimiento del ciclo**, como relación entre energías obtenidas (objetivo) y energías gastadas (aporte): en este caso, trabajo neto y calor comunicado:

$$h = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{W_n}{\Sigma(Q_i > 0)} = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{comunicado}}} \quad [6.1]$$

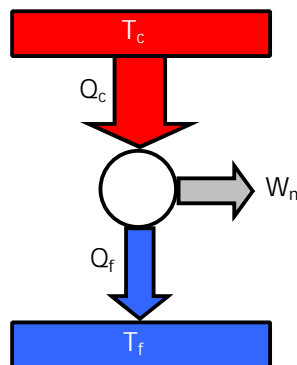


Figura 6.2 – Esquema de una máquina biterma. Se representan los dos focos (caliente y frío), el proceso cíclico y los flujos de calor y trabajo.

Si la máquina funciona entre dos temperaturas (*máquina biterma*):

$$h = \frac{W_n}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} < 1 \text{ siempre} \quad [6.2]$$

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 monotermas, 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*).

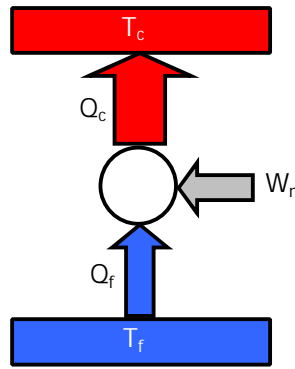


Figura 6.3 – Esquema de una máquina inversa. Se representan los dos focos (caliente y frío), el proceso cíclico y los flujos de calor y trabajo.

El rendimiento térmico de las máquinas inversas se llama *coeficiente de funcionamiento* (COP, *coefficient of performance*) o *eficiencia*:

- Máquina frigorífica:

$$COP = b = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{Q_f}{W_n} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} > 0 < 1 \quad [6.3]$$

- Bomba de calor:

$$COP = g = \frac{E_{\text{objetivo}}}{E_{\text{aporte}}} = \frac{Q_c}{W_n} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_f} > 1 \text{ siempre} \quad [6.4]$$

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.

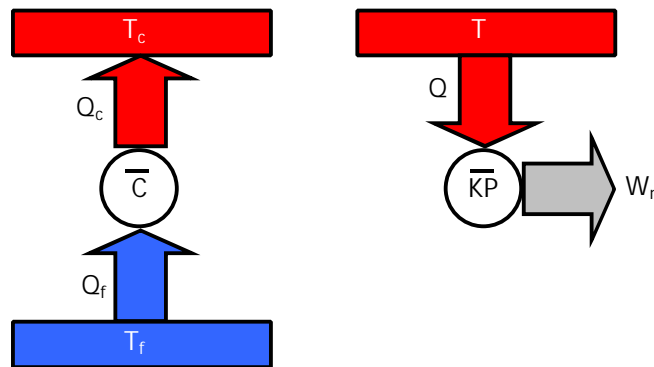


Figura 6.4 – Esquema de máquinas que es imposible que existan, según los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck.

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 $\bar{C} \Leftrightarrow \bar{KP}$, demostraremos que $\bar{C} \Rightarrow \bar{KP}$, y $\bar{KP} \Rightarrow \bar{C}$.

a) $\bar{C} \Rightarrow \bar{KP}$:

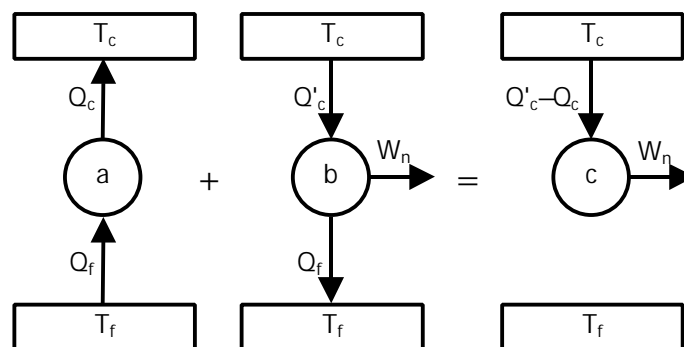


Figura 6.5 – Si existe una máquina *a* que no cumple Clausius, y se acopla con una máquina térmica *b* de modo que intercambien el mismo calor con el foco frío, el conjunto es una máquina cíclica *c* que no cumple Kelvin-Planck.

b) $\overline{KP} \Rightarrow \overline{C}$:

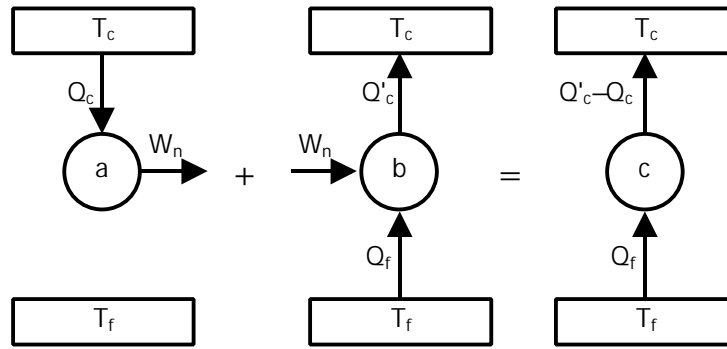


Figura 6.6 – Si existe una máquina *a* que no cumple Kelvin-Planck, y se acopla con una máquina inversa *b* de modo que intercambien el mismo trabajo neto, el conjunto es una máquina cíclica *c* que no cumple Clausius.

4.4 FORMULACIÓN ANALÍTICA DEL ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Según Kelvin-Planck, un sistema que interacciona con un sólo foco no puede producir trabajo neto. Aunque sí podría consumir trabajo. Por tanto, el trabajo neto que intercambia un proceso cíclico que interacciona con un sólo foco no puede ser positivo; es decir,

$$W_{\text{Ciclo}} \leq 0 \quad [6.5]$$

1 solo foco

En esta inecuación, diremos que si se cumple el signo igual ($W = 0$), el ciclo es **reversible**; y si se cumple el signo menor ($W < 0$), el ciclo es **irreversible**.

5. CONSECUENCIAS DEL SEGUNDO PRINCIPIO

5.1 COROLARIOS DEL SEGUNDO PRINCIPIOS PARA CICLOS

También llamados *corolarios de Carnot*. Se aplican a máquinas bitermas (con dos focos).

Corolario 1: *El rendimiento térmico de un ciclo de potencia irreversible es siempre menor que el rendimiento térmico de un ciclo de potencia reversible, cuando ambos operan entre los mismos dos focos térmicos.*

Corolario 2: *Todos los ciclos de potencia reversibles que operan entre los dos mismos focos térmicos tienen el mismo rendimiento.*

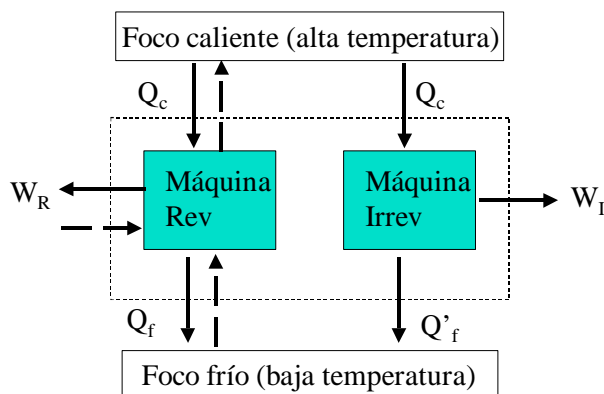


Figura 6.7 – Demostración del primer corolario de Carnot: dos máquinas bitermas (una reversible y la otra irreversible) que trabajan entre los mismos focos, y reciben el mismo calor Q_c del foco caliente. Si se invierte la máquina reversible, el conjunto es una máquina irreversible que opera con un solo foco (el frío): el trabajo neto será $W_I - W_R < 0 \Rightarrow W_I/Q_c - W_R/Q_c < 0 \Rightarrow h_I < h_R$.

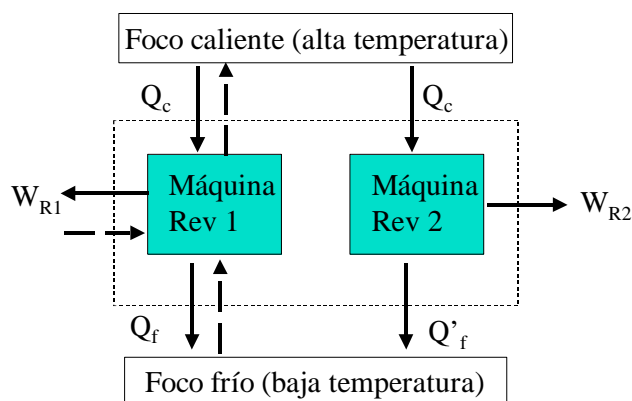


Figura 6.8 – Demostración del segundo corolario de Carnot: dos máquinas bitermas reversibles que trabajan entre los mismos focos, y reciben el mismo calor Q_c del foco caliente. Si se invierte una de ellas, el conjunto es una máquina reversible que opera con un solo foco (el frío): el trabajo neto será $W_{R2} - W_{R1} = 0 \Rightarrow W_{R2}/Q_c - W_{R1}/Q_c = 0 \Rightarrow h_{R1} = h_{R2}$.

5.2 LA ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA

Hemos visto que el rendimiento de todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre dos focos dados es el mismo, y no depende de ninguna característica de la propia máquina, tales como: el diseño, el fluido de trabajo, el modo de operación, etc. Mientras la máquina sea reversible, el rendimiento sólo depende de los dos focos.

La propiedad que caracteriza un foco es su temperatura. Dos focos a la misma temperatura pueden considerarse como el mismo foco. Por tanto, el rendimiento de una máquina térmica reversible debe depender solamente de las temperaturas de los focos:

$$h_{\text{Rev}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = j(T_c, T_f) \quad \therefore \quad \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - j(T_c, T_f) \quad [6.6]$$

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.

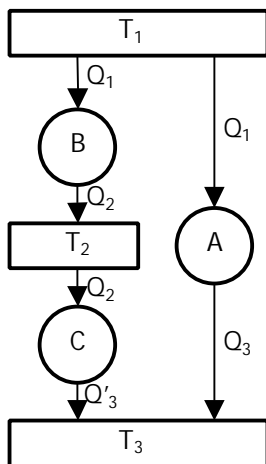


Figura 6.9 – Conjunto de tres máquinas bitermas reversibles operando entre tres focos térmicos. Deducción de la escala Kelvin de temperatura.

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, $Q_3 = Q'_3$.

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*¹.

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”.

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

¹ Kelvin sugirió también otra forma de la función $F(T) = \exp(T)$, luego $Q_c/Q_f = \exp(T_c - T_f)$, donde Q_c y Q_f son los valores absolutos de las interacciones con el foco caliente y el frío, respectivamente. En esta escala, la temperatura varía desde $-\infty$ hasta $+\infty$, poniendo de manifiesto la inaccesibilidad de los dos extremos (temperaturas demasiado bajas y demasiado altas).

$$\frac{Q}{Q_{273,16}} = \frac{T}{273,16} \quad \therefore T = 273,16 \frac{Q}{Q_{273,16}} \quad [6.17]$$

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 la presión.

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

$$h_{\max} = \left(\frac{W_n}{Q_c} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \right)_{\max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1 \quad [6.19]$$

Si el foco frío es el ambiente ($T_f = T_0$), es posible ver cómo varía el rendimiento térmico máximo de los ciclos de potencia en función de la temperatura del foco caliente ($T_c = T$), en función de la relación $T/T_0 = \tau$:

$$h_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_0}{T} = 1 - \frac{1}{\tau} \quad [6.20]$$

En los **ciclos frigoríficos**, el coeficiente de funcionamiento máximo se deduce de la misma manera, y queda

$$b_{\max} = \left(\frac{Q_f}{W_n} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_f}{Q_c - Q_f} \right)_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad [6.21]$$

Si el foco caliente es el ambiente y el foco frío es la cámara a temperatura T , la ecuación [6.21] se expresa como

$$b_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{T}{T_0 - T} = \frac{\tau}{1 - \tau} \quad [6.22]$$

En las **bombas de calor**, el coeficiente de funcionamiento máximo será

$$g_{\max} = \left(\frac{Q_c}{W_n} \right)_{\max} = \left(\frac{Q_c}{Q_c - Q_f} \right)_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f} > 1 \quad [6.23]$$

Si el foco frío es el ambiente y el foco caliente está a la temperatura T , la ecuación [6.23] queda

$$g_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{T}{T - T_0} = \frac{t}{t - 1} \quad [6.24]$$

En la Figura 6.10 se representan las ecuaciones [6.20], [6.22] y [6.24], es decir, los rendimientos máximos de máquinas térmicas en función de la temperatura del foco a temperatura T .

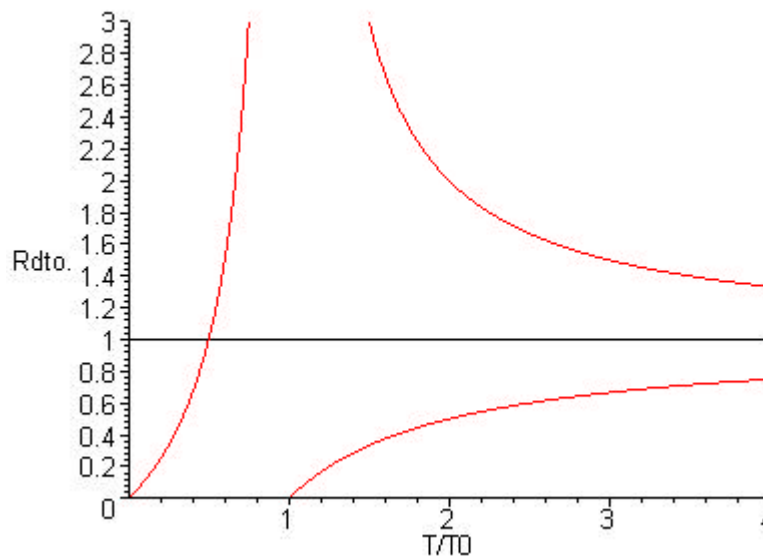


Figura 6.10 – Rendimientos máximos de máquinas térmicas, en función de la relación de temperaturas entre uno de los focos y el ambiente. Imagen dibujada con el comando de Maple:

```
with(plots):maqter:=plot(1-1/t,t=1..4):frigo:=plot(t/(1-t),t=0..1):bomba:=plot(t/(t-1),t=1..4):eje:=plot(1,t=0..4,color=black):display({maqter,frigo,bomba,eje},view=0..3,labels=[`T/T0`,`Rdto.`]);
```

6. EL CICLO DE CARNOT

Es la idealización de un ciclo completamente reversible. Consta de cuatro procesos consecutivos a que se ve sometido un fluido:

- **Dos procesos isotermos** de calentamiento o enfriamiento, a la misma temperatura que los focos.
- **Dos procesos adiabáticos reversibles**, en los que el fluido pasa de una a otra temperatura.

El ciclo de Carnot es totalmente reversible porque:

- No tiene irreversibilidades internas: los cuatro procesos (dos isotermos y dos adiabáticos) se supone que son internamente reversibles.
- No tiene irreversibilidades externas: los procesos isotermos de intercambio de calor se realizan a la **misma** temperatura que los focos respectivos.

El ciclo de Carnot es un ciclo ideal, irrealizable, pero que se puede usar como comparación con otros ciclos. Por ser totalmente reversible, es el de **máximo rendimiento** entre dos focos dados (primer corolario de Carnot). Además, por ser totalmente reversible, tiene siempre el **mismo rendi-**

miento entre dos focos dados, sea cual sea el tamaño, tipo de fluido de trabajo, etc. (segundo corolario de Carnot). Es posible imaginar ciclos de Carnot en sistema abierto o cerrado, con un gas, un líquido o un fluido bifásico, etc. Algunos son más fáciles de imaginar que otros. Se plantean a continuación varios ejemplos:

6.1 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA CERRADO

(Pendiente de desarrollo)

6.2 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA ABIERTO

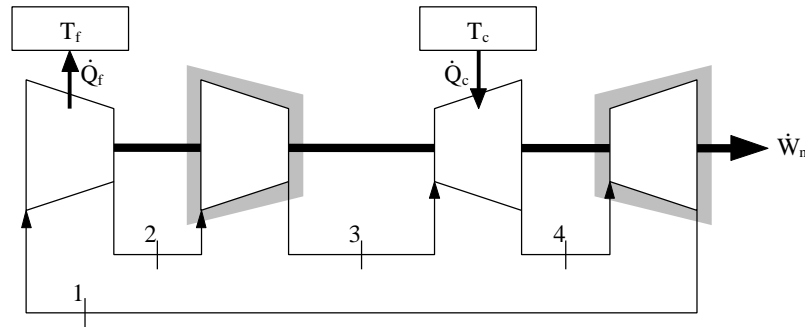


Figura 6.11 – Diagrama de flujo de un ciclo de Carnot que opera en régimen estacionario: compresor isoterma refrigerado por T_f , compresor adiabático, turbina isoterma calentada por T_c y turbina adiabática.

Se debe resolver aplicando sólo el 1^{er} Principio:

$$h = \frac{\dot{W}_n}{\dot{Q}_{com}} = \frac{\dot{Q}_n}{\dot{Q}_{com}} = \frac{\dot{Q}_{12} + \dot{Q}_{34}}{\dot{Q}_{34}} = 1 + \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{Q}_{34}} = 1 - \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c}$$

Aplicando el 1^{er} Principio para sistemas abiertos en régimen estacionario y proceso isoterma:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{W}_{12} \quad \text{y} \quad \dot{Q}_{34} = \dot{W}_{34}$$

Por ser procesos reversibles $\dot{W}_{12} = -\int_1^2 v dP$, y por ser gas ideal $v=RT/P$.

De aquí se llega a: $\dot{W}_{12} = -RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}$, e idénticamente $\dot{W}_{34} = -RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}$

Sustituyendo en la expresión del rendimiento: $h = 1 + \frac{RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}}{RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}}$

Luego, hay que demostrar que: $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\ln \frac{P_4}{P_3} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4}$

El proceso de 2 a 3 es adiabático entre T_f y $T_c \Rightarrow \frac{P_3}{P_2} = \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{k}{k-1}}$

El proceso de 4 a 1 es adiabático entre T_c y $T_f \Rightarrow \frac{P_4}{P_1} = \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{k}{k-1}}$

Combinando las dos expresiones anteriores se tiene

$$\frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4}$$

Luego el rendimiento térmico vale $\eta = 1 - T_f/T_c$.

6.3 CICLO DE CARNOT CON FLUIDO BIFÁSICO, SISTEMA ABIERTO

(Pendiente de desarrollo)

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 191–224.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 108–123.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 192–226.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 205–224, 307–312.

EJEMPLOS DESARROLLADOS

Ejemplo 6.1

Se emplea un colector solar como foco caliente de una máquina de Carnot cuyo foco frío está a 300 K. La eficiencia del colector solar, e , se define como la fracción que realmente se absorbe de la energía que llega al colector. Se relaciona con la temperatura del colector según la expresión $e = 0,75 - 1,75(T/300 - 1)$. Determinar la temperatura óptima de operación del colector, es decir, la temperatura que conduce a un valor máximo de la potencia producida por la máquina de Carnot.

Solución

La eficiencia del colector viene dada por

$$e = \frac{Q_1}{Q} = 0,75 - 1,75\left(\frac{T}{300} - 1\right)$$

en la figura se puede ver la variación de la eficiencia con la temperatura del colector.

La máquina térmica es de Carnot, como se representa en la figura.

Su rendimiento viene dado por

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - 300}{T}$$

$$\text{y como } Q_1 = e \cdot Q = Q \left[0,75 - 1,75\left(\frac{T}{300} - 1\right) \right]$$

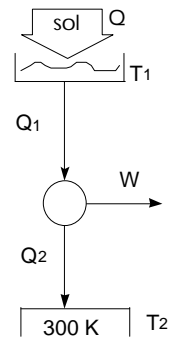
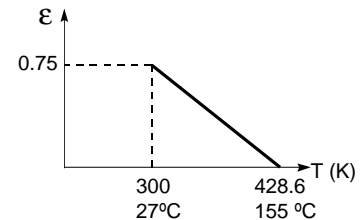
resulta que:

$$\begin{aligned} W &= \eta \cdot Q_1 = \left(\frac{T - 300}{T} \right) Q \left[0,75 - 1,75\left(\frac{T}{300} - 1\right) \right] = \\ &= Q \left[0,75\left(1 - \frac{300}{T}\right) - 1,75\left(1 - \frac{300}{T}\right)\left(\frac{T}{300} - 1\right) \right] \end{aligned}$$

Se busca la temperatura óptima que da la potencia máxima. Puesto que la potencia en la expresión anterior es función de la temperatura, el valor buscado se obtendrá derivando la potencia producida con respecto a la temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dT} &= Q \left[0,75\left(\frac{300}{T^2}\right) - 1,75\left(\frac{300}{T^2}\right)\left(\frac{T}{300} - 1\right) - 1,75\left(1 - \frac{300}{T}\right)\left(\frac{1}{300}\right) \right] = \\ &= Q \left(\frac{750}{T^2} - \frac{1,75}{300} \right) = 0 \end{aligned}$$

De esta expresión se obtiene: $T_{\text{óptima}} = 358,6 \text{ K} = 85,4 \text{ °C}$

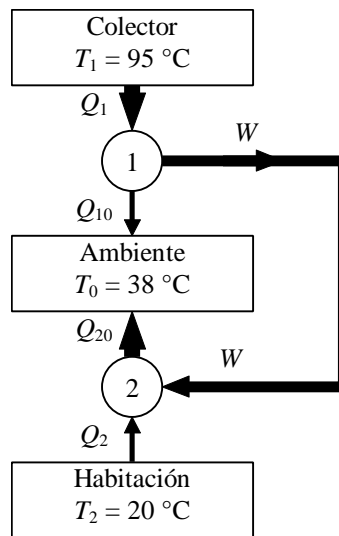


Ejemplo 6.2

Un inventor sostiene haber fabricado un equipo que emplea un calentador solar de agua para acondicionamiento de aire, sin necesidad de consumir trabajo. El inventor afirma esencialmente que con una alimentación de agua caliente de 95 °C y un medio ambiente a 38 °C, su aparato puede retirar calor desde una habitación a 20 °C, a velocidad de 3,4 kW. (a) ¿Es posible un invento así? (b) Suponiendo que el invento sea posible e ideal, calcular el aporte calorífico necesario para el calentador solar de agua.

Solución

Para que exista este aparato, lo fundamental es conseguir que funcione sin gasto de trabajo. Se dispone de tres focos de calor: la alimentación de agua caliente, el medio ambiente y por último la habitación que queremos enfriar por debajo de la temperatura ambiente. El invento podría funcionar utilizando el esquema de la figura, con dos máquinas de Carnot acopladas:



Utilizando el trabajo obtenido de la máquina 1, se puede lograr extraer calor del foco a 20°C sin gasto neto final de trabajo.

Por tratarse de máquinas reversibles, para que el aparato pueda retirar calor a la velocidad de $Q_2 = 3,4 \text{ kW}$:

$$\frac{Q_{20}}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2} \quad \therefore \quad Q_{20} = Q_2 \frac{T_0}{T_2} = 3,4 \frac{311}{293} = 3,61 \text{ kW}$$

$$\therefore \quad W_2 = Q_{20} - Q_2 = 0,21 \text{ kW}$$

$$\frac{Q_1}{Q_{10}} = \frac{T_1}{T_0} \quad \therefore \quad Q_{10} = Q_1 \frac{T_0}{T_1}$$

$$Q_1 - W_1 = Q_{10} \frac{T_0}{T_1} \quad \therefore \quad W_1 = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

$$Q_1 = \frac{W_1}{1 - \frac{T_0}{T_1}} = \frac{0,21}{1 - \frac{311}{368}} = \frac{0,21}{0,154} = 1,35 \text{ kW}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 6.1.** Una central térmica produce una potencia de 900 MW, y su rendimiento térmico se estima que es del 34 %. (a) Determinar el calor absorbido por el vapor en la caldera (foco caliente), y el calor comunicado al agua de refrigeración (foco frío). (b) Si la temperatura de la caldera es de 1100 K y la del ambiente de 15 °C, ¿cuál será el rendimiento máximo de la central?

Solución: (a) $Q_C = 2647$ MW; $Q_F = 1747$ MW; (b) 73,8 %.

- 6.2.** Kelvin sugirió inicialmente una escala de temperatura termodinámica definida por

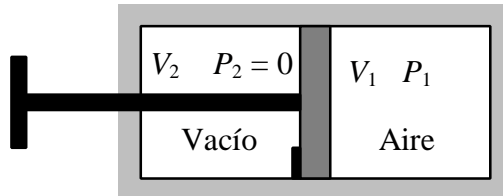
$$\frac{Q_2}{Q_1} = e^{m_2 - m_1}$$

en lugar de la que se acepta actualmente ($Q_2 / Q_1 = T_2 / T_1$). (a) Representar gráficamente m frente a T ; (b) deducir una expresión del rendimiento de Carnot en función de la primera escala Kelvin.

Solución: (a) $m = \ln T + (m_0 - \ln T_0)$; (b) $h = 1 - \exp(m_2 - m_1)$.

- 6.3.** Considérese un cilindro aislado con un pistón bloqueado, que lo divide en dos partes. Una parte contiene un gas (p. ej. aire) y la otra parte está vacía.

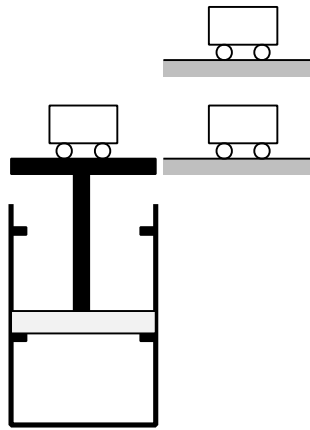
El bloqueo se elimina sin aplicar fuerza exterior sobre la barra del pistón. El gas se expande sin resistencia hasta que el pistón choca con la pared del cilindro. Este proceso se denomina expansión libre.



Demostrar que la expansión libre de un gas es un proceso irreversible.

- 6.4.** El cilindro “ascensor” de la figura contiene 0,35 kg de Freón-12 a 20 °C y 250 kPa. Está cubierto por un pistón cuyo peso es equivalente a 250 kPa. Al comienzo del proceso, el pistón descansa sobre los topes inferiores. Se añade un peso equivalente a 50 kPa, y el cilindro se calienta con un foco térmico a 150 °C, elevando la presión del gas hasta que su temperatura alcanza los 110 °C. En ese punto el pistón alcanza el tope superior. Entonces se retira el peso adicional, y el cilindro se pone en contacto con otro foco frío a 10 °C. La extracción de calor se interrumpe cuando el gas alcanza los 20 °C, completando así el ciclo.

Determinar (a) las interacciones de calor y trabajo durante el ciclo; (b) el rendimiento del ciclo.



Solución: (a) $W_{12} = 0$; $Q_{12} = 13,28$ kJ; $W_{23} = 0,623$ kJ; $Q_{23} = 5,67$ kJ; $W_{34} = 0$; $Q_{34} = -14,76$ kJ; $W_{41} = -0,518$ kJ; $Q_{41} = -4,08$ kJ; $W_n = Q_n = 0,104$ kJ; (b) $h = 0,548$ %.

- 6.5.** Las centrales de energía geotérmica utilizan fuentes subterráneas de agua caliente o vapor para la producción de electricidad. Una central de este tipo recibe un suministro de agua caliente a 171 °C y cede energía por transferencia de calor a la atmósfera a $4,4$ °C. Determínese el rendimiento térmico máximo del ciclo de potencia desarrollado en dicha central.

Solución: 37,5 %.

- 6.6.** Un ciclo de potencia reversible opera entre un foco a temperatura T y otro foco a temperatura 280 K. En régimen estacionario, el ciclo desarrolla una potencia neta de 40 kW mientras cede 1000 kJ/min de energía por transferencia de calor al foco frío. Determínese T en K.

Solución: 951,9 K.

- 6.7.** Una máquina frigorífica de Carnot opera con gas ideal entre las temperaturas $T_1 = 268$ K y $T_2 = 283$ K. La potencia consumida es de 10 kW. Calcular la variación relativa (en %) del COP si la temperatura máxima del ciclo aumenta 2 K y la temperatura mínima desciende 2 K, y representar ambos procesos en un diagrama P - v .

Solución: -21,6 %.

- 6.8.** Una máquina frigorífica extrae 291 kW desde una cámara mantenida a 253 K, siendo la temperatura ambiente de 293 K. Calcular (a) el máximo valor del COP; (b) el mínimo consumo de potencia; (c) el calor intercambiado en el enfriador con aire (foco caliente).

Solución: (a) 6,325; (b) 46 kW; (c) 337 kW.

Tema 7 - ENTROPÍA

ÍNDICE

1.	LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS	7.1
2.	DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA.....	7.3
2.1	CALOR EN PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES	7.4
2.2	VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES.....	7.5
2.3	PRINCIPIO DE AUMENTO DE ENTROPÍA.....	7.6
3.	VALORES NUMÉRICOS DE LA ENTROPÍA (SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE).....	7.7
3.1	TABLAS	7.7
3.2	DIAGRAMAS	7.7
3.3	ECUACIONES Tds	7.9
3.4	GAS IDEAL.....	7.10
3.5	SUSTANCIA INCOMPRESIBLE	7.10
4.	BALANCE DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	7.11
5.	BALANCE DE ENTROPÍA EN VOLUMENES DE CONTROL	7.11
	BIBLIOGRAFÍA	7.11
	EJEMPLOS DESARROLLADOS	7.12
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	7.20

A partir del primer principio, se deducía la propiedad energía, que era una magnitud conservativa. A partir del segundo principio, veremos en este tema que se deduce la propiedad entropía. Primero se deduce un corolario del P2 para ciclos (la desigualdad de Clausius); junto con la formulación matemática del enunciado de Kelvin-Planck, surge naturalmente la propiedad entropía.

A continuación se indica la forma de calcular el valor numérico de las variaciones de entropía para varios tipos de sustancias; y el modo de plantear las expresiones de balance de entropía, tanto en sistemas cerrados como en abiertos.

1. LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

La desigualdad de Clausius es una expresión matemática que relaciona el calor que recibe un sistema con la temperatura de su superficie (por donde entra o sale ese calor), cuando el sistema experimenta un proceso cíclico. Supondremos que en ese proceso cíclico interacciona únicamente con un foco isoterma; sin embargo, es posible generalizar la demostración a un proceso cíclico cualquiera (no lo haremos aquí).

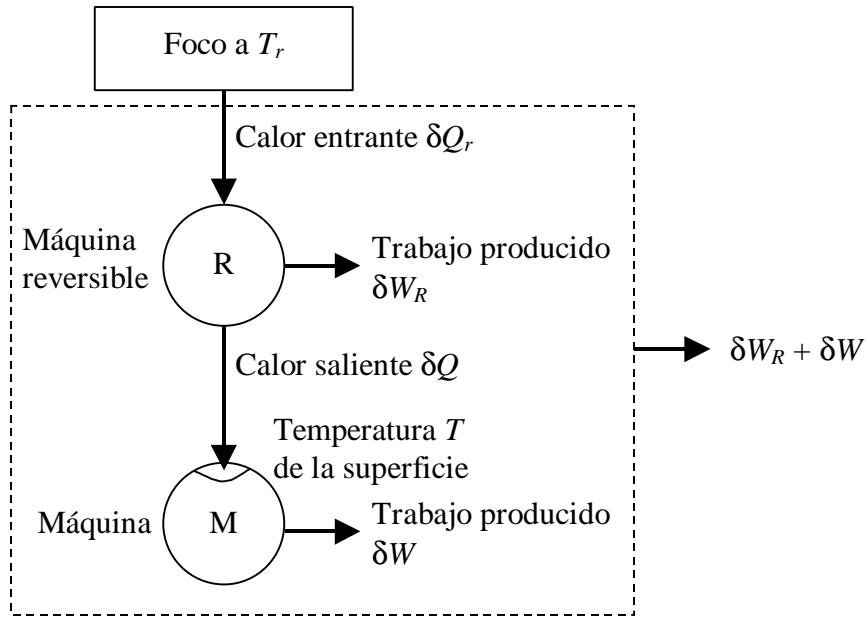


Figura 7.1 – Desigualdad de Clausius.

En la Figura 7.1 se representa un sistema M que experimenta un proceso cíclico interaccionando únicamente con un foco a T_r , del que recibe una cantidad de calor δQ . El sistema produce un trabajo neto δW . La superficie del sistema M se encuentra a temperatura T . Queremos estudiar las irreversibilidades generadas en el sistema M (irreversibilidades internas): por tanto, para no considerar la irreversibilidad externa debida a la diferencia finita de temperaturas entre la máquina M y el foco, intercalamos entre ambos una máquina biterma reversible R que produciría un trabajo δW_R .

Si consideramos el sistema formado por las dos máquinas, el trabajo total δW_t es la suma del trabajo producido por las dos máquinas.

$$\delta W_t = \delta W_R + \delta W \quad [7.1]$$

Para la primera máquina, el trabajo viene dado por

$$\delta W_R = \delta Q_r - \delta Q \quad [7.2]$$

y para la segunda máquina,

$$\delta W = \delta Q \quad [7.3]$$

Sabiendo que en la máquina reversible se cumple

$$\frac{dQ_r}{dQ} = \frac{T_r}{T} \quad \therefore \quad dQ_r = dQ \frac{T_r}{T} \quad [7.4]$$

Sumamos las ecuaciones [7.2] y [7.3], y simplificamos teniendo en cuenta [7.4]; se llega así a la expresión

$$dW_t = dQ \frac{T_r}{T} \quad [7.5]$$

Se puede reescribir la ecuación [7.5] para un ciclo completo usando la notación de integral cerrada, extendiendo la integral a toda la frontera f del sistema y a todo el proceso cíclico; sabiendo que la temperatura del foco T_r es constante:

$$\oint dW_t = T_r \oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_f \quad [7.6]$$

Analizando la Figura 7.1, es evidente que este dispositivo no puede producir una cantidad positiva de trabajo, pues violaría el enunciado de Kelvin-Planck de la Segunda Ley: opera según un ciclo, interaccionando con un sólo foco térmico. El único modo posible de operar es con un **consumo neto de trabajo** y una **entrada neta de calor** al foco. Es decir,

$$\oint dW_t \leq 0 \quad (\text{enunciado P2 de K-P}) \quad [7.7]$$

y por tanto,

$$\boxed{\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_f \leq 0} \quad [7.8]$$

que constituye la **desigualdad de Clausius**. Establece una relación entre el calor que un sistema (la máquina M en nuestro ejemplo) intercambia con su entorno, si la superficie del sistema (por donde entra o sale el calor al sistema) está a la temperatura T (que puede ser variable en la superficie del sistema o durante el proceso); el valor de $\delta Q/T$, sumado (integrado) a toda la **frontera f del sistema** y a todo un **proceso cíclico**, sólo puede ser negativo o nulo.

El signo = corresponderá a un ciclo donde todas las etapas son internamente reversibles. El signo <, si existen irreversibilidades internas. El signo < es un ciclo imposible.

2. DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA

Empleando la desigualdad de Clausius [7.8] se deduce una nueva propiedad o variable de estado, que llamaremos entropía.

Sea un sistema cerrado que experimenta dos procesos cíclicos distintos, con una parte común; todas las etapas de los dos ciclos son internamente reversibles: ciclos 1A2C1 y 1B2C1 de la Figura 7.2. Aplicamos la desigualdad de Clausius a los dos ciclos:

$$\oint_{AC} \left(\frac{dQ}{T} \right) = \left(\int_1^2 \frac{dQ}{T} \right)_A + \left(\int_2^1 \frac{dQ}{T} \right)_C = 0 \quad [7.9]$$

$$\oint_{BC} \left(\frac{dQ}{T} \right) = \left(\int_1^2 \frac{dQ}{T} \right)_B + \left(\int_2^1 \frac{dQ}{T} \right)_C = 0 \quad [7.10]$$

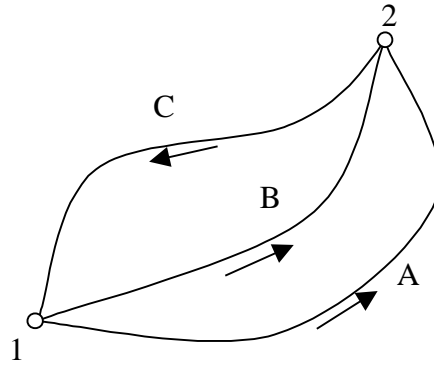


Figura 7.2 – Dos ciclos internamente reversibles empleados para demostrar que la entropía es una propiedad.

Restando ambas expresiones tenemos

$$\left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_A = \left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_B \quad [7.11]$$

Por tanto, el valor de $\int_1^2 \mathcal{Q}/T$ es el mismo para todos los procesos internamente reversibles entre los dos estados. Es decir, la integral es una **propiedad**. A esta propiedad le llamamos **entropía**, con el símbolo S :

$$\boxed{\Delta S = S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_{\text{int. rev.}}} \quad [\text{J/K}] \quad [7.12]$$

Las unidades de la entropía son calor dividido por temperatura, [J/K]. Expresada por unidad de masa de sustancia se tiene la **entropía específica** s [J/kgK] o **molar** [J/molK].

Lo mismo que ocurre con la energía, **no existen valores absolutos** de entropía, sino que se definen unos valores arbitrarios para la entropía de las sustancias, en un determinado estado de referencia arbitrario.

La definición de entropía [7.12] tiene tres consecuencias importantes: calor en procesos internamente reversibles, en procesos irreversibles y en sistemas aislados.

2.1 CALOR EN PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES

En procesos internamente reversibles, **se puede calcular el calor** si se conoce cómo varía la entropía con las demás propiedades, integrando [7.12] a lo largo del proceso; ya no es necesario recurrir al P1 y calcular el trabajo:

$$\mathcal{Q}_{\text{int. rev.}} = TdS \quad \therefore \quad Q_{\text{int. rev.}} = \int_1^2 TdS \quad [7.13]$$

Y en el **diagrama T-s**, el calor es el área bajo la línea de estados del proceso (Figura 7.3).

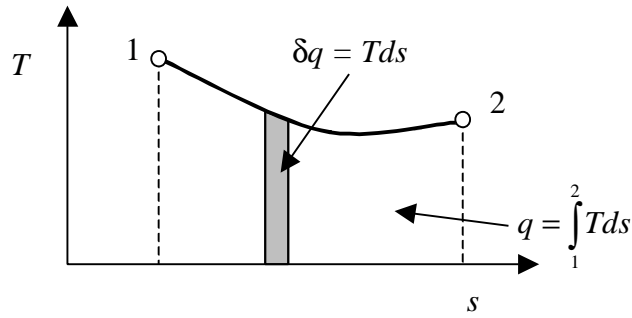


Figura 7.3 – Calor en procesos internamente reversibles: interpretación gráfica.

En procesos cíclicos internamente reversibles, como $Q_n = W_n$ por el P1 (calor neto y trabajo neto), el área encerrada por la curva representa cualquiera de las dos magnitudes, tanto en el diagrama P - v como en el T - s (Figura 7.4).

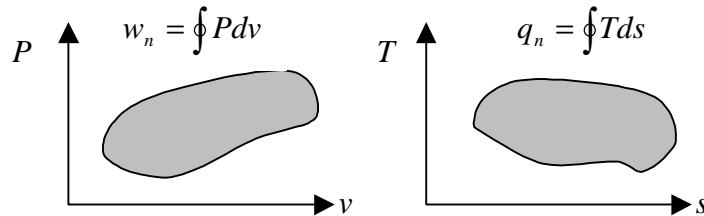


Figura 7.4 – Trabajo y calor neto intercambiados en procesos cíclicos internamente reversibles: interpretación gráfica.

2.2 VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES

Supongamos dos procesos entre los mismos estados, uno internamente reversible y el otro irreversible (Figura 7.5).

La diferencia de entropía entre los estados 1 y 2 se calcula integrando $\delta q/T$ para un proceso reversible cualquiera, por ejemplo el denominado R:

$$S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int. rev.}} = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad [7.14]$$

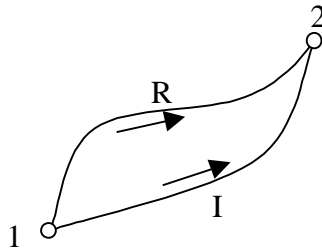


Figura 7.5 – Variación de entropía en procesos con irreversibilidades internas.

El proceso 1R2 se puede invertir (es reversible); le llamamos proceso $2\bar{R}1$. Consideramos ahora el ciclo irreversible 1I2 \bar{R} 1:

$$\left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_I + \left(\int_2^1 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_{\bar{R}} \leq 0 \quad [7.15]$$

(El signo = sería cuando el proceso I es reversible). Se cumple:

$$\left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_R + \left(\int_2^1 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_{\bar{R}} = 0 \quad [7.16]$$

Combinando [7.15] y [7.16] se deduce:

$$\left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_R \geq \left(\int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \right)_I \quad [7.17]$$

Por tanto,

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} \quad [7.18]$$

para un proceso cualquiera. Y en forma diferencial,

$$dS \geq \frac{\mathcal{Q}}{T} \quad \therefore \quad \boxed{\mathcal{Q} \leq TdS} \quad [7.19]$$

Luego el calor intercambiado es **menor que el área** bajo la línea de estados en el plano T - s (Figura 7.3).

La inecuación [7.18] se transforma en ecuación añadiendo un término positivo o nulo, denominado **entropía generada**:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathcal{Q}}{T} + \mathbf{s}, \quad \text{siendo } \mathbf{s} \geq 0 \quad [7.20]$$

Se plantean así tres posibilidades:

$\mathbf{s} > 0$, proceso irreversible (con irreversibilidades internas)

$\mathbf{s} = 0$, proceso reversible (sin irreversibilidades internas)

$\mathbf{s} < 0$, proceso imposible

2.3 PRINCIPIO DE AUMENTO DE ENTROPÍA

En un proceso adiabático, $\delta Q = 0$. Por tanto,

$$dS_{adiab} \geq 0 \quad \therefore \quad (S_2 - S_1)_{adiab} \geq 0 \quad [7.21]$$

Y en un sistema aislado (no interacciona en forma de calor ni de trabajo con su entorno) que evoluciona espontáneamente, se cumple

$$dS_{\text{aislado}} > 0 \quad \therefore \quad (S_2 - S_1)_{\text{aislado}} > 0 \quad [7.22]$$

Luego **ningún proceso espontáneo reduce la entropía**. Sólo puede aumentar.

Este es otro enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica: **en un sistema aislado, existe una propiedad llamada entropía que siempre crece.**¹

3. VALORES NUMÉRICOS DE LA ENTROPÍA (SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE)

No existen valores absolutos de entropía, sino que se definen valores arbitrarios de referencia. Definido un estado de referencia arbitrario x (que suele ser el mismo que para u y h), la entropía de cualquier estado y se determina integrando $\delta q/T$ a través de cualquier proceso internamente reversible:

$$s_y = s_x + \left(\int_x^y \frac{\delta q}{T} \right)_{\text{int. rev.}} \quad [7.23]$$

Para **procesos físicos**, el estado de referencia es irrelevante: al calcular variaciones de entropía, la referencia s_x se anula. Sin embargo, si hay **reacciones químicas** hay que emplear valores absolutos: el **Tercer Principio de la Termodinámica** postula que la entropía absoluta de todas las sustancias a 0 K es 0.

3.1 TABLAS

Para algunas sustancias (fluidos de interés técnico: agua y fluidos refrigerantes) ya se encuentran tabulados los valores de la entropía específica, junto con el volumen y entalpía específicos. Ver Tema 3.

3.2 DIAGRAMAS

Los diagramas más empleados para la representación de propiedades termodinámicas son el T - s , h - s (llamado diagrama de Mollier) y P - h .

¹ El enunciado paralelo del Primer Principio establece que: **En un sistema aislado, existe una propiedad llamada energía que no varía**: "Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu." Rudolf Clausius (1822-1888), Abhandlung VII. Über verschiedene für die Anwendung bequeme Forme der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie (1865).

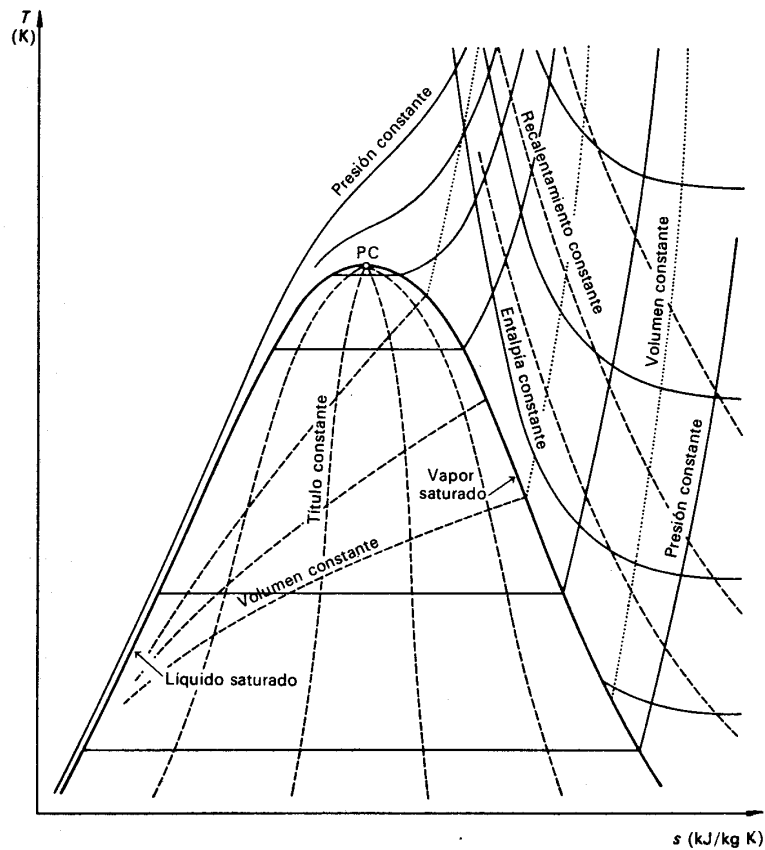


Figura 7.6 – Esquema del diagrama T - s con indicación de las isóneas características.

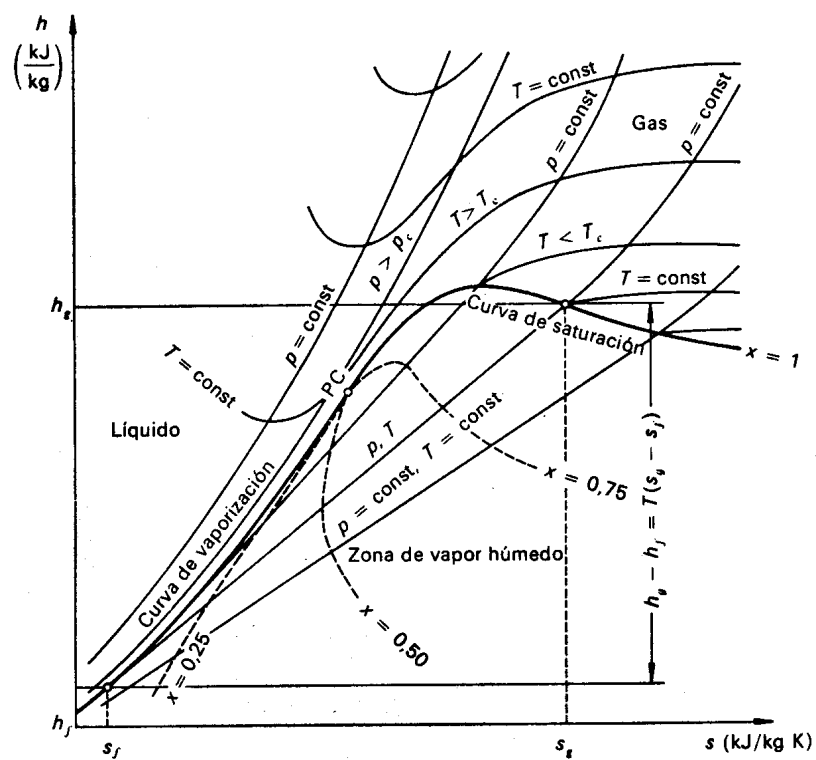


Figura 7.7 – Esquema del diagrama h - s (diagrama de Mollier) con indicación de las isóneas características.

3.3 ECUACIONES Tds

Combinando el primer y el segundo principio se obtienen unas expresiones que relacionan la entropía con las demás propiedades termodinámicas: energía interna, entalpía, presión, volumen y temperatura.

Sea un sistema cerrado simple compresible que experimenta un proceso internamente reversible, en ausencia de efectos gravitatorios y cinéticos. Aplicando el primer principio:

$$(P1): \quad dU = (\delta Q)_{\text{int. rev.}} - (\delta W)_{\text{int. rev.}} \quad [7.24]$$

$$(\delta W)_{\text{int. rev.}} = PdV$$

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int. rev.}} \quad \therefore \quad (\delta Q)_{\text{int. rev.}} = TdS$$

Por tanto,

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad \text{Ecuación de Gibbs} \quad [7.25]$$

Teniendo en cuenta que $H = U + PV$, $dU = d(H - PV) = dH - PdV - VdP$. Sustituyendo en [7.25], queda

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \quad [7.26]$$

Las ecuaciones [7.25] y [7.26] **relacionan propiedades**, variables de estado de sustancias compresibles; por tanto, aunque se han deducido para un proceso internamente reversible, son válidas para **cualquier cambio de estado**, aunque no tenga lugar a través de procesos reversibles.

Estas ecuaciones pueden expresarse también en función de variables intensivas; despejando ds :

$$\boxed{ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv} \quad [7.27]$$

$$\boxed{ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP} \quad [7.28]$$

Por ejemplo, en un cambio de estado entre líquido saturado (f) y vapor saturado (g), se puede deducir una relación entre la variación de **entalpía de vaporización** y la de **entropía de vaporización**. Ambos estados tienen la misma presión. Por tanto, de [7.26] se deduce:

$$dh = Tds \quad \therefore \quad ds = \frac{dh}{T} \quad \therefore \quad \int_f^g ds = \int_f^g \frac{dh}{T} \quad \therefore$$

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T} \quad \text{pues si } P = \text{cte.}, T = \text{cte.} \quad [7.29]$$

3.4 GAS IDEAL

En el caso de un GI, es posible obtener expresiones algebraicas para calcular la entropía de cualquier estado, en función del calor específico isobaro o isocoro. Para un GI, las ecuaciones de estado son:

$$Pv = RT$$

$$du = c_v(T)dT \quad \text{ó} \quad dh = c_p(T)dT, \quad \text{siendo} \quad c_p(T) = c_v(T) + R \quad [7.30]$$

Partiendo de las ecuaciones [7.27] y [7.28], se deducen fácilmente las expresiones de cálculo de ds para un GI en función de la temperatura, presión y volumen de los estados inicial y final en un cambio de estado:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad [7.31]$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad [7.32]$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} \quad [7.33]$$

Integrando una de las expresiones [7.31]–[7.33], se conocerá la variación de entropía entre dos estados. Para un **gas perfecto** (calores específicos constantes), se tiene

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [7.34]$$

$$\boxed{s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}} \quad [7.35]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [7.36]$$

La expresión más empleada es la [7.32] (y la [7.35]), pues P y T son las variables más fáciles de conocer en la industria para un fluido.

También se pueden deducir expresiones para el cálculo de la variación de entropía en procesos politrópicos, en función de n y P , T ó v .

3.5 SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

La ecuación de estado de una sustancia incompresible es

$$v = \text{cte.} \quad \therefore \quad u = u(T), \quad c_v = c(T) \quad [7.37]$$

Aplicando [7.27], se deduce:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = \frac{c(T)dT}{T}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T} \cong \bar{c} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [7.38]$$

Luego sólo es necesario conocer el calor específico.

4. BALANCE DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

$$\Delta S_{\text{Variación de entropía de un sistema cerrado}} = \int_1^2 \left(\frac{\dot{Q}}{T} \right) + \dot{S}_{\text{Entropía generada}} \quad [\text{J/K}] \quad [7.39]$$

5. BALANCE DE ENTROPÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL

En régimen transitorio:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} + \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e = \int_1^2 \left(\frac{\dot{Q}}{T} \right) + \dot{S}_{\text{Entropía generada}} \quad [\text{W/K}] \quad [7.40]$$

En régimen estacionario:

$$\Delta S_{\text{Variación de entropía en un volumen de control}} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e = \int_1^2 \left(\frac{\dot{Q}}{T} \right) + \dot{S}_{\text{Entropía generada}} \quad [\text{W/K}] \quad [7.41]$$

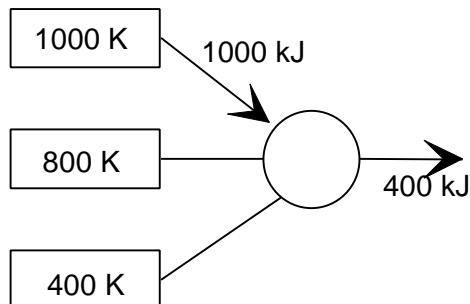
BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 231–273.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 126–143.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 226–266.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 224–239, 248–270.

EJEMPLOS DESARROLLADOS

Ejemplo 7.1

Una máquina térmica reversible opera cíclicamente tomando 1000 kJ de una fuente térmica a 1000 K, y realizando un trabajo de 400 kJ. Determinar: (a) magnitud y sentido de las interacciones con las otras dos fuentes; (b) variaciones de entropía originadas.



Solución

(a) Considerando como sistema la máquina, por el P1 se sabe que $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 400$, es decir, $Q = W$ (pues se trata de una máquina, es decir, recorre un ciclo). Como $Q_1 = 1000$ kJ tenemos:

$$1000 \text{ kJ} + Q_2 + Q_3 = 400 \text{ kJ}$$

La máquina es reversible, luego por el P2,

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{1000}{1000} + \frac{Q_2}{800} + \frac{Q_3}{400} = 0$$

Con estas dos ecuaciones se deduce fácilmente que $Q_2 = -400$ kJ y $Q_3 = -200$ kJ.

(b) Como la máquina recorre un ciclo y los dispositivos mecánicos no generan entropía, $\Delta S_{\text{MÁQUINA}} = 0$

Para los focos, $\Delta S_1 = -Q_1/T_1 = -1$ kJ/K, ya que desde el punto de vista de 1 se trata de calor saliente.

$\Delta S_2 = +Q_2/T_2 = 1/2$ kJ/K, ya que para 2 se trata de calor entrante.

$\Delta S_3 = +Q_3/T_3 = 1/2$ kJ/K.

Finalmente, $s = \Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_{\text{MAQ}} = -1 + 0,5 + 0,5 = 0$ lo cual es lógico, puesto que se trata de una máquina reversible.

Ejemplo 7.2

Un sistema formado por vapor de agua experimenta un ciclo de Carnot. El estado al final del proceso de compresión es líquido saturado, y el estado al principio del proceso de expansión es vapor saturado. La temperatura al comienzo del proceso de compresión es de 16 °C, y el rendimiento del ciclo es del 20 %.

(a) Representar el ciclo, junto con la línea de saturación, en un diagrama $T - s$.

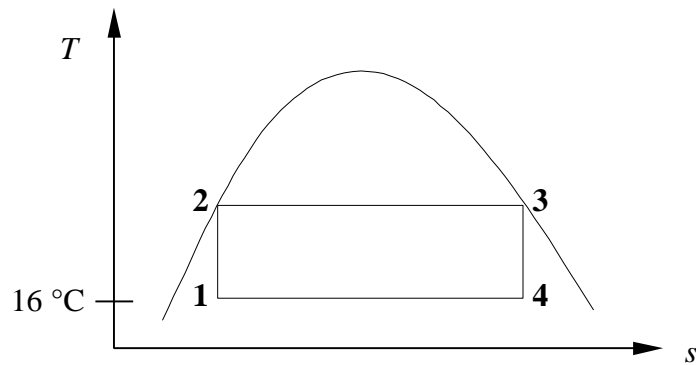
(b) Determinar la presión del proceso de absorción de calor, y el título al comienzo del proceso de compresión.

(c) Determinar la magnitud del calor absorbido.

Solución

(a) Diagrama $T-s$

El ciclo de Carnot consta de dos procesos isotermos de intercambio de calor con los focos (proceso 2-3 y 4-1), y dos procesos adiabáticos (isoentrópicos) de paso de una a otra temperatura: compresión 1-2 y expansión 3-4.



(b) Presión del proceso de absorción de calor, y título al comienzo del proceso de compresión

Se pide P_2 y x_1 .

La temperatura T_2 se deduce del rendimiento del ciclo de Carnot:

$$h = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,20 \Rightarrow T_2 = \frac{T_1}{1-h} = \frac{289}{0,80} = 361,4 \text{ K} = 88 \text{ °C}$$

P_2 es la presión de saturación a T_2 : se deduce de las tablas de saturación.

x_1 se deduce de las tablas de saturación, con $s_1 = s_2 = s_f(88 \text{ °C})$.

Estado	T [°C]	P [kPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg K]	x
1	16	1,8		1,1693	0,109
2	88	65,1	368,53	1,1693	0
3	88	65,1	2656,8	7,5053	1
4	16	1,8	2168,5	7,5053	0,853

(c) Calor absorbido

$$q_{23} = T_2(s_3 - s_2) = 361,4(7,5053 - 1,1693) = 2288 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{o bien: } q_{23} = h_3 - h_2 = 2656,8 - 368,5 = 2288 \text{ kJ/kg}$$

Ejemplo 7.3

(Examen del 27/01/97) Para el ascensor del edificio nuevo de la Escuela, alguien ha sugerido un sistema de emergencia que no necesita corriente eléctrica, que opera con un ciclo termodinámico como el de la figura. El cilindro contiene aire, que puede considerarse como gas ideal. El pistón desliza sin fricción, y tiene una sección de $0,01 \text{ m}^2$. Cuando el ascensor se encuentra en la planta baja, la altura del cilindro es de 5 m, y la presión y temperatura del aire son 2 bar y 300 K respectivamente.

Se pretende subir masas de 100 kg hasta una altura de 5 m sobre el nivel del suelo. Para subir, se calienta el cilindro de aire mediante la combustión de un gas, cuya temperatura media de llama es de 1200 K. Cuando el ascensor alcanza el tope superior, se retiran los 100 kg. Para bajar de nuevo, se enfría el cilindro con agua a 17 °C hasta que se recupera el estado inicial.

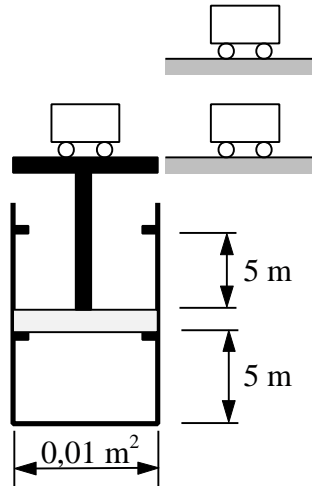
Suponer $g = 10 \text{ m/s}^2$, $P_0 = 100 \text{ kPa}$.

(a) Representar el ciclo en un diagrama $P - v$.

(b) Calcular el máximo rendimiento que obtendría una máquina que operara con los mismos dos focos con que trabaja el ascensor.

(c) Determinar las interacciones de calor y trabajo durante este ciclo.

- (d) Calcular el rendimiento del ciclo. Explicar por qué no se alcanza el rendimiento calculado en el apartado (b).
- (e) Determinar la entropía generada por cada ciclo (en kJ/K).
- (f) Si la velocidad de transferencia de calor con ambos focos es $\dot{Q}[W] = 10\Delta T[K]$, donde ΔT indica la diferencia de temperaturas entre el foco y el aire del cilindro, estimar aproximadamente el tiempo que transcurre en cada etapa del ciclo: tiempo de espera hasta que el ascensor comienza a subir o bajar, y tiempo de subida o bajada.



Solución

(a) Diagrama P - v

Calcularemos primero todos los estados intermedios del ciclo, explicando cada etapa.

El ascensor, sin carga y en la planta baja (estado 1), se encuentra en posición de equilibrio con las fuerzas exteriores (presión atmosférica y peso de la cabina): este estado coincide con el final de un ciclo anterior. Las condiciones son:

$$P_1 = 2 \text{ bar} = 200 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$V_1 = Az_1 = 0,01 \cdot 5 = 0,05 \text{ m}^3$$

$$N = P_1 V_1 / RT_1 = 200 \cdot 0,05 / (8,314 \cdot 300) = 0,00401 \text{ kmol}$$

Al cargar los 100 kg, no cambia de estado, pues el ascensor no cambia de posición (por los topes). Esta carga supone un aumento de la presión exterior: para que haya equilibrio debe ser compensada con un aumento en la presión del gas de

$$\Delta P = mg/A = 100 \cdot 10 / 0,01 = 100\,000 \text{ N/m}^2 = 100 \text{ kPa}$$

Al empezar a calentar desde el foco a 1200 K, va subiendo la temperatura (a volumen constante) hasta que se equilibra la presión exterior (estado 2), momento en que el ascensor empieza a subir:

$$P_2 = P_1 + \Delta P = 300 \text{ kPa}$$

$$V_2 = V_1 = 0,05 \text{ m}^3$$

$$T_2 = P_2 V_2 / NR = 450 \text{ K}$$

Si se continúa calentando, el ascensor sube, en equilibrio mecánico con las fuerzas exteriores (proceso isobaro), hasta que alcanza el volumen final (estado 3):

$$V_3 = Az_3 = 0,01 \cdot 10 = 0,1 \text{ m}^3$$

$$P_3 = P_2 = 300 \text{ kPa}$$

$$T_3 = P_3 V_3 / NR = 900 \text{ K}$$

El ascensor ya está en el piso superior. Se retira la carga de 100 kg, y el cilindro no puede expandirse por los topes mecánicos. Para que baje, debe reducirse la presión hasta la presión exterior (atmosférica + cabina) de 200 kPa: para ello se realiza un enfriamiento isocoro con agua a 17 °C, hasta el estado 4:

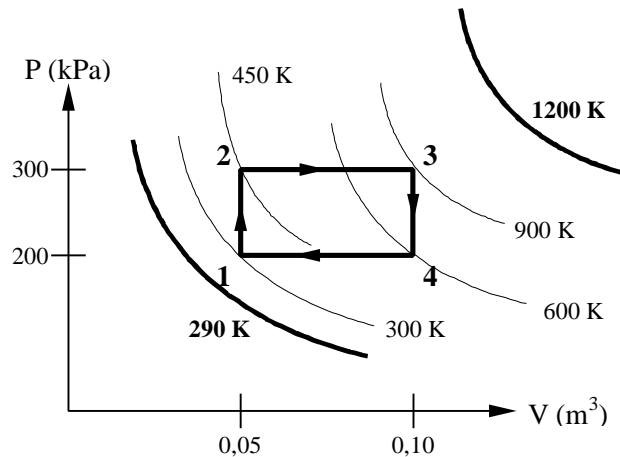
$$P_4 = P_1 = 200 \text{ kPa}$$

$$V_4 = V_3 = 0,01 \text{ m}^3$$

$$T_4 = P_4 V_4 / NR = 600 \text{ K}$$

Finalmente, se continúa enfriando con agua fría hasta que se recupera el estado inicial (proceso isobaro).

En el diagrama se muestran las cuatro etapas del ciclo, así como las isotermas de los focos y los cuatro estados intermedios.



(b) Máximo rendimiento que obtendría una máquina que operara con los mismos dos focos con que trabaja el ascensor

Llamando ff al foco frío (agua a 290 K) y fc al caliente (combustión a 1200 K), el rendimiento máximo es el factor de Carnot,

$$h_{\max} = 1 - \frac{T_{ff}}{T_{fc}} = 1 - \frac{290}{1200} = 0,7583, \text{ es decir, un } 75,83 \, \%.$$

(c) Interacciones de calor y trabajo

En los procesos isocoros (1-2 y 3-4), el trabajo es 0. En los isobaros, es $P\Delta V$.

El calor se calculará por el primer principio:

$$Q = W + \Delta U = W + Nc_v\Delta T = W + N(5R/2)\Delta T$$

En los procesos isocoros, el calor resulta ser $Q_v = \Delta U$; en los isobaros, $Q_p = \Delta H$.

Proceso	$W = P\Delta V$ [kJ]	$\Delta U = N(5R/2)\Delta T$ [kJ]	$Q = W + \Delta U$ [kJ]
1-2	0	12,5	12,5
2-3	15	37,5	52,5
3-4	0	-25	-25
4-1	-10	-25	-35
Total	5	0	5

(d) Rendimiento del ciclo

$$h = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{comunicado}}} = \frac{\Sigma W}{Q_{fc}} = \frac{W_{23} + W_{41}}{Q_{12} + Q_{23}} = \frac{10 - 5}{12,5 + 37,5} = \frac{5}{65} = 0,0769$$

es decir, un 7,69 %. Es menor que el rendimiento máximo debido a las irreversibilidades de los procesos, que en este caso son irreversibilidades externas, debidas a la diferencia finita de temperaturas entre los focos y el gas

(e) Entropía generada por cada ciclo (en kJ/K)

$$s_{\text{ciclo}} = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{fc}} + \Delta S_{\text{ff}}$$

$\Delta S_{\text{gas}} = 0$, pues recorre un ciclo.

$$\Delta S_{\text{fc}} = \frac{Q_{\text{fc}}}{T_{\text{fc}}} = -\frac{Q_{12} + Q_{23}}{T_{\text{fc}}} = -\frac{12,5 + 52,5}{1200} = -0,0542 \text{ kJ / K}$$

$$\Delta S_{\text{ff}} = \frac{Q_{\text{ff}}}{T_{\text{ff}}} = -\frac{Q_{34} + Q_{41}}{T_{\text{ff}}} = -\frac{-25 - 35}{290} = 0,2069 \text{ kJ / K}$$

Por tanto, $s = -0,0542 + 0,2069 = 0,1527 \text{ kJ/K}$

(f) Tiempo que transcurre en cada etapa del ciclo

La velocidad de transmisión de calor es la energía transferida por unidad de tiempo:

$$\frac{dQ}{dt} \quad \therefore \quad Q = \int \frac{dQ}{dt} dt = \int 10 (T_f - \bar{T}_{\text{gas}}) dt \cong 10 (T_f - \bar{T}_{\text{gas}}) t$$

La temperatura varía con el tiempo, pero se puede suponer una temperatura media en cada etapa del ciclo, en una primera aproximación (teorema del valor medio). Luego el tiempo de cada etapa es

$$t[\text{s}] = \frac{Q[\text{J}]}{10 (T_f - \bar{T}_{\text{gas}})}$$

Proceso	T_f [K]	T_{ini} [K]	T_{fin} [K]	$T_f - \bar{T}_{\text{gas}}$ [K]	Q [kJ]	t [s]
1-2	1200	300	450	825	12,5	1,5
2-3	1200	450	900	525	52,5	10,0
3-4	290	900	600	-460	-25,0	5,4
4-1	290	600	300	-160	-35,0	21,9

Luego el tiempo total de subida del ascensor es de 11,5 s (1,5 de espera y 10 propiamente de subida), y el de bajada de 27,3 s (5,4 de espera y 21,9 propiamente de bajada).

Ejemplo 7.4

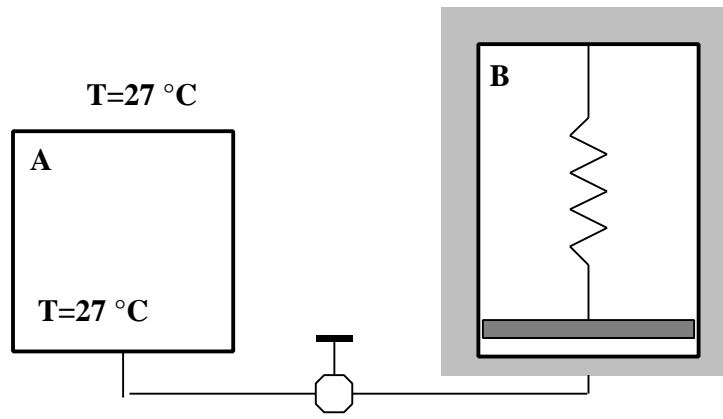
(Examen del 2/02/98) Un depósito A de $0,03 \text{ m}^3$ contiene aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a una presión de 3,5 MPa y a una temperatura que se mantiene constante de 27°C . El depósito está unido mediante una tubería y una válvula a un cilindro aislado B cubierto por un pistón sin peso de $0,03 \text{ m}^2$ de área y unido a un muelle lineal de $K = 40 \text{ kN/m}$. Inicialmente el cilindro B está vacío y el muelle está descargado. Por encima del pistón del cilindro B se ha hecho el vacío. Se abre la válvula y el aire fluye desde el depósito A al cilindro B hasta que la presión en éste vale 1,5 MPa, sin que se haya alcanzado el equilibrio. En ese momento se cierra la válvula. Se pide:

(a) Calcular el trabajo hecho contra el muelle (W_{B12}).

(b) Demostrar que la masa contenida al final del proceso en el cilindro B vale: $m_{B2} = \frac{P_{B2} V_{B2}}{kRT_A} + \frac{W_{B12}}{c_p T_A}$

(c) Calcular el calor intercambiado en el proceso (Q_{A12}).

(d) Calcular la entropía generada en el proceso o variación de entropía del Universo.

**Solución**(a) W_{B12} .Equilibrio de fuerzas sobre el pistón del cilindro **B**:

$$P_B A = Kx \Rightarrow P_B = \frac{Kx}{A} = \frac{K}{A^2} V_B$$

Con la expresión anterior se puede calcular el volumen del depósito **B** en el estado final ó 2:

$$V_{B2} = \frac{A^2}{K} P_{B2} = \frac{0,03^2}{40} 1500 = 0,03375 \text{ m}^3.$$

$$W_{B12} = \int_1^2 F_{ext.} dx = \int_1^2 Kx dx = \int_1^2 P_B A dx = \int_1^2 P_B dV_B = \int_1^2 \frac{K}{A^2} V_B dV_B = \frac{K}{A^2} \left(\frac{V_{B2}^2}{2} - \frac{V_{B1}^2}{2} \right)$$

$$W_{B12} = 25,3125 \text{ kJ}$$

(b) Demostración.

Si se coge el cilindro **B** por separado se trata de un sistema abierto en régimen transitorio. Aplicando las ecuaciones de conservación de la masa y del balance de energía:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s$$

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s$$

El cilindro está aislado ($\dot{Q}_{VC} = 0$) y solo tiene una entrada ($\dot{m}_s = 0$), luego:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{dW_B}{dt} + h_e \frac{dm}{dt}$$

Integrando entre los estados inicial y final:

$$\int_1^2 dU = -\int_1^2 dW_B + \int_1^2 h_e dm \Rightarrow U_{B2} - U_{B1} = -W_{B12} + h_e (m_{B2} - m_{B1})$$

Inicialmente el cilindro **B** está vacío ($m_{B1} = 0$): $m_{B2} c_v T_{B2} = -W_{B12} + c_p T_A m_{B2}$ Por ser gas ideal: $m_{B2} T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / R$, con lo que queda:

$$\frac{P_{B2} V_{B2}}{R} c_v = -W_{B12} + m_{B2} c_p T_A \Rightarrow m_{B2} = \frac{P_{B2} V_{B2}}{k R T_A} + \frac{W_{B12}}{c_p T_A} \quad \text{c.q.d.}$$

(c) Q_{A12} .Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene el valor de m_{B2} :

$$m_{B2} = 0,0174 \text{ kmol} = 0,5046 \text{ kg}$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales al depósito **A** en el estado inicial:

$$m_{A1} = \frac{P_{A1} V_{A1}}{RT_A} = 0,0421 \text{ kmol} = 1,2209 \text{ kg}$$

La masa que quedará en el estado final en el depósito **A** será la diferencia entre las dos anteriores: $m_{A2} = m_{A1} - m_{B2} = 0,0247 \text{ kmol} = 0,7163 \text{ kg}$

Y con la ecuación de los gases ideales obtenemos: $T_{B2} = 350 \text{ K}$ y $P_{A2} = 2054 \text{ kPa}$

Con estos datos ya se puede obtener Q_{A12} . Se puede hacer de dos maneras: aplicando el 1^{er} Principio a todo el sistema (sist. cerrado) o aplicándolo sólo al depósito **A**, que será un sist. abierto en rég. transitorio. Aquí solo se hace de la primera forma:

$$Q = W + \Delta U \quad Q_{A12} = W_{B12} + \Delta U_A + \Delta U_B \Rightarrow$$

$$\Delta U_A = U_{A2} - U_{A1} = m_{A2} c_v T_A - m_{A1} c_v T_A = (m_{A2} - m_{A1}) c_v T_A = -108,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_B = m_{B2} c_v T_{B2} - m_{B1} c_v T_{B1} = m_{B2} c_v T_{B2} = 126,58 \text{ kJ}$$

Otra manera de verlo, en vez de calcular las ΔU del depósito y del cilindro por separado, es calcular la ΔU de todo el sistema. Ésta será debida sólo a la variación de T de la masa que pasa de **A** a **B**, pues la masa que queda en **A** permanece a T constante y el cilindro **B** está inicialmente vacío:

$$\Delta U = m_{B2} c_v (T_{B2} - T_A) = 18,08 \text{ kJ}$$

$$Q_{A12} = 25,3125 + 18,08 = \underline{43,4 \text{ kJ}}$$

(d) σ .

$$\sigma = \Delta S_{\text{sist.}} + \Delta S_{\text{m.r.}}$$

La variación de entropía del medio rodeante es debida únicamente al intercambio de calor del depósito **A**:

$$\Delta S_{\text{m.r.}} = \frac{-Q_{A12}}{T_A} = \frac{-43,4}{300} = \underline{-0,1447 \text{ kJ/K}}$$

El cálculo de la variación de entropía del sistema se puede hacer de 4 maneras diferentes. Por una parte, se puede calcular como la variación de la entropía de las masas del sistema y, por otra, como la variación de entropía de cada uno de los subsistemas, depósito **A** y cilindro **B**.

En el primer caso, las masas que varían su entropía son las que hay en el estado final en cada uno de los subsistemas, m_{A2} y m_{B2} , siendo su estado inicial $A1$ para ambas, y su estado final $A2$ y $B2$, respectivamente:

$$\Delta S_{\text{sist.}} = m_{A2} (S_{A2} - S_{A1}) + m_{B2} (S_{B2} - S_{A1}) \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{sist.}} = m_{A2} \left(c_p \ln \frac{T_{A2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right) + m_{B2} \left(c_p \ln \frac{T_{B2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{B2}}{P_{A1}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{sist.}} = 0,10945 + 0,2006 = \underline{0,31005 \text{ kJ/K}}$$

También se puede calcular a partir de la expresión de ΔS en función de los volúmenes específicos (pues las masas varían):

$$v_{A1} = V_{A1}/m_{A1} = 0,02475 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{A2} = V_{A2}/m_{A2} = 0,04188 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{B2} = V_{B2}/m_{B2} = 0,06688 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\Delta S_{\text{sist.}} = m_{A2} (S_{A2} - S_{A1}) + m_{B2} (S_{B2} - S_{A1}) \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{sist.}} = m_{A2} \left(c_v \ln \frac{T_{A2}}{T_{A1}} + R \ln \frac{v_{A2}}{v_{A1}} \right) + m_{B2} \left(c_v \ln \frac{T_{B2}}{T_{A1}} + R \ln \frac{v_{B2}}{v_{A1}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{sist.}} = 0,1095 + 0,2006 = \underline{0,31013 \text{ kJ/K}}$$

Si se calcula la ΔS para el depósito **A** y el cilindro **B** por separado, hay que tener en cuenta que las masas dentro de ellos varían:

$$\Delta S_{sist.} = \Delta S_A + \Delta S_B = (m_{A2}S_{A2} - m_{A1}S_{A1}) + (m_{B2}S_{B2} - m_{B1}S_{B1})$$

Como la entropía no tiene un valor absoluto si no que sus valores se calculan en función de un estado de referencia, será necesario definir uno. En este caso se ha elegido el que viene definido por $T_0 = 300$ K, $P_0 = 100$ kPa y $v_0 = 1$ m³/kg, pero puede ser otro cualquiera.

$$\Delta S_{sist.} = m_{A2} \left(c_p \ln \frac{T_A}{T_0} - R \ln \frac{P_{A2}}{P_0} \right) - m_{A1} \left(c_p \ln \frac{T_A}{T_0} - R \ln \frac{P_{A1}}{P_0} \right) + m_{B2} \left(c_p \ln \frac{T_{B2}}{T_0} - R \ln \frac{P_{B2}}{P_0} \right) \Rightarrow$$

$$\underline{\Delta S_{sist.}} = -0,62066 + 1,24444 - 0,31371 = \underline{0,31007 \text{ kJ/K}}$$

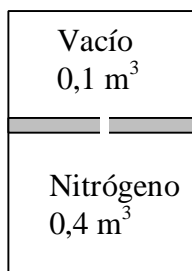
$$\Delta S_{sist.} = m_{A2} \left(c_v \ln \frac{T_A}{T_0} + R \ln \frac{v_{A2}}{v_0} \right) - m_{A1} \left(c_v \ln \frac{T_A}{T_0} + R \ln \frac{v_{A1}}{v_0} \right) + m_{B2} \left(c_v \ln \frac{T_{B2}}{T_0} + R \ln \frac{v_{B2}}{v_0} \right) \Rightarrow$$

$$\underline{\Delta S_{sist.}} = -0,65158 + 1,29725 - 0,33554 = \underline{0,31013 \text{ kJ/K}}$$

$$\underline{\sigma} = \underline{\Delta S_{sist.}} + \underline{\Delta S_{m.r.}} = 0,31013 - 0,14466 = \underline{0,1655 \text{ kJ/K}}$$

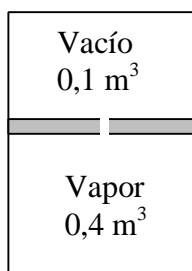
PROBLEMAS PROPUESTOS

- 7.2.** Un cilindro adiabático contiene $0,4 \text{ m}^3$ de nitrógeno (gas ideal, $k = 1,4$) a 40°C bajo un pistón flotante que ejerce una presión de $1,2 \text{ MPa}$. Por encima del pistón hay $0,1 \text{ m}^3$ a vacío. Se abre un pequeño orificio en el pistón y el nitrógeno fluye lentamente hacia la parte superior hasta que se alcanza el estado de equilibrio. Determinar la variación de entropía del nitrógeno.



- 7.3.** La parte inferior de un cilindro que contiene un pistón pesado y sin fricción, contiene $0,4 \text{ m}^3$ de vapor de agua a $0,2 \text{ MPa}$ y 150°C . La parte superior del cilindro está a vacío. El cilindro se mantiene a 150°C por inmersión en un baño termostático.

En un momento dado, se perfora un orificio en el pistón, y el vapor fluye lentamente hacia la parte superior hasta que se alcanza un estado de equilibrio.



(a) Determinar la presión final del vapor; (b) calcular la entropía generada en el proceso.

Solución: (a) 163 kPa ; (b) $0,2334 \text{ kJ/K}$.

- 7.4.** Un sistema aislado de masa m se forma al mezclar dos masas iguales del mismo líquido inicialmente a temperaturas T_1 y T_2 . Finalmente, el sistema alcanza el equilibrio. Considerando al líquido como incompresible con calor específico c , (a) calcular la entropía generada; (b) demostrar que $\mathbf{s} > 0$.

Solución: (a) $\mathbf{s} = mc \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right)$; (b) la media aritmética es siempre mayor que la media geométrica: $(T_1 + T_2) / 2 > \sqrt{T_1 T_2} \Rightarrow \mathbf{s} > 0$.

- 7.6.** Dos tanques rígidos y adiabáticos están separados por un tabique; en cada uno de ellos existe cierta cantidad N_A y N_B , respectivamente, de dos gases ideales A y B con calores específicos isocoros c_{vA} y c_{vB} . Se rompe el tabique y las dos masas de gas se mezclan alcanzándose finalmente el equilibrio. Calcular la temperatura final T_2 , presión final P_2 y entropía generada \mathbf{s} en los siguientes casos:

- a) Gases diferentes, condiciones iniciales diferentes ($T_{A1} \neq T_{B1}$; $P_{A1} \neq P_{B1}$).
- b) Gases diferentes, mismas condiciones iniciales ($T_{A1} = T_{B1} = T_1$; $P_{A1} = P_{B1} = P_1$).
- c) Mismo gas, condiciones iniciales diferentes ($T_{A1} \neq T_{B1}$; $P_{A1} \neq P_{B1}$).
- d) Mismo gas, mismas condiciones iniciales ($T_{A1} = T_{B1} = T_1$; $P_{A1} = P_{B1} = P_1$).

7.7. Demostrar que, para un gas ideal, la pendiente de la isoentrópica que pasa por un punto en el diagrama P - v es k veces mayor que la de la isoterma en el diagrama P - v .

(Teorema de Reech: $\frac{(\partial P / \partial v)_s}{(\partial P / \partial v)_T} = k$).

7.13. Se tiene vapor de agua en un cilindro a 20 bar y en el estado de vapor saturado. Se expande reversiblemente desprendiendo calor al medio ambiente, cuya temperatura es de 15 °C.

La transformación sería una línea recta en un diagrama T - s y el estado final es de 2 bar y título 0,6.

Determinar (a) el trabajo producido; (b) variación de entropía del universo.

Solución: (a) 242,5 kJ/kg; (b) 0,761 kJ/kgK.

7.14. (Examen del 10/02/95) Al condensador de una central térmica llegan dos corrientes de vapor a 0,1 bar: una de título 0,9 con un caudal $m_1=5$ kg/s; y otra de título 0,1 con un caudal $m_2=m_1/10$. La salida del condensador es líquido saturado. La refrigeración se realiza con agua líquida que entra a 15 °C y no debe salir a más de 35 °C. Determinar la entropía generada en el condensador por unidad de tiempo.

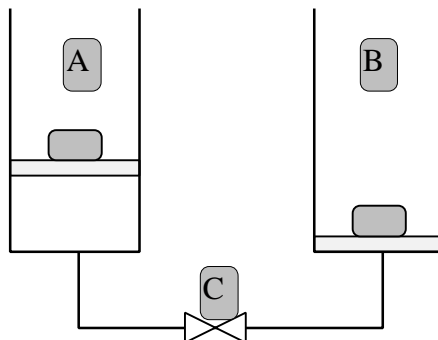
Dato: Suponer el agua líquida como fluido incompresible con $c_p=4,18$ kJ/kg K.

Solución: $S = m_1(s_3-s_1) + m_2(s_3-s_2) + m_a c_{pa} \ln(T_s/T_e) = 2,42$ kW/K.

7.17. (Examen del 29/01/96) Los dos depósitos cilíndricos de la figura, de 0,1 m² de sección, están conectados a través de una válvula C, y ambos se encuentran cubiertos por una tapa flotante y sin fricción. Todas las partes del sistema tienen paredes adiabáticas. Sobre la tapa del depósito A hay una carga de 190 kN, y de 40 kN sobre el B.

Inicialmente, el depósito A contiene 5 kg de agua en estado de líquido saturado, y B está vacío. La presión atmosférica es de 1 bar, y la temperatura ambiente es de 20 °C.

Se abre la válvula C, y se permite que vaya pasando agua de un depósito al otro, hasta que se alcanza un estado final de equilibrio.



Se pide:

- (a) Demostrar que el proceso es isoentálpico.
- (b) Calcular la temperatura y presión del fluido en el estado final.
- (c) Calcular la altura final de la tapa de los dos depósitos.
- (d) Determinar la entropía generada en el proceso.
- (e) Representar el proceso en un diagrama h - s .

Solución: (b) $P_2 = 5$ bar; $T_2 = 151,85$ °C; (c) $z_{2A} = 0$; $z_{2B} = 2,43$ m; (d) $s = 0,224$ kJ/K.

7.18. (Examen del 12/09/96) Se tiene una tubería de aire comprimido a la temperatura ambiente de 20 °C y presión de 10 bar. Se extraen 0,1 m³/s de aire, que se introduce en una turbina, en la que el escape está abierto a la atmósfera de 1 bar; la temperatura de salida del aire es de -44 °C. La turbina recibe 12 kW de calor del exterior. Tomando para el aire un calor específico medio a presión constante de 1 kJ/kgK, se pide:

- (a) Potencia obtenida en la turbina.
- (b) Exponente politrópico del proceso.
- (c) Entropía generada en el proceso.
- (d) Variación de entropía del medio ambiente.

Solución: (a) $W_a = 88,19$ kW; (b) $n = 1,120$; (c) $s = 0,4515$ kW/K; (d) $\Delta S_{m.r.} = -0,04096$ kW/K.

Tema 8 - APLICACIONES DE LA SEGUNDA LEY

ÍNDICE

1.	TRABAJO EN PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN.....	8.1
1.1	CÁLCULO DEL TRABAJO.....	8.2
1.2	TRABAJO DE BOMBAS DE LÍQUIDOS	8.3
1.3	COMPRESORES DE GASES	8.4
2.	EFFECTIVIDAD DE PROCESOS ADIABÁTICOS	8.5
3.	TRABAJO Y CALOR EN PROCESOS ISOTERMOS.....	8.9
3.1	PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN SISTEMA CERRADO.....	8.9
3.2	PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN VOLUMEN DE CONTROL	8.10
4.	EFFECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE CALOR	8.10
5.	TEST DE IMPOSIBILIDAD DE PROCESOS	8.13
	BIBLIOGRAFÍA	8.15
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	8.16

La Segunda Ley es muy útil para calcular interacciones (de calor y trabajo) en procesos internamente reversibles, integrando las expresiones

$$\mathcal{Q}_{\text{int. rev.}} = TdS \quad [8.1]$$

$$d\mathcal{W}_{\text{int. rev.}} = PdV \quad \text{ó} \quad d\mathcal{W}_{a, \text{int. rev.}} = -VdP \quad [8.2]$$

Los procesos reales se analizan por comparación con los reversibles, introduciendo unos parámetros llamados *rendimiento* o *eficiencia*.

La Segunda Ley permite también analizar si un proceso es posible o no, y si lo es, si es reversible o no.

1. TRABAJO EN PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

Los procesos de expansión y compresión tienen gran importancia en ingeniería:

- La **expansión** sucede en turbinas, toberas, etc., en las que la presión de un fluido se reduce para producir trabajo o para acelerar el propio fluido.
- La **compresión** ocurre en compresores, bombas, difusores, etc. Aquí el objetivo es aumentar la presión del fluido, a expensas de un aporte de trabajo al sistema o de una reducción de su energía cinética.

1.1 CÁLCULO DEL TRABAJO

Consideramos ahora la aplicación de las leyes de la termodinámica a *sistemas de producción o consumo de trabajo*, tales como turbinas, bombas o compresores. Suelen operar en régimen estacionario y flujo unidimensional, con lo que la primera ley queda

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right] \quad [8.3]$$

Cuando los cambios de altura y velocidad son pequeños,

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad [\text{kW}] \quad [8.4]$$

Dividiendo [8.4] por \dot{m} queda una ecuación expresada por unidad de masa que fluye a través del volumen de control:

$$q - w_a = h_2 - h_1 \quad [\text{kJ/kg}] \quad [8.5]$$

Por otro lado, se puede escribir para esa unidad de masa:

$$dh = Tds + v dP \quad [8.6]$$

que integrando entre la entrada y la salida queda

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 Tds + \int_1^2 v dP \quad [8.7]$$

Sustituyendo [8.7] en [8.5] obtenemos la interacción de trabajo del equipo:

$$w_a = \left(q - \int_1^2 Tds \right) - \int_1^2 v dP \quad [8.8]$$

Si recordamos la expresión del balance de entropía en volúmenes de control, flujo unidimensional:

$$\Delta S = \dot{m}(s_2 - s_1) = \int_1^2 \left(\frac{\dot{Q}}{T} \right) + \dot{S} \quad \therefore \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{dq}{T} \right) + s \quad [8.9]$$

expresado en forma diferencial,

$$ds = \frac{dq}{T} + ds \quad \therefore \quad Tds = dq + Tds \quad \therefore \quad Tds \geq dq, \quad \text{pues } ds \geq 0 \quad [8.10]$$

se deduce que el término entre paréntesis de [8.8] nunca es positivo, y se anula para un proceso reversible. Por tanto, para un *proceso reversible* se obtiene:

$$\boxed{w_{a,rev} = - \int_1^2 v dP = - \int_1^2 \frac{dP}{r}} \quad [8.11]$$

La integración de [8.11] requiere conocer cómo varía v a lo largo de un camino reversible (cuasies-tático y sin disipación). Para el caso particular de un **gas ideal**, proceso **adiabático reversible**, sabemos que

$$Pv^k = \text{cte.} = P_1 v_1^k = P_2 v_2^k \quad \therefore \quad v = v_1 \left(\frac{P_1}{P} \right)^{1/k} \quad [8.12]$$

sustituyendo en [8.11] e integrando queda

$$w_{a,rev} = \frac{k}{k-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] = \frac{kRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad [8.13]$$

Para un **proceso cualquiera**, reversible o irreversible, el trabajo es

$$w_a \leq - \int_1^2 v dP = - \int_1^2 \frac{dP}{r} \quad [8.14]$$

La ec. [8.14] indica un límite de la cantidad de trabajo asociada a un volumen de control en régimen estacionario, en función de la variación de presión. Se aplica a expansión (turbinas) y compresión (compresores, bombas), con independencia de que haya o no interacciones en forma de calor. Se deduce de [8.11] que el trabajo es positivo cuando la presión disminuye (expansión), y negativo cuando la presión aumenta (compresión). El valor absoluto del trabajo depende del volumen específico del fluido de trabajo: el trabajo asociado a los líquidos, que tienen bajos volúmenes específicos (alta densidad), es mucho menor que el trabajo asociado a gases, que tienen volúmenes específicos elevados (densidad baja).

1.2 TRABAJO DE BOMBAS DE LÍQUIDOS

La ec. [8.14] es muy útil para calcular el trabajo de bombeo de líquidos. En estos casos el volumen específico es muy pequeño y puede aproximarse a un valor constante. La integración es inmediata:

$$w_a \leq -v(P_2 - P_1) = - \frac{P_2 - P_1}{r} \quad [8.15]$$

Para la compresión reversible de líquidos:

$$w_{a,rev} = -v(P_2 - P_1) = - \frac{P_2 - P_1}{r} \quad [8.16]$$

Ejemplo 8.1

En una planta industrial, se bombea agua a 25 °C y 1 bar hacia una caldera a 25 bar de presión, con un caudal de 10000 kg/h. Calcular la potencia de la bomba suponiendo que es reversible.

Solución

De la ec. [8.16], el trabajo de bomba reversible es:

$$\dot{W}_a = -\dot{m} \frac{P_2 - P_1}{r} = -\frac{10000/3600 \text{ [kg/s]}}{997,05 \text{ [kg/m}^3\text{]}} (2500 - 100) \text{ [kPa]} = -6,686 \text{ kW}$$

La densidad del agua se toma como constante a 25 °C.

1.3 COMPRESORES DE GASES

En la industria se emplean compresores para incrementar la presión de un gas hasta un valor determinado; la temperatura final del gas no tiene importancia. La pregunta es: ¿cuál es el modo más efectivo de comprimir un gas? Es decir, ¿qué proceso consume la menor cantidad de trabajo?

Suponemos cuatro procesos reversibles representativos para comprimir un gas desde P_1 hasta P_2 :

- Compresión adiabática
- Compresión isoterma
- Compresión politrópica ($1 < n < k$)
- Compresión en dos etapas adiabáticas con enfriamiento a la presión intermedia P_i .

En la Figura 8.1 se muestran los cuatro procesos en el diagrama P - v . Para todos, el estado inicial es el punto 1; sin embargo, el estado final es distinto en cada caso.

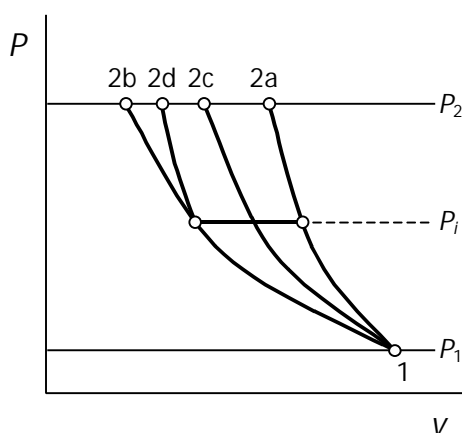


Figura 8.1 – Cuatro modos de comprimir un gas (procesos reversibles): (a) compresión isoterma; (b) adiabática; (c) politrópica con enfriamiento; (d) dos etapas adiabáticas, con enfriamiento intermedio hasta la temperatura inicial.

El trabajo de compresión en cada caso se puede calcular mediante la ec. [8.11]:

$$-w_a = \int_1^2 v dP \quad [8.11]$$

El trabajo es el área limitada entre el eje P y la curva respectiva. El área más pequeña en el diagrama P - v , que corresponde al consumo mínimo de trabajo, es el proceso de compresión isoterma (1–2b), mientras que la compresión adiabática (1–2a) es la que consume más trabajo. Por tanto, es deseable refrigerar el gas durante la compresión, de modo que su temperatura de salida sea lo más baja posible, para reducir el consumo de trabajo.

Sin embargo, en la práctica es difícil refrigerar el compresor durante la compresión, debido a la falta de superficies para la transferencia de calor. Por este motivo, es habitual dividir la **compresión en**

varias etapas; cuanto mayor es la relación de presiones, son necesarias más etapas. Entre etapa y etapa, el gas se somete a un **enfriamiento** con un fluido refrigerante, normalmente agua o aire, hasta que recupera la temperatura ambiente. El trabajo de un compresor adiabático reversible en dos etapas con enfriamiento intermedio a presión P_i para un gas ideal se deduce de la ec. [8.13]:

$$w_a = (w_a)_{1i} + (w_a)_{i2d} = \frac{kRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] + \frac{kRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad [8.17]$$

La presión intermedia óptima, P_i , es la que produce el mínimo consumo de trabajo en el compresor. Se calcula derivando w_a respecto a P_i e igualando a cero; resulta la media geométrica:

$$(P_i)_{opt} = \sqrt{P_1 P_2} \quad [8.18]$$

El trabajo de compresión correspondiente es

$$w_a = \frac{2kRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{2k}} \right] \quad [8.19]$$

Del mismo modo, para un compresor con r etapas el trabajo de compresión óptimo es

$$w_a = \frac{rkRT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{rk}} \right] \quad [8.20]$$

donde la relación de compresión en cada etapa viene dada por

$$\frac{P_{i+1}}{P_i} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/r} \quad [8.21]$$

En principio, se podría conseguir una compresión isoterma mediante un número infinito de etapas adiabáticas, con enfriamiento intermedio. En la práctica, el número de etapas de un compresor resulta de un compromiso entre el ahorro de trabajo y la complejidad y coste del compresor.

2. EFECTIVIDAD DE PROCESOS ADIABÁTICOS

Estudiamos ahora el cálculo del trabajo en procesos irreversibles en los que es posible estimar el grado de irreversibilidad. El caso más habitual son los procesos adiabáticos.

En un proceso adiabático, reversible, en flujo estacionario, la entropía no cambia (ec. [8.9]: $Q = 0$ y $S = 0$); de este modo, el estado final viene determinado por la presión final P_2 y la entropía $s_2 = s_1$. El trabajo por unidad de masa en un proceso isoentrópico es

$$(w_a)_s = -(h_{2s} - h_1) \quad [8.22]$$

donde el subíndice s indica que el estado 2 tiene la misma entropía que el 1. El trabajo adiabático reversible, calculado con la ec. [8.22], es positivo para procesos de expansión y negativo para procesos de compresión.

En procesos adiabáticos irreversibles entre las mismas presiones, la entropía necesariamente tiene que aumentar (ec. [8.9]: $Q = 0$ y $s > 0$):

$$s_2 > s_1 \quad [8.23]$$

Estos procesos se pueden representar en un diagrama $h-s$, Figura 8.2. Tanto en expansión como en compresión, el punto 2, que tiene la misma presión que $2s$ pero mayor entropía, tiene también mayor entalpía: $h_2 > h_{2s}$.

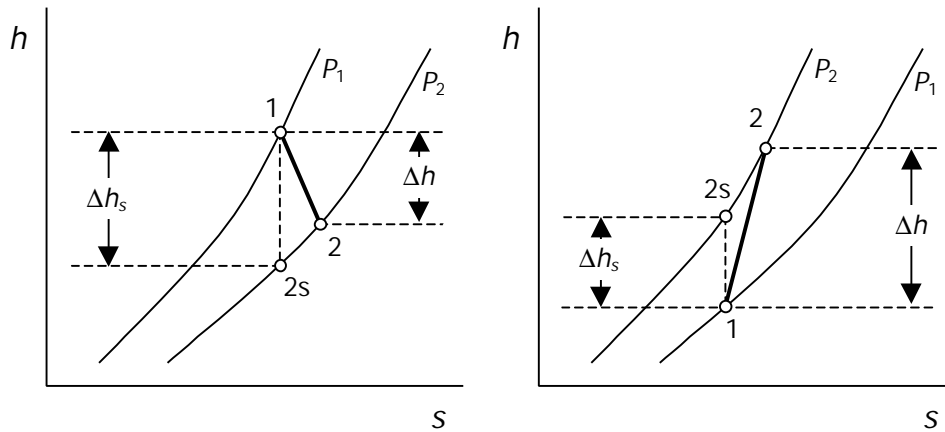


Figura 8.2 – Procesos de expansión y compresión adiabática: comparación del proceso isoentrópico y real.

Por tanto, en un proceso de **expansión** adiabática irreversible, **se obtiene menos trabajo** que en el proceso adiabático reversible entre las mismas presiones ($h_1 - h_2 < h_1 - h_{2s}$). El cociente entre el trabajo real y el reversible se llama **rendimiento isoentrópico** de la expansión; se define de modo que su valor sea menor que la unidad:

$$\boxed{h_s = \frac{W_a}{(W_a)_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}} \quad (\text{expansión}) \quad [8.24]$$

El rendimiento isoentrópico es una medida de la efectividad de un proceso adiabático real, respecto al proceso adiabático mejor posible, es decir, el proceso isoentrópico. Nunca es mayor que 1. El rendimiento isoentrópico de las grandes turbinas modernas es del orden de 0,92–0,96; para las turbinas pequeñas el rendimiento es sensiblemente menor, del orden de 0,7–0,9.

En una **compresión** adiabática reversible, **se gasta más trabajo** que en el proceso adiabático reversible entre las mismas presiones ($h_2 - h_1 > h_{2s} - h_1$). El cociente de ambos trabajos es el **rendimiento isoentrópico** de la compresión; se define a la inversa que en expansión, para que su valor sea menor que 1:

$$\boxed{h_s = \frac{-(W_a)_s}{-W_a} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}} \quad (\text{compresión}) \quad [8.25]$$

El concepto de rendimiento isoentrópico se puede extender a toberas y difusores. En estos casos no hay interacción de trabajo, sino cambio de energía cinética. En el caso de **toberas**, en las que se reduce la presión y se aumenta la velocidad, el rendimiento isoentrópico se define como con turbinas; recordando el balance de energía, ec. [8.3]:

$$0 = (h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2}$$

$$h_s = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{c_2^2 - c_1^2}{c_{2s}^2 - c_1^2} \quad (\text{toberas}) \quad [8.26]$$

Para **difusores**, en los que la presión aumenta a expensas de la energía cinética, el rendimiento es paralelo al definido para compresores:

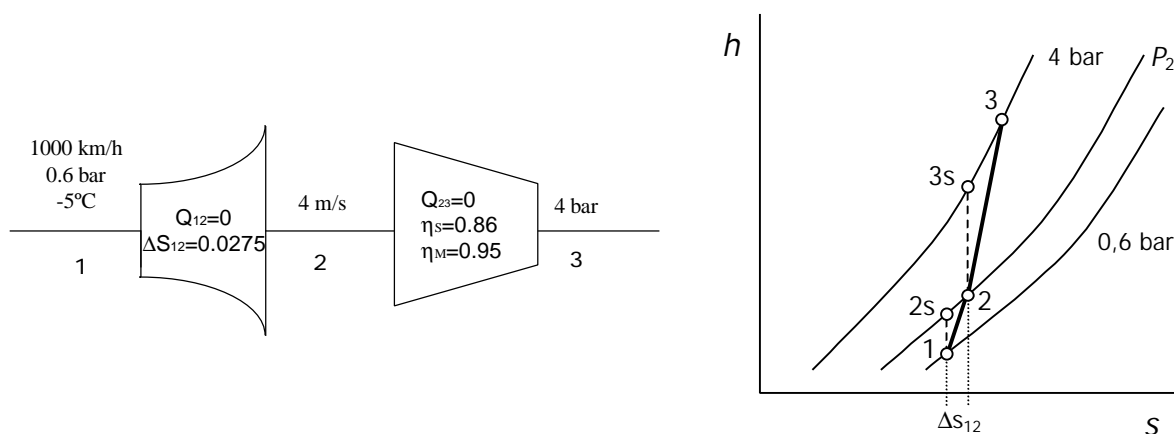
$$0 = (h_2 - h_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2}$$

$$h_s = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} = \frac{c_1^2 - c_{2s}^2}{c_1^2 - c_2^2} \quad (\text{difusores}) \quad [8.27]$$

Ejemplo 8.2

Un avión que circula a 1000 km/h, toma aire por un difusor cuya sección de entrada es de 10 cm de diámetro. El aire exterior está a 60 kPa y -5°C . El derrame en el difusor es adiabático, pero experimenta una variación de entropía de 0,0275 kJ/kg K, y disminuye su velocidad hasta la salida, que es de 4 m/s. El difusor alimenta un compresor adiabático con $h_s = 0,86$ y alcanza la presión de 400 kPa. (a) Calcular la temperatura, presión y diámetro de la sección de salida del difusor. (b) Calcular la potencia en kW del motor del compresor, si el rendimiento mecánico de dicho motor es de 0,95.

Solución



(a) Para el proceso 1-2, se aplica el P1:

$$q_{12} - w_{12} = \Delta h_{12} + \Delta ec_{12} + \Delta ep_{12} \quad \therefore \quad 0 = c_p(T_2 - T_1) + (c_2^2 - c_1^2)/2$$

Despejando $T_2 = T_1 - (c_2^2 - c_1^2)/2c_p = 306,5 \text{ K} = 33,4^\circ\text{C}$, donde $c_p = 7R/2 = (7/2)(8,3145)/29 \text{ kJ/kgK}$

Conocido el dato de Δs_{12} , y considerado el aire como gas ideal, puede hallarse P_2 despejándola de la expresión de Δs en función del cambio de presión y temperatura en un GI:

$$\Delta s_{12} = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \Rightarrow P_2 = 0,872 \text{ bar}$$

Para hallar el diámetro de salida de 2, se recurre a la ley de la conservación de la masa entre 1 y 2: $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$. Si además se tiene en cuenta que $\dot{m} = \rho c A = c A / v$, puede obtenerse el diámetro a través del área según:

$$\dot{m} = c A / v = c_1 A_1 P_1 / R T_1 = 1,704 \text{ kg/s} = c_2 A_2 P_2 / R T_2 \text{ y } A_2 = \pi \phi_2^2 / 4, \text{ de donde se obtiene que } \phi_2 = 73,9 \text{ cm}$$

(b) Para hallar la potencia del motor del compresor, se emplea el dato del rendimiento isoentrópico [8.25]: $\eta_s = w_{23s} / w_{23r}$, de modo que $w_{23} = w_{23s} / \eta_s$ donde 23 denota el proceso real y 23s el ideal si este proceso fuera reversible (es decir, es el proceso isoentrópico).

$$\text{A su vez, } w_{23s} = -(h_{3s} - h_2) = -c_p (T_{3s} - T_2). \quad [1]$$

Hay que obtener T_{3s} . Puesto que el proceso 2-3s es un proceso adiabático reversible, puede escribirse:

$$\Delta s_{23s} = 0 = c_p \ln(T_{3s}/T_2) - R \ln(P_{3s}/P_2) \Rightarrow T_{3s} = T_2 (P_3/P_2)^{R/c_p} = 306,5 (4/0,872)^{2/7} = 473,6 \text{ K}$$

$$\text{Sustituyendo en [1], } w_{23s} = -167,7 \text{ kJ/kg}$$

$$w_{23} = \eta_s \cdot w_{23s} = 0,86 \cdot (-167,7) = -195 \text{ kJ/kg}$$

Ahora hay que tener en cuenta el rendimiento mecánico: Si w_{23} es la potencia que debe llegar al compresor para que funcione como se ha estudiado en el problema y tiene un rendimiento mecánico, esto es, pérdidas por rozamiento... habrá que realizar un aporte extra de potencia, a sabiendas de que se perderá, de forma que llegue la potencia adecuada al compresor. Así,

$$w_{23}^{\text{real}} = w_{23} / \eta_{\text{mec}} = -195 / 0,95 = -205,3 \text{ kJ/kg.}$$

$$\text{Multiplicando por la masa en flujo, } \dot{W}_{23}^{\text{REAL}} = w_{23}^{\text{REAL}} \dot{m} = -205,3 \cdot 1,704 = -349,8 \text{ kW}$$

Ejemplo 8.3

(Examen del 11/09/98) 18 kg/s de aire entran en una turbina a una cierta presión, a 800 °C y con una velocidad de 100 m/s. Al pasar por la turbina, el aire se expande adiabáticamente, pero no isoentrópicamente, y sale a velocidad de 150 m/s. Después entra en un difusor donde la velocidad se reduce hasta un valor despreciable y la presión aumenta hasta 1,01 bar. El aire se vierte a la atmósfera que se encuentra a esa presión.

(a) Si el proceso en el difusor se puede suponer isoentrópico y la turbina produce 3.600 kW, determinar la presión del aire entre la turbina y el difusor.

(b) Representar el proceso en un diagrama T-s, e indicar por qué piensa Vd. que se añade el difusor a la turbina.

(c) Sabiendo que el rendimiento isoentrópico de la turbina es de 0,90, calcular la variación de entropía del universo o entropía generada.

Datos: aire gas ideal, $c_p = 1,005 \text{ kJ/kg K}$; $k = 1,4$.

Solución

(a) Presión entre turbina y difusor.

Aplicando el 1^{er} principio a la turbina:

$$\dot{Q} = \dot{W} + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow 0 = \dot{W} + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow$$

$$0 = 3600 + 18 \cdot 1,005 \cdot (T_2 - 1073) + \frac{1}{2} \cdot 18 \cdot (150^2 - 100^2) \Rightarrow T_2 = 867,8 \text{ K}$$

Aplicando el 1^{er} principio al difusor:

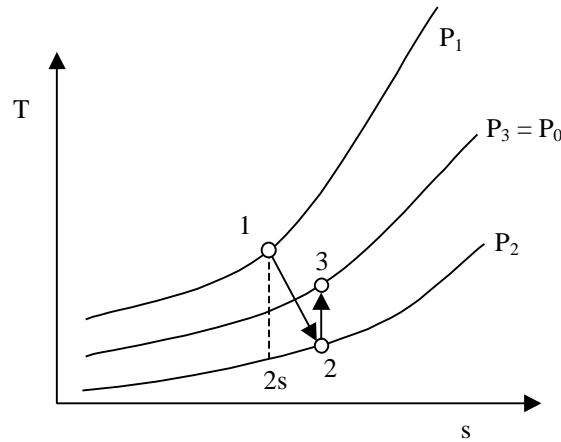
$$\dot{Q} = \dot{W} + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow 0 = 0 + \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_c \Rightarrow$$

$$18 \cdot 1,005 \cdot (T_3 - 867,8) = -\frac{1}{2} \cdot 18 \cdot (0^2 - 150^2) \Rightarrow T_3 = 879 \text{ K}$$

Conociendo T_3 y como se dice en el enunciado que el difusor es isoentrópico:

$$\Delta S_{23} = 0 \Rightarrow m \left(c_p \ln \frac{T_3}{T_2} - R \ln \frac{P_3}{P_2} \right) = 0 \Rightarrow 1,005 \ln \frac{879}{867,8} = \frac{0,4 \cdot 1,005}{1,4} \ln \frac{1,01}{P_2} \Rightarrow P_2 = 0,966 \text{ bar}$$

(b) Diagrama T-s.



El difusor se coloca después de la turbina para poder expandir en la turbina hasta P_2 menor que P_0 y obtener más trabajo. En el difusor se aprovecha la velocidad del aire a la salida de la turbina para alcanzar P_0 y poder expulsarlo a la atmósfera.

(c) Entropía generada.

$$\mathcal{S} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{sist.} + \Delta S_{m.r.} = \Delta S_{13} = m \left(c_p \ln \frac{T_3}{T_1} - R \ln \frac{P_3}{P_1} \right)$$

$$h_{sturbina} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} = 0,9 \Rightarrow T_{2s} = 845 \text{ K}$$

$$\Delta S_{12s} = 0 \Rightarrow \left(c_p \ln \frac{T_{2s}}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = 0 \Rightarrow P_1 = 2,23 \text{ bar}$$

$$\mathcal{S} = 0,4834 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

3. TRABAJO Y CALOR EN PROCESOS ISOTERMOS

En los procesos isotermos reversibles, es posible calcular el trabajo y el calor haciendo uso de la entropía.

3.1 PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN SISTEMA CERRADO

En un sistema cerrado, el calor reversible transferido es

$$\delta Q = T dS \quad [8.1]$$

Se puede integrar fácilmente para un proceso isoterma, donde $T = \text{cte.}$,

$$Q = T \Delta S = T(S_2 - S_1) \quad [8.28]$$

El trabajo se puede calcular a partir de la primera ley,

$$W = Q - (U_2 - U_1) \quad [8.29]$$

También es posible calcular el trabajo directamente, pues se trata de un proceso reversible,

$$W = \int_1^2 P dV = m \int_1^2 P dv \quad [8.30]$$

sin embargo, para integrar [8.30] es necesario conocer la relación entre P y v (o r) a lo largo del proceso, lo cual siempre puede ser bastante complejo. Está claro que el uso de la entropía simplifica grandemente estos cálculos.

3.2 PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN VOLUMEN DE CONTROL

En un volumen de control en régimen estacionario, el calor reversible se puede calcular como

$$\dot{Q} = T \Delta \dot{S} = T \left(\sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e \right) \quad [8.31]$$

Para un sistema con una entrada y una salida,

$$\dot{Q} = \dot{m} T (s_2 - s_1) \quad \therefore$$

$$\boxed{q = \dot{Q} / \dot{m} = T (s_2 - s_1)} \quad [8.32]$$

El trabajo se calcula a partir de la primera ley:

$$\begin{aligned} \dot{W}_a &= \dot{Q} - \Delta \dot{H} = T \left(\sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e \right) - \left(\sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e \right) \\ &= - \left[\sum_s \dot{m}_s (h_s - T s_s) - \sum_e \dot{m}_e (h_e - T s_e) \right] \end{aligned} \quad [8.33]$$

Para sistemas con una entrada y una salida,

$$\dot{W}_a = -\dot{m} [(h_2 - h_1) - T (s_2 - s_1)] \quad \therefore$$

$$\boxed{w_a = \dot{W}_a / \dot{m} = (h_1 - h_2) - T (s_1 - s_2)} \quad [8.34]$$

4. EFECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

La segunda ley permite también cuantificar la efectividad de intercambiadores de calor. Consideremos el intercambiador en contracorriente representado en la Figura 8.3. El análisis de la primera ley da

$$\dot{m}_f (h_2 - h_1) = \dot{m}_c (h_3 - h_4) \quad [8.35]$$

Este análisis sólo proporciona un balance entre el enfriamiento de la corriente caliente y el calentamiento de la corriente fría. Pero no dice nada sobre la eficacia de ese intercambio de calor, es decir, cuál sería el máximo intercambio de calor posible.

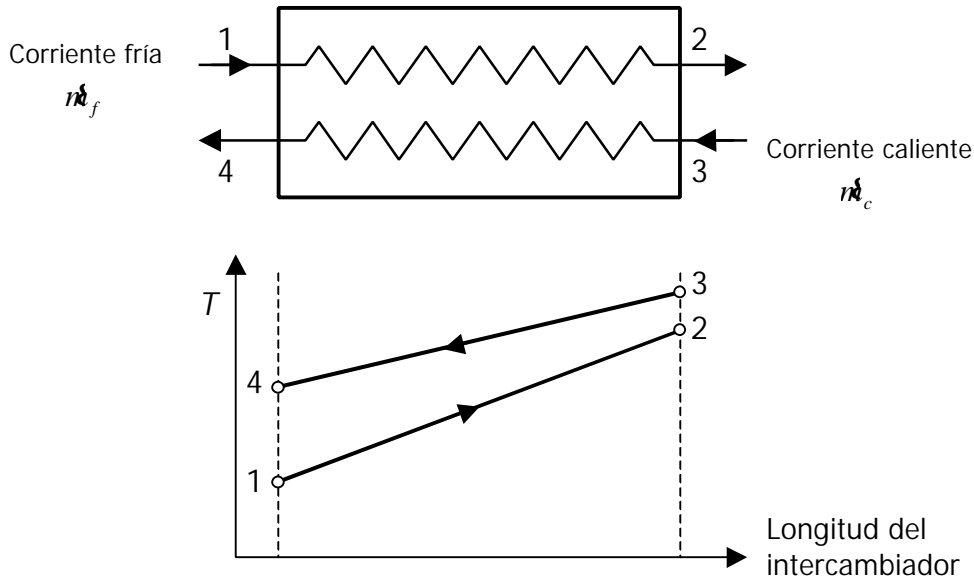


Figura 8.3 – Esquema de un intercambiador de calor en contracorriente. Se indica un posible perfil de temperaturas a lo largo del intercambiador.

Un corolario de la segunda ley dice que no se puede transferir calor desde una corriente a baja temperatura hacia otra a temperatura mayor. Esto ocurre en cualquier punto intermedio del intercambiador, y también en los extremos:

$$T_2 \leq T_3 \quad \text{y} \quad T_1 \leq T_4 \quad [8.36]$$

Ambas condiciones deben cumplirse simultáneamente con independencia del diseño del intercambiador.

Supongamos ahora un caso particular: intercambiador con las dos corrientes isobaras y c_p constante. Se puede escribir la ec. [8.35] como

$$(\dot{m}c_p)_f (T_2 - T_1) = (\dot{m}c_p)_c (T_3 - T_4) \quad [8.37]$$

Si las capacidades caloríficas (producto $\dot{m}c_p$) son iguales para las dos corrientes, se habla de un **intercambiador balanceado** (líneas paralelas en la Figura 8.3):

$$(\dot{m}c_p)_f = (\dot{m}c_p)_c \Rightarrow T_2 - T_1 = T_3 - T_4 \quad \therefore T_3 - T_2 = T_4 - T_1 \quad [8.38]$$

El intercambiador más efectivo será el que cumple las igualdades de la ec. [8.36] (las líneas de la Figura 8.3 se solapan):

$$T_2 = T_3 \quad \text{y} \quad T_1 = T_4 \quad [8.39]$$

Si el **intercambiador no está balanceado**, sólo la corriente con menor capacidad calorífica puede – en el mejor de los casos– salir a la temperatura de entrada de la otra corriente:

$$T_2 = T_3 \quad \text{y} \quad T_1 < T_4 \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f < (\dot{m}c_p)_c \quad [8.40]$$

$$T_2 < T_3 \quad \text{y} \quad T_1 = T_4 \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f > (\dot{m}c_p)_c \quad [8.41]$$

Un intercambiador real opera con menor efectividad. La **efectividad** se mide como cociente entre el calor realmente transferido y el máximo calor que se podría transferir cumpliendo las restricciones termodinámicas:

$$e = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{\text{calor transferido real}}{\text{calor máximo posible}} \quad [8.42]$$

Para un **intercambiador balanceado**:

$$e = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1} = \frac{T_3 - T_4}{T_3 - T_1} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} \quad [8.43]$$

Para **intercambiador con c_p variable o no balanceado**:

$$e = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{h_2 - h_1}{h(T_3) - h_1} \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f < (\dot{m}c_p)_c \quad [8.44]$$

$$e = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\max}} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h(T_1)} \quad \text{si} \quad (\dot{m}c_p)_f > (\dot{m}c_p)_c \quad [8.45]$$

$h(T_1)$ significa la entalpía de la corriente 3-4 a la temperatura T_1 .

Ejemplo 8.4

Gases de escape de una turbina se emplean para precalentar el mismo caudal de aire comprimido. Los caudales de ambas corrientes son de 5,0 kg/s, y las temperaturas de entrada son 450 °C y 200 °C. Determinar el calor intercambiado y las temperaturas de salida si la eficacia del intercambiador es $e = 0,82$. Suponer que las propiedades de los gases de escape son idénticas a las del aire, $c_p = 1,0035 \text{ kJ/kgK}$.

Solución

Nos referimos al esquema de la Figura 8.3, con $T_1 = 200 \text{ °C}$, $T_3 = 450 \text{ °C}$. Este intercambiador está balanceado (mismos caudales y calores específicos). Por tanto,

$$\dot{Q} = \varepsilon \dot{Q}_{\max} = \varepsilon \dot{m} (h_3 - h_1) = \varepsilon \dot{m} c_p (T_3 - T_1) = (0,82)(5,0)(1,0035)(450 - 200) = 1028,6 \text{ kW}$$

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p \Delta T \Rightarrow \Delta T = \dot{Q} / (\dot{m} c_p) = 1028,6 / (5,0 \times 1,0036) = 205 \text{ °C (igual para las dos corrientes)}.$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 405 \text{ °C}; \quad T_4 = T_3 - \Delta T = 245 \text{ °C}.$$

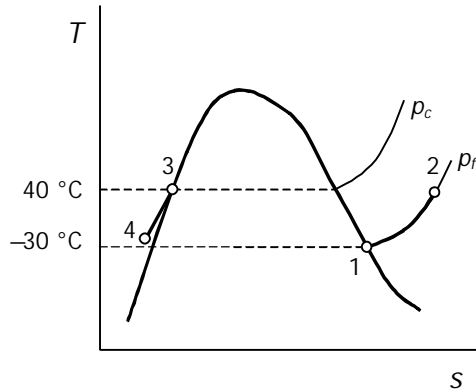
Obsérvese que la corriente fría sale (T_2) a **mayor** temperatura que la caliente (T_4). Pero eso no viola la segunda ley, pues esos dos puntos no están en contacto físico.

Ejemplo 8.5

Freón-12 líquido saturado a 40 °C se enfría con el mismo caudal de R-12 vapor saturado a -30 °C en un intercambiador en contracorriente. El caudal de ambas corrientes es de 0,8 kg/s. Determinar la temperatura de salida de cada corriente y el calor intercambiado, si (a) el intercambiador es ideal; (b) si la eficacia es de 0,85.

Solución

El diagrama T-s esquematiza el proceso de intercambio de calor; nótese que ambas corrientes están a diferente presión.



(a) Las propiedades de las corrientes se dan en la tabla siguiente (se subrayan los datos del enunciado):

Estado	T (°C)	P (kPa)	x	h (kJ/kg)
1	<u>-30</u>	100,1	<u>0,00</u>	174,50
2	40	<u>100,1</u>	-	215,60
3	<u>40</u>	958,8	<u>1,00</u>	74,50
4	-4	<u>958,8</u>	-	32,499

El intercambiador no está balanceado, pues aunque los caudales son iguales, los calores específicos son diferentes. Se pueden plantear dos posibilidades (ecs. [8.40] y [8.41]):

$$T_2 = T_3 \text{ y } T_1 < T_4, \text{ o bien } T_2 < T_3 \text{ y } T_1 = T_4.$$

Si suponemos cierto el segundo caso, $T_1 = T_4 = -30 \text{ °C}$, $P_4 = 958,8 \text{ kPa} \Rightarrow h_4 = h_f(-30 \text{ °C}) = 8,73 \text{ kJ/kg}$.

$$\dot{m}(h_2 - h_1) + \dot{m}(h_4 - h_3) = 0 \Rightarrow h_2 = h_1 + h_3 - h_4 = 174,50 + 74,50 - 8,73 = 240,27 \text{ kJ/kg}.$$

En las tablas del R-12 (100 kPa), se lee $T_2 = 78 \text{ °C} > T_3$, luego este caso es imposible.

Suponiendo ahora $T_2 = T_3 = 40 \text{ °C}$, $P_2 = 100,1 \text{ kPa} \Rightarrow h_2 = 215,60 \text{ kJ/kg}$.

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1) = -\dot{m}(h_4 - h_3) = 0,8(215,60 - 174,50) = \mathbf{32,88 \text{ kW}}.$$

$$h_4 = h_3 - (h_2 - h_1) = 33,40 \text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_4 = -3 \text{ °C}}.$$

$$(b) \text{ Si } \epsilon = 0,85: \dot{Q} = 0,85 \dot{Q}_{\max} = 27,948 \text{ kW}.$$

$$\Delta h = \dot{Q} / \dot{m} = 27,948 / 0,8 = 34,94 \text{ kJ/kg}; \text{ por tanto:}$$

$$h_2 = h_1 + \Delta h = 209,44 \text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_2 = 30 \text{ °C}}; \quad h_4 = h_3 - \Delta h = 39,57 \text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_4 = 4 \text{ °C}}.$$

5. TEST DE IMPOSIBILIDAD DE PROCESOS

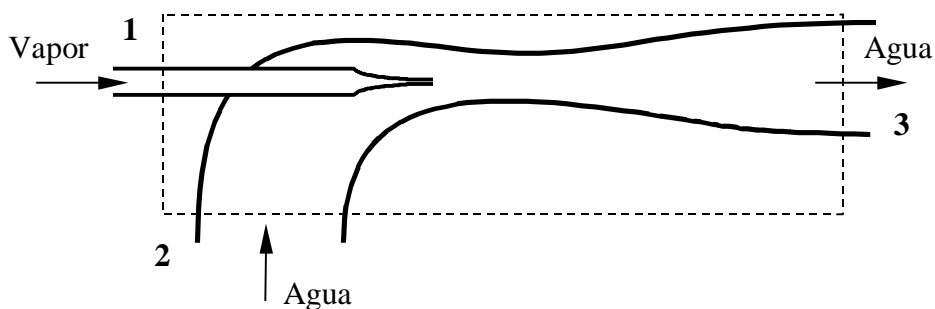
La segunda ley de la termodinámica permite identificar procesos que nunca pueden ocurrir, con independencia de los detalles del sistema. Un ejemplo es el llamado *móvil perpetuo de segunda especie* (PMM2) o máquina anti-Kelvin, es decir, un sistema capaz de producir trabajo interactuando con un solo foco térmico.

Un test general para un *proceso imposible* consiste en comprobar si viola la segunda ley de la termodinámica o alguno de sus corolarios. Un proceso que viola la segunda ley es evidente que es imposible.

Ejemplo 8.6

(Examen del 2/02/98) Un inventor solicita registrar una patente de un aparato llamado inyector, representado en la figura. De acuerdo con lo que el inventor sostiene, el equipo es adiabático y opera en régimen estacionario. Emplea vapor a 3 bar y 250 °C para bombear agua líquida a 1 bar y 20 °C. Afirma que

la relación de caudales entre las corrientes es $\dot{m}_2 / \dot{m}_1 = 10$. Las dos corrientes se mezclan y salen del aparato como una única corriente a 5 bar.



- (a) Determinar el estado de la corriente de salida, suponiendo que el equipo opera como afirma su inventor.
- (b) Representar los tres estados del sistema en un diagrama T - s . Indique claramente la posición de los puntos en sus isotermas e isobaras.
- (c) El funcionario de patentes, tras echar un vistazo a la solicitud, asegura que es imposible mezclar dos corrientes, ambas a baja presión, y obtener otra corriente a mucha mayor presión, sin que eso requiera el aporte de trabajo desde el exterior. Sin embargo, como es un burócrata prudente y experimentado, ha decidido contratarle a Vd. como consultor antes de rechazar la patente. ¿Cuál sería su informe? Indique si el invento es posible o no, y por qué.

Solución

- (a) Estado de salida.

Se pone la tabla con las propiedades de todos los estados (subrayados los datos y en negrita lo que se pide):

Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
1	<u>300</u>	<u>250</u>	2967,87	7,5183
2	<u>100</u>	<u>20</u>	83,94	0,2931
3	<u>500</u>	82,56	346,12	1,1030

El estado 1 se obtiene directamente de la Tabla 22, página 33.

El estado 2 se obtiene interpolando en la Tabla 22, página 32.

Aplicando la ecuación de conservación de la masa:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \Rightarrow \dot{m}_3 = \dot{m}_1 + 10\dot{m}_1 = 11\dot{m}_1$$

Aplicando el 1^{er} Principio a un sist. abierto en rég. estacionario:

$$\dot{Q} = \dot{W}_a + \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_c + \Delta\dot{E}_p.$$

Todos los términos son nulos excepto la variación de entalpía (se trata de una mezcla adiabática):

$$\Delta\dot{H} = 0 \Rightarrow \dot{m}_3 h_3 - (\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2) = 0 \Rightarrow 11\dot{m}_1 h_3 - \dot{m}_1 h_1 - 10\dot{m}_1 h_2 = 0 \Rightarrow$$

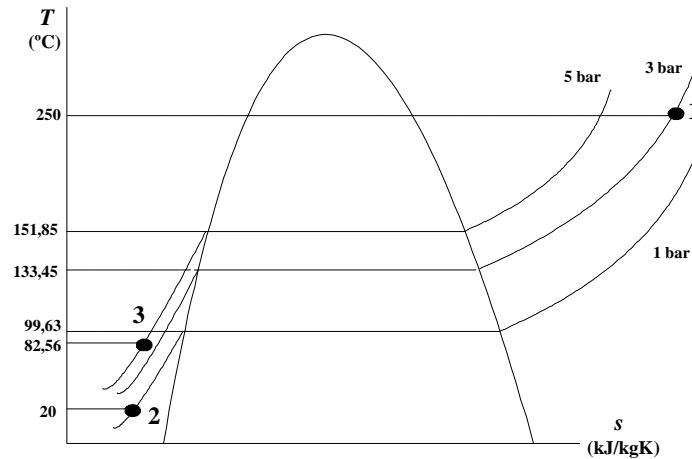
$$h_3 = (2967,87 + 10 \cdot 83,94) / 11 \Rightarrow \underline{h_3 = 346,12 \text{ kJ/kg.}}$$

Interpolando en la Tabla 22, página 33 se obtiene:

$$\underline{T_3 = 82,56 \text{ °C y } s_3 = 1,1030 \text{ kJ/kgK.}}$$

- (b) Representación diagrama T - s .

Hay que tener en cuenta P , T y s de cada punto:



(c) Posibilidad del proceso.

Lo que determina o no la posibilidad del proceso es el cumplimiento o no del 2º Principio. Se debe cumplir que la entropía generada sea mayor que cero.

$$\mathcal{S} = \Delta \mathcal{S}_{\text{sist.}} + \Delta \mathcal{S}_{\text{m.r.}} > 0$$

$\Delta \mathcal{S}_{\text{m.r.}} = 0$, porque no hay intercambio de calor con el entorno.

$$\Delta \mathcal{S}_{\text{sist.}} = \dot{m}_3 s_3 - (\dot{m}_1 s_1 + \dot{m}_2 s_2) = 0 \Rightarrow 11 \dot{m}_1 (1,1030) - \dot{m}_1 (0,2931) - 10 \dot{m}_1 (7,5183)$$

Como desconocemos el valor de \dot{m}_1 expresaremos el resultado dividiendo por el caudal (kg/s):

$\frac{\mathcal{S}}{\dot{m}} = 1,6837 \left[\frac{\text{kW/K}}{\text{kg/s}} \right] = 1,6837 [\text{kJ/kg K}] > 0$. Luego, el proceso **SI** es posible; o mejor dicho, no es imposible (no viola P2).

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 273–295.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 152–169.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 402–432.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 279–307.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 8.8.** 3000 kg/h de vapor de agua a 9 MPa y 375 °C se expansionan adiabáticamente en una turbina con rendimiento isoentrópico de 0,895, siendo su presión a la salida de 400 kPa. (a) Cuál es la potencia conseguida, en kW. (b) Cuál es la variación de su energía interna, en kJ/kg. (c) El vapor de escape se divide en dos corrientes del mismo flujo másico. Una se utiliza para calefacción, condensándose a presión constante hasta convertirse en agua líquida a 50 °C. ¿Cuál es la variación de entropía que experimenta, en kJ/kg K? (d) La otra corriente se estrangula hasta 100 kPa y también se utiliza en calefacción, siendo el agua de salida de 25 °C de temperatura. ¿Qué cantidad de calor por hora puede suministrarnos?

Solución: (a) $m_1(h_2-h_1) = 451,4$ kW; (b) $u_2-u_1 = 2331,5-2786,3 = -454,8$ kJ/kg; (c) $s_3-s_2 = 0,7038-6,3131 = -5,6093$ kJ/kgK; (d) $Q = 0,5m_1(h_5-h_4) = -996,0$ kW = -3586 MJ/h.

- 8.9.** Una instalación de turbocompresión está formada por:

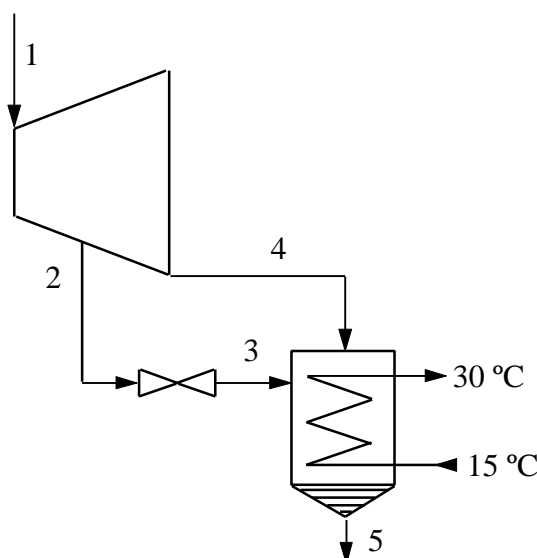
- Un compresor isotermo que comprime 10 t/h de aire desde 0,1 MPa y 300 K hasta 2 MPa, con un rendimiento de 0,75.
- Una turbina que acciona el compresor y que expande en forma adiabática dióxido de carbono desde 2 MPa y 500 K hasta 0,5 MPa con un rendimiento isoentrópico de 0,80.

Se pide: (a) potencia absorbida por el compresor en kW; (b) caudal másico de CO₂; (c) entropía generada en el conjunto de la instalación en kW/K.

Datos: Suponer que el aire y el CO₂ se comportan idealmente y que c_p para el CO₂ es $c_p = 30$ kJ/kmol K. $M(\text{CO}_2) = 44$; $M(\text{aire}) = 29$.

Solución: (a) 954,3 kW; (b) 10,97 kg/s; (c) 1,465 kW/K.

- 8.10.** 80 t/h de vapor de 8 MPa y 450 °C (estado 1) entra en una turbina, donde se expansiona hasta 7 kPa. De la turbina se extrae una sangría con el 10% del caudal circulante en el escalonamiento correspondiente de 100 kPa de presión (2).



La sangría de la turbina se estrangula hasta la presión del condensador (3), mezclándose con (4). A la salida de éste, el líquido es saturado (estado 5).

El rendimiento isoentrópico de la turbina entre 1 y 2 es de 0,90, y en los escalamientos de baja presión (de 2 a 4) es de 0,85.

Determinar (a) la potencia conseguida en el eje de la turbina (en kW) y (b) el caudal de agua (en kg/s) que ha de utilizarse en la refrigeración del condensador, sabiendo que entra a 15 °C y no debe salir a más de 30 °C.

Solución: (a) $W_n = 80000/3600 [(h_1-h_2)+0,90(h_2-h_4)] = 23964 \text{ kW}$; (b) $m = 80000/3600 (0,90h_4+0,1h_3-h_5)/(c_{pa}(30-15)) = 45117 \text{ [kW]}/62,8 \text{ [kJ/kg]} = 718,4 \text{ kg/s}$.

- 8.11.** Una turbina trabaja con He (gas perfecto) que se expande desde 400 °C y 6 MPa hasta 2 MPa, separando 75 kJ/kg al medio ambiente, que se encuentra a 15 °C. La variación de entropía del universo durante el proceso es de 0,800 kJ/kg K. ¿Qué trabajo produce la turbina por kg de He en flujo? (b) Para producir más trabajo se sugiere aislarla completamente, evitando las pérdidas de calor al exterior. ¿Significa alguna ganancia en trabajo esta modificación? Suponer que la entropía generada es la misma en ambos casos.

Solución: (a) 923 kJ/kg; (b) 868,5 kJ/kg.

- 8.12.** 130 kg/s de vapor de 6 MPa y 400 °C se expande adiabáticamente en una turbina hasta alcanzar la línea de vapor saturado, variando su entropía en 0,159 kJ/kg K.

El vapor de escape se recalienta a presión constante hasta 300 °C y entra en otra turbina (turbina de baja) expansionándose hasta la presión de 5 kPa y título 0,9.

a) Si la velocidad de salida no debe ser mayor de 250 m/s, cuál debe ser la sección de salida de la turbina de baja.

b) Calcular la potencia total en MW.

c) Calcular el rendimiento isoentrópico de la turbina de baja.

Solución: (a) 13,2 m²; (b) 149,9 MW; (c) 0,88.

- 8.15.** (Examen del 9/09/95) (a) Vapor entra en una turbina a 120 bar y 450 °C (estado 1), y se expande hasta 1 bar (estado 2). A la salida la entropía es 0,650 kJ/kgK mayor que a la entrada. El proceso es adiabático, y pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial. Determinar el trabajo obtenido en la turbina, en kJ/kg.

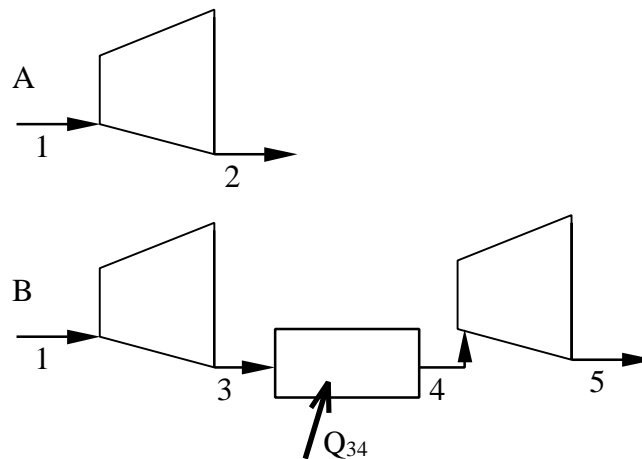
(b) Se realiza el mismo proceso, con las mismas condiciones iniciales (estado 1) y la misma presión final (estado 3), pero retirando el aislamiento térmico de la turbina. Se ha encontrado que el aumento de la entropía del vapor es ahora de 0,600 kJ/kgK, y que se produce un flujo de calor del vapor hacia el ambiente, que se encuentra a 300 K. La variación de entropía del entorno es de 0,0850 kJ/K por kilogramo de vapor. Determinar el calor transferido y el trabajo obtenido en la turbina de vapor con estas nuevas condiciones, en kJ/kg.

(c) Representar ambos procesos en un único diagrama $T-s$.

Solución: (a) $w_a = 685,7 \text{ kJ/kg}$; (b) $q_b = -25,5 \text{ kJ/kg}$; $w_b = 678,7 \text{ kJ/kg}$.

- 8.16.** (Examen del 29/01/96) La empresa ACME desea obtener energía eléctrica a partir de unos gases calientes a presión. El departamento de ingeniería contempla dos posibles instalaciones con turbinas adiabáticas, denominadas A y B. Ambas operan en régimen estacionario, con un

gas ideal de peso molecular 22 y cociente de calores específicos $k = 1,38$. El gas se alimenta a las turbinas a 800 K y 2,5 MPa, y el escape se encuentra a la presión atmosférica de 1 bar.



La turbina A opera en una etapa, con un rendimiento isoentrópico de 0,88. La turbina B se divide en dos etapas de la misma relación de compresión (presión de entrada/presión de salida); a la presión intermedia el gas se calienta a presión constante hasta 800 K, con un foco a 850 K. El rendimiento isoentrópico de las dos etapas es el mismo que para la turbina A.

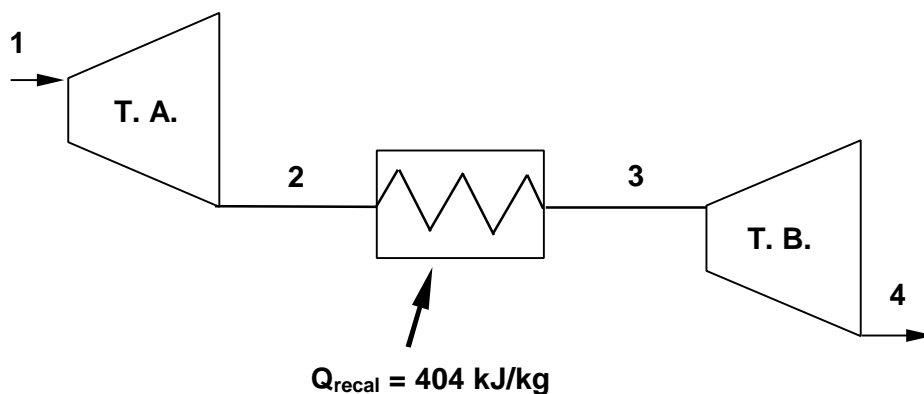
Se pide:

- Demostrar gráficamente en un diagrama $P-v$ cuál de las dos turbinas produce mayor trabajo, suponiendo todos los procesos reversibles.
- Calcular la temperatura final de salida del gas para las dos turbinas, suponiendo irreversibles los procesos de expansión, con rendimiento de 0,88.
- Calcular el trabajo obtenido en cada turbina, por kg de gas circulante.
- Calcular la entropía generada en las dos turbinas, por kg de gas en flujo.

Solución: (ii) $T_2 = 386,1$ K; $T_5 = 548,0$ K; (iii) $w_A = 568$ kJ/kg; $w_B = 691,6$ kJ/kg; (iv) $s_A = 0,217$ kJ/kgK; $s_B = 0,290$ kJ/kgK.

8.19. (Examen del 12/09/97) En un ciclo de potencia con recalentamiento el vapor de agua entra en la turbina de alta a 12 MPa y 500 °C. A la salida la entropía del vapor es 0,1885 kJ/kgK mayor que a la entrada.

Antes de entrar en la turbina de baja el vapor se recalienta hasta 450 °C a presión constante. En el recalentador de la caldera, cuya temperatura media es de 800 °C, se aportan 404 kJ por kilogramo de agua circulante y el vapor experimenta un aumento de entropía de 0,645 kJ/kgK.



La turbina de baja tiene un rendimiento isoentrópico del 90 % y la salida se produce a 10 kPa. La temperatura ambiente es $T_0=15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se pide:

- (a) Presión en el recalentador.
- (b) Rendimiento isoentrópico de la turbina de alta.
- (c) Caudal de agua necesario para obtener una potencia de 150 kW (kg/s).
- (d) Entropía generada (W/K).

Solución: (a) $P_2 = 1850\text{ kPa}$; (b) $\eta_s = 80,0\text{ }%$; (c) $m = 0,1128\text{ kg/s}$; (d) $\dot{S} = 88,3\text{ W/K}$.

Tema 10 - MEZCLAS DE GASES IDEALES. AIRE HÚMEDO

ÍNDICE

1. PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS.....	10.1
1.1 FRACCIÓN MOLAR Y FRACCIÓN MÁSCICA	10.1
1.2 ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS DE GASES IDEALES.....	10.2
1.2.1 Presión parcial: regla de Dalton	10.3
1.2.2 Volumen parcial: regla de Amagat	10.4
1.3 PROPIEDADES EXTENSIVAS: LEY DE GIBBS.....	10.5
2. MEZCLAS GASEOSAS CON UN COMPONENTE CONDENSABLE.....	10.6
3. AIRE HÚMEDO.....	10.7
4. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL AIRE HÚMEDO.....	10.9
4.1 TEMPERATURA DE ROCÍO.....	10.9
4.2 TEMPERATURA DE SATURACIÓN ADIABÁTICA.....	10.10
4.3 TEMPERATURA DE BULBO HÚMEDO.....	10.11
5. DIAGRAMA PSICROMÉTRICO	10.14
6. PROCESOS CON AIRE HÚMEDO	10.15
6.1 CALENTAMIENTO	10.15
6.2 ENFRIAMIENTO Y DESHUMIDIFICACIÓN	10.16
6.3 HUMIDIFICACIÓN DE AIRE HÚMEDO.....	10.17
6.4 MEZCLA DE CORRIENTES DE AIRE HÚMEDO	10.19
6.5 TORRES DE ENFRIAMIENTO	10.20
6.6 NOTA SOBRE LA HUMEDAD EN SÓLIDOS	10.22
BIBLIOGRAFÍA	10.22
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	10.23

En este tema se estudian las variables que describen las mezclas de gases ideales, y particularmente las mezclas de aire y vapor de agua. Se terminan estudiando los procesos básicos en los que interviene aire húmedo: acondicionamiento de aire, secado de sólidos y enfriamiento de agua. Los principios que hay que aplicar en estos procesos son el balance de materia (de aire y de agua) y el de energía.

1. PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS

1.1 FRACCIÓN MOLAR Y FRACCIÓN MÁSCICA

Se considera una mezcla gaseosa a presión P , temperatura T , y volumen V que contiene c componentes diferentes. Designaremos el *peso molecular*, la *masa* y el *número de moles* del componente i en la mezcla como M_i , m_i y N_i , respectivamente.

La masa total de la mezcla es la suma de las masas de los componentes individuales:

$$m = m_1 + m_2 + \mathbf{K} + m_i + \mathbf{K} + m_c = \sum_{i=1}^c m_i \quad [10.1]$$

Análogamente, el número de moles de la mezcla es la suma del número de moles de los componentes individuales:

$$N = N_1 + N_2 + \mathbf{K} + N_i + \mathbf{K} + N_c = \sum_{i=1}^c N_i \quad [10.2]$$

Usaremos la siguiente notación: una magnitud con subíndice se refiere al componente específico; sin subíndice, se refiere a la mezcla total.

La **fracción molar** del componente i se define como

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad [10.3]$$

Y la **fracción másica**, w_i como

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad [10.4]$$

Definimos el **peso molecular** de la mezcla como la media ponderada de todos los componentes:

$$M = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad [\text{kg/kmol}] \quad [10.5]$$

Ejemplo 10.1

Determinar el peso molecular del aire, suponiendo que está formado por oxígeno, nitrógeno, argón y vapor de agua, con fracciones molares 0,21; 0,78; 0,008 y 0,002, respectivamente.

Solución

Utilizamos la ec. [10.5], teniendo en cuenta que los pesos moleculares de O₂, N₂, Ar y H₂O son 31,999; 28,013; 39,948 y 18,015, respectivamente:

$$M = 0,21 \times 31,999 + 0,78 \times 28,013 + 0,008 \times 39,948 + 0,002 \times 18,015 = 28,926 \text{ kg/kmol}$$

1.2 ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

Las propiedades de las mezclas se describen como una combinación (media ponderada) de las propiedades de los componentes. Hay dos modos de estudiar mezclas de gases: uno se debe a Dalton y el otro a Amagat.

1.2.1 Presión parcial: regla de Dalton

Se considera una mezcla de c componentes que ocupa un volumen V a presión P y temperatura T . El modelo de Dalton describe las propiedades de la mezcla en función de las propiedades de los componentes individuales, cada uno a la temperatura y volumen de la mezcla, Figura 10.1.

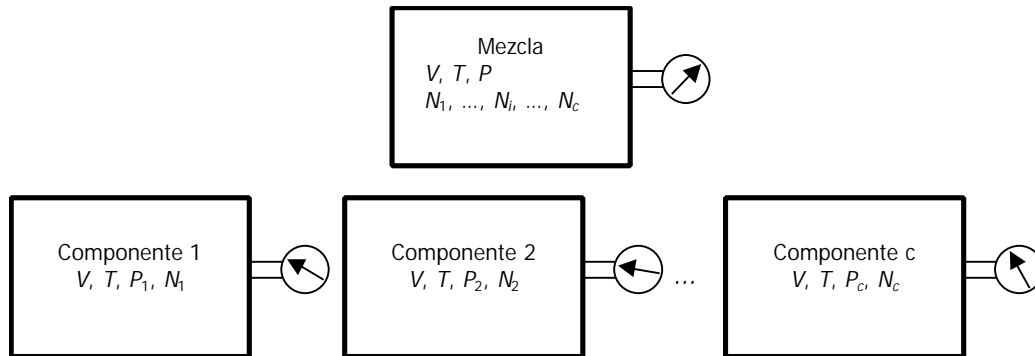


Figura 10.1 – Modelo de Dalton: presiones parciales. Es la presión que ejercería cada componente si estuviera él puro a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla.

Presión parcial es la contribución de cada componente a la presión total de una mezcla. En mezclas de gases ideales (sin interacción entre los componentes), se mide como la presión que ejercería cada componente de una mezcla por separado, si estuviera a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla. La regla de Dalton establece que la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total de la mezcla:

$$P = p_1 + p_2 + \mathbf{K} + p_i + \mathbf{K} + p_c = \sum_{i=1}^c p_i \quad [10.6]$$

La regla de Dalton no es una propiamente una ley termodinámica, pues no se aplica universalmente a todas las mezclas. Sin embargo, es exacta cuando se aplica a mezclas de gases ideales donde la mezcla es a su vez un gas ideal. Su demostración es como sigue:

Aplicando la ecuación de estado térmica del GI a cada componente, la presión parcial del componente i será:

$$p_i = \frac{N_i RT}{V} \quad [10.7]$$

La presión total de la mezcla será

$$P = \frac{NRT}{V} \quad [10.8]$$

Dividiendo las ecuaciones [10.7] y [10.8], se obtiene:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad \therefore \quad p_i = x_i P \quad [10.9]$$

$$\therefore \sum p_i = \left(\sum x_i\right)P = P \quad [10.10]$$

que demuestra la **regla de Dalton**, válida para mezclas ideales de gases ideales.

La regla de Dalton se cumple relativamente bien con mezclas de gases reales a bajas presiones. Sin embargo, da grandes errores si se aplica a mezclas gaseosas a presiones elevadas o a disoluciones líquidas.

1.2.2 Volumen parcial: regla de Amagat

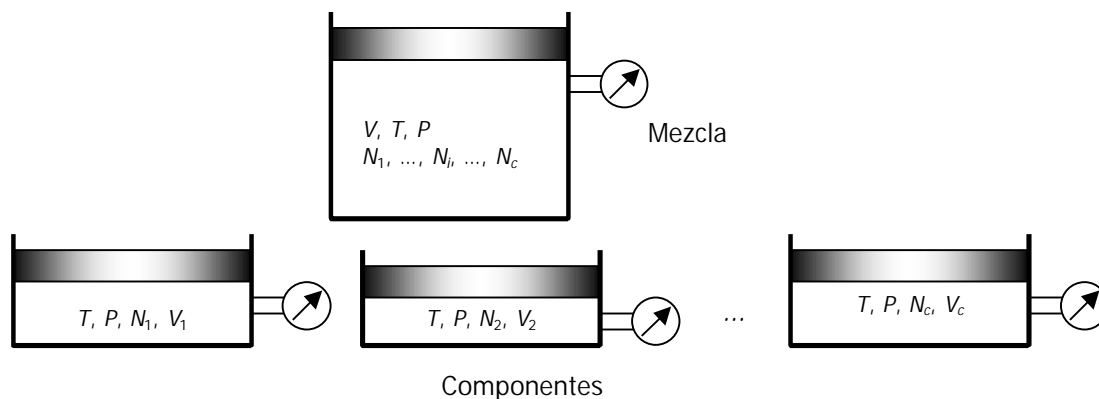


Figura 10.2 – Modelo de Amagat: volúmenes parciales. Es el volumen que ocuparía cada componente si estuviera él puro a la temperatura y presión de la mezcla.

Un concepto paralelo a la presión parcial es el **volumen parcial** v_i : volumen que ocuparía un componente de una mezcla, si estuviera él sólo a la presión y temperatura de la mezcla, Figura 10.2. En mezclas de gases ideales, la suma de volúmenes parciales es el volumen total (regla de Amagat):

$$V = \sum_{i=1}^c v_i \quad [10.11]$$

Lo mismo que la regla de Dalton, la de Amagat no es una ley termodinámica, pues no se cumple universalmente en todos los sistemas. Sin embargo, se cumple exactamente en mezclas de gases ideales cuando la mezcla es también un gas ideal. La demostración es análoga a la de Dalton:

$$\sum v_i = \sum \frac{N_i RT}{P} = \frac{(\sum N_i) RT}{P} = \frac{NRT}{P} = V \quad [10.12]$$

También se cumple que

$$\frac{v_i}{V} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad [10.13]$$

Por tanto, para gases ideales, las reglas de Dalton y Amagat son completamente equivalentes. Para mezclas de gases reales a altas presiones no se cumple la equivalencia. Sin embargo, se ha comprobado que en esas condiciones la regla de Amagat da mejores resultados que la de Dalton. En este capítulo usaremos la regla de Dalton, que es más conveniente para describir mezclas de gases ideales.

1.3 PROPIEDADES EXTENSIVAS: LEY DE GIBBS

Para calcular las propiedades de mezclas de gases ideales, usamos la **ley de Gibbs**: para mezclas que cumplen la regla de Dalton, la energía, entalpía y entropía de una mezcla son iguales a las sumas de las energías, entalpías o entropías de los respectivos componentes individuales. Por ejemplo, para la entalpía:

$$H = \sum H_i = \sum m_i h_i \quad [\text{kJ}] \quad [10.14]$$

También se pueden expresar las propiedades específicas de las mezclas, dividiendo por la masa total:

$$h = H / m = \sum w_i h_i \quad [\text{kJ/kg}] \quad [10.15]$$

Del mismo modo, las ecuaciones [10.14]–[10.15] pueden expresarse para la entropía y la energía interna, y en función de magnitudes molares. También es válido para las derivadas de las funciones energéticas; en particular, para el calor específico de las mezclas:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum w_i h_i \right)_p = \sum w_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = \sum w_i c_{pi} \quad [\text{kJ/kgK}] \quad [10.16]$$

Ejemplo 10.2

Una parte de un recipiente aislado contiene 0,5 kg de aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a 0,4 MPa y 80 °C. La segunda parte del recipiente, de 0,1 m³ de volumen, contiene 1 kg de CO₂ (suponer gas ideal, $M = 44$, $k = 1,3$) a 0,8 MPa. Se rompe la membrana y se alcanza el equilibrio.

- Determinar la presión y temperatura finales.
- Determinar la presión parcial final de cada gas.
- Determinar el calor específico medio isobaro de la mezcla.
- Determinar la variación de entropía.
- ¿Es reversible el proceso? Explíquelo.

Aire	CO ₂
$m = 0,5 \text{ kg}$	$m = 1 \text{ kg}$
$P = 0,4 \text{ MPa}$	$P = 0,8 \text{ MPa}$
$T = 80 \text{ °C}$	$V = 0,1 \text{ m}^3$

Solución

Denominamos con el subíndice 1 el estado inicial del aire; con 2 el del CO₂; y el estado final sin subíndice. Las condiciones iniciales y las propiedades de los gases son:

Est.	Sust.	P kPa	T K	V m ³	m kg	k	M kg/kmol	$N=m/M$ kmol	$R_a=R/M$ kJ/kgK	$c_v=R/(k-1)$ kJ/kgK	$c_p=kc_v$ kJ/kgK
1	Aire	<u>400</u>	<u>353,15</u>	0,1266	0,5	1,4	29	0,01724	0,2867	0,7168	1,0035
2	CO ₂	<u>800</u>	423,36	<u>0,1000</u>	1,0	1,3	44	0,02273	0,1890	0,6299	0,8189

(a) De la primera ley, $\Delta U = Q - W = 0 \quad \therefore \quad m_1 c_{v1} (T - T_1) + m_2 c_{v2} (T - T_2) = 0$. De aquí,

$$T = (m_1 c_{v1} T_1 + m_2 c_{v2} T_2) / (m_1 c_{v1} + m_2 c_{v2}) = (0,5 \times 0,7168 \times 353,15 + 1,0 \times 0,6299 \times 423,36) / (0,5 \times 0,7168 + 1,0 \times 0,6299) = \mathbf{397,90 \text{ K}}$$

$$P = (N_1 + N_2)RT / (V_1 + V_2) = (0,5/29 + 1/44) \times 8,3145 \times 397,90 / (0,1266 + 0,1000) = \mathbf{583,6 \text{ kPa}}.$$

(b) Las fracciones molares finales son: $x_1 = N_1/N = 0,01724 / (0,01724 + 0,02273) = 0,4314$; $x_2 = 1 - x_1 = 0,5686$.

Luego las presiones parciales son, por la ec. [10.9]: $p_1 = x_1 P = 0,4314 \times 583,63 = \mathbf{251,8 \text{ kPa}}$; $p_2 = \mathbf{331,9 \text{ kPa}}$.

(c) El calor específico isobaro de la mezcla, por la ec. [10.16]:

$$c_p = W_1 c_{p1} + W_2 c_{p2} = (0,5/1,5) 1,0035 + (1,0/1,5) 0,8189 = \mathbf{0,8804 \text{ kJ/kgK}}.$$

(d) La variación de entropía se puede calcular en función del cambio de temperatura y presión de cada gas:

$$\begin{aligned} \Delta S &= m_1 [c_{p1} \ln(T/T_1) - R \ln(p_1/P_1)] + m_2 [c_{p2} \ln(T/T_2) - R \ln(p_2/P_2)] \\ &= 0,5 [1,0035 \ln(397,90/353,15) - 0,2867 \ln(251,8/400)] \\ &\quad + 1,0 [0,8189 \ln(397,90/423,36) - 0,1890 \ln(331,9/800)] = 0,1262 + 0,1155 = \mathbf{0,2417 \text{ kJ/K}} \end{aligned}$$

(e) El proceso es irreversible porque en este proceso adiabático la entropía ha aumentado. Las causas de la irreversibilidad son la transmisión de calor a través de una diferencia finita de temperaturas (el CO_2 estaba a mayor temperatura que el aire) y la expansión libre de los dos gases (no realizan trabajo en su expansión).

2. MEZCLAS GASEOSAS CON UN COMPONENTE CONDENSABLE

En el Tema 3 se vio que cualquier sustancia pura tiene una curva de saturación característica en el diagrama P - T , Figura 10.3. A una temperatura determinada, la presión de equilibrio de una sustancia pura en fase vapor (gas) (punto 1) no puede ser mayor que la presión de saturación (punto 2); cualquier intento de aumentar la presión por encima de la presión de saturación produce la condensación (licuación) del vapor.

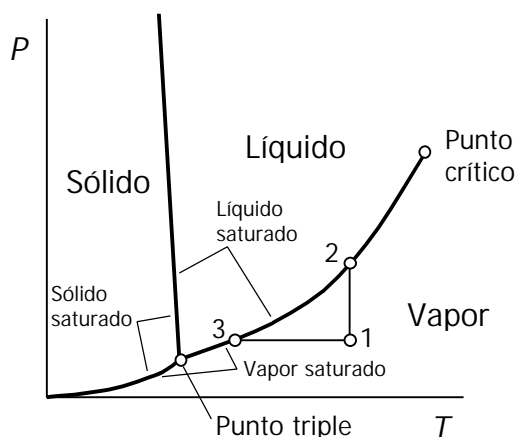


Figura 10.3 – Esquema del diagrama de fases (presión-temperatura) de una sustancia que se contrae al fundirse (agua): la pendiente de la línea S-L es negativa. El vapor (1) puede condensar por aumento de presión a temperatura constante (2) o por disminución isobara de la temperatura (3).

Esto también se cumple si la sustancia es un componente de una mezcla gaseosa. Es decir, la **presión parcial** de un componente no puede ser mayor que la presión de saturación a la temperatura de la mezcla. Si se intenta aumentar la presión parcial de ese componente por encima de la saturación, se producirá la condensación de ese componente:

$$p_i^v \leq p_i^{sat}(T) \quad [10.17]$$

También puede producirse condensación por enfriamiento de la mezcla, hasta que la presión parcial del componente condensable es la de saturación (punto 3 de la Figura 10.3).

En este capítulo se estudian las propiedades de mezclas gaseosas en las que al menos uno de los componentes puede condensar parcialmente y separarse de la mezcla. Más concretamente, estudiaremos las propiedades de aire con vapor de agua. En este caso supondremos que todos los compo-

nentes de la fase gaseosa son gases ideales. El vapor de agua a bajas presiones también se puede considerar como gas ideal. El agua líquida, por supuesto, no es un gas ideal.

3. AIRE HÚMEDO

La Psicrometría estudia las propiedades de las mezclas de gases permanentes con vapores condensables. El caso más importante es la mezcla de aire con vapor de agua. Sin embargo, existen otras mezclas de interés industrial, como pueden ser vapores valiosos mezclados con aire o con otros gases permanentes (es el caso de la recuperación de disolventes en instalaciones de pintura). El estudio que se hace de otras mezclas es paralelo al de las mezclas aire–agua, sólo que en lugar de hablar de *humedad* se habla de *saturación*.

El aire está compuesto de varios componentes (oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, etc.), que nunca condensan en las aplicaciones habituales. Además, el aire incluye vapor de agua que puede condensar al enfriarse, o que se puede añadir al aire por vaporización de agua o mezcla con vapor. Consideraremos todos los componentes no condensables como *aire seco*, y el vapor de agua como *humedad*.

La diferencia fundamental del estudio de las mezclas aire–agua respecto a las mezclas de gases es que la **base de cálculo** no es la masa total del sistema, sino la **masa de aire seco**; así, en vez de fracción molar se habla de humedad molar, la entalpía específica no es por 1 kg de mezcla sino por 1 kg de aire seco, etc.

a) Presión de saturación

El agua tiene, a cada presión, una temperatura de saturación o ebullición; del mismo modo, a cada temperatura hay una presión en la que se produce el cambio de fase líquido–vapor (Figura 10.3). Su valor se puede leer en las tablas del vapor; no cambia por el hecho de que el vapor esté en mezcla con aire. Así, por ejemplo, a 20 °C el agua estará en fase de vapor si su presión (su presión parcial si está en mezcla) es menor que 2,3 kPa.

La presión de saturación del agua también puede obtenerse de correlaciones como la siguiente, válida entre 0 y 150 °C:

$$\ln \frac{p_s}{140974} = -\frac{3928,5}{231,67 + t} \quad (p_s \text{ en bar, } t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad [10.18]$$

b) Humedad relativa

La humedad relativa f es la relación entre la cantidad de vapor de agua contenido en cierta masa de aire y el que éste contendría si estuviese saturado de humedad a la misma temperatura. Suele expresarse en %:

$$f = \left(\frac{m_v}{m_v^{sat}} \right)_T = \frac{p_v}{p_s^{(t)}} \quad [10.19]$$

La humedad relativa es también la relación entre la presión de vapor y la presión de saturación a la misma temperatura (se deduce aplicando la ecuación de estado del GI): cociente p_1/p_2 de la Figura 10.3).

c) Humedad absoluta

La humedad absoluta indica cuántos kilogramos de vapor de agua acompañan a cada kilogramo de aire seco. Se relaciona con la presión parcial de vapor como sigue:

$$\mathbf{w} \equiv \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v N_v}{M_a N_a} = 0,622 \frac{p_v}{p_a} = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{f p_s}{P - f p_s} \quad [10.20]$$

El factor 0,622 es el cociente de los pesos moleculares de agua y aire seco.

d) Volumen específico del aire húmedo

$$v_h = \left(\frac{1}{29} + \frac{\mathbf{w}}{18} \right) \frac{RT}{P} \quad [\text{m}^3/\text{kg a.s.}] \quad [10.21]$$

e) Densidad del aire húmedo

$$\mathbf{r} = \frac{\text{masa}}{v_{\text{total}}} = \frac{m_a + m_v}{m_a v_h} = \frac{1 + \mathbf{w}}{v_h} \quad [\text{kg a.h./m}^3] \quad [10.22]$$

f) Entalpía específica del aire húmedo por kg de aire seco

La entalpía de una mezcla de aire seco y vapor de agua es la suma de las entalpías de cada uno de los componentes individuales, **regla** de Gibbs [10.15]:

$$H_{\text{aire húmedo}} = H_{\text{aire seco}} + H_{\text{vapor de agua}} \quad [\text{kJ}]$$

Por unidad de masa de aire seco, la entalpía específica se expresa

$$h = h_a + \mathbf{w} h_v \quad [\text{kJ/kg a.s.}] \quad [10.23]$$

La entalpía del aire seco h_a se puede calcular como la entalpía de un gas ideal; la entalpía del vapor, leyendo en las tablas de vapor de agua. Sin embargo, en psicrometría se suelen emplear expresiones sencillas suponiendo calores específicos constantes:

$$h_a = h_{a,ref} + c_{p,a}(T - T_{ref}) \quad (\text{aire seco}) \quad [10.24a]$$

$$h_v = h_{g,ref} + c_{p,v}(T - T_{ref}) \quad (\text{vapor de agua}) \quad [10.24b]$$

$$h = h_a + \mathbf{w} h_v \quad (\text{aire húmedo}) \quad [10.24c]$$

$$h_f = h_{f,ref} + c_{p,líq}(T - T_{ref}) \quad (\text{agua líquida}) \quad [10.24d]$$

Suele tomarse como referencia:

- $T_{ref} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $h_{a,ref} = 0$
- $h_{f,ref} = 0$ (agua líquida saturada a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- $h_{g,ref} = h_{fg0} = 2501,7\text{ kJ/kg}$ (vapor de agua saturado a T_{ref} : entalpía de vaporización a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Además, se toman como constantes los calores específicos:

- $c_{p,a} = 1,005\text{ kJ/kg K}$ (aire gas perfecto)
- $c_{p,v} = 1,82\text{ kJ/kg K}$ (vapor de agua gas perfecto)
- $c_{p,líq} = 4,190\text{ kJ/kg K}$.

De este modo, las expresiones anteriores quedan, en kJ/kg:

$$h_a = c_{pa}t = 1,005(t / ^{\circ}\text{C}) \quad (\text{aire seco}) \quad [10.25a]$$

$$h_v = h_{fg0} + c_{pv}t = 2501,7 + 1,82(t / ^{\circ}\text{C}) \quad (\text{vapor de agua}) \quad [10.25b]$$

$$h = c_{pa}t + w(h_{fg0} + c_{pv}t) = 1,005(t / ^{\circ}\text{C}) + w[2501,7 + 1,82(t / ^{\circ}\text{C})] \quad (\text{aire húmedo}) \quad [10.25c]$$

$$h_f = c_{p,líq}t = 4,190(t / ^{\circ}\text{C}) \quad (\text{agua líquida}) \quad [10.25d]$$

donde t es la temperatura en grados Celsius, y $0\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

g) Calor específico del aire húmedo por kg de aire seco

En intervalos pequeños de temperatura se pueden tomar como constantes el calor específico del aire seco $c_{p,a} = 1,005\text{ kJ/kg K}$, y el del vapor de agua $c_{p,v} = 1,82\text{ kJ/kg K}$ (gases perfectos); con ello:

$$c_h = c_{pa} + c_{pv}w = 1,005 + 1,82 w \quad [\text{kJ/kg a.s. K}] \quad [10.26]$$

4. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL AIRE HÚMEDO

Para poder realizar balances de energía con aire húmedo, es necesario conocer la entalpía del aire, y ésta depende de la humedad absoluta (ec. [10.25c]), además de la temperatura. Existen varios métodos de determinación de la humedad absoluta del aire. Tres de ellos se basan en la medida de la temperatura final de un proceso determinado: temperatura de rocío, temperatura de saturación adiabática y temperatura de bulbo húmedo.

4.1 TEMPERATURA DE ROCÍO

Temperatura de rocío es aquella para la cual se alcanza la saturación tras un enfriamiento isobaro.

Se determina enfriando el aire, y observando cuál es la temperatura a la que se inicia la condensación, observando el empañamiento de una placa metálica brillante. Como el proceso de enfriamiento es isobaro, la presión de saturación del agua a esa temperatura de rocío, será la presión parcial del vapor estudiado. Con p_v y P (ec. [10.20]) se determina w .

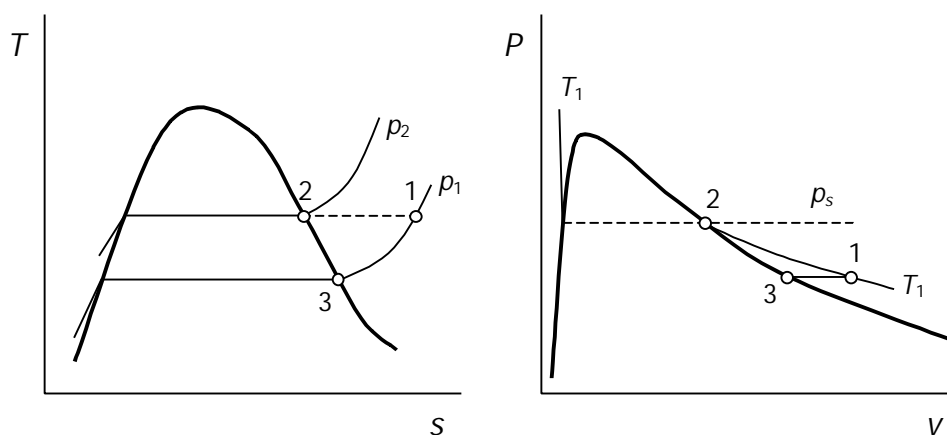


Figura 10.4 – Diagramas $T-s$ y $P-v$ del vapor de agua contenido en el aire húmedo (ver Figura 10.3). Dos posibles procesos de saturación de aire: por compresión isoterma (proceso 1–2) y por enfriamiento isobaro (proceso 1–3).

El enfriamiento hasta el punto de rocío es el proceso 1–3 de la Figura 10.4. El punto 3 es aire saturado, es decir, mezcla de aire y vapor de agua saturado. Otro proceso de saturación de aire (pero distinto del punto de rocío) es la compresión isoterma (proceso 1–2 de la Figura 10.4).

Si el aire se continúa enfriando por debajo de la temperatura de rocío, punto 3 (o se continúa comprimiendo por encima del punto 2), se separa agua líquida (formación de **niebla**). En caso de que la temperatura de rocío sea menor que el punto triple del agua ($0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$), en vez de agua líquida se forma hielo, es decir, **escarcha**.

4.2 TEMPERATURA DE SATURACIÓN ADIABÁTICA

Cuando se mezcla adiabáticamente agua líquida con aire húmedo, el aire se humidifica (aumenta su humedad absoluta), y generalmente, cambia su temperatura. El proceso puede continuar hasta que el aire se satura. La temperatura final del aire saturado depende de las condiciones iniciales del aire húmedo y de la temperatura del agua.

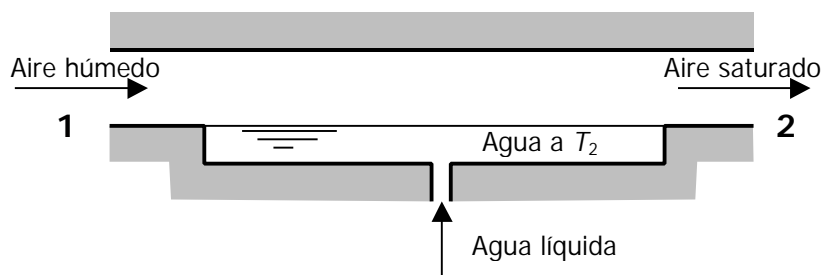


Figura 10.5 – Temperatura de saturación adiabática del aire.

El concepto de **saturación adiabática** describe un caso especial de saturación de aire, en el que la temperatura final del aire saturado es exactamente igual a la del agua de alimentación. Para unas condiciones dadas de aire húmedo (P , T y w), hay un valor único de temperatura de saturación adiabática. El proceso se esquematiza en la Figura 10.5.

La relación entre la temperatura de saturación adiabática T_2 y las condiciones del aire P_1 , T_1 y w_1 , se puede deducir a partir de las ecuaciones de balance de materia y energía:

- balance másico de aire: $\dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a1} = \dot{m}_a$ [kg a.s./s] [10.27]

- balance másico de agua: $\dot{m}_a w_2 = \dot{m}_a w_1 + \dot{m}_L$ [kg vapor/s] [10.28]

- balance energético: $\dot{m}_a h_2 = \dot{m}_a h_1 + \dot{m}_L h_{f2}$ [kJ/s] [10.29]

Se despeja \dot{m}_L de [10.28], se sustituye en [10.29], y se divide por \dot{m}_a ; queda:

$$h_2 = h_1 + (w_2 - w_1)h_{f2} \quad [10.30]$$

o bien, sustituyendo h por su expresión en función de T y w , [10.24]:

$$c_{pa}T_2 + w_2(h_{fg0} + c_{pv}T_2 - h_{f2}) = c_{pa}T_1 + w_1(h_{fg0} + c_{pv}T_1 - h_{f2}) \quad [10.31]$$

De la ec. [10.31] se puede despejar w_1 en función de T_2 . De este modo, midiendo T_2 se puede calcular la humedad específica inicial del aire húmedo:

$$w_1 = \frac{c_{pa}(T_2 - T_1) + w_2(h_{fg0} + c_{pv}T_2 - h_{f2})}{h_{fg0} + c_{pv}T_1 - h_{f2}} \quad [10.32]$$

donde w_2 se puede calcular a partir de la ec. [10.20]:

$$w_2 = w_s = 0,622 \frac{p_s(T_2)}{P - p_s(T_2)} \quad [10.33]$$

4.3 TEMPERATURA DE BULBO HÚMEDO

La medida de la humedad absoluta con los dos métodos anteriores (punto de rocío y temperatura de saturación adiabática) es poco práctica:

- para medir el punto de rocío se necesita disponer de un sistema de refrigeración, que sea capaz de enfriar el aire de modo controlado;
- y la medida de la temperatura de saturación adiabática nos obliga a añadir agua exactamente a la temperatura que se pretende medir, lo cual sólo es posible por prueba y error.

Un método mucho más práctico para medir la humedad absoluta es el empleo de dos termómetros, uno de bulbo seco y el otro de bulbo húmedo, Figura 10.6.

El termómetro de bulbo seco mide la temperatura del aire. El de bulbo húmedo se rodea de un paño empapado en agua. El agua se evapora del paño hacia el aire, lo que provoca una disminución de la temperatura del agua en el paño. La temperatura final que alcanza depende de la humedad del aire: cuanto más baja sea la humedad (aire más seco), mayor será el descenso de la temperatura en el termómetro de bulbo húmedo.

La temperatura de bulbo húmedo depende de la velocidad de transferencia de calor (se establece un flujo de calor entre el agua del paño y el aire del entorno, más caliente) y de la velocidad de transfe-

rencia de materia (flujo de agua desde el paño al aire). El parámetro que mide el cociente entre estos dos procesos es el número de Lewis, Le : cociente entre la difusividad térmica, a , y la difusividad másica, D :

$$Le = a / D \quad [10.34]$$

Para el aire, el número de Lewis es muy próximo a la unidad. Por este motivo, la temperatura de bulbo húmedo es prácticamente igual a la temperatura de saturación adiabática. De este modo, midiendo simultáneamente la temperatura de bulbo seco T_1 y la de bulbo húmedo T_2 , mediante la ec. [10.32] se puede calcular la humedad absoluta.

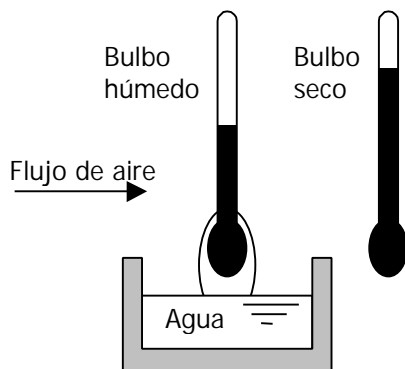


Figura 10.6 – Termómetro de bulbo húmedo.

Ejemplo 10.3

Un parte meteorológico indica los siguientes datos tomados a mediodía en San Sebastián: presión a nivel del mar, 1018 mbar; humedad relativa 30%; temperatura del aire 32 °C; del mar 18 °C. Calcular:

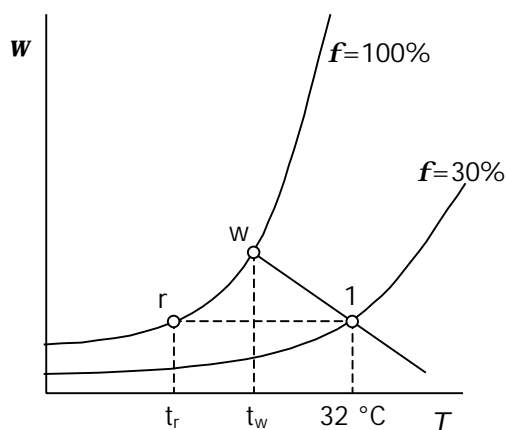
- 1) Presión de saturación.
- 2) Presión del vapor de agua.
- 3) Humedad absoluta.
- 4) Volumen específico en $\text{m}^3/\text{kg a.s.}$
- 5) Densidad en $\text{kg de aire húmedo} / \text{m}^3$.
- 6) Entalpía (kJ/kg a.s.).
- 7) Temperatura de rocío.
- 8) Calor que hay que retirar a un m^3 de aire húmedo para que llegue a saturación.
- 9) Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones.

Solución

Los datos del enunciado son: $P=101,8 \text{ kPa}$; $\phi=0,30$; $T=32 \text{ °C}$. La temperatura del mar no tiene relevancia para nuestros cálculos.

- 1) Presión de saturación: de [10.18], $\ln(p_s/140974) = -3928,5/(231,67+32) = -14,899 \therefore p_s = 0,04769 \text{ bar} = 4,769 \text{ kPa}$.
También: de las tablas del vapor, $p_s(32 \text{ °C}) = 4,765 \text{ kPa}$.
- 2) Presión del vapor de agua: de [10.19], $p_v = \phi p_s = (0,30)(4,769) = 1,431 \text{ kPa}$.
- 3) Humedad absoluta: de [10.20], $\omega = 0,622 p_v / (P - p_v) = (0,622)(1,431) / (101,8 - 1,431) = 0,00887 \text{ kg v./kg a.s.}$
- 4) Volumen específico: de [10.21], $v = (1/29 + \omega/18)RT/P = (1/29 + 0,00887/18)(8,3145)(32+273)/101,8 = 0,8713 \text{ m}^3/\text{kg a.s.}$
- 5) Densidad: de [10.22], $\rho = (1 + \omega)/v = 1,00887/0,8713 = 1,158 \text{ kg/m}^3$.

- 6) Entalpía: $h = c_{pa}t + \omega(h_{fg0} + c_{pv}t) = (1,005)(32) + (0,00887)(2501,7 + 1,82 \times 32) = 54,86 \text{ kJ/kg a.s.}$
- 7) Temperatura de rocío: despejando t de [10.18] para $p_s = p_v = 1,431 \text{ kPa} = 0,01431 \text{ bar}$:
 $t_r = -231,67 - 3928,5 / \ln(p_s/140974) = 12,3 \text{ }^\circ\text{C}$
 También: de las tablas del vapor, para $p_s = p_v = 1,431 \text{ kPa}$, $t_r = 12,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (interpolando).
- 8) Calor para alcanzar la saturación: por kg de aire seco, $q = h_r - h$ [kJ/kg a.s.].
 En el punto de rocío, $\omega_r = \omega = 0,00887 \text{ kg v./kg a.s.}$; $h_r = c_{pa}t_r + \omega(h_{fg0} + c_{pv}t_r) = 34,74 \text{ kJ/kg a.s.}$ (de [10.25c]).
 Por tanto, $Q[\text{kJ/m}^3] = q[\text{kJ/kg a.s.}]/v[\text{m}^3/\text{kg a.s.}] = (34,74 - 54,86)/0,8713 = 23,09 \text{ kJ/m}^3$.
- 9) Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones: es la temperatura de bulbo húmedo. Es necesario resolver T_2 en las ec. [10.32] y [10.33]. Resolviendo por tanteos se obtiene: $t_2 = t_w = 19,4 \text{ }^\circ\text{C}$.
 De forma más simplificada: aproximando el proceso de saturación adiabática a una isoentálpica, $h_w = h = 54,86 \text{ kJ/kg a.s.}$ En las tablas de aire saturado, esa entalpía corresponde a $t_w = 19,2 \text{ }^\circ\text{C}$. La precisión es más que suficiente.



Ejemplo 10.4

El aire húmedo tiene bastante que ver con los fenómenos meteorológicos. Es posible aplicar el modelo sencillo de atmósfera descrito en el problema 5.3 (decrecimiento lineal de la temperatura con la atmósfera) para determinar a qué altura se forma la primera capa de nubes. Aplicarlo a un día con $T_0 = 300 \text{ K}$ ($27 \text{ }^\circ\text{C}$), $P_0 = 100 \text{ kPa}$ (1000 mbar), $\phi_0 = 30 \%$. Suponer $c_p = 1,005 \text{ kJ/kgK}$, $k = 1,4$, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Solución

Aplicando el balance de energía se deduce el perfil de temperatura para el aire que asciende adiabáticamente por convección natural (sin considerar el sol ni el viento):

$$T = T_0 - (g/c_p)z \quad [1]$$

La presión total varía con la temperatura según la expansión adiabática reversible de un gas perfecto:

$$P = P_0(T/T_0)^{k/(k-1)} \quad [2]$$

Supondremos que la humedad absoluta se mantiene constante, mientras no se alcance la saturación. La presión de saturación se calcula por [10.18]. Luego la humedad absoluta es, por [10.20],

$$\omega = 0,622 \phi_0 p_{s0} / (P_0 - \phi_0 p_{s0}) \quad [3]$$

A una determinada altura, con una presión total P , la presión de vapor se deduce de [10.20]:

$$p_v = \omega P / (0,622 + \omega) \quad [4]$$

Y la humedad relativa será

$$\phi = p_v / p_s \quad [5]$$

donde p_s se calcula a cada temperatura por [10.18]. El nivel inferior de nubes se encontrará para $\phi = 100\%$. Con las ecuaciones anteriores se puede deducir la altura z .

Para los datos del problema: $T_0=300$ K; $P_0=100000$ Pa; $p_{s0}=3544$ Pa; $\phi_0=30\%$; $\omega=0,006685$ kg v/kg a.s.; $\phi=1$ se cumple para: $p_v=p_s=804$ Pa; $P=75616$ Pa=0,756 bar; $T=277$ K=4 °C; $z=2355$ m.

Luego el nivel de nubes estará a unos 2350 m, siempre que se cumplan las hipótesis del problema.

Nota: mejor habría que usar el calor específico húmedo, [10.26], en vez del calor específico del aire seco.

5. DIAGRAMA PSICROMÉTRICO

El diagrama psicrométrico es la representación gráfica de las propiedades del aire húmedo, a una determinada presión total (generalmente, a 1 atm estándar = 101,325 kPa). Se representa en ordenadas la humedad absoluta w , y en abscisas la temperatura t del aire (temperatura de bulbo seco), Figura 10.7.

Atraviesan el diagrama una serie de isolíneas: de humedad relativa f constante; de temperatura de bulbo húmedo t_w y de saturación adiabática t_s constantes (que en el sistema aire-agua coinciden); así como líneas de isoentálpicas $h = \text{cte.}$ o isocoras $v = \text{cte.}$

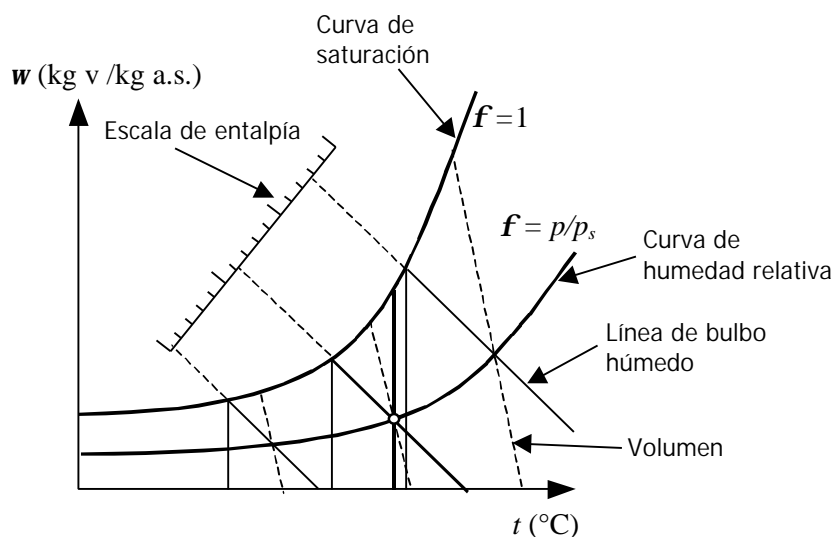


Figura 10.7 – Esquema del diagrama psicrométrico.

1) Curva de saturación. Limita el diagrama la curva de $f = 100\%$. Se deduce de la ec. [10.20]:

$$w_s(t) = 0,622 \frac{p_s(t)}{P - p_s(t)} \quad [10.35]$$

Los valores de la presión de saturación de agua $p_s(t)$ se pueden tomar de las tablas del vapor, o de correlaciones como la ec. [10.18]. Esta curva es distinta según sea la presión total P .

2) Líneas de humedad relativa. Sabiendo que por definición

$$f = \frac{p_v}{p_s} \quad [10.19]$$

las líneas de humedad relativa f constante vienen dadas por la ec. [10.20]:

$$w(t) = 0,622 \frac{f_{p_s(t)}}{P - f_{p_s(t)}} \quad [10.20]$$

Cada línea de humedad relativa tiene su propia asíntota. Estas curvas son distintas según sea la presión total P .

3) Líneas isoentálpicas. La ecuación de las isoentálpicas es:

$$h = c_{pa}t + w(h_{fg0} + c_{pv}t) = 1,005(t / ^\circ\text{C}) + w[2501,7 + 1,82(t / ^\circ\text{C})] \quad [10.25c]$$

Es decir, las líneas de entalpía constante en el diagrama $w-t$ son:

$$w = \frac{h - c_{pa}t}{h_{fg0} + c_{pv}t} = \frac{h - 1,005t}{2501,7 + 1,82t} \quad [10.36]$$

El primer miembro del denominador (2501,7) es mucho mayor que el segundo, por lo que las líneas de entalpía constante son prácticamente líneas rectas. Estas líneas son independientes de la presión total P .

4) Líneas de bulbo húmedo constante y de saturación adiabática: se deducen a partir de la ec. [10.32]. Estas líneas son prácticamente paralelas a las isoentálpicas.

5) Líneas de volumen específico constante: a partir de la ec. [10.21], se deduce

$$w = 18 \left(\frac{P_{v_h}}{RT} - \frac{1}{29} \right) \quad (\text{con } T \text{ en K}) \quad [10.37]$$

La pendiente de estas líneas no es constante, pero varía muy poco.

6. PROCESOS CON AIRE HÚMEDO

Se consideran aquí diversos procesos de transferencia de calor y masa en los que interviene una corriente de aire húmedo. La humidificación tiene por objeto aumentar el contenido de vapor de agua de una masa de aire, y se consigue añadiendo vapor (es lo mejor) o añadiendo agua pulverizada (o pasando aire a través de materiales húmedos).

6.1 CALENTAMIENTO

El calentamiento isobaro (Figura 10.8) no modifica la presión parcial del vapor, ni por tanto su humedad absoluta. Pero sí disminuye la humedad relativa.

La cantidad de calor necesaria viene dada por el balance de energía:

$$Q_{12} = m_a(h_2 - h_1) = m_a(c_{pa} + w c_{pv})(T_2 - T_1) \quad [10.38]$$

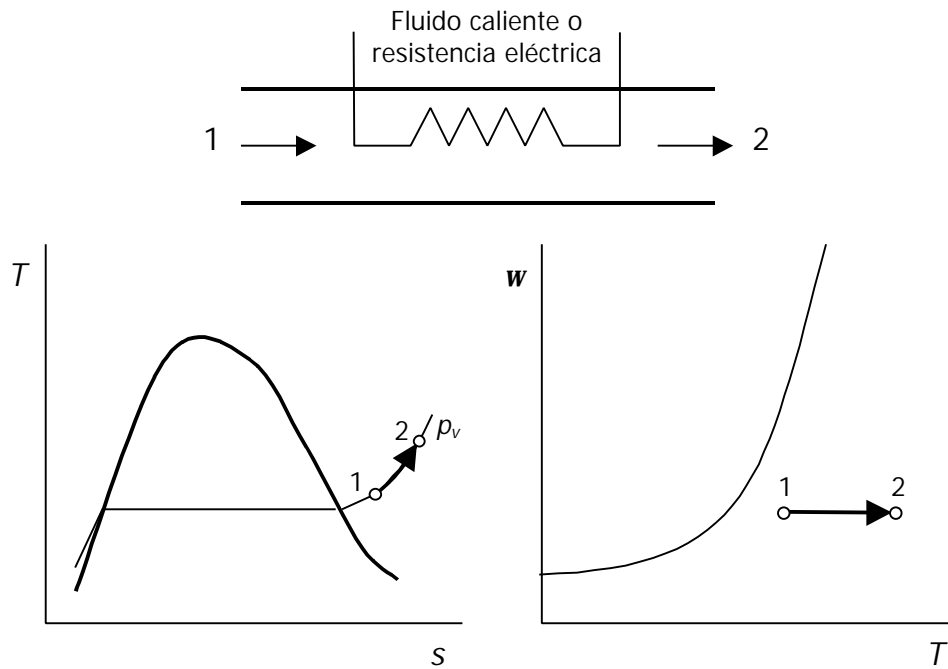


Figura 10.8 – Calentamiento de aire húmedo.

6.2 ENFRIAMIENTO Y DESHUMIDIFICACIÓN

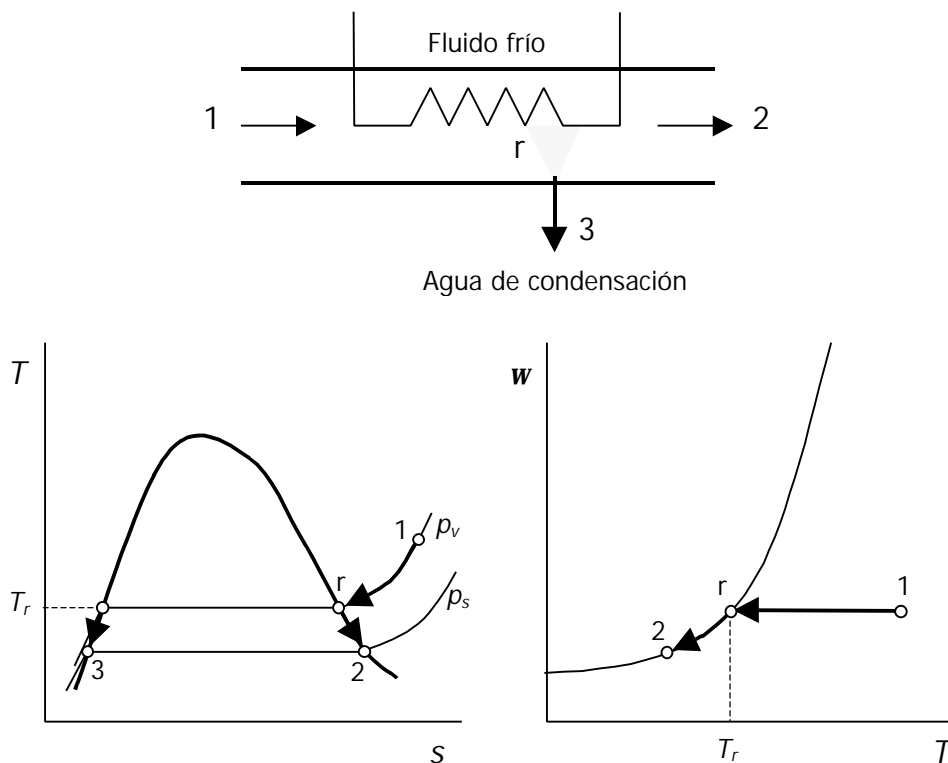


Figura 10.9 – Deshumidificación de aire húmedo por enfriamiento por debajo del punto de rocío.

El enfriamiento isobaro (Figura 10.9), si se realiza hasta temperaturas por debajo del punto de rocío (T_r), produce condensación parcial de la humedad. El aire sale saturado (2), pero con menor hume-

dad absoluta; el agua condensada (3) es un líquido saturado, a la misma temperatura de salida que el aire. Este proceso es la manera más sencilla de reducir la humedad absoluta del aire.

Del balance de materia de agua se deduce la cantidad retirada:

$$\dot{m}_L = \dot{m}_3 = \dot{m}_a (w_1 - w_2) \quad [10.39]$$

La cantidad de calor necesaria se deduce del balance de energía:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}_a (h_2 - h_1) + \dot{m}_L h_{f3} < 0 \quad [10.40]$$

En muchas aplicaciones prácticas se busca reducir sólo la humedad, sin cambiar la temperatura. Para esto, después del enfriamiento habría que volver a calentar el aire (Figura 10.11a). En la Figura 10.12 se muestra el esquema de un climatizador de aire (incluye también la posibilidad de humidificar, ver apartado siguiente).

6.3 HUMIDIFICACIÓN DE AIRE HÚMEDO

Se puede incrementar la humedad absoluta del aire añadiendo vapor o agua líquida pulverizada. Si se añade líquido (Figura 10.10), el aire se enfría a la vez que se humidifica. Por eso, este proceso sirve también como método de *enfriamiento de agua* por evaporación.

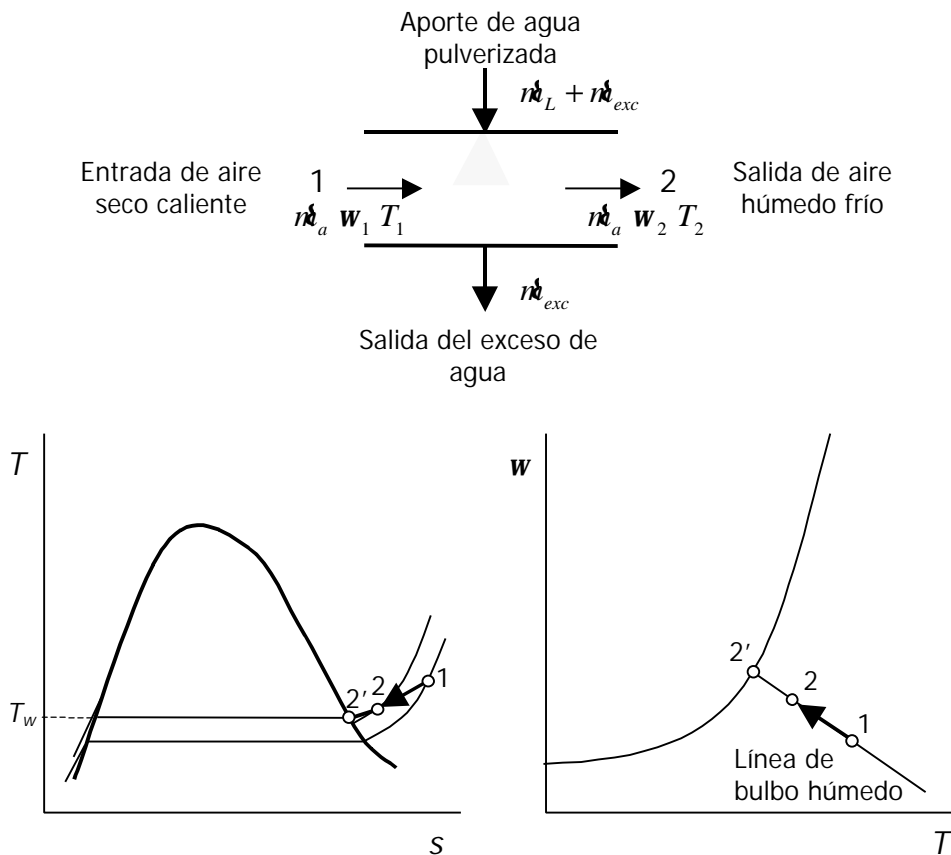


Figura 10.10 – Humidificación de aire.

El balance de materia de agua requiere

$$\dot{m}_L = \dot{m}_a (w_2 - w_1) \quad [10.41]$$

y el de energía (despreciando el cambio de temperatura del exceso de agua)

$$\dot{m}_a h_1 + \dot{m}_L h_L = \dot{m}_a h_2 \quad [10.42]$$

Combinando [10.41] y [10.42]:

$$h_1 + (w_2 - w_1)h_L = h_2 \quad [10.43]$$

La diferencia de este proceso respecto de la saturación adiabática (comparar las ec. [10.43] y [10.30]) es que en la saturación adiabática el agua debe entrar a la temperatura de salida del aire T_2 , mientras que en la humidificación la temperatura del agua líquida que entra admite cualquier valor razonable. Esta diferencia en la temperatura del agua que entra es relativamente irrelevante para el análisis. Por tanto, el camino que sigue el proceso es muy semejante a una línea de bulbo húmedo constante en el diagrama psicrométrico.

La energía de la corriente de agua líquida inyectada es mucho menor que la energía de las corrientes de aire húmedo: $h_2 \cong h_1$, y un proceso de enfriamiento por evaporación se aproxima a una isoentálpica, lo mismo que la línea de bulbo húmedo.

Hay un límite en la temperatura mínima (y en la humedad máxima) que puede alcanzarse en este proceso, que es el estado de aire saturado indicado como 2'.

La **climatización de aire** que requiere aumento de la humedad del aire incluye, además de la humidificación, dos procesos de calentamiento, antes y después de la humidificación (Figura 10.11b). En la Figura 10.12 se muestra el esquema de un climatizador de aire, capaz de regular tanto la temperatura como la humedad del aire.

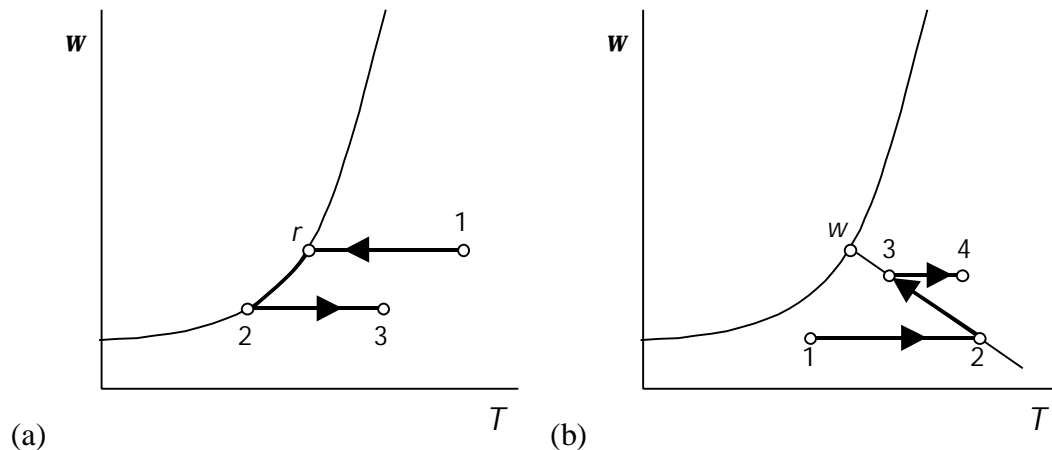


Figura 10.11 – Procesos de climatización de aire: (a) verano (deshumidificación): enfriamiento con deshumidificación (1-2) + calentamiento (2-3); (b) invierno (humidificación): calentamiento (1-2) + humidificación (2-3) + calentamiento (3-4).

La humidificación puede realizarse añadiendo vapor de agua en vez de agua líquida; en ese caso, aumenta la humedad del aire, pero no se produce el efecto de enfriamiento.

Figura 10.12 – Esquema de un climatizador de aire.

6.4 MEZCLA DE CORRIENTES DE AIRE HÚMEDO

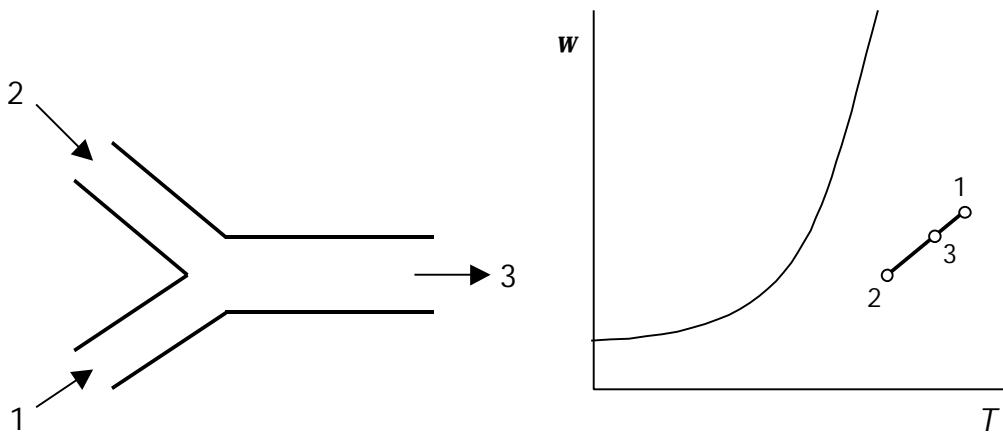


Figura 10.13 – Mezcla de corrientes de aire húmedo.

Balance de materia de aire:

$$\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a3} \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [10.44]$$

Balance de materia de agua:

$$\dot{m}_{a1} w_1 + \dot{m}_{a2} w_2 = \dot{m}_{a3} w_3 \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [10.45]$$

$$\therefore w_3 = \frac{\dot{m}_{a1} w_1 + \dot{m}_{a2} w_2}{\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}} \quad [10.46]$$

Balance de energía (suponiendo proceso adiabático):

$$\dot{m}_{a1} h_1 + \dot{m}_{a2} h_2 = \dot{m}_{a3} h_3 \quad [\text{kW}] \quad [10.47]$$

$$\therefore h_3 = \frac{\dot{m}_{a1} h_1 + \dot{m}_{a2} h_2}{\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2}} \quad [10.48]$$

De las ec. [10.46] y [10.48] se deduce que la humedad y entalpía final es una media ponderada de las de las corrientes que se mezclan; por tanto, es un punto intermedio de la recta que une los estados en un diagrama $w-h$. En un diagrama $w-T$ (psicrométrico) la línea de mezclas no es exactamente una recta, pero se puede aproximar (Figura 10.13).

6.5 TORRES DE ENFRIAMIENTO

En las centrales térmicas, y en general en las industrias de gran factura energética, que no estén situadas en la costa o a orillas de un gran río (o de un lago o un gran embalse), el agua de refrigeración (si la carga térmica es grande siempre habrá que recurrir a un circuito de refrigeración por agua) resulta cara y ha de reciclarse, para lo que es necesario transmitir el calor del agua al aire atmosférico.

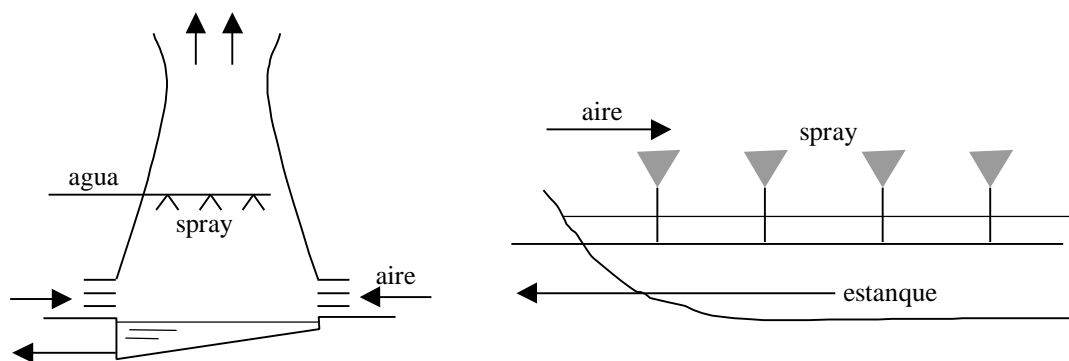


Figura 10.14 – Enfriamiento del agua por evaporación al aire: a) torre húmeda por convección natural, b) estanque artificial con pulverizadores (sprays).

Como la utilización de cambiadores de calor sería muy ineficiente por los pequeños saltos térmicos y la baja conductividad del aire, hay que recurrir al enfriamiento del agua por evaporación en contacto directo con el aire en una torre húmeda (Figura 10.14a) o en un pequeño estanque artificial (Figura 10.14b) sobre el que se dispersa el agua.

El problema es particularmente severo en las centrales térmicas, donde las temperaturas de entrada y salida del agua de refrigeración al condensador de la planta han de ser lo más bajas posible para mejorar el rendimiento (por eso el incremento de temperatura no debe ser mayor de 10 ó 15 °C, aparte de por motivos ecológicos de contaminación térmica si no se recicla el agua).

En el caso de la Figura 10.14b, el agua del estanque estará a una temperatura cercana a la de saturación adiabática del aire ambiente. En cualquiera de estos casos es necesario ir reponiendo el agua que se pierde por evaporación, que será una pequeña fracción respecto a la que se necesitaría en circuito abierto. Aunque el impacto ecológico de estos sistemas es menor, hay que prever la posibilidad de aparición de grandes nieblas en días húmedos, así como la formación de hielo en el caso de la Figura 10.14b.

En las torres de enfriamiento la circulación del aire puede ser por tiro natural (en cuyo caso aumenta el coste de instalación, ya que se necesitan alturas de hasta 100 m en las grandes centrales) o por

tiro forzado con un ventilador soplante o aspirante (son las más compactas, y para pequeñas cargas puede incluso ponerse encima del tejado en ambientes urbanos).

La eficiencia depende principalmente de la matriz sólida de relleno, que debe tener gran área superficial y a la vez causar poca pérdida de presión. También puede aumentarse disponiendo un cambiador de calor seco agua/aire antes de la entrada del aire en la torre, con lo que se logra además reducir la producción de nieblas.

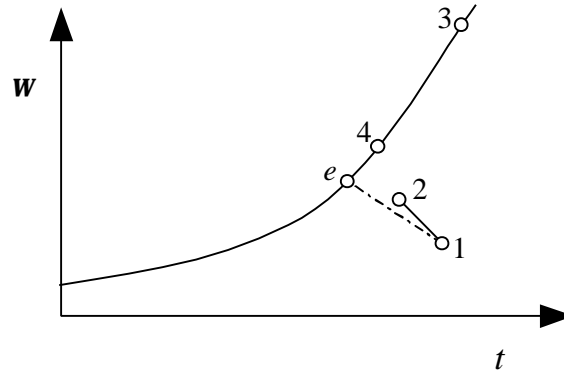


Figura 10.15 – Proceso de enfriamiento de agua (y humidificación del aire) en una torre.

La **eficiencia** se mide como el enfriamiento de agua conseguido en relación con el que se podría haber obtenido si el aire y el agua salieran en equilibrio (aire saturado de humedad, agua y aire a la misma temperatura). En la **torre real**, al aire pasa del estado (1) al (2), y el agua del (3) al (4) (los puntos (3) y (4) son en realidad del aire saturado de humedad que estaría en equilibrio con el agua; el agua no se puede representar en este diagrama, que es de aire húmedo). En la **torre ideal**, la salida de los dos fluidos sería el punto (e).

De este modo, el rendimiento o eficiencia E se evaluaría como

$$E = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_e} = \frac{t_3 - t_4}{t_3 - t_e} \quad [10.49]$$

El estado e se calcula por tanteos, sabiendo que debe cumplir los balances de materia y energía, y las salidas deben estar en equilibrio.

Si hay arrastre de agua líquida (a evitar), el **balance de materia de agua** en la torre viene dado por:

$$\dot{m}_a (w_2 - w_1) + \dot{m}_{\text{agua arrastre}} = \dot{m}_{L3} - \dot{m}_{L4} \quad [10.50]$$

y el **balance de energía**, si hay tiro forzado y la torre es adiabática,

$$-W_a = \dot{m}_a (h_2 - h_1) + \dot{m}_{L4} h_4 - \dot{m}_{L3} h_3 - \dot{m}_{\text{agua arrastre}} h_{\text{agua arrastre}} \quad [10.51]$$

6.6 NOTA SOBRE LA HUMEDAD EN SÓLIDOS

En los sólidos húmedos la humedad puede estar presente como agua líquida (madera, tabaco, pasta de papel, etc.), o combinada químicamente como agua de hidratación (en algunos materiales inorgánicos: p.ej. yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En todos los casos, la eliminación de agua (*secado*) es un proceso endotérmico, que requiere *aporte de calor*. Por este motivo, el secado de sólidos puede hacerse por los tres métodos de transferencia de calor: convección (empleo de aire caliente y seco), conducción (contacto con un material caliente) y radiación (calentamiento por lámparas de infrarrojos, microondas, etc.).

El contenido de humedad de los sólidos puede expresarse de dos formas, o en peso seco o en peso verde (húmedo).

Se prefiere el *peso seco* en las actividades forestales y en la industria de productos mecánicos forestales:

$$\% \text{ de contenido de humedad} = ((\text{peso húmedo} - \text{peso seco}) / \text{peso seco}) \times 100 \quad [10.52]$$

Se prefiere en cambio el *peso húmedo* en la industria de la pasta y papel y por parte de los que emplean la madera como combustible, pues el contenido de agua puede guardar relación directa con su valor térmico.

$$\% \text{ de contenido de humedad} = ((\text{peso húmedo} - \text{peso seco}) / \text{peso verde}) \times 100 \quad [10.53]$$

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 695–762.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 250–273.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 570–598.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 391–442.

PROBLEMAS PROPUESTOS

(Suponer en todos los casos $P = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$).

- 10.1.** Determinar gráfica y analíticamente la humedad absoluta, volumen húmedo, entalpía, temperatura de rocío y temperatura húmeda de aire a 28°C y 60 % de humedad relativa.

Solución: $v = 0,8728 \text{ m}^3/\text{kg}$; $w = 0,01423 \text{ kg/kg a.s.}$; $h = 64,52 \text{ kJ/kg a.s.}$; $t_r = 19,5^\circ\text{C}$; $t_w = 22,1^\circ\text{C}$.

- 10.2.** Determinar gráfica y analíticamente la humedad absoluta, volumen húmedo, entalpía, temperatura de rocío y humedad relativa de aire con temperatura seca de 35°C y temperatura húmeda de 20°C .

Solución: $v = 0,8849 \text{ m}^3/\text{kg}$; $w = 0,00844 \text{ kg/kg a.s.}$; $h = 56,87 \text{ kJ/kg a.s.}$; $t_r = 11,5^\circ\text{C}$; $f = 24,1 \%$.

- 10.3** Determinar gráfica y analíticamente la humedad absoluta, volumen húmedo, entalpía, temperatura húmeda y humedad relativa de aire con temperatura seca de 26°C y temperatura de rocío de 8°C .

Solución: $v = 0,8566 \text{ m}^3/\text{kg}$; $w = 0,00665 \text{ kg/kg a.s.}$; $h = 43,12 \text{ kJ/kg a.s.}$; $t_w = 15,5^\circ\text{C}$; $f = 31,9 \%$.

- 10.4.** Aire a 30°C con humedad absoluta de $0,010 \text{ kg/kg a.s.}$ (estado 1) circula en régimen estacionario a través de un equipo en el que se pulveriza agua a distintas temperaturas (estado e). Determinar en cada caso si el agua aumentará o disminuirá su temperatura (estado s), y si el aire (estado 2) aumentará o disminuirá su temperatura y su humedad absoluta. Temperaturas de entrada del agua: 35, 30, 25, 20, 15 y 10°C .

Solución:

$t_e (^\circ\text{C})$	t_s	t_2	w_2
35	$< t_e$?	$> w_1$
30	$< t_e$	$< t_1$	$> w_1$
25	$< t_e$	$< t_1$	$> w_1$
20	$\equiv t_e$	$< t_1$	$> w_1$
15	$> t_e$	$< t_1$	$> w_1$
10	$> t_e$	$< t_1$?

- 10.5.** Aire a 5°C y 80 % de humedad relativa se calienta hasta 49°C y luego se humidifica adiabáticamente, para posterior calentamiento alcanzando 40°C y 30 % de humedad relativa. Calcular: a) Temperatura de saturación en el humidificador; b) temperatura del aire en la salida de la cámara; c) humedad relativa del aire d) volumen ocupado por 100 litros de aire primitivo en cada una de las etapas del proceso; e) agua evaporada en el humidificador por cada 100 l de aire primitivo.

Solución: (a) 20,8 °C; (b) 24,9 °C; (c) 70,3 %; (d) 115,5; 108,5; 114,0 l; (e) 1,21 g.

- 10.6.** Aire a la entrada de un secadero posee una temperatura de rocío de 20 °C y temperatura de bulbo seco de 60 °C. Se evaporan en el secadero 280 g de agua por cada 30 m³ de aire húmedo de entrada y la temperatura a la salida del aire es de 44,5 °C. Determinar la humedad relativa, la entalpía y la temperatura húmeda del aire saliente.

Solución: 39,76 %; 105,7 kJ/kg a.s.; 31,18 °C.

- 10.7.** Se desea acondicionar un aire para un secadero llevándolo a 49 °C con temperatura húmeda de 28,5 °C. Se parte de un aire a 4,5 °C neblinoso (es decir, sobresaturado), conteniendo 6,4 g de agua líquida por cada m³. Determinar la temperatura a la que debe calentarse el aire antes de entrar en la cámara de humidificación adiabática; la temperatura del aire a la salida de la cámara y el calor total que debe emplearse (suponer que la temperatura de saturación en la cámara es 3 °C mayor que la de rocío del aire deseado).

Solución: (a) $t_2 = 52$ °C; (b) $t_3 = 34,3$ °C; (c) $Q = 96,25$ kJ.

- 10.8.** En un deshumidificador que opera estacionariamente entra aire a 25 °C y 65 % de humedad relativa. El aire húmedo saturado y el condensado salen en corrientes separadas, ambas a 12 °C. Hallar:

(a) El calor transferido desde el aire húmedo (kJ/kg aire seco).

(b) La cantidad de agua condensada (kg/kg aire seco)

Comprobar las respuestas usando el diagrama psicrométrico.

Solución: (a) -23,77 kJ/kg a.s.; (b) 0,0042 kg/kg a.s.

- 10.9.** En un equipo que opera estacionariamente entra aire húmedo a 1 atm con una temperatura de bulbo seco de 55 °C y una temperatura de bulbo húmedo de 25 °C. Se pulveriza agua líquida a 20 °C sobre la corriente de aire, llevándola a $P = 1$ atm, $T = 40$ °C en la salida. Hallar:

(a) La humedad relativa en la entrada y en la salida.

(b) La cantidad de agua líquida rociada, en kg/kg aire seco.

Ignorar el calor transferido entre el equipo y su entorno.

- 10.10.** El aire ambiente se encuentra a 28 °C y el clima es desértico, con lo que puede considerarse que está totalmente seco. La instalación de acondicionamiento consiste en hacerlo entrar en un cartucho adiabático de humidificación, donde se le agrega el agua exactamente necesaria, que entra a 25 °C, hasta que el aire se enfría hasta 15 °C. Después se calienta hasta 25 °C a humedad constante.

Calcular: (a) humedad relativa del aire acondicionado; (b) temperatura húmeda del aire acondicionado; (c) potencia calorífica necesaria en el calentamiento para 2 kg a.s./s de entrada (en kW).

Solución: (a) 27,48 %; (b) 13,9 °C; (c) 20,29 kW.

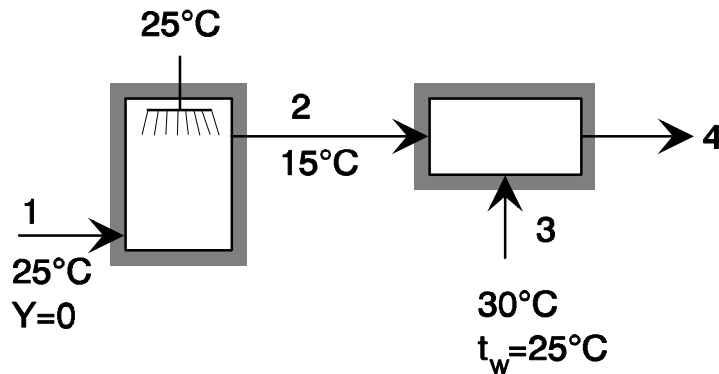
- 10.11.** En un secadero de tejidos, entran 100 kg/h de telas colgadas en unos tendederos móviles, con un 10 % de agua en peso y deben salir con un 0,5 %.

El aire utilizado está a 60 °C, con una temperatura de rocío de 20 °C. Puede considerarse que la humidificación del aire se verifica por enfriamiento adiabático. En el secadero el aire arrastra 10 g de agua por metro cúbico de aire húmedo entrante.

¿Cuántos m³/s de aire húmedo salen del secadero y cuál es su humedad relativa?

Solución: 0,2512 m³/s; 63,72 %.

- 10.12.** Aire seco a 25 °C y 1 atm (1), se riega con agua que entra también a 25 °C, con lo cual se humidifica y, no habiendo aporte de calor, se enfría para evaporar el agua que necesita; con ello se consigue una temperatura de 15 °C (2).

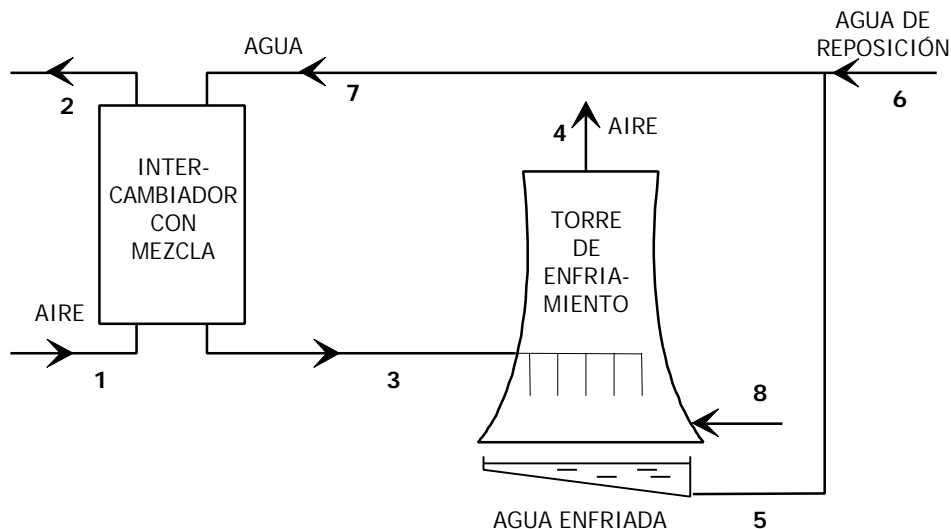


M₃ kg a.h./h procedente de un secadero, a 30 °C y t_w = 25 °C, ha de deshumidificarse y enfriarse. Para ello se mezcla adiabáticamente con el aire anterior de 15 °C, en la proporción de M₂/M₃ = 0,5.

Determinar la temperatura y humedad relativa del aire resultante (4).

Solución: 25,0 °C; 66,7 %.

- 10.13.** En un intercambiador de calor agua-aire de mezcla entran 30 m³/s de aire húmedo a 30 °C y 70 % de humedad relativa, condensándose parte de esta humedad (del vapor de agua que lleva el aire) mediante una corriente de agua fría. El aire sale a 20 °C y humedad relativa del 40 %. El agua utilizada se calienta hasta 25 °C, siendo su caudal de 25 kg/s. Esta agua se recircula, después de enfriarla en una torre de refrigeración.



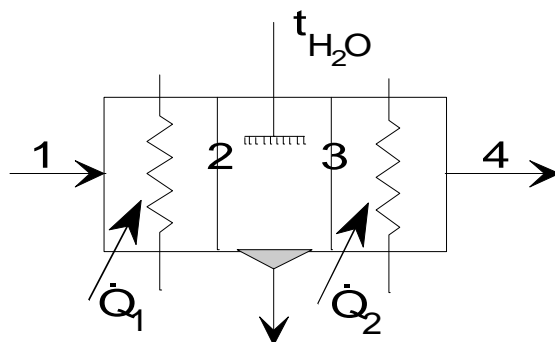
En invierno, el aire entra en la torre a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con una humedad relativa del 10 %, saliendo de la misma a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y saturado de humedad.

La temperatura del agua de reposición es de $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si la temperatura del agua de refrigeración a la entrada del intercambiador (7) es constante, hallar: (a) temperatura del agua a la entrada del intercambiador; (b) caudal másico del agua que es necesario aportar (6) (kg/s); (c) caudal másico del aire húmedo que debe entrar en 8 (kg a.h./s).

Solución: (a) $11,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $0,044\text{ kg/s}$; (c) $48,96\text{ kg/s}$.

10.14. Para un secadero, se pretende acondicionar aire (1) de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $f = 80\%$, para obtener 20 kg/s de aire húmedo a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t_r = 14,9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Calcular t_2 , t_3 , m^3/s de aire necesario en (1) y Q_1 y Q_2 en kW.



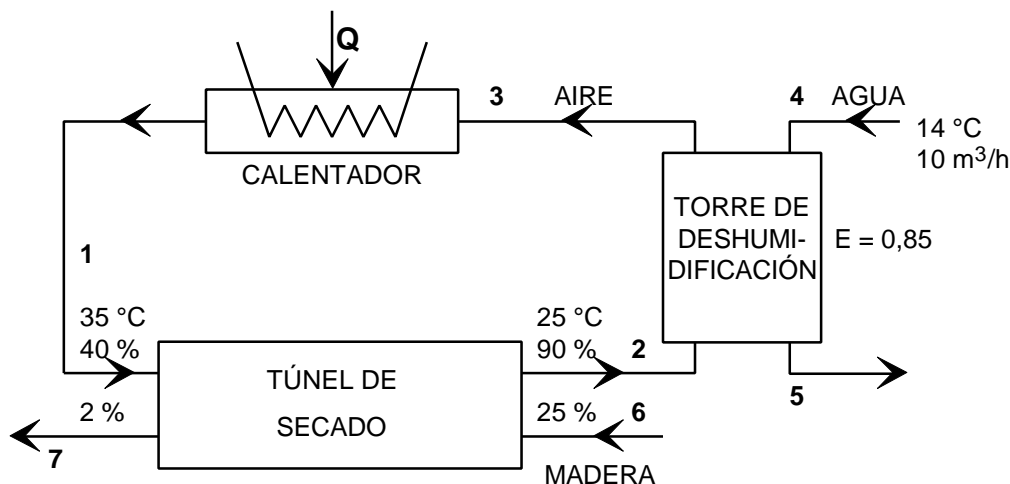
Solución: $36,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $20,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $15,68\text{ m}^3/\text{s}$; 632 kW ; 186 kW .

10.15. Se representa esquemáticamente un sistema para el secado de madera. Al túnel de secado entra madera con un 25 % en peso de agua, y sale del mismo con 2 % en peso de agua.

Se desea secar 200 kg/h de madera húmeda, y se dispone de aire a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 40 % de humedad relativa.

Se supone despreciable el aumento del caudal de agua en (5) debido a la deshumidificación del aire. La eficiencia de la torre es de 0,85.

Calcular: (a) Masa de agua evaporada por hora en el túnel de secado; (b) masa de aire húmedo necesario en (1) (por hora); (c) temperatura de salida del agua de la torre; (d) temperatura de salida del aire de la torre; (e) potencia del calentador en kW.



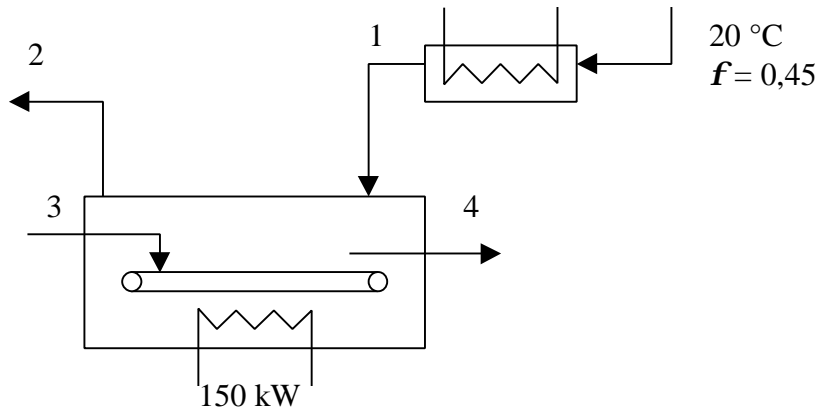
Solución: (a) $46,94\text{ kg/h}$; (b) $12\,340\text{ kg/h}$; (c) $18,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $20,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $50,85\text{ kW}$.

- 10.16.** Aire a 20 °C y humedad relativa del 45 % se precalienta hasta 65 °C, entrando a continuación en un secador, de donde sale a 43 °C en estado de saturación.

Se secan 13,9 kg/min de un producto que entra a 20 °C con un 35 % en peso de agua, y sale con un 5 %.

En el secador hay un sistema de calefacción que suministra 150 kW. Calor específico del producto seco = 0,565 kJ/kg °C.

Determinar la temperatura del producto que sale del secador.



- 10.17.** En una torre de enfriamiento entran 1.300 kg/min de agua a 45 °C (1) que se enfría hasta 25 °C (2). Se evaporan 2.250 kg/hora.

La torre tiene un diámetro en la sección de salida de 3 m. Por el fondo de la torre entran 1235 m³/min de aire (3) a $t = 29^{\circ}\text{C}$ y $t_w = 21^{\circ}\text{C}$.

La torre es de tiro forzado; el motor del ventilador es de 10 kW, siendo su rendimiento de 0,93.

Determinar la velocidad de salida y la humedad relativa del aire que sale de la torre (4).

Solución: 3,15 m/s; 78,9 %.

- 10.18.** (Examen 19/6/95) Aire a la entrada de un secadero posee una temperatura de rocío de 18 °C y temperatura de bulbo seco de 60 °C. Se evaporan en el secadero 280 g de agua por cada 30 m³ de aire húmedo de entrada y la temperatura del aire a la salida es de 44 °C. Determinar la humedad relativa, la entalpía y la temperatura húmeda del aire saliente.

Datos: Calor específico medio del vapor de agua, $c_p = 1,82$ kJ/kgK.

Solución: $f = 37,7$ %; $h = 101,58$ kJ/kg a.s.; $t_w = 30,2$ °C.

- 10.19.** (Examen 12/9/96) En un secadero de tejidos, entran 120 kg/h de telas colgadas en unos tendederos móviles, con un 12 % de agua en peso y deben salir con un 0,8 %.

El aire utilizado para secar está a 58 °C, con una temperatura de rocío de 18 °C. Puede considerarse que la humidificación del aire se verifica por enfriamiento adiabático. En el secadero se evaporan 5 g de agua de las telas por metro cúbico de aire húmedo entrante.

¿Cuántos m³/s de aire húmedo salen del secadero y cuál es su humedad relativa? Dibujar el proceso en el diagrama psicrométrico.

Solución: $0,7305 \text{ m}^3/\text{s}$; $28,1 \%$.

10.20. (Examen 10/6/96) Calcular para el aire húmedo del parte meteorológico adjunto (correspondiente al último día de clase de la asignatura):

- 1) Presión de saturación.
- 2) Presión del vapor de agua.
- 3) Humedad absoluta.
- 4) Grado de saturación o porcentaje de humedad.
- 5) Volumen específico en m^3/kg a.s.
- 6) Densidad en kg de aire húmedo / m^3 .
- 7) Entalpía (kJ/kg a.s.).
- 8) Temperatura de rocío.
- 9) Calor que hay que retirar a un m^3 de aire húmedo para que llegue a saturación.
- 10) Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones.

Datos: c_p del vapor de agua a baja presión = $1,82 \text{ kJ/kg K}$; c_p del aire = $1,00 \text{ kJ/kg K}$.

Jueves, 6 de Junio de 1996: $P = 1018 \text{ mbar}$; $f = 30 \%$; $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tema 11 - MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN

ÍNDICE

1. EL PROCESO DE COMBUSTIÓN	11.1
1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES	11.1
1.2 COMBUSTIBLES	11.3
1.3 COMBURENTE: EL AIRE	11.5
1.4 PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN	11.5
2. ESTEQUIOMETRÍA DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN	11.6
2.1 REACCIÓN TEÓRICA	11.6
2.2 REACCIÓN REAL	11.6
2.3 PARÁMETROS PARA DESCRIBIR LA ESTEQUIOMETRÍA	11.7
3. COMBUSTIÓN EN RÉGIMEN ESTACIONARIO	11.8
3.1 PRIMER PRINCIPIO	11.8
3.1.1 <i>Calor de reacción</i>	11.9
3.1.2 <i>Estado estándar</i>	11.9
3.1.3 <i>Calor de reacción estándar</i>	11.9
3.1.4 <i>Calor de combustión</i>	11.9
3.1.5 <i>Potencia calorífica</i>	11.9
3.1.6 <i>Balance general de reacción química</i>	11.10
3.1.7 <i>Temperatura de llama</i>	11.10
3.2 SEGUNDO PRINCIPIO	11.10
4. COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE	11.10
BIBLIOGRAFÍA	11.11
PROBLEMAS RESUELTOS	11.11
PROBLEMAS PROPUESTOS	11.18

La combustión es el proceso térmico de mayor interés práctico por su escala de utilización mundial, siendo a la vez muy fácil de realizar y muy difícil de estudiar. En este capítulo se describen los elementos fundamentales del proceso de combustión (combustibles, comburentes y productos de combustión), se estudia el balance de materia de las reacciones químicas de combustión (estequiometría) y el balance de energía y entropía en combustiones en régimen estacionario y a volumen constante.

1. EL PROCESO DE COMBUSTIÓN

1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Se define como la reacción química exotérmica automantenida por conducción de calor y difusión de especies.

Sus aplicaciones se pueden resumir en:

tecnun

- calefacción de habitáculos (hogueras, estufas, calderas),
- producción de electricidad (centrales térmicas),
- propulsión (motores alternativos, turbinas de vapor, turbinas de gas),
- procesamiento de materiales (reducción de óxidos, fundición, cocción, secado),
- eliminación de residuos (incineración de basura),
- producción de frío (frigoríficos de absorción),
- control de incendios (barreras cortafuegos, materiales ignífugos),
- iluminación (hasta finales del siglo XIX era el único método de luz artificial).

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96 % en 1975, 90 % en 1985, 80% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de **energía** se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural (combustibles fósiles). Además, no sólo es importante estudiar la combustión controlada de los recursos primarios usados en la producción de trabajo y calor, sino que también es preciso estudiar los procesos de combustión incontrolada (fuegos) para tratar de prevenirlos y luchar contra ellos; además, cada vez es más importante analizar la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque **genera mucha entropía** y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. De hecho, el mundo que nos rodea está integrado por mezclas reactivas (p.ej. el mobiliario o la vestimenta y el oxígeno del aire ambiente) en equilibrio metaestable, y a veces basta con forzar localmente la reacción (chispa) para que se autopropague, normalmente formando un frente luminoso (llama). Sin embargo, el proceso de combustión es difícil de analizar por los siguientes motivos:

- es un proceso multidisciplinario (termoquímico-fluidodinámico) fuertemente acoplado,
- los procesos de transporte de especies y calor (fenómenos de no equilibrio) son dominantes,
- la fuerte exotermicidad da lugar a altas temperaturas, enormes gradientes (llama), e importantes fuerzas de flotabilidad por dilatación diferencial,
- los enormes gradientes espaciales y los cortos tiempos de residencia en ellos provocan estados de no equilibrio local (quimiluminiscencia, ionización).

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un amplio soporte de ciencias básicas:

- la Termodinámica, que enseña si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio;
- la Cinética química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc.;
- la Transmisión de calor y de masa, que enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- la Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

En la Figura 11.1 se muestra la distribución de recursos energéticos en España, y la fracción de energías renovables.

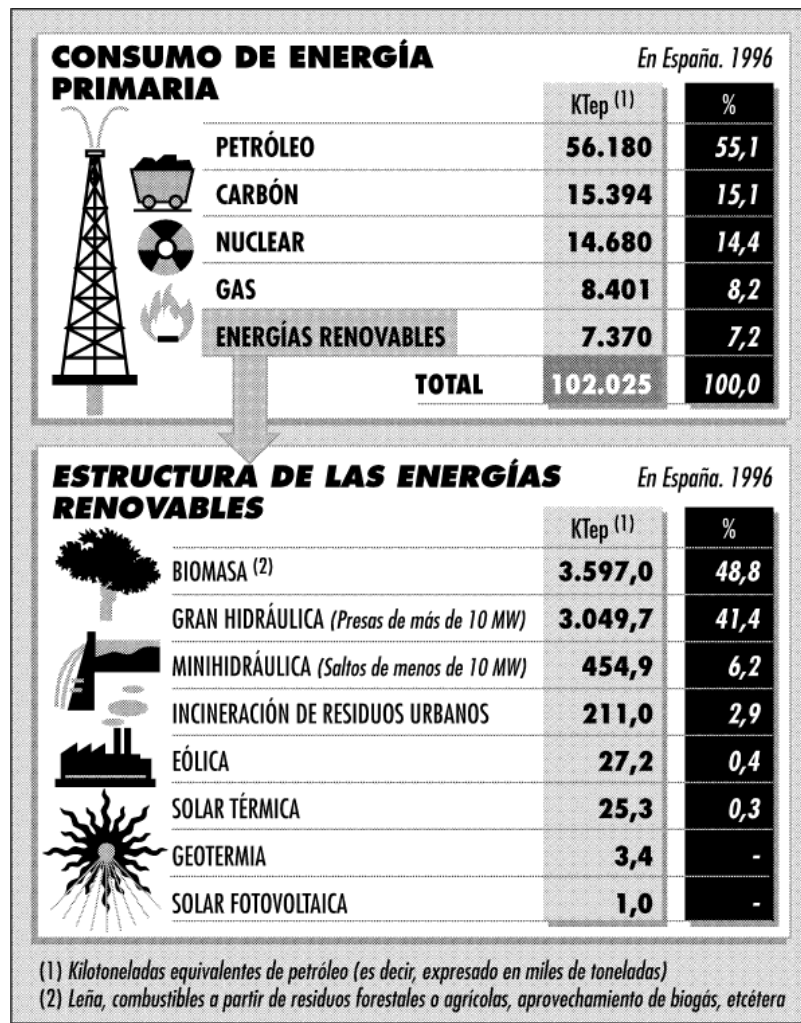


Figura 11.1 – Consumo de energía primaria en España en 1996, y estructura de las energías renovables. 1 tep (tonelada equivalente de petróleo) = 10^7 kcal = 41,868 GJ de potencia calorífica inferior (PCI).

La reacción de combustión se resume de la siguiente manera:

$$\text{Combustible} + \text{Comburente} = \text{Productos de combustión}$$

A continuación se describen las características de cada uno de estos tres elementos.

1.2 COMBUSTIBLES

La mayoría de reacciones de combustión tienen lugar entre combustibles fósiles y oxígeno del aire.

En la propulsión de cohetes se utilizan *combustibles y oxidantes especiales*:

- Propulsión con líquidos: hidrógeno y oxígeno líquidos (a temperaturas criogénicas), o queroseno y oxígeno líquido, o dimetilhidracina $[\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]$ y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4)

- Propulsión con sólidos: se usan conglomerados de doble base (combustible y oxidante unidos), como el perclorato amónico (NH_4ClO_4). Estos combustibles no detonan, aunque les atraviese una onda de choque. Del mismo tipo es la pólvora (NaNO_3 ó $\text{KNO}_3 + \text{S} + \text{C}$), que prácticamente ya no se usa más que en pirotecnia.
- Existen otras sustancias (llamadas **explosivos**) que sí son capaces de detonar; se clasifican en:
 - Explosivos primarios (fulminatos): basta con una fricción, chispa, llama o calentamiento para que aparezca la onda detonante.
 - Explosivos secundarios (compuestos con nitrocelulosa, nitroglicerina, trinitrotolueno, nitrato amónico, etc.): es necesario hacer pasar una onda de choque para que detonen. Suelen arder simplemente si no son excitados con una onda de choque, y al calentarlos se descomponen en lugar de detonar (aunque bajo ciertas condiciones pueden detonar directamente).

Los **combustibles comerciales** se pueden clasificar en:

- Naturales o primarios:
 - Sólidos: Carbón, madera, biomasa; muchos metales (caro, sólo para destellos); uranio (en sentido amplio).
 - Líquidos: petróleo y sus derivados (gasolina, gasóleo, fuelóleo).
 - Gases: gas natural (H_2 , C_1 , C_2), gases licuados del petróleo (GLP) (C_3 - C_5).
- Artificiales o secundarios
 - Sólidos: coque (destilado de hulla), carbón vegetal (destilado de madera a $\sim 250^\circ\text{C}$: Madera + calor \rightarrow carbón vegetal + licores piroleñosos + gas + alquitrán), aglomerado de hulla (ladrillos de aglomerado de menudos de hulla con brea), biomasa residual (basura y desagües urbanos, estiércol, paja, panochas, etc.).
 - Líquidos: alcoholes (destilados de la biomasa), aceites de nafta y benzol (destilados del petróleo).
 - Gaseosos: destilados de madera (gas pobre, compuesto de $\text{CO} + \text{H}_2$ y obtenido quemando madera a 900°C con $1/3$ del aire teórico), destilados de la hulla (gas de aire, conteniendo principalmente CO , y gas de agua o gas ciudad antiguo, conteniendo principalmente CO y H_2), destilados de naftas de petróleo (gas ciudad moderno: $\text{H}_2 + \text{CH}_4$). En el futuro se podría generar H_2 por descomposición térmica de agua a $T > 2500\text{ K}$, aunque no vale la energía solar (400 K) ni la fisión nuclear (1500 K).

Las **propiedades** más relevantes de los combustibles son:

- Composición (y contenido de impurezas)
- Entalpía estándar de reacción (poder calorífico)
- Densidad, viscosidad y coeficiente de dilatación (para el almacenamiento y transporte)

- Entalpía de vaporización (conviene que sea baja)
- Presión de vapor (conviene que sea alta para no gasificar artificialmente)
- Límites de ignición (por chispa), autoinflamación y extinción
- Toxicidad
- Compatibilidad con otros materiales (tubos, juntas, válvulas, bombas, etc.)

Propiedades específicas de algunos combustibles:

- Carbones: granulometría, contenido en humedad y cenizas
- Fuelóleo: se debe precalentar para que fluya bien y se atomice mejor
- GLP (propano C₃, butano C₄, pentano C₅): depósitos a presión (caro); $\rho > \rho_{\text{aire}}$: ventilación de seguridad; uso limpio, no contamina
- Gas natural (metano CH₄, etano C₂, hidrógeno H₂): depósitos criogénicos (incómodo de almacenar); canalización (gran coste de infraestructura)

1.3 COMBURENTE: EL AIRE

El comburente más habitual es el oxígeno del aire, aunque en aplicaciones especiales puede ser necesario emplear aire enriquecido o incluso oxígeno puro (más caro). La composición del aire estándar se da en la Tabla 11.1:

Tabla 11.1 – Composición estándar del aire.

Aire	% en volumen		% en peso	
	Real	Uso	Real	Uso
Nitrógeno	78,03	79	75,45	76,8
Oxígeno	20,99	21	23,20	23,2
Argón	0,94	0	1,30	0
CO ₂	0,03	0	0,05	0
Otros	0,01	0	desprec.	0
Peso molecular (kg/kmol)			28,967	29

1.4 PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

Los productos mayoritarios de combustión son:

- $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Para procesos de combustión incompleta:

- $\text{C} \rightarrow \text{CO}$

- $H \rightarrow H_2$ (sólo si hay muy poco O_2)

Otros elementos:

- $N \rightarrow N_2$ (a T^\uparrow : NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , ... = NO_x)
- $S \rightarrow SO_2$ ($\rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$, lluvia ácida)

2. ESTEQUIOMETRÍA DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

El balance de materia de las reacciones químicas se denomina *estequiometría*. Siempre se plantea en moles:



Pesos moleculares:

$$M(H_2) = 2 \text{ kg/kmol}$$

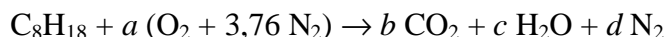
$$M(O_2) = 32 \text{ kg/kmol}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ kg/kmol}$$

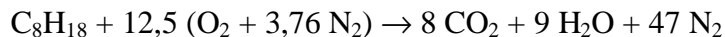


2.1 REACCIÓN TEÓRICA

Es la reacción de combustión total, pasando todo el C a CO_2 y H a H_2O . Es una *característica del combustible*, independiente del proceso de combustión posterior.



El ajuste de la ecuación se realiza con balances individuales (C, H, O, N, ...). De esta manera, se puede deducir la ecuación química estequiométrica:



2.2 REACCIÓN REAL

Es una *característica del proceso* de combustión, que recoge en una ecuación el balance de materia.

$$a.[C_uH_vO_wN_xS_y] + b.[O_2] + 3,76b.[N_2] + c.[humedad] + d.[impurezas] = e.[CO_2] + f.[H_2O] + g.[O_2] + h.[H_2] + i.[CO] + j.[SO_2] + k.[NO] + l.[NO_2] + m.[cenizas] + a.PCI$$

$[C_uH_vO_wN_xS_y]$ es 1 mol de materia combustible (compuesto o mezcla), o 1 kg.

Suele tomarse:

- $a = 1$ (por mol de combustible), o bien
- $e + f + g + h + i + j + k + l = 1$ (por mol de productos gaseosos)

Carbón: ~5 % de humedad, ~10 % de cenizas

2.3 PARÁMETROS PARA DESCRIBIR LA ESTEQUIOMETRÍA

Relación aire-combustible (másica o molar):

$$AF = \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{combustible}}} \quad [\text{kg aire/kg combustible}] \quad \text{ó} \quad [\text{mol aire/mol combustible}] \quad [11.1]$$

Relación teórica aire-combustible (AF_{teo}): el aire que necesitaría un combustible para la reacción teórica (el C pasa a CO_2 , H a H_2O , N a N_2 , etc.).

$$\lambda = \text{aire real} / \text{aire teórico} = AF / AF_t \quad [11.2]$$

Aire en exceso:

$$X = (\text{aire real} / \text{aire teórico}) - 1 = \lambda - 1 \quad [11.3]$$

Dosado relativo:

$$\phi = \text{comb. real} / \text{comb. teórico} = AF_t / AF = 1/\lambda \quad [11.4]$$

$\phi < 1$: mezcla pobre

$\phi > 1$: mezcla rica

3. COMBUSTIÓN EN RÉGIMEN ESTACIONARIO

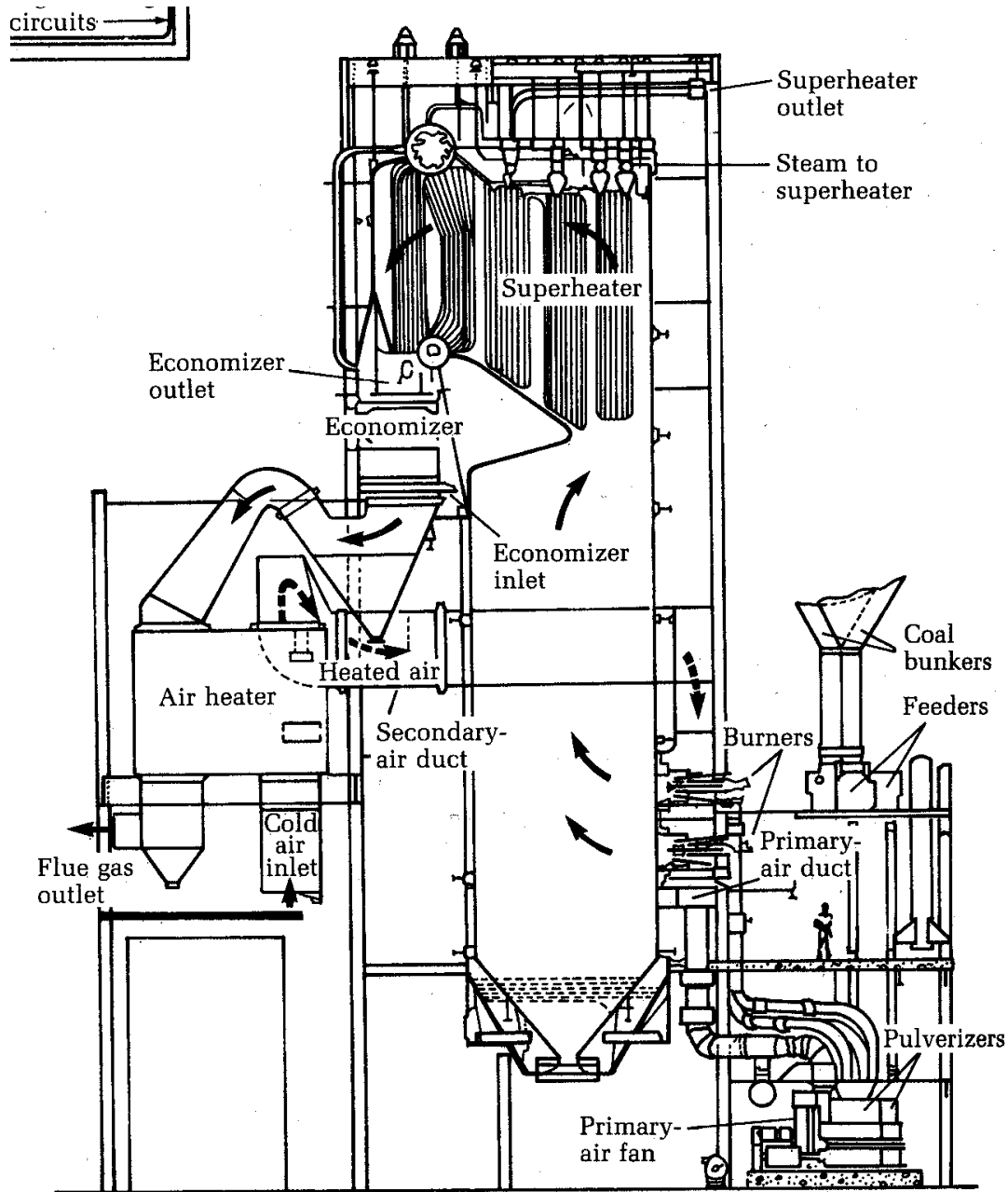


Figura 11.2 – Esquema de una caldera industrial.

3.1 PRIMER PRINCIPIO

$$\dot{Q} - \dot{W}_a = \sum_j \dot{n}_{sj} h_{sj} - \sum_i \dot{n}_{ei} h_{ei} \quad [\text{J/s} = \text{W}] \quad [11.5]$$

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}_{\text{comb}}} - \frac{\dot{W}_a}{\dot{n}_{\text{comb}}} = \sum_j n_{sj} h_{sj} - \sum_i n_{ei} h_{ei} \quad [\text{J/mol comb.}] \quad [11.6]$$

$$Q - W_a = H_s - H_e = \Delta H \quad [\text{J/mol comb.}] \quad [11.7]$$

3.1.1 Calor de reacción

En procesos de trabajo nulo (casi siempre, excepto máquinas de combustión interna):

$$Q = \Delta H = H_s - H_e: \text{Calor de reacción} \quad [11.8]$$

$$\Delta H > 0: H_s > H_e: Q > 0 \text{ (entra calor)}$$

$$\Delta H < 0: H_s < H_e: Q < 0 \text{ (produce calor)}$$

3.1.2 Estado estándar

Entalpías absolutas: respecto a un estado de referencia

$$h_i(T,P) = h_{i0}(T_0,P_0) + \Delta h_i \quad [11.9]$$

Estado de referencia: $P_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 298,15 \text{ K}$

- Elementos (tabla periódica): $h_{i0} = \Delta_f H^\circ = 0$
- Compuestos: calor de formación estándar ($\Delta_f H^\circ$)

Elementos (T_0, P_0) \rightarrow 1 mol Compuesto (T_0, P_0)

$Q = \Delta_f H^\circ$ [J/mol]: en tablas

3.1.3 Calor de reacción estándar

Reactivos y productos en estado estándar (25 °C, 1 bar): entalpía de la reacción

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{Prod}} n_j (\Delta_f H^\circ)_j - \sum_{\text{Reac}} n_i (\Delta_f H^\circ)_i \quad [\text{J / mol comb.}] \quad [11.10]$$

Es un valor no medible directamente

- Compuestos químicos: se calcula con calores de formación
- Fórmula desconocida: necesaria información experimental. ¡NO USAR CALORES DE FORMACIÓN!

3.1.4 Calor de combustión

Es el calor de reacción estándar de la reacción completa con O_2 , entrando reactivos y productos a 25 °C y 1 bar, y pasando todo el C a CO_2 (g), todo el H a H_2O (líq), todo el N a N_2 (g) y el resto especificando su estado final (S, Cl, etc.)

3.1.5 Potencia calorífica

Es una propiedad de cada combustible, independiente de la reacción de combustión del proceso estudiado.

PCS = $-\Delta H_c^\circ$. En los productos, agua *líquida* a 25 °C

PCI: en los productos, agua *vapor* a 25 °C.

La diferencia entre ambas magnitudes es el calor de vaporización del agua a 25 °C, multiplicado por la cantidad de agua involucrada en la reacción de combustión:

$$PCS = PCI + m_{H_2O} h_{fg}^{25^\circ C} \quad [11.11]$$

3.1.6 Balance general de reacción química

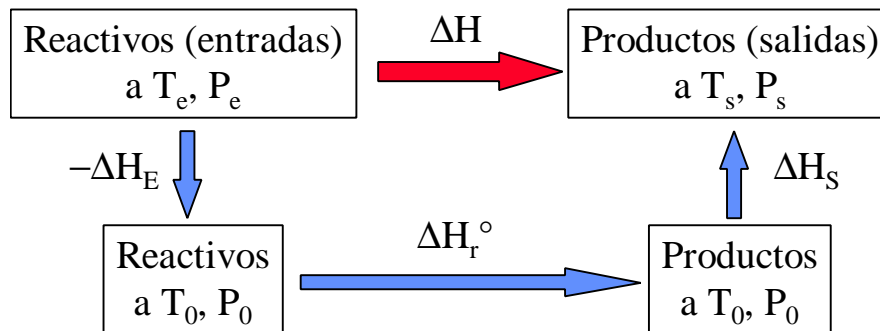


Figura 11.3 – Ley de Hess: metodología de cálculo de la entalpía de reacción.

$$\Delta H = \Delta H_r^\circ + \Delta H_S - \Delta H_E \quad [11.12]$$

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{Prod}} n_j (\Delta_f H^\circ)_j - \sum_{\text{Reac}} n_i (\Delta_f H^\circ)_i \quad [11.13]$$

$$\Delta H_S = \sum_{\text{Salidas}} n_j \Delta h_j \quad \text{y} \quad \Delta h_j = \int_{T_0}^{T_i} c_{p1} dT + \Delta h_t + \int_{T_i}^{T_s} c_{p2} dT \quad [11.14]$$

3.1.7 Temperatura de llama

(Pendiente de desarrollo)

3.2 SEGUNDO PRINCIPIO

(Pendiente de desarrollo)

4. COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

(Pendiente de desarrollo)

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 771–807.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 401–414.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 599–608, 622–632.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 514–554.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 11.1

Un combustible líquido cuyo análisis en tanto por ciento en peso es: C=80,73; S=2,45; H=14,73; H₂O(l)=0,19; residuo fijo=1,89; se quema con un 60,13 % de aire en exceso sobre el requerido teóricamente. El aire es seco y tanto él como el combustible entran a 25 °C.

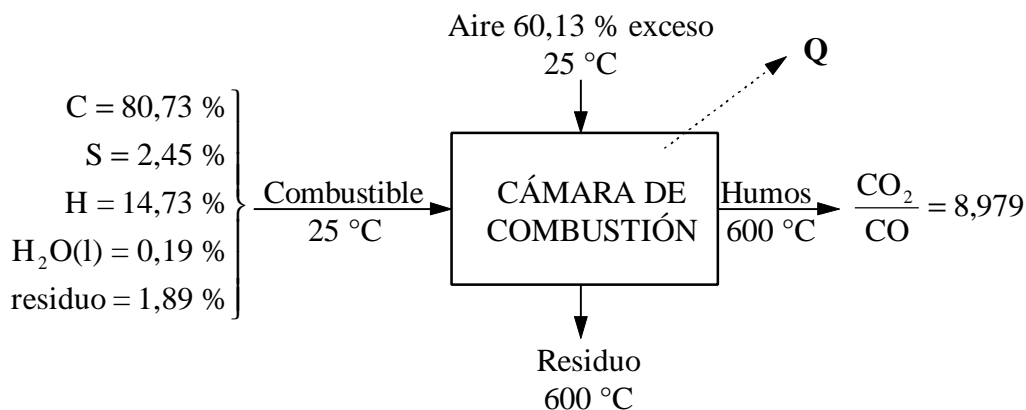
El análisis de los humos revela que la proporción CO₂/CO es de 8,979 y en la salida tienen una temperatura de 600 °C. El residuo, también a 600 °C, presenta una capacidad calorífica media de 0,427 kJ/kgK.

Un gramo de combustible por combustión completa a volumen constante quedando el agua como líquida a 25 °C, desprendió 46 560 J.

Determinar el balance térmico por kg de combustible.

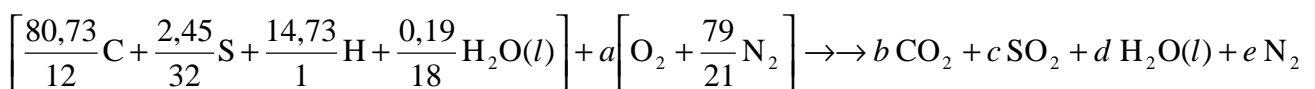
Solución

Diagrama de bloques:



Base de cálculo: 100 kg de combustible.

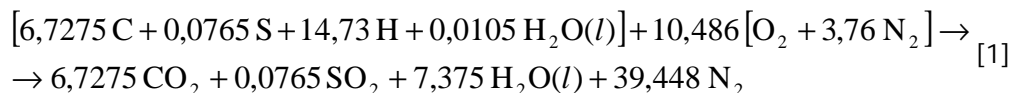
Reacción teórica: (en kmol)



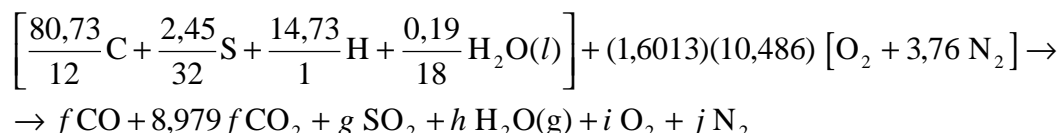
Cálculo de a (oxígeno teórico): balances individuales de las especies atómicas:

$$\begin{aligned}
 \text{C:} \quad & 80,73/12 = b = 6,7275 \text{ kmol CO}_2 \\
 \text{S:} \quad & 2,45/32 = c = 0,0765 \text{ kmol SO}_2 \\
 \text{H}_2: \quad & 14,73/2 + 0,19/18 = d = 7,375 \text{ kmol H}_2\text{O}(l) \\
 \text{O}_2: \quad & (0,19/18) \cdot (1/2) + a = b + c + d/2 \Rightarrow a = 10,486 \text{ kmol O}_2. \\
 \text{N}_2: \quad & a(79/21) = e = 39,448 \text{ kmol N}_2.
 \end{aligned}$$

Luego la reacción teórica es, en kmol por 100 kg de combustible:



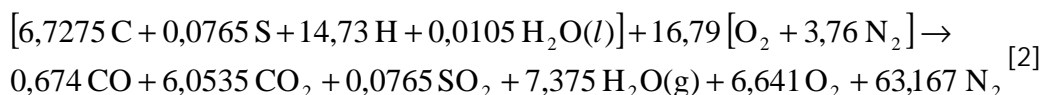
Reacción real:



Cálculo de f, g, h, i, j : balances individuales de las especies atómicas:

$$\begin{aligned}
 \text{C:} \quad & 80,73/12 = f + 8,979 f \Rightarrow f = 0,674 \text{ kmol CO} \\
 & \Rightarrow 8,979 f = 6,0535 \text{ kmol CO}_2 \\
 \text{S:} \quad & 2,45/32 = g = 0,0765 \text{ kmol SO}_2 \\
 \text{H}_2: \quad & 14,73/2 + 0,19/18 = h = 7,375 \text{ kmol H}_2\text{O}(g) \\
 \text{O}_2: \quad & (0,19/18) \cdot (1/2) + (1,6013)(10,486) = f/2 + 8,979 f + g + h/2 + i \\
 & \Rightarrow i = 6,641 \text{ kmol O}_2. \\
 \text{N}_2: \quad & (1,6013)(10,486)(79/21) = j = 63,167 \text{ kmol N}_2.
 \end{aligned}$$

Luego la reacción real es, en kmol por 100 kg de combustible:



Cálculo de la PCS:

Es dato la $(\text{PCS})_V = -\Delta U_r^c = 46560 \text{ J/g}$, referida a la reacción teórica [1].

La PCS será:

$$\Delta H_r^c = \Delta U_r^c + \Delta(PV) \cong \Delta U_r^c + \Delta n_g RT \Rightarrow \text{PCS} = -\Delta H_r^c = (\text{PCS})_V - \Delta n_g RT$$

Cambio de núm. de moles de especies gaseosas en la reacción [1] (reacción teórica):

$$\Delta n_g = 6,7275 + 0,0765 + 39,448 - 10,486 \cdot (1 + 3,76) = -3,661 \text{ kmol} / 100 \text{ kg comb.}$$

Por tanto, la PCS será:

$$\begin{aligned}
 \text{PCS} &= 46560 \text{ [kJ/kg]} - (-3,661/100) \text{ [kmol/kg]} \cdot 8,314 \text{ [kJ/kmolK]} \cdot 298 \text{ [K]} \\
 \text{PCS} &= 46650 \text{ kJ/kg.}
 \end{aligned}$$

Balance entálpico:

$$Q = \Delta H = \Delta H_r^c + \sum \Delta H_{\text{Sal}} - \sum \Delta H_{\text{Ent}}$$

a) Calor de reacción estándar, ΔH_r^c

Se aplica a la reacción global verdadera [2], no a la teórica. Se conoce el calor estándar de la reacción teórica [1] (la PCS). Para obtener la reacción [2] a partir de la [1], hay que sumar la descomposición de 0,674 kmol de CO_2 para dar CO, y el paso de 7,375 kmol de H_2O de líquido a vapor:

Reacción teórica [1]	ΔH_1
+ 0,674 ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 0,5 \text{ O}_2$)	ΔH_3
+ 7,375 ($\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$)	ΔH_4
<hr/>	
= Reacción real [2]	ΔH_2

$$\Delta H_1 = 100 \cdot (-\text{PCS}) = -4665000 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = 0,674 \cdot [h_f^c(\text{CO}) - h_f^c(\text{CO}_2)] = 0,674 [(-110530) - (-393520)] = 190735 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_4 = 7,375 [h_f^c(\text{H}_2\text{O}(g)) - h_f^c(\text{H}_2\text{O}(l))] = 7,375 [(-241820) - (-285830)] = 324\,574 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -4149691 \text{ kJ} / 100 \text{ kg combustible} = \Delta H_r^c.$$

b) Entalpías de las entradas, $\sum \Delta H_{\text{Ent}}$:

Combustible y aire entran a 25 °C, luego este término vale 0.

c) Entalpías de las salidas, $\sum \Delta H_{\text{Sal}}$:

El agua en la reacción de referencia [2] ya está en estado de vapor, luego no se debe volver a considerar su calor latente.

$$\begin{aligned} \sum \Delta H_{\text{Sal}} &= \sum_{\text{Gases}} n_i \bar{c}_{pi} \Delta T_{\text{gases}} + m_{\text{residuo}} \bar{c}_p \Delta T_{\text{residuo}} = \\ &= [0,674 \text{ [kmol]} \cdot 30,558 \text{ [kJ/kmolK]} + 6,0535 \cdot 46,143 + 0,0765 \cdot 47,708 + \\ &+ 7,375 \cdot 36,356 + 6,641 \cdot 32,034 + 63,167 \cdot 30,24] (600 - 25) [\text{K}] + \\ &+ 1,89 \text{ [kg]} 0,427 \text{ [kJ/kg K]} (600 - 25) [\text{K}] = 1549740 \text{ kJ} / 100 \text{ kg comb.} \end{aligned}$$

Por tanto, el calor producido en la reacción será

$$Q = -4149691 + 1549740 = -2599951 \text{ kJ} / 100 \text{ kg} = \underline{\underline{-26 \text{ MJ/kg}}}$$

Nota:

Obsérvese que el calor realmente producido en la reacción (26 MJ/kg) es mucho menor que el “calor teórico”, la PCS (46,65 MJ/kg). Las razones de esta diferencia son tres:

La reacción no es completa: se produce algo de CO (ΔH_3). Este término es de 1,9 MJ/kg.

Se produce vapor de agua, no agua líquida (ΔH_4). Este término es de 3,2 MJ/kg.

Los productos no salen a 25 °C, sino a 200 °C (ΔH_{sal}). Este término es de 15,5 MJ/kg y es el de mayor importancia.

Ejemplo 11.2

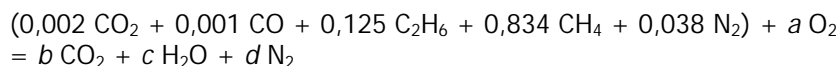
Posiblemente, después de este verano comenzará la distribución de gas natural en San Sebastián. El precio de estos combustibles para uso doméstico es del orden de 6 Ptas. por termia (Th), siendo 1 Th = 1000 kcal de potencia calorífica superior.

Como los contadores de gas miden volumen, conviene prepararse para las nuevas facturas: determinar el precio por metro cúbico normal (Ptas/Nm³, volumen medido en condiciones normales: 101,325 kPa y 0 °C), de un gas natural cuyo precio sea el indicado más arriba, y que tenga la siguiente composición molar:

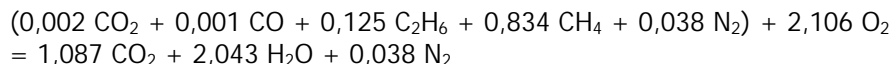
0,2 % CO₂; 0,1 % CO; 12,5 % C₂H₆; 83,4 % CH₄; 3,8 % N₂.

Solución

Determinación de la PCS: mediante la reacción teórica de combustión. Suponemos 1 kmol de gas natural:



Mediante balance de C, H, N y O se calculan a , b , c y d (en realidad, sólo hay que conocer b y c):



La variación de entalpía de esta reacción será:

$$\Sigma H_r^\circ = n_i \Delta h_{fi}^\circ = 1,087 (-393,52) + 2,043 (-285,83) - (0,002 (-393,52) + 0,001 (-110,53) + 0,125 (-84,68) + 0,834 (-74,85)) = (-1011,71) - (-73,91) = -937,80 \text{ MJ/kmol de gas natural.}$$

Luego la potencia calorífica superior es PCS = 937,80 MJ/kmol.

Número de moles en un metro cúbico normal:

$$n = PV / RT = (101,325)(1) / (8,3144)(273,15) = 0,04462 \text{ kmol}$$

Luego la PCS por unidad de volumen normal será

$$\text{PCS (MJ/Nm}^3\text{)} = \text{PCS (MJ/kmol)} n/V \text{ (kmol/Nm}^3\text{)} = (937,80)(0,04464) = 41,86 \text{ MJ/Nm}^3$$

El precio de la energía en unidades del sistema internacional será:

$$\text{Precio (Ptas/MJ)} = \text{Precio (Ptas/Th)} (1 \text{ Th}/1 \text{ Mcal}) (1 \text{ Mcal}/4,1868 \text{ MJ}) = 1,433 \text{ Ptas/MJ}$$

Luego el precio por metro cúbico normal será

$$\text{Precio (Ptas/Nm}^3\text{)} = \text{Precio (Ptas/MJ)} \text{ PCS (MJ/Nm}^3\text{)} = (1,433)(41,86) = \mathbf{60 \text{ Ptas/Nm}^3}$$

Ejemplo 11.3

(Examen Sept. 98) Un cilindro contiene una mezcla estequiométrica de etileno (C_2H_4) y aire. La mezcla ocupa un volumen de 14 litros y la presión y temperatura son 3,3 bar y 100 °C. La entalpía de combustión del etileno gaseoso es de -47.250 kJ/kg cuando toda el agua de los productos queda en fase vapor (PCI). Se pide:

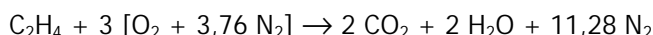
- Determinar el número de moles de etileno que hay en la mezcla y calcular los coeficientes estequiométricos de la reacción.
- Determinar el calor transferido cuando se produce la combustión completa a presión constante y la temperatura final es de 300 °C. Los calores específicos medios se pueden tomar de la Tabla 6. El calor específico medio del etileno entre 25 y 100 °C es igual a 36,3 J/mol K.
- Calcular el volumen final ocupado por los gases de combustión.
- Determinar la temperatura a la que de deben enfriarse los productos para que el vapor de agua comience a condensar (punto de rocío). Suponer que la presión total en el cilindro permanece constante e igual a 3,3 bar.

Solución

a) Número de moles de etileno y ajuste de los coeficientes estequiométricos.

$$N_{\text{total}} = PV/RT = 330 \text{ [kPa]} 14 \times 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]} / 8,314 \text{ [kJ/kmol K]} 373 \text{ [K]} = 1,49 \times 10^{-3} \text{ kmol} = 1,49 \text{ mol}$$

Ajuste reacción (suponiendo 1 mol de C_2H_4):



Suponiendo 1 mol de C_2H_4 se tienen $2+2+11,28=15,28$ moles totales; luego para 1,49 moles totales se tienen:

$$N_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,49/15,28 = 0,0975 \text{ mol}$$

La reacción ajustada será la de arriba multiplicada por 0,0975.

b) Calor de reacción

Mirando los valores de los c_p medios en la Tabla 6 y sustituyendo se obtiene:

$$\begin{aligned}
 Q_r &= \Delta H_r = \Delta H_r^0 + \sum \Delta H_p - \sum \Delta H_r \\
 &= -47.250 \text{ [kJ/kg]} \cdot 0,0975 \text{ [mol]} \cdot 28 \times 10^{-3} \text{ [kg/mol]} \\
 &\quad + 0,0975(2 \cdot 42,099 + 2 \cdot 34,797 + 11,28 \cdot 29,521)(300-25) - 0,0975 \cdot (1 \cdot 36,3 + 3 \cdot 29,8 + 11,28 \cdot 29,16) \cdot (100-25) \\
 &= -129 + 13,05 - 3,3 = -119,25 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

c) Volumen final

$$V_f = N_f RT/P_f = (1,40 \times 10^{-3})(8,314)(573)/330 = 0,0215 \text{ m}^3 = 21,5 \text{ litros}$$

d) Temperatura de rocío

$$T_r = T_s(p_v \text{ H}_2\text{O}) ; p_v(\text{H}_2\text{O}) = (N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{total}}) \cdot P = (2 \cdot 0,0975/1,49) \cdot 330 = 43,2 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow (\text{Tabla 21}) T_s \cong 78 \text{ }^\circ\text{C}$$

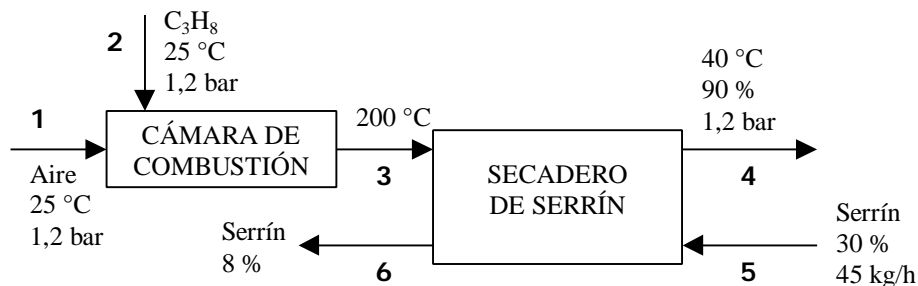
Ejemplo 11.4

(Examen Junio 99) En un secadero de serrín se emplea aire a 200 °C, precalentado gracias la adición de una pequeña cantidad de propano que se quema. El aire y el propano alimentados están secos y a 25 °C y 1,2 bar. El aire sale del secadero a 40 °C y con una humedad relativa del 90 %.

En el secadero se tratan 45 kg/h de serrín con una humedad del 30 %, y se desea llegar a un 8 % de humedad final.

Se pide:

- Relación aire/combustible en base molar.
- Temperatura de rocío del aire alimentado al secadero, estado 3 (°C).
- Representación en el diagrama psicrométrico del proceso experimentado por el aire.
- Agua evaporada en el secadero (kg/h).
- Caudal volumétrico del propano (m³/s).
- (Opcional, 3 puntos) ¿A qué temperatura entraría el aire al secadero (estado 3) si el aire alimentado (estado 1) tuviera una humedad relativa del 50 %? Suponer la misma relación aire seco/combustible que la del apartado (a).

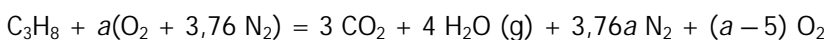


Solución

a) Relación aire/combustible en base molar:

Se resuelve con el balance de energía en la cámara de combustión (combustión adiabática).

Balance de materia (reacción global) por kmol de C_3H_8 :



Balance de energía:

$$Q = 0 = \Delta H = \Delta H_r^0 + \sum \Delta H_{\text{sal}} - \sum \Delta H_{\text{ent}}$$

Calor de reacción estándar (de la Tabla 11)

$$\Delta H_r^0 = 3h_f^0(\text{CO}_2) + 4h_f^0(\text{H}_2\text{O,g}) - h_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) = 3(-393\,520) + 4(-241\,820) - (-103\,850) =$$

$$= -2\,043\,990 \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8$$

Entalpías de las entradas: 0, pues entran a 25 °C

$$\Sigma \Delta H_{\text{ent}} = 0$$

Entalpías de las salidas: son todo gases, se usan los calores específicos medios (Tabla 6):

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta H_{\text{sal}} &= \Sigma n c_p \Delta T = [3(40,450) + 4(34,338) + 3,76a(29,326) + (a-5)(30,316)] (200-25) = \\ &= (107,122 + a140,582)(175) \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

Combinando el balance de energía,

$$0 = -2043990 + (107,122 + a140,582)(175) \Rightarrow a = 82,32 \text{ kmol O}_2/\text{kmol C}_3\text{H}_8$$

Por tanto,

$$AF = 4,76a/1 = \underline{\underline{391,8 \text{ kmol aire/kmol C}_3\text{H}_8}}$$

b) Temperatura de rocío del aire alimentado al secadero, estado 3 (°C).

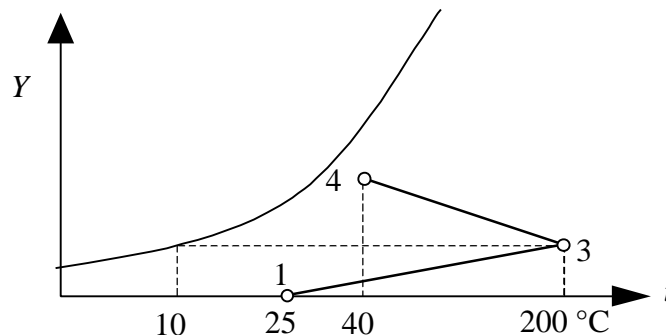
La temperatura de rocío es la de saturación del agua, a su presión parcial.

La presión parcial de agua es la presión total por la fracción molar (ley de Dalton):

$$p_v = P x_v = P \frac{N_v}{N} = 120 \frac{4}{3+4+3,76a+(a-5)} = 120 \frac{4}{393,8} = 1,219 \text{ kPa}$$

De las tablas del vapor (Tabla 21), se lee la temperatura de saturación correspondiente (punto de rocío): 10 °C

c) Representación en el diagrama psicrométrico del proceso experimentado por el aire.



d) Agua evaporada en el secadero (kg/h).

Se deduce de un balance de agua en el serrín que pasa por el secadero (se conoce la masa total de entrada, y el contenido de agua en la entrada y la salida).

En la entrada de serrín (30 % de humedad):

$$\text{Agua: } (45)(0,30) = 13,5 \text{ kg agua/h}$$

$$\text{Serrín: } (45)(1-0,30) = 31,5 \text{ kg serrín/h}$$

En la salida (8 % de humedad):

$$\text{Serrín: } 31,5 \text{ kg/h}$$

$$\text{Agua: } m \text{ kg/h; se cumple: } 0,08 = m/(31,5+m) \Rightarrow m = (31,5) 0,08/(1-0,08) = 2,74 \text{ kg/h}$$

Luego el caudal de agua evaporada es $13,5 - 2,74 = \underline{\underline{10,76 \text{ kg/h}}}$

e) Caudal volumétrico del propano (m³/s).

Se deduce de un balance de agua en el secadero: el agua evaporada es el aumento de humedad del aire.

$$10,76 \text{ [kg agua/h]} = G(Y_4 - Y_3)$$

La humedad absoluta de 3 se deduce a partir de la presión de vapor (apdo. b):

$$Y_3 = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{1,219}{120 - 1,219} = 0,00638 \text{ kg v/kg a.s.}$$

La humedad absoluta de 4 se deduce a partir de la humedad relativa:

$$Y_4 = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{0,90(7,4)}{120 - 0,90(7,4)} = 0,03655 \text{ kg v/kg a.s.}$$

Por tanto,

$$G = \frac{10,76}{Y_4 - Y_3} = \frac{10,76}{0,03017} = 356,7 \text{ kg a.s./h}$$

El caudal molar de propano se relaciona con el de aire y el balance de materia:

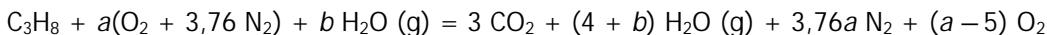
$$N_{C_3H_8} = 356,7 \left[\frac{\text{kg a.s.}}{\text{h}} \right] \frac{1}{29} \left[\frac{\text{kmol a.s.}}{\text{kg a.s.}} \right] \frac{1}{4,76a} \left[\frac{\text{kmol } C_3H_8}{\text{kmol aire}} \right] = 0,03139 \text{ kmol } C_3H_8/\text{h}$$

El caudal volumétrico se deduce de la ecuación del gas ideal:

$$V = NRT/P = (0,03139/3600)(8,314)(298)/(120) = 0,0001800 \text{ m}^3/\text{s} = \underline{180,0 \text{ cm}^3/\text{s}}$$

f) ¿A qué temperatura entraría el aire al secadero (estado 3) si el aire alimentado (estado 1) tuviera una humedad relativa del 50 %? Suponer la misma relación aire seco/combustible que la del apartado (a).

La reacción real será en este caso:



El término b se deduce de la humedad molar:

$$Y_{m1} = \frac{N_v}{N_{a.s.}} = \frac{p_v}{P - p_v} = \frac{0,50(3,17)}{120 - 0,50(3,17)} = 0,01337 \text{ kmol } H_2O/\text{kmol a.s.}$$

$$\Rightarrow b = N_{a.s.} Y_{m1} = 4,76a(0,01337) = 5,24 \text{ kmol/kmol } C_3H_8$$

El balance de energía será entonces:

$$Q = 0 = \Delta H = \Delta H_r^0 + \Sigma \Delta H_{sal} - \Sigma \Delta H_{ent}$$

Calor de reacción estándar: como en el apartado (a):

$$\Delta H_r^0 = -2\,043\,990 \text{ kJ/kmol } C_3H_8$$

Entalpías de las entradas: 0, como en el apartado (a):

$$\Sigma \Delta H_{ent} = 0$$

Entalpías de las salidas: son todo gases, se usan los calores específicos medios (Tabla 6):

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta H_{sal} &= \Sigma n_{cp} \Delta T = [3(40,450) + (4+b)(34,338) + 3,76a(29,326) + (a-5)(30,316)](T-25) = \\ &= 11860 (T-25) \end{aligned}$$

Combinando en el balance de energía,

$$0 = -2043990 + 11860 (T-25) \Rightarrow \underline{T_3 = 197,3 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Es decir, se reduciría la temperatura 2,7 °C.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 11.1.** Un recipiente contiene una mezcla de 34 % de O_2 y 66 % de CO en (a) base másica, (b) base molar. En cada caso determínese si hay oxígeno suficiente para producir la reacción completa del monóxido de carbono.

Solución: $y(O_2)_{\text{mínima}} = 0,333$; (a) $y(O_2) = 0,3107$ (insuficiente); (b) $y(O_2) = 0,34$ (suficiente).

- 11.2.** Ajustese la reacción química de la combustión completa del octano (C_8H_{18}) con (a) la cantidad estequiométrica de oxígeno; (b) la cantidad estequiométrica de aire; (c) el 50 % de exceso de aire.

Solución: (a) $C_8H_{18} + 12,5 O_2 = 8 CO_2 + 9 H_2O$

(b) $C_8H_{18} + 12,5 (O_2 + 3,76 N_2) = 8 CO_2 + 9 H_2O + 47 N_2$

(c) $C_8H_{18} + 18,75 (O_2 + 3,76 N_2) = 8 CO_2 + 9 H_2O + 6,25 O_2 + 70,5 N_2$

- 11.3.** Metano (CH_4) se quema completamente con la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Ajustese la ecuación de la reacción química.

Solución: $CH_4 + 4 H_2O_2 = CO_2 + 6 H_2O$

- 11.4.** Una muestra de residuos sólidos urbanos de análisis elemental 80,7 % de C, 4,9 % de H, 1,8 % de S, 5,3 % de O, 1,1 % de N y 6,2 % de cenizas se quema completamente con el 120 % del aire estequiométrico. Determinar (a) la reacción teórica; (b) el cociente aire-combustible en base másica.

Solución: (a) $(6,725 C + 2,45 H_2 + 0,05625 S + 0,1656 O_2 + 0,0393 N_2) + 7,84 (O_2 + 3,76 N_2) = 6,725 CO_2 + 0,05625 SO_2 + 2,45 H_2O + 29,52 N_2$

(b) $AF = (1,2)(7,84)(4,76)(29)/100 = 12,987 \text{ kg aire/kg RSU}$.

- 11.5.** En un motor entra dodecano ($C_{12}H_{26}$) que se quema con aire para dar unos gases de combustión de análisis molar en base seca del 12,1 % de CO_2 , 3,4 % de CO, 0,5 % de O_2 , 1,5 % de H_2 y 82,5 % de N_2 . Calcular la relación aire-combustible en base molar.

Solución: $AF = 80,26 \text{ kmol aire/kmol combustible}$.

- 11.6.** Los gases de una caldera que quema fuel, presentan la siguiente composición sobre base seca: $CO_2=12,2$ %; $CO=1,2$ %; $O_2=3,1$ %; $N_2=83,5$ %. Suponiendo que el combustible no contiene más que C y H, calcular: (a) La composición centesimal del combustible. (b) Los moles de aire empleados por kg de combustible. (c) El porcentaje de exceso de aire empleado.

Solución: (a) 13,5 % H, 86,5 % C; (b) 568,3 mol/kg; (c) $X = 12,69$ %.

- 11.7.** En una caldera se utiliza un carbón cuyo análisis en % en peso es de C=78,29; H=2,40; S=1,50; $H_2O=8,00$; O=1,50; N=0,31; cenizas=8,00. El análisis de los humos (en % en volu-

men) fue: $\text{CO}_2=11,780$; $\text{CO}=0,620$; $\text{H}_2\text{O}=3,107$; $\text{SO}_2=0,089$; $\text{O}_2=7,224$; $\text{N}_2=77,180$. El carbón y el aire entran a 25°C . Los humos salen a 200°C y $0,1\text{ MPa}$. (a) Calcular el volumen de gases producido al quemar 1000 kg de carbón. (b) Si la PCI del carbón es de 35 MJ/kg , calcular el calor desprendido en la combustión.

- 11.8.** Un combustible sólido cuyo análisis revela que sólo contiene C, S, H y N, se quema con aire cuya presión de vapor de agua es de $19,83\text{ mm Hg}$ a la presión total de 770 mm Hg . Los gases de salida contienen por cada 100 kmol en base seca: $9,392\text{ kmol CO}_2$, $1,885\text{ kmol CO}$, $0,154\text{ kmol SO}_2$, $79,722\text{ kmol N}_2$ y $8,847\text{ kmol O}_2$, y su presión parcial de agua es de $5,865\text{ kPa}$, siendo la presión total de $0,1\text{ MPa}$. Determinar: (a) la composición en % en peso del combustible; (b) porcentaje de aire en exceso introducido.

Solución: (a) $\text{C}=86,69\%$; $\text{S}=3,15\%$; $\text{H}=4,50\%$; $\text{N}=5,57\%$; (b) $X = 59,8\%$.

- 11.9.** La composición de un propano industrial es la siguiente: 1% CH_4 , 75% C_3H_8 , 22% $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ y 2% CO_2 . Debido a una obstrucción en una tubería, el aire se introduce con un 10% de defecto respecto al requerido teóricamente para la combustión. En los gases de chimenea no hay restos de combustible, y en ellos la proporción $\text{CO}_2:\text{CO}$ es de $2:1$. Determinar la composición de los gases de chimenea (base seca).

Solución: $10,14\%$ CO_2 ; $5,07\%$ CO ; $0,032\%$ O_2 ; $84,76\%$ N_2 .

- 11.10.** (Examen 19/6/95) Un carbón bituminoso de composición en peso 60% C; 6% H; $1,4\%$ N; 16% O; $3,2\%$ S; resto cenizas, desprendió $25\,230\text{ J/g}$ por combustión completa a volumen constante a 25°C , permaneciendo el agua como líquido en los productos de combustión, y pasando el N a N_2 y el S a SO_2 . ¿Cuál será la potencia calorífica superior de este combustible?

Datos: Tomar los siguientes pesos atómicos: $\text{H}=1$, $\text{C}=12$, $\text{N}=14$, $\text{O}=16$, $\text{S}=32$.

Solución: $\text{PCS} = 25\,253\text{ kJ/kg}$.

- 11.11.** Determinar la temperatura adiabática de llama en la combustión completa de propano (C_3H_8) a $2,5\text{ bar}$ y 25°C , con 200% de exceso de aire a $1,0\text{ bar}$ y 220°C . Suponer que todos los gases son ideales.

Fórmula	M	k	$h_f^\circ(25^\circ\text{C})\text{ (J/mol)}$
O_2	32	1,40	0
N_2	28	1,40	0
CO_2	44	1,29	-393522
$\text{H}_2\text{O(g)}$	18	1,29	-241830
C_3H_8	44	1,25	-103850

Solución: 1142°C .

- 11.12.** Cuando 1 gramo de naftaleno (C_{10}H_8) se quema en una bomba calorimétrica, condensándose el agua formada, se desprenden $40,27\text{ kJ}$ a 25°C . Calcular el calor de combustión a presión constante y 25°C , si el agua permanece sin condensar.

Solución: $38,94\text{ MJ/kg}$.

- 11.13.** El análisis de un petróleo dio un 88 % de carbono y un 12 % de H en peso. El calor normal de combustión de este petróleo se determinó en una bomba calorimétrica de oxígeno. Calcular la corrección que hay que aplicar para obtener el calor de reacción a la presión constante de 1 bar. ¿Cuál es mayor, el calor de reacción a presión constante o a volumen constante?

Solución: 74,4 kJ/kg.

- 11.14.** Un gas combustible de la siguiente composición a 870 °C se quema en un horno de fusión de cobre con un 25 % de exceso de aire a 18 °C: 40 % CH₄, 40 % H₂, 4 % CO, 3 % CO₂, 11 % N₂, 2 % O₂. El cobre se carga a 18 °C y sale del horno como líquido a la temperatura de fusión. Los productos gaseosos salen del horno a una temperatura media de 550 °C. ¿Qué cantidad de cobre se funde al quemar 100 Nm³ (m³ medidos en condiciones normales: 0 °C, 101,325 kPa, seco) del citado gas, suponiendo que las pérdidas por radiación son de 63 MJ y despreciando los contenidos en humedad del gas y el aire?

Datos: calor específico del cobre entre 300 K y la temperatura de fusión: $C_p = 0,352 + 0,110(T/1000)$ (kJ/kg K); temperatura de fusión: 1083 °C; $h_{fs} = 205$ kJ/kg.

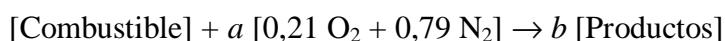
Solución: 1945 kg.

- 11.16.** (Examen 12/9/95) Cuando se quema 1 gramo de alcanfor (C₁₀H₁₆O, sólido) en una bomba calorimétrica (a volumen constante), condensándose el agua formada, se desprenden 36,6 kJ a 25 °C. Determinar la potencia calorífica inferior de esta sustancia.

Datos: pesos atómicos: H = 1, C = 12, O = 16.

Solución: PCS = 36 657 kJ/kg; PCI = PCS – 2313 = 34 344 kJ/kg.

- 11.18.** (Examen 14/9/96) La reacción teórica de combustión de un combustible es



donde a y b son los moles de aire y de productos de combustión por mol de combustible.

Si la temperatura adiabática de llama vale T_a (entrando aire y combustible a 25 °C), deducir una expresión para el cálculo de la temperatura de llama con aire en exceso T' , en función del exceso de aire x . Suponer calores específicos constantes para el aire (a) y los productos de combustión (b).

Determinar T' para el caso en que $T_a = 2250$ °C; $a = 30,94$; $b = 33,44$; $a = 1,2$ kJ/kgK; $b = 1,1$ kJ/kgK; $x = 0,2$ (20 %).

Solución: $T' = 298 + \frac{b(T_a - 298)}{b + axa} = 1876$ °C.

- 11.19.** (Examen 14/9/96) Un fuelóleo de calefacción tiene de composición aproximada en peso 85,7 % carbono, 13,4 % hidrógeno, 0,9 % azufre. Determinar la relación estequiométrica aire / combustible (en peso: kg de aire por kg de combustible), y la composición molar sobre base exenta de agua (base seca) de los gases de salida, si el fuel se quema con un 20 % de exceso de aire.

Solución: (a) AF = 14,53 kg/kg; (b) 12,58 % CO₂ + 0,050 % SO₂ + 83,67 % N₂ + 3,71 % O₂.

- 11.21.** Determinar la temperatura adiabática efectiva de llama cuando azufre a 25 °C se convierte a SO₂ por combustión en un 50 % de exceso de aire a 300 °C. Tratar el nitrógeno, oxígeno y SO₂ como gases ideales. El calor específico de los gases biatómicos es $c_p = 3,5R$, y el del SO₂ viene dado (con T en K) por

$$\left(\frac{c_p}{R}\right)_{\text{SO}_2} = 3,85 + 2,63\left(\frac{T}{1000}\right) - 0,424\left(\frac{T}{1000}\right)^2$$

- 11.22.** La energía necesaria para evaporar el fluido de trabajo que circula por la caldera de una central térmica se proporciona mediante la combustión completa de metano con el 110 % de aire estequiométrico. Aire y combustible entran en corrientes separadas a 25 °C y 1 atm y los productos de la combustión salen por la chimenea a 150 °C y 1 atm. Si el rendimiento térmico de la central es del 33 % (definido en función de la PCI del combustible), calcular el flujo másico de combustible necesario, en kg/h por MW de potencia generada en la central. Los efectos de las energías cinética y potencial son despreciables.

- 11.23.** Durante las pruebas de un pequeño motor de gasolina y aire se obtiene una potencia de 10 kW a 5000 rpm. El combustible, octano, se suministra a 25 °C con un caudal de 5,5 kg/h, y el comburente es aire seco a la temperatura ambiente de 25 °C. Los gases de escape abandonan el motor a 400 °C, y el análisis sobre base seca, (es decir, sobre base exenta de agua) en % en volumen es: 11,23 CO₂; 2,80 CO; 1,84 O₂; 84,13 N₂.

- (a) Determinar el exceso de aire.
- (b) Determinar el volumen de los cilindros.
- (c) Determinar el calor que interacciona el motor.
- (d) Determinar el rendimiento del motor. Definir un rendimiento para este caso.

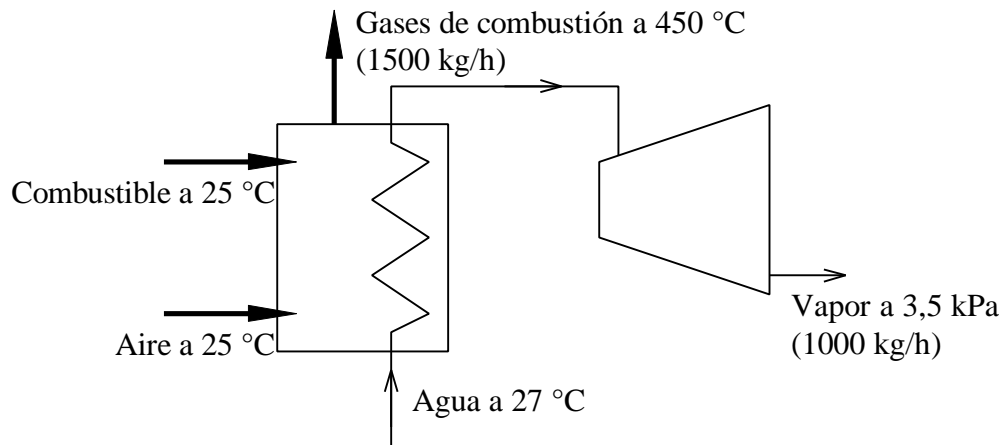
- 11.24.** En una prueba estática, el motor adiabático de un cohete se alimenta de una mezcla estequiométrica de H₂ y O₂ a 25 °C a la presión apropiada. En la sección de salida del motor hay agua pura a 3,0 MPa, 1600 °C.

Suponer que todos los gases son ideales (para O₂: $M = 32$, $k = 1,4$; H₂: $M = 4$, $k = 1,4$; H₂O: $M = 18$, $k = 1,25$).

- (a) Determinar la velocidad de los gases a la salida del motor.
- (b) ¿Cuánto se incrementaría la velocidad si los gases se expanden hasta que su temperatura alcanza los 100 °C?
- (c) ¿Cuál sería la presión de salida en ese caso?

Solución: (a) 4426 m/s; (b) 5149 m/s; (c) 0,940 kPa.

- 11.25.** El combustible de la figura es metano que se quema con la cantidad estequiométrica de aire. El calor de reacción a 25 °C es 2500 kJ/kg de reactivos o productos. El calor específico de los productos se puede suponer constante e igual a 1,2 kJ/kg K. El caudal másico total de reactivos en la caldera es de 1500 kg/h. Los reactivos entran en la caldera 25 °C, y los productos de combustión salen a 450 °C. La caldera produce 1000 kg/h de vapor a partir de agua líquida, que entra en la caldera a 27 °C. El vapor alimenta una turbina adiabática en la que la salida se encuentra a una presión de 3,5 kPa. Determinar la potencia producida por la turbina en kW.



11.26(Examen Septiembre 99) El motor de un barco trabaja con un combustible líquido, que se mezcla con un 190 % de aire en exceso sobre el teóricamente necesario. La mezcla aire-combustible entra en el cilindro a 25 °C.

Tras comprimir isotérmicamente dicha mezcla hasta 3 bar, se produce la combustión, que se supone instantánea y por tanto a volumen constante y adiabática.

En los gases de combustión, la relación CO/CO_2 es de 1/20.

Determinar la presión que alcanzarán los gases de combustión.

Datos y suposiciones:

- Composición centesimal (% en peso) del combustible: 82 % C, 15 % H, 2 % O, 1 % N.
- PCS del combustible: 42.000 kJ/kg, pasando todo el N a N_2 .
- Calor molar medio isocoro de los gases de combustión:

$$c_v = 19,55 + 6,115 \cdot 10^{-3} T \text{ [J/mol K, T en K]}.$$
- Tomar pesos atómicos redondeados (H=1, O=16, etc.)
- Suponer comportamiento ideal para el aire y los gases de combustión.
- Despreciar el volumen del combustible líquido frente al del aire.

Tema 12 - LA ENERGÍA DISPONIBLE. LA EXERGÍA

ÍNDICE

1. ENERGÍA UTILIZABLE Y DISPONIBILIDAD.....	12.1
2. EXERGÍA DE UNA MASA DE CONTROL	12.1
2.1 AMBIENTE	12.1
2.2 ESTADO MUERTO	12.1
2.3 CÁLCULO DE LA EXERGÍA.....	12.2
2.3.1 Exergía absoluta.....	12.2
2.3.2 Variación de exergía.....	12.3
2.3.3 Trabajo real y trabajo perdido en procesos reales	12.3
2.4 BALANCE DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	12.4
3. EXERGÍA DE UN FLUJO ESTACIONARIO	12.5
3.1 CÁLCULO DE LA EXERGÍA DE FLUJO	12.5
3.2 COMPONENTES DE LA EXERGÍA FÍSICA	12.6
3.3 BALANCE DE EXERGÍA EN VOLUMENES DE CONTROL.....	12.6
BIBLIOGRAFÍA	12.7
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	12.8

Se plantea en este tema el concepto de exergía como máxima energía útil (trabajo mecánico) que se puede extraer de un sistema en un cambio de estado. El concepto de exergía o energía disponible empezó a usarse como herramienta de optimización de sistemas energéticos a partir de las crisis energéticas de los años 70 y 80.

1. ENERGÍA UTILIZABLE Y DISPONIBILIDAD

(Conceptos introductorios.)

2. EXERGÍA DE UNA MASA DE CONTROL

2.1 AMBIENTE

(Entorno: foco a temperatura constante T_0 y presión atmosférica constante P_0 ; varían localmente).

2.2 ESTADO MUERTO

(Equilibrio con el ambiente: a temperatura T_0 y presión atmosférica P_0).

2.3 CÁLCULO DE LA EXERGÍA

2.3.1 Exergía absoluta

Consideramos un sistema cerrado compresible a $T_1 P_1$. El entorno es el ambiente, a $T_0 P_0$. La exergía de ese sistema es el **máximo trabajo útil** que podría dar (es decir, descontando el trabajo contra la presión atmosférica) si evoluciona hasta el estado muerto (equilibrio con el ambiente), interactuando solamente con el ambiente. Para que ese trabajo sea máximo, el proceso debe ser **reversible**. El proceso se representa en la Figura 12.1. Estudie esa figura. Si la entiende, habrá captado la idea de exergía.

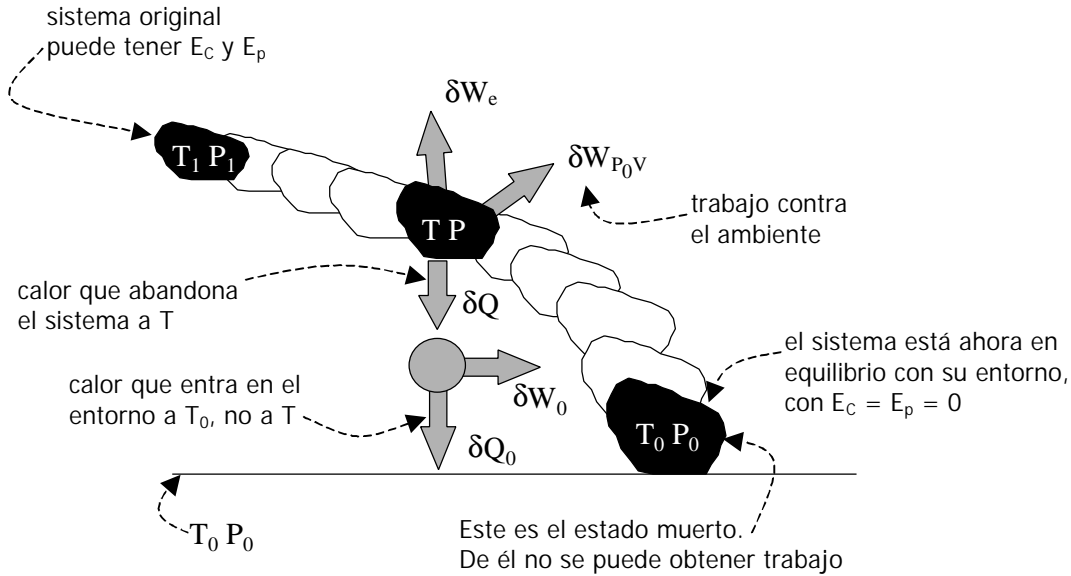


Figura 12.1 – Esquema para el cálculo de la exergía de un sistema: evolución hasta el estado muerto, produciendo el máximo trabajo posible, pero interactuando con calor sólo con el medio ambiente.

Para que el calor se intercambie de forma reversible, se intercala una máquina biterma reversible. En una etapa elemental del proceso, se cumple la siguiente relación entre el calor recibido por el entorno y el extraído del sistema:

$$\frac{dQ_0}{dQ} = \frac{T_0}{T}$$

o bien,

$$dQ_0 = T_0 \frac{dQ}{T} = T_0 dS \quad [12.1]$$

pues el sistema evoluciona según un proceso reversible.

El trabajo total realizado por el sistema (a T, P) es la suma de tres términos: trabajo contra una fuerza externa, trabajo contra el entorno y trabajo asociado a la máquina de Carnot:

$$dW_{total} = dW_e + P_0 dV + dW_0 \quad [12.2]$$

La exergía o trabajo máximo útil o disponibilidad es la suma del primer y tercer sumando de la ecuación [12.2].

Aplicando la Primera Ley al sistema más la máquina de Carnot,

$$dE = dQ_0 - dW_{total} \quad [12.3]$$

La exergía se deduce combinando [12.2] y [12.3]:

$$dW_{util\ max} = dA = dW_e + dW_0 = -dE + T_0 dS - P_0 dV \quad [12.4]$$

Luego para el proceso completo del sistema, desde T_1, P_1, E_{c1}, E_{p1} a T_0, P_0 , con $E_{p0} = E_{c0} = 0$, la ecuación [12.4] integrada queda

$$W_{util\ max}^{1 \rightarrow 0} = A_1 = (E_1 - U_0) - T_0(S_1 - S_0) + P_0(V_1 - V_0) \quad [J] \quad [12.5]$$

Este es el máximo trabajo útil que se podría extraer del sistema (incluyendo trabajo eléctrico, magnético, cinético, potencial, químico, etc.) en el proceso hasta el equilibrio con el ambiente o estado muerto. Es la exergía del sistema en el estado 1.

Se puede expresar en forma de exergía específica

$$a = (u - u_0) - T_0(s_1 - s_0) + P_0(v_1 - v_0) + \frac{c^2}{2} + gz \quad [J/kg] \quad [12.6]$$

2.3.2 Variación de exergía

La exergía, según la ecuación [12.5], es una cuasi-función de estado (no es propiamente función de estado porque depende además de las propiedades del entorno; pero depende sólo de variables de estado). La diferencia de exergía entre dos estados indica la disminución de energía utilizable, es decir, el máximo trabajo útil que se podría obtener en ese cambio de estado:

$$W_{util\ max}^{1 \rightarrow 2} = A_1 - A_2 = (E_1 - E_2) - T_0(S_1 - S_2) + P_0(V_1 - V_2) \quad [12.7]$$

2.3.3 Trabajo real y trabajo perdido en procesos reales

El trabajo real de un sistema que evoluciona de 1 a 2, incluyendo el trabajo contra el medio ambiente, viene dado por

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = Q_{real\ con\ entorno} - W_{real\ con\ entorno} \quad [12.8]$$

El término de calor se puede deducir de la siguiente manera:

$$Q_{real\ con\ entorno} = -Q_{entorno}$$

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{Q_{\text{entorno}}}{T_0}$$

pues el entorno es un foco a temperatura constante T_0 . Por tanto, el calor vale

$$Q_{\text{real con entorno}} = -T_0 \Delta S_{\text{entorno}} \quad [12.9]$$

El trabajo producido por el sistema incluye tanto el trabajo útil como el “inútil”; viene dado por la ecuación [12.2]:

$$W_{\text{real con entorno}} = W_{\text{util real}}^{1 \rightarrow 2} + P_0 (V_2 - V_1) \quad [12.10]$$

Por tanto el trabajo útil perdido, de las ecuaciones [12.7] y [12.8], teniendo en cuenta [12.9] y [12.10], vale

$$\begin{aligned} W_{\text{util perdido}}^{1 \rightarrow 2} &= W_{\text{util max}}^{1 \rightarrow 2} - W_{\text{util real}}^{1 \rightarrow 2} \\ &= T_0 (S_2 - S_1) + T_0 \Delta S_{\text{entorno}} \\ &= T_0 \Delta S_{\text{sistema}} + T_0 \Delta S_{\text{entorno}} \end{aligned}$$

Luego para cualquier proceso,

$$\boxed{W_{\text{util perdido}} = T_0 \Delta S_{\text{universo}} = T_0 S} \quad [12.11]$$

Las ecuaciones [12.5], [12.7] y [12.11] son las tres expresiones importantes para la exergía de sistemas cerrados.

2.4 BALANCE DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

La ecuación [12.7] indica cómo calcular la diferencia de exergía entre dos estados, que es la disminución de energía utilizable. La ecuación del balance indica qué **variables de proceso** modifican la exergía de un sistema cerrado.

El balance de energía y entropía para un sistema que experimenta un proceso es:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= \int_1^2 \mathbf{dQ} - W \\ S_2 - S_1 &= \int_1^2 \left(\frac{\mathbf{dQ}}{T} \right) + S \end{aligned}$$

Expresamos la variación de exergía cambiando el signo de la ecuación [12.7], y sustituimos las expresiones de balance de energía y entropía:

$$\begin{aligned}
 A_2 - A_1 &= (E_2 - E_1) - T_0 (S_2 - S_1) + P_0 (V_2 - V_1) \\
 &= \int_1^2 \delta Q - W - T_0 \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_f - T_0 S + P_0 (V_2 - V_1)
 \end{aligned}
 \quad [12.12]$$

Agrupando términos,

$$A_2 - A_1 = \underbrace{\int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right)}_{\text{Exergía asociada al calor, } e^Q} - \underbrace{[W - P_0(V_2 - V_1)]}_{\text{Exergía asociada al trabajo (trabajo útil), } W_u} - \underbrace{T_0 S}_{\text{Irreversibilidad o pérdida de exergía, } I}
 \quad [12.13]$$

La **exergía asociada al calor** ε^Q es la máxima cantidad de trabajo que se podría aprovechar si el sistema transfiere un calor δQ desde un foco a temperatura T_f . Es el calor, multiplicado por el rendimiento del ciclo de Carnot entre el foco a temperatura T_f y el ambiente a temperatura T_0 (factor de Carnot).

La **exergía asociada al trabajo** es el trabajo útil W_u , es decir, el trabajo hecho por el sistema menos el realizado contra el entorno.

La **irreversibilidad** o **pérdida de exergía** I es la destrucción o pérdida de capacidad de producir trabajo útil.

Las unidades de la ecuación [12.13] son unidades de energía [J].

3. EXERGÍA DE UN FLUJO ESTACIONARIO

3.1 CÁLCULO DE LA EXERGÍA DE FLUJO

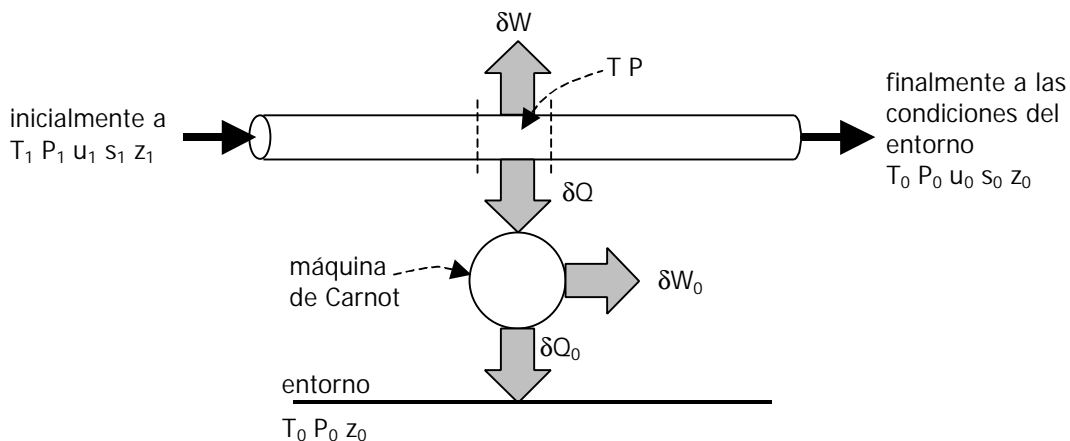


Figura 12.2 – Esquema para el cálculo de la exergía asociada a un flujo estacionario: evolución hasta el estado muerto, produciendo el máximo trabajo posible, pero interaccionando con calor sólo con el medio ambiente.

El cálculo de la exergía asociada a un fluido en flujo estacionario se realiza calculando el máximo trabajo posible que se podría producir al llevar el fluido hasta el estado muerto, intercambiando calor solamente con el medio ambiente. El planteamiento es el mismo que para un sistema cerrado: se

puede obtener trabajo extra si se usa una máquina de Carnot para convertir en trabajo la máxima cantidad posible del calor que abandona el sistema hacia el entorno. Sin embargo, en este caso no hay que descontar ningún trabajo contra la presión atmosférica.

La energía que se emplea en sistemas en flujo es la entalpía, en vez de la energía interna. Por tanto, la exergía o trabajo utilizable, asociada a un flujo estacionario de caudal \dot{m} , es (en unidades de potencia o energía por unidad de tiempo):

$$\dot{W}_{\text{util max}}^{1 \rightarrow 0} = \dot{B}_1 = \dot{m}[(h + e_p + e_c)_1 - h_0] - \dot{m}T_0(s_1 - s_0) \quad [\text{W}] \quad [12.14]$$

En unidades de energía por unidad de masa que circula (exergía de flujo específica):

$$b = (h - h_0) - T_0(s_1 - s_0) + \frac{c^2}{2} + gz \quad [\text{J/kg}] \quad [12.15]$$

Si el fluido cambia del estado 1 al 2 (similar a la ecuación [12.7]):

$$\dot{W}_{\text{util max}}^{1 \rightarrow 2} = \dot{B}_1 - \dot{B}_2 = \dot{m}[(h + gz + c^2/2)_1 - (h + gz + c^2/2)_2] - \dot{m}T_0(S_1 - S_2) \quad [12.16]$$

La potencia perdida o exergía de flujo destruida en un proceso de 1 a 2 es

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{util perdido}}^{1 \rightarrow 2} &= \dot{W}_{\text{util max}}^{1 \rightarrow 2} - \dot{W}_{\text{util real}}^{1 \rightarrow 2} \\ &= [\dot{\mathcal{Q}}_{\text{rev}} - (\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_p + \Delta \dot{E}_c)] - [\dot{\mathcal{Q}}_{\text{real}} - (\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_p + \Delta \dot{E}_c)] \\ &= \dot{\mathcal{Q}}_{\text{rev}} - \dot{\mathcal{Q}}_{\text{real}} \\ &= \dot{m}T_0(s_2 - s_1) + T_0 \Delta \dot{\mathcal{S}}_{\text{entorno}} \end{aligned}$$

Luego para cualquier proceso en flujo estacionario, la pérdida de exergía es

$$\dot{W}_{\text{util perdido}} = T_0 \Delta \dot{\mathcal{S}}_{\text{universo}} = T_0 \dot{\mathcal{S}} \quad [12.17]$$

3.2 COMPONENTES DE LA EXERGÍA FÍSICA

(Componente de presión y temperatura.)

3.3 BALANCE DE EXERGÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL

El balance de energía y entropía para un volumen de control donde se verifica un proceso en régimen estacionario es (suponiendo para simplificar flujo unidimensional, es decir: una entrada y una salida):

$$(h_2 - h_1) + g(z_2 - z_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} = \int_1^2 \dot{q} - w_a$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{\dot{q}}{T} \right)_f + s$$

Expresamos la variación de exergía cambiando el signo de la ecuación [12.16], y sustituimos las expresiones de balance de energía y entropía:

$$\begin{aligned}
 b_2 - b_1 &= (h_2 - h_1) + g(z_2 - z_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} - T_0(s_2 - s_1) \\
 &= \int_1^2 \mathbf{d}q - w_a - T_0 \int_1^2 \left(\frac{\mathbf{d}q}{T} \right)_f - T_0 \mathbf{s}
 \end{aligned}
 \tag{12.18}$$

Agrupando términos,

$$b_2 - b_1 = \underbrace{\int_1^2 \mathbf{d}q \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right)}_{\text{Exergía asociada al calor, } e^o} - \underbrace{w_a}_{\substack{\text{Exergía asociada al trabajo} \\ \text{(trabajo útil), } W_u}} - \underbrace{T_0 \mathbf{s}}_{\substack{\text{Irreversibilidad o} \\ \text{pérdida de exergía, } I}}
 \tag{12.19}$$

O bien en unidades de potencia [W]:

$$\dot{b}_2 - \dot{b}_1 = \int_1^2 \dot{q} \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right) - \dot{w}_a - T_0 \dot{\mathbf{s}}
 \tag{12.20}$$

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 307–342.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 176–186.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 336–361.
- T.J. KOTAS, *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*, Butterworths, London 1985.
- L. BOREL, *Thermodynamique et Energetique*, Presses Polytechniques romandes, Laussane. Volume I, 1984. Volume II, 1987.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 12.1.** 2 kg de agua sufren un proceso desde un estado inicial de vapor saturado a 120 °C, velocidad de 30 m/s, y elevación de 6 m hasta un estado final de líquido saturado a 10 °C, velocidad de 25 m/s y elevación de 3 m. Determinar en kJ, (a) la exergía en el estado inicial, (b) la exergía en el estado final, y (c) la variación de exergía. Tomar $T_0 = 25$ °C.

Solución: (a) 1000,1 kJ; (b) 3,9 kJ; (c) -996,2 kJ.

- 12.2.** 2 kg de un gas con comportamiento ideal llenan un cilindro rígido a $T = 305$ K. Se le suministran 21,1 kJ desde un foco térmico que se encuentra a 380 K. Las características del gas son: $R = 317$ J/kg K; $k = 1,26$. La temperatura ambiente es $T_0 = 300$ K. Calcular: (a) variación de entropía del universo; (b) variación de exergía del gas; (c) pérdida de exergía producida en el intercambio de calor.

Solución: (a) 12,69 J/K; (b) 0,63 kJ; (c) 3,81 kJ.

- 12.3.** Cierta cantidad de aire se encuentra en el interior de un sistema *adiabático* cilindro-pistón sin rozamiento. El estado inicial del aire es $P_1 = 3$ bar, $T_1 = 400$ K y el estado del entorno es $P_0 = 1$ bar, $T_0 = 300$ K. Las propiedades del aire son $R = 0,2871$ kJ/kgK y $k = 1,4$. Suponiendo que el proceso desde el estado inicial hasta el estado de equilibrio se verifica cuasiestáticamente, calcular: (a) la presión y temperatura que definen el estado de equilibrio del aire; (b) la exergía física específica final del aire; (c) la disminución de exergía del aire entre el estado inicial y el de equilibrio.

Solución: (a) $P_2 = 1$ bar, $T_2 = 292,24$ K; (b) $a_2 = 0,10$ kJ/kg; (c) $a_1 - a_2 = 31,72$ kJ/kg.

- 12.4.** Un foco a 500 °C recibe 1000 kJ de calor. El ambiente es aire a 102 kPa, 20 °C. (a) Determinar la variación de exergía del foco. (b) ¿Se podría añadir calor al foco reversiblemente? Explicar brevemente.

- 12.5.** Determinar el trabajo máximo y el trabajo máximo útil (exergía) que se puede hacer con respecto al medio ambiente a 0,1 MPa y 27 °C, por: (a) 5 kg de vapor a 360 °C y 0,5 MPa; (b) 5 kg de vapor a 360 °C y 0,1 MPa; (c) 5 kg de vapor a 360 °C y 10 MPa; (d) 5 kg de vapor a 360 °C y 21 MPa.

Solución: (a) 3306,4 kJ; 3017,1 kJ; (b) 3384,6 kJ; 1926,4 kJ; (c) 4665,9 kJ; 4654,8 kJ.

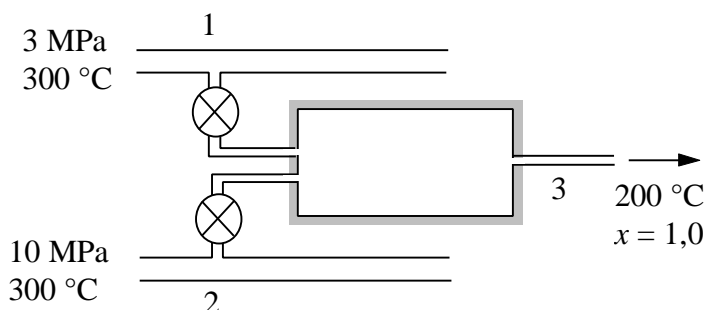
- 12.6.** Un calentador de agua contiene 150 kg de agua a 6 bar, 15 °C. El agua se debe calentar hasta 6 bar, 75 °C. (Suponer que la presión se mantiene constante gracias a un diafragma interno.) El medio ambiente se encuentra a 1,0 bar, 10 °C. Determinar: (a) la variación de exergía del agua; (b) la irreversibilidad, si el agua se calienta eléctricamente; (c) la irreversibilidad, si el agua se calienta con un vapor que está condensando a $P = 1,0$ bar.

- 12.7.** Determinar los componentes de temperatura y presión de la exergía de vapor de agua en flujo a $T = 350$ °C y $P = 7$ bar.

Datos: $T_0 = 293,15 \text{ K}$; $P_0 = 1 \text{ bar}$.

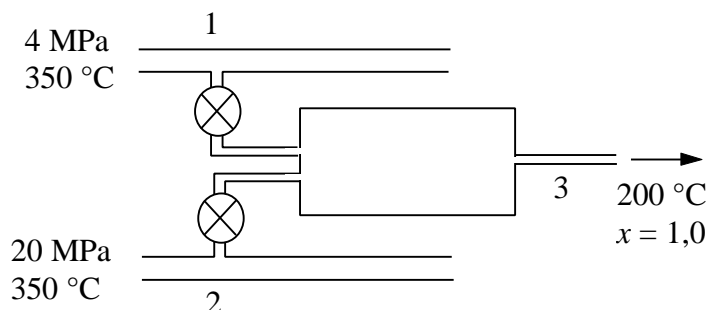
12.8. Vapor a 16 MPa y 400 °C pasa por una válvula de estrangulación, saliendo a 0,3 MPa. Suponer despreciables la velocidad de entrada y de salida. Determinar la irreversibilidad para cada una de las siguientes condiciones del proceso: (a) la válvula es adiabática; (b) un foco térmico mantiene a 400 °C el aire alrededor de la válvula.

12.9. En una planta que dispone de dos líneas de alimentación, una de vapor a 300 °C y 3,0 MPa, y otra de agua a 300 °C y 10 MPa, se necesita vapor saturado a 200 °C con un caudal de 2,5 kg/s. Se ha sugerido que se podría instalar una cámara adiabática de mezcla dotada de las válvulas adecuadas de reducción de presión, como se muestra en la figura, para generar el vapor saturado requerido. El ambiente se encuentra a 25 °C y 101 kPa. Determinar: (a) los caudales másicos de vapor y agua; (b) la exergía absoluta total que entra y sale de la cámara de mezcla; (c) el máximo trabajo útil que se podría obtener en el proceso; (d) la irreversibilidad generada en el proceso.



Solución: (a) 2,19 kg/s vapor; 0,31 kg/s agua; (b) 2416,75 kW entrada; 2199,26 kW salida; (c) 217,5 kW; (d) 217,5 kW.

12.10. (Examen 27/6/97) En una planta que dispone de dos líneas de alimentación, una de vapor a 350 °C y 4,0 MPa, y otra de agua a 350 °C y 20 MPa, se necesita vapor saturado a 200 °C con un caudal de 1,5 kg/s. Se ha sugerido que se podría instalar una cámara de mezcla dotada de las válvulas adecuadas de reducción de presión, como se muestra en la figura, para generar el vapor saturado requerido. Se estima que la cámara, por su mal aislamiento térmico, tiene unas pérdidas de calor hacia el exterior de 1 kW. El ambiente se encuentra a 25 °C y 100 kPa.

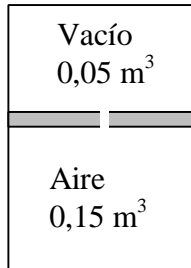


Se pide:

- Representar el proceso en un diagrama $h-s$.
- Determinar los caudales másicos de vapor y agua.
- Exergía absoluta total que entra y sale de la cámara de mezcla.

d) Irreversibilidad generada en el proceso.

12.11. Un cilindro adiabático contiene $0,15 \text{ m}^3$ de aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a 40°C bajo un pistón que ejerce una presión igual a $1,2 \text{ MPa}$. El volumen por encima del pistón es de $0,05 \text{ m}^3$ y en él se ha hecho el vacío. En un momento determinado se hace un agujero en el pistón y éste cae hasta el fondo del cilindro. Determinar:



(a) El cambio de entropía del aire.

(b) La pérdida de exergía del sistema completo si el entorno es aire a 100 kPa y 22°C .

Tema 13 - ANÁLISIS EXERGÉTICO

TABLA DE CONTENIDOS

1.	EL ANÁLISIS EXERGÉTICO	13.1
2.	EJEMPLOS DE ANÁLISIS EXERGÉTICO (SISTEMAS CERRADOS).....	13.2
2.1	BALANCE DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS.....	13.2
2.2	ADICIÓN DE ENERGÍA A UN SISTEMA CERRADO	13.3
2.3	CALENTAMIENTO ELÉCTRICO DIRECTO.....	13.3
2.4	INTERCAMBIO DE ENERGÍA ENTRE SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES.....	13.4
3.	EJEMPLOS DE ANÁLISIS EXERGÉTICO (VOLÚMENES DE CONTROL)	13.5
3.1	BALANCE DE EXERGÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL.....	13.5
3.2	TURBINAS.....	13.6
3.3	COMPRESORES Y BOMBAS	13.9
3.4	TOBERAS	13.11
3.5	ESTRANGULACIÓN	13.12
3.6	INTERCAMBIADORES DE CALOR SIN MEZCLA	13.13
3.7	INTERCAMBIO DE ENERGÍA POR MEZCLA DE FLUIDOS PUROS	13.15
	BIBLIOGRAFÍA	13.16
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	13.17

1. EL ANÁLISIS EXERGÉTICO

El análisis exergético de un sistema se centra en el estudio de las transferencias de energía disponible o exergía, analizando básicamente dos términos:

- a) *Pérdida de exergía o irreversibilidad* (I [kJ] en sistemas cerrados, \dot{I} [kW] en sistemas abiertos): indica la energía disponible que se destruye en el proceso, debido a las irreversibilidades. Su valor se calcula como el producto de la temperatura ambiente por la entropía generada en el proceso,

$$I = T_0 S \quad \text{ó} \quad \dot{I} = T_0 \dot{S} \quad [13.1]$$

o bien como diferencia de exergía entre la que se entrega y la que se recibe en el volumen de control (resultado del balance de exergía):

$$\begin{aligned} I &= \text{Pérdida} = |\text{Entrega}| - |\text{Recepción}| \\ &= \text{Disminución} - \text{Ganancia} \\ &= \text{Gasto} - \text{Objetivo} \end{aligned} \quad [13.2]$$

- b) *Rendimiento exergético* (adimensional): es el cociente entre la exergía objetivo y la exergía consumida, la ganancia y la disminución, la recepción y la entrega:

$$h_{ex} = \frac{|\text{Recepción}|}{|\text{Entrega}|} = \frac{\text{Ganancia}}{\text{Disminución}} = \frac{\text{Objetivo}}{\text{Gasto}} \quad [13.3]$$

2. EJEMPLOS DE ANÁLISIS EXERGÉTICO (SISTEMAS CERRADOS)

2.1 BALANCE DE EXERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

Depósitos de energía térmica (focos)

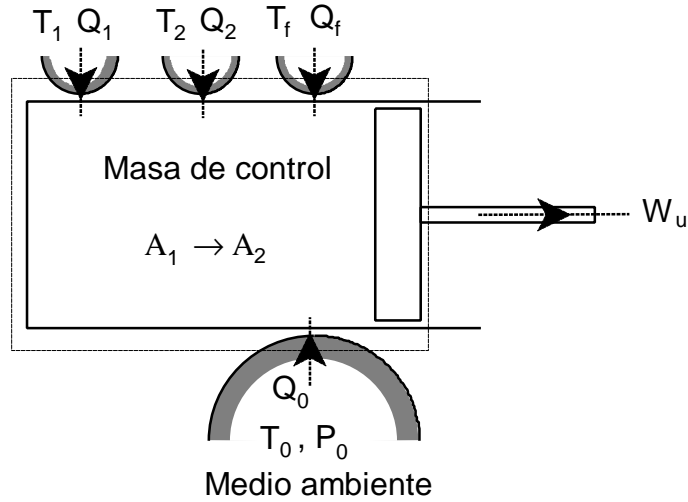


Figura 13.1 – Proceso experimentado por una masa de control que intercambia calor con varios focos (entre ellos el ambiente) y produce un trabajo útil W_u .

$$A_1 + e^Q = A_2 + W_u + I \quad [13.4]$$

siendo

$$A_1 = \sum_{\text{Inicial}} m_i a_i \quad A_2 = \sum_{\text{Final}} m_f a_f \quad [13.5]$$

$$e^Q = \sum_f Q_f \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right) \quad [13.6]$$

$$W_u = W - P_0(V_2 - V_1) \quad [13.7]$$

$$a = (e + P_0 v - T_0 s) - (u_0 + P_0 v_0 - T_0 s_0) + e_{\text{química}} \quad [13.8]$$

$$I = T_0 S = T_0 \left[(S_f - S_i)_{\text{sist.}} - \sum_f \frac{Q_f}{T_f} \right] \quad [13.9]$$

(ecuación de Gouy-Stodola)

A continuación se desarrollan algunos ejemplos de aplicación del balance de exergía a sistemas cerrados: adición de energía a un sistema cerrado, e intercambio de energía entre sustancias compresibles.

2.2 ADICIÓN DE ENERGÍA A UN SISTEMA CERRADO

Suponemos un sistema cerrado rígido al que se añade energía, lo cual se puede hacer con adición de calor o de trabajo.

Balance de energía:

$$(P1) \quad Q = \Delta U \quad \text{ó} \quad -W = \Delta U$$

Balance de exergía:

$$A_1 + e^Q = A_2 + W_u + I$$

que se simplifica a:

$$I = e^Q - \Delta A \quad \text{ó} \quad I = -W - \Delta A \quad [13.10]$$

El trabajo útil es igual al trabajo comunicado, pues el sistema es rígido. La exergía asociada al aporte de calor, si se comunica desde un foco a temperatura T_f , será

$$e^Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right)$$

La variación de exergía del sistema cerrado será

$$\Delta A = \Delta U - T_0 \Delta S$$

Rendimiento exergético:

$$h_{ex} = \frac{\Delta A}{e^Q} \quad \text{ó} \quad h_{ex} = \frac{\Delta A}{-W} \quad [13.11]$$

Análisis exergético: Para la misma cantidad de energía (ΔU) comunicada a un sistema en forma de calor o de trabajo, el rendimiento y por tanto la exergía destruida (ec. [13.10]) es mayor en el caso de la adición de trabajo que de calor.

2.3 CALENTAMIENTO ELÉCTRICO DIRECTO

Suponemos un sistema cerrado que se mantiene a temperatura constante T_u por acción del calor disipado por una resistencia eléctrica (efecto Joule).

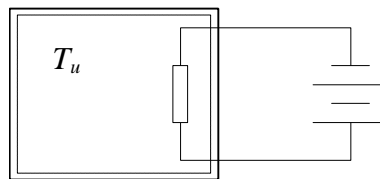


Figura 13.2 – Calentamiento eléctrico directo de un sistema a temperatura constante T_u .

Balance de energía: el calor recibido por el sistema es $Q = W_d = -W_{el}$, es un trabajo disipativo puro.

Balance de exergía: el objetivo es el calentamiento del sistema (exergía asociada al calor), y el gasto es el trabajo eléctrico consumido:

$$I = -W_{el} - e^Q = Q - Q\left(1 - \frac{T_0}{T_u}\right) = Q\frac{T_0}{T_u} \quad [13.12]$$

Por tanto, la irreversibilidad es menor al aumentar la temperatura T_u del sistema calentado.

Rendimiento exergético: es el cociente de las dos magnitudes

$$h_{ex} = \frac{e^Q}{-W_{el}} = \frac{Q(1 - T_0/T_u)}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T_u} \quad [13.13]$$

Tiende a 1 al aumentar T_u .

Análisis exergético: El aprovechamiento energético sugiere que este modo de calentar se realice solamente para sistemas a elevada temperatura.

2.4 INTERCAMBIO DE ENERGÍA ENTRE SUSTANCIAS INCOMPRESIBLES

Cuando se mezclan dos líquidos a distinta temperatura, o se ponen en contacto térmico dos sustancias incompresibles, también a temperaturas diferentes, se produce una considerable pérdida de energía utilizable.

Balance de energía: $\Delta U = 0$, y como la variación de energía interna de una sustancia incompresible es $\Delta U = mc\Delta T$, la ecuación de intercambio de energía entre la sustancia A y B es:

$$(P1) \quad \left[mc(T_f - T_i) \right]_A + \left[mc(T_f - T_i) \right]_B = 0$$

Balance de exergía: la variación de entropía de cada sustancia es $\Delta S = mc \ln(T_f / T_i)$, con lo que la variación de exergía de una sustancia incompresible será:

$$\Delta A = \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S = mc(T_f - T_i) - mcT_0 \ln \frac{T_f}{T_i} \quad [13.14]$$

La irreversibilidad será la disminución de exergía de la sustancia que se enfría (cede exergía), menos el aumento de la que se calienta (gana exergía), es decir, la suma de las disminuciones de exergía de las dos sustancias:

$$I = -\Delta A_A - \Delta A_B \quad [13.15]$$

Rendimiento exergético: se puede describir bien como el aumento de exergía de una sustancia dividido por la disminución de exergía de la otra. Si T_A es inicialmente mayor que T_B , será

$$h_{ex} = \frac{\Delta A_B}{-\Delta A_A} \quad [13.16]$$

3. EJEMPLOS DE ANÁLISIS EXERGÉTICO (VOLÚMENES DE CONTROL)

3.1 BALANCE DE EXERGÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL

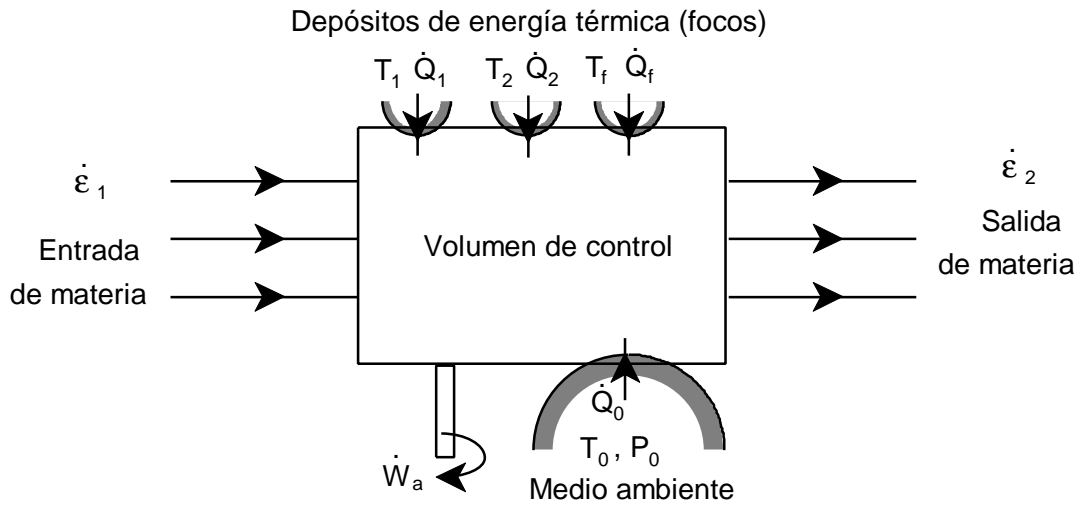


Figura 13.3 – Esquema de un volumen de control con una serie de corrientes de entrada y salida, intercambios de calor con varios focos (el ambiente entre ellos) y producción de trabajo axial.

$$B_1 + E^Q = B_2 + W_a + E \quad [13.17]$$

siendo

$$B_1 = \sum_{\text{Entradas}} \dot{m}_e b_e \quad B_2 = \sum_{\text{Salidas}} \dot{m}_s b_s \quad [13.18]$$

$$E = \sum_f \dot{Q}_f \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right) \quad [13.19]$$

$$b = (h - T_0 s) - (h_0 - T_0 s_0) + e_{\text{química}} + \frac{c^2}{2} + gz \quad [13.20]$$

$$E - T_0 E = T_0 \left[\sum_{\text{Salidas}} \dot{m}_s s_s - \sum_{\text{Entradas}} \dot{m}_e s_e - \sum_f \frac{\dot{Q}_f}{T_f} \right] \quad [13.21]$$

(ecuación de Gouy-Stodola)

A continuación se desarrollan algunos ejemplos de aplicación del balance de exergía a volúmenes de control: turbinas, compresores y bombas, toberas y difusores, válvulas de estrangulación, intercambiadores de calor sin mezcla e intercambiadores de calor de mezcla.

3.2 TURBINAS

Balance de energía: el balance de energía por unidad de masa para una turbina de gas en régimen estacionario, con variación de energía potencial despreciable, es

$$q - w_a = h_2 - h_1 + ec_2 - ec_1$$

Como primera aproximación, es frecuente suponer que la expansión es adiabática, y la variación de energía cinética es despreciable. Por tanto, el trabajo de una expansión reversible adiabática de 1 a 2, será $w_s = (h_1 - h_{2s})$, y el trabajo real $w = (h_1 - h_2) = w_s \eta_s$.

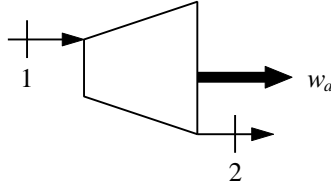


Figura 13.4 – Diagrama de flujo de una turbina con una corriente de entrada y salida.

Balance de exergía: la irreversibilidad será, de la ec. [13.17],

$$i = (b_1 - b_2) - w_a + q \left(1 - \frac{T_o}{T_f} \right) \quad [13.22]$$

donde T_f es la temperatura media de la superficie exterior de la turbina. Si la turbina es adiabática, el último término se anula.

El diagrama de Grassman permite representar gráficamente el balance de exergía; puede representarse de dos maneras posibles:

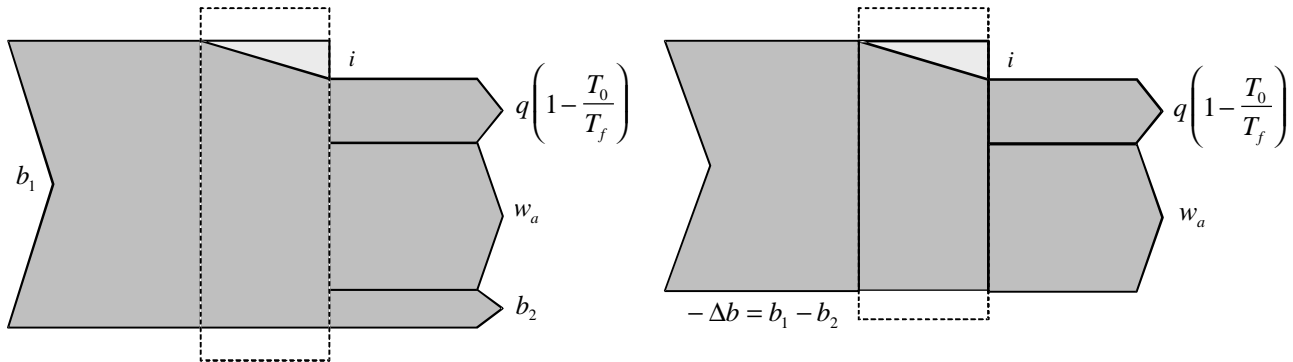


Figura 13.5 – Dos posibles diagramas de Grassman para la expansión de un fluido con producción de trabajo en una turbina: considerando la exergía de entrada y la de salida, o bien considerando la variación de exergía del fluido.

Rendimiento exergético:

$$h_{ex} = \frac{w_a}{b_1 - b_2} = \frac{w_a}{(h_1 - h_2) + T_0(s_2 - s_1)} \quad [13.23]$$

Análisis exergético: se pueden relacionar los dos criterios de funcionamiento de una turbina adiabática, el rendimiento exergético y el rendimiento isentrópico. El rendimiento exergético es:

$$h_{ex} = \frac{w_a}{-\Delta b_{12}} = \frac{-\Delta h_{12}}{-\Delta h_{12} + T_0 \Delta s_{12}} = \frac{h_s w_s}{h_s w_s + i} = \frac{h_s}{h_s + \frac{i}{w_s}}$$

La irreversibilidad es $i = T_0(s_2 - s_1)$; el trabajo isentrópico se puede expresar en función de la variación de entropía de la siguiente manera: el rendimiento isentrópico será

$$h_s = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{h_1 - h_{2s} + h_{2s} - h_2}{h_1 - h_{2s}} = 1 - \frac{h_2 - h_{2s}}{h_1 - h_{2s}} = 1 - \frac{\bar{T}_2(s_2 - s_1)}{w_s}$$

de donde

$$w_s = \frac{\bar{T}_2}{1 - h_s}(s_2 - s_1)$$

La temperatura $\bar{T}_2 = (T_2 + T_{2s})/2$ es la temperatura media de salida del gas de la turbina, entre la temperatura real de salida y la del proceso isentrópico (Figura 13.6); se relaciona con $h_2 - h_{2s}$ a partir de la relación $dh = Tds + v dP$, que integrada entre $2s$ y 2 (que están a la misma presión) resulta

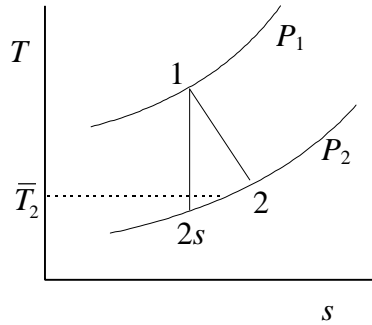


Figura 13.6 – Diagrama T - s de la expansión adiabática de un gas en una turbina.

$$\int_{2s}^2 dh = \int_{2s}^2 T ds + \int_{2s}^2 v dP \Rightarrow h_2 - h_{2s} = \bar{T}_2(s_2 - s_{2s}) = \bar{T}_2(s_2 - s_1)$$

De esta manera, la relación entre los dos rendimientos queda

$$h_{ex} = \frac{h_s}{h_s + (1 - h_s) \frac{T_0}{\bar{T}_2}} \quad [13.24]$$

La representación gráfica de la ec. [13.24] del rendimiento exergético, para diferentes valores de rendimiento isentrópico (Figura 13.7), nos muestra que el rendimiento exergético aumenta con la

relación \bar{T}_2 / T_0 . Cuando esta relación es igual a 1 ($\bar{T}_2 = T_0$), los dos rendimientos son iguales. Si la relación es mayor que 1 ($\bar{T}_2 > T_0$), el rendimiento exergético es mayor que el isoentrópico, y para $\bar{T}_2 < T_0$ el rendimiento exergético es menor que el isoentrópico. Esto nos conduce a que determinado paso de turbina con bajo rendimiento isoentrópico es más tolerable (hay menos pérdida de exergía) cuanto mayor sea la temperatura.

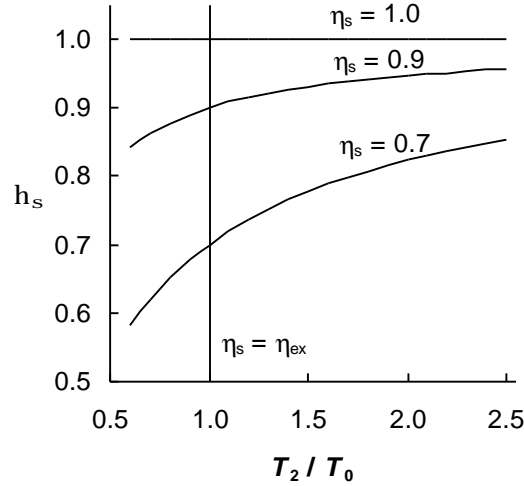


Figura 13.7 – Relación entre rendimiento isoentrópico y exergético en función de la temperatura de salida en una turbina adiabática.

Si el fluido de trabajo de una turbina adiabática (o un compresor) se puede modelar como un gas ideal con valores constantes de c_p y k (**gas perfecto**) se puede demostrar que la pérdida de exergía debida a las irreversibilidades internas es sólo función de la relación de presiones y el rendimiento isoentrópico para determinados valores de c_p , k y T_0 . La irreversibilidad i de un proceso adiabático es $T_0 \Delta s$. Sustituyendo la relación isoentrópica $P_2 / P_1 = (T_{2s} / T_1)^{k/(k-1)}$ en la expresión de Δs para un gas ideal, tenemos

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = c_p \ln \frac{T_2}{T_{2s}} \quad (\text{gas perfecto})$$

Sustituyendo T_2 con la expresión del rendimiento isoentrópico $h_s = (T_1 - T_2) / (T_1 - T_{2s})$, queda

$$\Delta s = c_p \ln \left[\frac{T_1}{T_{2s}} (1 - h_s) + h_s \right]$$

Haciendo uso nuevamente de la relación isoentrópica entre temperaturas y presiones, la irreversibilidad de un proceso de expansión isoentrópica de un gas ideal viene dada por

$$i = T_0 \Delta s = T_0 c_p \ln \left[(1 - h_s) \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(k-1)/k} + h_s \right] \quad (\text{gas perfecto}) \quad [13.25]$$

Nótese que en este caso la pérdida de exergía no depende del nivel de temperatura del proceso.

3.3 COMPRESORES Y BOMBAS

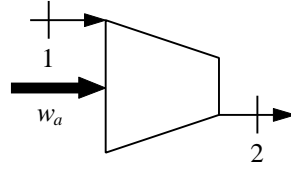


Figura 13.8 – Diagrama de flujo de un compresor de gases con una corriente de entrada y salida

Balance de energía: para procesos de compresión adiabática, el trabajo de compresión es

$$-w_c = h_2 - h_1 = \frac{h_{2s} - h_1}{h_s}$$

El trabajo de compresión de líquidos (en bombas) puede calcularse suponiendo que el volumen prácticamente no varía:

$$-w_B = \frac{-w_s}{h_s} = \frac{\int_1^2 v dP}{h_s} \cong \frac{v \Delta P}{h_s}$$

Balance de exergía: para compresores y bombas no adiabáticos,

$$i = -w_c - (b_2 - b_1) + q \left(1 - \frac{T_f}{T_0} \right) \quad [13.26]$$

En bombas y compresores adiabáticos, el último término se anula, y queda

$$\begin{aligned} i &= -w_c - (b_2 - b_1) \\ &= (h_2 - h_1) - [(h_2 - h_1) - T_0(s_2 - s_1)] \\ &= T_0(s_2 - s_1) = T_0 S \end{aligned}$$

Como era de esperar, coincide la irreversibilidad calculada por el balance exergético (ec. [13.2]) con la que se calcula con la entropía generada (ec. [13.1]).

El diagrama de Grassmann de un compresor adiabático representa gráficamente el balance exergético:

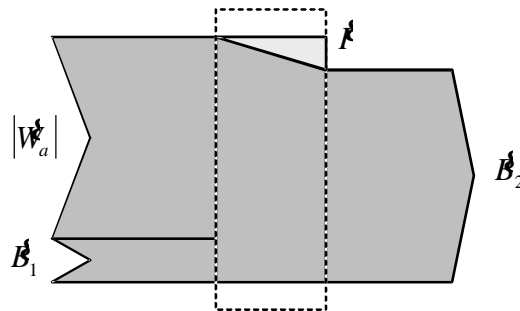


Figura 13.9 – Diagrama de Grassman de un proceso de compresión adiabática.

Rendimiento exergético: en procesos adiabáticos es

$$\mathbf{h}_{ex} = \frac{b_2 - b_1}{-w_c} = \frac{h_2 - h_1 - T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1} \quad [13.27]$$

Se puede relacionar el rendimiento exergético con el isoentrópico para bombas y compresores adiabáticos, igual que se hizo más arriba con las turbinas:

$$\mathbf{h}_s = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{h_2 - h_{2s}}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{\bar{T}_2(s_2 - s_1)}{-w_c} \Rightarrow -w_c = \frac{\bar{T}_2 \Delta s}{1 - \mathbf{h}_s}$$

$$\mathbf{h}_{ex} = 1 - \frac{T_0(s_2 - s_1)}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{i}{-w_c} = 1 - \frac{T_0}{\bar{T}_2}(1 - \mathbf{h}_s) \quad [13.28]$$

La representación gráfica de esta expresión del rendimiento exergético (Figura 13.10) permite obtener conclusiones similares que en el caso de turbinas adiabáticas: cuanto más baja es la temperatura, mejores rendimientos isoentrópicos han de tener los compresores para que no se produzcan bajos rendimientos exergéticos, y por tanto pérdidas mayores de exergía.

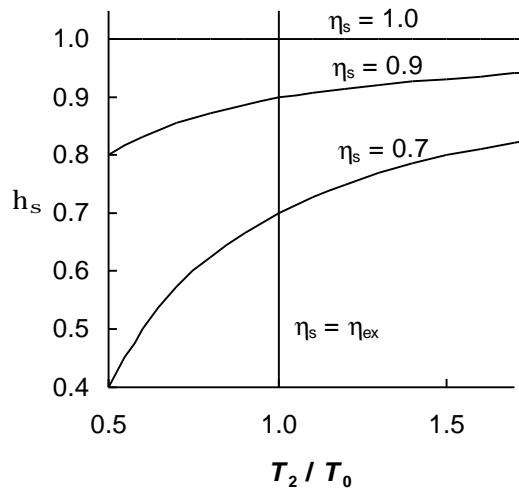


Figura 13.10 – Relación entre rendimiento isoentrópico y exergético en función de la temperatura de salida en un compresor adiabático.

También se puede aplicar el mismo razonamiento que se hizo para deducir la ec. [13.25], ahora para el cálculo de la irreversibilidad de la compresión adiabática de un gas ideal con c_p y k constantes. Sustituyendo el rendimiento isoentrópico por \mathbf{h}_c , el resultado viene dado por la expresión

$$i = T_0 c_p \ln \left[\frac{1}{\mathbf{h}_c} - \left(\frac{1}{\mathbf{h}_c} - 1 \right) \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(k-1)/k} \right] \quad [13.29]$$

Para procesos de compresión no adiabáticos, si el calor es un objetivo, el rendimiento vendría dado por la expresión

$$h_{ex} = \frac{b_2 - b_1 + e^Q}{-w} \quad [13.30]$$

Si el calor (aportado o eliminado) no es un objetivo del proceso, el rendimiento sería simplemente

$$h_{ex} = \frac{b_2 - b_1}{-w}$$

Para procesos de compresión isoterma (temperatura final igual a la inicial), la variación de exergía sólo tiene el componente de presiones. En esos casos, el rendimiento queda

$$h_{ex} = \frac{(b_2 - b_1)^{\Delta P}}{-w}$$

y en el caso de un gas ideal

$$h_{ex} = \frac{RT_0 \ln(P_2 / P_1)}{-w} \quad (\text{gas ideal, compresión isoterma})$$

Se puede comparar este rendimiento con el rendimiento isoterma tradicional, para valorar procesos de compresión con enfriamiento

$$h_T = \frac{RT_1 \ln(P_2 / P_1)}{-w} \quad (\text{gas ideal, compresión isoterma})$$

Con lo que nos encontramos que en un proceso ideal isoterma (internamente reversible), para un gas ideal que empleara un trabajo de compresión igual a $RT_1 \ln(P_2 / P_1)$, le correspondería un rendimiento exergético menor que la unidad, para $T_1 > T_0$, ya que en ese caso

$$h_{ex} = \frac{RT_0 \ln(P_2 / P_1)}{RT_1 \ln(P_2 / P_1)} = \frac{T_0}{T_1} < 1$$

En todo caso, en procesos no reversibles será

$$h_{ex} = \frac{T_0}{T_1} h_T$$

3.4 TOBERAS

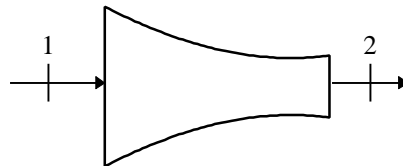


Figura 13.11 – Tobera.

Balance de energía: la ecuación de balance de energía para una tobera con transmisión de calor y variación de energía potencial despreciables es

$$ec_2 - ec_1 = \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} = h_1 - h_2$$

y el rendimiento del primer principio es

$$h_t = \frac{ec_2 - ec_1}{ec_{2s} - ec_1} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$

Las ecuaciones que representan el comportamiento de toberas y turbinas son análogas, y también el diagrama T - s . La ec. [13.25] es también válida para toberas.

Rendimiento exergético: se puede plantear de modo análogo a las turbinas, como

$$h_{ex} = \frac{ec_2 - ec_1}{b_1 - b_2} \quad [13.31]$$

o bien, de modo alternativo, como la relación de exergías entre salida y entrada,

$$h_{ex} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{b_1 - i}{b_1} \quad [13.32]$$

donde las exergías específicas vienen dadas por la ec. [13.20] sin contar el término de exergía química.

La irreversibilidad en toberas subsónicas es generalmente pequeña.

3.5 ESTRANGULACIÓN

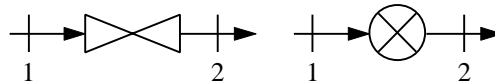


Figura 13.12 – Dispositivo de estrangulación.

La estrangulación adiabática, cuando se desprecian las variaciones de energía cinética y potencial, es un proceso isoentálpico. El balance exergético será

$$b_1 = b_2 + i$$

de donde $i = -\Delta b = h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2) = T_0\Delta s$

No hay en este caso más utilización que el reducir la presión de la corriente del fluido, y con ello la capacidad de potencia. El fluido tiene la misma entalpía pero es menos útil: el rendimiento exergético sería 0. No obstante, también se puede definir el rendimiento exergético como

$$h_{ex} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{b_1 - i}{b_1} \quad [13.33]$$

En cambio, para estrangulaciones por debajo de la temperatura ambiente, el proceso puede considerarse como ganancia del componente de temperatura de la exergía (pues la temperatura disminuye), a costa de la disminución del componente de presión. En ese caso, el rendimiento se podría expresar como

$$h_{ex} = \frac{(b_2 - b_1)^{\Delta T}}{(b_1 - b_2)^{\Delta P}} \quad [13.34]$$

aunque la ecuación [13.33] también sería válida.

3.6 INTERCAMBIADORES DE CALOR SIN MEZCLA

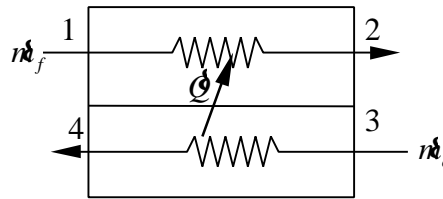


Figura 13.13 – Esquema de un intercambiador de calor en contracorriente, con caudal \dot{m}_f de fluido frío, y caudal \dot{m}_c de fluido caliente.

En la Figura 13.13 se muestra un intercambiador de calor, con una corriente fría que se calienta y una corriente caliente que se enfría. En estos equipos hay tres tipos de irreversibilidades o pérdidas de exergía:

- (1) irreversibilidades debidas a la transmisión de calor entre los fluidos a través de una diferencia finita de temperaturas;
- (2) irreversibilidades debidas a las pérdidas de presión por fricción;
- (3) irreversibilidades debidas al intercambio de calor con el entorno.

Suelen ser despreciables las pérdidas de calor hacia el entorno (a través de una pared exterior aislada), así como las variaciones de energía cinética y potencial. De esta manera, las ecuaciones de balance de energía y exergía son

$$0 = \dot{m}_f (h_2 - h_1) + \dot{m}_c (h_4 - h_3)$$

$$0 = \dot{m}_f (b_2 - b_1) + \dot{m}_c (b_4 - b_3) + \dot{I}$$

El balance, de forma gráfica, se representa en el diagrama de Grassmann (Figura 13.14):

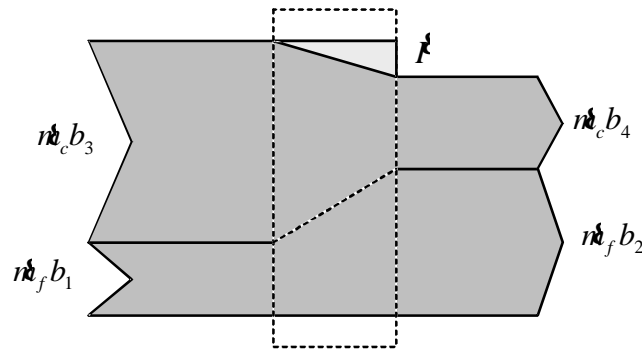


Figura 13.14 – Diagrama de Grassman de un intercambiador de calor.

Cuando sólo se considera como pérdida el caso (1), la irreversibilidad se puede mostrar en un diagrama $T-\mathcal{S}$ (Figura 13.15). Los procesos isobáricos que se muestran aquí representan el enfriamiento de un gas caliente desde el estado 3 al 4, y el calentamiento de agua líquido subenfriado hasta vapor sobrecalentado, desde el estado 1 al 2. Si el intercambiador está perfectamente aislado, las áreas bajo las líneas 1-2 y 3-4 son iguales. Como $I = T_0 \sum \Delta \mathcal{S}$, el área rayada representa la pérdida de exergía. A medida que las dos isobaras se aproximan, se reduce el área representativa de la pérdida de exergía. Esto sucede porque se reduce la irreversibilidad debida a la diferencia finita de temperaturas, según se reduce la diferencia de temperaturas entre las dos corrientes.

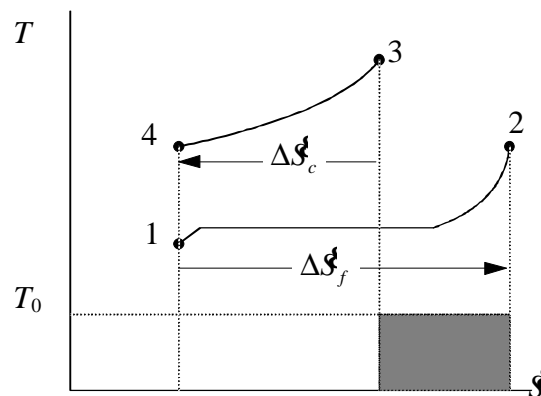


Figura 13.15 – Irreversibilidad o pérdida de exergía en un intercambiador de calor. Se representa un fluido frío que se evapora desde líquido subenfriado hasta vapor sobrecalentado, empleando unos gases calientes que se enfrían.

El rendimiento exergético de un intercambiador de este tipo viene dado por

$$h_{ex} = \frac{\dot{m}_f (b_2 - b_1)}{-\dot{m}_c (b_4 - b_3)} \quad [13.35]$$

Un fluido aumenta su exergía si cede calor a $T < T_0$. En un intercambiador de calor en ese caso, el fluido caliente ganaría exergía, mientras que el frío la disminuiría.

Una segunda forma de plantear el rendimiento exergético es contabilizar por separado las salidas y las entradas. De esta manera, el balance de exergía quedaría

$$\dot{m}_f b_1 + \dot{m}_c b_3 = \dot{m}_f b_2 + \dot{m}_c b_4 + I$$

Y el rendimiento exergético

$$h_{ex} = \frac{\dot{m}_f b_2 + \dot{m}_c b_4}{\dot{m}_f b_1 + \dot{m}_c b_3} \quad [13.36]$$

Nótese que las dos expresiones darían resultado diferente. Suele preferirse la primera forma.

3.7 INTERCAMBIO DE ENERGÍA POR MEZCLA DE FLUIDOS PUROS

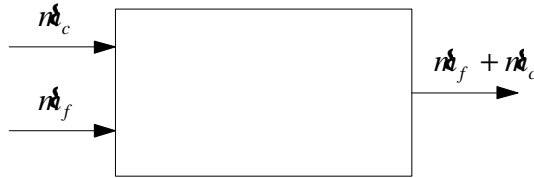


Figura 13.16 – Esquema de un intercambiador de calor por mezcla.

Algunos ejemplos son la mezcla directa de dos corrientes gaseosas o líquidas, o los regeneradores abiertos en las centrales de potencia de vapor. Si las sustancias que se mezclan son las mismas, no es necesario considerar la exergía química; en ese caso, los balances de materia, energía y exergía quedan

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3 \\ 0 &= \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_2 h_2 \\ 0 &= \dot{m}_3 b_3 - \dot{m}_1 b_1 - \dot{m}_2 b_2 + I \end{aligned}$$

Si denominamos como 1 el fluido frío que entra al sistema, el balance de exergía se puede expresar como

$$\dot{m}_c (b_2 - b_3) = \dot{m}_f (b_3 - b_1) + I$$

y el rendimiento exergético sería

$$h_{ex} = \frac{\dot{m}_1 (b_3 - b_1)}{\dot{m}_2 (b_2 - b_3)} \quad [13.37]$$

Del mismo modo que en los cambiadores de calor sin mezcla, se puede expresar el balance de otro modo,

$$\dot{m}_1 b_1 + \dot{m}_2 b_2 = (\dot{m}_1 + \dot{m}_2) b_3 + I$$

y el rendimiento exergético

$$h_{ex} = \frac{(\dot{m}_1 + \dot{m}_2) b_3}{\dot{m}_1 b_1 + \dot{m}_2 b_2} \quad [13.38]$$

Cualquiera de las dos formas son aceptables (sus valores numéricos serían diferentes).

El diagrama de Grassmann representa el balance exergético:

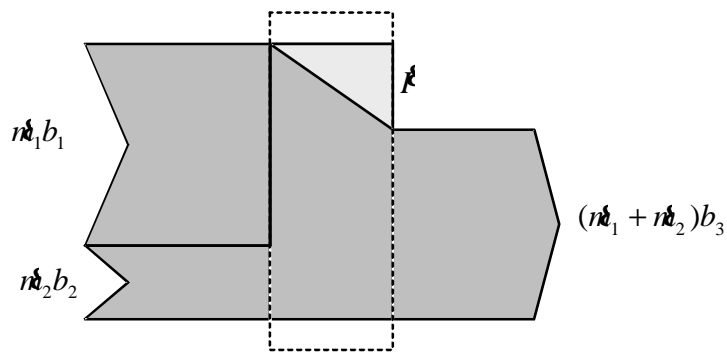


Figura 13.17 – Diagrama de Grassman de un intercambiador de calor por mezcla.

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 342–352.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 187–193.
- T.J. KOTAS, *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*, Butterworths, London 1985.
- L. BOREL, *Thermodynamique et Energetique*, Presses Polytechniques romandes, Laussane. Volume I, 1984. Volume II, 1987.

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 13.1.** Mediante un calentador eléctrico de potencia \dot{Q} , se calienta un local para mantener constante su temperatura T , siendo la temperatura exterior T_0 . Determinar el rendimiento exergético del calentador y la pérdida de exergía.

Calcular estos valores para $\dot{Q} = 500 \text{ W}$, $T = 25 \text{ °C}$, $T_0 = 5 \text{ °C}$.

Solución: $h_{\text{ex}} = 1 - \frac{T_0}{T} = 0,067$; $\dot{E}_{\text{ex}} = \dot{Q} \frac{T_0}{T} = 466 \text{ W}$.

- 13.2.** Se estudia sustituir el calentador eléctrico del problema anterior por un radiador de agua caliente, donde el agua entra a 60 °C y sale a 40 °C . Determinar el rendimiento exergético y la pérdida de exergía en el radiador.

Solución: 0,483; 36 W.

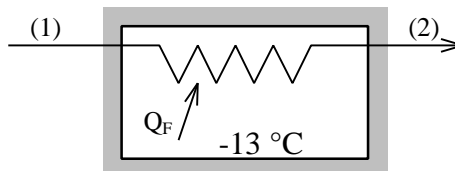
- 13.3.** Una turbina de vapor adiabática se alimenta con vapor de agua a 40 bar y 500 °C , saliendo el vapor de escape a 0,5 bar. El rendimiento isoentrópico de la turbina es de 0,89. Determinar el rendimiento exergético y la pérdida de exergía en la turbina. $T_0 = 25 \text{ °C}$.

- 13.4.** Nitrógeno a la presión de 40 bar y 100 K se estrangula adiabáticamente hasta la presión P_0 de 1 bar, con objeto de enfriarlo y condensarlo en parte. Deducir el valor del rendimiento exergético de esta operación.

Para abreviar los cálculos, considerar que a la temperatura $T_0 = 25 \text{ °C}$ puede considerarse que el nitrógeno se comporta como un gas ideal a cualquier presión.

Datos: Tomar para c_p (N_2) un valor constante de $29,1 \text{ kJ/kmolK}$. Valores de saturación a 1 bar: $T_s = 77 \text{ K}$; $h_f = 30 \text{ kJ/kg}$; $h_g = 229 \text{ kJ/kg}$; $s_f = 0,40 \text{ kJ/kgK}$; $s_g = 3,00 \text{ kJ/kgK}$. Valores para 100 K y 40 bar: $h = 83 \text{ kJ/kg}$; $s = 0,82 \text{ kJ/kgK}$.

- 13.6.** Se estudia el evaporador de un frigorífico que emplea freón 12 (R12), entrando por (1) como mezcla húmeda con $x_1 = 0,267$ y $t_1 = -25 \text{ °C}$, y sale como vapor recalentado (2) con $t_2 = -15 \text{ °C}$ y $P_2 = 1 \text{ bar}$. $T_0 = 281 \text{ K}$. El caudal de freón es $m = 0,5 \text{ kg/s}$. La temperatura de la cámara frigorífica es de -13 °C .



Calcular: (a) el rendimiento exergético del evaporador; (b) la variación de exergía del freón por causa de la disminución de la presión (suponer que la temperatura de salida del freón es la misma que si el proceso se llevara sin fricción); (c) la pérdida de exergía en el intercambiador por causa de la diferencia finita de temperaturas.

13.7. Una turbina adiabática se alimenta con aire a razón de 0,033 kg/s a 3,5 bar y 303 K. El aire se expande en la turbina hasta una presión de 1 bar y 238 K, y a continuación se descarga al ambiente. La temperatura y presión del entorno son 283 K y 1 bar respectivamente.

(a) Especificar en un diagrama T - s procesos ideales que, si se emplearan en la expansión del aire, producirían la máxima potencia para las condiciones de entrada indicadas. Calcular esa potencia máxima.

(b) Calcular, como fracción de la exergía del aire a la entrada de la turbina: potencia obtenida; irreversibilidad generada en la turbina; irreversibilidad generada debido a la mezcla del aire descargado de la turbina con el aire del ambiente.

(c) Calcular el rendimiento isoentrópico y exergético del proceso de expansión en la turbina.

Suponer el aire gas perfecto con $c_p = 1,00$ kJ/kgK y $k = 1,4$.

Solución: (a) 3,3646 kW; (b) 0,6375; 0,3231; 0,0394; (c) $h_s = 0,7127$; $h_{ex} = 0,6637$.

13.8. En una bomba de calor que emplea R12 como fluido de trabajo, el condensador es un intercambiador de calor en contracorriente, enfriado con aire. En unas pruebas de funcionamiento, los parámetros de proceso que se obtuvieron son:

Fluido	Caudal (kg/s)	Entrada		Salida	
		Temperatura (°C)	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
R12	0,125	45	9,588	35	9,588
Aire	1,0	18	1,045	35	1,035

Calcular: (a) la velocidad de transferencia de calor al ambiente; (b) la pérdida de exergía en el proceso de intercambio de calor; (c) componente de la pérdida de exergía debida a las pérdidas de presión; (d) componente de la pérdida de exergía debida a la transferencia de calor al ambiente; (e) rendimiento exergético del intercambiador de calor.

Suponer el aire gas perfecto con $c_p = 1,0$ kJ/kgK, $k = 1,4$. La entalpía y entropía del R12 en el estado de líquido comprimido pueden suponerse iguales a las propiedades respectivas del líquido saturado a la misma temperatura. La temperatura del entorno es de 278 K.

Solución: (a) -0,1875 kW; (b) 1,4955 kW; (c) 0,7637 kW; (d) 0,01826 kW.

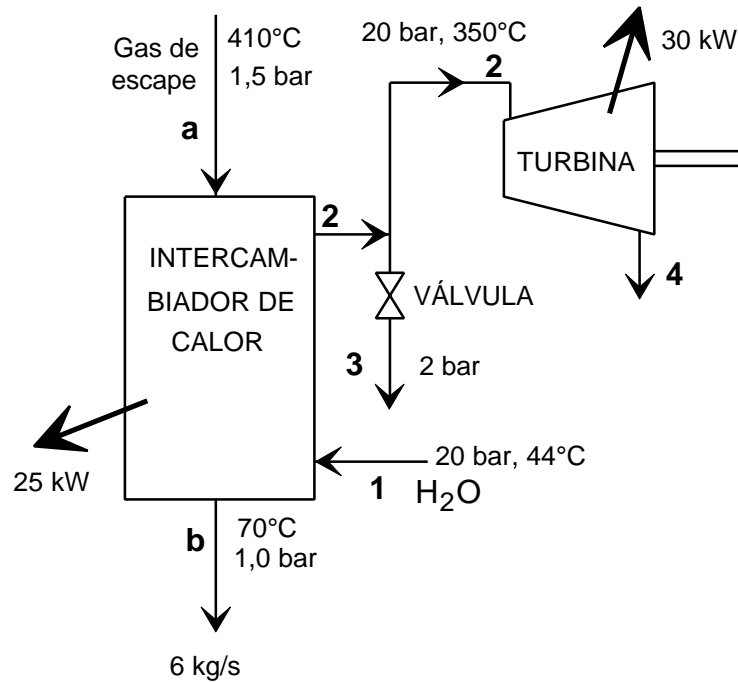
13.9. En la figura se muestra el esquema de una planta de vapor que se ha instalado para aprovechar parte de la energía residual de los gases de escape de una turbina de gas. Se alimenta la turbina con el 90 % del vapor generado en el intercambiador de calor, mientras que el resto se estrangula hasta una presión de 2,0 bar para su uso en un sistema de calefacción. Las pérdidas de calor son despreciables en la válvula de estrangulación, en el intercambiador de calor son de 25 kW, y de 30 kW en la turbina. El entorno se encuentra a una temperatura de 25 °C y presión de 1 bar.

a) El gas de escape entra y abandona el intercambiador de calor en las condiciones mostradas en la figura, con un caudal másico de 6,0 kg/s. Calcular la exergía del gas de escape en las condiciones de entrada al intercambiador de calor. Suponer comportamiento de gas perfecto.

b) Determinar la pérdida de exergía que tiene lugar en la válvula, y expresar la respuesta en términos de energía perdida por unidad de tiempo.

c) Calcular el rendimiento exergético de la turbina si el vapor de escape sale con un título de 0,9 y a una presión de 0,1 bar.

(Calor específico del gas a presión constante = $1,028 \text{ kJ/kgK}$; constante del gas perfecto para ese gas = $0,266 \text{ kJ/kgK}$).



Solución: (a) $1043,0 \text{ kW}$; (b) $21,9 \text{ kW}$; (c) $0,806$.

13.10. Una tobera adiabática del motor de un turboreactor recibe un flujo de 100 kg/h de gas, que puede ser considerado como aire, a 200 kPa , 700°C y 60 m/s . El gas abandona la tobera a 80 kPa . El rendimiento de la tobera es del 90% . El ambiente es aire a 300 K y 100 kPa . Determinar:

- (a) La velocidad de salida.
- (b) La irreversibilidad del proceso.

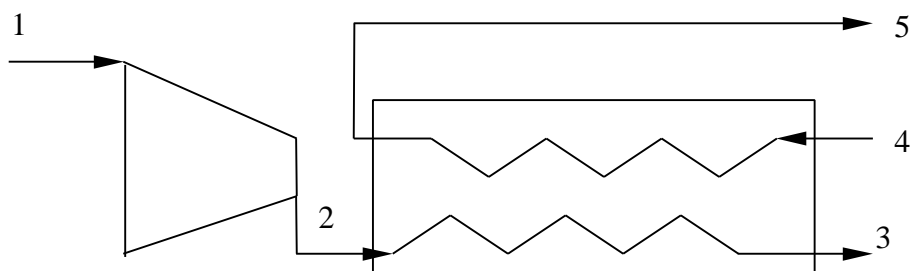
13.11. 1 kmol de un gas ideal de capacidad calorífica constante, $c_p = 20 \text{ kJ/kmol K}$, se comprime adiabáticamente desde 10 kPa y 10°C hasta $0,5 \text{ MPa}$. El proceso es irreversible y requiere un trabajo dos veces mayor que el trabajo de compresión adiabático reversible entre los mismos estados inicial y final. El ambiente es aire a 300 K y 100 kPa . Determinar:

- (a) Trabajo necesario.
- (b) Variación de entropía del gas.
- (c) Irreversibilidad del proceso.
- (d) Rendimiento exergético.

13.13. Aire procedente del ambiente a 100 kPa y 25°C es comprimido con un caudal de $0,3 \text{ kg/s}$ hasta 600 kPa en un compresor adiabático de rendimiento 75% . El aire comprimido es enfriado posteriormente a presión constante hasta 45°C . El intercambiador de calor funciona con agua que entra a 100 kPa y 25°C y sale a 100 kPa y 40°C . El aire se trata como gas ideal ($M = 29$, $k = 1,4$).

- (a) Determinar la potencia del compresor.
- (b) Determinar la irreversibilidad del proceso.

(c) Calcular el rendimiento exergético de todo el sistema.



Tema 14 - CICLOS DE POTENCIA CON VAPOR

ÍNDICE

1. CICLOS DE RANKINE	14.1
1.1 RENDIMIENTOS DE MÁQUINAS BITERMAS	14.1
1.2 FLUIDOS EMPLEADOS EN CICLOS DE VAPOR	14.2
1.2.1 Criterios de elección del fluido.....	14.2
1.2.2 Fluidos empleados	14.2
1.3 CICLO DE RANKINE SIMPLE.....	14.2
1.3.1 Ciclo ideal teórico.....	14.2
1.3.2 Ciclo ideal práctico: Ciclo de Rankine.....	14.3
1.3.3 Irreversibilidades en un ciclo real	14.4
2. FACTORES QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO.....	14.5
2.1 AUMENTO DE PRESIÓN EN CALDERA.....	14.6
2.2 SOBRECALENTAMIENTO DEL VAPOR.....	14.7
2.3 REDUCCIÓN DE PRESIÓN EN CONDENSADOR.....	14.7
3. MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO.....	14.7
3.1 CICLOS CON RECALENTAMIENTO	14.7
3.2 CICLOS REGENERATIVOS	14.8
3.2.1 Regeneradores abiertos.....	14.8
3.2.2 Calentadores cerrados	14.9
3.2.3 Calentadores múltiples.....	14.11
BIBLIOGRAFÍA	14.11
PROBLEMAS RESUELTOS	14.12
PROBLEMAS PROPUESTOS.....	14.19

1. CICLOS DE RANKINE

1.1 RENDIMIENTOS DE MÁQUINAS BITERMAS

Los ciclos con circulación son sistemas abiertos interconectados, que realizan procesos estacionarios.

- Ciclos de potencia: objetivo, producir trabajo

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1 \quad [14.1]$$

- Ciclos frigoríficos: objetivo, extraer calor de un $T_f < T_0$

$$COP = \left| \frac{Q_f}{W} \right| \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad [14.2]$$

- Bomba de calor: objetivo, comunicar calor a un $T_c > T_0$

$$COP = \frac{|Q_c|}{|W|} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f} \quad [14.3]$$

1.2 FLUIDOS EMPLEADOS EN CICLOS DE VAPOR

1.2.1 Criterios de elección del fluido

Seguridad: no tóxico, ininflamable, no explosivo, no irritante...

Coste de la inversión y operación: precio barato; alto calor latente de vaporización (menor tamaño, luego menor coste); presiones de saturación ni muy altas ni muy bajas en el rango de temperaturas (presiones extremas aumentan el coste de la instalación)...

Mantenimiento: insoluble en lubricantes, inactivo químicamente, no corrosivo...

Condiciones fisicoquímicas: no debe solidificar en el rango de T; baja viscosidad (reduce irreversibilidades)...

1.2.2 Fluidos empleados

Ciclos de potencia: casi siempre **agua**, cumple todos los requisitos.

- Tratamiento químico: desalinización, eliminación de O₂ disuelto, eliminación de microorganismos...

Ciclos frigoríficos y bomba de calor: fluor-cloro-carbonos ('freones'), han desplazado al NH₃ por su no toxicidad; efectos medioambientales indeseables

Nomenclatura de los freones: 'Regla del 90': R-xy = C_xH_yF_zCl_(ajuste)

$$xy + 90 = XYZ$$

1.3 CICLO DE RANKINE SIMPLE

1.3.1 Ciclo ideal teórico

El ciclo ideal teórico entre 2 focos es el ciclo de Carnot (máximo rendimiento posible): dos procesos isotermos de intercambio de calor con los focos, y dos procesos adiabáticos para pasar de una a otra temperatura.

En ciclos de potencia (ecuación [14.1]) interesa: T_f baja, T_c alta

- $T_f \geq T_0$, el foco frío es normalmente el ambiente.
- $T_c \leq T_{\text{máx}}$, máxima T que soportan los materiales: aceros al C: 540 °C; aceros inoxidables austeníticos: 600 °C o más (más caros).

En ciclos frigoríficos (ecuación [14.2]) interesa: $T_c - T_f$ baja, T_f alta

- T_f depende de la aplicación
- $T_c \geq T_0$, el foco caliente es el ambiente

En la Figura 14.1 se muestran esquemáticamente las dificultades para llevar a la práctica el ciclo ideal teórico: con un gas, es difícil realizar procesos isotermos de intercambio de calor (expansión y compresión isoterma); con un vapor esto se soluciona (los intercambios de calor isotermos se pueden realizar con evaporación o condensación isobara), pero los procesos de expansión y compresión adiabática de un fluido bifásico tienen dificultades prácticas (procesos de cavitación).

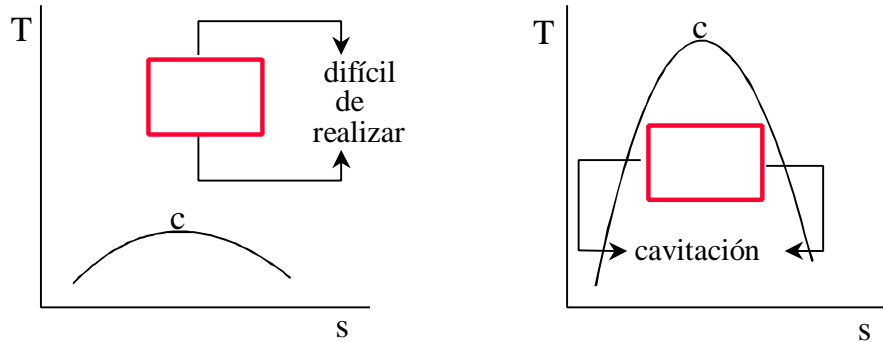


Figura 14.1 – Ciclo ideal teórico (de Carnot) con un gas o con un vapor: dificultades principales.

1.3.2 Ciclo ideal práctico: Ciclo de Rankine

En la Figura 14.2 se muestra el ciclo ideal práctico con vapor, llamado ciclo de Rankine. Se sustituyen los procesos isotermos de absorción o cesión de calor por procesos isobaros (que serán también isotermos en parte, por tratarse de un vapor).

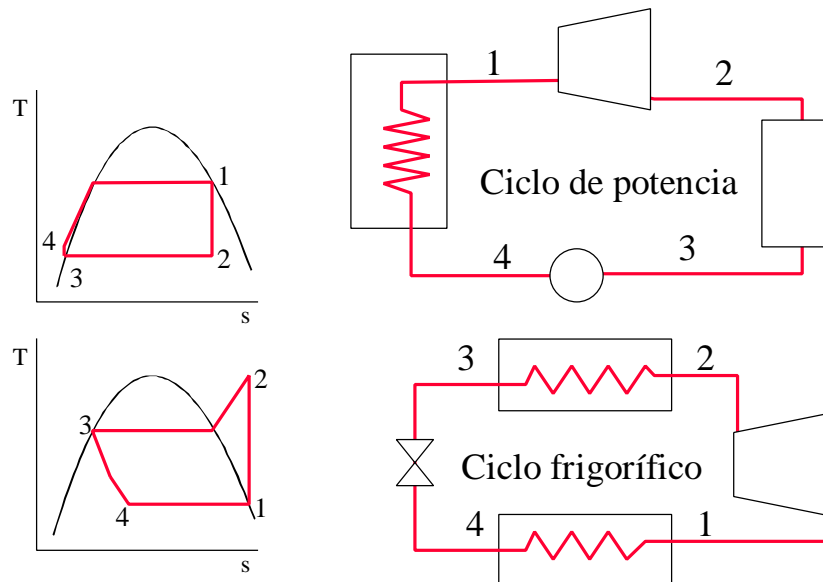


Figura 14.2 – Ciclo ideal práctico (de Rankine) con un vapor: ciclo de potencia y ciclo frigorífico.

En un **ciclo de potencia** con vapor las etapas son las siguientes:

- 1–2: expansión adiabática en **turbina**. Hay un límite práctico en el título del estado 2 (por erosión de los álabes de turbina, debida a la presencia de gotas de líquido): $x_2 > 0,85$. Aquí se produce la gran parte del trabajo del ciclo.
- 2–3: condensación isobara en **condensador**. El calor retirado se vierte al foco frío (refrigerante). Por razones prácticas, la condensación se efectúa hasta el final (líquido saturado).
- 3–4: compresión adiabática en **bomba**. El fluido comprimido es un líquido, no una mezcla bifásica. El trabajo consumido es muy pequeño, comparado con el obtenido en la turbina.
- 4–1: evaporación isobara en **caldera**. El calor se toma del foco caliente (gases de combustión de un combustible, o energía de fusión de uranio).

En un **ciclo frigorífico** con vapor (y en una **bomba de calor**) las etapas son las siguientes:

- 1–2: compresión adiabática en **compresor**. Se comprime un gas, no un vapor húmedo (se evita el fenómeno de la cavitación). Aquí se produce el consumo de trabajo.
- 2–3: condensación isobara en **condensador**. Se expulsa calor al foco caliente (el ambiente en un ciclo frigorífico; el local que se quiere calentar en una bomba de calor).
- 3–4: derrame adiabático en **válvula**. Por los problemas de cavitación, se renuncia a la pequeña cantidad de trabajo que se podría obtener en una turbina.
- 4–1: evaporación isobara en **evaporador**. El calor se toma del foco frío (la cámara frigorífica en ciclos frigoríficos; el ambiente en bombas de calor). Por razones prácticas, la evaporación se realiza hasta el final (vapor saturado).

1.3.3 Irreversibilidades en un ciclo real

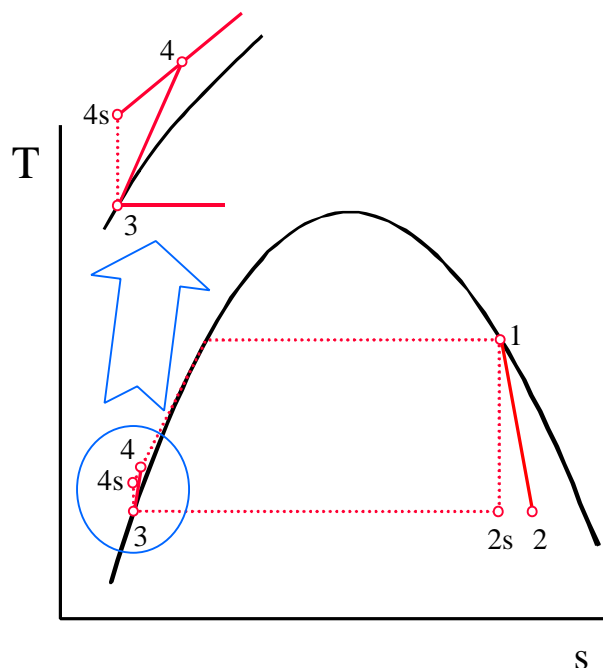


Figura 14.3 – Irreversibilidades en turbina y bomba en un ciclo de Rankine.

- Turbina y bomba (ver Figura 14.3):
 - Irreversibilidad interna: Procesos no isoentrópicos (aunque sean adiabáticos)
- Caldera:
 - Irreversibilidad interna: pérdida de presión
 - Irreversibilidad externa: diferencia de temperatura con hogar
- Condensador:
 - Irreversibilidad interna: pérdida de presión (mucho menos importante)
 - Irreversibilidad externa: diferencia de temperatura con el refrigerante (agua)
 - El agua del refrigerante no suele usarse: pérdida

En la Tabla 14.1 se muestra un ejemplo de las pérdidas de energía y exergía en una central.

Tabla 14.1 – Valores típicos de las pérdidas de energía y exergía en una central térmica de carbón (8 MPa, 800 K), relativas al combustible.

Elemento	Energía	Exergía
Cámara de combustión	0	0,30
Caldera (cambiadores)	0	0,30
Gases de escape (chimenea)	0,15	0,01
Turbinas	0	0,05
Condensador	0	0,03
Agua de refrigeración	0,55	0,01
Salida al eje del alternador	0,30	0,30
TOTAL	1	1

2. FACTORES QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO

En la Figura 14.4 se muestra el diagrama de Mollier (entalpía-entropía) de un ciclo de Rankine simple (ciclo 12341). Si despreciamos el trabajo de la bomba, $h_1 - h_4 \cong h_1 - h_3$. Por tanto, el rendimiento energético del ciclo será:

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{w_n}{q_c} = \frac{q_c + q_f}{q_c} = 1 - \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_4} \cong 1 - \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_3} \\
 &= 1 - \frac{(s_2 - s_3) \tan \alpha}{(s_2 - s_3) \tan \beta} = 1 - \frac{\tan \alpha}{\tan \beta}
 \end{aligned}$$

$\tan \alpha$ es la pendiente de la isobara en el condensador: es la temperatura del condensador.

tan β es la temperatura media del vapor en la caldera, es decir, la temperatura a la que se produciría el intercambio de calor de manera reversible:

$$\bar{T}_{\text{condensador}} (s_2 - s_3) = h_1 - h_3$$

Por tanto, el rendimiento térmico de un ciclo de Rankine se puede expresar en función de la temperatura media del vapor en la caldera y el condensador:

$$\boxed{h \cong 1 - \frac{\bar{T}_{\text{condensador}}}{\bar{T}_{\text{caldera}}}} \quad [14.4]$$

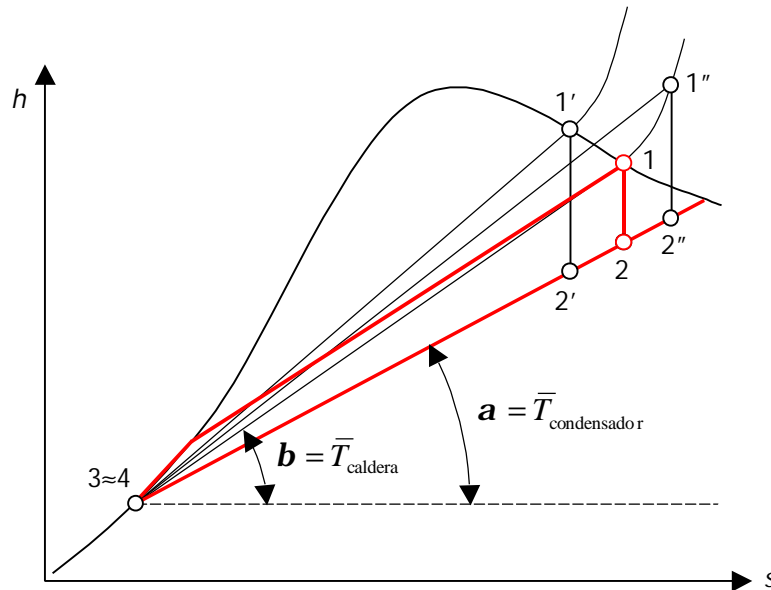


Figura 14.4 – Diagrama de Mollier de un ciclo de potencia. La pendiente de una isobara en este diagrama es la temperatura absoluta en ese punto.

Para mejorar el rendimiento (sin modificar el ciclo) hay tres opciones:

- Aumento de presión en caldera (estado 1'): aumenta el ángulo β .
- Sobrecalentamiento del vapor (estado 1''): aumenta el ángulo β .
- Reducción de presión en condensador: disminuye el ángulo α .

2.1 AUMENTO DE PRESIÓN EN CALDERA

El inconveniente del aumento de la presión del vapor en la caldera (1') es que el vapor de escape de la turbina (2') tenga título bajo, lo que provoca erosión en los álabes de la turbina. La norma de proyecto es $x_2 \geq 0,85$.

Existen algunas centrales supercríticas (> 22 MPa), en las que la evaporación se realiza sin burbujeo.

2.2 SOBRECALENTAMIENTO DEL VAPOR

Si se produce vapor sobrecalentado (1'') en vez de vapor saturado (1), se aumenta la temperatura media del vapor en la caldera, y además se evitan los títulos bajos a la salida de la turbina (2'').

El límite de sobrecalentamiento del vapor lo impone la resistencia térmica del material en los tubos de la caldera (resistencia mecánica y resistencia a la oxidación): aceros al carbono 370 °C, ferríticos 540 °C, austeníticos (inoxidables) 650 °C. La decisión del material se realiza por estudios económicos.

Las centrales de vapor con combustible fósil suelen trabajar en la caldera a 16-17 MPa, 540 °C. Las centrales nucleares operan a temperaturas menores; las hay de agua en ebullición (producen vapor saturado) o de agua a presión (supercríticas).

2.3 REDUCCIÓN DE PRESIÓN EN CONDENSADOR

La temperatura de condensación del vapor es superior a la del sistema de enfriamiento de que se disponga (mar, río, torre de enfriamiento). Los intervalos habituales son 30–45 °C (corresponde a presiones de saturación de 4,2–10 kPa).

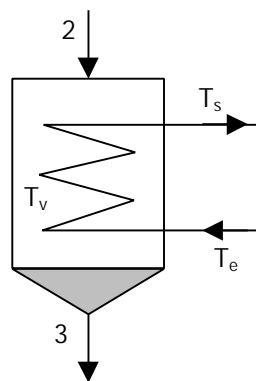


Figura 14.5 – Esquema de un condensador. El vapor (2) procede de la turbina, y condensa a temperatura T_v . El agua de refrigeración entra a T_e y sale a T_s .

3. MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO

3.1 CICLOS CON RECALENTAMIENTO

En ciclo de Rankine simple:

- Aumento de P caldera: inconveniente, bajo título salida turbina
- Sobrecalentamiento de vapor: límite, temperatura del material

Combinación de los dos efectos:

- Dividir la expansión de turbina en dos etapas
- Recalentamiento intermedio del vapor

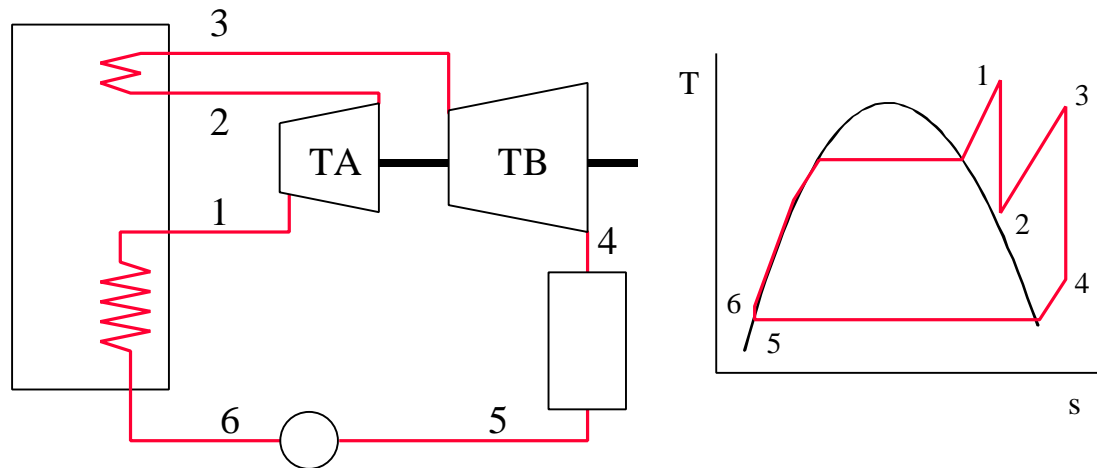


Figura 14.6 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor con recalentamiento.

Comparación del ciclo original con el de recalentamiento:

$$h_{345623} = 1 - \frac{h_4 - h_5}{h_3 - h_6}$$

$$h_{123456} = 1 - \frac{h_4 - h_5}{(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)} = 1 - \frac{h_4 - h_5}{(h_3 - h_6) + (h_1 - h_2)} > h_{345623}$$

Elección de la presión intermedia: Temperatura media termodinámica: recalentador > caldera

$$\left(\frac{\Delta h}{\Delta s} \right)_{23} > \left(\frac{\Delta h}{\Delta s} \right)_{61}$$

Aumentan Q, W: no necesariamente aumenta η

Temperatura final de la expansión intermedia (2): cerca de la línea de saturación

3.2 CICLOS REGENERATIVOS

Para precalentar el agua de entrada a la caldera:

- Mejora la temperatura media termodinámica en la calefacción
- Reduce irreversibilidad externa en caldera

3.2.1 Regeneradores abiertos

Son calentadores de contacto directo (de mezcla): el agua del condensador se calienta con una purga de la turbina (extracción o sangría).

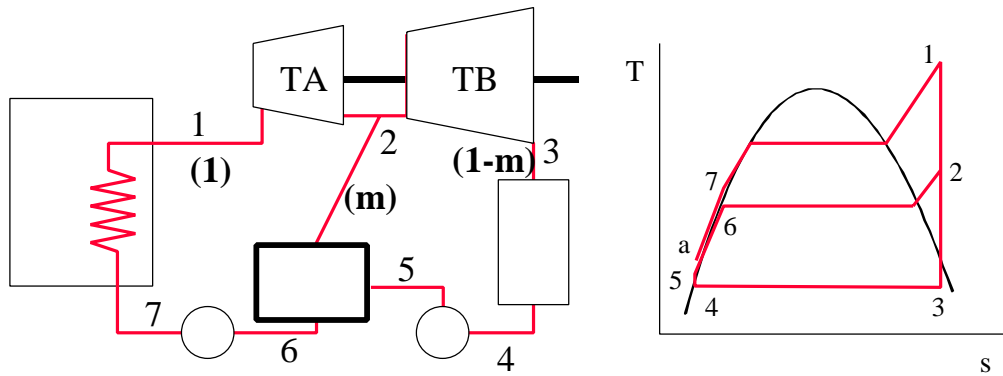


Figura 14.7 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor regenerativo con recalentador abierto.

Diseño: salida del calentador es líquido saturado (o ligeramente subenfriado: hasta 3 °C): de ahí, caudal de la sangría.

- Balance entálpico en el calentador:

$$0 = mh_2 + (1-m)h_5 - h_6 \quad \therefore \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_5}$$

Se usa como desaireador o desgasificador: P ~ 2 bar

- Aire que entra en condensador (¡a vacío!)
- Agua descompuesta en H₂ y O₂ a altas temp: muy oxidante
- Sólo una salida: líquido

Ventajas de los regeneradores abiertos:

- Sencillez: bajo precio
- Mejora el rendimiento

Inconvenientes:

- Dos bombas
- Dificultad de mezcla: burbujeo de vapor en líquido

3.2.2 Calentadores cerrados

Son intercambiadores de calor tipo carcasa y tubos.

El vapor extraído condensa en el exterior de los tubos: el agua de alimentación a caldera se precalienta.

Dos posibles diseños:

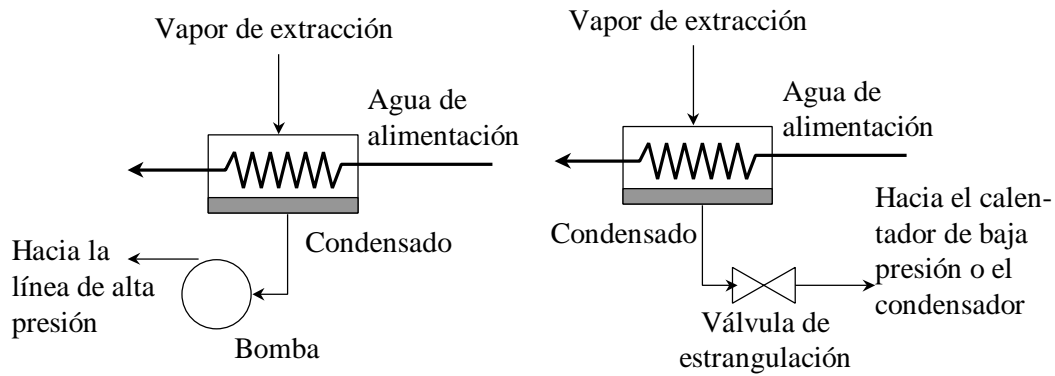


Figura 14.8 – Regeneradores cerrados: dos posibles diseños para volver a introducir en el ciclo el condensado empleado para el calentamiento.

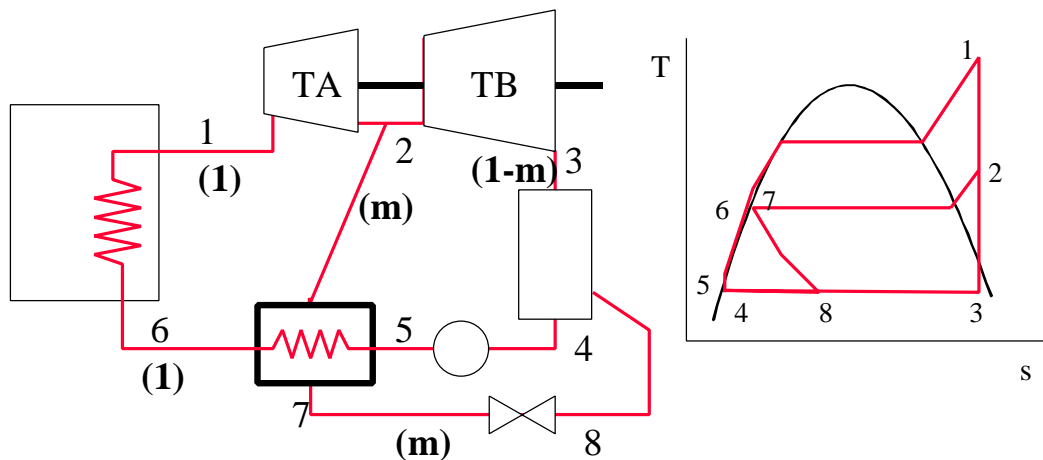


Figura 14.9 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor regenerativo con recalentador cerrado, que lleva el condensado aguas abajo (hasta el condensador).

Diseño: salida del calentador (6) es líquido subenfriado; aguas de condensado: líquido saturado o ligeramente subenfriado.

- Balance entálpico en el calentador:

$$0 = m(h_2 - h_7) + (h_5 - h_6) \quad \therefore \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_7}$$

Ventajas de los calentadores cerrados:

- Diferentes presiones en purgas y agua de alimentación
- Mejora el rendimiento
- Facilidad de intercambio de calor

Inconvenientes:

- Equipo más caro

3.2.3 Calentadores múltiples

Varios calentadores mejoran el rendimiento.

Elección del número: criterios económicos.

Uno abierto (desaireador), resto cerrados.

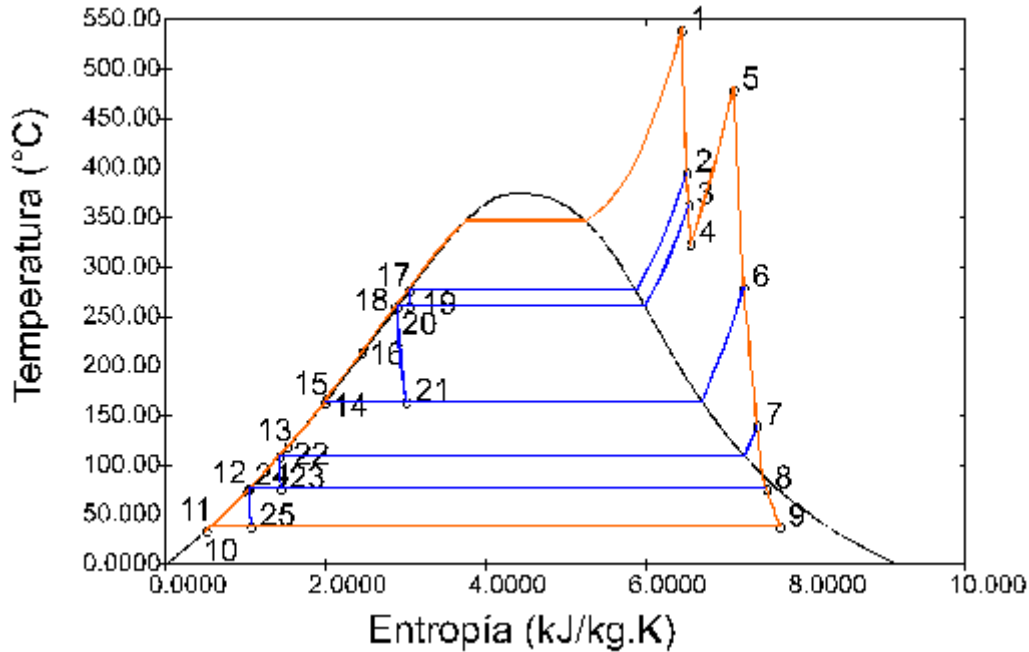
Cálculo de fracciones extraídas: balances energéticos en cadena, empezando por el regenerador de mayor presión.

Elección de presiones de sangrías: se suele dividir el calentamiento en tramos iguales de T.

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 431–478.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 201–211.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 487–535.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 688–721.

Estado	P kPa	T °C	v m³/kg	x -	h kJ/kg	s kJ/(kgK)
1	16000	540,0	0,02093		3410,30	6,4481
2	6200	396,3	0,04553		3166,61	6,5130
3	4825	363,6	0,05589		3110,69	6,5327
4	3500	324,5	0,07262		3043,22	6,5586
5	3500	480,0	0,09622		3405,60	7,0990
6	700	280,4	0,35778		3018,56	7,2265
7	145	141,0	1,30451		2754,56	7,3929
8	42	77,0	3,75071	0,978	2588,26	7,5109
9	7	39,0	19,07945	0,922	2384,66	7,6763
10	7	35,0	0,00101		146,57	0,5044
11	700	35,1	0,00101		147,53	0,5052
12	700	75,0	0,00103		314,45	1,0146
13	700	120,0	0,00106		504,10	1,5271
14	700	165,0	0,00111	0,000	697,06	1,9918
15	16000	168,1	0,00110		719,71	2,0047
16	16000	215,0	0,00117		925,58	2,4476
17	16000	260,0	0,00125		1133,90	2,8561
18	6200	277,7	0,00133	0,000	1224,68	3,0468
19	4825	261,7	0,00324	0,049	1224,68	3,0523
20	4825	261,7	0,00128	0,000	1143,28	2,9001
21	700	165,0	0,05980	0,216	1143,28	3,0103
22	145	110,3	0,00105	0,000	462,77	1,4223
23	42	77,0	0,23342	0,061	462,77	1,4405
24	42	77,0	0,00103	0,000	322,34	1,0395
25	7	39,0	1,36856	0,066	322,34	1,0684

Solución*1. Diagrama T-s:**2. Caudales de las extracciones de turbina: balances en los regeneradores.*

Balance en el primer regenerador cerrado (purga m_2):

$$m_2 h_2 + h_{16} = m_2 h_{18} + h_{17}$$

$$m_2 = (h_{17} - h_{16}) / (h_2 - h_{18}) = \mathbf{0,1073}.$$

Balance en el segundo regenerador cerrado (purga m_3):

$$m_3 h_3 + m_2 h_{19} + h_{15} = (m_2 + m_3) h_{20} + h_{16}$$

$$m_3 = [(h_{16} - h_{15}) - m_2 (h_{19} - h_{20})] / (h_3 - h_{20}) = \mathbf{0,1002}.$$

Balance en el regenerador abierto (purga m_6):

$$m_6 h_6 + (m_2 + m_3) h_{21} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{13} = h_{14}$$

$$m_6 = [(h_{14} - h_{13}) - (m_2 + m_3) (h_{21} - h_{13})] / (h_6 - h_{13}) = \mathbf{0,0240}.$$

Balance en el tercer regenerador cerrado (purga m_7):

$$m_7 h_7 + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{12} = m_7 h_{22} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{13}$$

$$m_7 = (1 - m_2 - m_3 - m_6) (h_{13} - h_{12}) / (h_7 - h_{22}) = \mathbf{0,0636}.$$

Balance en el cuarto regenerador cerrado (purga m_8):

$$m_8 h_8 + m_7 h_{23} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{11} = (m_7 + m_8) h_{24} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{12}$$

$$m_8 = [(1 - m_2 - m_3 - m_6) (h_{12} - h_{11}) - m_7 (h_{23} - h_{24})] / (h_8 - h_{24}) = \mathbf{0,0527}.$$

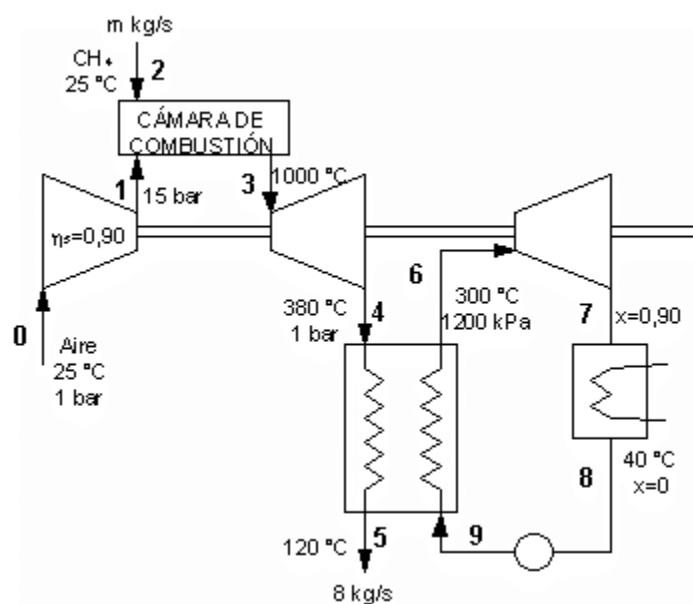
3. Rendimiento isoentrópico de la turbina de alta:

$s_{4s} = s_1 = 6,4481$ kJ/kg K, de donde (de las tablas del vapor) $h_{4s} = 2978,44$ kJ/kg.
 $\eta_s = (h_1 - h_4) / (h_1 - h_{4s}) = (3410,30 - 3043,22) / (3410,30 - 2978,44) = \mathbf{0,85}.$

Ejemplo 14.2

(Examen Junio 98) Se presenta el diagrama de flujo de un ciclo combinado gas-vapor (ciclo Brayton/ciclo de Rankine) que quema metano. El ciclo opera de la siguiente manera: se comprime adiabáticamente aire del ambiente (0), desde $T_0 = 25\text{ °C}$ y $P_0 = 1\text{ bar}$ hasta 15 bar (1), con un rendimiento isoentrópico de 0,90. El aire comprimido se mezcla en la cámara de combustión con el combustible (2); la mezcla aire/combustible tiene un gran exceso de aire. La combustión puede suponerse adiabática e isobara. Los productos de combustión (3) salen de la cámara de combustión a 1000 °C con un caudal de 8 kg/s , y se expanden en una turbina adiabática hasta 1 bar y 380 °C (4). Para aprovechar su elevado poder calorífico residual, antes de verter los humos a la atmósfera, alimentan el generador de vapor de un ciclo de Rankine, saliendo a 120 °C (5).

El generador de vapor produce vapor a 1200 kPa y 300 °C (6), que se expande en una turbina adiabática hasta la presión del condensador con un título de 0,90 (7); del condensador sale como líquido saturado a 40 °C (8). Se puede despreciar el trabajo de la bomba.



Datos y suposiciones:

- No hay pérdidas de presión ni calor en ningún punto del sistema.
- La combustión del metano es total (se quema todo) y completa (se quema totalmente), debido al gran exceso de aire.
- Considerar el aire como gas ideal, con $c_p = 1,00\text{ kJ/kgK}$, $k = 1,4$.
- Suponer que los humos de combustión son también gas ideal, con $c_p = 1,05\text{ kJ/kgK}$ y $R = 0,35\text{ kJ/kgK}$.
- La potencia calorífica inferior del metano es $PCI = 50140\text{ kJ/kg}$.

Calcular:

1. Potencia disponible en los gases de escape —es decir, su exergía, en unidades de energía por unidad de tiempo— en las condiciones de entrada al generador de vapor.
2. Temperatura de entrada del aire en la cámara de combustión.
3. Relación másica aire/combustible empleada en la cámara de combustión.
4. Caudal másico de agua en el ciclo de Rankine.
5. Potencia neta obtenida en la instalación (kW).
6. Rendimiento térmico de la instalación en función de la PCI del combustible; y rendimiento exergético del ciclo de Rankine en función de la exergía de los gases de escape de la turbina de gas.
7. Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor.

Solución

1.- Exergía del punto 4.

$$\begin{aligned}\dot{E}_4 &= \dot{m}_{\text{gases}}[(h_4 - h_0) - T_0(s_4 - s_0)] = \dot{m}_{\text{gases}}\left[c_p(T_4 - T_0) - T_0\left(c_p \ln \frac{T_4}{T_0} - R \ln \frac{P_4}{P_0}\right)\right] = \\ &= 8 \cdot \left[1,05 \cdot (380 - 25) - 298 \cdot \left(1,05 \cdot \ln \frac{653}{298} - 0,35 \cdot \ln \frac{1}{1}\right)\right] = \mathbf{1018,3 \text{ kW}}\end{aligned}$$

2.- Temperatura del punto 1.

Teniendo en cuenta que el compresor es adiabático irreversible, primero se calcula la temperatura del punto 1s con la ecuación de línea de estado de un proceso adiabático de un gas ideal ($PV^k = \text{cte}$) o con la ecuación de que la variación de la entropía entre 0 y 1s es nula:

$$\Delta s_{01s} = 0 \Rightarrow c_p \ln \frac{T_{1s}}{T_0} - R \ln \frac{P_{1s}}{P_0} = 0 \Rightarrow 1 \cdot \ln \frac{T_{1s}}{298} = \frac{2}{7} \cdot \ln \frac{15}{1} \Rightarrow T_{1s} = \mathbf{646 \text{ K}}$$

A partir del rendimiento isoentrópico del compresor se puede obtener la temperatura del punto 1:

$$\eta_s = \frac{h_{1s} - h_0}{h_1 - h_0} = \frac{c_p(T_{1s} - T_0)}{c_p(T_1 - T_0)} = 0,9 \Rightarrow T_1 = \mathbf{684,7 \text{ K}}$$

3.- Relación másica aire/combustible.

Como se dice que la cámara de combustión es adiabática, el calor de la reacción será nulo y la temperatura de salida de los gases será la temperatura adiabática de llama:

$$\begin{aligned}\Delta \dot{H}_r &= \Delta \dot{H}_r^0 + \sum_P \Delta \dot{H} - \sum_R \Delta \dot{H} = 0 \Rightarrow \\ 0 &= -\dot{m}_{\text{comb}} \cdot 50140 + 8 \cdot 1,05 \cdot (1000 - 25) - (8 - \dot{m}_{\text{comb}}) \cdot 1 \cdot (684,7 - 298) \Rightarrow \\ \dot{m}_{\text{comb}} &= 0,1024 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \Rightarrow \dot{m}_{\text{aire}} = 8 - \dot{m}_{\text{comb}} = 7,8976 \frac{\text{kg}}{\text{s}}\end{aligned}$$

$$AC = \frac{7,8976}{0,1024} = 77,125 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg CH}_4}$$

4.- Caudal de agua del ciclo de Rankine.

En el generador de vapor, el calor de los humos de escape del ciclo de Brayton es tomado por el agua del ciclo de vapor:

$$\dot{m}_{\text{gases}}(h_4 - h_5) = \dot{m}_{\text{agua}}(h_6 - h_9)$$

Como se dice que el trabajo de la bomba es despreciable el punto 9 tendrá las mismas propiedades que el 8. Mirando en la Tabla 21 del vapor de agua:

$$T_8 = 40 \text{ }^\circ\text{C}, x_8 = 0 \Rightarrow h_8 = h_9 = 167,45 \text{ kJ/kg}$$

Las propiedades del punto 6 se obtienen de la Tabla 22:

$$P_6 = 1200 \text{ kPa}, T_6 = 300 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow h_6 = 3046,9 \text{ kJ/kg}; s_6 = 7,0342 \text{ kJ/kg K}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$8 \cdot 1,05 \cdot (380 - 120) = \dot{m}_{\text{agua}} \cdot (3046,9 - 167,45) \Rightarrow \dot{m}_{\text{agua}} = \mathbf{0,76 \frac{\text{kg}}{\text{s}}}$$

5.- Potencia neta de toda la instalación.

La potencia neta se obtendrá sumando el trabajo obtenido en la turbina del ciclo de Rankine más el de la turbina del ciclo de Brayton y restando el del compresor de aire del ciclo de Brayton:

$$\dot{W}_n = \dot{W}_{67} + \dot{W}_{34} - \dot{W}_{01} = \dot{m}_{agua}(h_6 - h_7) + \dot{m}_{gases}(h_3 - h_4) - \dot{m}_{aire}(h_1 - h_0)$$

Las propiedades del punto 7 se obtienen de la Tabla 22:

$$P_7 = P_s (40^\circ\text{C}) = 7,4 \text{ kPa}, x_7 = 0,9 \Rightarrow h_7 = 2333,71 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_n = 0,76 \cdot (3046,9 - 2333,71) + 8 \cdot 1,05 \cdot (1000 - 380) - 7,8976 \cdot 1 \cdot (684,7 - 298) = \mathbf{2696,26 \text{ kW}}$$

6.- Rendimiento térmico de toda la instalación en función de la PCI del combustible.

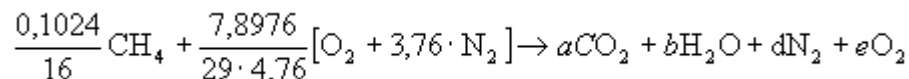
$$\eta_t = \frac{\dot{W}_n}{\dot{m}_{comb} PCI} = \frac{2696,26}{0,1024 \cdot 50140} = \mathbf{52,5 \%}$$

Rendimiento exergetico del ciclo de Rankine en función de la exergía de los gases de escape de la turbina de gas.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{67}}{\dot{E}_4} = \frac{0,76 \cdot (3046,9 - 2333,71)}{1018,3} = \mathbf{53,2 \%}$$

7.- Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor (punto 5).

La temperatura de rocío es la temperatura de saturación para la presión parcial del vapor de agua de la mezcla. Por lo tanto, primero hay que calcular cuál es esa presión parcial del agua en la mezcla de los gases de salida. Para ello se plantea la reacción real:



Ajustando los coeficientes estequiométricos para cada una de las sustancias se obtiene:

$$a = 6,4 \cdot 10^{-3}; b = 0,0128; d = 0,21512; e = 0,0444.$$

En función de la ley de Dalton se sabe que la presión parcial de un gas en una mezcla de gases ideales es igual al producto de la fracción molar (número de moles de esa sustancia entre número de moles totales) por la presión total de la mezcla:

$$p_v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{total}} P_{total} = \frac{0,0128}{0,0064 + 0,0128 + 0,21512 + 0,044} \cdot 100 = 4,6 \text{ kPa}$$

$$T_r(\text{punto 5}) = T_s(4,6 \text{ kPa}) (\text{Tabla 21}) \cong \mathbf{31^\circ\text{C}}$$

Ejemplo 14.3

(Examen Sept 98) En una central de potencia de vapor de agua que opera según un ciclo de Rankine la turbina se alimenta con vapor sobrecalentado a 40 bar y 500 °C. La condensación se realiza a 1 bar y el calor retirado en la condensación se transfiere a un segundo ciclo de Rankine diseñado para operar a baja temperatura que emplea R-134a como fluido de trabajo. Este ciclo opera sin sobrecalentamiento (es decir, la entrada en la turbina es vapor saturado) y con una temperatura de saturación máxima de 80 °C; la condensación del R-134a se verifica a 20 °C.

La potencia generada en el ciclo de vapor de agua es de 10.000 kW; parte se consume en la propia fábrica y el resto se aporta a la red eléctrica nacional. La potencia generada en el ciclo de R-134a se aporta a la red.

Suponiendo que no hay pérdidas de calor, despreciando el trabajo de las bombas y suponiendo expansiones reversibles en las turbinas de ambos ciclos calcular:

- El caudal de agua que circula por el primer ciclo de Rankine.
- El caudal de R-134a que circula por el segundo ciclo de Rankine.
- La potencia generada en el ciclo del R-134a.
- El rendimiento térmico del ciclo del R-134a.
- El rendimiento exergético de toda la instalación en función de la exergía ganada por el agua en la caldera. $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Nota: Las propiedades del R-134a vienen en las Tablas 25 y 26.

Solución

- a) Caudal de agua.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{\dot{W}}{h_1 - h_2}$$

Propiedades de los puntos:

$$P_1 = 40 \text{ bar} = 4000 \text{ kPa}; T_1 = 500^\circ\text{C} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow h_1 = 3.445 \text{ kJ/kg}; s_1 = 7,0909 \text{ kJ/kgK}$$

$$P_2 = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}; s_2 = s_1 = 7,0909 \text{ kJ/kgK} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow x_2 = 0,956; h_2 = 2.576 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{10.000 \text{ kW}}{3.445 - 2.576} = 11,51 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

- b) Caudal de R-134a.

$$\dot{Q}_{\text{cond}H_2O} = \dot{Q}_{\text{cald}R-134a} \Rightarrow \dot{m}_{H_2O} (h_2 - h_3) = \dot{m}_{R-134a} (h_A - h_C)$$

Propiedades de los puntos:

$$P_3 = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}; x_3 = 0 \text{ (L.S.)} \Rightarrow (\text{Tabla 22}) \Rightarrow h_3 = 417,51 \text{ kJ/kg}; s_3 = 1,3027 \text{ kJ/kgK}$$

$$T_A = 80^\circ\text{C}; x_A = 1 \text{ (V.S.)} \Rightarrow (\text{Tabla 25}) \Rightarrow h_A = 280,4 \text{ kJ/kg}; s_A = 0,888 \text{ kJ/kgK}$$

$$T_C = 20^\circ\text{C}; x_C = 0 \text{ (L.S.)} \Rightarrow (\text{Tabla 25}) \Rightarrow h_C = 78,8 \text{ kJ/kg}; s_C = 0,299 \text{ kJ/kgK}$$

$$\dot{m}_{R-134a} = 123,24 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

- c) Potencia generada en el ciclo del R-134a.

$$\dot{W}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a} (h_A - h_B)$$

Propiedades de los puntos:

$$T_B = 20^\circ\text{C}; s_B = s_A = 0,888 \text{ kJ/kg/K} \Rightarrow (\text{Tabla 25}) \Rightarrow x_B = 0,947; h_B = 251,6 \text{ kJ/kg.}$$

$$\dot{W}_{R-134a} = 3.546 \text{ kW}$$

- d) Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.

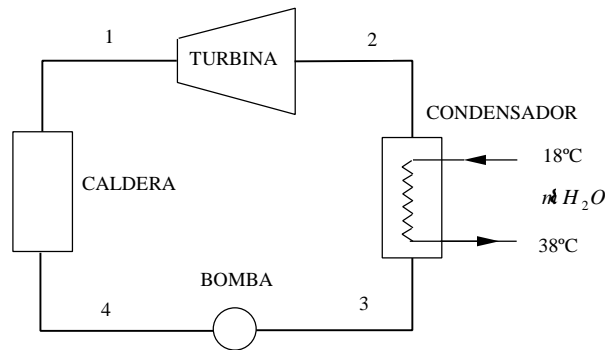
$$\eta_{R-134a} = \frac{\dot{W}_{R-134a}}{\dot{Q}_{\text{cald}R-134a}} = \frac{3.546}{123,24 \cdot (280,4 - 78,8)} = 14,27\%$$

e) Rendimiento exergético de toda la instalación.

$$h_{ex} = \frac{\dot{W}_{H_2O} + \dot{W}_{R-134a}}{\Delta \dot{e}_{H_2O 1-3}} = \frac{13.546}{\dot{m}_{H_2O} [(h_1 - h_3) - T_0 (s_1 - s_3)]} = 90,35\%$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 14.1.** Una planta termoeléctrica funciona con vapor de agua como fluido de trabajo, en un ciclo Rankine. El vapor que entra a la turbina es saturado a 6 MPa y del condensador sale líquido saturado a la presión de 7,5 kPa. La potencia neta obtenida es de 120 MW. Hallar para el ciclo: (a) rendimiento térmico; (b) relación de trabajos (trabajo de bomba/trabajo de turbina); (c) flujo másico de vapor; (d) calor absorbido por el fluido de trabajo a su paso por la caldera (MW); (e) calor cedido por el fluido de trabajo en el condensador (MW); (f) flujo másico de agua de refrigeración en el condensador (kg/h) si el agua entra en el condensador a 18 °C y sale a 38 °C; (g) rendimiento exergético. Temperatura ambiente $T_0 = 298$ K.



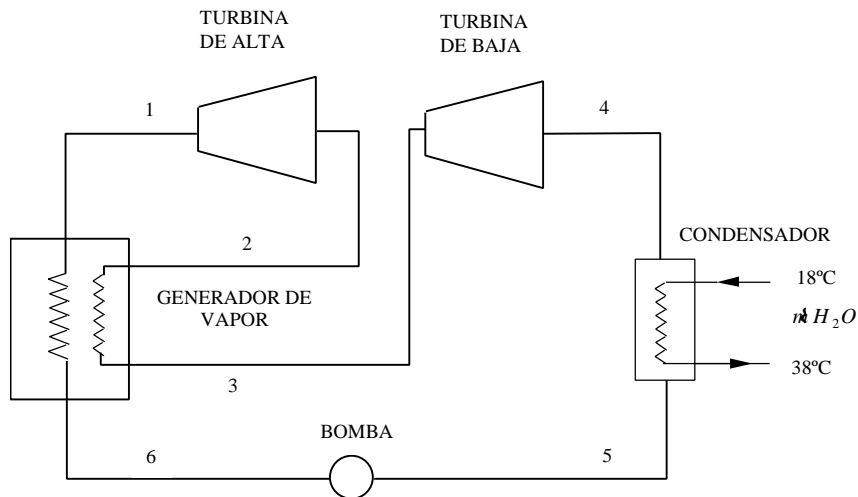
Solución: (a) 36,2 %; (b) 0,63 %; (c) $0,457 \cdot 10^6$ kg/h; (d) 331 MW; (e) 211 MW; (f) $9,10 \cdot 10^6$ kg/h; (g) 92,1 %.

- 14.2.** Rehacer el problema 1 suponiendo que el rendimiento isoentrópico de la turbina es de 88 % y en la bomba es de 85 %. Determinar para este ciclo (comparando con los resultados del problema anterior): (a) rendimiento térmico; (b) relación de trabajos; (c) flujo másico de vapor (en kg/h) si la potencia neta de salida es de 120 MW; (d) calor transferido por unidad de tiempo al fluido de trabajo en la caldera en MW; (e) el calor transferido por unidad de tiempo por el vapor que condensa (MW); (f) flujo másico de agua de refrigeración si entra a 18 °C y sale a 38 °C; (g) rendimiento exergético. Temperatura ambiente $T_0 = 298$ K.

Solución: (a) 31,8 %; (b) 0,85 %; (c) $0,521 \cdot 10^6$ kg/h; (d) 377 MW; (e) 257 MW; (f) $11,1 \cdot 10^6$ kg/h; (g) 81 %.

- 14.3.** Una planta termoeléctrica opera con un ciclo Rankine con sobrecalentamiento y recalentamiento utilizando como fluido de trabajo, vapor de agua. Este entra en la primera etapa de la turbina a 6 MPa y 450 °C y se expande hasta 600 kPa. Luego se recalienta hasta 350 °C antes de entrar en la segunda etapa de la turbina, donde se expande hasta la presión del condensador de 7,5 kPa. La potencia neta obtenida es de 120 MW. Las turbinas y la bomba son isoentrópicas. Hallar:

- El rendimiento térmico del ciclo.
- El flujo másico de vapor (kg/h).
- El flujo másico de agua de refrigeración en el condensador (kg/h).
- Rendimiento exergético. Temperatura ambiente $T_0 = 298$ K.



Solución: (a) 38,6 %; (b) $0,315 \cdot 10^6$ kg/h; (c) $8,20 \cdot 10^6$ kg/h; (d) 92,7 %.

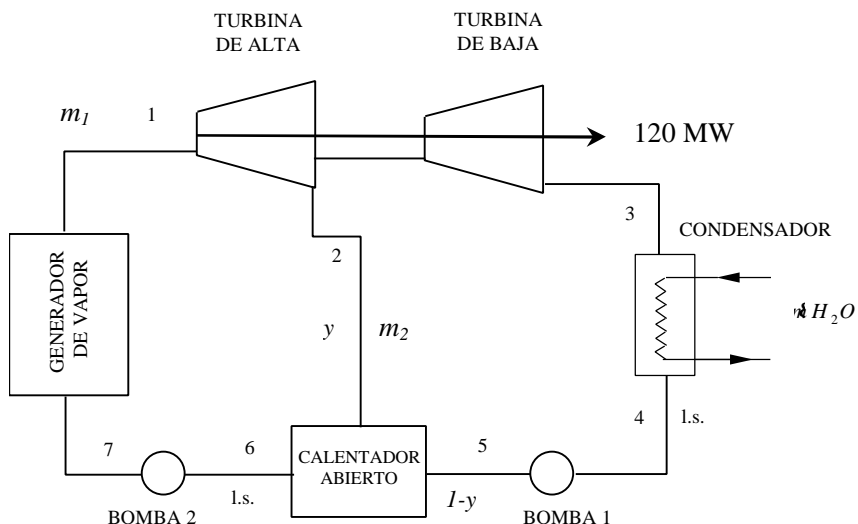
14.4. Rehacer el problema anterior suponiendo un rendimiento isoentrópico de 88 % para cada etapa de la turbina.

Solución: (a) 34,6 %; (b) $0,358 \cdot 10^6$ kg/h; (c) $9,77 \cdot 10^6$ kg/h; (d) 82,7 %.

14.5. Un ciclo de potencia regenerativo opera con un calentador abierto del agua de alimentación. El vapor de agua entra en la turbina a 6 MPa y 450 °C y se expande hasta 600 kPa. Parte del vapor es extraído y enviado al calentador abierto del agua de alimentación que opera a 600 kPa. El resto de vapor se expande en la segunda etapa de la turbina hasta la presión del condensador de 7,5 kPa. La salida del calentador es líquido saturado a 600 kPa. Las turbinas y la bomba operan reversiblemente. Si la potencia neta del ciclo es de 120 MW, hallar:

(a) El rendimiento térmico.

(b) El flujo másico de vapor que entra en la primera etapa de la turbina (kg/h).

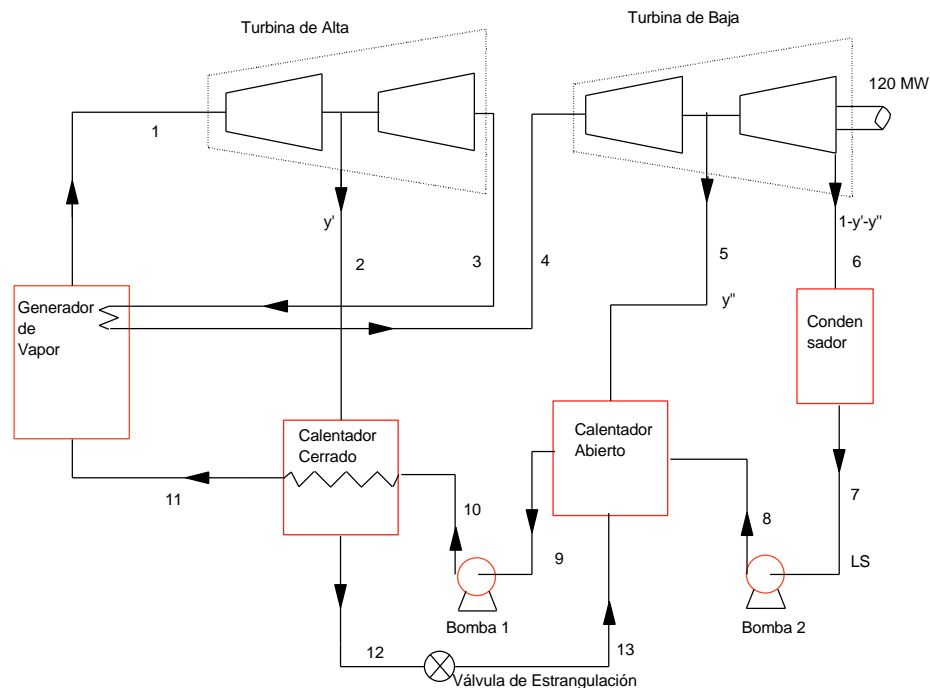


Solución: (a) 41,0 %; (b) $0,401 \cdot 10^6$ kg/h.

14.6. Un ciclo de potencia regenerativo con recalentamiento, tiene dos calentadores de agua de alimentación: uno cerrado y el otro abierto. El vapor entra en la primera turbina a 6 MPa y 450 °C y se expande hasta 600 kPa. Luego el vapor es recalentado hasta 350 °C antes de entrar en

la segunda turbina, donde se expande hasta la presión del condensador que es de 7,5 kPa. Se extrae vapor de la primera turbina a 2 MPa para alimentar el calentador cerrado del agua de alimentación. Esta corriente deja el calentador cerrado como líquido saturado a 2 MPa. El condensado es llevado a través de una válvula de estrangulación al calentador abierto. Se extrae vapor de la segunda turbina a 200 kPa para alimentar el calentador abierto del agua de alimentación, que opera a 2 bar. La corriente que sale del calentador abierto es líquido saturado a 200 kPa. El agua entra en el generador de vapor a 200 °C y 6 MPa. La potencia neta obtenida en el ciclo es de 120 MW. No existe transferencia de calor entre los distintos componentes del sistema y el entorno. Si el fluido de trabajo no experimenta irreversibilidades a su paso por los equipos de la planta, hallar:

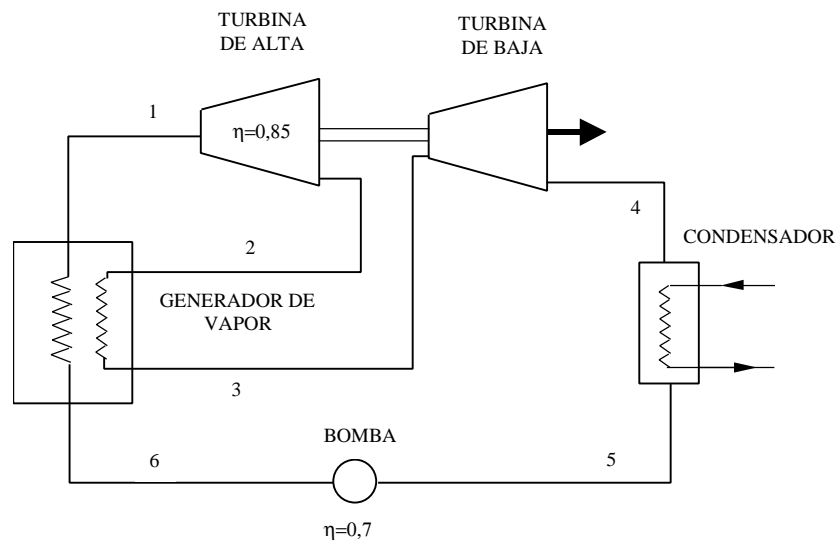
- Rendimiento térmico del ciclo.
- Flujo másico de vapor que entra en la primera etapa de la turbina (kg/h).



Solución: (a) 41,05 %; (b) $0,375 \cdot 10^6$ kg/h.

14.7. En una planta de potencia se trabaja en una primera turbina con vapor de 5 MPa y 450 °C, con rendimiento 0,85. El vapor de salida es de 8 bar. Este vapor se recalienta hasta 400 °C y alimenta una segunda fase de turbina cuyo consumo específico de vapor es de 4,2 kg/kWh. La temperatura del condensador es de 30 °C. Temperatura ambiente 20 °C. Tomar la temperatura de la caldera y del recalentador como 1000 °C. Rendimiento de la bomba 0,7. Calcular:

- Rendimiento térmico del ciclo.
- Rendimiento exergético en función de la exergía tomada por el fluido y en función de la aportada por el combustible.
- Pérdida de exergía en la segunda fase de la turbina.
- Análisis y balance exergético.



Solución: (a) 35,4 %; (b) 83,8 %; 46 %; (c) 117,2 kJ/kg.

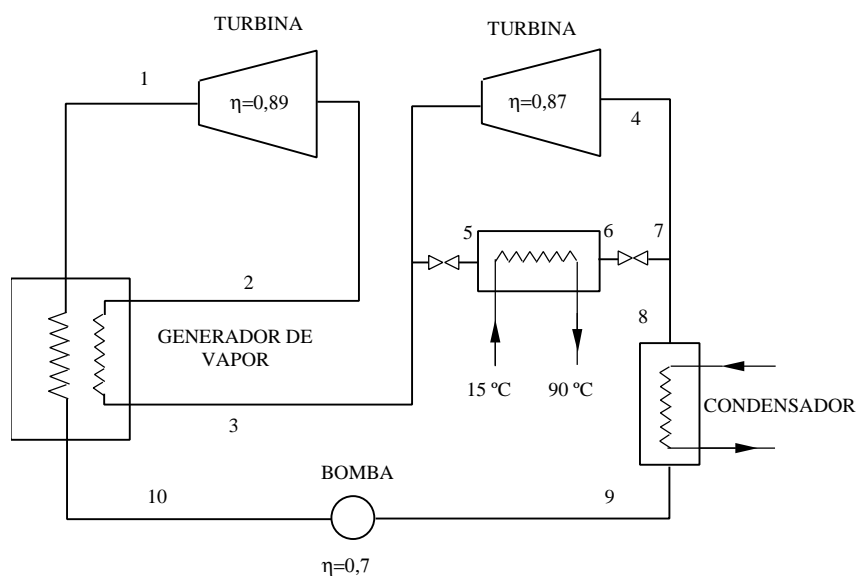
- 14.8.** Vapor a 10 MPa y 450 °C entra en una turbina cuyo rendimiento isoentrópico es de 0,89. Sale a 2 MPa y vuelve al recalentador de la caldera, donde se calienta a presión constante hasta 430 °C.

Este vapor se divide en dos flujos, un 60 % se descarga en la turbina de baja expansionándose hasta 10 kPa con rendimiento isoentrópico de 0,87, de donde pasa al condensador.

El 40 % restante se estrangula hasta 500 kPa y se condensa hasta líquido saturado, utilizándose el calor retirado para calefacción. El líquido saturado se estrangula y se lleva también al condensador. Las aguas totales recogidas se bombean hasta 10 MPa (rendimiento isoentrópico 0,7) para introducirlas en la caldera.

Se supone que no hay pérdidas de presión ni fugas de vapor en los diferentes conductos y que las bombas y turbinas son adiabáticas.

El calor retirado para calefacción, calienta agua a 100 kPa desde 15 °C hasta 90 °C. Temperatura ambiente 15 °C.



Calcular:

- (a) El trabajo neto obtenido por kg de vapor que entra en la turbina de alta presión.

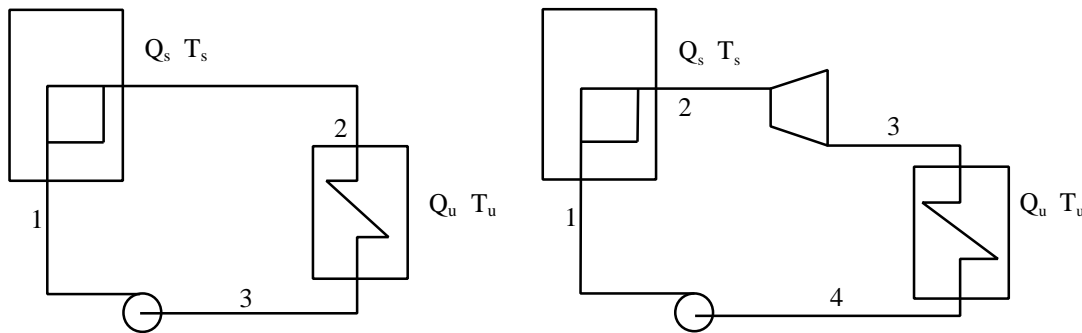
(b) Rendimiento térmico de la instalación y el exergético en función de la disponibilidad ganada por el fluido en la caldera.

Solución: (a) 883,3 kJ/kg; (b) 56,3 %; 62,5 %.

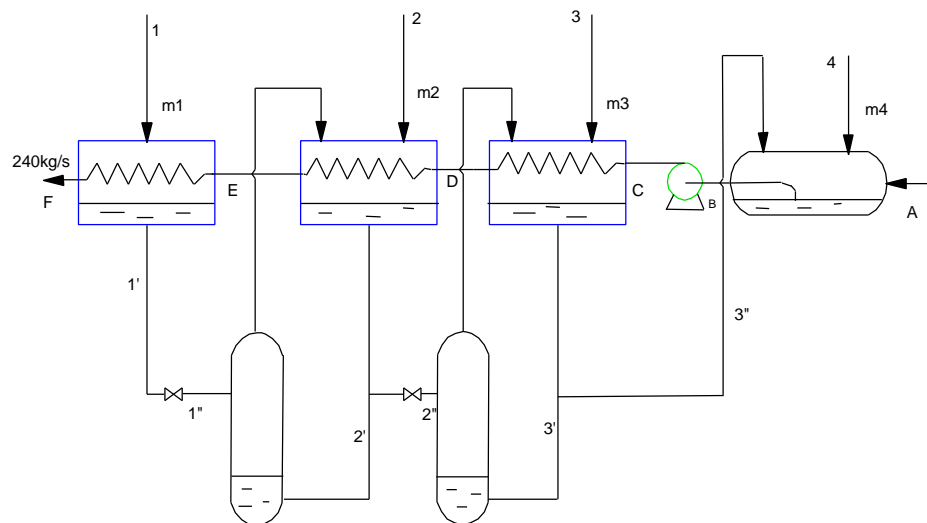
- 14.9.** El suministro de agua caliente de calefacción en un pueblo se realiza mediante un circuito cerrado de agua a 2 bar; la instalación consta de una caldera, una red de tuberías, un conjunto de intercambiadores de calor (radiadores) y una bomba de circulación que compensa las pérdidas de presión en el circuito. La caldera produce 10 kg/s de vapor saturado a 2 bar (2), y la temperatura de la cámara de combustión es $T_s = 1920^\circ\text{C}$. El conjunto de intercambiadores puede modelizarse como un único condensador del que sale líquido saturado (3), que mantienen constante la temperatura $T_u = 25^\circ\text{C}$ de las casas mediante un aporte de calor Q_u . La bomba, cuyo trabajo puede despreciarse, devuelve el agua a la caldera como líquido saturado (1).

Se estudia reemplazar esta instalación por una de cogeneración, aumentando la presión en caldera hasta 3 MPa, e intercalando entre ésta y el condensador una turbina que puede suponerse reversible.

Determinar la irreversibilidad generada en los dos casos, así como los respectivos rendimientos exergéticos. Suponer $T_0 = 15^\circ\text{C}$.



- 14.10.** El diagrama representa la batería final de calentadores de agua en una central de potencia. Los datos conocidos se detallan en la tabla adjunta. Temperatura ambiente: 20°C . Rendimiento de la bomba = 0,7.



- (a) Determinar M_A .

(b) Calcular la pérdida de exergía en el calentador N°3.

Estado	1	2	3	4	A	B	C	D	E	F
P (MPa)	2,5	1,8	1	0,4			6			
T (°C)	280	410	340	240	100			175	200	220
h (kJ/kg)	2961,13	3273,6	3137,34	2943,78				743,85		

Solución: (a) $M_A = 192,84$ kg/s; (b) 1392,3 kW.

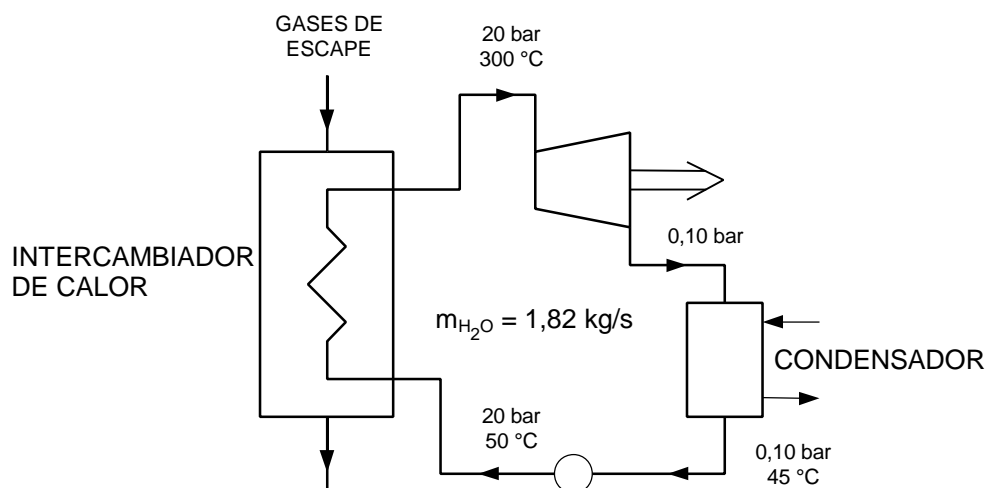
14.11. (Examen 19/6/95) Se propone utilizar la planta de vapor simple representada en la figura, con el fin de aprovechar parte de la energía residual de los gases de escape provenientes de un gran motor diesel marino. Los gases de escape entran en el intercambiador de calor a la temperatura de 360 °C y presión de 1,0 bar, con un caudal másico de 30,5 kg/s. Se ha estimado que hay unas pérdidas de calor de 200 kW desde el intercambiador de calor hacia el entorno. El entorno se encuentra a una temperatura de 30 °C y una presión de 1,0 bar.

(a) Determinar la potencia disponible en los gases de escape —es decir, su exergía, en unidades de energía por unidad de tiempo— en las condiciones de entrada al intercambiador de calor. Para estos cálculos, se puede suponer que los gases de escape tienen comportamiento de gas perfecto, con $c_p = 1,026$ kJ/kgK.

(b) Determinar la irreversibilidad o pérdida de exergía asociada al intercambiador de calor (en kW), y comentar las razones que explican el valor obtenido.

(c) Calcular el rendimiento exergético de la turbina si el vapor la abandona con un título de 0,908, y se pierden 40 kW de calor hacia el entorno.

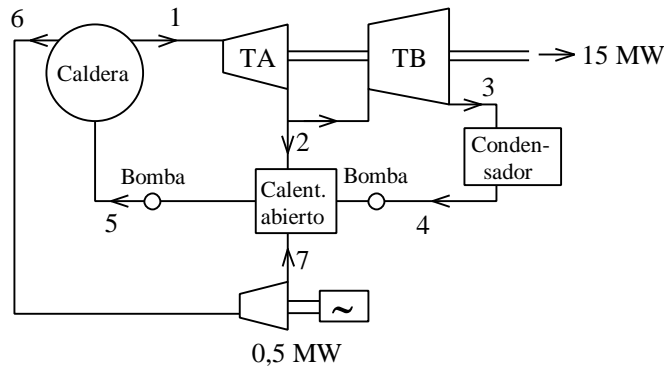
(d) Calcular el calor retirado en el condensador; comparar este valor con la variación de exergía del fluido de trabajo.



14.12. (Examen 12/9/95) La propulsión de un barco se efectúa mediante una planta de potencia de vapor, que se muestra esquemáticamente en la figura. La turbina de alta (T.A.) y la de baja (T.B.) desarrollan de modo conjunto una potencia axial de 15 MW, que se comunica a las hélices; y otra turbina por separado desarrolla una potencia de 0,5 MW, que alimenta un generador eléctrico. La caldera suministra vapor a la turbina de alta y a la del generador a 60 bar y 500 °C. El vapor de escape de ambas turbinas es de 5 bar, y el rendimiento isoentrópico de ambas es de 0,9. El vapor de escape de la T.B. entra al condensador a 0,1 bar con un título de 0,89, y el condensado abandona el condensador a 30 °C. El calentador del agua de alimenta-

ción es de tipo abierto, y la entalpía específica del agua de alimentación que abandona el calentador es de 600 kJ/kg. Refiriéndose a la figura y despreciando el trabajo de las bombas, calcular:

- el flujo másico de vapor que entra en cada una de las tres turbinas;
- el rendimiento térmico del ciclo, en función de una producción total de turbinas de 15,5 MW.



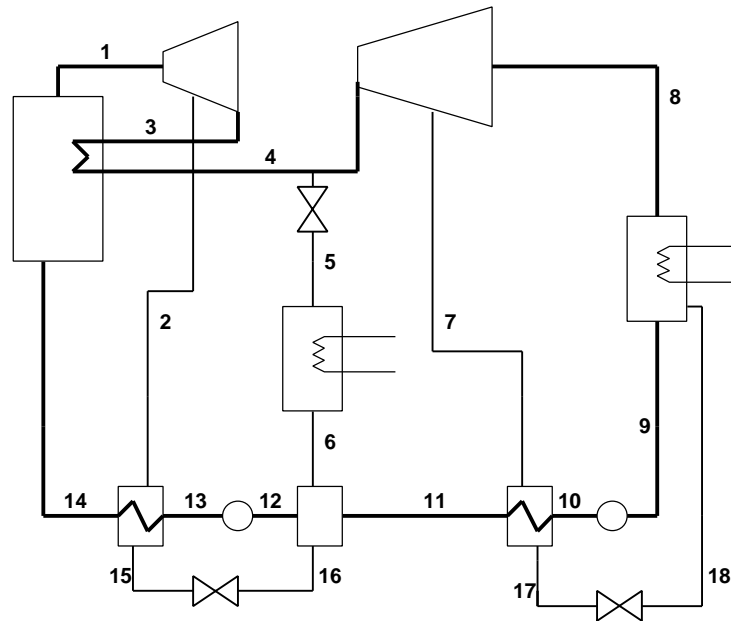
14.14. (Examen 14/9/96) Se representa el diagrama de flujo de una central de vapor regenerativa con recalentamiento y con cogeneración, y en la tabla adjunta se dan los valores de las propiedades termodinámicas de todos los estados, excepto el 3. El caudal total que circula es de 1 kg/s y los caudales de las extracciones son: $m_2 = 0,185$ kg/s, $m_5 = 0,13$ kg/s, $m_7 = 0,08$ kg/s. El calor retirado en la cogeneración se utiliza para calentar agua de calefacción a 1 bar ($c_p = 4,18$ kJ/kgK) desde 10 °C a 90 °C. La temperatura ambiente es: $T_0 = 288$ K. Se pide:

Calcular la entalpía y la entropía del punto 3 sabiendo que la turbina de alta tiene un rendimiento isoentrópico de 0,85.

Calcular el caudal de agua que debe circular por el circuito de calefacción.

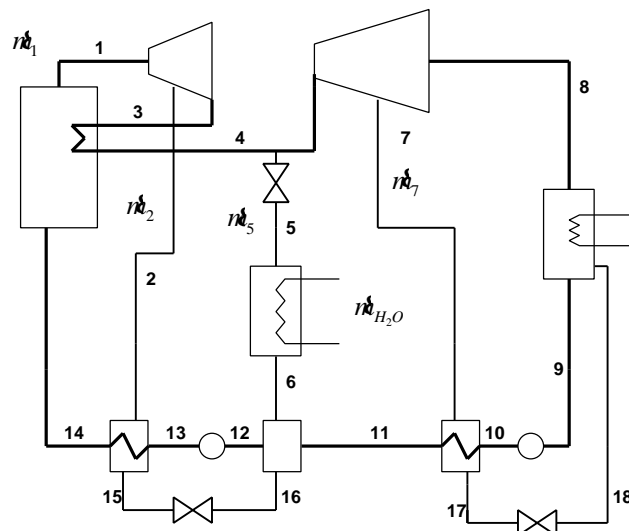
Determinar el trabajo neto, el rendimiento térmico y el exergético de la instalación.

Estado	P kPa	T °C	x	h kJ/kg	s kJ/kgK
1	12000	480,0		3295,70	6,4199
2	5000	355,9		3086,76	6,4792
3	2000				
4	2000	450,0		3357,85	7,2857
5	1000	443,9		3357,85	7,6009
6	1000	179,9	0,000	762,61	2,1382
7	150	170,3		2813,41	7,5150
8	8	41,5	0,944	2441,74	7,7994
9	8	41,5	0,000	173,86	0,5925
10	1000	41,6		174,92	0,5925
11	1000	108,0		453,46	1,3955
12	1000	147,9		623,34	1,8191
13	12000	149,0		635,23	1,8191
14	12000	230,0		992,69	2,5921
15	5000	263,9	0,000	1154,5	2,9206
16	1000	179,9	0,195	1154,5	3,0032
17	150	111,3	0,000	466,98	1,4332
18	8	41,5	0,122	466,98	1,5240



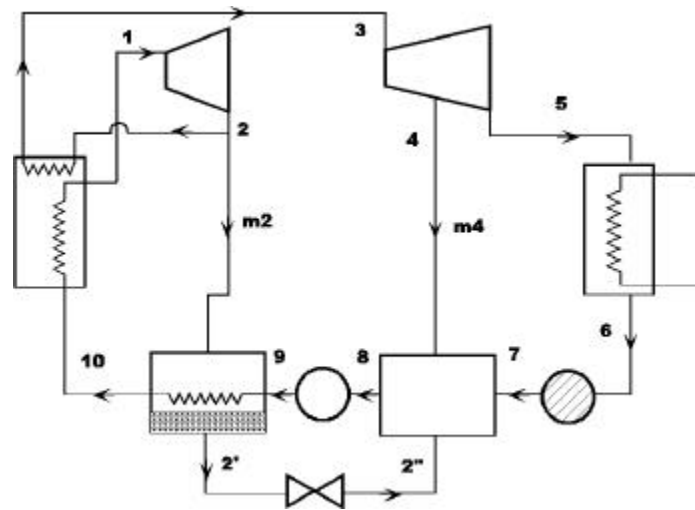
14.15. (Examen 18/9/97) Se representa el diagrama de flujo de una central de vapor regenerativa con recalentamiento y con cogeneración, y en la tabla adjunta se dan los valores de las propiedades termodinámicas de todos los estados. El calor retirado en la cogeneración se utiliza para calentar agua de calefacción a 1 bar ($C_p=4,18 \text{ kJ/kgK}$) desde 15°C a 80°C . La temperatura media en la caldera es de 850°C . La temperatura ambiente es $T_0=288 \text{ K}$. Sabiendo que la potencia neta de la planta es de 15 MW , se pide:

- 1) Calcular el caudal total que circula por la instalación y los caudales de las extracciones 2, 5 y 7 (\dot{m}_1 , \dot{m}_2 , \dot{m}_5 y \dot{m}_7).
- 2) Calcular el caudal de agua de calefacción que circula por el circuito de cogeneración (\dot{m}_{H_2O}).
- 3) Determinar el rendimiento térmico de la instalación.
- 4) Determinar el rendimiento exergético de la instalación en función de la exergía tomada por el vapor en la caldera y en función de la aportada por la caldera.



Estado	P kPa	T °C	x	h kJ/kg	s kJ/kg·K
1	12000	480,0		3295,70	6,4199
2	5000	355,9		3086,76	6,4792
3	2000	252,0		2907,29	6,5543
4	2000	450,0		3357,85	7,2857
5	1000	443,9		3357,85	7,6009
6	1000	179,9	0,000	762,61	2,1382
7	150	170,3		2813,41	7,5150
8	8	41,5	0,944	2441,74	7,7994
9	8	41,5	0,000	173,86	0,5925
10	1000	41,6		174,92	0,5925
11	1000	108,0		453,46	1,3955
12	1000	147,9		623,34	1,8191
13	12000	149,0		635,23	1,8191
14	12000	230,0		992,69	2,5921
15	5000	263,9	0,000	1154,5	2,9206
16	1000	179,9	0,195	1154,5	3,0032
17	150	111,3	0,000	466,98	1,4332
18	8	41,5	0,122	466,98	1,5240

14.18. (Examen Sept 99) Una central de vapor cuyo diagrama se dibuja presenta las siguientes características:



Estado	P [kPa]	T [°C]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg K]	Observaciones
1	14000	500	3323,80	6,3937	
2	4000				Irreversib. $i_{12}=18,06$ kJ/kg
2'	4000	250,33	1087,39	2,7965	l.s.
3	4000	450			
4	500	200	2855,10		
5	4,8	32			Título $x=0,90$
6					l.s.
7					Se desprecia w_{67}
8					l.s.
9					De 8 a 9 $\eta_s=0,80$
10	14000	250			

Temperatura ambiente $T_0=288$ K. Temperatura de caldera y recalentador, 973 K.

Se pide:

- a) Diagrama h-s del ciclo.
- b) Los caudales m_2 y m_4 (kg por kg que pasa por caldera en 1).
- c) El rendimiento térmico del ciclo.
- d) El rendimiento exergético en función de la exergía ganada por el fluido en caldera y recalentador.
- e) El rendimiento exergético en función de la exergía aportada por el combustible.

Tema 15 - CICLOS FRIGORÍFICOS

ÍNDICE

1. BIBLIOGRAFÍA	15.1
2. PROBLEMAS RESUELTOS	15.2
3. PROBLEMAS PROPUESTOS.....	15.4

1. BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 577–606.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 223–236.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 536–569.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 733–758.

2. PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 15.1

Un sistema de refrigeración por compresión de vapor emplea Freón-12 con un caudal másico de 6 kg/min. El refrigerante entra en el compresor como vapor saturado a 1,5 bar, y sale a 7 bar. El rendimiento isentrópico del compresor es del 70 %. El fluido abandona el condensador como líquido saturado. La temperatura de la cámara es de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la del ambiente $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. No hay pérdidas de calor ni de presión en el circuito de refrigerante. Se pide:

- Representar el proceso en un diagrama termodinámico (T-s ó P-h).
- Máximo coeficiente de operación de un equipo frigorífico que opere entre estos dos focos.
- Coeficiente de operación real de este ciclo.
- Capacidad de refrigeración, en kW.
- Rendimiento exergético de la instalación.

Solución

Diagrama de flujo:

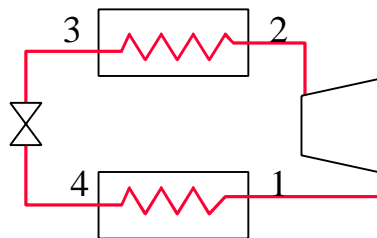


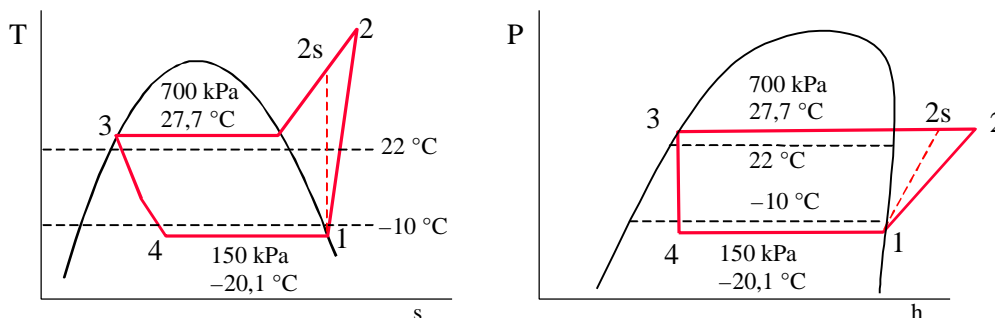
Tabla de propiedades termodinámicas (en negrita las dos propiedades que definen cada estado):

Estado	<i>P</i> (kPa)	<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>h</i> (kJ/kg)	<i>s</i> (kJ/kg K)	<i>x</i>
1	150	$-20,1$	179,07	0,7103	1
2s	700		206,24	0,7103	-
2	700		217,88		-
3	700	27,7	62,24		0
4	150	$-20,1$	62,24		

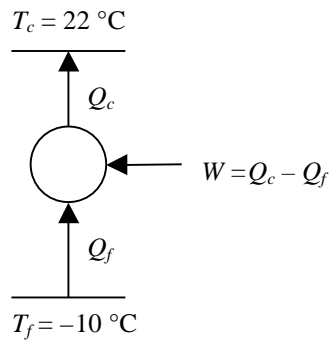
h_{2s} se deduce interpolando con *s* en la tabla de 700 kPa.

h_2 se deduce a partir del rendimiento del compresor: $h_2 = h_1 + (h_{2s} - h_1)/0,7$

a) Diagramas termodinámicos:



b) Máximo coeficiente de operación de un equipo frigorífico que opere entre estos dos focos.



EL COP de la máquina reversible será

$$\underline{\underline{COP_{\max}}} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c - \dot{Q}_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{263}{32} = \underline{\underline{8,22}}$$

c) Coefficiente de operación real de este ciclo:

$$\underline{\underline{COP}} = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{W}} = \frac{m(h_1 - h_4)}{m(h_2 - h_1)} = \frac{179,07 - 62,24}{217,88 - 179,07} = \frac{116,83}{38,81} = \underline{\underline{3,01}}$$

d) Capacidad de refrigeración, en kW.

$$\underline{\underline{Q_f}} = m(h_1 - h_4) = (6/60)[\text{kg/s}] (116,83)[\text{kJ/kg}] = \underline{\underline{11,68 \text{ kW}}}$$

e) Rendimiento exergetico de la instalación.

$$\underline{\underline{h_{ex}}} = \frac{\Delta \dot{Q}_{\text{cámara}}}{\dot{W}} = \frac{-\dot{Q}_f \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)}{-\dot{W}} = COP \left|1 - \frac{T_0}{T_f}\right| = 3,01 \left|1 - \frac{295}{263}\right| = 0,366 = \underline{\underline{36,6 \%}}$$

3. PROBLEMAS PROPUESTOS

- 15.1.** Un ciclo ideal de refrigeración con vapor trabaja con freón 12, y se comunica térmicamente con un foco frío a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un foco caliente a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. El vapor saturado entra al compresor a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y a la salida del condensador es líquido saturado a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. El flujo másico de refrigerante es $0,008\text{ kg/s}$. Determinar (a) la potencia del compresor, en kW; (b) la capacidad de refrigeración, en toneladas; (c) el coeficiente de operación, y (d) el coeficiente de operación de un ciclo de Carnot que opera entre los focos caliente y frío a 40 y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Solución: (a) $0,0747\text{ kW}$; (b) $0,277\text{ ton}$; (c) $13,03$; (d) $14,65$.

- 15.2.** Modificar el problema anterior considerando diferencias de temperatura entre el refrigerante y los focos caliente y frío. En el compresor entra vapor saturado a $12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Del condensador sale líquido saturado a $1,4\text{ MPa}$. Determinar (a) la potencia del compresor, en kW; (b) la capacidad de refrigeración, en ton; (c) el coeficiente de operación.

Solución: $0,1627\text{ kW}$; (b) $0,2316\text{ ton}$; (c) 5 .

- 15.3.** Reconsiderar el ciclo de refrigeración por compresión de vapor del problema anterior, pero considerando que el compresor tiene un rendimiento isoentrópico del 80% y que el líquido sale del condensador a $48\text{ }^{\circ}\text{C}$. Determinar (a) la potencia del compresor, en kW; (b) la capacidad de refrigeración, en ton; (c) el coeficiente de operación; (d) la pérdida de exergía en el compresor y en la válvula de expansión, en kW, para $T_0 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Solución: (a) $0,203\text{ kW}$; (b) $0,251\text{ ton}$; (c) $4,35$; (d) $0,0378\text{ kW}$; $0,02308\text{ kW}$.

- 15.4.** Se dispone de dos ciclos acoplados: uno de Rankine, donde el trabajo obtenido se emplea en el compresor de un ciclo frigorífico. Ambos ciclos trabajan con freón-12. Temperatura ambiente, 293 K .

Ciclo frigorífico: potencia de 280 ton en una cámara mantenida a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Compresión isoentrópica. Presión en el evaporador 1 bar . Presión en el condensador 5 bar .

Ciclo de potencia: el vapor llega a la turbina a 35 bar y $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vapor de salida de la turbina $6,5\text{ bar}$ y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Despreciar el trabajo de bomba.

Calcular (a) el flujo másico de freón en el circuito de potencia, en kg/min ; (b) rendimiento exergético del ciclo frigorífico.

Solución: (a) $844,86\text{ kg/min}$; (b) $80,4\%$.

- 15.5.** El motor del compresor de una bomba de calor emplea $2,5\text{ kW}$, siendo su rendimiento de $0,95$. El rendimiento isoentrópico del compresor es de $0,7$. El ciclo emplea NH_3 . El evaporador trabaja a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tomando calor del exterior, cuya $T_0 = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. El condensador calienta una corriente de aire entre 10 y $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es utilizado en el calentamiento del local. La presión del condensador es de 16 bar y la salida del amoníaco del condensador es como líquido saturado, y del evaporador como vapor saturado.

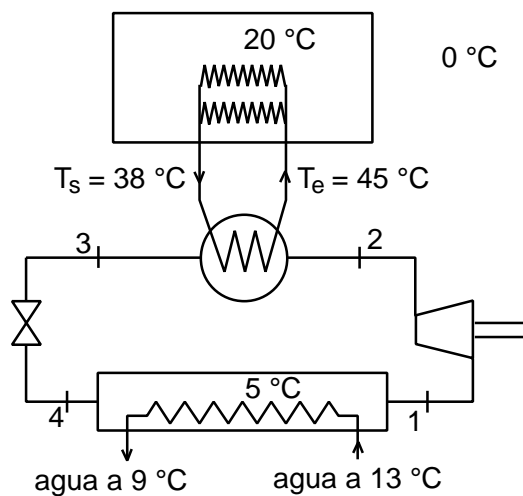
Calcular (a) el rendimiento energético, (b) caudal volumétrico de aire insuflado al local (en m^3/s , a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm) y (c) el rendimiento exergético.

Solución: (a) 4,7; (b) 0,509 m³/s; (c) 0,158.

- 15.6.** El calentamiento de los talleres y oficina de una sociedad de productos frigoríficos necesita 650 kW para mantenerse a 20 °C con una temperatura ambiente de 0 °C. Se utiliza la potencia disponible de las instalaciones frigoríficas funcionando al "ralentí" en invierno, haciendo el servicio de una bomba de calor. El calentamiento se realiza por medio de una red de tubos por los que circula una caudal M constante de agua que entra a 45 °C y sale de la red a 38 °C.

El condensador, donde se produce el intercambio entre el amoníaco comprimido en los grupos frigoríficos y el agua de calefacción, está diseñado de modo que el amoníaco sale líquido y subenfriado a 55 °C (estado 3).

Los compresores se alimentan de un amoníaco con título 0,95 procedente del evaporador a 5 °C (1), siendo comprimido a 26 bar (2) con un rendimiento isoentrópico de 0,9 y electrónico de 0,88.



Determinar: (a) Caudal de agua de calefacción que deberá circular por los tubos; (b) potencia mínima necesaria (máquina de Carnot) para aportar 650 kW a una fuente caliente a 20 °C disponiendo de una fuente fría a 13 °C (en kW); (c) potencia eléctrica real demandada por el grupo de compresión (en kW); (d) relación entre el coeficiente de operación (COP) de la instalación real y el de la máquina de Carnot del apartado b; (e) representar el ciclo del amoníaco en un diagrama T/s .

Datos: Del diagrama de Mollier para el amoníaco leemos:

- Entalpía a 5 °C y título 0,95	1,706 MJ/kg
- Entropía a 5 °C y título 0,95	6,450 kJ/kgK
- Entalpía del vapor a 26 bar ($s = 6,450$ kJ/kgK)	1,960 MJ/kg
- Entalpía del líquido a 26 bar y 55 °C	0,734 MJ/kg

Solución: (a) 22,21 kg/s; (b) 15,53 kW; (c) 166,0 kW; (d) 0,0935.

- 15.7.** Una cámara frigorífica está dividida en dos compartimentos aislados térmicamente entre sí y del exterior. En cada uno de ellos se mantiene una diferente temperatura de congelación de los productos almacenados, y esto se consigue usando un ciclo frigorífico con Freón R-134a como el indicado en la figura, con dos evaporadores independientes. Las características principales del ciclo son:

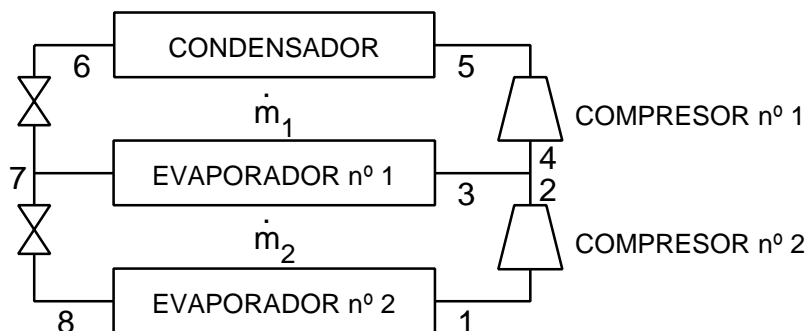
- Temperatura de operación del condensador: +25 °C
- Temperatura de operación del evaporador núm. 1: -12 °C
- Temperatura de operación del evaporador núm. 2: -40 °C

b) Entalpías y entropías de los puntos situados sobre la curva de saturación líquido-vapor:

T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)		s (kJ/kgK)	
		Líqu.	Vap.	Líqu.	Vap.
-40	51,64	0,00	222,88	0,0000	0,9560
-12	184,50	23,39	240,15	0,1388	0,9267
+25	685,30	85,75	261,48	0,3248	0,9082

c) A la salida de ambos evaporadores se obtiene vapor saturado, y a la salida del condensador líquido saturado.

d) El caudal másico que circula por el compresor núm. 1 es el doble del que circula por el compresor núm. 2, operando ambos reversible y adiabáticamente.



Suponiendo constante el calor específico a presión constante del vapor recalentado para las diferentes presiones y temperaturas del problema, y de valor $c_p = 0,51$ kJ/kgK, se pide:

1º.- Representación del ciclo en el diagrama T - s .

2º.- Calcular la entalpía y entropía del vapor a la entrada del compresor núm. 1.

3º.- Determinar la potencia de cada compresor (en kW) suponiendo que las necesidades de refrigeración totales, para el conjunto de ambos evaporadores, son de 500.000 frig/h.

4º.- Hallar el COP del ciclo.

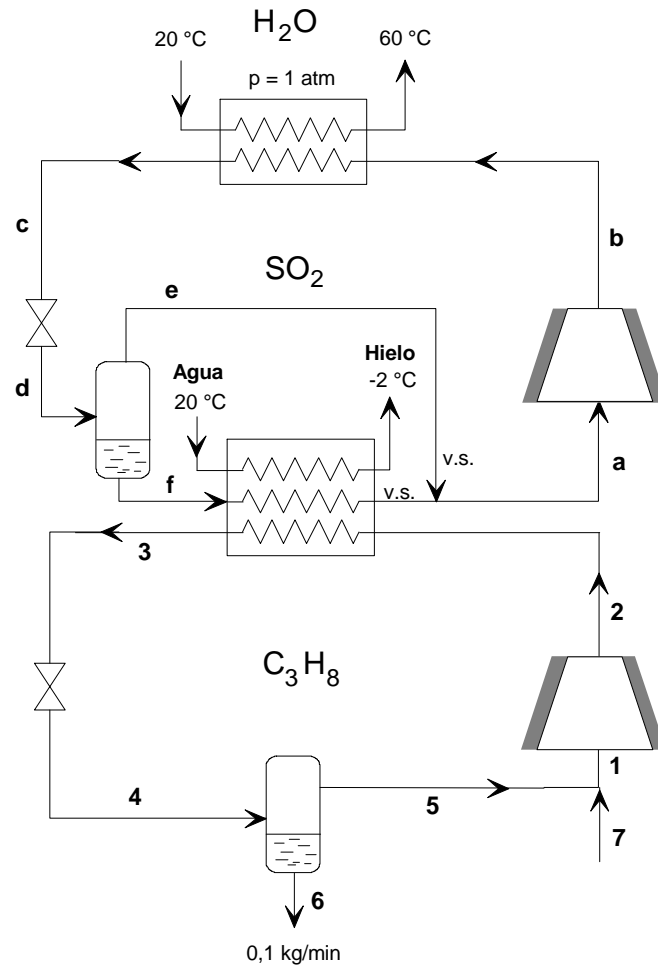
Solución: (2) $h_4 = 244,08$ kJ/kg; $s_4 = 0,94135$ kJ/kgK; (3) $W_{c-1} = 110,3$ kW; $W_{c-2} = 50,1$ kW; (4) $COP = 3,63$.

15.8. El diagrama de flujo que se detalla corresponde a dos ciclos en cascada, el superior utiliza SO_2 y el inferior propano. Los objetivos de la instalación son: producir 0,1 kg/min de CH_8 líquido saturado a 1 kg/cm²; obtener 42 kg/h de hielo a -2 °C a partir de agua a 20 °C; y calentar cierto caudal de agua desde 20 °C hasta 60 °C.

Calcular el rendimiento exergético de la instalación.

Datos: $T_0 = 25$ °C; I_f del hielo = 80 kcal/kg; capacidad calorífica del hielo = 0,5 kcal/kgK.

El compresor de propano funciona adiabática y reversiblemente. En el compresor de SO_2 hay una pérdida de exergía de 3,578 kcal/kg y opera adiabáticamente.



Ciclo de propano

Estado	P (kg/cm ²)	T (°C)	h (kcal/kg)	s (kcal/kgK)	m (kg/min)	Observ.
1	1,0					v.r.
2	5,5					v.r.
3	5,5		102,76			l.s.
4	1,0	-43				$x=0,264$
5	1,0	-43	177,90	1,348		v.s.
6	1,0	-43	75,86		0,1	l.s.
7	1,0	25	204,50	1,445	0,1	v.r.

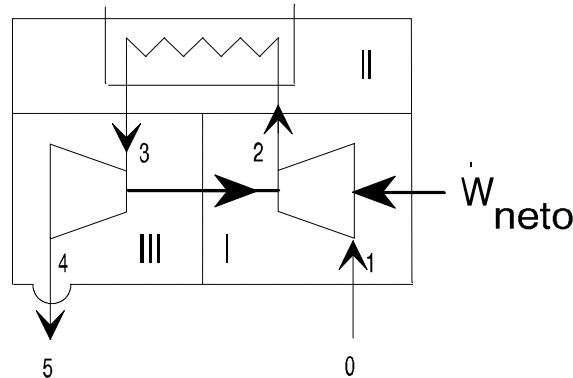
Ciclo del SO₂

Estado	P (kg/cm ²)	T (°C)	h (kcal/kg)	s (kcal/kgK)	Observ.
a	1,05	-10	190	1,342	v.s.
b	5,0				v.r.
c	5,0	32	110,88		l.s.
d	1,05	-10			$x=0,15$
f	1,05	-10	98,12		l.s.

15.9. Un sistema frigorífico en cascada utiliza amoníaco como refrigerante en el ciclo de alta, y etano en el ciclo de baja presión. $T_0 = 5^\circ\text{C}$.

15.11. El esquema corresponde a una termobomba que mantiene un local a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se utiliza aire del medio ambiente a $T_0 = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_0 = 0,96\text{ bar}$ considerado como gas perfecto con $c_p = 1\text{ kJ/kgK}$.

El rendimiento isoentrópico del compresor es de 0,80. La turbina, que descarga en el medio ambiente, tiene $h_s = 0,85$. $P_2 = 2\text{ bar}$. $P_3 = 1,99\text{ bar}$. $T_3 = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.



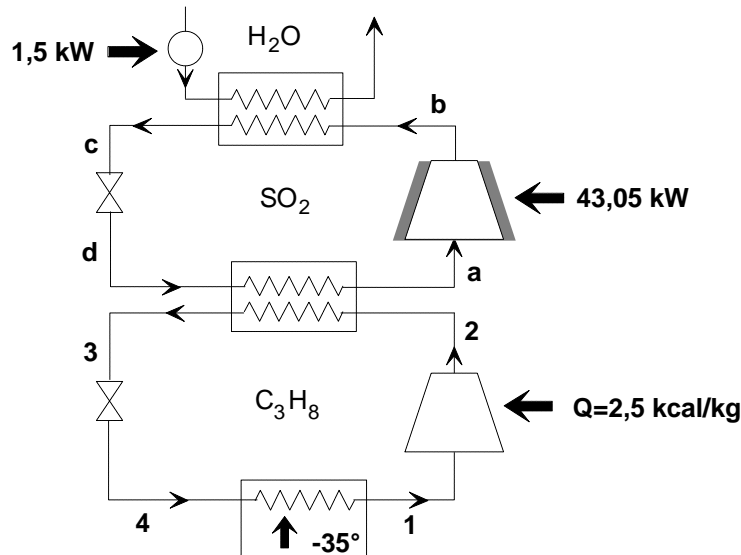
Determinar (a) el rendimiento exergético de la termobomba y (b) la destrucción de exergía en cada uno de los subsistemas I, II y III.

Solución: (a) 0,0904; (b) 12,75 kJ/kg; 6,08 kJ/kg; 9,44 kJ/kg.

15.12. Un sistema en cascada utiliza SO_2 en el ciclo de alta temperatura y C_3H_8 en el de baja.

El ciclo de SO_2 calienta $1,222\text{ kg/s}$ de agua desde 20 a $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ y condensa el propano desde (2) a (3). La potencia empleada en el compresor es de $43,05\text{ kW}$. La potencia gastada en la bomba del agua ($1,5\text{ kW}$) sólo se utiliza para mantener la velocidad de circulación del agua, por lo que se supone que no altera su temperatura ni su entalpía.

El ciclo de C_3H_8 retira calor de una cámara para mantenerla a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. El compresor por mal aislamiento absorbe del ambiente $2,5\text{ kcal/kg}$. $T_0 = 298,15\text{ K}$.



Determinar: (a) kg/s de SO_2 empleado; (b) presión y temperatura del SO_2 en el evaporador; (c) kg/s de C_3H_8 empleado; (d) rendimiento exergético del ciclo de propano; (e) rendimiento exergético del conjunto de la instalación.

Ciclo del SO₂

Estado	T (°C)	Observ.
a		v.s.
b	100	v.r.
c	25	l.s.
d		v.h.

Ciclo de propano

Estado	P (at)	T (°C)	Observ.
1	1		v.s.
2		25	v.r.
3		0	l.s.
4			v.h.

15.13. Se desea licuar aire por el método regenerativo de Linde, que opera entre límites de presiones de 200 bar y 1 bar. Suponer que el intercambiador de calor regenerativo está perfectamente aislado. Despreciar pérdidas de presión en el intercambiador de calor. Si el aire entra a 20 °C, representar gráficamente el rendimiento en líquido como función de la temperatura de salida del aire.

15.14. (Examen 19/6/95) Un equipo frigorífico que opera con amoníaco (NH₃), retira 100 kW de calor de una cámara a -26 °C, estando el ambiente a 30 °C. El rendimiento isoentrópico del compresor es de 0,8. El condensador se refrigera con el ambiente. Se requiere una diferencia de temperatura de 4 °C tanto en el evaporador como en el condensador. De ellos se extrae vapor y líquido saturados, respectivamente.

Determinar el COP y el rendimiento exergético del sistema de refrigeración en los dos casos siguientes:

(a) si la compresión se realiza en una sola etapa (Fig. 1);

(b) si la compresión se realiza en dos etapas, y entre ambas el amoníaco se enfría a la presión intermedia de 400 kPa hasta la temperatura ambiente (Fig. 2).

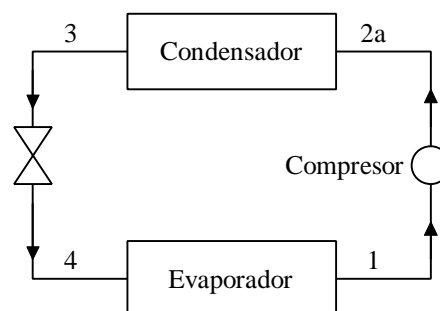


Figura 1

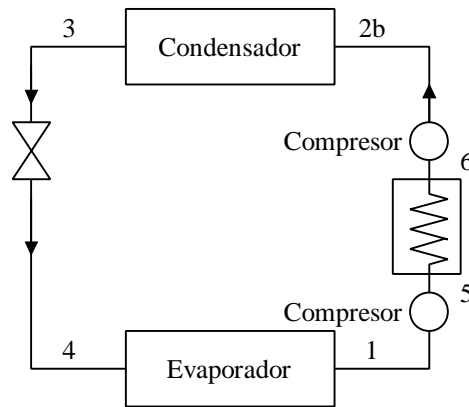


Figura 2

Datos: Se indican a continuación algunas propiedades del amoníaco:

Estados de saturación:

T (°C)	P (kPa)	h_{ls} (kJ/kg)	h_{vs} (kJ/kg)	s_{ls} (kJ/kgK)	s_{vs} (kJ/kgK)
-30	119,55	363,6	1723,5	1,4728	7,0670
-1,88	400,00	490,8	1760,2	1,9663	6,6488
34	1311,55	661,2	1788,8	2,5511	6,2229

Estados de vapor sobrecalentado:

$P = 400$ kPa			$P = 1311,55$ kPa		
T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
30	1840,2	6,9260	100	1974,5	6,7744
40	1863,8	7,0028	120	2025,1	6,9067
50	1887,2	7,0762	140	2075,2	7,0310
60	1910,4	7,1468	160	2125,2	7,1490

15.15. (Examen 12/9/95) Una máquina frigorífica trabaja entre dos focos térmicos cuyas temperaturas son de 240 y 320 K. El fluido frigorífico tiene una temperatura de 230 K durante la absorción de calor desde el foco a 240 K, y una temperatura de 340 K durante la evacuación de calor hacia el foco a 320 K. El COP de la máquina es de 2,00 y la velocidad de transferencia de calor desde el foco a 240 K es de 1000 kJ/min. T_0 es 300 K.

a) Determinar la irreversibilidad o pérdida de exergía, en kJ/min, para (1) la máquina frigorífica, (2) el proceso de transferencia de calor a baja temperatura, y (3) el proceso de transferencia de calor a alta temperatura, y (4) determinar el rendimiento exergético. (5) ¿Cuál es el proceso con mayor irreversibilidad?

b) Para las mismas temperaturas y velocidades de transferencia de calor, suponer un COP de 1,50. Determinar la irreversibilidad asociada a (1) la máquina frigorífica, (2) el proceso de intercambio de calor a baja temperatura y (3) el proceso de intercambio de calor a alta temperatura. (4) ¿Cuál es el proceso con mayor irreversibilidad?

15.16. (Examen 10/6/96) Una máquina de cubitos de hielo opera con freón 12, que sigue un ciclo de compresión con vapor simple. Se sabe que la máquina produce 18 kg/h de hielo a -4 °C a partir de agua a 15 °C; que el evaporador de freón trabaja a 0,15 MPa saliendo el vapor a -10 °C; que el compresor de freón es adiabático, con un rendimiento isoentrópico de 0,85; que el condensador se refrigera con aire del ambiente, saliendo de él líquido a 35 °C y 0,9 MPa; y que no hay pérdidas de calor ni presión en las tuberías del circuito.

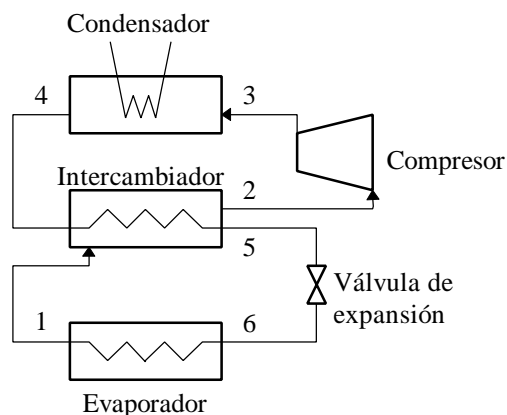
Datos: temperatura ambiente $T_0 = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$; calor específico del hielo $c_p = 2,07\text{ kJ/kgK}$; entalpía de fusión del hielo $h_{sf} = 333,40\text{ kJ/kg}$.

Se pide calcular:

- 1) Representar el ciclo del freón en el diagrama $P-h$.
- 2) Calor retirado en el evaporador (en kW).
- 3) Masa de CF_2Cl_2 que circula por el circuito.
- 4) Entalpía del freón a la salida del compresor (en kJ/kg).
- 5) Trabajo del compresor (en kW).
- 6) COP del equipo.
- 7) Variación de entropía del hielo (en kJ/kg K).
- 8) Variación de exergía del hielo (en kJ/kg).
- 9) Rendimiento exergético del equipo.
- 10) Exergía destruida en el evaporador (en W).

15.17. (Examen 14/9/96) Un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor se modifica incluyendo un intercambiador de calor a contracorriente, como se muestra en la figura. El freón 12 deja el evaporador como vapor saturado a 1,5 bar (1) y se calienta a presión constante hasta $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de entrar en el compresor. Después de una compresión isoentrópica hasta 12 bar, el refrigerante pasa a través del condensador, saliendo a $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 12 bar (4). A continuación, el líquido pasa a través del intercambiador de calor, entrando en la válvula de expansión a 12 bar (5). Si el flujo másico del refrigerante es de 6 kg/min , determinar:

- (a) la capacidad de refrigeración, en kW;
- (b) la potencia necesaria en el compresor, en kW;
- (c) el coeficiente de operación.
- (d) Discuta las posibles ventajas y desventajas de esta configuración.

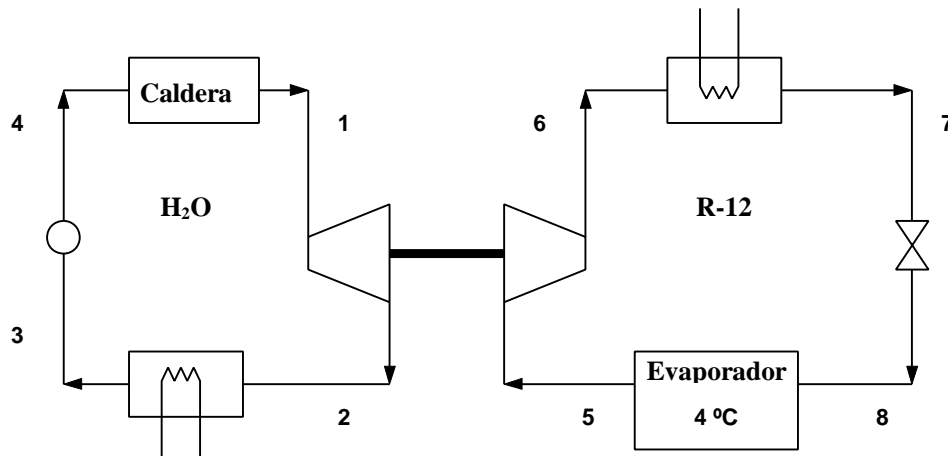


15.18. (Examen 27/6/97) Unos alumnos de esta Escuela van a realizar prácticas de verano en la empresa de máquinas frigoríficas “El Pingüino que Tiritá”. Sus compañeros han decidido poner en práctica los conocimientos adquiridos en la asignatura de Termodinámica y han diseñado un prototipo al que han denominado el “Turbo-Refrigerator”. Tal y como aparece en la

figura inferior, la instalación consiste en dos ciclos acoplados, uno de potencia y otro de refrigeración. Como sus condiscípulos no quieren llevarse toda la fama han pensado en que ustedes les ayuden a calcular las características técnicas del Turbo-Refrigerator”.

Los datos que les suministran son los siguientes: El ciclo de refrigeración trabaja con freón-12. El objetivo es mantener una cámara a 4°C absorbiendo una potencia frigorífica de 20 ton. El trabajo obtenido en la turbina (rendimiento isoentrópico = 0,8) del ciclo de potencia se emplea en el compresor del ciclo de refrigeración. El ciclo de potencia trabaja con vapor de agua y en él se puede despreciar el trabajo de la bomba (los puntos 3 y 4 tienen las mismas propiedades, excepto la presión). La temperatura media en la caldera es de 500°C . La temperatura ambiente es $T_0 = 288\text{ K}$. Se pide:

- 1) Representar en un diagrama $T-s$ el ciclo de potencia y en un diagrama $P-h$ el de refrigeración.
- 2) Determinar el COP y el rendimiento exergético del ciclo frigorífico.
- 3) El rendimiento térmico y el exergético del ciclo de potencia.
- 4) El rendimiento exergético de toda la instalación.



Ciclo de Potencia (fluido: agua)

Estado	P kPa	T $^{\circ}\text{C}$	x	h kJ/kg	s kJ/kg·K
1	150	300			
2					
3	10		0		
4	150		-		

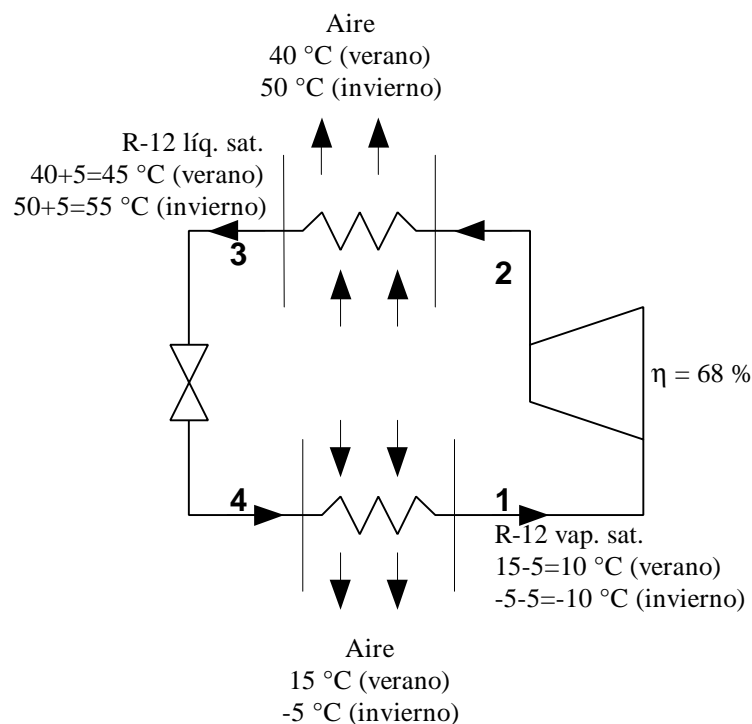
Ciclo de Refrigeración (fluido: R-12)

Estado	P kPa	T $^{\circ}\text{C}$	x	h kJ/kg	s kJ/kg·K
5	260	-5,0	1	185,85	0,7009
6	700	40,6	-	207,79	0,7153
7	700	27,7	0	62,24	0,2322
8	260	-5,0	0,201	62,24	0,2400

15.19. (Examen 18/9/97) El sistema de refrigeración por compresión de vapor de la figura opera con R-12, y está dotado de intercambiadores de calor aire-refrigerante. Se puede suponer una diferencia de 5 °C entre la temperatura del refrigerante y la del aire a la salida de cada intercambiador, y que el compresor es adiabático con un rendimiento del 68 %.

- Para el funcionamiento en verano, saliendo el aire del evaporador a 15 °C, y del condensador a 40 °C, determinar el coeficiente de operación.
- Si la energía eléctrica cuesta 15 ptas/kWh, determinar el coste por hora de la energía, por cada kW de refrigeración en las condiciones del apartado (a).
- Para el funcionamiento en invierno, saliendo el aire del condensador a 50 °C, y del evaporador a -5 °C, calcular el coeficiente de operación como bomba de calor.
- Determinar el coste por hora de la energía eléctrica para un aporte de calor de 30 kW en las condiciones del apartado (c).

Suponer que del evaporador sale vapor saturado y del condensador líquido saturado.



15.22. (Examen Sept 99) Un ciclo frigorífico actúa con amoníaco (NH_3) entre las presiones de 14 bar en el condensador y 1,4 bar en el evaporador. El ciclo es convencional, considerado el compresor adiabático reversible.

Extrae una potencia frigorífica de 30 Ton de una cámara a temperatura constante de -16 °C. $T_0 = 26$ °C.

Se pide:

- diagrama T-s del ciclo, indicando la temperatura de los puntos y de los focos;
- el caudal volumétrico de NH_3 (v.s.) que entra en el compresor, en m^3/s ;
- variación de exergía del NH_3 en el condensador, en kW;
- rendimiento exergético del ciclo;
- C.O.P.