



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

División de Ciencias Básicas

TERMODINÁMICA

ING. JOSÉ ENRIQUE LARIOS CANALE

ING. JORGE RUIZ DE ESPARZA CALDERÓN

ING. PEDRO ALDANA PÉREZ

9-602723

P R O L O G O

Los apuntes de Termodinámica se han desarrollado para proporcionar, tanto a profesores como alumnos, una guía adecuada en nivel y extensión para el estudio de la asignatura.

Estos apuntes no pretenden agotar los temas de Termodinámica propuestos en el programa, sino exponer en forma clara los conceptos, principios y leyes fundamentales de la Termodinámica, de acuerdo a los requerimientos planteados para el curso de esta asignatura y así facilitar su estudio a los alumnos que la cursen.

En la elaboración de estos apuntes participaron los ingenieros:

- José Enrique Larios Canale
- Jorge Ruíz de Esparza Calderón
- Pedro Sánchez Aldana Pérez

Agradeceremos los comentarios y sugerencias que profesores y alumnos nos hagan llegar a la Coordinación de la materia, con el propósito de mejorar futuras ediciones de este trabajo.

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

NOVIEMBRE DE 1982

I N D I C E

I	Conceptos Fundamentales	3
II	Primera Ley de la Termodinámica	34
III	Propiedades de las Sustancias	43
IV	Balances Energéticos en Sistemas Termodinámicos	62
V	Segunda Ley de la Termodinámica	79
VI	Relaciones Termodinámicas	101
VII	Ciclos Termodinámicos	123
	B i b l i o g r a f í a	169

TFMA I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

I.1 TERMODINAMICA.- Es la rama de la Física que se dedica al estudio de la energía, sus posibles transformaciones, los medios que se emplean para efectuar dichas transformaciones y aquellas propiedades de las sustancias que guardan relación con la energía.

I.2 SISTEMA TERMODINAMICO.- Es la porción limitada del espacio de volumen y masa no necesariamente constantes, del cual se estudian las variaciones de masa y/o energía para el análisis de un problema.

El análisis termodinámico es un problema cuantitativo que considera las energías dentro y fuera del sistema, por ello es importante que, una vez seleccionado el sistema éste no sea modificado mientras el análisis se realiza, para que las cantidades de energía involucradas sean correctamente cuantificadas.

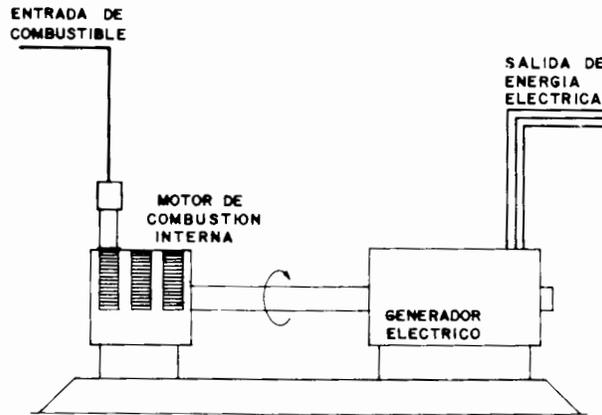


FIGURA I.1 DIFERENTES SISTEMAS TERMODINAMICOS

EJEMPLO I.1

Considere el conjunto formado por un motor de combustión interna y un generador eléctrico (Figura I.1).

En esta figura se puede identificar dos sistemas diferentes, el "A" y el "B". El sistema "A" contiene exclusivamente al motor de combustión interna, en este caso, el generador pertenece al medio ambiente. A este sistema entra energía química (combustible) y de él sale energía en forma de trabajo (W) mediante la flecha del motor. El sistema "B" contiene tanto al motor como al generador, a este sistema entra energía química (combustible) y salen de él - energía eléctrica producida por el generador y las energías en forma de calor disipadas tanto por el motor como por el generador.

- .3 SISTEMAS AISLADO, CERRADO Y ABIERTO.- Dependiendo de si la masa y/o la energía pueden o no atravesar los límites de un sistema éstos se clasifican en:

SISTEMA AISLADO.- Es aquel sistema cuyos límites no pueden ser cruzados por masa y/o por energía, es decir, tanto su masa como su energía permanecerán constantes a través del tiempo. Este sistema es una idealización, en la realidad no existe, pero resulta práctico su uso en algunos análisis.

SISTEMA CERRADO.- Es aquel sistema cuyos límites solamente pueden ser atravesados por flujos de energía, pero no de masa, por lo tanto, la masa en estos sistemas siempre será constante y la energía podrá aumentar, disminuir o mantenerse constante.

"Masa de Control" es un sinónimo de sistema cerrado, puesto que -
siempre será la misma masa la que conforme al sistema.

SISTEMA ABIERTO.- Es aquel sistema cuyos límites pueden ser cruza-
dos por flujos de energía y de masa, por ésto, tanto la masa como
la energía pueden aumentar, disminuir o mantenerse constantes a -
través del tiempo.

Resulta importante señalar que, en un momento dado, la masa puede
aumentar, disminuir o permanecer constante aunque la energía total
del sistema aumente, disminuya o permanezca constante, y viceversa.

"Volumen de Control" es un término equivalente al de sistema abier
to, puesto que es un volumen el que se está analizando, no importando
si la masa que conforma al sistema está variando a través del -
tiempo.

I.4 FRONTERA Y MEDIO AMBIENTE.- A la envolvente imaginaria que rodea -
exclusivamente al sistema seleccionado se le llama Frontera y, to-
do aquello que éste fuera de la frontera será lo que se reconozca
como Medio Ambiente o Alrededores.

La frontera puede cambiar su posición, su tamaño, su forma pero -
siempre contendrá al sistema y sólo al sistema.

A la frontera de un sistema se le conoce también como "Superficie
de Control".

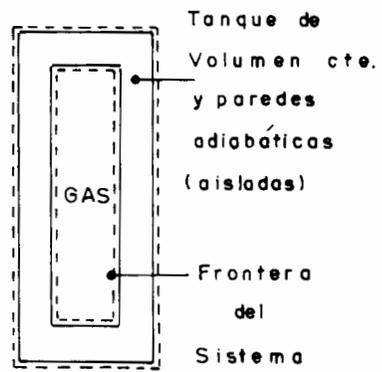


FIGURA I.2 SISTEMA AISLADO

Esta figura representa un sistema aislado puesto que no puede tener entradas o salidas de masa y/o energía.

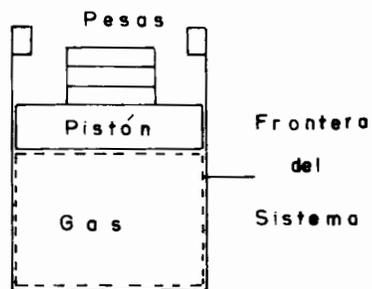


FIGURA I.3 SISTEMA CERRADO

La figura I.3 ilustra un sistema cerrado, en el que el sistema es constituido por el gas contenido en el cilindro. Si se aplica una flama debajo del cilindro, la temperatura del gas se incrementará y el pistón se elevará. Cuando el pistón sube, la frontera del sistema se mueve. Como más adelante se verá, durante este proceso cruzarán la frontera del sistema calor y trabajo pero la masa contenida por el sistema permanece fija.

La figura I.4 es un diagrama esquemático de un compresor de aire - que ilustra un sistema abierto. En este caso, la materia cruza la frontera del sistema en forma de aire a baja presión entrando al compresor y de aire a alta presión saliendo del compresor. Además cruzan la frontera del sistema trabajo a través de la flecha motora y calor a través de las paredes del cilindro. Finalmente, la cantidad de materia dentro de la frontera del sistema no es necesariamente fija.

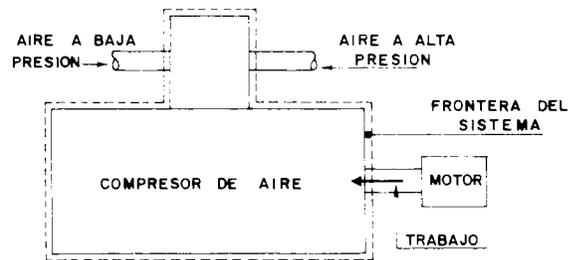


FIGURA I.4 SISTEMA ABIERTO

FAC
BOL

I.5 SUSTANCIA DE TRABAJO.- Los sistemas termodinámicos en los cuales -
tienen lugar las transmisiones de energía, contienen una o varias -
sustancias cuya naturaleza es importante en el comportamiento de -
tales sistemas durante un proceso. Así por ejemplo, la sustancia
utilizada para la transferencia de energía en una planta de vapor
es el agua, tanto en forma de vapor como líquido. Las sustancias -
utilizadas en una máquina de combustión interna son aire y combus-
tible, los cuales reaccionan químicamente transformándose en pro-
ductos de combustión. El medio usado en muchas plantas de refrige-
ración es amoníaco. Las sustancias utilizadas en algunos motores
de cohete son oxígeno líquido y alcohol. Todas estas sustancias -
son escogidas para aplicaciones específicas por alguna o algunas -
propiedades particularmente adecuadas para el proceso de que se -
trate. Es evidente por lo expuesto en este párrafo la necesidad -
de estudiar el comportamiento y propiedades de estas sustancias -
que se conocen como sustancias de trabajo.

I.6 PROPIEDADES TERMODINAMICAS.- Propiedad es cualquier característica
o atributo del sistema que puede valuarse cuantitativamente, ya -
sea en forma directa o indirecta, por ejemplo: volumen, masa, tem-
peratura, presión. Las propiedades dependen exclusivamente del -
"estado" o condición física del sistema, siendo independientes de
la trayectoria por medio de la cual se haya alcanzado dicha condi-
ción, por ello se debe decir que las propiedades son "funciones de
punto".

Propiedades termodinámicas son todas aquellas propiedades que ayu-
dan en alguna manera a las transformaciones de energía, dentro de

un mismo sistema o entre varios sistemas.

- .7 PROPIEDADES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS.- Las propiedades termodinámicas se pueden clasificar en intensivas y extensivas.

Son propiedades intensivas todas aquellas que no varían con la masa, por ejemplo: presión, temperatura, densidad, etc. Se conocen como propiedades extensivas las que sí se modifican con la masa, - esta variación es siempre directamente proporcional con el cambio de masa, por ejemplo: masa, volumen, peso, etc.

Resulta conveniente recordar las definiciones y significados de algunas propiedades termodinámicas importantes:

- .8 MASA (m).- De acuerdo con la segunda Ley de Newton un cuerpo sometido a la acción de un sistema de fuerzas sufrirá una aceleración proporcional a la resultante del sistema de fuerzas y a una propiedad del cuerpo llamada masa. Se dice también que inercia es la resistencia de los cuerpos a cambiar su estado de reposo o de movimiento rectilíneo uniforme. Por consiguiente puede definirse la masa de un cuerpo como la medida de su inercia o como la fuerza por unidad de aceleración. Sin embargo en Termodinámica resulta de utilidad pensar en la masa como la cantidad de materia de un cuerpo, este concepto se justifica desde el punto de vista de la Mecánica Clásica que considera que la masa de las partículas no varía con su velocidad y que la masa total de un sistema formado por partículas es igual a la suma de las masas de las partículas individuales. Así, puesto que la materia está constituida básicamente

por tres tipos de partículas que son: electrones, protones y neutrones (las partículas protones y neutrones tienen masas iguales); la masa de cada átomo será la suma de las masas de los electrones, protones y neutrones que lo integran, la masa de cada molécula será la suma de las masas de los átomos que la componen y la masa total del cuerpo será la suma de las masas de las moléculas que la forman a su vez. Entonces, la masa del cuerpo depende de la cantidad de materia que la integra. La unidad básica de masa en el S. I. es el kilogramo masa y el patrón aceptado se conserva en Sevres, Francia.

$$1 \text{ Kg} = 2.2046 \text{ lb m.}$$

- 9 FUERZA Y PESO (\vec{F} y \vec{F}_g).- Fuerza es la magnitud que aplicada sobre un cuerpo modifica su estado de reposo o de movimiento rectilíneo uniforme, de acuerdo con la segunda Ley de Newton.

$$\vec{F} = K\vec{m}\vec{a} \quad (\text{I.1a})$$

$$\text{Si } K = 1 \quad \vec{F} = \vec{m}\vec{a} \quad (\text{I.1b})$$

Se llama peso de un cuerpo a la fuerza con que la Tierra atrae a dicho cuerpo hacia su centro; en estas notas lo representaremos con el símbolo \vec{F}_g y por consiguiente:

$$\vec{F}_g = m\vec{g} \quad (\text{I.2})$$

en donde "g" es el valor de la aceleración de la gravedad en el punto en donde es pesado el cuerpo.

La unidad de fuerza y peso en el S. I. es el Newton.

$$1 \text{ N} = 1 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} = \frac{1}{9.81} \text{ Kg f.}$$

El peso es una propiedad extensiva

- 10 VOLUMEN ESPECIFICO (v).- Es el volumen de una unidad de masa, en estas notas se usará el símbolo " v " para representarlo, sus dimensiones en cualquier sistema serán: (L^3M^{-1}) para una porción de materia homogénea, es decir en la que el volumen específico es el mismo para cualquier parte que se tome de dicha porción.

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.3)$$

En donde

V: volumen total del cuerpo en m^3

m: masa total del cuerpo en Kg

Si el cuerpo no es homogéneo entonces en cada punto del mismo:

$$v = \frac{dV}{dm} \quad (1.4)$$

Las unidades del volumen específico en el S. I. son m^3/Kg .

Esta es una propiedad intensiva puesto que no modifica su valor al aumentar o disminuir la masa.

FACULTAD

DE INGENIERIA

.11 DENSIDAD (ρ).- Es el recíproco del volumen específico es decir, se
rá la masa por unidad de volumen, sus dimensiones serán $\frac{M}{L^3}$ y, -
para calcularlo, pueden utilizarse las siguientes relaciones:

$$\rho = \frac{1}{v} \quad (I.5)$$

Para un cuerpo homogéneo

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (I.6)$$

Para un cuerpo no homogéneo

$$\rho = \frac{dm}{dV} \quad (I.7)$$

.12 DENSIDAD RELATIVA (δ).- Hablando de líquidos y sólidos, la densi-
dad relativa es la relación de la densidad de cualquier sustancia
a la densidad del agua. Si se trata de gases, es la razón de la -
densidad de la sustancia en estudio respecto a la densidad del -
aire. En ambos casos, la densidad relativa es adimensional.

para líquidos

para gases:

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_{H_2O}} \quad (I.8a)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_{aire}} \quad (I.8b)$$

Deberá tenerse cuidado en sustituir ambos valores de densidad en -
las mismas unidades.

La densidad relativa es una propiedad intensiva.

Para algunos autores, la densidad relativa para los gases se considera también respecto a la del agua.

- .13 PESO ESPECIFICO (γ).- Se define como el peso de la unidad de volumen, sus dimensiones son $(MLT^{-2} L^{-3})$.

Sus unidades en el S. I. son N/m^3 ; para calcularlo se pueden utilizar las siguientes expresiones:

Para un cuerpo homogéneo

$$\gamma = \frac{\bar{F}_g}{V} \quad \bar{F}_g = mg \quad \rho = \frac{m}{V} \quad (I.9)$$

$$\gamma = \rho g \quad (I.10)$$

para un cuerpo no homogéneo

$$\gamma = \frac{d \bar{F}_g}{d V} \quad (I.11)$$

PRESION Y TEMPERATURA.- Son éstas dos propiedades intensivas de las más importantes para la Termodinámica, a continuación se hablará al respecto de ellas.

- .14 PRESION (P).- La fuerza ejercida por fluidos no se pueden medir directamente, por lo tanto se utiliza el concepto de presión.

La presión se define como la capacidad de un sistema para producir una fuerza normal contra una unidad de área. La presión se repre-

FACULTAD DE INGENIERIA

señala con la letra P; para encontrar una expresión que permita el cálculo de la presión, consideremos la superficie cerrada de la figura I.5, la cual contiene un fluido.

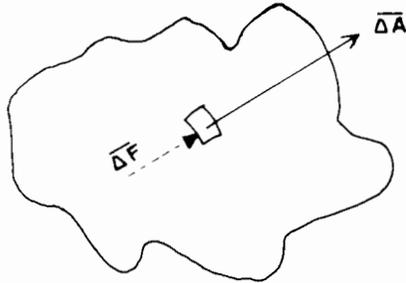


FIGURA I.5 ANALISIS DE LA PRESION

Un elemento de la superficie se puede representar mediante un vector $\Delta A \mathbf{\hat{n}}$, donde el área A será la magnitud del vector y $\mathbf{\hat{n}}$ el vector unitario normal a la superficie y hacia afuera de la misma. Entonces, la fuerza $\mathbf{\bar{F}}$ ejercida contra este elemento de superficie es:

$$\mathbf{\bar{F}} = P \Delta A \mathbf{\hat{n}}$$

puesto que $\Delta \mathbf{\bar{F}}$ y $\mathbf{\hat{n}}$ tienen la misma dirección, la presión P se puede escribir así:

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta A} \quad (a)$$

La presión definida de esta manera es una aproximación a la presión en un punto. Pero si se refina esta expresión haciéndola tender a un punto, quedará como sigue:

$$P = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta A}$$

$$P = \frac{dF}{dA} \quad (b)$$

La presión puede variar de un punto a otro en la superficie; si una superficie es plana y está sometida a una presión constante en todos sus puntos, entonces la presión puede calcularse como:

$$P = \frac{F}{A} \quad (I.12)$$

F = fuerza total ejercida sobre la superficie

A = área total de la superficie

Por lo tanto, las unidades de presión en el S. I. son:

$$\bar{F} = m\bar{a} \rightarrow \frac{Kg \cdot m}{s^2} = N$$

$$P = \frac{F}{A} \rightarrow \frac{N}{m^2} = Pa \text{ (Pascal)}$$

por ser el Pascal una unidad muy pequeña, se observó la necesidad de utilizar un múltiplo de ella como unidad básica de presión y así se define el bar:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm.}$$

La presión en gases es debida a la infinidad de choques que suceden a cada instante entre las moléculas de un fluido y las paredes que la contienen, lo anterior es el "concepto mecánico de presión" y se ilustra en la siguiente figura:

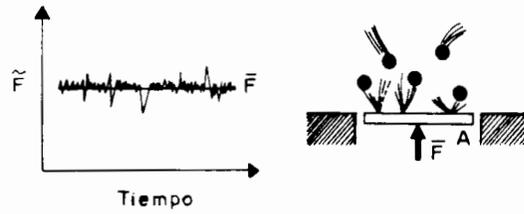


FIGURA I.6 CONCEPTO MECANICO DE PRESION

Vale la pena hacer hincapié en que la presión se debe a la fuerza

normal aplicada sobre una superficie, y por ello se puede hablar - de la presión existente a cierta profundidad de un fluido, como podría ser la presión ejercida por el agua del mar sobre el fondo - del mismo, o sobre un submarino, o sobre un barco, así como de la presión ejercida por un gas sobre las paredes del recipiente que - lo contiene.

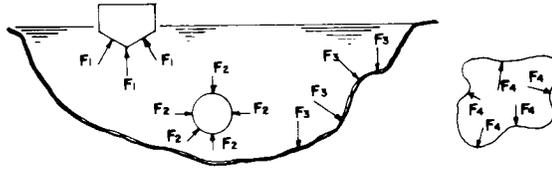


FIGURA I.7 REPRESENTACION DE LAS FUERZAS QUE GENERAN PRESION SOBRE EL FONDO DE UN BARCO (F_1), ALREDEDOR DE UN SUBMARINO (F_2), SOBRE EL FONDO DEL MAR (F_3) O SOBRE LAS PAREDES DE UN RECIPIENTE QUE CONTIENE A UN GAS (F_4).

VARIACIONES DE PRESION EN UN FLUIDO EN REPOSO

Si un fluido se encuentra en equilibrio, todas las partes del mismo están en equilibrio. Consideremos un pequeño elemento de volumen de fluido sumergido dentro de la masa del mismo. Supongamos - que este elemento tiene la forma de un disco delgado y que se encuentra a una cierta altura "y" sobre algún nivel de referencia, - como se muestra en la figura I.8, el espesor del disco es dy y

cada una de sus caras tiene un área: "A".

La masa de este elemento es $\rho A dy$ y su peso es $\rho g A dy$.
Las fuerzas ejercidas sobre el elemento por el fluido que lo rodea son perpendiculares a su superficie en cada punto.

La fuerza horizontal resultante es cero, porque el elemento no tiene aceleración horizontal, ya que si la tuviese dejaría de estar en equilibrio. Las fuerzas horizontales son debidas solamente a la presión del fluido, y por simetría, la presión debe ser igual en todos los puntos dentro de un plano horizontal.

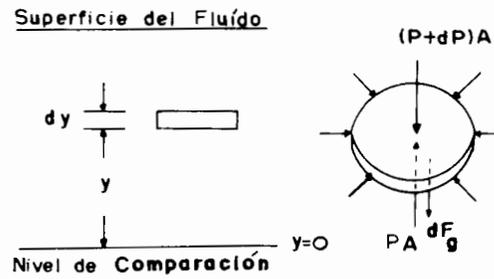


FIGURA I.8 VARIACIONES DE PRESION EN UN FLUIDO EN REPOSO

El elemento de fluido tampoco está acelerado en la dirección vertical y la fuerza vertical debe ser cero. Ahora bien, las fuerzas verticales son debidas no solamente a la presión del fluido sobre

sus caras, sino también al peso del elemento. Si llamamos P a la presión sobre la cara inferior y $(P + dP)$ a la presión sobre la cara superior, la fuerza hacia arriba (ejercida sobre la cara inferior) es PA , y las fuerzas dirigidas hacia abajo son: $(P + dP) A$ (ejercida sobre la cara superior) y el peso del elemento dFg , por consiguiente, para el equilibrio vertical:

$$P A = (P + dP) A + dFg$$

$$P A = PA + A dP + \rho g A dy$$

y se obtiene finalmente

$$\frac{dP}{dy} = - \rho g \quad (I.13)$$

Esta ecuación nos dice como varía la presión con la altura sobre algún nivel de referencia en un fluido en equilibrio estático. Conforme aumenta la altura (dy positiva), disminuye la presión (dP negativa).

Es conveniente recordar que el producto ρg se conoce como peso específico del fluido (γ).

Si llamamos P_1 a la presión a la altura y_1 y P_2 a la presión a la altura y_2 sobre algún nivel de referencia, al integrar la ecuación se obtiene.

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = - \int_{y_1}^{y_2} \rho g dy$$

$$P_2 - P_1 = - \int_{y_1}^{y_2} \rho g \, dy \quad (\text{I.14})$$

Para los líquidos, ρ es prácticamente constante porque éstos son casi incompresibles. Por consiguiente, considerando a ρ y a g como constantes, obtenemos para un líquido homogéneo:

$$P_1 - P_2 = - \rho g (y_2 - y_1) \quad (\text{I.15})$$

Consideremos un recipiente conteniendo un líquido (Figura I.9). La presión P_0 en la superficie del líquido es generalmente la presión atmosférica, tratándose de un recipiente abierto y puede ser igual o diferente de la presión atmosférica en caso contrario. Consideremos un punto en la superficie del líquido y otro a una profundidad $y = y_2 - y_1$; aplicando la ecuación I.15 entre ambos puntos se tiene:

$$P_0 - P_1 = - \rho g (y_2 - y_1)$$

pero

$$y_2 - y_1 = y$$

y finalmente

$$P = P_0 + \rho g (y_2 - y_1)$$

$$P = P_0 + \rho g y \quad (\text{I.16})$$

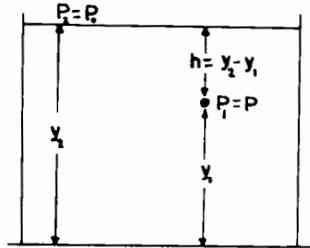


FIGURA I.9 PRESION A UNA PROFUNDIDAD "Y" DE UN LIQUIDO

Para los gases, ρ es relativamente pequeña y de ordinario es insignificante la diferencia de presión entre dos puntos. Así por ejemplo en un depósito que contiene gas, se puede admitir que la presión es la misma en todos los puntos, sin embargo si la diferencia de alturas es muy grande, la presión sufrirá variaciones considerables.

PRESION ABSOLUTA Y PRESION RELATIVA

La presión cero, correspondiente al vacío perfecto, la presión atmosférica es la presión producida por la atmósfera de la Tierra, - la presión atmosférica normal se define como la presión producida por una columna de mercurio de 760 mm exactamente; siendo la densidad del mercurio $\rho_{Hg} = 13,595.1 \text{ Kg/m}^3$.

La mayoría de los instrumentos indican la presión relativa a la - presión atmosférica, mientras que la presión de un sistema es la - presión relativa al vacío perfecto o presión cero; la presión rela- tiva al vacío perfecto se llama presión absoluta.

Por lo tanto se puede escribir la siguiente ecuación. (Ver figura I.10).

$$P_{abs} = P_{man} + P_{atm} \quad (I.17)$$

P_{abs} = presión absoluta

P_{man} = presión manométrica

P_{atm} = presión atmosférica

Cuando la presión en un sistema es menor que la presión atmosférica la presión manométrica es negativa, pero se puede designar con un número positivo si se le llama presión manométrica de vacío o vacuomé- trica.

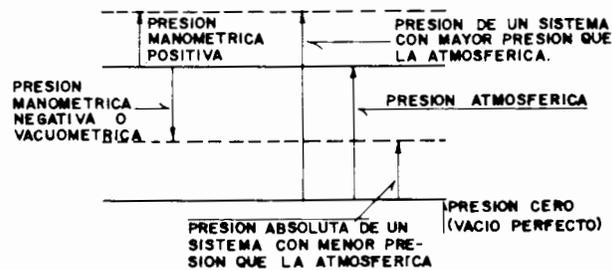


FIGURA I.10 REPRESENTACION DE LA EQUIVALENCIA ENTRE PRESIONES ABSOLUTAS Y RELATIVAS.

Tanto las presiones absolutas como las relativas se indican en las mismas unidades.

INSTRUMENTOS DE MEDICION DE PRESION

La presión atmosférica, también conocida como barométrica, se mide con el llamado Barómetro de Torricelli, el cual es un instrumento que se integra por un recipiente lleno de mercurio y un tubo de vidrio cerrado en uno sus extremos con una longitud ^{no} menor de 0.80 m., el cual debe de ser inicialmente llenado de mercurio, para después voltearlo sobre el recipiente, evitando que se salga el mercurio del tubo. En el momento que se establezca el equilibrio, dentro del tubo quedará una columna de mercurio en su parte inferior y una zona de vacío en su parte superior. (Ver figura I.11).

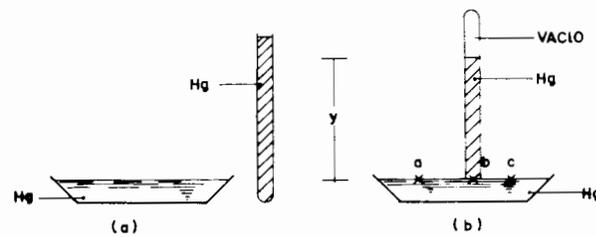


FIGURA I.11 BAROMETRO DE TORRICELLI

Basándose en que la presión en los puntos a, b y c debe de ser la misma, puesto que están en el mismo plano horizontal, y sabiendo que la presión de los puntos a y c es la atmosférica, se puede asegurar que la presión del punto b, que se debe exclusivamente al peso de la columna de mercurio, equivale a la atmosférica y entonces:

$$P_{atm} = \rho_{Hg} g y \quad (I.18)$$

La presión relativa o manométrica se mide con los instrumentos llamados "manómetros", de los cuales existen varios tipos.

El manómetro diferencial se compone por un tubo transparente en forma de "U", conteniendo algún líquido, el cual es conectado en cada uno de sus extremos a dos sistemas diferentes y con presiones normalmente distintas. (Ver figura I.12).

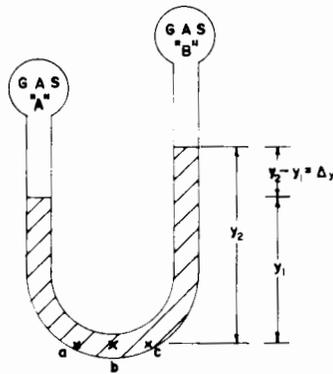


FIGURA I.12 MANOMETRO DIFERENCIAL

Partiendo de la base de que la presión en los puntos a, b y c debe de ser la misma, debido a que se encuentran en el mismo plano horizontal, se deduce lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 P_a &= P_b = P_c & (a) & & P_A &= \text{presión del sistema A} \\
 P_a &= P_A + \rho g y_1 & (b) & & P_B &= \text{presión del sistema B} \\
 P_b &= P_B + \rho g y_2 & (c) & & \rho &= \text{densidad del fluido que contiene el manómetro.}
 \end{aligned}$$

igualando (b) con (c)

$$\begin{aligned}
 P_A + \rho g y_1 &= P_B + \rho g y_2 \\
 P_A - P_B &= \rho g (y_2 - y_1) \\
 P_A - P_B &= \rho g \Delta y & (I.19)
 \end{aligned}$$

Esta ecuación I.19 permite calcular la diferencia de presiones entre el sistema "A" y el sistema "B".

El manómetro de Bourdón es un instrumento que consta de un tubo flexible de sección similar a la que se muestra en la figura I.13 y que al ser sometido a presiones diferentes a la atmosférica, tiende a adoptar una sección circular y por consiguiente, trata también de extenderse en línea recta; algo similar a lo que sucede con los silbatos llamados "espantasuegras"; al momento de sufrir estos movimientos el llamado tubo de Bourdón, provoca el giro de una aguja que indica sobre una carátula calibrada, la diferencia de presiones entre el sistema en estudio y la atmósfera, o sea, la presión manométrica.

FAC. DE INGENIERIA
 DEPARTAMENTO DE MECANICA

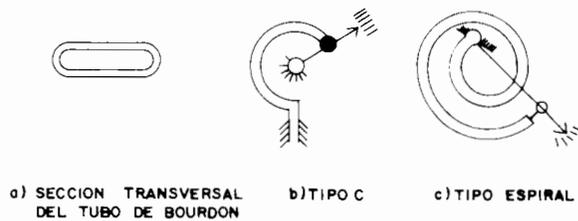


FIGURA I.13 MANOMETRO DE BOURDON

EJEMPLO I.5

Un dispositivo llamado manómetro diferencial sirve para medir la diferencia de presiones entre los sistemas A y B, consiste en un tubo de forma de "U", lleno de dos líquidos que no se mezclan (figura I.14), uno de los líquidos tiene una densidad ρ_1 , el otro tiene una densidad ρ_2 ; para determinar la diferencia de presiones $P_A - P_B$ se efectúan las mediciones de "y". Encontrar la diferencia de presiones $P_A - P_B$.

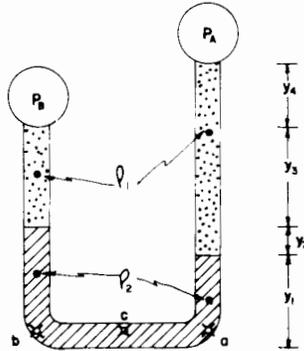


FIGURA I.14 MANOMETRO DIFERENCIAL DEL EJEMPLO I.5

SOLUCION:

Refiriéndose a la figura I.14, la presión en los puntos a, b y c deberá ser la misma por tratarse del mismo plano horizontal dentro de un sólo fluido, entonces, empleando la ecuación I.16:

$$P_a = P_A + \rho_1 g(y_4 + y_3 + y_2) + \rho_2 g y_1 \quad (a)$$

$$P_b = P_B + \rho_1 g y_3 + \rho_2 g(y_2 + y_1) \quad (b)$$

pero se debe recordar que:

$$P_a = P_c = P_b$$

por lo tanto se pueden igualar las expresiones (a) y (b), que de

sarrolladas quedan como sigue:

$$P_A + \rho_1 g y_4 + \rho_1 g y_3 + \rho_1 g y_2 + \rho_2 g y_1 = P_B + \rho_1 g y_3 + \rho_2 g y_2 + \rho_2 g y_1$$

en esta expresión se pueden eliminar algunos términos, y reacomodando términos:

$$P_A - P_B = \rho_2 g y_2 - \rho_1 g (y_4 + y_2)$$

$$P_A - P_B = g [\rho_2 y_2 - \rho_1 (y_4 + y_2)] \quad (\text{resultado})$$

EJEMPLO I.6

Calcular presión absoluta que tiene el gas que se encuentra dentro de un tanque cerrado (figura I.15) si el manómetro del tanque indica una presión de 7 Kg/cm² y el barómetro da una lectura de 700 mmHg.

Considerar la densidad del mercurio $\rho_{\text{Hg}} = 13\,600 \text{ Kg/m}^3$ y $g = 9.81 \text{ m/s}^2$.

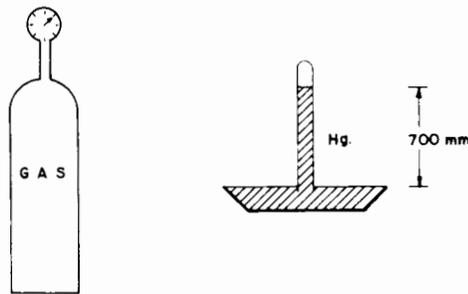


FIGURA I.15 REPRESENTACION DEL EJEMPLO I.6

SOLUCION:

$$P_{abs} = P_{man} + P_{bar}$$

$$P_{man} = 7 \frac{\text{Kg}_f}{\text{cm}^2} = 7 \times 9.81 \times 10^4 = 6.867 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$P_{man} = 6.867 \times 10^5 \text{ Pa} = 6.867 \text{ bar}$$

$$P_{bar} = \rho_{Hg} g y = 13600 \times 9.81 \times 0.7 = 93391.2 \text{ N/m}^2$$

$$P_{bar} = 93391.2 \text{ Pa} = 0.933912 \text{ bar}$$

$$P_{abs} = 6.867 \times 0.933912 = 7.8 \text{ bar}$$

$$\underline{P_{abs} = 7.8 \text{ bar}}$$

I.15 TEMPERATURA (T).- Definir a la temperatura no es cosa sencilla, - aunque frecuentemente se dice que es una propiedad termodinámica - intensiva, asociada a la actividad molecular del sistema (a mayor actividad molecular mayor temperatura y viceversa).

I.16 EQUILIBRIO TERMICO.- Se observa que cuando dos sistemas, uno a mayor temperatura que el otro, se ponen en contacto, al transcurrir el tiempo, el sistema de mayor temperatura se enfría, y el de menor temperatura se calienta, de manera que la diferencia de temperaturas entre ambos sistemas va disminuyendo.

Si ambos sistemas están aislados del medio ambiente, de forma tal que sólo se afectan mutuamente, llegarán finalmente a alcanzar un estado en el que ya no ocurra ningún cambio en sus propiedades, se dice entonces que los sistemas alcanzarán el equilibrio térmico y sus temperaturas serán idénticas.

1.17 LEY CERO DE LA TERMODINAMICA.- En base a lo explicado en el párrafo anterior, se puede hablar de la Ley Cero de la Termodinámica, la cual lleva este título por ser más elemental que la Primera Ley de la Termodinámica, pero por haberse enunciado después de ésta, le correspondió el número "cero" que es le anterior al uno ya establecido para la Primera Ley.

Esta Ley Cero de la Termodinámica dice que si un cuerpo "A" se encuentra en Equilibrio Térmico con un cuerpo "B", y un cuerpo "C" se encuentra también en Equilibrio Térmico con el cuerpo "B", forzadamente el cuerpo "A" y el cuerpo "C" también se encuentran en Equilibrio térmico entre sí.

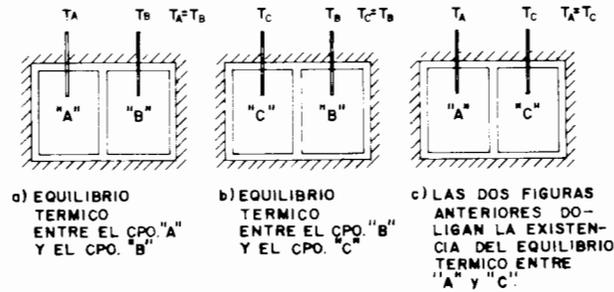


FIGURA I.16 REPRESENTACION DE LA LEY CERO DE LA TERMODINAMICA

TERMOMETROS

Son los instrumentos que se utilizan para medir la temperatura, los hay de varios tipos pero todos operan bajo el mismo principio, lo cual se explica a continuación.

Existen diferentes propiedades de las sustancias asociadas a la temperatura, como son: longitud, volumen, resistividad eléctrica, etc., esto significa que al modificar alguna sustancia su temperatura, modificará también las propiedades mencionadas; basándose en este principio, es como operan los termómetros.

Algo también importante de recordar en cuanto a los termómetros es que: si se ponen en contacto dos cuerpos a diferentes temperaturas, a través del tiempo éstos tratarán de alcanzar el equilibrio térmico, aumentando su temperatura el cuerpo frío y disminuyéndola el cuerpo caliente; ahora bien, esta modificación en la temperatura de los cuerpos depende, entre otras cosas, de la masa de los mismos por ejemplo: si se mezclan 2 litros de agua, uno a 20°C y el otro a 40°C, al final ambos tendrán una temperatura de 30°C, pero si se mezclan 10 lt de agua a 20°C y 0.1 lt de agua a 40°C, la temperatura final del sistema será de 20.19°C. Con lo anterior se quiere hacer notar que si un cuerpo de masa pequeña se introduce dentro de otro de masa considerable, la variación de temperatura para alcanzar el equilibrio térmico es tan pequeña que puede considerarse despreciable.

Tomando en cuenta lo anterior, podemos hablar de los diferentes

termómetros, como son: termómetro de mercurio, termómetro bimetalíco, termopares, etc.

El termómetro de mercurio, el cual es muy conocido, consta de un tubo de vidrio de pared más o menos gruesa y conducto más bien pequeño (tubo capilar), de tal manera que al modificar la temperatura del mercurio, ésto se traducirá en una variación de su volumen y por lo tanto ocupará diferente posición dentro del tubo capilar, indicándose con ello la temperatura del sistema sobre una escala previamente calibrada. (Ver figura I.17.a).

Existe también el termómetro bimetalíco, el cual basa su funcionamiento en el hecho de que dos metales diferentes tienen variaciones de dimensión también diferentes con un mismo cambio de temperatura, por lo tanto, si se emplea una placa metálica formada por dos metales distintos (uno en la parte superior y otro en la inferior), los cuales se encuentran perfectamente unidos, al provocarle una modificación en su temperatura, esta placa tenderá a doblarse hacia abajo o hacia arriba, (ver figura I.17.b), lo cual, mediante un mecanismo de relojería puede hacer girar una aguja sobre alguna escala preestablecida proporcionando así la medida de la temperatura de algún sistema.

Los termopares son instrumentos que miden la temperatura en función de la variación de las propiedades eléctricas de los materiales que lo componen.

Todos los termómetros miden en realidad la temperatura de equili-

brio que se alcanzó entre el sistema en estudio y el termómetro - mismo, pero al ser éste generalmente de masa muy pequeña, se puede considerar que la temperatura obtenida es muy similar a la que tenía el sistema antes de que el termómetro se introdujera a éste.

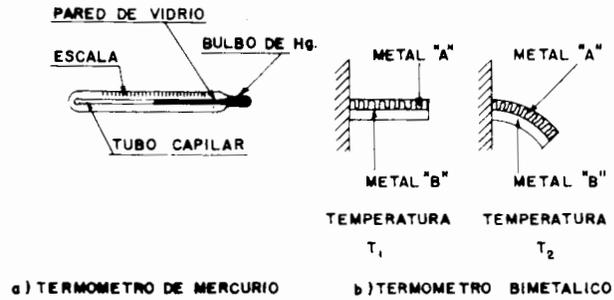


FIGURA I.17 DIFERENTES TIPOS DE TERMOMETROS

ESCALAS DE TEMPERATURA

Existen dos tipos de escalas de temperatura, las llamadas Escalas Empíricas de temperatura y las Escalas Empíricas de Temperatura Absoluta.

Como su nombre lo dice, las Escalas Empíricas de Temperatura, son escalas que se obtuvieron en forma empírica (experimentalmente), y

FACILIDAD DE USO
 00

ésto se hizo partiendo de ciertas propiedades del agua pura.

Estando en condiciones de presión atmosférica equivalente a una atmósfera estandar (1.01325 bar) el agua pura siempre se solidifica a la misma temperatura (punto de fusión), y así mismo, en esta condición de presión siempre se vaporiza a la misma temperatura (punto de ebullición), por lo tanto, dado que estas temperaturas son fácilmente reproducibles, se tomaron como bases para la llamada Escala Celsius o Centígrada, y se dice precisamente que el punto de fusión del agua equivale a 0°C y que su punto de ebullición determina los 100°C, estos valores fueron asignados en forma arbitraria, pudieron haber sido otros valores totalmente diferentes como sucede con la escala Farenheit, la cual asigna 32°F al punto de hielo o de fusión y 212°F al punto de vapor.

Estas dos escalas mencionadas: Celsius o Centígrados y Farenheit, son escalas Empíricas de Temperatura, muy frecuentemente utilizadas, y la equivalencia entre una y otra está dada por la siguiente relación:

$$T_{\circ F} = 1.8 T_{\circ C} + 32 \quad (I.20.a)$$

$$T_{\circ C} = \frac{T_{\circ F} - 32}{1.8} \quad (I.20.b)$$

Experimentalmente se ha comprobado que, diferentes materiales tienen distintas relaciones entre expansión y cambios de temperatura, de manera que una escala de temperaturas basada en la expansión de un material, no coincide en todos sus puntos con otra escala basa-

da en la expansión de otro material; ésto significa que las lecturas efectuadas sobre dichas escalas, puede coincidir para los puntos de fusión y ebullición del agua y discrepar para determinaciones de temperaturas entre puntos intermedios.

TEMPERATURA ABSOLUTA

Existe un grupo de sustancias que poseen un alto grado de semejanza en sus relaciones entre expansión y cambio de temperatura para un amplio rango de temperaturas, cuando se utilizan como sustancias termométricas. Estas sustancias son gases como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, helio, los cuales condensan con dificultad, por lo que se conocen como gases permanentes.

Un termómetro de gas (fig. I.18) consta de una ampolla que contiene un gas permanente unido a un manómetro diferencial.

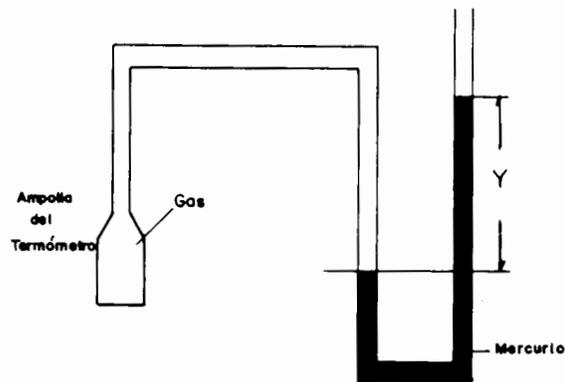


FIGURA I.18 TERMOMETRO DE GAS

Este termómetro puede utilizarse manteniendo constante la presión del gas, lo cual se consigue manteniendo constante la diferencial "y", en este caso, el nivel del mercurio en la rama izquierda es una indicación del volumen del gas, el cual a su vez es una representación de su temperatura.

Otra forma de utilizarlo es manteniendo constante el volumen del gas, lo cual se logra manteniendo constante el nivel de mercurio en la rama izquierda del manómetro diferencial, en este caso, la presión requerida para lograr mantener el volumen constante estará representado por la diferencia de alturas "y" (variable) y será simultáneamente una indicación de la temperatura del gas.

Los termómetros de gas deben cumplir las siguientes características importantes:

- 1) Tanto los termómetros de gas a presión constante, como los termómetros a volumen constante, calibrados a las temperaturas de fusión y ebullición del agua, coinciden entre ellos para temperaturas diferentes, siempre que esta temperatura no sea cercana a la de condensación o disociación del gas. La concordancia mejora conforme se reduce la presión del gas.

Operando un termómetro a presión constante a diferentes presiones y extrapolando para obtener el resultado que se obtendría a presión cero, se obtienen los mismos resultados para todos los gases.

Las temperaturas encontradas de esta manera pueden llamarse -
 temperaturas de gas ideal y están en una escala ideal de gas -
 sin presión.

- 2) Si la escala de un termómetro de gas a presión constante se ex
trapola a temperaturas más bajas que las de fusión del agua, -
 se llegará a alcanzar una temperatura a la que el volumen extra
polado del gas sea cero. Este punto corresponde en forma muy
 aproximada a -273.2°C ó -459.7°F para todos los gases -
 permanentes. La extrapolación puede verse gráficamente en la
 figura I.19 y puede expresarse en la siguiente forma para la -
 escala Celsius:

$$0 - T_0 = (100-0) \frac{1}{\frac{V_{100}}{V_0} - 1} \quad \dots \quad (a)$$

Se ha encontrado experimentalmente que $\frac{V_{100}}{V_0} = 1.366$ para el
 termómetro de gas ideal, y sustituyendo este valor en la ecua-
 ción (a), se obtiene $T_0 = -273.2^{\circ}\text{C}$.

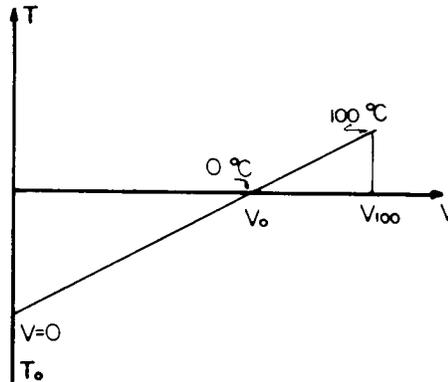


FIGURA I.19 EXTRAPOLACION DE DATOS PARA UN
 TERMOMETRO DE GAS IDEAL

- 3) Si la escala de cualquier termómetro de gas o volumen constante se extrapola a presión cero, siempre se obtiene la misma temperatura ($- 273.2^{\circ}\text{C}$).

Estos hechos bastan para justificar la aceptación de la escala del termómetro de gas ideal como un patrón arbitrario. Pero sucede que esta escala, llamada ESCALA EMPIRICA DE TEMPERATURAS ABSOLUTAS, coincide con la escala de temperaturas absolutas que se introducirá más adelante en el curso como consecuencia de la Segunda Ley de la Termodinámica, en tanto se llega al estudio de esta última escala, se aceptará la escala empírica de temperaturas absolutas como una norma arbitraria definida de la siguiente forma:

- 1) La relación de la temperatura en el punto de ebullición del agua y la temperatura de fusión del hielo, es igual a la relación de los volúmenes correspondientes de gas en un termómetro de gas ideal a presión constante.
- 2) La diferencia entre la temperatura de ebullición del agua a la temperatura en el punto de fusión del hielo es de 100 grados para la escala Celsius absoluta y 180 grados para la escala Fahrenheit absoluta.

A la escala Celsius absoluta se le conoce como escala Kelvin (K) y a la Fahrenheit absoluta como escala Rankine ($^{\circ}\text{R}$).

Las relaciones entre las escalas empíricas de temperatura absoluta y las escalas convencionales se dan a continuación:

$$T_K = T_{\circ C} + 273 \quad (I.21)$$

$$T_{\circ R} = T_{\circ F} + 460 \quad (I.22)$$

$$T_{\circ R} = 1.8 T_K \quad (I.23)$$

I.18 ESTADO

A la condición de cómo se encuentra una sustancia en un instante - dado se le llama "Estado" y queda determinado a través de todas sus propiedades termodinámicas, en otras palabras, el "Estado" de una sustancia es el conjunto de propiedades que posee una sustancia en un instante dado.

Un sistema se encontrará en estados idénticos si en tiempos diferentes, todas sus propiedades tienen exactamente los mismos valores.

Es una característica de las sustancias simples que, su estado queda totalmente definido mediante *dos* propiedades intensivas independientes. En el caso de sustancias simples compresibles, estas propiedades intensivas independientes son normalmente cualquier combinación de dos propiedades de las siguientes: Presión, Temperatura y volumen específico.

En el momento que comienza la ebullición o solidificación de un líquido, la Presión y la Temperatura se vuelven propiedades dependientes, por lo que, en esos casos, se tiene que utilizar cualquier otra combinación de propiedades para determinar el estado.

Vale al pena hacer la aclaración de que el volumen específico y la

densidad no son propiedades independientes puesto que una es el -
universo de la otra.

fin

.19 PROCESO

Cuando una sustancia o sistema modifica una o más de sus propieda-
des, la sustancia o sistema ha cambiado de estado y, cuando ésto -
ocurre, se dice que se ha realizado un proceso.

Los estados son independientes de los procesos que se utilicen para
alcanzarlos ya que, como se mencionó anteriormente, las propiedades
son funciones de punto, no dependen de la trayectoria. Esto impli-
ca que un sistema puede pasar del estado A al estado B mediante -
una infinidad de procesos diferentes.

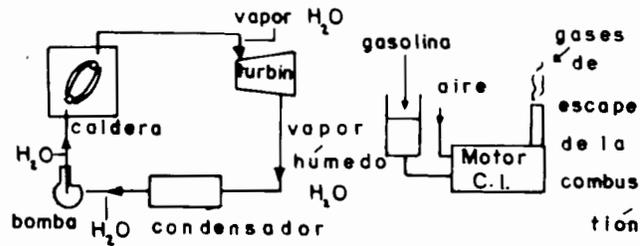
20 CICLO

Si con un sistema se realizan dos o más procesos, de tal manera que
el estado inicial del sistema coincide con el estado final, se di-
ce que se ha cerrado un ciclo termodinámico.

De estos ciclos se hablará en forma más profunda en un capítulo pos-
terior, por el momento solamente diremos que los ciclos se pueden -
clasificar en: Ciclos Cerrados y Ciclos Abiertos.

Ciclos cerrados son aquellos en que el sistema adopta físicamente
el mismo estado en el punto inicial y en el punto final, como po-
dría ser con el agua que opera dentro de un ciclo de generación de
potencia (ver figura 20.a).

Ciclo abierto es aquel en el que el sistema está cambiando su masa constantemente, ya que esta modifica sus propiedades físico-químicas al operar el ciclo y resulta imposible aprovechar siempre la misma masa. Esto se puede aplicar por ejemplo a una máquina de combustión interna, donde los gases producto de la combustión no pueden ser aprovechados para volver a la máquina y generar más potencia. (Ver figura 20.b).



a) Ciclo cerrado

b) Ciclo abierto

FIGURA 1.20 REPRESENTACION DE DIFERENTES TIPOS DE CICLOS

1.21 FASE

Se le llama fase a las diferentes presentaciones que puede tener una sustancia debido a la cantidad de energía que posean las partí

FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

culas que la conforman en un momento dado.

Existen fundamentalmente tres fases, cuyas diferencias fundamentales estriban en: sus fuerzas de cohesión intermolecular, estructura molecular, movimiento de las partículas y volumen que ocupan. - Estas tres formas fundamentales son:

- a) Sólido: sus fuerzas de cohesión son muy grandes y por ello su estructura molecular es normalmente de tipo cristalino; el movimiento de sus moléculas es de tipo vibratorio y se auto contiene (no necesita de ningún recipiente para ocupar un lugar - en el espacio).

- b) Líquido: en esta fase las fuerzas de cohesión son de magnitudes menores que en el caso anterior, de tal manera que las partículas se mueven en forma más o menos libre, pero siempre ocupando las partes más bajas del recipiente que lo contenga. - Sus distancias intermoleculares son constantes, aunque no así su posición.

- c) Gas o vapor: esta fase se caracteriza por tener fuerzas de cohesión intermolecular muy pequeñas de tal manera que las partículas que conforman a un sistema se mueven en forma libre totalmente; ésto se debe fundamentalmente a que cada partícula tiene una gran energía que la obliga a tener grandes desplazamientos a altas velocidades; por lo anterior; respecto al volumen, siempre ocupará todo el volumen del recipiente que lo contiene y las distancias intermoleculares son grandes y variables.

I.22 EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Se dice que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico - cuando éste no es capaz de modificar su estado en forma espontánea. En otras palabras, un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico si, al ser aislado del medio ambiente, no modifica ninguna de sus propiedades termodinámicas a través del tiempo.

El equilibrio termodinámico implica la existencia del equilibrio - térmico (temperatura idéntica en todo el sistema), equilibrio mecánico (igualdad de presiones en todo el sistema), equilibrio químico (igualdad de potenciales químicos en todo el sistema) y equilibrio eléctrico (igualdad de potenciales eléctricos en todo el sistema).

Debido a lo anterior, se puede observar que una condición necesaria, aunque no suficiente, para que un sistema se encuentre en - equilibrio termodinámico, es que el sistema este formado por una o varias partes homogéneas que se encuentren en contacto.

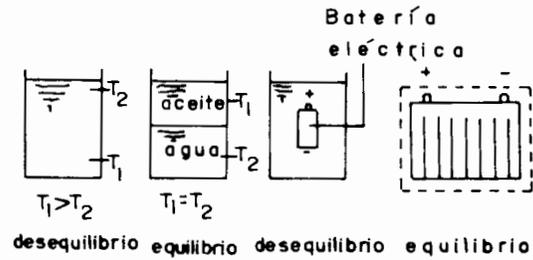


FIGURA I.21 SISTEMAS EN EQUILIBRIO Y DESEQUILIBRIO TERMODINAMICO

23 ENERGIA

Definir el concepto de energía no es sencillo, este es un término que se irá comprendiendo cada vez más a medida que se trabaje con él.

Sabemos por conocimientos de Mecánica que los cuerpos pueden tener energía cinética, asociada a la masa y a la velocidad del cuerpo, así como energía potencial debido a la posición del cuerpo; también sabemos que a nivel microscópico las partículas que forman a un sistema están en constante movimiento, lo cual da una energía interna del sistema.

Lo anterior nos permite comprender a la energía como la capacidad

de producir cambios en un sistema termodinámico.

La energía que posee un cuerpo puede ser transmitido a otro cuerpo y esto puede suceder solamente de dos formas, en energía en forma de trabajo o en energía en forma de calor.

A continuación se explican ampliamente cada uno de los tipos, tanto energías en transferencia como energías propiedad de la materia.

I.24 TRABAJO

Desde el punto de vista termodinámico, el trabajo es un concepto más extenso que el tradicionalmente empleado en la Mecánica Clásica.

El trabajo es una energía en tránsito entre un sistema y su medio ambiente, a través de aquellos límites del sistema en que no existe transferencia de masa y como consecuencia de la diferencia de una propiedad intensiva, que no sea la temperatura, entre el sistema y el medio ambiente.

Las propiedades intensivas que pueden producir un trabajo son por ejemplo:

- a) La diferencia de presión entre un sistema no rígido y su medio ambiente, la cual puede producir una fuerza, originando un desplazamiento y por consiguiente un trabajo mecánico (ver figura I.22).

FAC. DE INGENIERIA
DOCTORADO

- b) Una diferencia de potencial eléctrico produce el desplazamiento de una carga eléctrica, lo cual origina un trabajo eléctrico.

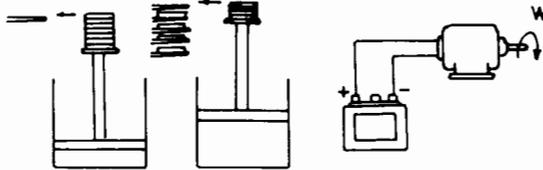


FIGURA I.22 DIFERENTES FORMAS DE PRODUCIR TRABAJO

Ya se dijo que el trabajo es una energía en tránsito, lo cual implica que éste no puede almacenarse, dada su naturaleza transitoria entre el sistema y su medio ambiente.

Por convención se dice que el trabajo que ejecuta el medio ambiente sobre el sistema es positivo, y viceversa, el trabajo que recibe el medio ambiente a partir del sistema es negativo. Más adelante se fundamentará en forma amplia esta convención.

En el Sistema Internacional de Unidades, la unidad de trabajo es -
el Joule.

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$$

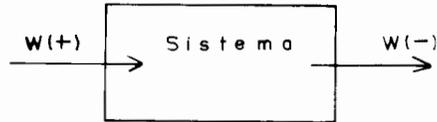


FIGURA I.23 CONVENCION DE SIGNOS PARA EL TRABAJO

Para obtener una expresión matemática que nos permita calcular el trabajo en procesos termodinámicos, nos apoyaremos en un sistema - cilindro - émbolo que contenga a un gas (figura I.24).

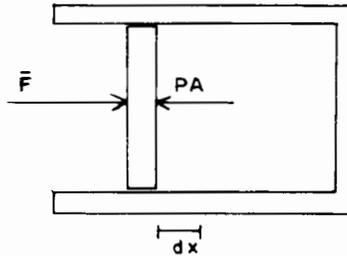


FIGURA I.24 CILINDRO-EMBOLO SUJETO A LA ACCION DE UN TRABAJO

Si se aplica una fuerza \bar{F} capaz de desplazar al émbolo una distancia \bar{dx} , el gas ejercerá una fuerza "casi" igual a \bar{F} pero en sentido contrario a ésta, la cual se puede calcular como sigue:
por definición

$$P = \frac{\bar{F}}{A} \quad \rightarrow \quad \bar{F} = PA \quad (I.12)$$

ahora bien, partiendo de la definición mecánica de trabajo:

$$\begin{aligned} {}_1W_2 &= \int_1^2 \bar{F} \cdot \bar{dx} \quad ; \quad \bar{F} = PA \quad (I.21) \\ {}_1W_2 &= \int_1^2 PA \cdot dx \\ {}_1W_2 &= \int_1^2 PA \cdot dx \quad ; \quad A dx = dV \\ {}_1W_2 &= \int_1^2 PdV \quad (I.22) \end{aligned}$$

observe que existe un signo negativo debido a que el producto punto se efectúa entre dos vectores de sentidos opuestos, \bar{PA} hacia afuera del sistema y \bar{dx} hacia adentro del sistema.

Integrando la ecuación I.24 entre dos límites definidos se obtiene que:

$${}_1W_2 = - \int_1^2 PdV \quad (I.25)$$

o en forma específica (por unidad de masa)

$${}_1w_2 = - \int_1^2 PdV \quad (I.26)$$

Para utilizar la expresión I.26 para el cálculo del trabajo, es necesario conocer una función de la presión con respecto al volumen $P=P(v)$, de tal manera que la integral pueda ser resuelta.

Los valores de presión que deban ser sustituidas en dicha ecuación, tienen que ser valores de PRESION ABSOLUTA siempre.

En un diagrama $P - v$, el área bajo la curva representa el trabajo realizado sobre o por el sistema, ya que esta área coincide con el valor de la integral $\int P dv$ (figura I.23) siempre que el proceso sea reversible.

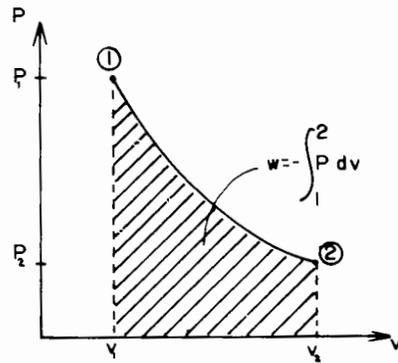


FIGURA I.25 DIAGAMA P - v

Si un sistema realiza un proceso o varios, tales que se cierre un ciclo, el trabajo neto realizado por o sobre el sistema, será -

igual a la suma algebraica de todos y cada uno de los trabajos que intervengan en cada proceso, de tal manera que, el área dentro de las curvas que representen al ciclo en un diagrama P - v, indicará el trabajo neto del ciclo (figura I.24).

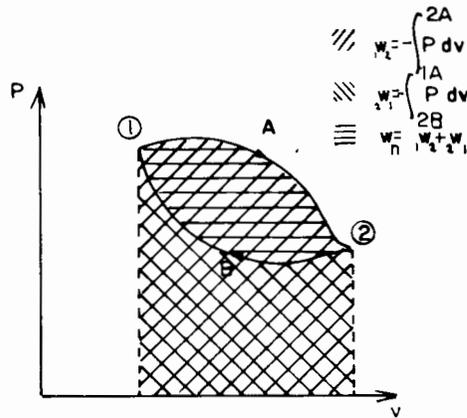


FIGURA I.26 TRABAJO NETO DE UN CICLO

EJEMPLO I.7

Dentro de un sistema cilindro - émbolo se encuentra un gas a una presión de $P = 1 \text{ bar}$ y volumen de $V = 0.1 \text{ m}^3$; este gas es calentado manteniendo su presión constante hasta que su volumen aumenta al doble del original. Posteriormente, el gas se expande cumpliendo con la ecuación $PV = \text{cte.}$, hasta que su volumen se duplica nuevamente.

Determinar el trabajo total hecho por o sobre el sistema, y dibujar esquemáticamente la representación de estos procesos en un diagrama P - v.

DATOS:

Representación gráfica

$$P_1 = 1 \text{ bar}$$

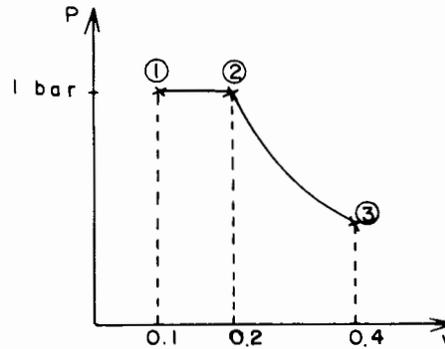
$$V_1 = 0.1 \text{ m}^3$$

$$P_2 = P_1 = 1 \text{ bar}$$

$$V_2 = 2 V_1 = 0.2 \text{ m}^3$$

$$P_2 V_2 = P_B V_B = \text{cte}$$

$$V_3 = 2 V_2 = 0.4 \text{ m}^3$$



Aplicando la ecuación 1.24 entre el punto 1 y el 2 :

$${}_1W_2 = - \int_1^2 P \, dV$$

$${}_1W_2 = - P \int_1^2 dV = - P (V_2 - V_1)$$

$${}_1W_2 = - (1 \times 10^5) (0.2 - 0.1) = - 10^4 \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{m}^3 \right]$$

$${}_1W_2 = - 10^4 \text{ Joule}$$

FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

Haciendo ahora la aplicación de la ecuación I.24 entre los puntos 2 y 3 :

$${}_2W_3 = - \int_2^3 P \, dV \quad PV = \text{cte} \quad ; \quad P = \frac{\text{cte}}{V}$$

$${}_2W_3 = - \int_2^3 \frac{\text{cte}}{V} \, dV = - \text{cte} \int_2^3 \frac{dV}{V} \quad \text{cte} = PV = P_2V_2 = P_BV_B$$

$${}_2W_3 = - PV \int_2^3 \frac{dV}{V} = - P_2V_2 \ln \frac{V_3}{V_2}$$

$${}_2W_3 = - (10^5 \times 0.2) \ln \frac{0.4}{0.2} = - 1.4 \times 10^4 \text{ Joule}$$

$$W_{\text{TOT}} = {}_1W_2 + {}_2W_3 = - 10^4 + (1.4 \times 10^4) = 2.4 \times 10^4 \text{ Joule}$$

$$W_{\text{TOT}} = - 24 \text{ KJ}$$

Se puede asegurar que el trabajo fue desarrollado por el sistema puesto que el resultado es negativo y esto implica que el trabajo sale del sistema.

Todo lo visto anteriormente es válido para un sistema cerrado, cuando se tiene un sistema abierto, deberá de considerarse otra propiedad conocida como "trabajo de flujo", ésto se explicará ampliamente en el siguiente tema.

I.25 CALOR

Al igual que el trabajo, el calor es una energía en tránsito, o sea que es una forma de intercambio de energía entre un cuerpo y otro pero, cuando entra energía en forma de calor (o de trabajo) a un sistema, ésta dejará de ser calor o trabajo y se transformará en alguna energía que sea propiedad del sistema (energía interna, potencial, cinética).

Se puede definir al calor como la interacción energética entre un sistema y sus alrededores, a través de aquellas porciones de los límites del sistema en que no hay transferencia de masa y como consecuencia de la diferencia de temperaturas entre el sistema y sus alrededores.

La energía en forma de calor siempre fluye del cuerpo de mayor temperatura hacia el de menor temperatura y se ocasiona debido precisamente a esta diferencia de temperaturas.

Por convención, se dice que el calor que entra al sistema es positivo y que el calor que sale del sistema es negativo.

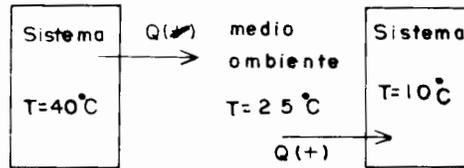


FIGURA I.27 CONVENCION DE SIGNOS PARA EL CALOR

1.26 ENERGIA CINETICA

El trabajo aplicado sobre un sistema puede producir diferentes cambios en éste, entre estos cambios se encuentra la variación de la velocidad del sistema.

Para encontrar la relación entre el trabajo transferido al sistema y su variación de velocidad, consideraremos el sistema representado en la figura I.28

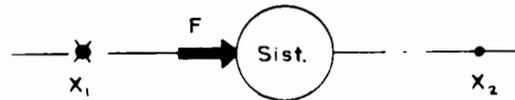


FIGURA I.28 ANALISIS DE LA RELACION ENTRE TRABAJO Y VELOCIDAD

Según la Segunda Ley de Newton:

$$\bar{F} = m\bar{a} \quad (I.27)$$

multiplicando ambos miembros por dx (diferencial de desplazamiento sobre el eje x).

$$\bar{F} \cdot dx = m\bar{a} \cdot dx \quad (I.28)$$

se define como aceleración a la variación de la velocidad con respecto al tiempo, o sea:

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \bar{a} \quad (1.29)$$

sustituyendo I.29 en I.28 nos queda:

$$\bar{F} \cdot dx = m \frac{d\bar{v}}{dt} dx = m \frac{dx}{dt} d\bar{v}$$

pero a dx / dt se le conoce como velocidad siendo ésta la variación de la distancia con respecto al tiempo, quedando entonces que:

$$\bar{F} \cdot dx = m \bar{v} d\bar{v}$$

integrando esta expresión entre los límites 1 y 2, se obtiene que:

$$\int_1^2 \bar{F} \cdot dx = \frac{1}{2} m (\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2)$$

El primer miembro de esta ecuación representa trabajo (por su definición desde el punto de vista mecánico), el segundo miembro de la ecuación representa una variación de energía.

A esta energía que depende de la velocidad del sistema se le conoce como ENERGIA CINÉTICA (E_c) y entonces:

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} m (\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2) \quad (1.30)$$

Analizando la expresión I.30 se observa que la energía cinética - tendrá las mismas unidades que el trabajo, y que en S. I. son Joule.

Ya se mencionó que esta energía depende de la velocidad del sistema y además de su masa, por otra parte, se puede demostrar que no importa cómo fue que el sistema adquirió tal velocidad y por consiguiente tal energía cinética; lo anterior nos permite deducir que la energía cinética es una función de punto y por lo tanto una propiedad del sistema. Además, es una propiedad extensiva ya que depende de la masa.

ENERGIA POTENCIAL GRAVITACIONAL

Otro de los efectos que se puede obtener al transferir energía a un sistema termodinámico, es un cambio de altura con respecto a un nivel de referencia en el campo gravitacional terrestre.

Para evaluar cuantitativamente esta energía, analizaremos el sistema que se presenta en la figura I.29.

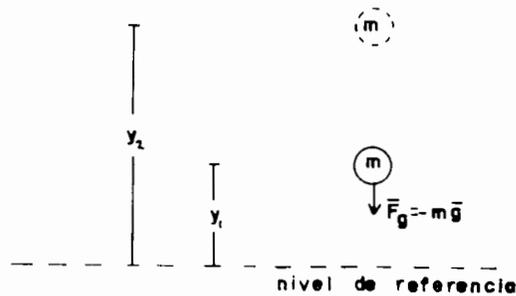


FIGURA I. 29 ANALISIS CUANTITATIVO DE LA ENERGIA POTENCIAL

La fuerza de atracción de la tierra sobre el cuerpo, que es su peso, está dada por:

$$\bar{F}_g = - m\bar{g} \quad (1.31)$$

multiplicando ambos miembros por dy (que será la diferencial de desplazamiento sobre el eje y), e integrando entre los límites 1 y 2 se obtiene:

$$\int_1^2 F_g dy = - m\bar{g} \int_1^2 dy = - m_g (y_2 - y_1) \quad (1.32)$$

el primer miembro de esta ecuación nos representa el trabajo efectuado por la fuerza de atracción gravitacional sobre el cuerpo, y el segundo miembro de la expresión representa una variación de energía en el sistema.

A esta energía que depende de la altura del cuerpo respecto al nivel de referencia se le llama ENERGIA POTENCIAL GRAVITACIONAL (E_p), y entonces se puede escribir que:

$$\Delta E_p = m_g (y_2 - y_1) \quad (1.33)$$

Observe que el signo negativo (-) desapareció en esta última ecuación ya que, a mayor altura, el sistema tendrá mayor energía potencial, e igualando las expresiones 1.32 y 1.33 se detiene que:

$$\int_1^2 F_g dy = - \Delta E_p \quad (1.34)$$

esta expresión puede enunciarse de la siguiente forma: el trabajo efectuado sobre un sistema por la fuerza de atracción gravitacio-

nal es igual al negativo de su incremento de energía potencial gravitacional.

Resulta obvio de la expresión I.32 que las unidades de la energía potencial gravitacional son las mismas que las del trabajo, y que en S. I. son Joule.

Analizando la ecuación I.33 se observa que la energía potencial gravitacional depende de la posición del cuerpo y de su masa, además, no interesa la trayectoria que siga el sistema para obtener determinada altura, su energía potencial será siempre la misma con respecto al nivel de referencia cuando su altura sea la misma en momentos diferentes; lo anterior nos permite asegurar que la energía potencial es una función de punto y por lo tanto una propiedad del sistema. Resulta ser además una propiedad extensiva por depender de la masa.

ENERGIA INTERNA

Existen a nivel microscópico una gran cantidad de energías asociadas a cada partícula que compone un sistema, así podemos hablar de la *energía de traslación* que tienen las moléculas al trasladarse de un lugar a otro dentro del sistema, la *energía de rotación* que tienen las moléculas poliatómicas que están girando constantemente alrededor de un eje imaginario, la *energía de vibración* que poseen los átomos al estar vibrando con respecto a su centro de masa, la *energía cinética* de los electrones que giran alrededor de su núcleo (entre más alejada al núcleo sea la órbita de giro, mayor será el

nivel de excitación y por lo tanto la energía), la energía de espín que tienen los electrones al girar sobre si mismos. Así mismo debemos recordar que las moléculas se mantienen unidas entre si por fuerzas de enlace (electromagnéticas y gravitacionales), los protones y neutrones que forman el núcleo de un átomo también están unidos por fuerzas que son de mayor magnitud que los de enlace y por lo tanto provocan una unión más compacta. Se podrían seguir mencionando otras energías que a nivel microscópico existen y producen energías eléctricas, magnéticas, potenciales.

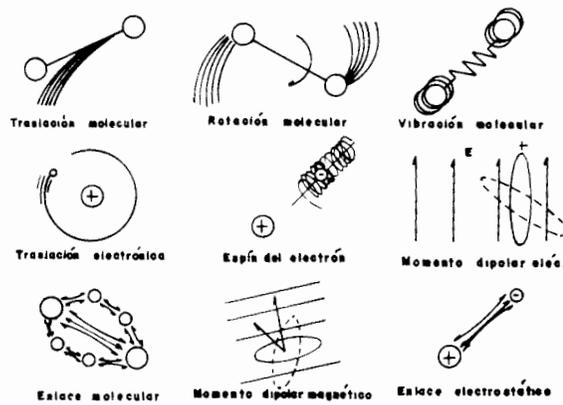


FIGURA I.30 DIFERENTES TIPOS DE ENERGIAS MICROSCÓPICAS

Cuando se habla de un sistema de dimensiones macroscópicas, resultaría terriblemente complicado tratar de evaluar cada una de las energías microscópicas antes descritas para cada partícula que conforma al sistema, por ello, todas estas energías se engloban en un

sólo concepto que se conoce con el nombre de ENERGIA INTERNA (U).

El cálculo de esta energía interna en función del estado de un sistema es uno de los problemas más importantes de la Termodinámica.

La energía interna depende de diferentes propiedades de cada partícula (velocidad, altura, carga eléctrica, etc.), y del conjunto de partículas que forman al sistema, por lo tanto se puede deducir - que esta energía también es una propiedad del sistema y además del tipo extensivo.

Por analogía con las otras dos energías estudiadas, se puede deducir que la unidad de la energía interna es el Joule en el S. I.

I.27 TRANSMISION DE CALOR

La transmisión de energía de un sistema a otro, de una región a otra de un mismo sistema, como resultado de la diferencia de temperaturas existente entre ellas, se conoce como transmisión de calor.

La importancia de la transmisión de calor radica en el problema de determinar la rapidez de transmisión de calor a una diferencia de temperaturas dada, o bien en la determinación de las temperaturas ante una necesidad de transmitir un flujo de calor dado.

Por ésto, con el objeto de estimar costos, factibilidad y tamaño del equipo para transmitir un flujo de calor específico en un tiempo dado, se debe realizar un análisis completo del fenómeno.

A continuación expondremos los mecanismos de transmisión de calor.

TRANSMISION DE CALOR POR CONDUCCION

Se llama transmisión de calor por conducción, al fenómeno que se presenta dentro de un medio, o entre medios diferentes que se encuentran en contacto físico directo; es decir, sólidos o fluidos - que se comportan como sólidos.

Esta transmisión se lleva a cabo por comunicación molecular directa, sin desplazamiento apreciable de las moléculas.

Al aumentar la actividad molecular, se incrementa la energía cinética, dando por resultado un aumento de temperatura y de energía interna.

Las moléculas con mayor energía, transmiten parte de ella a las moléculas de la región a más baja temperatura, tratando de llegar a un equilibrio térmico.

Pero si la diferencia de temperatura se mantiene en diferentes puntos, se establece un flujo continuo de calor de la región más caliente a la región más fría.

TRANSMISION DE CALOR POR CONDUCCION Y MOVIMIENTO DE MASA (CONVECCION)

Este es un proceso de transmisión de energía por la acción combinada de conducción de calor, almacenamiento de energía y movimiento de masa. Tiene gran importancia como mecanismo de transmisión de

energía entre una superficie sólida y un líquido o un gas.

Para ejemplificar tomemos el caso en que la superficie sólida está a mayor temperatura que el fluido.

Primero, el calor fluirá por conducción desde la superficie hacia las partículas adyacentes del fluido, incrementándose la temperatura y la energía interna de esas partículas. Estas aumentarán su volumen específico, con lo cual puede existir una fuerza de flotación por la diferencia de densidades con las demás partículas del fluido. En estas condiciones, tales partículas se moverán hacia una región del fluido con temperatura más baja, donde se mezclarán y transmitirán una parte de su energía a otras partículas.

Realmente, la energía se almacena en las partículas del fluido y se transmite favorecida por el movimiento de masa. Por lo tanto, esta forma de transmisión de calor, no depende únicamente de la diferencia de temperaturas.

Esta transmisión de calor, se clasifica de acuerdo con la forma de inducir el flujo de masa, en convección libre y convección forzada.

Cuando el movimiento de masa tiene lugar exclusivamente como resultado de la diferencia de densidades ocasionada por los gradientes de temperatura, se habla de *convección natural* o *convección libre*.

Cuando el movimiento de masa es inducido por algún agente externo,

el fenómeno recibe el nombre de convección forzada.

TRANSMISION DE CALOR POR RADIACION

Este es un proceso por el cual fluye el calor desde un cuerpo de alta temperatura a un cuerpo de baja temperatura, cuando éstos están separados por un espacio que incluso puede ser el vacío.

Todos los cuerpos emiten calor radiante en forma continua, la intensidad de la emisión depende de la temperatura y de la naturaleza de la superficie.

Un cuerpo emite calor radiante en forma de "paquetes" o "cuantos" de energía. Cuando las ondas de energía encuentran algún otro objeto, su energía la absorbe éste, parcial o totalmente dependiendo de éste objeto.

Por último diremos que la transmisión de calor se presenta siempre en forma combinada de éstos tres mecanismos.

TEMA II

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

II.1 INTRODUCCION.- Ya se dijo anteriormente que la Termodinámica estudia todo lo relacionado con la energía, y para poder lograr un estudio adecuado, profundo y útil, resulta necesario traducir los conceptos de energía a diferentes expresiones matemáticas que permitan la evaluación cuantitativa de la energía.

Lo anterior se logra en el momento que se establece la Primera Ley de la Termodinámica, para lo cual se harán análisis en diferentes casos, apoyándose en algunos principios y conceptos termodinámicos

II.2 PRINCIPIO DE LA CONSERVACION DE LA ENERGIA

La energía no se crea ni se destruye solamente se transforma.

En procesos termodinámicos se puede decir que:

La diferencia de energía entre lo que entra a un sistema y la que sale del mismo, se queda dentro del sistema.

II.3 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA EN SISTEMAS CERRADOS

Para establecer la Primera Ley de la Termodinámica en sistemas cerrados, nos apoyaremos en el llamado "Experimento de Joule"

Analizando la figura II.1, se observará que, si se dejan caer las masas interconectadas al agitador, la temperatura del gas aumentará en un valor equivalente tal que la energía interna de este gas sufrirá un incremento idéntico a la energía potencial que tenían las masas originalmente.

FACULTAD
DE CIENCIAS

Si después de esto se quitaran las paredes adiabáticas del cilindro, el calor necesario de transmitir hacia el exterior para que el gas recupere su temperatura original sería nuevamente igual al incremento de energía interna adquirido por el suministro del trabajo inicial.

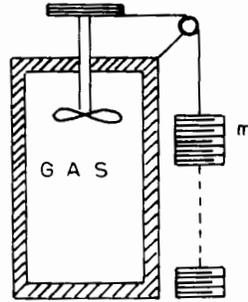


FIGURA II.1 EXPERIMENTO DE JOULE

El principio de conservación de la energía apoyado en el experimento de Joule puede representarse en forma matemática como:

$$Q + W = \Delta E \quad \text{II.1}$$

Analizando la ecuación II.1 en forma diferencial, ésta quedará como sigue:

$$\delta Q + \delta W = dE \quad \text{II.2}$$

donde el símbolo " δ " representa una cantidad infinitesimal de energía suministrada o extraída del sistema, y en cambio " d " es un cambio infinitesimal (positivo o negativo) de la energía del sistema, por lo tanto al integrar la ecuación II.2, el resultado será:

$$\int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W = \int_1^2 dE$$

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = E_2 - E_1 = {}_1\Delta_2 E \quad \text{II.3}$$

donde

${}_1Q_2$ = cantidad de calor suministrada o extraída en el proceso 1 - 2.

${}_1W_2$ = cantidad de ^{trab.} ~~calor~~ suministrada o extraída en el proceso 1 - 2.

${}_1\Delta_2 E = E_2 - E_1$ = cambio de energía (positivo o negativo) entre el estado final y el inicial.

La ecuación II.3 es la representación de la Primera Ley de la Termodinámica aplicada a Sistemas Cerrados.

La diferencia en las notaciones δ y d , así como en su significado se debe a que, tanto el calor como el trabajo son energías en transferencia que entran o salen del sistema y en cambio las energías representadas por "E" (cinética, potencial, interna, etc.) son energías propiedad de la materia.

FAC. DE INGENIERIA
DOCTORADO

II.4 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA EN CICLOS:

En la ecuación II.3 ΔE representa a todas las energías que son propiedad del sistema (potencial, cinética, interna, etc.).

Cuando se realiza un ciclo, todas las propiedades recuperan su valor original, de manera que:

$$\Delta E = 0 \quad (\text{en un ciclo})$$

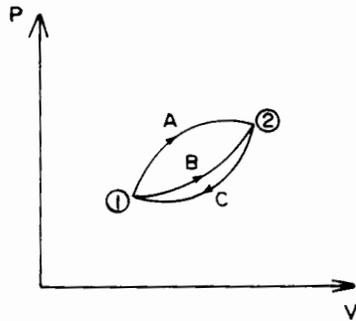
y se puede entonces concluir que:

$$(\delta Q)_{\text{ciclo}} = - (\delta W)_{\text{ciclo}} \quad \text{II.4}$$

La ecuación anterior la podemos escribir en forma diferencial:

$$\delta Q = -\delta W$$

Aplicando esta ecuación a la siguiente figura:



para el ciclo 1 - A - 2 - C - 1

$$\int_A^2 \delta Q + \int_C^1 \delta Q = - \int_A^2 \delta W - \int_2^1 \delta W \quad (A)$$

para el ciclo 1 - B - 2 - C - 1

$$\int_B^2 \delta Q + \int_C^1 \delta Q = - \int_B^2 \delta W - \int_2^1 \delta W \quad (B)$$

reacomodando A y B

$$\int_A^2 \delta Q + \int_A^2 \delta W = - \int_C^1 \delta W - \int_C^2 \delta Q \quad (A')$$

$$\int_B^2 \delta Q + \int_B^2 \delta W = - \int_C^1 \delta W - \int_C^2 \delta Q \quad (B')$$

y podemos entonces igualar ambos miembros izquierdos

$$\int_A^2 \delta Q + \int_A^2 \delta W = \int_B^2 \delta Q + \int_B^2 \delta W$$

La ecuación anterior nos demuestra que no importa el proceso que se siga para pasar del estado 1 al estado 2, en cualquier caso la suma total de energías suministradas y disipadas es la misma.

El calor y el trabajo que intervienen en un proceso, siempre que los sumemos nos darán el mismo valor independientemente de la tra-

yectoria utilizada.

El cambio de la energía como propiedad del sistema siempre será la misma:

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W \Rightarrow \Delta E = Q + W \quad \text{II.1}$$

la expresión II.1 es la representación de la Primera Ley para un cambio de estado.

E = todas las energías propiedad del sistema (cinética, potencial, interna).

$$E = E_C + E_P + U$$

$$E = \frac{1}{2} m \bar{V}^2 + mgy + U$$

dividiendo entre la masa, obtendremos energías específicas.

$$e = \frac{1}{2} \bar{V}^2 + gh + u \quad u = \frac{U}{m} = \frac{\text{Joules}}{\text{kg}}$$

y aplicando esto a la Primera Ley de la Termodinámica (ecuación II.1).

$$Q + W = \Delta E_C + \Delta E_P + \Delta u \quad \text{II.5.a}$$

$$Q + W = \frac{1}{2} m (\bar{V}_2^2 - \bar{V}_1^2) + mgy + m (u_2 - u_1) \quad \text{II.5.b.}$$

en algunas ocasiones nos interesará la aplicación de la Primera Ley por unidad de tiempo.

$$\frac{\dot{Q}}{dt} + \frac{\dot{W}}{dt} = \frac{dE}{dt}$$

$$\frac{\dot{Q}}{dt} = \dot{Q} = \text{flujo de calor}$$

$$\frac{\dot{W}}{dt} = \dot{W} = \text{Potencia}$$

entonces:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \dot{E} \quad \text{II.6}$$

Cuando se aplica la Primera Ley de la Termodinámica a un sistema cerrado (sin flujo de masa) y suponemos que los ejes coordenados de referencia (x, y, z) se trasladan junto con el sistema, la ecuación que se aplica es la siguiente:

$$Q + W = \Delta U \quad \text{II.7}$$

Esta expresión es una simplificación de la ecuación II.5.a ya que, las variaciones de energía cinética y potencial no existen al estarse trasladando en forma simultánea los ejes coordenados y el sistema.

La ecuación II.5.a es la representación más general de la Primera Ley de la Termodinámica y, a partir de ella se pueden encontrar diferentes simplificaciones para casos particulares en los que se requiera su aplicación.

II.5 ENTALPIA

La entalpía es una propiedad termodinámica sumamente importante, - su definición es la siguiente:

$$H = U + PV \quad H = \text{entalpía total} \quad \text{II.8}$$

si dividimos entre la masa a esta ecuación II.8

$$h = u + Pv \quad h = \text{entalpfa especffica} \quad \text{II.9}$$

(por unidad de masa)

Las unidades de la entalpfa son las mismas que las de energfa, y ésto se demuestra fáclmente haciendo un análisis dimensional en la ecuación II.8

$$[H] = [M L^2 T^{-2}] + [M L^{-1} T^{-2} L^3] = [M L^2 T^{-2}]$$

Aplicando estas dimensiones a las unidades del S. I.:

$$[H] = \left[\frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} \right] = [N \cdot \text{m}] = [\text{Joule}]$$

y la unidad para la entalpfa especffica será:

$$[h] = \left[\frac{\text{Joule}}{\text{Kg}} \right]$$

Podemos asegurar que la entalpfa es una propiedad puesto que es una función de varias propiedades y resulta obvio, que, cualquier función de propiedades deberá ser otra propiedad.

Su interpretación ffsica no es sencilla, pero sabemos que representa una suma de energfas, lo cual se entenderá más claramente cuando se explique el concepto de trabajo de flujo.

La razón de definir a una propiedad que involucrara a la energfa -

interna y al producto PV se fundamenta básicamente en el hecho de que estas propiedades se presentan frecuentemente en los análisis termodinámicos.

II.6 PRINCIPIO DE CONSERVACION DE LA MASA

Al igual que se mencionó anteriormente para la energía, dentro de la Física Clásica se ha comprobado que:

"La masa no se crea ni se destruye solamente se traslada".

Lo anterior, conocido como Principio de la Conservación de la Masa, nos indica que dentro de los límites de la Física Clásica, la masa siempre es masa, solamente que a veces está fuera de nuestro sistema y a veces dentro de él, pero la masa total del Universo se mantiene constante.

Esto que se acaba de mencionar pierde su validez cuando se introduce la Teoría de la Relatividad, pero esto queda fuera del alcance de los presentes apuntes, puesto que las velocidades que se manejarán en este curso no llegarán a límites cercanos a la velocidad de la luz (300,000 Km/s).

Basándonos en lo anterior, podemos hacer el siguiente análisis:

Supongamos un sistema en el cual está fluyendo una cierta masa, y analicemos este sistema en el tiempo $t = t_0$ y $t = t_0 + dt$

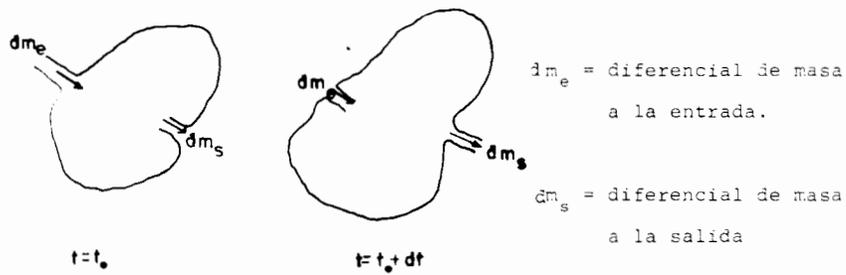


FIGURA II.2 ANALISIS DE FLUJO DE MASA EN UN V.C.

Si la masa que entra no es igual a la masa que sale, la diferencia será un incremento (positivo o negativo) de la masa que existe dentro del volumen de control o sistema abierto, lo cual se puede representar matemáticamente como:

$$dm_e - dm_s = dm_{V.C.}$$

$dm_{V.C.}$ = diferencial de masa - en el volumen de control.

si se tienen "X" entradas y "Y" salidas.

$$\sum_{e=1}^X dm_e - \sum_{s=1}^Y dm_s = dm_{V.C.}$$

dividiendo entre el tiempo:

$$\frac{dm_e}{dt} - \frac{dm_s}{dt} = \frac{dm}{dt} \quad \text{v.c.}$$

y si definimos

$$\dot{m}_e = \frac{dm_e}{dt} \quad \text{y} \quad \dot{m}_s = \frac{dm_s}{dt}$$

donde

$$\dot{m} = \text{flujo de masa} \quad \left[\text{Kg/s} \right]$$

se puede escribir finalmente que:

$$\dot{m}_e - \dot{m}_s = \frac{dm}{dt} \quad \text{v.c.} \quad \text{II.10.a}$$

o, si se tienen "X" entradas y "Y" salidas, se tiene:

$$\sum_{e=1}^X \dot{m}_e - \sum_{s=1}^Y \dot{m}_s = \frac{dm}{dt} \quad \text{v.c.} \quad \text{II.10.b}$$

Aplicando esta ecuación II.10 a un proceso de "flujo estable", que es aquel en el que no existe aumento o disminución de la masa dentro del volumen de control:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \quad \text{II.11.a}$$

o bien

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \quad \text{II.11.b}$$

Si se analiza un proceso de flujo estable:

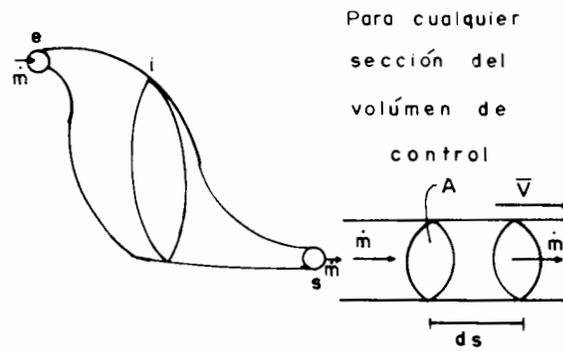


FIGURA II.3 ANALISIS DE FLUJO ESTABLE EN UN V.C.

A = área de la sección transversal al flujo

d_s = distancia recorrida debido a la velocidad \bar{V}

y entonces, el volumen se puede calcular como:

$$dV = A ds \quad (A)$$

pero

$$\bar{V} = \frac{ds}{dt} \Rightarrow ds = \bar{V} dt$$

y entonces:

$$dV = A \bar{V} dt \quad (B)$$

por otra parte, recordamos que:

$$\vec{v} = \frac{V}{m} \Rightarrow dV = v dm = \frac{1}{\rho} dm \quad (C)$$

igualando (B) con (C)

$$v dm = A \bar{V} dt$$

y reacomodando términos:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A \bar{V}}{v} = \rho A \bar{V}$$

y aplicando la definición de flujo de masa

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \text{cte} \quad (\text{para proceso de flujo estable})$$

se obtiene que:

$$\frac{A_e \bar{V}_e}{v_e} = \frac{A_i \bar{V}_i}{v_i} = \frac{A_s \bar{V}_s}{v_s} = \text{cte} \quad \text{II.12.a}$$

$$A_e \bar{V}_e \rho_e = A_i \bar{V}_i \rho_i = A_s \bar{V}_s \rho_s = \text{cte} \quad \text{II.12.b}$$

A estas ecuaciones se les conoce como "Principio de Continuidad".

Si este Principio se aplica a fluidos incompresibles, como son la mayoría de los líquidos, los cuales casi no varían su volumen es-

pecífico ni su densidad, resulta lo siguiente:

$$v_e = v_i = v_s = \text{cte} \quad \rho_e = \rho_i = \rho_s = \text{cte}$$

Las ecuaciones II.12.a y II.12.b se reducen a la siguiente expresión:

$$A_e \bar{v}_e = A_i \bar{v}_i = A_s \bar{v}_s = \text{cte} \quad \text{II.13}$$

y se puede además definir que:

$$\text{Gasto} = G = A\bar{v} = \text{cte} \quad \text{II.14}$$

Siendo el gasto el volumen que fluye por unidad de tiempo y teniendo unidades en el S. I. de:

$$[A] = \text{m}^2 \quad [\bar{v}] = \text{m/s}$$

$$[A\bar{v}] = \text{m}^2 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \text{m}^3/\text{s}$$

7 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA PARA SISTEMAS ABIERTOS

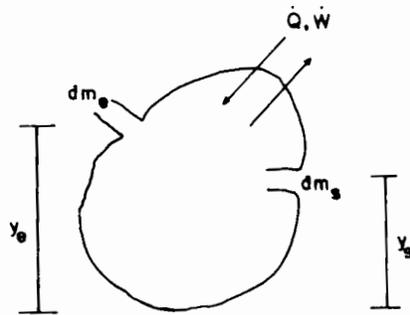


FIGURA II.4 PRIMERA LEY EN UN SISTEMA ABIERTO

Analizando el sistema de la figura II.4, en la entrada tenemos:

$$dm_e, \bar{V}_e, \rho_e, T_e, P_e$$

en la salida:

$$dm_s, \bar{V}_s, \rho_s, T_s, P_s$$

Haciendo un análisis de energías para $t = t_0$

$$E_{t_0} = (E_0)_{m.v.c.} + dm_e \left(\frac{1}{2} \bar{V}_e^2 + gy_e + u_e \right)$$

y para $t = t_0 + dt$

$$E_{t_0 + dt} = (E_{dt})_{m.v.c.} + dm_s \left(\frac{1}{2} \bar{V}_s^2 + gy_s + u_s \right)$$

Por la Primera Ley sabemos que:

$$\delta Q + \delta W = dE \quad \text{II.2}$$

$$dE = E_{t_0+dt} - E_{t_0}$$

$$dE = (E_{t_0+dt})_{m.v.c.} - (E_{t_0})_{m.v.c.} + dm_s \left(\frac{1}{2} \bar{V}_s^2 + gy_s + u_s \right) - dm_e \left(\frac{1}{2} \bar{V}_e^2 + gy_e + u_e \right)$$

llamaremos

$$(dE)_{m.v.c.} = (E_{t_0+dt})_{m.v.c.} - (E_{t_0})_{m.v.c.}$$

quedándonos entonces:

$$dE = (dE)_{m.v.c.} + dm_s \left(\frac{1}{2} \bar{V}_s^2 + gy_s + u_s \right) - dm_e \left(\frac{1}{2} \bar{V}_e^2 + gy_e + u_e \right) \quad (A)$$

Analizando el calor:

$$\delta Q = \dot{Q} dt \quad (B)$$

Analizando el trabajo:

El trabajo total será la suma del trabajo transmitido a través del volumen de control y los trabajos para introducir y extraer el fluido en los puntos de entrada y salida.

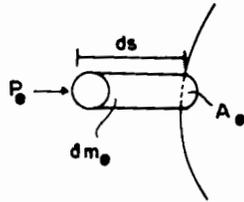


FIGURA II.5 ANALISIS DE TRABAJO DE FLUJO EN UN SISTEMA ABIERTO

W_{dm_e} = trabajo realizado para introducir una dm al volumen de control.

$$\delta W_{dm_e} = Fx ds = (PA)_e ds$$

$$dV_{dm_e} = v_e (dm_e) \quad ; \quad dV_{dm_e} = A_e ds$$

$$\delta W_{dm_e} = dm_e P_e v_e$$

de igual manera se puede deducir que

$$\delta W_{dm_s} = dm_s P_s v_s$$

de tal manera que el trabajo total será:

$$\delta W = \dot{W} dt + (dm Pv)_e - (dm Pv)_s \quad (C)$$

sustituyendo (A), (B) y (C) en II.2

$$\dot{Q}dt + \dot{W}dt + (dmPv)_e - (dmPv)_s = (dE)_{m.v.c.} + dm_s \left(\frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + gy_s + u_s \right) - dm_e \left(\frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + gy_e + u_e \right)$$

dividiendo entre dt y reacomodando términos:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{m.v.c.} + \frac{dm_s}{dt} \left(\frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + gy_s + u_s + P_s v_s \right) - \frac{dm_e}{dt} \left(\frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + gy_e + u_e + P_e v_s \right)$$

pero como

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m} \quad \text{y} \quad h = u + Pv$$

$$\dot{Q} + \dot{W} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{m.v.c.} + \dot{m}_s \left(\frac{1}{2} \bar{v}_s^2 + gy_s + h_s \right) - \dot{m}_e \left(\frac{1}{2} \bar{v}_e^2 + gy_e + h_e \right) \quad \text{II.15}$$

Esta ecuación es la representación de la Primera Ley para un sistema abierto con una entrada y una salida

II.8 PROCESO DE ESTADO ESTABLE.- Es aquel proceso en el cual las propiedades en cada punto del volumen de control se mantienen constantes con el tiempo.

Entonces en un proceso de flujo y estado estables.

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \quad \text{y} \quad \left(\frac{dE}{dt}\right)_{m.v.c.} = 0$$

entonces nuestra ecuación anterior se convierte en la siguiente:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \dot{m} \left[\frac{1}{2} (\bar{V}_s^2 - \bar{V}_e^2) + g(y_s - y_e) + (h_s - h_e) \right] \quad \text{II.16}$$

que es la Primera Ley para sistemas abiertos con flujo y estado estables, los cuales son los más comunes en problemas de Ingeniería.

Generalizando la expresión anterior para casos en los que existan "X" entradas y "Y" salidas:

$$\sum_{e=1}^x \dot{m}_e = \sum_{s=1}^y \dot{m}_s$$

entonces:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \sum_{s=1}^y \dot{m}_s \left(\frac{1}{2} \bar{V}_s^2 + gy_s + h_s \right) - \sum_{e=1}^x \dot{m}_e \left(\frac{1}{2} \bar{V}_e^2 + gy_e + h_e \right) \quad \text{II.17}$$

TEMA III

PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS

III.1 SUSTANCIAS PURA, SIMPLE Y SIMPLE COMPRESIBLE.

Una sustancia pura es aquella que tiene la misma composición química en todos sus estados y fases.

Muchas veces conviene describir a una sustancia pura, idealmente como una sustancia con una sola forma de realizar trabajo reversible. A dicha idealización se le conoce como sustancia simple.

Cuando la única forma importante de realizar trabajo reversible alguna sustancia es el cambio de volumen, se le llama sustancia simple compresible.

Es conveniente hacer hincapié en que en realidad, ninguna sustancia es simple, pero en Termodinámica se resuelven muchos problemas satisfactoriamente al tratar las sustancias involucradas como si fueran simples y compresibles.

III.2 POSTULADO DE ESTADO.

¿Cuántas propiedades son necesarias para determinar el estado de alguna sustancia especificada? ¿Cuántas propiedades serán independientes? El postulado de estado responde a estas preguntas y da la base para poder establecer las ecuaciones de estado de alguna sustancia.

cia en especial.

El postulado de estado dice: "El número de propiedades termodinámicas intensivas e independientes de una sustancia especificada, es igual al número de formas importantes de realizar trabajo reversible más uno".

Por lo tanto, para cualquier sustancia simple se requieren dos propiedades intensivas para establecer su estado, y solamente dos propiedades de dicha sustancia serán independientes, todas las demás propiedades serán función de dos de ellas.

Así, por ejemplo, para una sustancia simple compresible conociendo su temperatura (T) y su presión (P), su estado queda completamente determinado. Si se requiere conocer su volumen específico (v) se sabe que éste será una función de T y P, y habría que conocer dicha función, la cual será de la forma:

$$v = v(T, P) \quad (\text{III.1})$$

Si las propiedades que se varían independientemente son P y v, entonces T es una función de ellas.

$$T = T(v, P) \quad (\text{III.2})$$

O bien, si se conocen T y v de la sustancia y se requiere conocer su energía interna específica (u), ésta será una función de T y v.

$$u = u(T, v) \quad (\text{III.3})$$

A las ecuaciones que tienen la forma de las ecuaciones (III.1), (III.2) y (III.3) se les conoce como ecuaciones de estado.

III.3 TRABAJO DE UNA SUSTANCIA SIMPLE COMPRESIBLE.

Analizando el sistema formado por el gas dentro del cilindro-émbolo de la figura III.1, despreciando la fricción y suponiendo que el proceso se realiza en forma muy lenta, se puede determinar una expresión para el trabajo de una sustancia simple compresible.

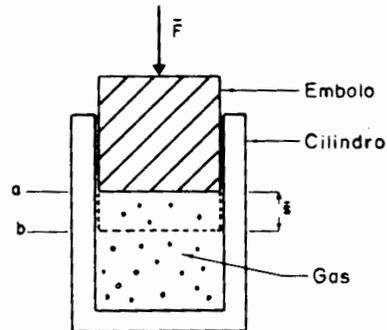


FIGURA III.1 TRABAJO DE UNA SUSTANCIA SIMPLE COMPRESIBLE.

Antes de aplicar la fuerza \bar{F} el sistema se encuentra en equilibrio, y el émbolo está en la posición (1). Si al aplicar la fuerza \bar{F} el émbolo se desplaza hasta el punto (2), se habrá realizado un trabajo sobre el gas igual al trabajo hecho por la fuerza \bar{F} dado por:

$$\delta w = \bar{F} \cdot d\bar{y}$$

FAC. DE INGENIERIA

BOGOTÁ

Se observa que al desplazarse el émbolo de (1) hasta (2) el volumen de gas disminuye en $(V_1 - V_2)$, donde V_1 es el volumen ocupado por el gas originalmente y V_2 el volumen del gas después de la compresión. Por lo tanto el cambio de volumen dado por:

$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} = V_2 - V_1$$

es negativo.

Al considerar desplazamientos infinitesimales ($d\bar{y}$) el trabajo total realizado por la fuerza se puede escribir:

$$w = \int \bar{F} \cdot d\bar{y} \quad (\text{III.4})$$

Un desplazamiento infinitesimal ($d\bar{y}$) ocasiona una disminución diferencial de volumen (dV), relacionándose mediante:

$$dV = - A \cdot d\bar{y} \quad (\text{III.5})$$

donde A es el área del émbolo y es constante para cualquier desplazamiento, el signo negativo se debe como ya se explicó, a que un desplazamiento en la dirección y sentido de la fuerza aplicada ocasiona una disminución de volumen.

Despejando $d\bar{y}$ de la ecuación (III.5) y sustituyendo en la ecuación (III.4) se obtiene:

$${}_1W_2 = - \int_1^2 \frac{\bar{F}}{A} dV$$

como la presión (P) está definida como:

$$P = \frac{F}{A}$$

Finalmente el trabajo realizado por o sobre una sustancia simple compresible es:

$${}_1W_2 = - \int_1^2 P \, dV \quad (\text{III.6})$$

Se puede observar en la ecuación (III.6) que si la sustancia realiza trabajo, es decir el trabajo sale del sistema, el trabajo es negativo:

Si por el contrario se realiza trabajo sobre el sistema, el trabajo será positivo.

III.4 DIAGRAMAS DE FASE.

Como se estudió en el tema I, la materia puede existir en cuatro estados distintos (sólido, líquido, gas o vapor y plasma). En estos puntos no se analiza el plasma, por que, como se sabe, no es una sustancia simple compresible.

En la figura III.2 se muestra el proceso de calentamiento de una sustancia originalmente en fase sólida y en el estado 1, el experimento se realiza a presión constante y se grafica la relación entre temperatura (T) y volumen específico (v).

El sólido en el estado 1, al suministrarle energía se calienta y consecuentemente aumenta su temperatura y su volumen específico.

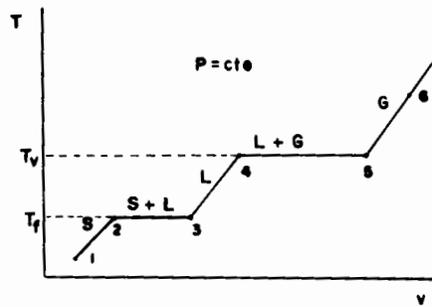


FIGURA III.2 CALENTAMIENTO DE UNA SUSTANCIA A PRESION CONSTANTE.

to ocurrirá mientras se siga suministrando energía, hasta que la sustancia alcanza la temperatura de fusión (T_f) correspondiente a la presión a la que se realiza el experimento, en este momento, como se observa en la figura III.2, la temperatura ya no aumenta, sino que permanece constante, no así el volumen específico, el cual continúa aumentando, esto se debe a que la sustancia cuando alcanza la temperatura de fusión (T_f) empieza a cambiar de fase, de sólido a líquido (fusión), y mientras el cambio de fase no concluya la temperatura permanece constante, es decir, las temperaturas T_2 y T_3 son iguales.

El punto 2, donde empieza el sólido a cambiar de fase, se conoce como "sólido saturado", y el punto 3 como "líquido saturado".

Si se continua suministrando energía a la sustancia en el punto 3, donde ya toda la sustancia es líquido, volverán a incrementarse su temperatura y su volumen específico hasta alcanzar la temperatura de ebullición o de vaporización (T_v). Al alcanzar dicha temperatura, la sustancia vuelve a cambiar de fase, de líquido a gas o vapor (vaporización), y durante todo el cambio de fase la temperatura T_v permanece constante, esto es $T_4 = T_5 = T_v$. Al líquido en el punto 4 también se le llama "líquido saturado", la diferencia entre los puntos 3 y 4 de la figura III.2 es que uno se encuentra saturado con respecto al sólido y el otro con respecto al vapor, además que $T_4 > T_3$, esto es porque siempre $T_v > T_f$.

Al vapor en el punto 5 se le llama "vapor saturado", si a este vapor se le sigue suministrando energía, su temperatura vuelve a incrementarse al igual que su volumen específico. Si la sustancia se encuentra a una temperatura mayor que la de vaporización, correspondiente a la presión existente, se dice que la sustancia se encuentra como "vapor sobrecalentado".

Si el experimento se repite muchas veces, pero a presiones diferentes y se unen todos los puntos similares de cada gráfica, se obtiene un diagrama como el mostrado en la figura III.3, que se conoce como "diagrama T-v".

En el diagrama T-v se puede observar que en las regiones donde coexisten dos o más fases, la temperatura y la presión no pueden especificarse en forma independiente, esto es, en dichas regiones a cada presión le corresponde una temperatura y sólo una y viceversa.

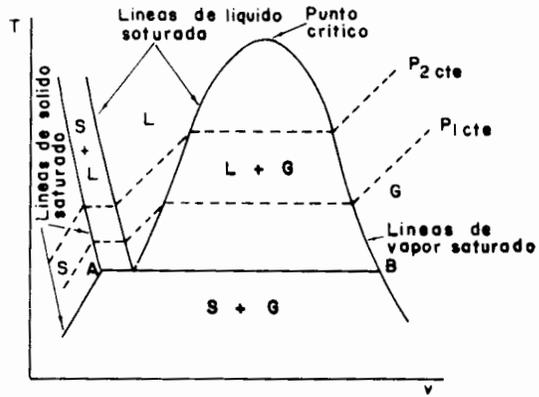


FIGURA III.3 DIAGRAMA T-v.

En el diagrama se encuentran señaladas las líneas de saturación, formadas por la unión de todos los puntos de saturación correspondientes a las diferentes presiones. Se han marcado dos líneas de presión constante P_1 y P_2 , es fácil observar que para cada una de ellas en los estados de saturación las temperaturas correspondientes no son iguales, por ejemplo a la presión P_2 le corresponde una temperatura de saturación de vapor (T_{v2}) mayor que la correspondiente temperatura de saturación (T_{v1}) correspondiente a la presión P_1 .

Por lo anterior, se concluye que a cada presión le corresponde una sola temperatura de saturación y viceversa, en las regiones de coexistencia de dos o más fases.

Se le llama punto crítico, al punto donde el cambio de fase no se

realiza de manera sensible y observable, es decir, no coexisten las fases líquido y vapor, sino que dicho cambio de fase se realiza en forma espontánea en un sentido y en otro, y solamente ocurre en el cambio de fase líquido-gas, a la presión y temperaturas que lo caracterizan se les llama críticas y tienen un valor determinado para cada sustancia.

La línea A-B se conoce como línea triple y está caracterizada por la coexistencia de las tres fases y le corresponden una presión y una temperatura determinadas para cada sustancia.

Se podrían graficar los valores de temperatura respecto a los de presión de la misma sustancia del experimento y se obtendría un diagrama como el mostrado en la figura III.4, conocido como "diagrama T-P".

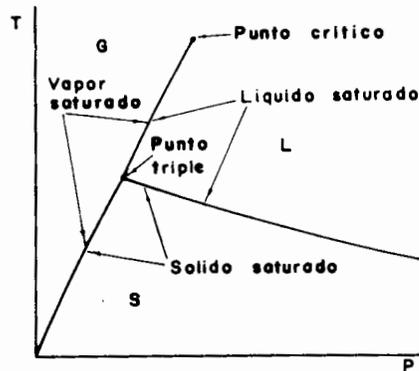


FIGURA III.4 DIAGRAMA T-P CLASICO.

Este diagrama tiene la peculiaridad de que las regiones de cambio de fase están representadas por líneas y la línea triple por un punto, conocido como punto triple.

Un diagrama muy utilizado en Termodinámica para el análisis del cambio de fase de líquido a vapor y viceversa es el "diagrama P-v", que se muestra en la figura III.5.

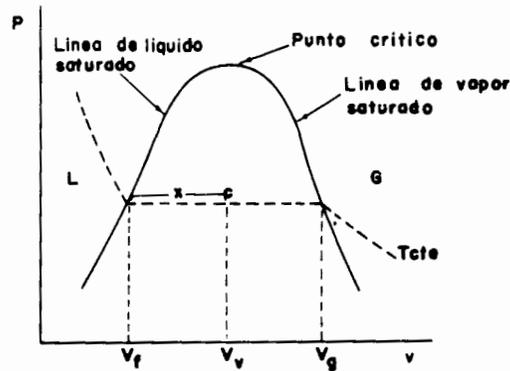


FIGURA III.5 DIAGRAMA P-v DEL DOMO DE VAPOR.

Se acostumbra utilizar los subíndices "f" y "g" para señalar los estados de saturación del líquido y vapor respectivamente. Así por ejemplo, a la temperatura T, marcada en el diagrama, el líquido saturado tendrá un volumen específico v_f y el vapor saturado un volumen específico v_g . Para señalar la diferencia de una misma propiedad entre el vapor y el líquido saturados se utiliza el subíndice "fg", por ejemplo para el volumen específico será:

$$v_{fg} = v_g - v_f \quad (III.7)$$

Las figuras III.2 y III.3 representan el comportamiento de una sustancia que se dilata al fundirse, esto ocurre con la mayor parte de las sustancias, sin embargo, una de las sustancias más importantes, el agua, se contrae al fundirse, es decir se expande al hacerse hielo y al volverse agua líquida se contrae, un diagrama equivalente - al de la figura III.2 para éste tipo de sustancias se representa en la figura III.6.

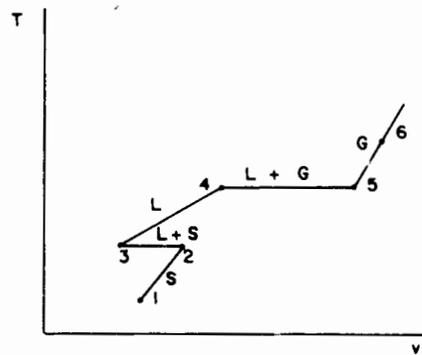


FIGURA III.6 CALENTAMIENTO A PRESION CONSTANTE DE UNA SUSTANCIA QUE SE CONTRAE - AL FUNDIRSE.

Cuando se conjuntan los diagramas T-v, T-P y P-v en uno sólo, se obtiene un diagrama tridimensional conocido como "superficie P-v-T" - de la sustancia en cuestión. En las figuras III.7 y III.8 se representan las superficies P-v-T para una sustancia que se expande al fundirse y para una sustancia que se contrae al fundirse respectivamente.

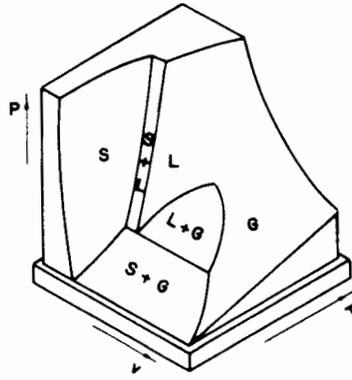


FIGURA III.7 SUPERFICIE P-v-T PARA UNA SUSTANCIA QUE SE EXPANDE AL FUNDIRSE.

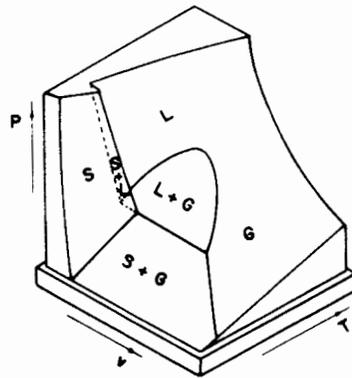


FIGURA III.8 SUPERFICIE P-v-T PARA UNA SUSTANCIA QUE SE CONTRAE AL FUNDIRSE.

Los valores P,v,T,u y h y de otras propiedades se han determinado mediante el uso de ecuaciones de estado, y la experimentación, dichos valores se han tabulado y graficado en las llamadas "Tablas y Gráficas Termodinámicas". El uso de dichas tablas y gráficas facilita el análisis y resolución de muchos problemas de Termodinámica. Son de particular interés las tablas de vapor saturado y sobrecalentado, así como los diagramas que comprenden el domo de vapor. Esto se debe a que el vapor de algunas sustancias, como el agua, el freón y el mercurio, son muy utilizados como sustancia de trabajo en muchos dispositivos y máquinas térmicas. Se recomienda al alumno familiarizarse con dichas tablas y gráficas.

Un concepto muy importante cuando se trabaja con vapor, es el de su "calidad".

Se llama calidad (x) de un vapor a la relación que existe entre la masa de vapor y la masa de la mezcla líquido-vapor, esto es:

$$x = \frac{m_v}{m_L + m_v} \quad (\text{III.8})$$

Cuando el vapor se encuentra saturado, la masa del líquido vale cero, por lo tanto, se dice que la calidad del vapor saturado es de 1 ó del 100% y el punto que caracteriza el estado de dicho vapor se encuentra, en un diagrama de fase, sobre la línea de vapor saturado. Por el contrario si la masa de vapor vale cero, la calidad es nula, por lo cual la sustancia existe en ese momento como líquido saturado. Por lo anterior, la calidad de un vapor varía de 0 a 1 y es común manejarla en porcentaje.

$$0 \leq x \leq 100\%$$

Si el estado de un vapor, está representado por un punto dentro del domo de vapor su calidad será menos del 100%.

Como se vió anteriormente, los estados de líquido y vapor saturados quedan perfectamente caracterizados conociendo solamente su presión o su temperatura de saturación, sin embargo para determinar el estado de un vapor húmedo (no saturado) es necesario conocer su calidad. Analizando el diagrama P-v de la figura III.5, es fácil determinar que el valor del volumen específico (v_v) del vapor caracterizado - por el punto "c" dentro del domo de vapor, está dado por:

$$v_v = v_f + x v_{fg} \quad (\text{III.9})$$

recuérdese que los subíndices f y g representan al líquido saturado y al vapor saturado y que $v_{fg} = v_g - v_f$

Las expresiones para conocer la energía interna específica (u) y la entalpía específica (h) del vapor húmedo, tienen la misma forma que la ecuación III.9, y son

$$u_v = u_f + x u_{fg} \quad (\text{III.10})$$

$$h_v = h_f + x h_{fg} \quad (\text{III.11})$$

La humedad (y) de un vapor es la relación entre la masa del líquido y la masa de la mezcla líquido-vapor, ésto es:

$$Y = \frac{m_L}{m_L + m_V} \quad (\text{III.12})$$

La relación entre la calidad (x) y la humedad (y) de un mismo vapor es:

$$x + y = 1$$

o más comúnmente

$$y = (1 - x) \quad (\text{III.13})$$

III.5 CALORES ESPECIFICOS Y ENTALPIAS DE TRANSFORMACION.

Se llama "calor específico" (c) a la cantidad de energía que se debe suministrar a una sustancia por unidad de masa, para que incremente su temperatura en un grado.

Matemáticamente esta definición se puede escribir como:

$$c = \frac{Q}{m \Delta T} \quad (\text{III.14})$$

donde: Q es la energía que se transmite por medio de calor a la sustancia.

m es la masa total de la sustancia.

ΔT es el incremento de temperatura que experimenta la sustancia.

Las unidades del calor específico en el S.I. son Joule/Kg K, sin embargo se acostumbra utilizar también Joule/Kg °C sin que el valor numérico cambie, ya que los incrementos de temperatura (ΔT) son iguales en °C o en K.

Los incrementos de la temperatura (ΔT) dependen del proceso durante

el cual se suministra calor (Q), y por lo tanto el valor de c también depende de esto. Por tal motivo se reconocen dos tipos de calores específicos, uno a volumen constante (c_v) y el otro a presión constante (c_p).

Para aquellas sustancias que se consideran incompresibles, ambos calores específicos tienen el mismo valor y sólo se acostumbra hablar del calor específico (c) de la sustancia.

En el caso de los gases esto no ocurre, ambos son diferentes y tienen la particularidad de que el c_p siempre es mayor que el c_v , lo cual se analizará con más detalle en el tema IV.

De acuerdo a la definición de calor específico y a la ecuación (III.14), el calor (Q) transmitido a una sustancia que origina un cambio en su temperatura se puede determinar mediante la expresión:

$$Q = m c \Delta T \quad (\text{III.15})$$

En esta ecuación se puede observar que si ΔT es positivo, Q también lo será, es decir si "entra" calor al sistema se tendrá un incremento de temperatura. Si por el contrario, "sale" calor del sistema se originará un decremento de temperatura y ΔT será negativo al igual que Q .

Como se estudió en el subtema III.4, si a una sustancia se le suministra calor constantemente, se puede llegar a un estado de saturación, y la sustancia empezará a cambiar de fase, pero se sabe que esto lo realiza a temperatura constante, si se aplicara la ecuación

(III.15) entre dos estados de saturación correspondientes, por ejemplo líquido y vapor saturados, se obtendría que el calor (Q) transmitido a la sustancia para lograr su cambio de fase es nulo, ya que ΔT es igual a cero. Es obvio que el calor transmitido no puede ser cero, por lo tanto se concluye que la ecuación (III.15) no se puede utilizar cuando ocurra un cambio de fase y que sólo es válida para calcular el calor transmitido cuando se origina un cambio de estado debido a un cambio de temperatura.

Se define a la "entalpía de transformación" (h_{ab}) como la cantidad de energía que se debe suministrar a una sustancia por unidad de masa, para que cambie de fase. Esto es:

$$h_{ab} = \frac{Q}{m} \quad (\text{III.16})$$

donde: a y b representan dos estados de saturación de fases distintas correspondientes a la misma temperatura, por ejemplo de sólido (s) a gas (g), de sólido (s) a líquido (f), de líquido (f) a gas (g), para el primer caso la entalpía de transformación (h_{ab}) recibe el nombre de "entalpía de sublimación" (h_{sg}), en el segundo caso se conoce como "entalpía de fusión" (h_{sf}) y en el último caso se le llama "entalpía de vaporización" (h_{fg}).

Ejemplo III.1

En un recipiente aislado que contiene 5 Kg de agua a 20 °C, se introduce una resistencia de inmersión cuya potencia es de 1000 Watts. Determinar el tiempo de operación de la resistencia requerido para lograr que se evapore el 80% del agua. Despreciar la pérdida de e-

energía al medio ambiente.

$$\begin{aligned}\text{Datos: } h_{fg, H_2O} &= 2,254,345 \text{ Joule/Kg} \\ C_{H_2O} &= 4,186 \text{ Joule/Kg } ^\circ\text{C} \\ T_V &= 100^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Solución: El calor transmitido por la resistencia al agua, servirá en primer lugar, para incrementar la temperatura del agua de 20 °C a 100 °C, y posteriormente para evaporarla, por lo tanto se puede escribir:

$$Q_R = m C_{H_2O} (T_V - T_i) + (0.80) m h_{fg}$$

donde: Q_R es el calor transmitido por la resistencia.

m es la masa del agua.

Sustituyendo valores, se obtiene:

$$Q_R = (5 \text{ Kg}) \left(4186 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \right) (100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) + (0.80) (5\text{Kg}) (2,254,345 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}})$$

$$Q_R = 10,691,780 \text{ Joule}$$

Este es el calor que se debe transmitir para lograr evaporar el 80% del agua. Y el tiempo de operación será:

$$\dot{Q}_R = \frac{Q_R}{t} \quad \therefore \quad t = \frac{Q_R}{\dot{Q}_R}$$

$$\text{Como } \dot{Q}_R = 1000 \text{ Watts} = 1000 \frac{\text{Joule}}{\text{S}}$$

$$t = 10,691.78 \text{ S}$$

$$t = 2.9699 \text{ h} \hat{=} 3 \text{ h}$$

Ejemplo III.2

En un recipiente aislado se mezclan 2 Kg de hielo a 0 °C y 5 Kg de agua a 60 °C, determinar la temperatura final de equilibrio. Despreciar la pérdida de energía al recipiente.

Datos:

$$h_{sf} = 335,000 \text{ Joule/Kg} \quad m_{\text{hielo}} = 2 \text{ Kg} \quad T_{\text{hielo}} = 0^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4186 \text{ Joule/Kg } ^\circ\text{C} \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ Kg} \quad T_{\text{H}_2\text{O}} = 60^\circ\text{C}$$

El calor que "cede" el agua ($Q_{\text{H}_2\text{O}}$) es igual al calor que "absorbe" el hielo (Q_{hielo}) por lo tanto:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{hielo}} = 0$$

$$\text{Esto es: } m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} (T_E - T_{\text{H}_2\text{O}}) + m_{\text{hielo}} h_{sf} + m_{\text{hielo}} C_{\text{H}_2\text{O}} (T_E - T_{\text{hielo}})$$

Se observa que $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ es negativo, ya que $T_E < T_{\text{H}_2\text{O}}$, lo cual se debe a que "sale" calor del agua, y por lo contrario Q_{hielo} es positivo, ya que "entra" calor al hielo.

Despejando T_E se tiene:

$$T_E = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} (m_{\text{H}_2\text{O}} T_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{hielo}} T_{\text{hielo}}) - m_{\text{hielo}} h_{sf}}{C_{\text{H}_2\text{O}} (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{hielo}})}$$

Sustituyendo los valores

$$T_E = 19.99^\circ\text{C} \approx 20^\circ\text{C}$$

III.6 COEFICIENTES DE COMPRESIBILIDAD ISOBARICA E ISOTERMICA.

En las regiones de una sola fase, donde la presión y la temperatura son independientes, se puede describir al volumen específico por :

ecuación siguiente:

$$v = v(T, P)$$

Diferenciando dicha ecuación se obtiene:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{III.17})$$

La derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ representa la pendiente de una línea a presión - constante en un diagrama v-T y como consecuencia, la sensibilidad - del volumen específico a los cambios de temperatura a presión cons- tante, para cada sustancia dicha derivada tendrá un valor muy parti- cular, por lo tanto, es una propiedad de cada sustancia. Sin embar- go se acostumbra utilizar a la relación de dicha derivada con el vo- lumen específico como una s6la propiedad termodinámica, conocida co- mo "coeficiente de compresibilidad isobárica" (β) o también como - "coeficiente de expansión volumétrica".

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III.18})$$

Es fácil observar que la unidad de β en el S.I. es K^{-1} .

De igual manera, la derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ es la pendiente de una isoterma- en un diagrama v-P y representa la sensibilidad de una sustancia de cambiar su volumen específico al variar la presión a temperatura - constante.

La propiedad termodinámica asociada a dicha derivada es el "coefi- ciente de compresibilidad isotérmica" (K).

$$\kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.19})$$

El signo negativo se debe a que el volumen disminuye al aumentar la presión, o al contrario, aumenta al disminuir la presión, por lo tanto la derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$ es negativa, y de esta manera κ es positiva. La unidad de κ en el S.I. es bar^{-1} ó Pa^{-1} .

Otra propiedad termodinámica muy útil en procesos de estrangulamiento es el "coeficiente de Joule-Thomson" (μ).

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (\text{III.20})$$

El coeficiente de Joule - Thomson representa la variación de la Temperatura con la presión en un proceso a entalpía constante, un proceso de estrangulamiento ocurre siempre isoentálpicamente, por ésto el valor de μ es muy útil en dichos procesos. Por ejemplo si μ es positivo significa que la temperatura aumenta durante el estrangulamiento, y por lo contrario, si μ es negativo, entonces T disminuye durante el proceso.

Ejemplo III.3

Determinar los coeficientes de compresibilidad isobárica (β) e isotérmica (κ) para una sustancia cuya ecuación de estado se puede escribir como $v = rT/P$.

Solución: El coeficiente de compresibilidad isobárica (β) está dado por la ecuación III.18

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Para la sustancia en cuestión:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{r}{P}$$

por lo tanto

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{r}{P}$$

sustituyendo v, se tiene

$$\beta = \frac{1}{\frac{rT}{P}} \frac{r}{P}$$

por lo tanto

$$\beta = \frac{1}{T}$$

El coeficiente de compresibilidad isotérmica (K) está dado por la ecuación III.19

$$K = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

En este caso, se tiene:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = - \frac{rT}{P^2}$$

por lo tanto

$$K = - \frac{1}{v} \left(- \frac{rT}{P^2} \right)$$

$$\therefore K = \frac{1}{v} \frac{rT}{P^2}$$

sustituyendo v, se tiene

$$K = \frac{1}{\frac{rT}{P}} \frac{rT}{P^2}$$

por lo tanto

$$K = \frac{1}{P}$$

III.7 GAS IDEAL.

Cuando un gas se encuentra a bajas presiones y altas temperaturas, sus moléculas se encuentran tan separadas unas de otras que el comportamiento de cada una de ellas no se efecta por el comportamiento de las demás, cuando un gas se encuentra en estas condiciones, la ecuación de estado que describe el comportamiento del gas se puede aproximar a:

$$P v = r T \quad (III.21)$$

Si el comportamiento de un cierto gas responde al modelo planteado por la ecuación (III.21), se dice que el gas se comporta como "gas ideal" o "perfecto".

Es importante señalar que en la ecuación (III.21) la presión (P) y la temperatura (T) deben ser absolutas, v representa el volumen específico y r se conoce como la "constante particular" del gas. Las unidades de r en el S.I. son N.m/Kg K o bien Joule/Kg K.

Se dice que un gas se comporta como gas ideal si cumple con Las Leyes de Charles y Gay Lussac, Boyle-Mariotte, Joule y Avogadro.

Ley de Charles y Gay Lussac (V=cte.)- "Si un gas se somete a un proceso isométrico, su presión varía directamente proporcional con su temperatura". O sea, si la presión aumenta también lo hará la temperatura.

Esto implica que para un gas ideal, si el volumen permanece constante

FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

te, dos estados se pueden relacionar por:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (\text{III.22})$$

Ley de Charles y Gay Lussac ($P=\text{cte.}$).- "Cuando se realiza con un gas un proceso isobárico, el volumen del gas varía directamente proporcional con su temperatura".

En un proceso isobárico con un gas ideal se pueden relacionar dos estados como sigue:

o bien
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{III.23})$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Ley de Boyle-Mariotte.- "Durante un proceso isotérmico con un gas, el volumen varía inversamente proporcional con la presión".

Es decir, cuando la temperatura permanece constante, al aumentar la presión disminuye el volumen y viceversa.

En un proceso isotérmico, dos estados se relacionan mediante la expresión:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

o bien
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{III.24})$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Ley de Joule.- "En un gas ideal, la energía interna sólo es función de la temperatura y varía directamente proporcional con ésta".

$$U = U(T) \quad (\text{III.25})$$

Sobre la relación (III.25) se ampliará más en los temas IV y VI.

Ley de Avogadro.- "Dos gases diferentes que ocupen volúmenes iguales a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moles".

$$\begin{aligned} P_1 &= P_2 \\ \text{Esto es, si } T_1 &= T_2 & \text{(III.26)} \\ V_1 &= V_2 \end{aligned}$$

donde 1 y 2 representan dos gases diferentes. Entonces $n_1 = n_2$
 n es el número de moles dado en Kgmol en el S.I.

$$n = \frac{m}{\bar{M}} \quad \text{(III.27)}$$

donde m es la masa en kilogramos en el S.I.

\bar{M} es el peso molecular en Kg/Kgmol en el S.I.

La ecuación (III.21) se puede escribir como:

$$P V = m r T \quad \text{(III.28)}$$

de la ecuación (III.27) se tiene que

$$m = n \bar{M}$$

por lo tanto

$$P V = n \bar{M} r T$$

Como \bar{M} y r son dos constantes, su producto también lo es, y se conoce como "constante universal de los gases" (\bar{R})

$$\bar{R} = \bar{M} r \quad \text{(III.29)}$$

Las unidades de \bar{R} en el S.I. son Joule/Kgmol K.

La ecuación (III.28) se puede escribir como:

$$P V = n \bar{R} T \quad (\text{III.30})$$

Las ecuaciones (III.21), (III.28) y (III.30) son tres formas distintas de escribir la ecuación de estado de un gas ideal.

Al relacionar dos estados (1 y 2) de un mismo gas, se tendría la expresión

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

o bien (III.31)

$$\frac{PV}{T} = \text{cte}$$

A esta relación se le conoce como "ecuación general del estado gaseoso".

Ejemplo III.4

Una cierta cantidad de bióxido de carbono (CO_2) a una temperatura de 200°C ocupa un volumen de 0.3 m^3 .

a) Si se incrementa el volumen hasta 1 m^3 , mientras la presión se mantiene constante. ¿Cuál es la temperatura final en $^\circ\text{C}$?

b) Si el volumen inicial se mantiene constante y la presión se duplica. ¿Cuál es la temperatura final en $^\circ\text{C}$?

Solución:

Datos: $T_i = 200 \text{ }^\circ\text{C} = 473 \text{ K}$

$V_i = 0.3 \text{ m}^3$

a) De la Ley de Charles y Gay Lussac a presión constante, se tiene:

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{T_f}{T_i}$$

Como $V_f = 1 \text{ m}^3$ $\therefore T_f = \frac{V_f}{V_i} T_i$ $T_f = 1576.66 \text{ K}$

$$T_f = \frac{1 \text{ m}^3}{0.3 \text{ m}^3} (473 \text{ K}) \quad T_f = 1303.66^\circ\text{C}$$

b) De la Ley de Charles y Gay Lussac a volumen constante, se tiene:

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{T_f}{T_i}$$

Como $P_f = 2 P_i$ $\frac{P_f}{P_i} = 2 \quad \therefore \frac{T_f}{T_i} = 2$

$$T_f = 2 T_i \quad T_f = 946 \text{ K}$$

$$T_f = 2 (473 \text{ K}) \quad T_f = 673 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ejemplo III.5

Un cierto gas a una presión de 40 cm de Hg absoluta y 32°C ocupa un volumen de 0.3 m^3 .

a) Si se realiza un proceso con dicho gas hasta que el volumen se triplica y la temperatura alcanza un valor de 280°C , determine la presión final en bars.

b) Si se triplica la presión inicial y la temperatura se incrementa hasta 204°C , determine el volumen final.

FAC. DE INGENIERÍA
BOGOTÁ

Solución:

a) $P_1 = 40 \text{ cm Hg} = 0.5337 \text{ bars}$

$$T_1 = 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K}$$

$$V_1 = 0.3 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 3V_1$$

$$T_2 = 280^\circ\text{C} = 553 \text{ K}$$

$$P_2 = ?$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\therefore P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{V_1}{V_2}$$

$$P_2 = (0.5337 \text{ bars}) \frac{553^\circ\text{K}}{305^\circ\text{K}} \left(\frac{1}{3}\right)$$

$$P_2 = 0.3225 \text{ bars}$$

b) $P_1 = 0.5337 \text{ bars}$

$$T_1 = 305 \text{ K}$$

$$V_1 = 0.3 \text{ m}^3$$

$$P_2 = 3P_1$$

$$T_2 = 204^\circ\text{C} = 477 \text{ K}$$

$$V_2 = ?$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2}$$

$$V_2 = (0.3 \text{ m}^3) \frac{477^\circ\text{K}}{305^\circ\text{K}} \frac{1}{3}$$

$$V_2 = 0.1564 \text{ m}^3$$

Ejemplo III.6

Dos esferas, cada una de dos metros de diámetro, están conectadas mediante una válvula. Cada esfera contiene helio a una temperatura de 25°C . Con la válvula cerrada, una de las esferas contiene 1.2 Kg y la otra 0.6 Kg de helio. Después, la válvula se abre el tiempo suficiente hasta alcanzar el equilibrio, determine la presión común en las esferas, considerando que no hay transmisión de energía. ($\bar{M}_{\text{He}} = 4 \text{ Kg/Kgmol}$).

Solución:

$$r_A = r_B = 2 \text{ m}$$

$$V_A = V_B = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r}{2}\right)^3$$

$$T_{A_i} = T_{B_i} = 25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$$

$$V_A = V_B = 1.3333 \text{ m}^3$$

$$m_{A_i} = 1.2 \text{ Kg}$$

$$m_{B_i} = 0.6 \text{ Kg}$$

$$\hat{M}_{\text{He}} = 4 \text{ Kg/Kgmol}$$

$$r_{\text{He}} = \frac{\hat{R}}{\hat{M}_{\text{He}}} = \frac{8314 \frac{\text{Joule}}{\text{Kgmol}^\circ\text{K}}}{4 \text{ Kg/Kgmol}}$$

$$r_{\text{He}} = 2078.5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}^\circ\text{K}}$$

En el equilibrio

$$P_{A_f} = P_{B_f} \quad \text{y} \quad T_{A_f} = T_{B_f}$$

por lo tanto

$$P_{A_f} = \frac{m_{A_f} r_{\text{He}} T_{A_f}}{V_A}$$

$$P_{B_f} = \frac{m_{B_f} r_{\text{He}} T_{A_f}}{V_B}$$

al igualar se obtiene

$$m_{A_f} = m_{B_f}$$

Por lo tanto

$$m_{A_f} = m_{B_f} = \frac{m_{A_i} + m_{B_i}}{2}$$

$$m_{A_f} = m_{B_f} = \frac{(1.2 + 0.6) \text{ Kg}}{2}$$

$$m_{A_f} = m_{B_f} = 0.9 \text{ Kg}$$

Ahora bien, la temperatura en la esfera A tiende a disminuir lo mismo que en la B a aumentar, pero como la válvula permanece abierta - el tiempo suficiente hasta alcanzar el equilibrio, la temperatura - en ambas esferas al final es igual que al principio, por lo tanto:

$$T_{A_f} = T_{A_i}$$

$$T_{B_f} = T_{B_i}$$

$$P_{A_f} = \frac{m_{A_f} r_{He} T_{A_f}}{V_A} \quad P_{A_f} = \frac{(0.9 \text{ Kg}) (2078.5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}) (298 \text{K})}{1.333 \text{m}^3}$$

$$P_{A_f} = P_{B_f} = 418,100.7275 \text{ N/M}^2$$

$$P_{A_f} = P_{B_f} = 4.181 \text{ bars}$$

II.8 OTRAS ECUACIONES DE ESTADO.

Existen varias ecuaciones de estado que tratan de describir el comportamiento real de los gases, la mayoría de ellas son exactas sólo hasta una cierta densidad menor que la densidad crítica.

Uno de los primeros intentos de corregir la ecuación de gas ideal - lo representa la ecuación de Van der Waals, la cual considera dos - efectos importantes, las fuerzas intermoleculares y el volumen que ocupan las moléculas de gas.

La ecuación de estado de Van der Waals es:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = r T \quad (\text{III.32})$$

donde el término a/v^2 representa el efecto de la atracción molecular y la constante b representa el volumen ocupado por las moléculas de gas.

Las constantes a y b se evalúan observando que la isoterma crítica pasa por un punto de inflexión en el punto crítico. Derivando la ecuación de Van der Waals se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{r T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (\text{III.33})$$

derivando por segunda vez

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2 r T}{(v-b)^3} - 6 \frac{a}{v^4} \quad (\text{III.34})$$

Ya que ambas derivadas son iguales a cero en el punto crítico se puede escribir

$$-\frac{r T_c}{(v_c - b)^2} + 2 \frac{a}{v_c^3} = 0$$

$$\frac{2 r T_c}{(v_c - b)^3} - 6 \frac{a}{v_c^4} = 0$$

$$P_c = \frac{r T_c}{(v_c - b)} - \frac{a}{v_c^2} \quad (\text{III.35})$$

Resolviendo estas tres ecuaciones se obtiene

$$v_c = 3 b \quad (\text{III.36})$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{r^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{III.37})$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{r T_c}{P_c} \quad (\text{III.38})$$

Se observa que tanto a como b dependen de la constante particular r , de la temperatura crítica (T_c) y de la presión crítica (P_c) del gas.

Una ecuación de estado empírica muy conocida es la ecuación de Beattie-Bridgeman, que es una ecuación explícita en P y que tiene cinco constantes que se determinan experimentalmente para cada sustancia.

La ecuación de estado de Beattie-Bridgeman es:

$$P = \frac{r T (1 - \epsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^2} \quad (\text{III.39})$$

donde

$$A = A_0 (1 - a/v)$$

$$B = B_0 (1 - b/v)$$

$$\epsilon = c/v T^3$$

Las constantes A_0 , B_0 , a , b y c se encuentran tabuladas para diferentes sustancias en la bibliografía.

La ecuación de Beattie-Bridgeman es bastante exacta para densidades menores que 0.8 veces la densidad crítica.

Una ecuación de estado de considerable interés es la ecuación de Redlich-Kwong, la cual sólo contiene dos constantes y son de natura

leza empírica.

La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$P = \frac{r T}{v - b} - \frac{a}{T^{1/2} v (v + b)} \quad (\text{III.40})$$

Las constantes a y b pueden evaluarse mediante el análisis alrededor del punto crítico, los valores de a y b están dados por:

$$a = 0.4275 r^2 T_c^{2.5} / P_c \quad (\text{III.41})$$

$$b = 0.0867 r T_c / P_c \quad (\text{III.42})$$

La ecuación de Redlich-Kwong es particularmente recomendada para utilizarse a altas presiones.

III.9 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.

Para un gas ideal la relación Pv/rT es igual a la unidad, pero éste no ocurre generalmente en la realidad, al valor que adopta esta relación para un gas a determinada presión y temperatura, se le llama "factor de compresibilidad" (Z).

$$Z = \frac{Pv}{rT} \quad (\text{III.43})$$

Z puede ser menor, igual o mayor que la unidad. La temperatura a la cual Z puede ser igual a uno, se conoce como temperatura de Boyle. Entre más se aproxime Z a la unidad más se comportará el gas como gas ideal.

Al valor el factor de compresibilidad en el punto crítico con la ecuación de Van der Waals se tiene

$$z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

pero se ha comprobado que Z_c tiene un valor que varía entre 0.25 y 0.3 para los diferentes gases, por lo cual, la ecuación de Van der Waals no es recomendable en las inmediaciones del punto crítico.

Se define como presión reducida a la relación adimensional dada por

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{III.44})$$

Y en igual forma, se conoce como temperatura reducida a

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{III.45})$$

Es importante señalar que las relaciones (III.44) y (III.45), deben considerarse con presiones y temperaturas absolutas.

Se puede establecer una función que relacione el factor de compresibilidad (Z), con la presión reducida (P_r) y la temperatura reducida (T_r), de la forma

$$Z = Z(P_r, T_r)$$

Esto se ha hecho en forma gráfica, construyéndose lo que se conoce como carta de compresibilidad, para cada gas.

Sin embargo, en la práctica se ha encontrado que el factor de compresibilidad (Z) representa, para muchos gases, casi la misma fun -

ción de presión y temperaturas reducidas. Este hecho se conoce como el "principio de los estados correspondientes". Dicho principio permite trazar un sólo diagrama que se puede utilizar para casi todos los gases, con buenos resultados, este diagrama se conoce como "Carta Generalizada de Compresibilidad".

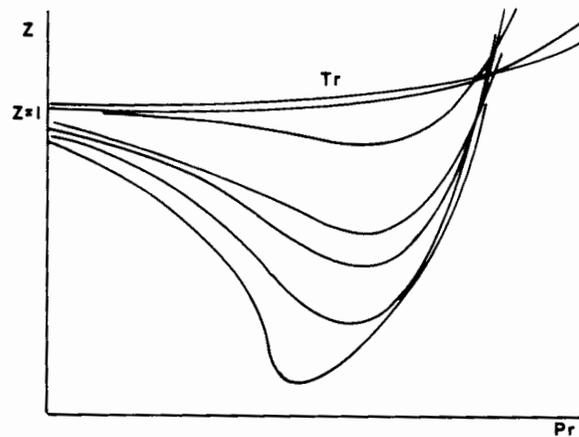


FIGURA III.9 CARTA GENERALIZADA DE COMPRESIBILIDAD.

Esta carta es sumamente útil, ya que se puede utilizar prácticamente para cualquier gas y, además, no depende del sistema de unidades que se emplee, ya que tanto Z como P_r y T_r son adimensionales.

Ejemplo III.7

Se desea calcular el volumen específico del bióxido de carbono, a una presión de 56.338 bars y una temperatura de 37.78°C .

- a) Utilizando la ecuación de gas ideal.

b) Utilizando la Carta de Compresibilidad.

Solución:

$$\begin{aligned} \text{a) } \bar{M}_{\text{CO}_2} &= 44 \text{ Kg/Kgmol.} & r_{\text{CO}_2} &= \frac{\hat{R}}{M_{\text{CO}_2}} \\ P &= 56.338 \text{ bars.} & r_{\text{CO}_2} &= 188.9545 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \\ T &= 37.78^\circ\text{C} = 310.78 \text{ K} \end{aligned}$$

$$v = \frac{r T}{P} \quad \therefore \quad v = \frac{(188.9545) (310.78)}{56.338 \times 10^5} \text{ m}^3$$

$$v = 0.0104 \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{b) Para el CO}_2 \quad T_c &= 304.2 \text{ K} \\ P_c &= 73.8659 \text{ bars.} \end{aligned}$$

$$\therefore T_R = \frac{T}{T_c} \quad T_R = \frac{310.78}{304.2} \quad T_R = 1.0216$$

$$P_R = \frac{P}{P_c} \quad P_R = \frac{56.338}{73.8659} \quad P_R = 0.7626$$

Utilizando la Carta de Compresibilidad se obtiene

$$Z = 0.70$$

$$\text{por lo tanto} \quad v = \frac{Z r T}{P} \quad v = 0.0073 \text{ m}^3$$

Para este estado (alta presión y baja temperatura) la carta de compresibilidad proporciona mejores resultados que la ecuación de gas ideal, comparando ambos resultados el porcentaje de error es del -42.47% de la ecuación de gas ideal respecto al factor de compresibilidad.

Ejemplo III.8

Un tanque de 1 m³ de capacidad, se ha diseñado para almacenar 100-Kg de oxígeno a -113°C, si la presión máxima a que puede someterse es de 35 bars, determine si el tanque operará bajo condiciones adecuadas. ($r_{O_2} = 259.81 \text{ Joule/Kg K}$).

Solución:

Para el Oxígeno $T_c = 154.8 \text{ K}$

$P_c = 50.8 \text{ bars.}$

$$T = -113^\circ\text{C} = 160^\circ\text{K} \quad T_R = \frac{160}{154.8} = 1.034$$

$$P_R = \frac{P}{50.8}$$

$$\therefore P = \frac{Z r T}{v}$$

$$\therefore v = \frac{V}{m} = \frac{1 \text{ m}^3}{100 \text{ Kg}}$$

$$v = 0.01 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

y

$$r = 259.81 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}^\circ\text{K}}$$

$$P = 50.8 P_R$$

$$P_R = \frac{(259.81) (160)}{(0.01) (50.8) 10^5} Z$$

o bien $P_R = 0.8183 Z$

$$Z = 1.222 P_R$$

Puede trazarse la recta representada por la ecuación anterior en la Carta de Compresibilidad y donde dicha recta corta a la línea de $T_r=1.034$ se tendrá el valor de P_r que satisface ambas condiciones.

Al hacer lo anterior se obtiene $P_r=0.63$ y $Z=0.76$.

Por lo tanto la presión es:

$$P = 50.8 (0.63) \text{ bars}$$

$$P = 32.004 \text{ bar}$$

Ahora, se puede decir que el tanque sí operará en condiciones adecuadas, de acuerdo a que la presión es menor que la de diseño.

TEMA IV

BALANCES ENERGETICOS EN SISTEMAS TERMODINAMICOS

IV.1 INTRODUCCION

Apoyándose en los Principios de Conservación de Masa y de energía así como en las Ecuaciones de Estado, se pueden resolver problema de Ingeniería desde el punto de vista Termodinámico.

Los análisis de energía son procedimientos matemáticos para determinar las transferencias de energía (positivas y/o negativas) sobre un sistema, así como los cambios de energía dentro de éste.

Existen dos tipos de análisis de energía fundamentalmente, el que se refiere a sistemas cerrados y el que trata los sistemas abiertos. En ambos casos es útil establecer un método para comenzar u análisis de energía, el cual se desarrolla continuación.

IV.2 METODOLOGIA GENERAL DE LOS BALANCES DE ENERGIA

Cuando se comience un análisis energético, deberán seguirse los siguientes pasos:

- 1.- Identificar el sistema en forma completa, señalando sus fronteras y definiendo si se trata de un sistema cerrado o abierto.
- 2.- Establecer las hipótesis que se vayan a considerar en el problema.
- 3.- Indicar los flujos de energía (calor y trabajo) involucrados en el análisis, estableciendo la convención de signos que se vaya a utilizar.
- 4.- Señalar el intervalo de tiempo en que se realiza el proceso e

cuestión.

- 5.- Graficar el proceso en un diagrama adecuado que muestre los cambios de estado en forma clara.
- 6.- Basándose en la Primera Ley de la Termodinámica y el Principio de Conservación de la Masa, expresar el balance de energía incluyendo todas y cada una de las energías y propiedades señaladas en el esquema y en el diagrama.
- 7.- Obtener la ecuación de estado o cualquier otra relación de propiedades necesaria para dar solución al problema.

Cada uno de los pasos anteriores tiene importancia ya que:

- a) Al identificar correctamente al sistema se limita perfectamente la zona y condiciones de estudio.
- b) Las hipótesis consideradas deberán analizarse previamente, y si son escogidas en forma correcta, darán una solución más sencilla al problema.
- c) Indicando los flujos de energía que entran y salen del sistema en un esquema, se facilita la comprensión y por consiguiente la solución del problema.
- d) Al señalar el intervalo de tiempo en que se realiza el análisis, se identifica un tiempo inicial y uno final para el estudio en cuestión.
- e) Si se tiene una gráfica adecuada que represente el problema, su análisis lógicamente será más sencillo.

f) La aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica y de las ecuaciones que relacionan propiedades, masa, energías, etc., resulta obvia para la solución de un problema termodinámico.

Para la mejor comprensión de la Metodología planteada, se resuelven a continuación varios problemas que ejemplifican la aplicación del método.

.3 BALANCES DE ENERGIA EN SISTEMAS CERRADOS

Se comienza con este tipo de problemas por ser el más sencillo ya que, como se dijo anteriormente, en ellos no existe flujo de masa.

PROCESO A VOLUMEN CONSTANTE O ISOMETRICO

La característica de este proceso es que el volumen se mantiene constante, por lo tanto, se puede aplicar la siguiente relación entre propiedades:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3} = \dots = \frac{P_n}{T_n}$$

$$\frac{P}{T} = \text{Cte.}$$

IV.1

La representación de este proceso en un diagrama Presión-Volumen, como es obvio, será una recta paralela al eje de las presiones.

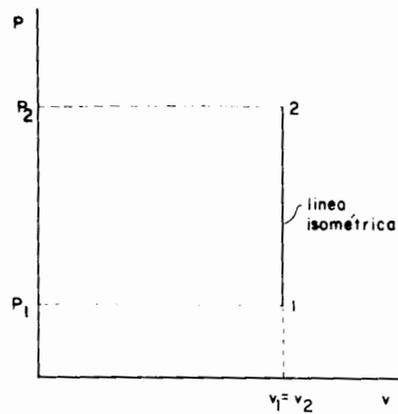


FIGURA IV.1 PROCESO ISOMETRICO

El trabajo es, debido a que $dV = 0$

$$W = 0 \quad (IV.2)$$

Aplicando la primera ley vemos que el Calor y el incremento de Energía Interna son iguales:

$$Q = \Delta U = mc_v(T_f - T_i) \quad (IV.8)$$

De esta fórmula se justifica el nombre de c_v como Calor Específico a Volumen Constante.

PROCESO A PRESION CONSTANTE O ISOBARICO

La característica de este proceso es que la presión se mantiene constante, por lo tanto se puede establecer la siguiente relación entre propiedades.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} = \dots = \frac{V_n}{T_n}$$

6

$$\frac{V}{T} = \text{Cte} \quad (\text{IV.4})$$

En un diagrama Presión Volumen este proceso estará representado - por una recta paralela al eje del volumen.

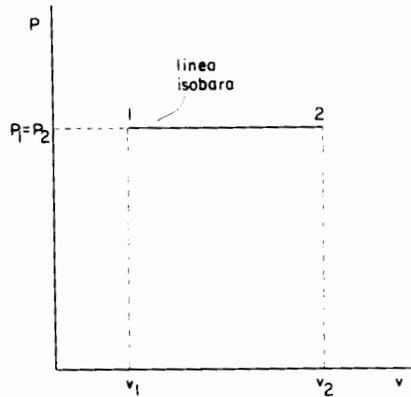


FIGURA IV.2 PROCESO ISOBARICO

El trabajo para este proceso es:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV \quad \text{como} \quad P = \text{cte}$$

$$W = - P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad W = - P(V_2 - V_1) \quad (\text{IV.5})$$

FAC DE INGENIERIA

haciendo

$$P_1 V_1 = m r T_1 \quad \text{y} \quad P_2 V_2 = m r T_2$$

$$W = - m r (T_2 - T_1)$$

Aplicando la Primera Ley, tenemos:

$$\Delta U = Q + W \quad \text{pero como} \quad \Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$m c_v (T_2 - T_1) = Q + [- m r (T_2 - T_1)]$$

$$Q = m c_v (T_2 - T_1) + m r (T_2 - T_1) = m (c_v + r) (T_2 - T_1)$$

pero, $r + c_v = c_p$ de donde el calor es igual a:

$$Q = m c_p (T_2 - T_1) \quad (\text{IV.6})$$

De esta fórmula, se justifica el nombre de c_p como calor específico a presión constante.

PROCESO ISOTERMICO O A TEMPERATURA CONSTANTE

En este proceso se tiene que $T = \text{cte}$, por lo tanto la relación entre propiedades es:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

6

$$PV = \text{cte}$$

En el diagrama pV, este proceso se representa con una hipérbola - equilateral.

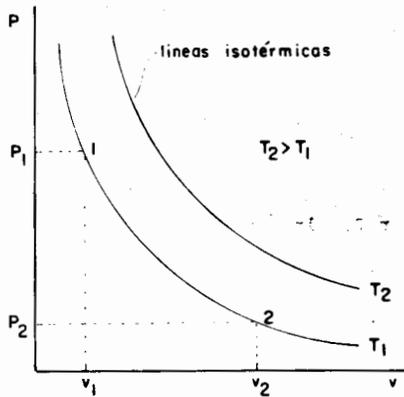


FIGURA IV.3 PROCESO ISOTÉRMICO

Para temperaturas más altas, la curva se aleja del origen.

El trabajo es:

$$W = - \int_1^2 P \, dV$$

como $PV = \text{cte}$; $P_1 V_1 = P_2 V_2$; $P = \frac{\text{cte}}{V}$

$$W = \int_1^2 - \frac{\text{cte}}{V} \, dV = - \text{cte} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = P_1 V_1 \ln (V_2/V_1) \quad (\text{IV.7})$$

Haciendo:

$$P_1 \times V_1 = m r T$$

$$W = m r T \ln (V_2/V_1) \quad (\text{IV.8})$$

Se puede poner también en función de presiones como:

$$\bullet \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Tenemos:

$$W = - m r T_1 \ln (P_1/P_2) \quad (\text{IV.9})$$

En este proceso

δ^r

$$\Delta U = 0 \quad \text{y} \quad Q = - W$$

$$Q = m r T_1 \ln (V_2/V_1) \quad (\text{IV.10})$$

$$Q = P_1 V_1 (\ln (V_2/V_1)) \quad (\text{IV.11})$$

PROCESO ADIABATICO REVERSIBLE

La característica de este proceso es que no hay transferencia de calor, es decir: $Q = 0$

Aplicando la Primera Ley para un proceso diferencial $dU = \delta W$

$$\therefore m c_v dT = - P dV$$

como:

$$T = \frac{pV}{mr} \quad \text{tenemos} \quad dT = \frac{1}{rm} (PdV + VdP)$$

Integrando:

$$\gamma (\ln V) + (\ln P) = \text{cte}$$

De acuerdo a las propiedades de los logaritmos

$$\ln (V^\gamma P) = \text{cte}$$

Tomando antilogaritmos

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad (\text{IV.12})$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (\text{IV.13})$$

Poniendo la fórmula anterior en función de T y V

$$T V^{\gamma - 1} = \text{cte} \quad (\text{IV.14})$$

$$T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}$$

Poniendo la fórmula (IV.14) en función de T y P tenemos:

$$\left[P \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma} T \right) \right] = \text{cte}$$
$$T_1 \left[P_1 \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma} \right) \right] = T_2 \left[P_2 \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma} \right) \right] \quad (\text{IV.15})$$

En el diagrama pV la representación de este proceso es una curva exponencial, que tiene una pendiente mayor a la del proceso isotérmico.

Integrando:

$$\gamma (\ln V) + (\ln P) = \text{cte}$$

De acuerdo a las propiedades de los logaritmos

$$\ln (V^\gamma P) = \text{cte}$$

Tomando antilogaritmos

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad (\text{IV.12})$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (\text{IV.13})$$

Poniendo la fórmula anterior en función de T y V

$$T V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad (\text{IV.14})$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

Poniendo la fórmula (IV.14) en función de T y P tenemos:

$$\left[P \left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right) T \right] = \text{cte}$$

$$T_1 \left[P_1 \left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right) \right] = T_2 \left[P_2 \left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right) \right] \quad (\text{IV.15})$$

En el diagrama pV la representación de este proceso es una curva exponencial, que tiene una pendiente mayor a la del proceso isotérmico.

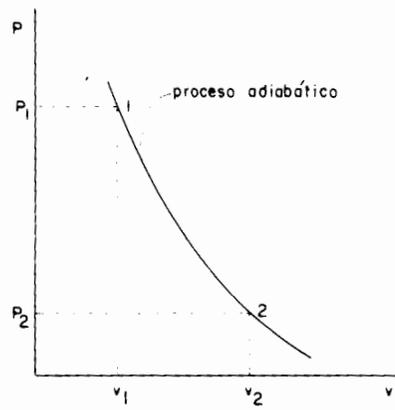


FIGURA IV.4 PROCESO ADIABATICO

El trabajo es

$$W = - \int_1^2 P dV$$

Como

$$P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$$

$$W = - \int_1^2 \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = - P_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W = - P_1 V_1^\gamma \left(\frac{1}{1-\gamma} \right) (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad ; \quad P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

$$W = - (P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) \left(\frac{1}{1-\gamma} \right)$$

sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (\text{IV.16})$$

El incremento de energía interna es:

$$\Delta U = W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Poniendo en función de P y r, tenemos:

$$\Delta U = \frac{m r T_2 - m r T_1}{\gamma - 1} ; \quad \frac{m r}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \Delta U$$

$$\frac{m (c_p - c_v)}{\frac{c_p}{c_v} - 1} (T_2 - T_1) ; \quad \Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$$

lo cual era de esperarse.

PROCESO POLITROPICO

Este proceso ocurre cuando la expansión o compresión de un gas perfecto, no tiene una característica especial; es decir, hay trabajo y calor y ninguna propiedad permanece constante, se ha encontrado que la relación entre propiedades es de la forma:

$$p V^n = \text{cte} \quad (\text{IV.17})$$

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \quad (\text{IV.18})$$

En donde n es una constante que depende del proceso.

Las demás relaciones entre propiedades, son similares a las del proceso adiabático, poniendo n en lugar de γ .

$$T V^{(n-1)} = \text{cte} \quad (\text{IV.19})$$

$$T P^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} = \text{cte} \quad (\text{IV.20})$$

la fórmula para calcular el trabajo se puede obtener de la misma forma que para el proceso adiabático y es:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n-1} \quad (\text{IV.21})$$

El incremento de energía interna es:

$$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$$

El calor es, aplicando la Primera Ley:

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = m c_v (T_2 - T_1) - \left[\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n-1} \right]$$

Sustituyendo PV por $m r T$ tenemos:

$$Q = m c_v (T_2 - T_1) - \frac{m r T_2 - m r T_1}{n-1} = m (T_2 - T_1) \left[c_v \right] - \frac{m r (T_2 - T_1)}{n-1}$$

Reacomodando términos y haciendo

$$r = c_p - c_v$$

$$Q = m \left(c_v - \frac{r}{n-1} \right) (T_2 - T_1)$$

$$Q = m \frac{(-c_v + n c_v - c_p + c_v)}{n-1} (T_2 - T_1)$$

Haciendo:

$$c_p = \gamma c_v$$

$$Q = m \left[\frac{n c_v - \gamma c_v}{n - 1} \right] (T_2 - T_1)$$

$$Q = m \left[c_v \frac{n - \gamma}{n - 1} \right] (T_2 - T_1) \quad (\text{IV.22})$$

La donde:

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

Es el calor específico politrópico, el cual puede ser positivo o negativo. Si resulta negativo, quiere decir que el calor sale del sistema.

Haciendo una comparación entre los diferentes procesos analizados, y tomando como punto de comparación el caso más general que es el proceso politrópico se puede concluir lo siguiente:

si $n = 0$

$$PV^n = \text{cte}$$

$$PV^0 = \text{cte}$$

$$P = \text{cte}$$

o sea que el proceso es isobárico

si $n = 1$

$$PV^n = \text{cte}$$

$$PV = \text{cte}$$

utilizando la expresión

$$\frac{PV}{T} = \text{cte}$$

$$PV = T (\text{cte})$$

pero si

$$PV = \text{cte}$$

$$\therefore T = \text{cte}$$

ésto implica que se trata de un proceso isotérmico

$$\text{si } n = \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

$$PV^n = \text{cte}$$

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

que es la ecuación característica de un proceso adiabático

si $n = \infty$

$$PV^\infty = \text{cte}$$

$$PV^\infty = \text{cte}$$

$$P_1 V_1^\infty = P_2 V_2^\infty$$

utilizando las propiedades de los logaritmos

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\infty$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\infty = \infty \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

reacomodando términos

$$\frac{1}{\infty} \ln \frac{P_1}{P_2} = \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{pero} \quad \frac{1}{\infty} = 0$$

entonces

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad \therefore \quad \frac{V_2}{V_1} = 1 \Rightarrow V_2 = V_1$$

como se puede observar, estamos hablando de un proceso isométrico.

Ahora, en un diagrama P - v

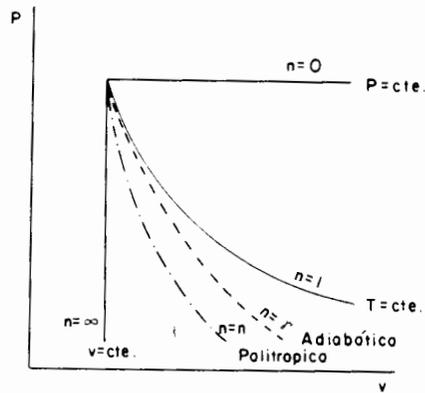


FIGURA IV.5 REPRESENTACION DE LOS DIFERENTES PROCESOS EN UN DIAGRAMA P - v.

Se observa que n aumenta en el sentido de los manecillas del reloj.

IV.4 BALANCES DE ENERGIA EN CICLOS

Como se ha comentado anteriormente, un ciclo se forma de dos o más procesos, los cuales se realizan en sistemas cerrados o abiertos.

Tomando como base los análisis efectuados anteriormente para sistemas cerrados, a continuación se presentan varios ejemplos, tanto de sistemas cerrados como de sistemas abiertos, con el objeto de que se pueda comprender la metodología planteada para su solución.

Algo que se debe recordar al momento de analizar ciclos es que, cuando se cierra un ciclo, las propiedades de las sustancias recuperan el mismo valor que tenían en el estado original. Así mismo, hay que tomar en cuenta que las condiciones finales de un proceso, resultan ser las condiciones iniciales del proceso que le sigue.

IV.5 BALANCES DE ENERGIA EN SISTEMAS ABIERTOS

En este tipo de problemas la metodología a seguir es la misma, con la única diferencia que frecuentemente existen más energías involucradas que en los casos anteriores, ya que, por existir flujo de masa, normalmente las energías cinética y potencial son parte importante en la solución del problema.

Como en los subtemas anteriores, se resuelven a continuación algunos ejemplos para aclarar la metodología de la solución.

EJEMPLO IV.1

Dentro de un sistema cilindro émbolo como el que muestra la figura IV.6, tienen 5 Kg. de agua en estado de líquido saturado a una presión de 1.2 bar. A este sistema se le suministra energía en forma de calor de manera que el agua comienza a transformarse en vapor; este proceso se realiza a $P = \text{cte}$ gracias a que el pistón se mueve libremente.

- a) ¿Cuánto calor deberá suministrarse al agua para que toda su masa alcance el estado de vapor saturado?
- b) ¿Cuánto trabajo realizó el agua al terminarse el proceso?

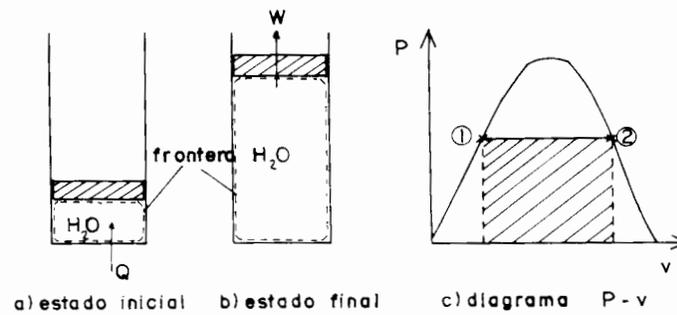


FIGURA IV.6 ESQUEMA Y REPRESENTACION GRAFICA DEL EJEMPLO IV.1

SOLUCION:

- 1.- En la figura IV.6 se ha señalado la frontera del sistema, la cual incluye exclusivamente al agua (líquida o en forma de vapor), ya que es de ella de quien necesitamos el estudio, y se puede asegurar que es un sistema cerrado, ya que no existe flujo de masa.
- 2.- Las hipótesis y aseveraciones que se pueden hacer de este sistema son:
 - a) El proceso es isobárico
 - b) Todo el calor suministrado será aprovechado para la vaporización del agua.
 - c) Los cambios de energía potencial y cinética son despreciables.
 - d) Todo el trabajo producido por el agua se aprovechará para desplazar al pistón.
 - e) Las condiciones iniciales y finales serán estrictamente las de líquido y vapor saturados respectivamente y se obtendrán de tablas de propiedades termodinámicas del agua.
- 3.- Las energías involucradas ya también fueron señaladas en la figura IV.6, y se considerarán como siempre en estos apuntes (positivas a la entrada y negativas a la salida).
- 4.- El tiempo de análisis será desde el momento en que comience el calentamiento hasta que se alcance el estado de vapor saturado exactamente.

5.- La representación gráfica del proceso se da en la figura IV.6 en un diagrama P-v.

6.- A continuación se da la solución matemática del problema que implica los balances, de masa y energía, así como la aplicación de una ecuación de estado, en este caso la de gases ideales.

Aplicando la Primera Ley de la Termodinámica

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = {}_1\Delta Ec + {}_1\Delta Ep + {}_1\Delta u + {}_1\Delta PV$$

Esta expresión se simplifica gracias a las hipótesis y aseveraciones, quedando como sigue:

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = {}_1\Delta U$$

(ΔPV desaparece por no existir trabajo de flujo debido a que se trata de un sistema cerrado).

$${}_1\Delta U = m (u_2 - u_1)$$

De tablas de propiedades termodinámicas para vapor de agua saturado se obtiene que:

para el estado inicial (líquido saturado)

$$P_1 = 1.2 \text{ bar}$$

$$T_1 = 377.8 \text{ K (104.8°C)}$$

$$u_1 = u_f = 439.2 \text{ KJ/Kg}$$

$$v_1 = v_f = 0.001047 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

para el estado final:

$$P_2 = 1.2 \text{ bar}$$

$$T_2 = 377.8 \text{ K (104.8}^\circ\text{C)}$$

$$u_2 = u_f = 2512.1 \text{ KJ/Kg}$$

$$v_2 = v_g = 1.428 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

$${}_1\Delta_2 U = m (u_2 - u_1) = 5 (2512.1 - 439.2) \text{ Kg } \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}$$

$${}_1\Delta_2 U = 10,364.5 \text{ KJ}$$

se tienen todavía dos incógnitas, el calor y el trabajo, de tal forma que se buscará la manera de calcular uno de ellos por otro camino.

Recordando que para un proceso isobárico:

$${}_1W_2 = - \int_1^2 P dV = - m P \int_1^2 dv = - m P (v_2 - v_1)$$

$${}_1W_2 = - 5 \times 1.2 \times 10^5 (1.428 - 0.001047) \text{ Kg } \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$${}_1W_2 = - 856,171.8 \text{ J} = - 856.1718 \text{ KJ}$$

Entonces se puede asegurar que el trabajo realizado por el agua es el antes calculado, que resulta con signo negativo por salir del sistema.

Para terminar la solución

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = {}_1\Delta_2 U$$

$${}_1Q_2 = \Delta U - W_2 = 10,364.5 - (-856.1718)$$

$${}_1Q_2 = 11,220.6718 \text{ KJ}$$

Este es el calor que se requiere suministrar al sistema (por ello su signo positivo) para que el agua se evapore totalmente hasta sa turación.

EJEMPLO IV.2

Se tiene un elevador neumático como la muestra la figura IV.7, éste opera de la siguiente forma:

Se tiene aire comprimido dentro de un tanque cuya capacidad es de 0.30 m^3 , y a condiciones de $P = 10 \text{ bar}$ y $T = 25^\circ\text{C}$. Para elevar el pistón, se abre la válvula que interconecta al tanque y al cilindro, permitiendo así el paso del aire comprimido al pistón; cuando se inicia el proceso el pistón contiene aire atmosférico a condiciones de $P = 1 \text{ bar}$ y $T = 15^\circ\text{C}$; el pistón tiene un área transversal de 0.10 m^2 y su carrera máxima es de 1 m , su volumen inicial es de 0.02 m^3 . Cuando la presión en el pistón llega a $P = 5 \text{ bar}$, la carga se empieza a desplazar hacia arriba, manteniéndose la $P = \text{cte}$ hasta que el pistón se desplaza toda su carrera; de cualquier forma, el flujo de aire continúa a través de la válvula hasta que se igualan las presiones del tanque y del cilindro. La temperatura final del aire es de 15°C gracias a una transferencia de energía en forma de calor:

- a) Calcular la presión final del aire.
- b) La cantidad de energía en forma de calor que se requiere.
- c) El trabajo realizado por el sistema.

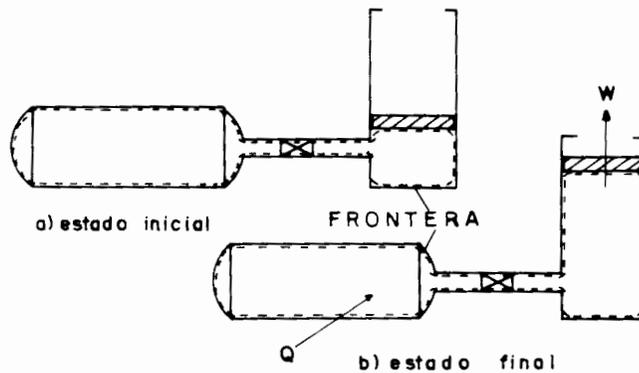


FIGURA IV.7 REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL EJEMPLO IV.2

- 1.- En la figura IV.7 se dá la representación esquemática del sistema, donde se señala su frontera y se puede observar que se trata de un sistema cerrado.
- 2.- Las consideraciones a utilizar son:
 - a) Los cambios de energía cinética y potencial son despreciables.
 - b) El pistón no tiene fricción con el cilindro
 - c) El tanque, el cilindro y la tubería son conductores térmicos perfectos, de tal manera que no retienen energía de la que fluye en forma de calor.

- 3.- Los flujos de energía se indican en la figura IV.7, se sabe - que el trabajo saldrá del sistema, y así se indica, del calor no se sabe si entrará o saldrá; simplemente se indica porque se sabe que existe, pero el sentido lo determinará su cálculo dependiendo del signo.
- 4.- El tiempo de análisis es desde que se abra la válvula hasta - que se igualen las presiones del tanque y del cilindro.
- 5.- La figura IV.8 muestra la representación gráfica del proceso - en dos diagramas para hacerlo más objetivo.

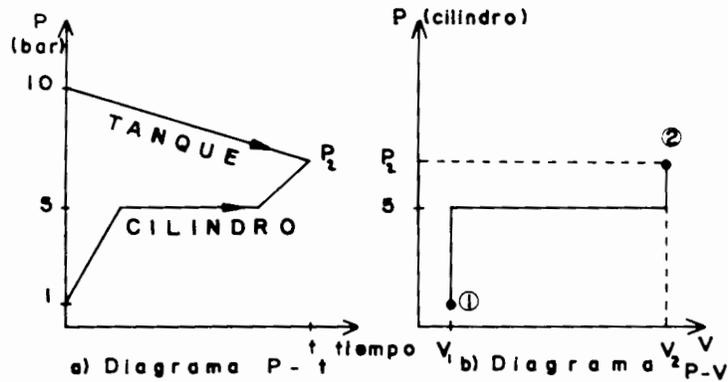


FIGURA IV.8 REPRESENTACION GRAFICA DEL EJEMPLO IV.2

6.- A continuación se da la solución matemática que implica el balance de energía y la aplicación de la ecuación de estado.

Utilizando la Primera Ley de la Termodinámica:

$$Q_{1,2} + W_{1,2} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta PV$$

Esta expresión se puede simplificar a:

$$Q_{1,2} + W_{1,2} = \Delta U$$

El trabajo se realiza exclusivamente sobre el pistón y esto sucede en un proceso isobárico, de manera que:

$$W_{1,2} = F \cdot y \quad P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = PA$$

$$F = 5 \times 10^5 \times 0.1 \quad \frac{N}{m^2} m^2$$

$$F = 50,000 \text{ N}$$

$$W_{1,2} = 50,000 \times (-1) = -50,000 \text{ J} = -50 \text{ KJ}$$

Que es el trabajo realizado por el sistema.

De tablas de propiedades termodinámicas se obtiene que para el aire:

$$c_v = 0.718 \text{ KJ/Kg K} \quad R = 0.286 \text{ KJ/Kg K}$$

El estado inicial del aire en el tanque es:

$$T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$P_1 = 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ Pa}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$Pv = RT$$

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{0.286 \times 10^3 \times 298}{10^6} \quad \frac{\text{J}}{\text{Kg K}} \text{ K} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

$$v = 0.0852 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

de forma tal que la masa total inicial en el tanque es:

$$m_{1T} = \frac{V}{v} = \frac{0.3}{0.0852} \quad \text{m}^3 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$m_{1T} = 3.52 \text{ Kg}$$

Se sabe que:

$$u = c_v (T - T_0) \quad T_0 = 255.5 \text{ K} + 460^\circ\text{R} = 0 \cdot \Gamma$$

(para el aire)

entonces para el tanque en su estado inicial

$$u_{IT} = 0.718 (298 - 255.5) \quad \frac{\text{KJ}}{\text{Kg K}} \text{ K}$$

$$u_{IT} = 30.515 \text{ KJ/Kg}$$

$$u_{IT} = m_{IT} u_{IT} = 3.52 \times 30.515 \quad \text{Kg} \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}$$

$$u_{IT} = 107.4128 \text{ KJ}$$

En el estado inicial del cilindro, siguiendo los mismos pasos y criterios que para el tanque, se tiene :

$$T_1 = 15^\circ\text{C} = 288 \text{ K}$$

$$P_1 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$v = \frac{0.286 \times 10^3 \times 288}{10^5} = 0.8237 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

$$m_{\text{IC}} = \frac{0.02}{0.8237} = 0.0243 \text{ Kg}$$

$$u_{\text{IC}} = 0.718 (288 - 255.5) = 23.335 \text{ KJ/Kg}$$

$$U_{\text{IC}} = 0.0243 \times 23.335 = 0.567 \text{ KJ}$$

Por lo tanto, la masa total y la energía interna total del sistema al inicio del proceso serán:

$$m_{\text{TS}} = m_{\text{IT}} + m_{\text{IC}}$$

$$m_{\text{TS}} = 3.52 + 0.0243 = 3.5443 \text{ Kg}$$

$$U_{\text{ITS}} = U_{\text{IT}} + U_{\text{IC}}$$

$$U_{\text{ITS}} = 107.4128 + 0.567 = 107.9798 \text{ KJ}$$

En el estado final, las condiciones de todo el aire son:

$$T_2 = 15^\circ\text{C} = 288 \text{ K}$$

$$V_2 = V_T + V_{\text{IC}} + V_P \quad V_P = \text{volumen desplazado por el pistón}$$

$$V_2 = 0.3 + 0.02 + (0.1 \times 1) = 0.42 \text{ m}^3$$

el volumen específico final será:

$$v_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{0.42}{3.5443} = 0.1185 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

aplicando nuevamente la ecuación de estado de los gases ideales:

$$Pv = RT \quad \Rightarrow \quad P_2 = \frac{P_1 T_2}{v_2 T_1}$$

$$P_2 = \frac{0.286 \times 10^3 \times 288}{0.1185} = 695,088.6 \quad \frac{\text{J}}{\text{Kg K}} \text{ K } \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$P_2 = 695,088.6 \text{ Pa} = 6.95 \text{ bar}$$

Que es la presión final del sistema

La energía interna final del sistema será:

$$U_2 = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$U_2 = (3.5443) (0.718) (228 - 255.5) \quad \text{Kg } \frac{\text{KJ}}{\text{Kg K}} \text{ K}$$

$$U_2 = 82.706 \text{ KJ}$$

$${}_1\Delta_2 U = U_2 - U_{1RS}$$

$${}_1\Delta_2 U = 82.706 - 107.9798 = - 25.2738 \text{ KJ}$$

El signo negativo indica que la energía interna disminuye en el sistema .

El calor necesario ahora si se puede calcular a partir de la ecuación planteada originalmente:

FAC. DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = {}_1\dot{U}_2$$

$${}_1Q_2 = {}_1\dot{U}_2 - {}_1W_2$$

$${}_1Q_2 = -25.2738 - (-50)$$

$${}_1Q_2 = 24.7262 \text{ KJ}$$

Este último resultado indica que el calor es positivo o sea que sí entra al sistema como originalmente se planteó.

EJEMPLO IV.3

El vapor que entra a una tobera tiene una velocidad de 3 m/s, su presión y temperatura son respectivamente 30 bar y 500°C. A la salida de la tobera las condiciones son $P = 1$ bar y $T = 150^\circ\text{C}$. ¿Con qué velocidad sale el vapor de dicha tobera?

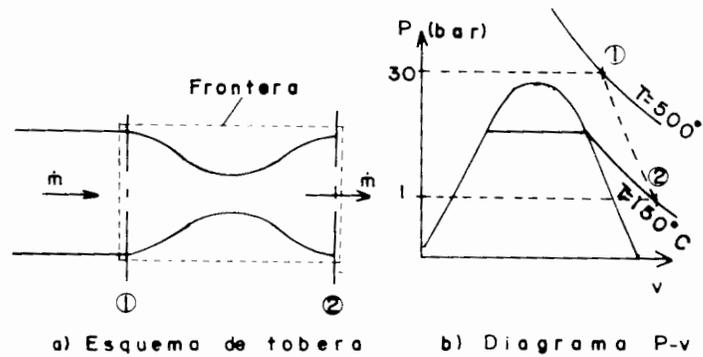


FIGURA IV.8 REPRESENTACION GRAFICA Y DIAGRAMA P-v del ejemplo IV.3

- 1.- La frontera está señalada en la figura IV.8.a, se paso en el exterior de la tobera para evitar el análisis de fricciones que se generan con las paredes de la tobera.

Por existir un flujo de masa, se puede asegurar que se trata -
de un sistema abierto.

2.- Las hipótesis y aseveraciones que se considerarán son:

- a) El flujo es continuo y permanente
- b) El proceso es adiabático
- c) El cambio de energía potencial es despreciable

3.- No le indican energías en transferencia puesto que no hay tra-
bajo y se está partiendo de que el proceso es adiabático.

4.- El tiempo de análisis no está definido, pero no se requiere.

5.- En la figura IV.8.b se indica el diagrama P-v del proceso.

6.- A continuación se aplican los balances de masa y energía:

$${}_1Q_2 + {}_1W_2 = {}_1\Delta_2 Ec + {}_1\Delta_2 Ep + {}_1\Delta_2 U + {}_1\Delta_2 PV$$

esta expresión se puede simplificar gracias a las hipótesis y tipo
de proceso, quedando como sigue:

$$0 = {}_1\Delta_2 Ec + {}_1\Delta_2 U + {}_1\Delta_2 PV$$

que también se puede expresar:

$${}_1\Delta_2 Ec = - {}_1\Delta_2 H$$

$$\frac{1}{2} \dot{m}_2 \bar{V}_2^2 - \frac{1}{2} \dot{m}_1 \bar{V}_1^2 = - (\dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_1 h_1)$$

pero se sabe que

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2$$

entonces:

$$\frac{1}{2} (\bar{V}_2^2 - \bar{V}_1^2) = - (h_2 - h_1)$$

$$\bar{V}_2^2 = 2 (h_1 - h_2) + \bar{V}_1^2$$

de tablas de vapor se obtiene que:

para

$$P_1 = 30 \text{ bar}$$

$$P_2 = 1 \text{ bar}$$

$$T_1 = 500^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 150^\circ\text{C}$$

$$h_1 = 3456.5 \text{ KJ/Kg}$$

$$h_2 = 2776.4 \text{ KJ/Kg}$$

sustituyendo

$$\bar{V}_2 = \left[2(3456.5 - 2776.4) \times 10^3 + 3^2 \left[\frac{\text{J}}{\text{Kg}} + \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right] \right]^{1/2}$$

$$\bar{V}_2 = 37$$

Esta es la velocidad buscada.

TEMA V

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

V.1 INTRODUCCION A LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.

La primera ley de la Termodinámica analiza los procesos de transformación de la energía desde el punto de vista "cuantitativo" de la conservación de la energía. La Segunda Ley de la Termodinámica analiza la parte "cualitativa" de éstos procesos, en cuanto a su direccionalidad.

La Primera Ley establece lo necesario para hacer el balance energético de cualquier proceso, pero no expresa nada respecto a la posibilidad de la realización de éste. En cambio, la Segunda Ley analiza la posibilidad y dirección de los procesos de transformación de la energía.

En otras palabras, la Segunda Ley impone las restricciones para el cumplimiento de la Primera. Esto es, la Primera ley siempre se ha de cumplir, pero bajo las condiciones impuestas por la Segunda.

V.2 DEPOSITO TERMICO.

Se conoce como depósito térmico aquel sistema desde o hacia el cual se transmite calor, sin que su energía varíe apreciablemente y por consiguiente su temperatura permanece constante.

V.3 MAQUINA TERMICA Y BOMBA DE CALOR.

Una máquina térmica es aquel sistema que funciona mediante algún ciclo termodinámico, en el cual se suministra energía a la sustancia de trabajo mediante la transmisión de calor y es capaz de realizar trabajo útil.

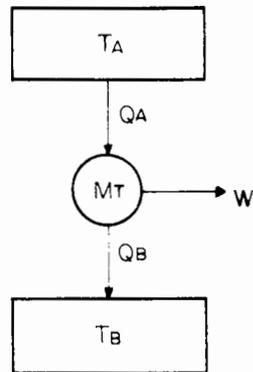


FIGURA V.1 ESQUEMA DE UNA MAQUINA TERMICA

En la figura V.1 se muestra el esquema de una máquina térmica, en donde se puede observar que al existir dos depósitos térmicos con temperaturas diferentes T_A y T_B , y siendo T_A mayor que T_B , se origina una transmisión de calor en forma espontánea desde el depósito térmico de alta temperatura (T_A) hacia el de baja temperatura (T_B), la cual se designa por Q_A . Si dicha transmisión de calor se hace pasar a través de una máquina térmica (MT), parte se transformará en trabajo (W) y parte pasará como calor (Q_B) al depósito térmico de baja temperatura.

Como se ha dicho, la máquina térmica funciona mediante algún ciclo-

termodinámico, el balance de energía para la máquina es:

$$Q_A - Q_B = W \quad (V.1)$$

La ecuación (V.1) expresa que para una máquina térmica el calor suministrado (Q_A) menos el calor rechazado (Q_B) es el trabajo realizado (W) por ella.

El sistema que opera en forma inversa a la máquina térmica se conoce con el nombre de bomba de calor. Una bomba de calor es aquel sistema que funciona en ciclos, y que al suministrarle trabajo, es capaz de efectuar una transmisión de calor desde un depósito térmico hacia otro de mayor temperatura.

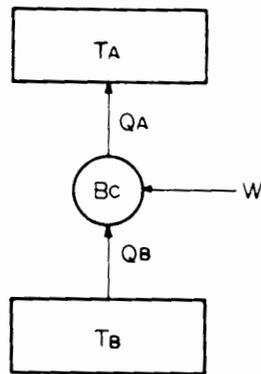


FIGURA V.2 ESQUEMA DE UNA BOMBA DE CALOR

En la figura V.2 se muestra el esquema de una bomba de calor, donde se observa que los sentidos de las flechas, que indican las trans -

misiones de energía, son contrarios a los presentados en el esquema de la máquina térmica.

En una bomba de calor el balance de energía, al aplicar la Primera-Ley de la Termodinámica, resulta:

$$Q_A - Q_B = W$$

Esta expresión es matemáticamente igual a la obtenida en la máquina térmica, sin embargo se interpreta de forma diferente, ya que expresa que el trabajo suministrado (W) más el calor retirado (Q_B) del depósito térmico de baja temperatura es igual al calor rechazado (Q_A) al depósito térmico de alta temperatura.

Cuando en una bomba de calor lo importante es la extracción de energía en forma de calor del depósito de baja temperatura, ésta recibe el nombre de refrigerador.

Cuando por lo contrario, lo importante es el suministro de energía en forma de calor al depósito de alta temperatura, se le llama calefactor. Es interesante observar que una bomba de calor está siempre actuando como refrigerador y calefactor simultáneamente, y que es el efecto más importante para el cual haya sido diseñada, el cual obligará analizarla como refrigerador o calefactor.

1.4 ENUNCIADOS DE KELVIN-PLANCK Y CLAUSIUS.

En la Termodinámica clásica existen dos enunciados equivalentes que representan el punto de partida para el desarrollo de la Segunda Ley de la Termodinámica, estos son los enunciados de Kelvin-Planck-

y de Clausius.

El enunciado de Kelvin-Planck dice: "Es imposible construir una máquina térmica que opere en ciclos, en la cual todo el calor suministrado sea transformado en trabajo útil".

Dicho de otra manera, siempre existirá en una máquina térmica un cierto calor rechazado ($Q_B > 0$).

Es conveniente introducir aquí el concepto de eficiencia térmica. Se llama eficiencia térmica a la relación del trabajo realizado por una máquina entre el calor suministrado.

$$\eta = \frac{W}{Q_A} \quad (V.2)$$

Sustituyendo la ecuación (V.1) en la ecuación (V.2), la eficiencia se puede determinar también en función de los calores suministrado y rechazado.

$$\eta = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A}$$
$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} \quad (V.3)$$

El enunciado de Kelvin-Planck se puede expresar en términos de la eficiencia térmica como: "Es imposible construir una máquina térmica con una eficiencia igual al 100%".

Como Q_B siempre es mayor que cero, pero menor que Q_A , la eficiencia

térmica tendrá que ser mayor que cero pero menor que la unidad, es por ésto que se acostumbra enunciarla en porcentaje.

$$0 \leq \eta < 1$$

o bien

$$0 \leq \eta < 100\%$$

El enunciado de Clausius dice: "Es imposible construir una bomba de calor que opere en ciclos y que transmita calor de un depósito de baja temperatura a otro de mayor temperatura, sin suministrarle trabajo".

Es decir, en una bomba de calor el trabajo suministrado siempre debe de ser mayor que cero ($W > 0$), para que la transmisión de calor pueda ser de T_B a T_A .

Se utiliza el término coeficiente térmico de operación (β) para indicar la relación entre el calor retirado (Q_B) o el calor rechazado (Q_A) y el trabajo suministrado (W) de una bomba de calor.

Cuando la bomba de calor es analizada como refrigerador, el coeficiente de operación se llama coeficiente de refrigeración (β_R) y está dado por:

$$\beta_R = \frac{Q_B}{W} \quad (V.4)$$

Cuando la bomba de calor se analiza como calefactor, se habla del coeficiente de calefacción (β_C) y está dado por la relación:

$$\beta_C = \frac{Q_A}{W} \quad (V.5)$$

Se puede observar que el coeficiente de calefacción (β_C) siempre es mayor que el coeficiente de refrigeración (β_R) en una misma bomba de calor. De la ecuación (V.1) se tiene:

$$Q_A = Q_B + W$$

Sustituyendo ésta ecuación en la relación (V.5) se obtiene:

$$\beta_C = \frac{Q_B + W}{W}$$

Por lo tanto se puede escribir:

$$\beta_C = \beta_R + 1 \quad (V.6)$$

Esta relación expresa que el coeficiente de calefacción de una bomba de calor es mayor que su coeficiente de refrigeración en una unidad.

El enunciado de Clausius se puede expresar en términos del coeficiente de operación, de la siguiente manera: "Es imposible construir una bomba de calor cuyo coeficiente de operación sea igual a infinito".

Los límites del coeficiente de operación (β) de una bomba de calor, tanto el de refrigeración como el de calefacción, son:

$$0 \leq \beta < \infty$$

Por ésta razón, los coeficientes de operación no se manejan en porcentajes. Es importante señalar, que tanto la eficiencia, como los coeficientes de operación son adimensionales y ambos son energía a-

provechable entre suministrada.

V.5 PROCESOS REVERSIBLES, IRREVERSIBLES Y CAUSAS DE IRREVERSIBILIDAD.

Como se ha visto anteriormente, un proceso termodinámico involucra una serie de cambios continuos de estado.

Cuando se realiza un proceso en determinado sistema para llevarlo de un estado 1 a otro cualquiera 2, podemos hablar de un proceso directo (de 1 a 2), si se pretende regresar el sistema al estado 1, podemos hablar de un proceso inverso (de 2 a 1).

Se llaman reversibles los procesos en que, como resultado de su realización en los sentidos directo e inverso, el sistema retorna a su estado inicial; de tal manera que el conjunto de los procesos directo e inverso no provoca en el medio circundante ninguna variación.

En un proceso reversible, el proceso inverso es, por así decirlo, - la imagen del proceso directo. Si en el proceso directo se suministra calor al sistema, en el proceso inverso el sistema cederá exactamente el mismo calor a su medio ambiente. Si en el sistema se realiza una compresión suministrándole trabajo en el proceso directo, en el proceso inverso el sistema se expandirá entregando exactamente el mismo trabajo.

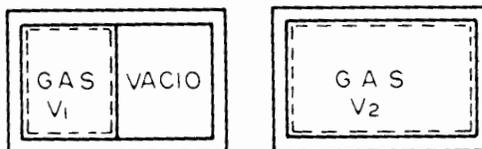
Se llaman irreversibles los procesos en que, al efectuarse en los - sentidos directo e inverso, el sistema no retorna a su estado inicial sin causar algún efecto en el medio ambiente. Se sabe por experiencia que todos los procesos naturales son irreversibles, en la

naturaleza no existen procesos reversibles.

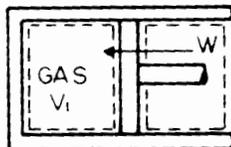
Las causas de irreversibilidad más importantes son: la fricción, la expansión ilimitada o no controlada, la diferencia finita de temperatura, la mezcla de gases y la reacción química.

En un proceso donde existe la fricción, el trabajo que se utiliza para vencer dicha fricción se transforma irreversiblemente en calor que se cede al medio circundante.

La expansión no controlada de un gas en el vacío es un ejemplo típico de un proceso irreversible, es evidente que el gas al pasar de un volumen V_1 a un volumen V_2 (ver la figura V.3) realiza una expansión espontánea (al quitar la membrana), y para regresar a su volumen inicial V_1 se tendría que suministrar trabajo, y el gas no se encontraría en su estado inicial, ya que por ejemplo su temperatura no sería la misma después de la compresión.



a) Proceso directo (expansión)



b) Proceso inverso (compresión)

FIGURA V.3 EXPANSION NO CONTROLADA

Quizás el proceso irreversible que más hemos observado es el calentamiento de un cuerpo. Cuando dos cuerpos, uno de mayor temperatura que el otro, se ponen en contacto el calor se transmite siempre del de mayor al de menor temperatura, el proceso inverso no ocurre espontáneamente, por lo cual se necesita suministrar trabajo en alguna forma. Por lo tanto, la diferencia de temperatura siempre es una causa importante de irreversibilidad.

Por lo expuesto anteriormente se puede concluir que todos los procesos que ocurren en la realidad son irreversibles. Sin embargo algunos procesos conviene, mediante idealizaciones, estudiarlos como reversibles.

V.6 CICLO DE CARNOT.

El físico francés N. Leonard Sadi Carnot (1796-1832) ideó y analizó un ciclo formado por cuatro procesos, dos isotérmicos reversibles y dos adiabáticos reversibles, el cual se conoce como ciclo Carnot. La representación del ciclo en un diagrama P-V es la siguiente:

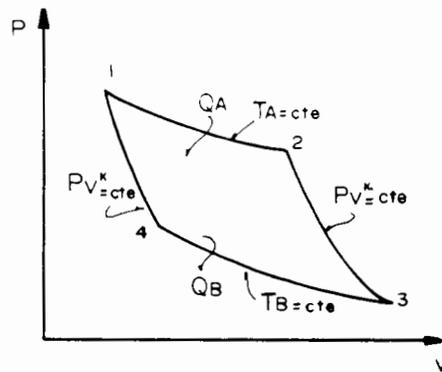


FIGURA V.4

Analizando el ciclo proceso a proceso se tiene lo siguiente:

Proceso de 1 a 2, suministro de calor a temperatura constante.

$$T_1 = T_2 = T_A$$

$$Q_A = m r T_A \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.7)$$

Proceso de 2 a 3, expansión adiabática.

$${}_2Q_3 = 0$$

Para un proceso adiabático la relación entre volúmenes y temperaturas es:

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{1/(k-1)} = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{1/(k-1)} \quad (V.8)$$

Proceso de 3 a 4, rechazo de calor a temperatura constante.

$$T_3 = T_4 = T_B$$

$$Q_B = - m r T_B \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (V.9)$$

Proceso de 4 a 1, compresión adiabática.

$${}_4Q_1 = 0$$

$$\frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_4}\right)^{1/(k-1)} = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{1/(k-1)} \quad (V.10)$$

De las ecuaciones (V.8) y (V.10) se puede escribir:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad (V.11)$$

o bien

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (V.12)$$

El trabajo realizado por una máquina de Carnot se puede calcular utilizando las ecuaciones (V.7), (V.9) y (V.12).

$$W = Q_A - Q_B$$

$$W = m r T_A \ln \frac{V_2}{V_1} + m r T_B \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W = m r T_A \ln \frac{V_2}{V_1} - m r T_B \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$W = m r (T_A - T_B) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.13)$$

La eficiencia de una máquina térmica de Carnot es:

$$\eta = \frac{W}{Q_A}$$

$$\eta = \frac{m r (T_A - T_B) \ln V_2/V_1}{m r T_A \ln V_2/V_1}$$

$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad (V.14)$$

Si el ciclo de Carnot se invierte representa el funcionamiento de una bomba de calor reversible.

Por lo tanto el coeficiente de refrigeración de un refrigerador de Carnot es:

$$\beta_R = \frac{Q_B}{W}$$

$$\beta_R = \frac{-m r T_B \text{Ln} \frac{V_4}{V_3}}{m r (T_A - T_B) \text{Ln} \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\beta_R = \frac{T_B \text{Ln} V_3/V_4}{(T_A - T_B) \text{Ln} V_2/V_1}$$

$$\therefore \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\beta_R = \frac{T_B}{T_A - T_B} = \frac{1}{\frac{T_A}{T_B} - 1} \quad (\text{V.15})$$

El coeficiente de calefacción de un calefactor de Carnot es:

$$\beta_C = \frac{T_A}{T_A - T_B} = \frac{1}{1 - \frac{T_B}{T_A}} \quad (\text{V.16})$$

Existen dos proposiciones relacionadas con la eficiencia del ciclo de Carnot, a menudo llamadas teoremas de Carnot.

Una de ellas establece: "Es imposible construir una máquina que opere entre dos depósitos térmicos dados, que tenga mayor o igual eficiencia que una máquina reversible que opere entre los mismos depósitos".

La otra proposición dice: "Todas las máquinas que operan con el ciclo de Carnot entre dos depósitos térmicos, tienen la misma eficiencia".

Ya que el ciclo de Carnot es un ciclo reversible (ideal) y todas las máquinas reales son irreversibles, de acuerdo a las proposiciones anteriores podemos escribir:

Para una máquina térmica $\eta_{\text{real}} < \eta_{\text{Carnot}}$

Para un refrigerador $\beta_{\text{R real}} < \beta_{\text{R Carnot}}$

Para un calefactor $\beta_{\text{C real}} < \beta_{\text{C Carnot}}$

V.7 LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS.

La desigualdad de Clausius es otra forma de enunciar la Segunda Ley de la Termodinámica para un sistema que realiza un ciclo termodinámico.

Clausius estableció que para cualquier ciclo termodinámico se cumple que la integral cíclica de la diferencial inexacta de calor entre la temperatura es menor o igual a cero, esto es:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (\text{V.17})$$

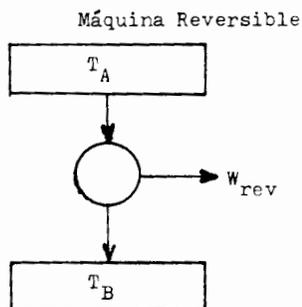
Si el ciclo termodinámico es reversible se cumple la igualdad.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{V.17a})$$

Pero si el ciclo es irreversible se cumple la desigualdad.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (\text{V.17b})$$

Comparando dos máquinas térmicas, una reversible y otra irreversible, operando ambas entre los mismos depósitos térmicos y aplicando la desigualdad de Clausius, se obtiene:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B}$$

$$\therefore \eta = \eta_{\text{Carnot}}$$

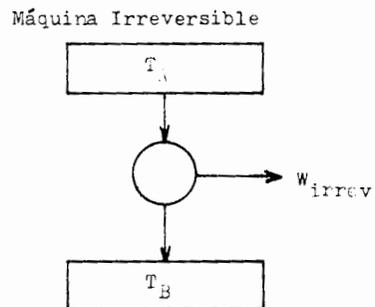
$$1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

$$\therefore \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{T_B}{T_A}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} = \frac{Q_B}{T_B}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

$$\therefore \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B}$$

$$\therefore \eta < \eta_{\text{Carnot}}$$

$$1 - \frac{Q_B}{Q_A} < 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

$$\therefore \frac{Q_B}{Q_A} > \frac{T_B}{T_A}$$

$$\therefore \frac{Q_B}{T_B} > \frac{Q_A}{T_A}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B} < 0$$

$$\therefore \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

FAC. DE INGENIERIA
BOGOTÁ

V.8 ENTROPIA.

Para la ciencia es fundamental suponer que la naturaleza se comporta de manera predecible. Se ha visto que la Primera Ley de la Termodinámica no revela la posibilidad o imposibilidad de un proceso y tampoco señala la dirección de éste. La facultad de descartar procesos imposibles es esencial para cualquier teoría que pretenda predecir el comportamiento de la naturaleza. La Segunda Ley de la Termodinámica facilita este tipo de análisis.

La posibilidad o imposibilidad de un proceso, así como su dirección en determinado sentido, está en función del desorden molecular que existe en el sistema.

La entropía es la propiedad termodinámica de la materia que mide el grado de desorden molecular.

La magnitud de la entropía refleja el desorden del estado microscópico. Si no existiera dicho desorden, podría aprovecharse toda la energía molecular, ésto es lo que hace imposible la conversión de toda la energía molecular en trabajo útil.

Al aumentar el desorden molecular, o sea, al aumentar la entropía, se reduce la capacidad de realizar trabajo útil, con determinada cantidad de energía.

La Segunda Ley de la Termodinámica expresa "La entropía puede producirse pero nunca destruirse".

Es decir, la entropía de un sistema puede aumentar o disminuir durante un proceso, pero la entropía del sistema y de sus alrededores en conjunto siempre aumentará.

Por lo tanto para un sistema aislado la entropía siempre será mayor o igual a cero.

Se designa a la entropía con la letra S y es una propiedad extensiva. El cambio de entropía de un sistema de un estado 1 a un estado 2 es:

$$\Delta S_2 = S_2 - S_1 \quad (V.18)$$

Para un sistema aislado, la Segunda Ley se puede expresar como:

$$\text{Sistema Aislado} \quad \Delta S_2 \geq 0 \quad (V.19)$$

Si se considera al universo como un sistema aislado, entonces la entropía del universo siempre está en aumento, esto se conoce comúnmente como el principio del incremento de entropía.

Si se realiza un proceso donde el cambio de entropía del sistema y su medio ambiente es mayor que cero, el proceso es irreversible.

El proceso en el cual, el cambio de entropía del sistema y sus alrededores es igual a cero, se conoce como proceso reversible. Aquel proceso donde el cambio de entropía del sistema y su medio circundante es menor que cero, es un proceso imposible.

Esto es:

Proceso Irreversible	${}_1\Delta S_2 > 0$	Del sistema y -
Proceso reversible	${}_1\Delta S_2 = 0$	su medio ambien
Proceso Imposible	${}_1\Delta S_2 < 0$	te.

En 1864 Rudolph Clausius dió la expresión del cambio de entropía, u tilizada en la Termodinámica Clásica, dicha expresión relaciona el cambio de entropía (dS) con el calor suministrado al sistema (δQ) y la temperatura (T) a la cual se admite. Esta expresión es:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (V.20)$$

Si el proceso es reversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (V.21)$$

Si el proceso es irreversible

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (V.22)$$

Las ecuaciones (V.21) y (V.22) en forma integral se escriben:

$$\text{Proceso reversible } {}_1\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (V.23)$$

$$\text{Proceso irreversible } {}_1\Delta S_2 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (V.24)$$

Las ecuaciones anteriores se pueden interpretar de la siguiente manera: Si el calor transmitido al sistema durante un proceso del estado 1 al estado 2 produce el cambio total de entropía del sistema, ${}_1\Delta S_2$, el proceso será reversible, ya que al retirar el mismo ca-

lor el sistema volverá al estado inicial donde la entropía valdrá S_1 ; pero si el cambio total de entropía del sistema es mayor que el producido por el calor transmitido, el proceso será irreversible, - ya que si se retira el mismo calor el sistema no volverá a su estado inicial con una entropía S_1 , esto se deberá a que durante el proceso se degradó cierta cantidad de energía, la cual no es posible recuperar, a esto se llama trabajo perdido. (W_p).

Las ecuaciones (V.23) y (V.24) se pueden escribir:

$$\text{Proceso irreversible } \Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \frac{\delta W_p}{T} \quad (\text{V.25})$$

$$\text{Proceso irreversible } \Delta S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \frac{\delta W_p}{T} \quad (\text{V.26})$$

Para una sustancia pura se puede relacionar la entropía con la temperatura mediante un diagrama, éste se conoce como diagrama temperatura-entropía, o simplemente diagrama T-s. Para que este diagrama sea representativo de la sustancia, y no de la cantidad de ella en el sistema, se utiliza la entropía específica, dada por:

$$s = \frac{S}{m}$$

Las unidades de la entropía (S) en el S.I., son Joule/ K, y de la entropía específica (s) son Joule/ kg K.

Una representación del diagrama temperatura-entropía entre las fases de líquido y vapor es la siguiente:

FAC. DE INGENIERIA
BOGOTÁ

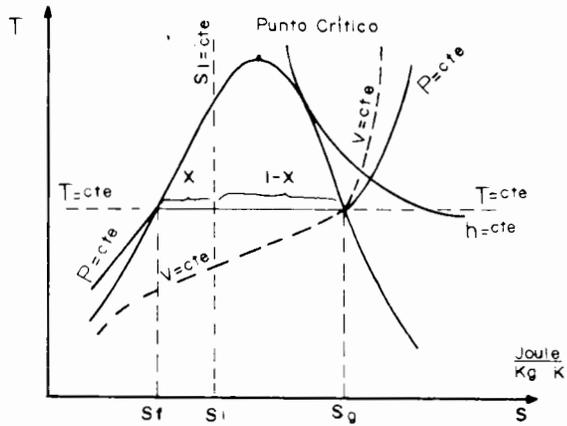


FIGURA V.6

Dentro del domo de vapor o región de saturación, y disponiendo del diagrama T-s, o de las tablas de vapor saturado de la sustancia de interés, la entropía específica se puede calcular mediante las relaciones siguientes:

$$s_1 = (1 - x) s_f + x s_g$$

$$s_1 = s_f + x s_{fg} \quad (V.27)$$

$$s_1 = s_g - (1 - x) s_{fg}$$

9 VARIACION DE LA ENTROPIA EN UN GAS IDEAL.

Partiendo de la suposición de que los procesos realizados con gases ideales sean reversibles, y de la expresión de la primera ley de la Termodinámica para sistemas cerrados, se obtienen importantes

relaciones que permiten calcular el cambio de entropía durante un proceso con un gas ideal.

La Primera Ley de la Termodinámica para un sistema cerrado se representa por la relación:

$$Q + W = \Delta U \quad (V.28)$$

$$Tb \, d m = Vb \, q - aLl$$

Que en forma diferencial se expresa como:

$$\delta Q + \delta W = dU \quad (V.29)$$

La ecuación (V.21) del cambio de entropía para un proceso reversible se puede escribir:

$$\delta Q = T \, ds \quad (V.30)$$

El trabajo para una sustancia simple está dado por la relación:

$$W = - \int P \, dV \quad (V.31)$$

Que en forma diferencial es:

$$\delta W = - P \, dV \quad (V.32)$$

El cambio de energía interna está dado por la ecuación:

$$\Delta U = m C_v \Delta T \quad (V.33)$$

Que en forma diferencial es:

$$dU = m C_v dT \quad (V.34)$$

Sustituyendo (V.30), (V.32) y (V.34) en la ecuación (V.29) se obtiene:

$$Tds - P dV = m C_v dT \quad (V.35)$$

$$\therefore ds = m C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

La ecuación de estado de un gas ideal es:

$$PV = m r T \quad (V.36)$$

$$\therefore \frac{P}{T} = m r \frac{1}{V}$$

Sustituyendo (V.36) en la ecuación (V.35) se obtiene:

$$dS = m C_v \frac{dT}{T} + m r \frac{dV}{V} \quad (V.37)$$

Esta expresión es la ecuación diferencial de la entropía en función de la temperatura y el volumen para un gas ideal.

Integrando la ecuación (V.37) entre los estados 1 y 2 se obtiene el cambio total de entropía durante el proceso.

$${}_1\Delta S_2 = m C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + m r \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.38)$$

En forma intensiva, el cambio de entropía específica es:

$${}_1\Delta S_2 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + r \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.39)$$

Si el proceso es isométrico se tiene:

$${}_1\Delta S_2 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (V.40)$$

Si el proceso es isotérmico:

$${}_1\Delta S_2 = r \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.41)$$

Ahora bien la entalpía está definida como:

$$H = U + P V \quad (V.42)$$

Diferenciando se obtiene:

$$\begin{aligned} dH &= dU + P dV + V dP \\ \therefore dU &= dH - P dV - V dP \end{aligned} \quad (V.43)$$

El cambio de entalpía entre dos estados está dado por:

$${}_1\Delta H_2 = m C_p {}_1\Delta T_2 \quad (V.44)$$

En forma diferencial es:

$$dH = m C_p dT \quad (V.45)$$

Sustituyendo (V.30), (V.32), (V.43) y (V.45) en la ecuación (V.29) se obtiene:

$$T dS - P dV = m C_p dT - P dV - V dP$$

Simplificando

$$dS = m C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (V.46)$$

De la ecuación de gas ideal se tiene:

$$\frac{V}{T} = m r \frac{1}{P} \quad (V.47)$$

Sustituyendo (V.47) en (V.46) se obtiene:

$$dS = m C_p \frac{dT}{T} - m r \frac{dP}{P} \quad (V.48)$$

Esta es la ecuación diferencial de la entropía para un gas ideal en función de la temperatura y la presión.

Integrando, se encuentra una segunda expresión para el cambio de entropía total de un gas ideal:

$${}_1\Delta S_2 = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - m r \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.49)$$

Que en forma específica es:

$${}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.50)$$

De donde se encuentra:

$$\text{Para un proceso isobárico } {}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (V.51)$$

$$\text{Para un proceso isotérmico } {}_1\Delta S_2 = -r \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.52)$$

Para un gas ideal se puede escribir:

$$\begin{aligned}T_2 &= \frac{P_2 V_2}{m r} \\T_1 &= \frac{P_1 V_1}{m r}\end{aligned}\tag{V.53}$$

Sustituyendo (V.53) en (V.50) se tiene:

$${}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Como $r = c_p - c_v$, se puede escribir:

$$\begin{aligned}{}_1\Delta S_2 &= C_p \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - C_p \ln \frac{P_2}{P_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1} \\ \therefore {}_1\Delta S_2 &= C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1}\end{aligned}\tag{V.54}$$

En forma extensiva:

$${}_1\Delta S_2 = m C_v \ln \frac{V_2}{V_1} + m C_p \ln \frac{P_2}{P_1}\tag{V.55}$$

Esta es una tercera ecuación del cambio de entropía para un gas ideal de la ecuación (V.54) se encuentra:

$$\text{Para un proceso isobárico } {}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}\tag{V.56}$$

$$\text{Para un proceso isométrico } {}_1\Delta S_2 = C_v \ln \frac{P_2}{P_1}\tag{V.57}$$

Resumiendo, se tienen tres ecuaciones para el cambio de entropía pa

ra cualquier proceso, y dos para cada uno de los procesos isométrico, isobárico e isotérmico, estas son (en forma intensiva) las siguientes:

Para cualquier proceso:

$${}_1\Delta S_2 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + r \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.39)$$

$${}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.50)$$

$${}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.54)$$

Para un proceso isométrico:

$${}_1\Delta S_2 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (V.40)$$

$${}_1\Delta S_2 = C_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.57)$$

Para un proceso isobárico:

$${}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (V.51)$$

$${}_1\Delta S_2 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.56)$$

Para un proceso isotérmico:

$${}_1\Delta S_2 = r \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V.41)$$

$${}_1\Delta S_2 = - r \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (V.52)$$

Para un proceso adiabático reversible el cambio de entropía es igual a cero, por lo cual también se le llama proceso isoentrópico.

$$\text{Proceso isoentrópico } \Delta S_2 = 0 \quad (\text{V.58})$$

De la ecuación (V.54) se puede obtener la relación entre la presión y el volumen para un proceso adiabático reversible de la siguiente manera:

$$C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\frac{C_p}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\therefore k = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{índice adiabático}$$

$$k \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^k + \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^k = - \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\ln \frac{V_2^k}{V_1^k} = \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\therefore \frac{V_2^k}{V_1^k} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\therefore P_1 V_1^k = P_2 V_2^k$$

$$\therefore P V^k = \text{cte}$$

$$(\text{V.59})$$

Por lo tanto la expresión $PV^k = \text{cte.}$ sólo es válida para un proceso adiabático que sea reversible, es decir isoentrópico.

V.10 TEMPERATURA Y PRESION TERMODINAMICAS.

En los capítulos anteriores se ha hablado de la temperatura empírica y de la presión mecánica, ahora se hablará de la temperatura y presión termodinámicas y de la equivalencia entre éstas y aquellas.

En estado de equilibrio termodinámico la entropía es una propiedad de la sustancia y es función de otras propiedades. De acuerdo al postulado de estado, la entropía de equilibrio de cierta cantidad de una sustancia simple compresible queda determinada como una función de otras dos propiedades, si éstas son la energía interna y el volumen, se puede escribir:

$$S = S(U, V) \quad (V.60)$$

Si se diferencia esta función se obtiene:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad (V.61)$$

Ya que la entropía (S) tiene unidades de Joule/ K y la energía interna (U) de Joule, el término $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ tendrá unidades de 1/ K; por lo tanto se define la temperatura termodinámica mediante la expresión:

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} \quad (V.62)$$

Es importante indicar lo siguiente sobre la temperatura termodinámica:

- a) Es independiente de la sustancia termométrica utilizada.
- b) No tiene significado alguno para un sistema que no se encuentre en estado de equilibrio termodinámico.
- c) Un incremento en la energía interna del sistema, permaneciendo su volumen constante, dará por resultado un incremento en su entropía, es decir, en la desorganización molecular, y ésto traerá como consecuencia un aumento de temperatura en el sistema.

La presión termodinámica se define mediante la expresión:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad (V.63)$$

Como la entropía (S) y el volumen (V) son propiedades extensivas, - la relación P/T es intensiva, y por lo tanto la presión (P) es una propiedad intensiva, ya que la temperatura (T) también lo es.

La presión termodinámica (P) carece de significado para una sustancia que no se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.

La presión termodinámica puede interpretarse como una medición de - la posibilidad de un cambio en el desorden molecular, en relación a los cambios de volumen cuando la energía interna del sistema permanece constante.

Considérese la masa de control esquematizada en la figura V.7, un - balance de energía da por resultado la ecuación (V.29):

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

Sustituyendo las ecuaciones (V.30) y (V.32) en la ecuación (V.29), se obtiene la ecuación de Gibbs, en su forma extensiva:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (V.64)$$



FIGURA V.7 MASA DE CONTROL (SUSTANCIA SIMPLE COMPRESIBLE).

La ecuación (V.25) establece para un proceso irreversible:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_P}{T}$$

Esta ecuación se puede escribir en la forma siguiente:

$$\frac{\delta W_P}{T} = ds - \frac{\delta Q}{T} \quad (V.25a)$$

Donde:

$$\delta Q = du - \delta W$$

El trabajo W se puede determinar, para una sustancia simple compresible, mediante la ecuación (V.32), donde la presión es la presión-mecánica, la cual se designa por P_m , y se puede medir macroscópicamente. Por lo tanto se puede escribir:

$$\delta Q = dU + P_m dV \quad (V.65)$$

Sustituyendo las ecuaciones (V.64) y (V.65) en la ecuación (V.25a), se tiene:

$$\frac{\delta W_p}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{dU}{T} - \frac{P_m dV}{T}$$

$$\therefore \delta W_p = (P - P_m) dV \quad (V.66)$$

La ecuación (V.20) establece que:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Por lo tanto, se puede decir que para cualquier proceso el trabajo-perdido será mayor o igual a cero, esto es:

$$\delta W_p \geq 0 \quad (V.67)$$

Para un proceso reversible se tiene:

$$\delta W_p = 0 \quad (V.68)$$

Sustituyendo (V.68) en (V.66) se obtiene para un proceso reversible:

$$(P - P_m) dV = 0$$

$$\therefore P = P_m \quad (V.69)$$

En consecuencia, se concluye que las presiones termodinámica y mecánica son iguales en cualquier estado de equilibrio.

Ahora bien, si el proceso es irreversible se tiene:

$$\delta W_p > 0 \quad (V.70)$$

Sustituyendo la ecuación (V.70) en la ecuación (V.66) se obtiene:

$$(P - P_m) dV > 0$$

$$\therefore P > P_m \quad (V.71)$$

Esto significa, que para un sistema que no se encuentre en estado de equilibrio termodinámico, la presión termodinámica será mayor que la presión mecánica, y por lo tanto debe realizarse más trabajo sobre el sistema que el necesario para el proceso reversible.

Ahora bien, la ley de Joule establece que para un gas a baja presión, su energía interna es sólo función de la temperatura.

Esto es: $u = u(T)$

donde T es la temperatura termodinámica. Y se sabe que para el producto presión-volumen se cumple la ecuación:

$$Pv = f(T) \quad (V.72)$$

Donde $f(T)$ representa alguna función desconocida de la temperatura termodinámica.

En un estado de equilibrio termodinámico, la entropía específica es función de la energía interna específica y el volumen específico:

$$s = s(u, v)$$

Diferenciando se tiene:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u dv \quad (V.73)$$

Como ds es una diferencial exacta, se debe cumplir:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v}{\partial v} \right)_u = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u}{\partial u} \right)_v$$

Esta ecuación, expresada en función de la temperatura y presión termodinámicas, se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial v} \right)_u = \left(\frac{\partial (P/T)}{\partial u} \right)_v \quad (V.74)$$

Como $u = u(T)$, la temperatura termodinámica también es sólo función de la energía interna para un gas a baja presión, esto es:

$$T = T(u)$$

Por lo tanto, como T no es función de v , el primer miembro de la e-

ecuación (V.74) es igual a cero, se puede escribir:

$$\left(\frac{\partial (P/T)}{\partial u} \right)_v = 0$$

y como $u = u(T)$

$$\therefore \left(\frac{\partial (P/T)}{\partial T} \right)_v = 0 \quad (V.75)$$

Sustituyendo la ecuación (V.72) en la ecuación (V.75) se tiene:

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{v} \frac{f(T)}{T} \right)}{\partial T} = 0$$

$$\therefore v = \text{cte}$$

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial \left(\frac{f(T)}{T} \right)}{\partial T} \right)_v = 0$$

$$\therefore \frac{1}{v} \frac{d \left(\frac{f(T)}{T} \right)}{dT} = 0$$

$$\therefore \frac{d \left(\frac{f(T)}{T} \right)}{dT} = 0 \quad (V.76)$$

Por lo cual se concluye que la relación $\frac{f(T)}{T}$ es una constante, y - por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{f(T)}{T} &= \text{cte} \\ \therefore f(T) &= \text{cte} \times T \end{aligned}$$

Finalmente: $Pv = \text{cte} \times T$ (V.77)

Esta es la expresión que se seleccionó arbitrariamente para los termómetros de gas, para medir la temperatura empírica, si se utiliza la constante adecuada, la temperatura empírica absoluta y la temperatura termodinámica son exactamente iguales.

A continuación se presentan algunos ejemplos relacionados con el tema.

EJEMPLO V.1

Una máquina térmica de Carnot recibe 10 K J desde un depósito térmico que se encuentra a 100°C, y rechaza calor a otro depósito térmico mantenido a 0°C. Calcular el trabajo realizado por la máquina en kilojoules y su eficiencia térmica.

SOLUCION:

De acuerdo al enunciado se tiene:

$$Q_A = 10 \text{ K J}$$

$$T_A = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$$

$$T_B = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

$$W = ?$$

$$\eta = ?$$

Por ser máquina de Carnot es reversible, por lo tanto

$$\eta = \eta_{\max} = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad \therefore$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{273 \text{ K}}{373 \text{ K}}$$

$$\eta = 0.2681 = 26.81\%$$

Además se sabe que

$$\eta = \frac{W}{Q_A}$$

Por lo tanto

$$W = \eta Q_A$$

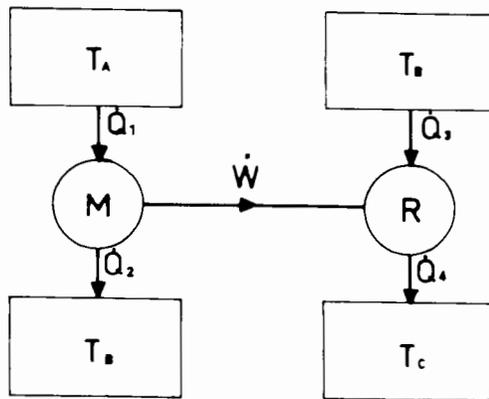
$$W = (0.2681) (10 \text{ K J})$$

$$W = 2.681 \text{ K J}$$

EJEMPLO V.2

En la figura se muestra el acoplamiento de una máquina térmica irreversible y un refrigerador reversible, la eficiencia térmica de la máquina es del 40%, de acuerdo con los datos suministrados, determine:

- El flujo de calor suministrado y el flujo de calor rechazado en la máquina.
- El coeficiente de operación del refrigerador.
- El flujo de calor retirado y el flujo de calor rechazado por el refrigerador.



Datos:

$$T_A = 727^\circ\text{C}$$

$$T_B = 27^\circ\text{C}$$

$$T_C = -23^\circ\text{C}$$

$$W = 100 \text{ K Watts}$$

SOLUCION:

- Para la máquina térmica

$$\eta = \frac{W}{\dot{Q}_1}$$

por lo tanto el flujo de calor suministrado a la máquina es

$$\dot{Q}_1 = \frac{\dot{W}}{\eta}$$

$$\dot{Q}_1 = \frac{100 \text{ K Watts}}{0.4} \qquad \dot{Q}_1 = 250 \text{ K Watts}$$

el flujo de calor rechazado por la máquina será entonces

$$\dot{Q}_2 = \dot{Q}_1 - W$$

$$\dot{Q}_2 = (250 - 100) \text{ K Watts} \qquad \dot{Q}_2 = 150 \text{ K Watts}$$

b) Como el refrigerador es reversible se cumple

$$\beta_R = \beta_{R \text{ max}} = \frac{1}{\frac{T_B}{T_C} - 1}$$

Las temperaturas se utilizan en forma absoluta

$$T_B = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$T_C = -23^\circ\text{C} = 250 \text{ K}$$

$$\beta_R = \frac{1}{\frac{300 \text{ K}}{250 \text{ K}} - 1} \qquad \beta_R = 5$$

c) El flujo de calor retirado se puede calcular de la siguiente manera:

$$\beta_R = \frac{\dot{Q}_4}{\dot{W}}$$

$$\therefore \dot{Q}_4 = \beta_R \dot{W}$$

$$\dot{Q}_4 = (5) (100 \text{ K Watts})$$

$$\dot{Q}_4 = 500 \text{ K Watts}$$

Y por consiguiente el flujo de calor rechazado por el refrigerador será:

$$\dot{Q}_3 = \dot{Q}_4 + \dot{W}$$

$$\dot{Q}_3 = (500 + 100) \text{ K Watts}$$

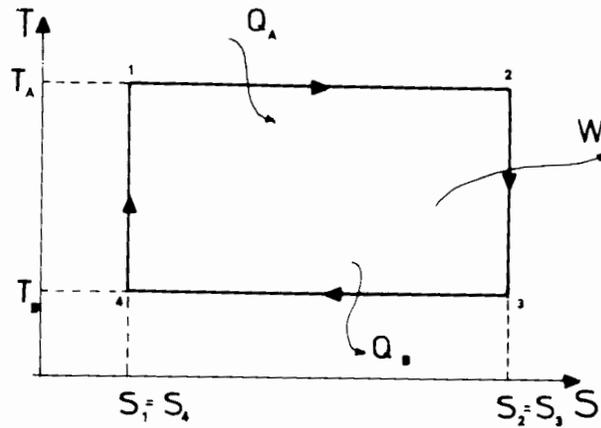
$$\dot{Q}_3 = 600 \text{ K Watts}$$

EJEMPLO V.3

Una máquina térmica reversible recibe calor a razón de 200 K W y opera entre dos depósitos térmicos que se mantienen a 727°C y 27°C respectivamente. Determine los cambios de entropía de ambos depósitos en un segundo.

SOLUCION:

Se puede representar la operación de la máquina térmica reversible mediante un ciclo de Carnot.



Donde:

$$T_A = 727^{\circ}\text{C} = 1000 \text{ K}$$

$$T_B = 27^{\circ}\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$Q_A = \dot{Q}_A t = (200 \text{ K W}) (1 \text{ s}) \qquad Q_B = 200 \text{ K J}$$

El cambio de entropía en un segundo del depósito térmico de alta -
temperatura se puede calcular mediante

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$${}_1\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Como T_A es constante

$${}_1\Delta S_2 = \frac{Q_A}{T_A}$$

$${}_1\Delta S_2 = \frac{200 \text{ K J}}{1000 \text{ K}}$$

$${}_1\Delta S_2 = 0.2 \text{ K J/K}$$

Como se observa en la figura

$${}_3\Delta S_4 = - {}_1\Delta S_2$$

Por lo cual el cambio de entropía del depósito térmico de baja tem-
peratura será

$${}_3\Delta S_4 = - 0.2 \text{ K J/K}$$

EJEMPLO V.4

Se comprime aire desde 1 bar y 27°C hasta 3.5 bars y 127°C, dentro de un sistema cerrado. Determine el cambio de entropía específica. (Trátese como gas ideal).

SOLUCION:

El cambio de entropía específica de un gas ideal se puede calcular mediante la expresión

$$\Delta_s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1}$$

los valores de c_p y r se toman de las tablas de propiedades de los gases:

Para el aire

$$c_p = 1009 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}$$

$$r = 287 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}$$

Las temperaturas se utilizan en forma absoluta

$$T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 127^\circ\text{C} = 400 \text{ K}$$

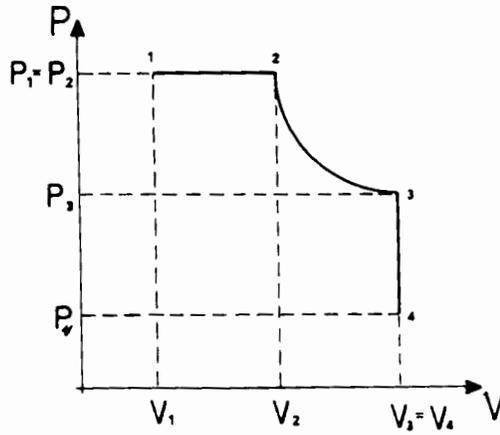
Por lo tanto

$$\Delta_s = (1009 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}) \ln \frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}} - (287 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}) \ln \frac{3.5 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}$$

$$\Delta_s = - 69.2718 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}$$

EJEMPLO V.5

En la figura se muestran los procesos que se realizan con 1 Kg de nitrógeno. De acuerdo a los datos proporcionados determine el cambio total de entropía desde el estado 1 hasta el estado 4.



Datos

$$c_p = 1044 \text{ J/Kg K}$$

$$K = 1.397$$

$$P_1 = 10 \text{ bar} \quad V_1 = 0.1 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0.2 \text{ m}^3$$

$$P_3 = 5 \text{ bar} \quad V_3 = 0.4 \text{ m}^3$$

$$P_4 = 1 \text{ bar}$$

SOLUCION:

$${}_1\Delta S_4 = {}_1\Delta S_2 + {}_2\Delta S_3 + {}_3\Delta S_4$$

De 1 a 2 el proceso es isobárico $P_1 = P_2$, por lo tanto

$${}_1\Delta S_2 = m c_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$${}_1\Delta S_2 = 1 \text{ Kg} \left(1044 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}} \right) \ln \frac{0.2 \text{ m}^3}{0.1 \text{ m}^3} \quad {}_1\Delta S_2 = 723.645 \text{ K/K}$$

El proceso de 2 a 3 es isotérmico, ya que $P_2 V_2 = P_3 V_3$

$${}_2\Delta S_3 = m r \ln \frac{V_3}{V_2} \quad r = c_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \quad \therefore r = 296.684 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}$$

$${}_2\Delta S_3 = (1 \text{ Kg}) \left(296.684 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}\right) \ln \frac{0.4 \text{ m}^3}{0.2 \text{ m}^3} \quad {}_2\Delta S_3 = 205.645 \text{ J/K}$$

De 3 a 4 el proceso es isométrico $V_3 = V_4$, por lo cual

$${}_3\Delta S_4 = m c_v \ln \frac{P_4}{P_3} \quad \therefore c_v = \frac{c_p}{\gamma} \quad c_v = 747.315 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}$$

$${}_3\Delta S_4 = (1 \text{ Kg}) \left(747.315 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}\right) \ln \frac{1 \text{ bar}}{5 \text{ bar}} \quad {}_3\Delta S_4 = -1202.757 \text{ J/K}$$

El cambio total de entropía es

$${}_1\Delta S_4 = (723.645 + 205.645 - 1202.757) \text{ J/K}$$

$${}_1\Delta S_2 = -273.467 \text{ J/K}$$

Ahora bien, el cambio total de entropía desde el estado 1 al estado 4 también se puede conocer aplicando la ecuación de variación de entropía entre ambos estados, ya que por ser una propiedad de la materia su variación no depende de la trayectoria, esto es:

$${}_1\Delta S_4 = m c_p \ln \frac{V_4}{V_1} + m c_v \ln \frac{P_4}{P_1}$$

$${}_1\Delta S_4 = (1) (1044) \ln \frac{0.4}{0.1} + (1) (747.315) \ln \frac{1}{10} \quad \text{J/K}$$

$${}_1\Delta S_4 = -273.467 \text{ J/K}$$

T E M A VI

RELACIONES TERMODINAMICAS

VI.1 INTRODUCCION

De una gran cantidad de sustancias empleadas en los procesos industriales se ha investigado y obtenido información experimental, cual se encuentra en tablas o diagramas de propiedades termodinámicas. Sin embargo, en un momento dado el ingeniero puede requerir del conocimiento de propiedades de una sustancia para la cual no haya información e intentar una medición experimental difícil y costosa, por lo que es necesario que esté familiarizado con las diferentes relaciones termodinámicas generales que existen para evaluar una propiedad.

Con base en el Postulado de Estado y en el hecho de que propiedades como: presión, volumen y temperatura son fáciles de medir directamente, al igual que el calor específico a presión constante cuando el gas está a baja presión, en este capítulo se establecerán las relaciones termodinámicas más importantes, para evaluar las diferentes propiedades entre dos estados.

Antes de iniciar el estudio formal de las relaciones termodinámicas para una sustancia simple compresible, es necesario repasar algunos conceptos de cálculo en derivadas parciales que se aplicarán en deducciones posteriores.

FAC. DE ING. MEC. Y MET.
ESCUELA DE INGENIEROS

Teorema 1.

Si existe una relación entre x , y y z , podemos expresar z en función de x e y de la siguiente manera:

$$z = z(x, y)$$

si se obtiene la derivada total de función z :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

y se define que:

$$M \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{y} \quad N \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

se tiene que

$$dz = M dx + N dy$$

Siendo z , M y N funciones de x e y . Derivando parcialmente M con respecto a y y a N con respecto a x , se obtiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)_{y, x} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right)_{x, y}$$

Si $z = z(x, y)$ es una función continua y derivable de x e y las dos derivadas mixtas de los segundos miembros son iguales:

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)_{y, x} = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right)_{x, y}$$

o bien

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y} \quad (\text{VI.1})$$

la ecuación anterior define la condición de diferencial exacta.

Teorema 2.

Si una magnitud f es función de x , y y z y existe una relación entre x , y y z , puede considerarse f como función de - dos cualesquiera de las tres variables x , y y z . De igual manera, cabe considerar a cualquiera de las tres variables como una función de f y de otra variable elegida entre x , y o z .

Así, suponiendo que x es una función de f e y ,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x dy$$

Si se considera a y como función de f y z

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz$$

sustituyendo dy en la ecuación expresada por dx , se tiene:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left[\left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz \right]$$

agrupando

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f} \right)_z \right] df + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \right] dz$$

pero

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f dz$$

igualando los coeficientes dz de las dos anteriores ecuaciones, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f$$

o bien

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_f = 1} \quad (\text{VI.2})$$

EJEMPLO VI.1

La diferencial de la presión de un gas real, con ecuación de estado P-v-T definida, está dada por una de las siguientes diferenciales. Identifique la expresión correcta.

a)
$$dP = \frac{2RT}{(v-b)^2} dv - \frac{R}{(v-b)} dT$$

b)
$$dP = -\frac{RT}{(v-b)^2} dv + \frac{R}{(v-b)} dT$$

SOLUCION

Aplicando la ecuación VI.1 a cada una de las ecuaciones anteriores, se tiene:

para a)

$$M = \frac{2 R T}{(v - b)^2} \quad \text{y} \quad N = \frac{R}{(v - b)}$$

derivando

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2 R T}{(v - b)^2} \right) \right]_v ; \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{R}{(v - b)} \right) \right]_T$$

$$\frac{2 R}{(v - b)^2} = \frac{2 R}{(v - b)^2}$$

para b)

$$M = - \frac{R T}{(v - b)^2} \quad \text{y} \quad N = \frac{R}{(v - b)}$$

derivando

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{- R T}{(v - b)^2} \right) \right]_v ; \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{R}{(v - b)} \right) \right]_T$$

$$\frac{- R}{(v - b)^2} \neq \frac{- 2 R}{(v - b)^2}$$

Por lo tanto la ecuación diferencial correcta es la "a".

2 RELACIONES DE MAXWELL

Para el establecimiento de las relaciones de Maxwell se parte de la Primera Ley de la Termodinámica para un sistema cerrado, en su forma diferencial:

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

o por unidad de masa

$$\delta q + \delta w = du$$

de la Segunda Ley de la Termodinámica en su expresión reversible e intensiva:

$$d\Delta = \frac{\delta q}{T}$$

o bien

$$\delta q = T d\Delta$$

y el trabajo diferencial específico de una sustancia simple compresible, está dado por:

$$\delta w = - P dv$$

Sustituyendo las dos últimas ecuaciones en la correspondiente a la Primera Ley de la Termodinámica, se tiene:

$$d u = T d s - P d v \quad (VI.3)$$

en donde se expresa la variación de la energía interna con respecto a la entropía y el volumen.

La entalpía específica se define por:

$$h \equiv u + P v$$

diferenciando;

$$d h = d u + P d v + v d P$$

despejando $d u$;

$$d u = d h - P d v - v d P$$

sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (VI.3)

$$d h - P d v - v d P = T d s - P d v$$

despejando $d h$;

$$d h = T d s + v d P \quad (VI.4)$$

que expresa la variación de la entalpía con respecto a la entropía y la presión.

FUNCIONES DE HELMHOLTZ Y GIBBS

La función de Helmholtz (A), también conocida como energía libre de Helmholtz se define por:

$$A = U - T S$$

y en su forma específica:

$$a = u - T s$$

Para un proceso reversible infinitesimal:

$$da = du - T ds - s dT$$

despejando du y sustituyéndolo en la ecuación (VI.3), queda:

$$da + T ds + s dT = T ds - P dv$$

despejando da :

$$da = - s dT - P dv \quad (\text{VI.5})$$

O sea, es la variación de la función de Helmholtz con respecto a la temperatura y el volumen específico.

La función de Gibbs (G), también llamada energía libre de Gibbs, se define así:

$$G = H - T S$$

y en su forma específica:

$$g = h - T s$$

para un proceso reversible infinitesimal

$$dg = dh - T ds - s dT$$

despejando dh y sustituyéndolo en la ecuación (VI.4), se tiene que:

$$dg + T ds + s dT = T ds + v dP$$

despejando dg ;

$$dg = -s dT + v dP \quad (\text{VI.6})$$

Que expresa la variación de la función de Gibbs con respecto a la temperatura y la presión.

Las ecuaciones (VI.3), (VI.4), (VI.5) y (VI.6) se les conoce como ecuaciones de Gibbs. La ecuación (VI.3).

$$du = T ds - P dv$$

indica que $u = u(s, v)$, sacando la variación de u :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv$$

comparando término a término de las dos ecuaciones anteriores:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad \text{y} \quad -P = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

Aplicando la ecuación (VI.1) obtenida en el teorema 1, se cumple que:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)_{v, s} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} \right)_{s, v}$$

o sea que

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v} \quad (\text{VI.7})$$

La ecuación (VI.4)

$$dh = T ds + v dP$$

indica que $h = h(s, P)$, obteniendo la variación de h .

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P ds + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_s dP$$

comparando término a término de las dos ecuaciones anteriores:

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P \quad \text{y} \quad v = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_s$$

Aplicando la ecuación (VI.1) obtenida en el teorema 1, se cumple que:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s \partial P} \right)_{P, s} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial s} \right)_{s, P}$$

o sea que

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_P} \quad (\text{VI.8})$$

La ecuación (VI.5)

$$da = -s dT - P dv$$

indica que $a = a(T, v)$, obteniendo la variación de a .

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T dv$$

comparando término a término las dos ecuaciones anteriores

$$- \delta = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_V \quad \text{y} \quad - P = \left(\frac{\partial a}{\partial V} \right)_T$$

Aplicando la ecuación (VI.1) obtenida en el teorema 1, se cumple que

$$\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T \partial V} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial^2 a}{\partial V \partial T} \right)_{T, V}$$

o sea que

$$\boxed{- \left(\frac{\partial \delta}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \quad \text{(VI.9)}$$

La ecuación (VI.6)

$$dg = - \delta dT + v dP$$

indica que $g = g(T, P)$, obteniendo la variación de g

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP$$

comparando término a término de las dos ecuaciones anteriores

$$- \delta = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad \text{y} \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

Aplicando la ecuación (VI.1) obtenida en el teorema 1, se cumple que:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{T, P}$$

o sea que:

$$- \left(\frac{\partial \Delta}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad \text{(VI.10)}$$

Las ecuaciones (VI.7), (VI.8), (VI.9) y (VI.10)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_\Delta &= - \left(\frac{\partial P}{\partial \Delta} \right)_v \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_\Delta &= \left(\frac{\partial v}{\partial \Delta} \right)_P \\ \left(\frac{\partial \Delta}{\partial v} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \\ - \left(\frac{\partial \Delta}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

sup sea o

(VI) relaciones de

Se denominan Relaciones de Maxwell, y son sumamente útiles, ya que expresan relaciones que se cumplen entre propiedades termodinámicas medibles con otras que no son mensurables o cuya medida es difícil.

Otras relaciones termodinámicas que son de utilidad, en el manejo matemático de las propiedades son las obtenidas en las igualacio-

nes de P , v , T y Δ con las derivadas parciales de otras propiedades, que a continuación se enuncian:

$$-P = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_\Delta = \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T$$

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_\Delta = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial \Delta} \right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial \Delta} \right)_P$$

$$-\Delta = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P$$

(II.IV)

Establecidas las relaciones de las propiedades mensurables directamente (P , v , T) con propiedades como la energía interna, entropía, entalpía, etc., las cuales no se pueden medir directamente, y considerando que los calores específicos también se pueden determinar en forma experimental, si bien con un poco de dificultad a continuación se desarrollarán las ecuaciones termodinámicas que permitan analizar y predecir el comportamiento de numerosas sustancias simples compresibles, a partir de datos experimentales.

VI.3 RELACIONES GENERALES PARA LA ENERGIA INTERNA, ENTALPIA Y ENTROPIA

Expresando la energía interna de una sustancia pura como una función de la temperatura y el volumen, entonces $u = u(T, v)$

Obteniendo la derivada total de u

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

como se ha definido en el CAPITULO III

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (\text{VI.11})$$

despejando ds de la ecuación (VI.3)

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv$$

sustituyendo la ecuación (VI.11) en la anterior, se tiene:

$$ds = \frac{C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv}{T} + \frac{P}{T} dv$$

acomodando

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

lo cual expresa que $s = s(T, v)$, si se obtiene la derivada total de s

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial \delta}{\partial v} \right)_T dv \quad (\text{VI.12})$$

igualando término a término las dos ecuaciones anteriores:

$$\boxed{\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_v} \text{ y } \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] = \left(\frac{\partial \delta}{\partial v} \right)_T$$

igualando la relación de Maxwell expresada por la ecuación (VI.9) con la ecuación anterior.

$$\boxed{\left(\frac{\partial \delta}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

o bien

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

sustituyendo la ecuación anterior en la (VI.11), queda:

$$\boxed{du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv} \quad (\text{VI.13})$$

que expresa la variación de la energía interna en función de propiedades mensurables. En su forma integral, la ecuación anterior queda:

$$\boxed{u_2 - u_1 = \int_1^2 C_v dT + \int_1^2 \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv} \quad (\text{VI.14})$$

Expresando la entalpía de una sustancia pura como una función de -
 la temperatura y la presión, entonces $h = h(T, P)$, obteniendo la
 derivada total de h

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

como ha sido definido en el CAPITULO III:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$$

sustituyendo en la ecuación anterior

$$dh = C_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{VI.15})$$

despejando $d\delta$ de la ecuación (VI.4)

$$d\delta = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP$$

sustituyendo la ecuación (VI.15) en la ecuación anterior

$$d\delta = \frac{C_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP}{T} - \frac{v}{T} dP$$

agrupando

$$d\delta = C_P \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] dP$$

lo cual expresa que $s = s(T, P)$, si se obtiene la derivada total de s

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

igualando término a término las dos ecuaciones anteriores

$$\boxed{\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P} \quad \text{y} \quad \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] = \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T$$

igualando la relación de Maxwell expresada por la ecuación (VI.10) con la ecuación anterior.

$$\boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right]$$

o bien

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

sustituyendo esta ecuación en la (VI.15)

$$dh = C_P dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{VI.16})$$

integrando la ecuación anterior

$$\boxed{h_2 - h_1 = \int_1^2 C_P dT + \int_1^2 \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP} \quad (\text{VI.17})$$

que indica la variación de entalpía en función de las propiedades P, v, T.

Como se ha visto para $\delta = \delta(T, v)$

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial \delta}{\partial v} \right)_T dv$$

por otro lado, ya se demostró que

$$\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_v \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \delta}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

que sustituido en la ecuación anterior da:

$$d\delta = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (\text{VI.18})$$

integrando la ecuación anterior

$$\delta_2 - \delta_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (\text{VI.19})$$

También, puesto que $\delta = \delta(T, P)$

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \delta}{\partial P} \right)_T dP$$

como ya se demostró

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \delta}{\partial P} \right)_T = \left(- \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

que sustituido en la ecuación anterior, da:

$$\boxed{ds = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP} \quad (\text{VI.20})$$

integrando

$$\boxed{s_2 - s_1 = \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} - \int_1^2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP} \quad (\text{VI.21})$$

Las ecuaciones (VI.14), (VI.17), (VI.19) y (VI.21)

$$\begin{aligned} u_2 - u_1 &= \int_1^2 C_v dT + \int_1^2 \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \\ h_2 - h_1 &= \int_1^2 C_P dT + \int_1^2 \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \\ s_2 - s_1 &= \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \\ s_2 - s_1 &= \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} - \int_1^2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \end{aligned}$$

son conocidas como las relaciones generalizadas de la variación de energía interna, entalpía y entropía, en su forma integral.

Para la evaluación de las ecuaciones anteriores se requiere el conocimiento experimental del comportamiento P , v , T de la sustancia en la región de interés, así como de información experimental de la función de los calores específicos con la temperatura.

EJEMPLO VI.2

Obtener las expresiones que evalúan Δu , Δh y Δs , para un gas ideal, a partir de las correspondientes relaciones generalizadas

La variación de energía interna es:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 C_v dT + \int_1^2 \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

puesto que para un gas ideal $Pv = RT$ y $P = \frac{RT}{v}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

que sustituida en la ecuación

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 C_v dT + \int_1^2 \left[T \left(\frac{R}{v} \right) - \frac{RT}{v} \right] dv$$

Si el C_v se considera constante en el rango de temperatura de T_1 a T_2 , entonces

$$u_2 - u_1 = C_v (T_2 - T_1)$$

la variación de entalpía es:

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

para el gas ideal, $v = \frac{RT}{P}$ y $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}$, sustituyendo

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 \left[\frac{RT}{P} - T \left(\frac{R}{P} \right) \right] dp$$

Si el C_p se considera constante en el rango de temperatura de T_1 a T_2 , entonces

$$h_2 - h_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

la variación de entropía es:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

para un gas ideal se encontró que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

y considerando que $C_v = \text{cte}$

$$s_2 - s_1 = C_v \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dv}{v}$$

integrando

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

o también

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} - \int_1^2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

y como $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$ para un gas ideal y considerando $C_p = \text{cte}$ en el rango de T_1 a T_2

$$s_2 - s_1 = C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} - R \int_1^2 \frac{dP}{P}$$

integrando

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

VI.4 CALORES ESPECIFICOS

Como ya se mencionó, para calcular la variación de energía interna, entalpía o entropía, además de una ecuación de estado de la forma $f(P, v, T) = 0$, se requiere determinar las funciones de los calores específicos a presión y volumen constantes con la temperatura, por lo que a continuación se establecen las relaciones de los calores específicos con otras propiedades.

Dado que es más fácil determinar el C_p que el C_v en forma experimental, principalmente en el caso de los sólidos y líquidos, se demostrará que ambos calores específicos están relacionados, - por lo cual si uno se conoce el otro puede determinarse fácilmente por medio de una ecuación de estado.

Igualando las ecuaciones de variación de entropía en su forma diferencial (VI.18) y (VI.20).

$$C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dp$$

despejando $\frac{dT}{T}$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP}{C_P - C_V}$$

por tanto

$$dT = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv + T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP}{C_P - C_V}$$

donde se puede observar que $T = T(v, P)$, si se obtiene la derivada total de esta función:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP$$

igualando término a término las dos últimas ecuaciones

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{C_P - C_V} \quad \text{Y} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V}$$

estas ecuaciones llevan a las siguientes igualdades

$$C_P - C_V = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P} \quad \text{Y} \quad C_P - C_V = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v}$$

que es lo mismo que:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

se puede demostrar que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

o bien

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

que sustituido en la ecuación de la diferencia de calores específicos queda:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

agrupando

$$C_P - C_V = \frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

(VI.22)

Esta es una de las ecuaciones más importantes de la Termodinámica y de ella se deducen las siguientes conclusiones

a) $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} < 0$ para toda sustancia

b) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$ es necesariamente positiva

de a) y b) se desprende que:

$$C_p - C_v > 0$$

c) cuando $T \rightarrow 0$, $C_p - C_v \rightarrow 0$; o sea $C_p \rightarrow C_v$ y en el cero

absoluto $C_p = C_v$

d) si $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0 \rightarrow C_p = C_v$ (P. e. en el agua a 4°C)

e) Para sólidos y líquidos $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ es relativamente pequeña, -
por lo cual $C_p - C_v$ es relativamente pequeña y suele considerarse
que $C_p \approx C_v$

Los coeficientes de compresibilidad isobárica (β) y de compresibilidad
isotérmica (k) se definen respectivamente por:

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

también

$$\beta^2 v^2 = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2$$

por otro lado, del coeficiente de compresibilidad isotérmica (k)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{v k}$$

sustituyendo las dos ecuaciones anteriores en la ecuación (VI.22), se tiene que:

$$C_p - C_v = \frac{-T \beta^2 v^2}{-v k}$$

simplificando

$$\boxed{C_p - C_v = \frac{T \beta^2 v}{k}} \quad (\text{VI.23})$$

EJEMPLO VI.3

Evalúe la diferencia de los calores específicos para un gas ideal

Para un gas ideal $Pv = RT$, por tanto

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{vP} \quad ; \quad \beta^2 = \frac{R^2}{v^2 P^2}$$

$$k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P} \right)}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{vP^2}$$

sustituyendo en la ecuación (VI.23)

$$C_p - C_v = \frac{T \frac{R^2}{v^2 P^2} v}{\frac{RT}{vP^2}}$$

simplificando

$$C_p - C_v = R$$

Si a la ecuación (VI.18) se le sacan las segundas derivadas parciales combinadas e igualándolas, se tiene que:

$$ds = C_v \left(\frac{dT}{T} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

derivando e igualando

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{C_v}{T} \right)}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right)_v = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v$$

como $T = \text{ctte}$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \quad (\text{VI.24})$$

Si se procede de igual manera con la ecuación (VI.20), se tiene

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

derivando e igualando

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{C_p}{T} \right)}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\partial T} \right)_P$$

como $T = \text{ctte}$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P \quad (\text{VI.25})$$

La ecuación (VI.22) indica, como ya se mencionó, que los calores específicos se relacionan a través de una ecuación de estado, y - que sólo es necesario conocer uno de ellos para determinar el otro, y que además, en general, $C_v = C_v(T, v)$ y $C_p = C_p(T, P)$.

En las ecuaciones (VI.24) y (VI.25) se establece la variación de los calores específicos con respecto al volumen y a la presión.

EJEMPLO VI.4

Demuestre que los calores específicos C_p y C_v de un gas ideal dependen sólo de la temperatura.

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v, \text{ como } Pv = RT \text{ para un gas ideal}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{RT}{v} \right)}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

$$\boxed{\frac{\partial C_v}{\partial v}_T = 0}$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \quad \text{para un gas ideal } v = \frac{RT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T^2}\right)_P = 0$$

$$\therefore \boxed{\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0}$$

Por consiguiente los calores específicos C_p y C_v no dependen de la presión y el volumen, respectivamente, sólo dependen de la temperatura, $C_p = C_p(T)$ y $C_v = C_v(T)$ para un gas ideal.

EJEMPLO VI.5

Determine el cambio isotérmico del C_p para un gas que se comporta con la ecuación de estado.

$$v = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT}$$

como

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

integrando

$$C_P \Big|_{P_2, T} - C_P \Big|_{P_1, T} = -T \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP$$

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

sustituyendo

$$C_P \Big|_{P_2, T} - C_P \Big|_{P_1, T} = -T \int_{P_1}^{P_2} -\frac{2a}{RT^3} dP$$

integrando

$$C_P \Big|_{P_2, T} - C_P \Big|_{P_1, T} = \frac{2a(P_2 - P_1)}{RT^2}$$

Si se conoce la función experimental, por ejemplo, del C_p de un gas a bajas presiones dada por una relación del tipo $C_{p,0} = C_p(T)$, así como la ecuación de estado P-v-T del gas, entonces puede calcularse el C_p y el C_v de la sustancia a cualquier presión y temperatura.

EJEMPLO VI.6

Obtenga las expresiones del C_p y el C_v en función únicamente de P y T si sabe que para dicho gas:

$$C_{P,0} = A + B T \quad \text{donde } A, B = \text{ctte}$$

y

$$v = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \quad , \quad \text{con } a, b = \text{ctte}$$

De la ecuación (VI.25)

$$C_P \Big|_{P, T} = C_P \Big|_{P_0, T} + \int_{P_0}^P \left(-T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P \right) dP$$

sustituyendo lo obtenido en el Ejemplo VI.5

$$C_P \Big|_{P, T} = A + B T + \frac{2 a P}{R T^2}$$

De la ecuación (VI.23)

$$C_V \Big|_{P, T} = C_P \Big|_{P, T} - \frac{\beta^2 v T}{k}$$

donde

$$k = - \frac{1}{v} \left(- \frac{RT}{P^2} \right) \quad y$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \right)$$

sustituyendo

$$C_V \Big|_{P, T} = A + B T + \frac{2 a P}{RT^2} - \frac{\frac{1}{v} \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \right)^2 v T}{\frac{1}{v} \left(\frac{RT}{P^2} \right)}$$

simplificando

$$C_v)_{P, T} = A + B T + \frac{2 a P}{R T^2} - \frac{\left(\frac{R}{P} + \frac{a}{R T^2}\right)^2 P^2}{R}$$

EJEMPLO VI.7

Obtener una expresión para evaluar la variación de entalpía en términos de la presión y la temperatura de los estados inicial y final para un gas que experimenta un cambio de estado y para el cual se ha obtenido la siguiente información experimental.

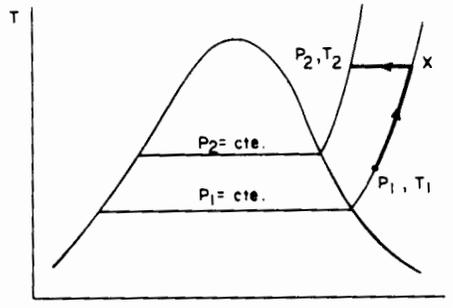
$$v = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \quad \text{con } a, b = \text{ctte}$$

$$C_{p, 0} = A + B T \quad \text{con } A, B = \text{ctte}$$

De la ecuación VI.17

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 C_p dT + \int_1^2 \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \right] dP$$

a fin de visualizar el problema en el siguiente diagrama se plantea una trayectoria de solución:



$$\Delta h = \int_1^x dh + \int_x^2 dh$$

por tanto, siguiendo la trayectoria indicada en el diagrama T-v

$$\Delta h = \int_1^x C_p \Big|_{P_1} dT + \int_x^2 \left[v - T_2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dp$$

sustituyendo el resultado obtenido en el ejemplo VI.6 a la primera integral y haciendo los pasos correspondientes para la segunda, queda:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} \left(A + B T + \frac{2aP_1}{RT^2} \right) dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[\left(\frac{RT_2}{P} + b - \frac{a}{RT_2} \right) - T_2 \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT_2^2} \right) \right] dp$$

resolviendo

$$\begin{aligned} \Delta h = & A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{aP}{R} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) + R T_2 \ln \frac{P_2}{P_1} \\ & + b(P_2 - P_1) - \frac{a}{RT_2} (P_2 - P_1) - T_2 R \ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{a}{RT_2} (P_2 - P_1) \end{aligned}$$

simplificando

$$\begin{aligned} \Delta h = & A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{aP}{R} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) - \frac{2a}{RT_2} (P_2 - P_1) \\ & + b(P_2 - P_1) \end{aligned}$$

FAC. DE INGENIERIA
COMPUTACION

Como es evidente las ecuaciones demostradas anteriormente, no permiten la evaluación de propiedades en una región de dos fases. Una relación muy empleada para dichos cálculos es la ecuación de Clausius-Clapeyron, que a continuación se va a desarrollar.

Cuando se tiene un cambio de fase se tienen las siguientes características:

- a) La temperatura permanece constante durante el proceso de cambio de fase.
- b) La presión y la temperatura son dependientes en la región de saturación ($P = P(T)$, $T = T(P)$)
- c) En los estados saturados la presión y la temperatura son independientes del volumen.

Aplicadas estas consideraciones a la Relación de Maxwell expresada por la ecuación (VI.9).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$$

para un cambio de fase $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{dP}{dT} \Big|_{\text{sat}}$ de acuerdo a lo indicado en los incisos a), b), y c)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{s_g - s_f}{v_g - v_f} \quad \text{para un cambio de fase de líquido a vapor,}$$

por ejemplo, de acuerdo al inciso a).

De la ecuación(VI.4), despejando $d\delta$, se tiene que:

$$d\delta = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP$$

si el proceso es a presión constante

$$d\delta = \frac{dh}{T}$$

Para un cambio de fase de líquido a gas, por ejemplo,

$$\delta_g - \delta_f = \frac{h_g - h_f}{T_{sat}}$$

igualando las ecuaciones encuadradas, según la Relación de Maxwell (VI.4) y sustituyendo la ecuación anterior se tiene que

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{\delta_g - \delta_f}{v_g - v_f} = \frac{h_g - h_f}{T_{sat} (v_g - v_f)}$$

para el cambio de fase de líquido a gas, con el cual se ha ejemplificado, la ecuación se puede expresar como:

$$\boxed{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T_{sat} v_{fg}}} \quad (VI.26)$$

que es conocida como ecuación de Clapeyron, para un cambio de fase líquido - gas. Haciendo el cambio de subíndices correspondientes para los otros dos cambios de fase, se generaliza dicha ecuación.

FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA

$$dg = -s dT + v dP$$

si el proces es isotérmico

$$dg)_T = v dP$$

si el estado en el que se encuentra el gas es a baja presión, obedecerá la ecuación de estado del gas ideal, por tanto:

$$v = \frac{RT}{P}$$

que sustituido en la ecuación anterior queda:

$$dg)_T = RT \frac{dP}{P}$$

pero; $\frac{dP}{P} = d \ln P$ quedando

$$dg)_T = RT d \ln P \quad (VI.28)$$

La expresión anterior nos permite definir una variable muy útil - la *fugacidad* (f), exigiendo que

$$f \rightarrow P \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \quad (VI.29)$$

o bien

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \quad (VI.30)$$

Las ecuaciones (VI.29) y (VI.30) definen la función fugacidad. - El coeficiente de fugacidad ν se define como la razón de la fugacidad y la presión:

$$\nu = \frac{f}{P} \quad (VI.31)$$

Cuando se trata del cambio de fase de líquido a vapor a éste ocurre a baja presión, la ecuación de Clapeyron se simplifica, suponiendo que:

$$v_g \gg v_f \quad \text{y} \quad v_g = \frac{RT_{\text{sat}}}{P}$$

es decir, que el volumen de vapor saturado es mucho mayor que el de líquido saturado, y que el vapor se comporta como un gas ideal dada la baja presión a la cual ocurre el proceso, por tanto:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T_{\text{sat}} \left(\frac{R T_{\text{sat}}}{P}\right)}$$

acomodando los términos:

$$\boxed{\left(\frac{dP}{P}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{R} \left(\frac{dT}{T^2}\right)_{\text{sat}}} \quad (\text{VI.27})$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación de Clausius-Clapeyron

EJEMPLO VI.8

Deducir una expresión para evaluar h_{fg} del amoníaco, si la ecuación para la curva de presión del vapor usada en las tablas de amoníaco es la siguiente:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T} - C \log_{10} T - D T + E T^2$$

derivando la ecuación anterior con respecto a T:

$$\frac{1}{P \text{ Ln}_{10}} \left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{B}{T^2} - \frac{C}{T \text{ Ln}_{10}} - D + 2 E T$$

ordenando

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{B}{T^2} - \frac{C}{T \text{ Ln}_{10}} - D + 2 E T}{(P \text{ Ln}_{10})^{-1}}$$

de la ecuación (VI.26)

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T_{\text{sat}} v_{fg}} = \frac{\frac{B}{T^2} - \frac{C}{T \text{ Ln}_{10}} - D + 2 E T}{(P \text{ Ln}_{10})^{-1}}$$

despejando h_{fg} :

$$h_{fg} = \left(\frac{\frac{B}{T^2} - \frac{C}{T \text{ Ln}_{10}} - D + 2 E T}{(P \text{ Ln}_{10})^{-1}} \right) T_{\text{sat}} v_{fg}$$

1.6 DESARROLLO DE TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS. DIAGRAMAS

La elaboración de tablas de propiedades termodinámicas es un trabajo laborioso y difícil, que requiere de mayores conocimientos de la física que lo deducido anteriormente. La medición experimental de propiedades de las sustancias es incierta al igual que el establecimiento de las ecuaciones de estado P-v-T y de los calores específicos obtenidos a partir de dichas mediciones.

Por lo tanto, lo expuesto anteriormente debe ir acompañado, en la práctica, de una gran cantidad de datos experimentales, amplios conocimientos de física, una gran dedicación y tiempo de computadora,

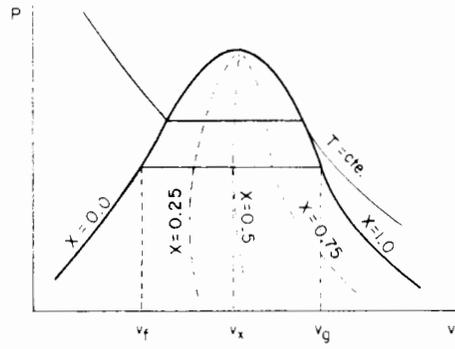


FIGURA VI.3 DIAGRAMA P - v del vapor de agua

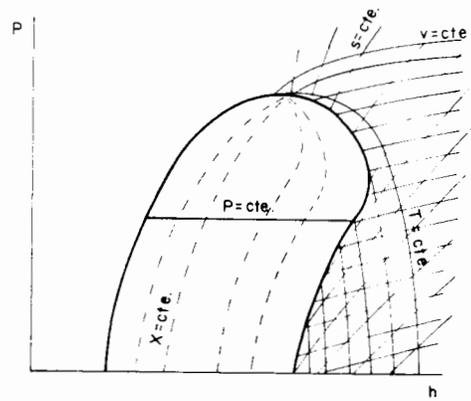


FIGURA VI.4 DIAGRAMA P - h del freón

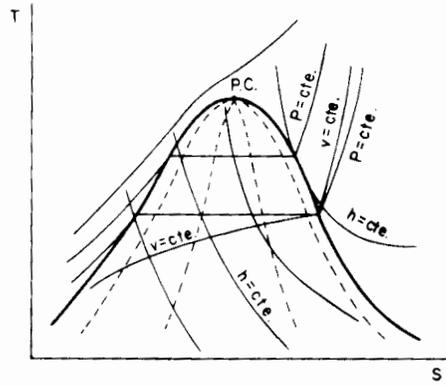


FIGURA VI.1 DIAGRAMA T - s del vapor de agua

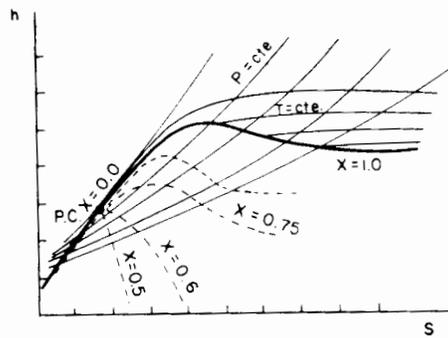


FIGURA VI.2 DIAGRAMA h - s (de Mollier) de vapor de agua

para producir una tabla de propiedades termodinámicas de una sustancia, cuya exactitud sea aceptable.

A continuación se presenta el procedimiento global para la elaboración de tablas de propiedades termodinámicas, en forma simplificada, para una sustancia en las fases de líquido y vapor.

Información experimental requerida:

- a) Datos del punto crítico
- b) Ecuación de la curva de presión de vapor.
- c) Volumen específico de líquido saturado en todo el intervalo de presiones en que se pueda tener la sustancia en tal fase.
- d) Ecuaciones P-v-T para la zona líquido y gas.
- e) El calor específico a presión constante del vapor a presiones cercanas al cero.
- f) Elegir un estado de referencia para el valor cero de entropía y entalpía.

Sobre algunos de los diagramas más importantes se muestran los esquemas correspondientes, a fin de que se facilite la identificación de las diferentes líneas a presión, volumen temperatura, entalpía, etc., constantes.

VI.7 FUGACIDAD. COEFICIENTE DE FUGACIDAD

De las relaciones obtenidas con la energía libre de Gibbs, se utilizará la variación de la función de Gibbs dada por la ecuación - (VI.6).

Por lo tanto, el coeficiente de fugacidad para un fluido, del cual se conoce su ecuación de estado P-v-T, se puede determinar a partir de la ecuación (VI.28), de la siguiente manera:

$$dg)_T = v dP = RT d \ln P$$

o bien de la ecuación (VI.29) y (VI.30):

$$dg)_T = v dP = RT d \ln f$$

despejando v:

$$v = RT d \frac{\ln f}{dP}$$

de acuerdo con el postulado de estado, f depende de dos propiedades independientes, y tomando en consideración que el análisis es bajo un proceso isotérmico, la ecuación anterior queda:

$$v = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T$$

en donde: $v = \frac{RT}{P}$ y $RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T$

si se restan estos términos a la ecuación anterior, se tiene:

$$v - \frac{RT}{P} = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T$$

reordenando

$$v - \frac{RT}{P} = RT \left(\frac{\partial \ln \frac{f}{P}}{\partial P} \right)_T$$

sustituyendo $v = \frac{f}{P}$;

$$v - \frac{RT}{P} = RT \left(\frac{\partial \ln v}{\partial P} \right)_T$$

integrando esta ecuación desde $P = 0$ hasta la presión en cuestión, en un proceso isotérmico.

$$\int_{P=0}^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_{P=0}^P d \ln v$$

esto es:

$$\int_{P=0}^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP = RT \left[\ln v \Big|_P - \ln v \Big|_{P=0} \right]$$

pero cuando $P = 0$, por definición $v = 1$ y la ecuación se reduce a:

$$RT \ln v = \int_{P=0}^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP$$

dividiendo ambos miembros de la ecuación por RT :

$$\ln v = \int_{P=0}^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (\text{VI.32})$$

EJEMPLO VI.9

Determine el coeficiente de fugacidad para un gas que se comporta como ideal.

Para el gas ideal: $Pv = RT$ o bien:

$$\frac{1}{P} = \frac{v}{RT}$$

que sustituyendo en la ecuación (VI.32), queda:

$$\ln v = \int_{P=0}^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{v}{RT} \right) dP = 0$$

por tanto:

$$v = 1$$

En general, conocida la ecuación de estado P-v-T de un gas, es susceptible de emplearse para determinar el coeficiente de fugacidad correspondiente.

TEMA VII

CICLOS TERMODINAMICOS

VII.1 INTRODUCCION

Una de las principales aplicaciones de la Termodinámica es el uso de sus principios fundamentales en la obtención de energía aprovechable para las diversas necesidades del hombre. A lo largo de su historia, la Humanidad ha ido aumentando el consumo de energía para alcanzar el grado de comodidad de que goza actualmente, pero siempre y ahora más acentuadamente, se ha tenido que enfrentar a la necesidad de buscar más fuentes de energía y sobretodo a encontrar la forma óptima de aprovechar tales fuentes. Además el hombre tiene la necesidad de fuentes continuas de energía, pues sólo de esta manera puede producir lo necesario para la cada día más abundante población mundial.

Es así, como aprendió a usar la energía hidráulica y la energía eólica que junto con el fuego y la tracción animal constituyeron durante cientos de años las fuentes de energía de las cuales se sirvió la Humanidad para su progreso.

Posteriormente, en siglos más recientes, el hombre empezó a idear mecanismos que le facilitaran su trabajo y su transporte, y fue así como surgió la máquina de vapor y, posteriormente, los motores de combustión como el de gasolina, el diesel, etc. Estas máquinas dieron pie a la Revolución Industrial y al despegue de la

fuente de energía más popular en los últimos 90 años; el petróleo. Afortunadamente el hombre siempre ha demostrado tener la inventa necesaria para salir de sus problemas y es así como empieza a dar sus primeros pasos en el campo de dos fuentes de energía muy importantes: la energía nuclear y la energía solar. Sin embargo, de la aplicación de los conceptos de la Segunda Ley de la Termodinámica, existen limitaciones a la cantidad de energía que de dichas fuentes se puede transformar en trabajo. Actualmente se tienen muchas máquinas para transformar ciertos tipos de energía en trabajo. Otros dispositivos transforman directamente la energía de la fuente en energía eléctrica o en energía luminosa, muchos se encuentran todavía en la fase experimental para su explotación industrial, como es el caso de las celdas fotovoltaicas.

En el presente capítulo vamos a analizar algunos de los ciclos termodinámicos en los cuales están basadas las máquinas más usadas en la actualidad para obtener trabajo, así como algunas de sus modificaciones y aplicaciones de las mismas.

Salvo dos ciclos termodinámicos cerrados que se van a analizar, las demás máquinas térmicas que se van a estudiar, trabajan en lo que llamamos un ciclo termodinámico abierto, ya que constantemente renuevan su sustancia de trabajo.

A los ciclos en los cuales se basan estas máquinas se les da también el nombre de ciclos de potencia, pues trabajan en forma continua entregando energía en forma constante por lo cual desarrollan una potencia determinada.

Se iniciará el desarrollo de este tema con el estudio del ciclo Rankine.

VII.2 CICLO RANKINE

Este ciclo es la base de la generación de energía de las plantas termoeléctricas, las cuales constituyen la mayor fuente de energía eléctrica de nuestro país en la actualidad; también es la base sobre la cual se diseñó la máquina de vapor que tan popular fue en las locomotoras que hasta hace algunos años se usaron en nuestro país.

El esquema simplificado de las máquinas que constituyen un ciclo Rankine y su arreglo se puede ver en la figura VII.1, básicamente

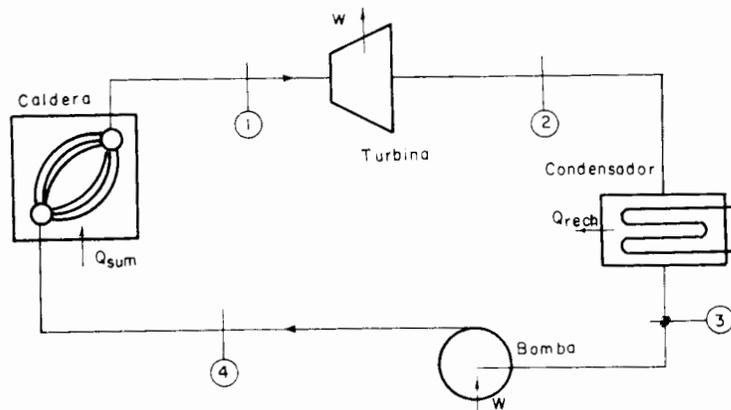


FIGURA VII.1 ESQUEMA DEL CICLO RANKINE

está formado por una turbina donde el vapor saturado se expande -
y realiza un trabajo haciendo girar la turbina, un condensador -
después de la turbina donde al vapor expandido, húmedo y a baja -
presión se le retira calor hasta transformarse en líquido satura-
do, en un proceso a presión constante, la condensación se realiza
por medio de agua a menor temperatura. Después del condensador -
se tiene una bomba la cual eleva la presión del líquido saturado
hasta tener la presión necesaria para que entre a la caldera como
líquido subenfriado a presión constante hasta que se transforma -
en vapor saturado y en condiciones de volver a entrar en la turbi

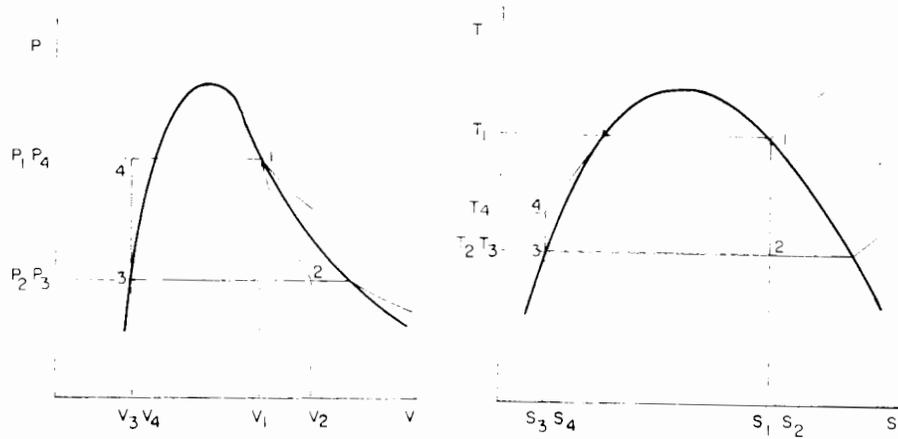


FIGURA VII.2 DIAGRAMAS PRESION-VOLUMEN Y TEMPERATURA ENTROPIA DEL CICLO RANKINE.

na y reiniciar el ciclo. En la figura VII.2 podemos ver los distintos procesos que componen el ciclo Rankine ideal, tanto en el diagrama presión-volumen como en el temperatura-entropía. El proceso 1-2, que se lleva a cabo en la turbina, es un proceso de expansión isentrópica, donde la presión baja de P_1 a P_2 , el proceso 2-3 es un cambio de fase y por lo tanto es isotérmico e isobárico y se realiza en el condensador, el proceso 3-4 es un proceso isentrópico donde la presión del líquido se aumenta de P_3 a P_4 ; por último el proceso 4-1 que consta de dos procesos, los cuales se realizan a presión constante por medio de suministro de calor, llevando primero el líquido subenfriado hasta su temperatura de saturación y después evaporando el líquido saturado hasta tener vapor saturado y reiniciar el ciclo.

Especialmente en el diagrama T-s se puede ver que este ciclo tiene un gran parecido con el ciclo de Carnot, pero su eficiencia es menor, debido a que el proceso de adición de calor no se realiza a temperatura constante, esto último se debe a la imposibilidad de diseñar una bomba que maneje una mezcla de líquido y vapor que resulte práctica, o a diseñar una bomba que eleve la presión del líquido hasta muy altas presiones, lo cual hace que dicha bomba sea de una robustez impráctica.

Ahora bien mientras más pendiente tengan las líneas de saturación del diagrama T-s de la sustancia, más se podrá aproximar el ciclo de Rankine al ciclo de Carnot, además el fluido debe tener una alta entalpía de vaporización para que la sustancia pueda recibir más energía a la temperatura alta, es por esto, por su abundancia

y bajo costo por lo que el fluido que más se usa para este ciclo es el agua, aunque en algunos casos especiales se usan otros fluidos como mercurio, sodio, etc.

Para obtener la eficiencia del ciclo ideal basta encontrar el trabajo neto que es la suma del trabajo de la turbina y del trabajo de la bomba, mediante la aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica, en condiciones de flujo y estado estables, se tiene:

$$w_{tur} = h_1 - h_2$$

$$w_{bom} = h_4 - h_3$$

$$w_{neto} = w_{tur} - w_{bom}$$

$$w_{neto} = (h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)$$

y encontrar el calor suministrado en la caldera, de igual forma - que para la turbina y la bomba, se obtiene:

$$q_{sum} = q_1 = h_1 - h_4$$

siendo la eficiencia:

$$\eta = \frac{w_{neto}}{q_{sum}}$$

sustituyendo:

$$\eta = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{(h_1 - h_4)}$$

la cual podemos escribir como:

$$\eta = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{(h_1 - h_3) - (h_4 - h_3)} \quad (\text{VII.1})$$

generalmente el trabajo de la bomba es despreciable y finalmente podemos escribir la eficiencia como:

$$\eta = \frac{(h_1 - h_2)}{(h_1 - h_3)} \quad (\text{VII.2})$$

Una manera de elevar la eficiencia térmica del ciclo es aumentando la entalpía del vapor saturado de la caldera, de modo de obtener vapor sobrecalentado realizando un proceso a presión constante; este sobrecalentamiento tiene dos ventajas: aumenta la temperatura media a la cual se suministra calor, aumentando por tanto la eficiencia, la segunda ventaja es que a la turbina entra un vapor sobrecalentado que durante la expansión sigue siendo vapor evitando así la erosión de las paletas de la turbina que se tiene por las gotas de líquido que entran a la turbina cuando se le suministra vapor saturado el cual empieza a condensarse durante la expansión, esto lo podemos ver en la figura VII.3, en el proceso 1-2 al final de la expansión, se tiene una mezcla de líquido y vapor, a diferencia del proceso de expansión 1'-2' al final del cual se tiene vapor saturado.

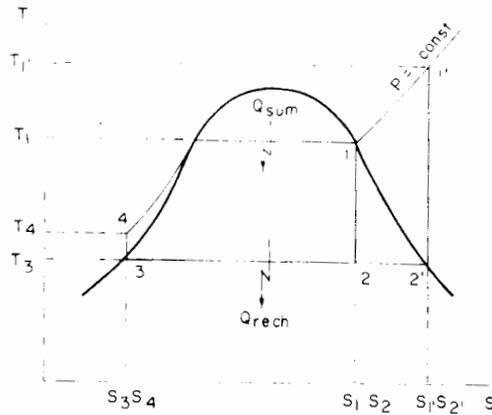
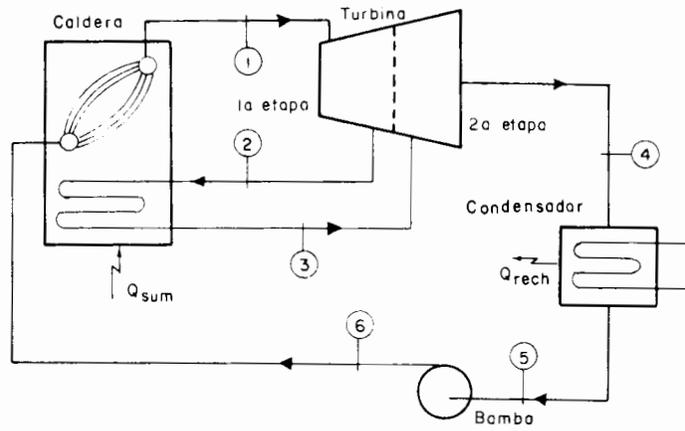
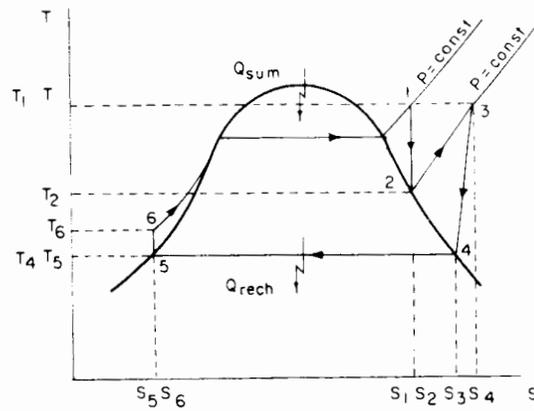


FIGURA VII.3 DIAGRAMA TEMPERATURA-ENTROPIA, CICLO RANKINE CON SOBRECALENTAMIENTO.

Existen otras formas de mejorar la eficiencia del ciclo Rankine, como la de recalentamiento, la cual consiste en expandir el vapor que sale de la caldera en una primera turbina y después llevarlo de nuevo a la caldera donde se le vuelve a sobrecalentar - pero a una presión menor y de ahí se le lleva a una turbina de - baja presión; el esquema y diagrama temperatura-entropía del ciclo Rankine con recalentamiento se puede observar en la figura - VII.4.



(a)



(b)

FIGURA VII.4 CICLO DE RANKINE CON RECALENTAMIENTO.

a) esquema b) diagrama temperatura-entropía

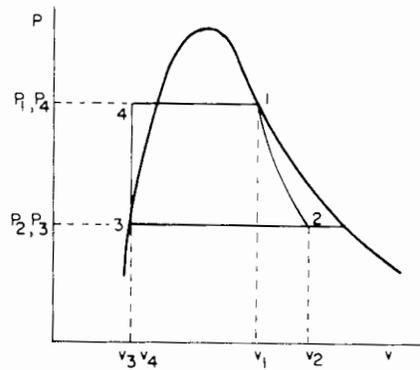
EJEMPLO VII.1

Considere un ciclo Rankine ideal que utiliza vapor de agua; la presión en la caldera es de 20 bar y la presión en el condensador es de 0.075 bar; considerando que a la entrada de la turbina el vapor es saturado y seco, calcular:

- Trabajo realizado por la bomba
- Trabajo en la turbina
- Calor recibido por el vapor en la caldera
- Eficiencia del ciclo
- El incremento de entropía en cada proceso y en el ciclo

SOLUCION:

Dibujemos un diagrama presión-volumen del ciclo



- Trabajo en la bomba:

$${}_3w_4 = h_4 - h_3$$

pero el proceso 3-4 es isoentrópico:

$$s_3 = s_4$$

De la diferencia de entalpía

$$h = u + Pv$$

diferenciando se tiene:

$$dh = du + Pdv + vdP$$

y sabemos que

$$\delta q + \delta w = du$$

o sea

$$\delta q - Pdv = du$$

como el proceso es adiabático reversible $\delta q = 0$

$$\therefore dh = -Pdv + Pdv + vdP$$

$$\therefore dh = vdP$$

y

$$\Delta h = \int_3^4 dh = \int_3^4 vdP$$

$$h_4 - h_3 = \int_3^4 vdP$$

pero

$$v_3 = v_4$$

ya que se trata de agua líquida y se considera fluido incompresible.

$$h_4 - h_3 = v_3 (P_4 - P_3)$$

con el dato de presión en el estado 3, en las tablas de vapor de líquido saturado, se tienen:

$$s_{f_3} = s_3 = 576.4 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

$$h_{f_3} = h_3 = 168.79 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$v_{f_3} = v_3 = 1.008 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

$${}_3w_4 = 1,008 \times 10^{-3} (20 - 0.075) 10^5 = 2,008.2$$

$${}_3w_4 = 2,008.2 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

b) Trabajo entregado por la turbina

$${}_1w_2 = h_2 - h_1$$

y en el proceso $s_1 = s_2$

Con la presión del estado 1, se obtiene de las tablas de vapor saturado

$$h_g = h_1 = 2,799.5 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$s_1 = 6.3409 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg K}} = s_2$$

pero el estado 2 es una mezcla de vapor y agua líquida, por lo tanto

$$h_2 = h_f + x h_{fg}$$

como

$$s_2 = s_1 = s_f + x s_{fg}$$

con la presión del estado 2 y de las tablas de vapor saturado obtenemos

$$s_f = 576.4 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \quad h_f = 168.79 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$s_g = 8,251.5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \quad h_g = 2,574.8 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$s_{fg} = 7,675 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \quad h_{fg} = 2,406 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$x = \frac{s_2 - s_f}{s_{fg}} = \frac{6.3409 - 0.5764}{7.675} = 0.751$$

Obsérvese que el 75.1% de la masa del fluido es vapor y que el resto (24.9%) es líquido; con este valor se obtiene h_2 :

$$h_2 = 168.79 + 0.751 (2406)$$

$$h_2 = 1,975.7 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$w_2 = h_2 - h_1 = 1975.7 - 2,799.5$$

$$w_2 = - 823.8 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

c) Calor recibido por el vapor en la caldera

$${}_4q_1 = h_1 - h_4$$

como

$$h_4 - h_3 = v_3 (P_4 - P_3) = {}_3w_4$$

$$h_4 = {}_3w_4 + h_3 = 2.0082 + 168.79$$

$$h_4 = 170.798 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}$$

$$\therefore {}_4q_1 = h_1 - h_4 = 2,799.5 - 170.798$$

$$\underline{{}_4q_1 = 2,628.7 \frac{\text{K Joule}}{\text{Kg}}}$$

d) Eficiencia

$$\eta = \frac{w_{\text{neto}}}{q_{\text{sum}}} = \frac{w_{\text{tur}} - w_{\text{bomba}}}{q_{\text{caldera}}} = \frac{{}_1w_2 - {}_3w_4}{{}_4q_1}$$

es decir

$$\eta = \frac{823.8 - 2.008}{2628.7} = 0.3126$$

$$\eta = \underline{31.26\%}$$

Se observa que el $w_{\text{bomba}} \ll w_{\text{turbina}}$, por lo que generalmente se desprecia.

e) Cambio de entropía en cada proceso:

$$\underline{\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = 0}$$

$$s_2 = s_1$$

$$\Delta s_{2-3} = s_3 - s_2 = 576.4 - 6,340.9 = \underline{-5,764.5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}}$$

$$\underline{\Delta s_{3-4} = s_4 - s_3 = 0}$$

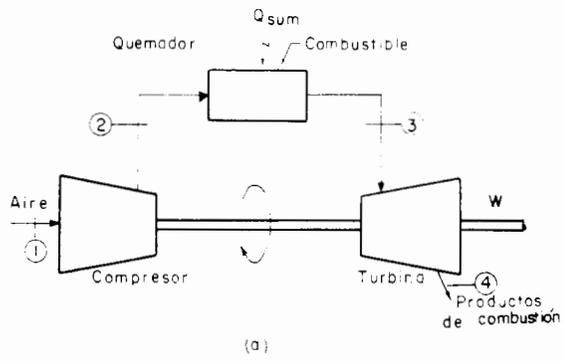
$$s_4 = s_3$$

$$\underline{\Delta s_{4-1} = s_1 - s_4 = 6,340.9 - 576.4 = \underline{5,764.5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}}}$$

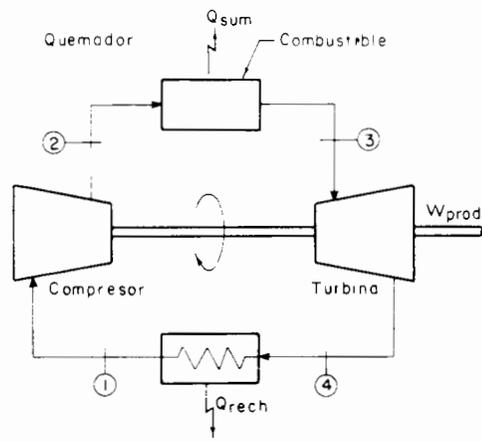
$$\underline{\Delta s_{\text{ciclo}} = 0}$$

VII.3 CICLO BRAYTON

Joule y Brayton propusieron independientemente el ciclo en el cual se basa el funcionamiento de la turbina de gas moderna. La primera turbina de gas que funcionó con éxito se construyó en 1906, en la actualidad se le dan muy variados usos, desde la generación estacionaria de energía eléctrica hasta el popular uso como medio de propulsión de los aviones modernos. En estas máquinas se usa tanto el ciclo abierto, en los aviones y en las plantas termoeléctricas; como el ciclo cerrado en las centrales nucleares, en las se suministra calor al sistema por medio de otro fluido. En la figura VII.5 podemos observar los principales elementos de las turbinas de gas tanto de ciclo abierto co-



(a)



(b)

FIGURA VII.5 CICLO BRAYTON, a) Abierto, b) Cerrado

mo de ciclo cerrado; sus partes principales son: el compresor, en el cual se lleva a cabo la compresión del aire, la cámara de combustión donde se inyecta continuamente combustible y se produce la combustión a presión constante, la turbina donde los gases se expanden y se aprovecha su energía para generar la potencia necesaria para mover el compresor y un excedente hacia el exterior del sistema; en el ciclo abierto los gases se tiran al medio ambiente, en el sistema cerrado los gases que salen de la turbina se llevan a un intercambiador de calor donde se les enfría para ser llevados de nuevo al compresor y reiniciar el ciclo. El ciclo ideal en el cual se basan estas turbinas está representado en la figura VII.6, donde podemos ver cuatro proce-

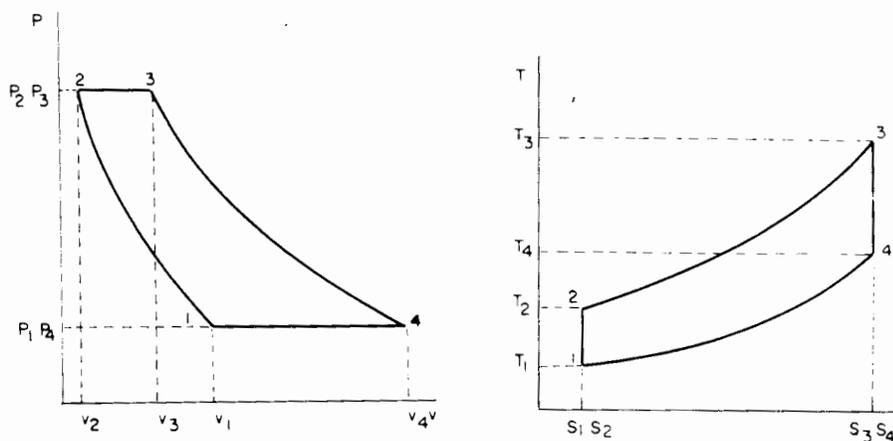


FIGURA VII.6 DIAGRAMAS PRESION-VOLUMEN Y TEMPERATURA-ENTROPIA EN UN CICLO BRAYTON DE AIRE NORMAL.

sos: de 1 a 2 un proceso de compresión isoentrópica, de 2 a 3 un proceso a presión constante en el cual se le añade calor al sistema, de 3 a 4 se tiene una expansión isoentrópica en la cual el sistema entrega trabajo, por último en el proceso 4 a 1 de presión constante el sistema cede calor al medio ambiente. Suponiendo que el calor específico (C_p) del aire permanece constante, el calor suministrado es:

$$Q_3 = m C_p (T_3 - T_2)$$

y el calor rechazado vale:

$$Q_1 = m C_p (T_1 - T_4)$$

y entonces la eficiencia vale:

$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} \quad (\text{VII.2})$$

definiendo $r_p = P_2/P_1$ como la relación de presiones y, como el proceso entre 1 y 2 es adiabático.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{(K-1)/K} = r_p^{(K-1)/K}$$

y como de 3 a 4, también es adiabático;

$$r_p = \frac{P_3}{P_4}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = r_p^{(K-1)/K}$$

de donde obtenemos que $T_2/T_1 = T_3/T_4$, y reordenando:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \text{ ó } \frac{T_4}{T_1} - 1 = \frac{T_3}{T_2} - 1; \frac{T_4 - T_1}{T_1} = \frac{T_3 - T_2}{T_2}$$

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

y entonces podemos escribir (VII.3) como sigue:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{T_3 - T_4}{T_3}$$

y finalmente

$$\eta = \frac{T_3 - T_4}{T_3} \quad (\text{VII.4})$$

en donde vemos que la eficiencia aumenta a medida que se aumente T_3 y se disminuya T_4 . Pudiera pensarse que la ecuación(VII.4) es la eficiencia de un ciclo de Carnot, pero ésta sería mayor ya que trabajaría entre T_3 y T_1

Podemos dar otras formas a la eficiencia utilizando la relación de compresión y la relación de presiones:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{k-1} = r^{k-1}$$

con lo cual la ecuación (VII.3) se puede escribir:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \quad (\text{VII.5})$$

o con la relación de presiones:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{(K-1)/K}} \quad (\text{VII.6})$$

En los ciclos abiertos, los gases que salen de la turbina representan una pérdida sustancial de energía por el calor que se desperdicia. En general estos gases se usan en un regenerador para calentar el aire comprimido antes de que entre a la cámara de combustión, con lo cual se requiere menos combustible para el ciclo global y en general se aumenta la eficiencia.

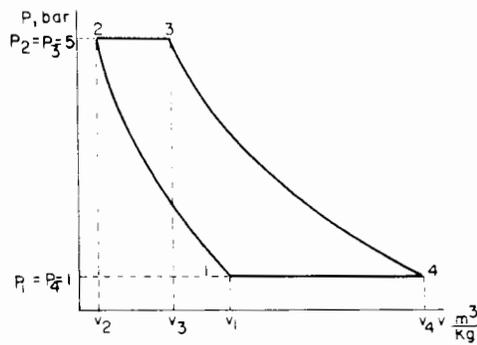
EJEMPLO VII.2

El aire suministrado al compresor de un ciclo Brayton ideal se encuentra a una presión de 1 bar y a una temperatura de 40°C. Si la relación de presiones es de 5 y el aire a la entrada de la turbina se encuentra a 800°C, calcular:

- a) Calores suministrado y rechazado en el ciclo
- b) El trabajo neto en el ciclo
- c) La eficiencia del ciclo
- d) La variación de entropía en cada proceso
- e) Dibujar el diagrama T-s del ciclo.

SOLUCION:

Dibujemos un diagrama P-v con los datos del problema:



$$C_p \text{ aire} = 1004 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

$$R = 287 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

$$T_1 = 40^\circ\text{C} = (40 + 273) \text{ K} = 313$$

$$T_3 = 800^\circ\text{C} = (800 + 273) \text{ K} = 1073$$

$$r_p = 5$$

a) Calores suministrado y rechazado

$$q_{\text{sum}} = {}_2q_3 = C_p (T_3 - T_2)$$

y

$$\frac{T_3}{T_1} = \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{K-1}{K}}$$

$$T_2 = T_1 r_p^{\frac{K-1}{K}} = 313 (5)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 313 (5)^{\frac{0.4}{1.4}}$$

$$T_2 = 495.73 \text{ K}$$

$${}_2q_3 = 1004 (1073 - 495.73) = \underline{5.79 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}}$$

$$q_{rech} = {}_4q_1 = C_p (T_1 - T_4)$$

y

$$\frac{T_4}{T_3} = \left[\frac{P_4}{P_3} \right]^{\frac{K-1}{K}}$$

$$T_4 = T_3 \left[\frac{P_4}{P_3} \right]^{\frac{K-1}{K}} = 1073 \left[\frac{1}{5} \right]^{\frac{0.4}{1.4}} = 677.47 \text{ K}$$

$${}_4q_1 = 1004 (313 - 677.47) = - 3.65 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

b) Para el trabajo neto, se tiene:

$$\oint \delta w = - \oint \delta q$$

tenemos que

$$\oint \delta q = {}_1q_2 + {}_2q_3 + {}_3q_4 + {}_4q_1$$

pero

$${}_1q_2 = {}_3q_4 = 0$$

por ser procesos adiabáticos

$$\oint \delta q = {}_2q_3 + {}_4q_1 = (5.79 - 3.65) 10^5 = 2.14 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

$$\therefore w_{neto} = \oint \delta w = - 2.14 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

c) Cálculo de la eficiencia:

$$\eta = \frac{|W_{\text{neto}}|}{2Q_3} = \frac{2.14 \times 10^5}{5.79 \times 10^5} = 0.369$$

$$\eta = \underline{36.9\%}$$

pero también se puede calcular a partir de la expresión

$$\eta = \frac{T_3 - T_4}{T_3} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \frac{677.47}{1073.}$$

$$\eta = \underline{0.369}$$

d) La variación de entropía en cada proceso

$$\Delta s_{1-2} = \Delta s_{3-4} = 0$$

procesos adiabáticos reversibles

$$\Delta s_{2-3} = C_p L_n \frac{T_3}{T_2} - R L_n \frac{P_3}{P_2}$$

pero

$$P_2 = P_3$$

$$\Delta s_{2-3} = C_p L_n \frac{T_3}{T_2} = 1004 L_n \frac{1073}{495.73}$$

$$\Delta s_{2-3} = \underline{775.27 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}}$$

$$\Delta s_{4-1} = C_p L_n \frac{T_1}{T_4} - R L_n \frac{P_1}{P_4}$$

pero

$$P_1 = P_4$$

$$\Delta s_{4-1} = C_p L_n \frac{T_1}{T_4}$$

pero

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

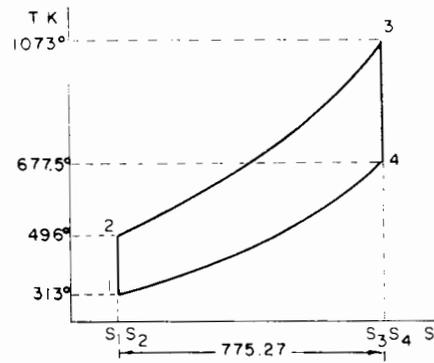
entonces

$$\Delta s_{4-1} = - C_p L_n \frac{T_4}{T_1} = - C_p L_n \frac{T_3}{T_2}$$

se observa que

$$\Delta s_{4-1} = - \Delta s_{2-3} \quad \text{Y} \quad \Delta s_{\text{ciclo}} = 0$$

e) Diagrama T-s del ciclo



VII.4 CICLO OTTO

Este ciclo fue descubierto por Nicholas A. Otto en 1876, año en el cual construyó la primera máquina de este tipo que funcionó con éxito, dicha máquina está basada en un ciclo de cuatro tiempos o carreras; posteriormente en 1881 apareció una máquina basada en el mismo principio pero que utiliza sólo dos carreras o tiempos por cada ciclo.

Esta máquina basada en el ciclo de Otto constituye la base de la actual máquina de gasolina tan popular en los automóviles y motocicletas que vemos hoy día circular tan profusamente. Utilizaremos la familiaridad que se tiene con estas máquinas para explicar el ciclo Otto.

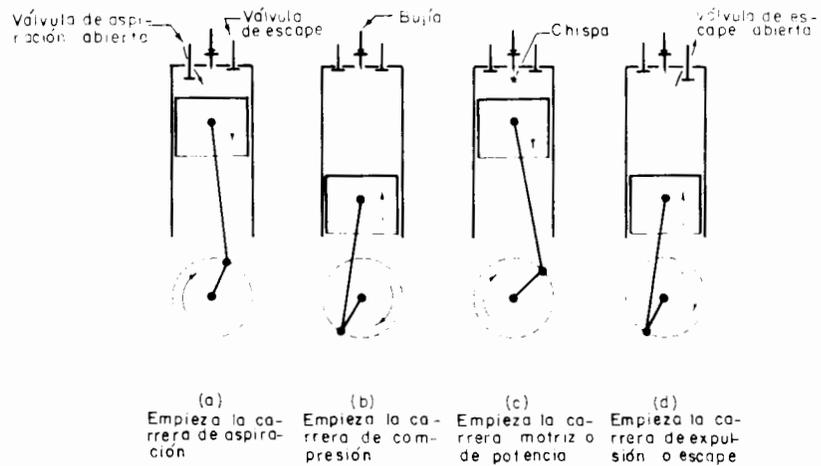


FIGURA VII.7 CICLO DE CUATRO TIEMPOS. (OTTO)

Como podemos ver en la figura VII.7 tenemos cinco etapas por cada ciclo, que son las siguientes: una carrera inicial de admisión de la sustancia de trabajo, el émbolo baja desde su punto muerto superior hasta el punto muerto inferior (proceso 0-1 de la figura VII.8), durante este tiempo permanece abierta la válvula de admisión; el segundo tiempo o carrera es la de compresión en la cual el pistón sube desde el punto muerto inferior hasta el punto muerto superior (proceso 1-2 de la figura VII.8), mientras las válvulas permanecen cerradas, en esta carrera la sustancia de trabajo alcanza alta presión y alta temperatura; poco antes de que el pistón alcance el punto muerto superior se produce la chispa que libera la energía contenida en la sustancia de trabajo y se idealiza considerando la combustión a volumen constante (proceso 2-3 de la figura VII.8), con lo cual se produce el tercer tiempo; en el cuarto tiempo o carrera de expansión, llamado también motriz o de potencia, el émbolo se desplaza hacia el punto muerto inferior debido a la alta presión de la sustancia de trabajo que alcanzó por la liberación de su energía (proceso 3-4 de la figura VII.8), en este cuarto tiempo las válvulas permanecen cerradas; la quinta etapa o carrera es la expulsión, el pistón va del punto muerto inferior al punto muerto superior (proceso 4-1-0 de la figura VII.8), al mismo tiempo que la válvula de escape permanece abierta con lo cual salen los gases producto de la combustión, al llegar al punto muerto superior se cierra la válvula de escape y se abre la de admisión con lo cual se inicia un nuevo ciclo.

En la carrera de admisión, que se realiza idealmente a la presión

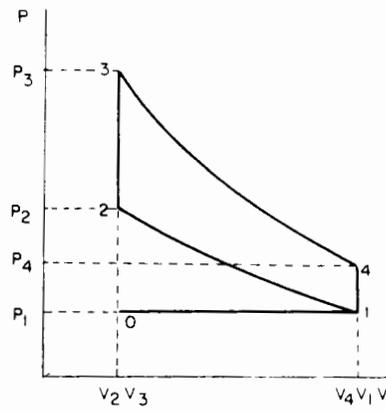
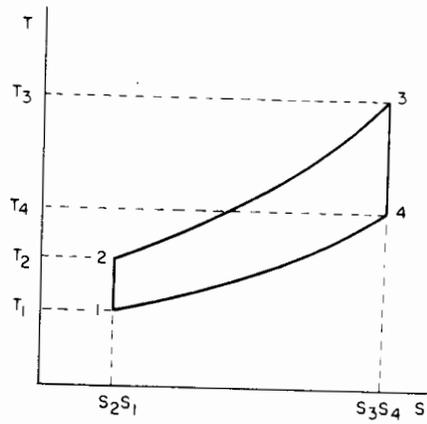


Fig. VII.8 DIAGRAMAS PRESION-VOLUMEN Y TEMPERATURA-ENTROPIA DE UN CICLO OTTO IDEAL.

atmosférica, se efectúa un trabajo de expansión de la mezcla -
 aire combustible que en la figura VII.8 es el área bajo el proce
 so 0-1. Por otro lado en la carrera de expulsión, en el proceso
 4-1-0, al abrirse la válvula de escape disminuye la presión has-
 ta la atmosférica, como se indica en el proceso 4-1, en el proce
 so 1-0 se observa que el escape es a la presión atmosférica, efec
 tuando el sistema cilindro-émbolo un trabajo sobre los gases que
 mados, siendo equivalente al trabajo hecho en la carrera de admi
 sión pero de signo contrario. Por lo anterior en el ciclo ideal
 de Otto, sólo se considera el área encerrada por los procesos:

- | | | |
|-----|----------------------------------|--------------------------|
| 1-2 | compresión adiabática reversible | (suministro de trabajo) |
| 2-3 | combustión a volumen constante | (suministro de calor) |
| 3-4 | expansión adiabática reversible | (realización de trabajo) |
| 4-1 | expulsión a volumen constante | (rechazo de calor) |

En la figura VII.8 podemos ver este ciclo representado en los -
 diagramas P-v y T-s.

Como podemos ver en la figura VII.8, se supone que la sustancia
 de trabajo siempre es la misma, que las transferencias de calor
 son a volumen constante y además los calores específicos se man-
 tienen constantes, la compresión y expansión son isoentrópicas.
 A continuación vamos a analizar los procesos a fin de encontrar
 la eficiencia del ciclo.

En el proceso de 2-3, el sistema recibe calor y ale

$${}_2Q_3 = m C_v (T_3 - T_2) \quad (VII.7)$$

En el proceso de 4-1, el sistema cede o rechaza calor y vale:

$$-Q_1 = m C_v (T_1 - T_4) \quad (\text{VII.8})$$

el trabajo neto es la suma de calores y la eficiencia está dada por:

$$\eta = \frac{-Q_3 - (-Q_1)}{-Q_3}$$

$$\eta = \frac{m C_v (T_3 - T_2) - m C_v (T_4 - T_1)}{m C_v (T_3 - T_2)}$$

como la masa y el C_v son constantes:

$$\eta = \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} \quad (\text{VII.9})$$

de donde se llega a:

$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} \quad (\text{VII.10})$$

Puesto que los procesos de compresión y expansión son isoentrópicos y por lo mismo adiabático tenemos que:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{K-1} = \left[\frac{V_2}{V_3} \right]^{K-1} = \frac{T_3}{T_4} \quad (\text{VII.11})$$

de donde:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

y arreglando (VII.10) podemos obtener:

$$\eta = 1 - \frac{T_1 (T_3/T_1 - 1)}{T_2 (T_3/T_2 - 1)}$$

y finalmente

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Si se define r (relación de compresión), como el parámetro que relación V_1 (volumen del punto muerto inferior) y V_2 (volumen del punto muerto superior), se tiene:

$$r = \frac{V_1}{V_2}$$

y como:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

y de (VII.11)

$$\frac{T_1}{T_2} = \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{K-1}$$

se llega a:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{K-1}} \quad (\text{VII.12})$$

con lo cual podemos ver que mientras más se aumente la relación de compresión, más eficiente es el ciclo. Esto ha conducido a producir automóviles con una relación de compresión más alta, pero entonces se presenta el problema de la autoignición del com-

bustible debido a su alta temperatura y presión. También podemos ver que la eficiencia depende de la relación de los calores específicos, lo anterior lo podemos ver en la figura VII.9.

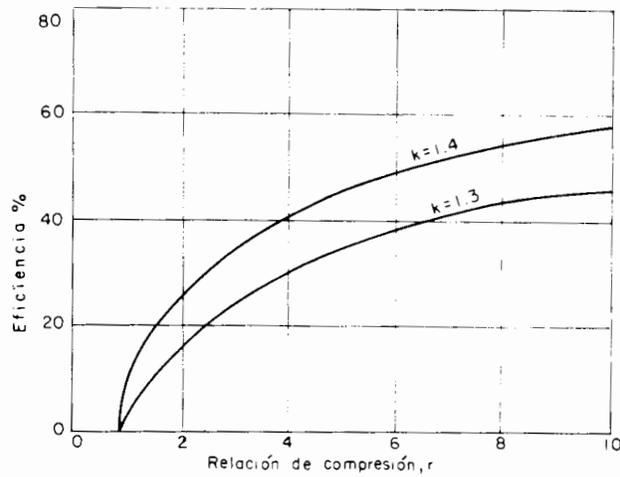


FIGURA VII.9 EFICIENCIA DE UN CICLO OTTO EN FUNCION DE r y k

En la máquina real, los calores específicos cambian con la temperatura y en la compresión y expansión existe transferencia de calor, así como numerosas irreversibilidades.

Otro parámetro útil en la comparación, es la presión media efectiva que se define como una presión constante ejercida durante todo el ciclo, que proporcionaría una cantidad de trabajo equiva

FAC. DE INGENIERIA
DOCUMENTO

lente al del ciclo. Entonces si llamamos P_m a la presión media efectiva, el trabajo del ciclo estaría dado por:

$${}_1W_2 = - P_m (V_1 - V_2) \quad (\text{VII.13})$$

y el trabajo por unidad de masa sería:

$${}_1w_2 = - P_m (v_1 - v_2)$$

EJEMPLO VII.3

Considerar un ciclo Otto ideal que funciona con aire cuya relación de compresión es de 6. Si la máxima temperatura en el ciclo se limita a 450°C y las condiciones del aire al iniciarse el proceso de compresión son de 1 bar y 10°C.

a) Trazar un diagrama del ciclo en el plano P-v.

Calcular:

- b) La eficiencia térmica del ciclo.
- c) El calor por unidad de masa suministrado al ciclo.
- d) La presión máxima de operación.
- e) El trabajo por unidad de masa desarrollado por el ciclo
- f) El incremento de entropía por unidad de masa en cada proceso del ciclo.
- g) Hacer una gráfica del ciclo en el plano T-s.

SOLUCION:

Como se trata de aire se puede obtener de tablas termodinámicas

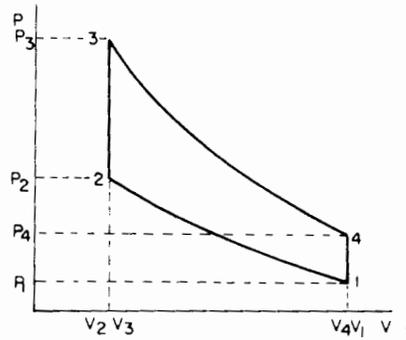
la siguiente información:

$$C_p = 1004 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} , C_v = 717 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} , R = 287 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}^\circ\text{K}} \text{ y } K = 1.4$$

$$T_1 = 10 + 273 = 283 \text{ K}$$

$$T_3 = 723 \text{ K}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = 6$$



b) Por los datos del problema, conviene utilizar la ecuación -
(VII.12).

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{K-1}}$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{1}{(6)^{0.4}}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{2.05} = 0.511$$

$$\underline{\eta = 51.1\%}$$

c) El calor suministrado, será aquella cantidad de calor transferido en el proceso 2-3.

$${}_2Q_3 = m C_v (T_3 - T_2)$$

$$\therefore {}_2Q_3 = C_v (T_3 - T_2)$$

por lo que se requiere calcular T_2 .

Como el proceso 1-2 es un proceso adiabático reversible se tiene que:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{K-1}$$

$$\therefore T_2 = T_1 \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{K-1}$$

$$T_2 = 283 (6)^{0.4} = 579.5 \text{ K}$$

y

$${}_2Q_3 = 717 (723 - 579.5)$$

$$\underline{{}_2Q_3 = 1.028 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}}$$

d) Del inciso "a" se observa que la presión máxima de operación es P_3 .

Como el proceso 2-3 es a volumen constante, se tiene:

$$\frac{P_3}{T_3} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_3 = P_2 \frac{T_3}{T_2}$$

y para P_2 , como el proceso 1-2 es adiabático, se tiene:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^K$$

$$P_2 = P_1 \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^K$$

$$\therefore P_3 = P_1 \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^K \left[\frac{T_3}{T_2} \right] = 10^5 (6)^{1.4} \left[\frac{723}{579.5} \right]$$

$$\underline{P_3 = 15.32 \text{ bar}}$$

e) Como la eficiencia es:

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{sum}}}$$

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{2Q_3}$$

$$\therefore W_{\text{neto}} = \eta 2Q_3$$

$$W_{\text{neto}} = 0.511 \times 1.028 \times 10^5$$

FAC. DE INGENIERIA
DOCUMENTACION

$$\underline{w_{\text{neto}} = 5.25 \times 10^4 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}}$$

f) Δs en cada proceso

proceso 1-2. Adiabático reversible

$$\Delta s_{1-2} = C_v L_n \frac{T_2}{T_1} + R L_n \frac{V_2}{V_1}$$

pero

$$T_2 = T_1 \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{K-1}$$

$$\Delta s_{1-2} = C_v L_n \frac{T_1 \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{K-1}}{T_1} + R L_n \frac{V_2}{V_1}$$

además

$$L_n \frac{a}{b} = - L_n \frac{b}{a}$$

$$\Delta s_{1-2} = C_v (K - 1) L_n \frac{V_1}{V_2} - R L_n \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta s_{1-2} = L_n \frac{V_1}{V_2} \left[C_v (K - 1) - R \right] = L_n \frac{V_1}{V_2} \left[K C_v - C_v - R \right]$$

pero

$$R = C_p - C_v$$

y

$$K = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\therefore \Delta s_{1-2} = L_n \frac{v_1}{v_2} \left[C_p - C_v - (C_p - C_v) \right] = 0$$

y éste es un resultado general.

El incremento de entropía en un proceso adiabático reversible es nulo, es decir éste es un proceso isoentrópico.

Proceso 2-3 volumen constante

$$\Delta s_{2-3} = C_v L_n \frac{T_3}{T_2} + R L_n \frac{v_3}{v_2}$$

pero

$$v_3 = v_2$$

$$\Delta s_{2-3} = C_v L_n \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Delta s_{2-3} = 717 L_n \frac{723}{579.5}$$

$$\Delta s_{2-3} = 158.63 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

Proceso 3-4 adiabático reversible

$$\Delta s_{3-4} = 0$$

Proceso 4-1 volumen constante

$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_1}{T_4} + R L_n \frac{V_1}{V_4}$$

pero de la ecuación

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

y como

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

se tiene

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

y finalmente

$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_2}{T_3} + R L_n \frac{V_2}{V_3}$$

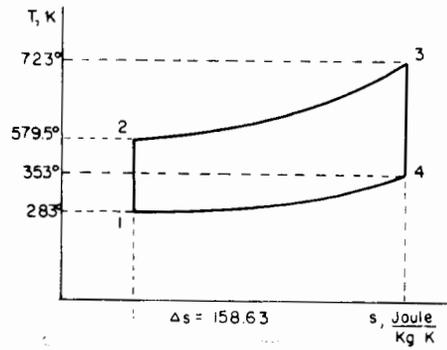
y por propiedades de logaritmos

$$\Delta s_{4-1} = - C_v L_n \frac{T_3}{T_2} - R L_n \frac{V_3}{V_2} = - \left[C_v L_n \frac{T_3}{T_2} + R L_n \frac{V_3}{V_2} \right]$$

$$\therefore \underline{\Delta s_{4-1} = - \Delta s_{2-3}}$$

Por este inciso se puede concluir que el Δs del ciclo es nulo, como era de esperarse ya que la entropía es una propiedad termo-

dinámica.



VII.5 CICLO DIESEL

Rudolph Diesel inventó en 1892 el motor que ahora lleva su nombre, el cual es muy parecido al motor de gasolina; sus diferencias son las siguientes: en el diesel se introduce aire solamente al inicio del ciclo a diferencia del motor de gasolina donde se introduce una mezcla de aire y combustible; en el motor diesel el combustible se inyecta al final de la carrera de compresión y la combustión se realiza a presión constante, la ignición del combustible se realiza debido a la alta presión que se tiene al final de la carrera de compresión, por lo tanto, si en estos moto-

res - se busca una alta relación de compresión -- se requiere de motores más robustos. Existen motores de dos y cuatro tiempos - como en el de gasolina.

Al igual que en el ciclo Otto, los procesos de admisión y escape, se realizan idealmente a la presión atmosférica. Por lo tanto - el trabajo efectuado en el proceso 0-1 es igual y de signo contrario al efectuado en el proceso 4-0; de manera que el trabajo efectuado en el ciclo es el área encerrada por los procesos 1-2, 2-3, y 3-4 (ver figura VII.10).

En la figura VII.10 podemos observar cada uno de los procesos que constituyen el ciclo Diesel de aire normal; de 1 a 2 tenemos un - proceso de compresión isentrópica; en el proceso de 2 a 3 tenemos un proceso a presión constante en el cual se añade calor al - sistema y que en la máquina corresponde al momento en que se inyecta el combustible a alta presión y que éste libera su energía al prender debido a la alta presión; en el proceso de 3 a 4 tenemos una expansión isentrópica que corresponde a la carrera motriz de la máquina y por último en el proceso de 4 a 1 se mantiene constante el volumen al mismo tiempo que se rechaza calor al - medio ambiente, éste último proceso corresponde al momento en que se abre la válvula de escape. De lo anterior, se nota que el punto más importante del ciclo lo constituye el proceso a presión - constante y en las máquinas reales, éste es uno de los puntos cruciales en su diseño. Al igual que en el ciclo Otto, vamos a obtener la eficiencia del ciclo en función de parámetros que nos indiquen alguna manera de aumentar la eficiencia del ciclo en su tota

lidad.

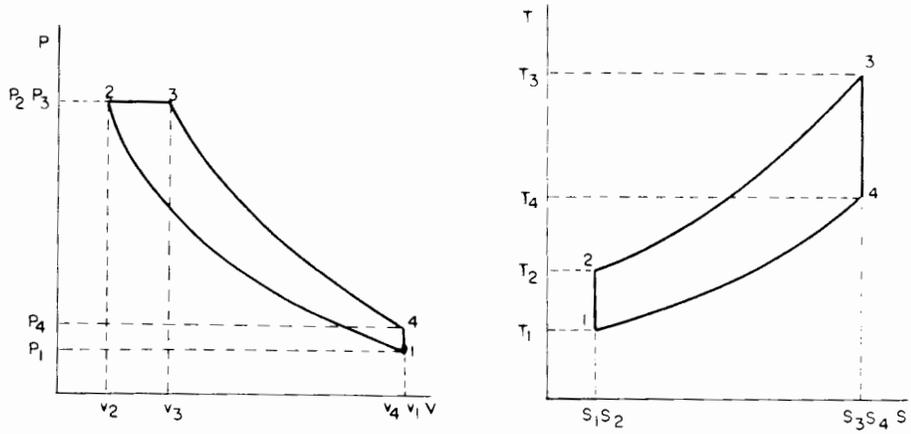


FIGURA VII.10 CICLO DIESEL DE AIRE NORMAL. DIAGRAMAS PRESSION-VOLUMEN Y TEMPERATURA-ENTROPIA.

El calor suministrado al sistema vale:

$${}_2Q_3 = m C_p (T_3 - T_2) \quad (\text{VII.14})$$

El calor rechazado por el sistema vale:

$${}_4Q_1 = m C_v (T_1 - T_4) \quad (\text{VII.15})$$

El trabajo neto del ciclo es la suma de calores y la eficiencia - vale:

$$\eta = 1 - \frac{C_v (T_4 - T_1)}{C_p (T_3 - T_2)} \quad (\text{VII.16})$$

si definimos $r = v_1/v_2$ como la relación de compresión y a $r_c = v_3/v_2$ como la relación de admisión de combustible y como los procesos 1-2 y 3-4 son adiabáticos podemos escribir:

$$T_2 = T_1 \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^{K-1} = T_1 r^{K-1}$$

entre 2 y 3 el proceso es a presión constante y se tiene:

$$T_3 = T_2 \left[\frac{v_3}{v_2} \right] = T_2 r_c = T_1 r^{K-1} r_c$$

en el proceso 3-4 también tenemos:

$$T_4 = T_3 \left[\frac{v_3}{v_4} \right]^{K-1} = T_3 r_c^{K-1} \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^{K-1} = T_1 r_c^K$$

con todo lo anterior la ecuación VII.16 se puede escribir:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \left[\frac{r_c^K - 1}{K(r_c - 1)} \right] \quad (\text{VII.17})$$

La ecuación (VII.17) difiere de la del ciclo Otto en el factor encerrado entre paréntesis, el cual siempre es mayor que uno pues r_c siempre es mayor a la unidad y por tanto para una relación de compresión dada, el ciclo Otto es más eficiente que el Diesel, lo cual se debe a que se alcanza más alta temperatura en el ciclo Otto que en el Diesel para una r igual. Sin embargo la máquina Diesel no tiene problemas de detonación y puede trabajar con relaciones de compresión más altas y el combustible que utiliza es -

hasta ahora más barato. La máquina Diesel tiene el problema de - que la inyección del combustible debe estar muy bien calibrada, y por tanto la máquina no puede operar en un rango de velocidad muy amplio, es por eso que esta máquina tiene aplicación en dispositivos que requieren velocidades aproximadamente constantes como las locomotoras, tractores, generadores eléctricos, etc.

De la ecuación (VII.17), es obvio que mientras menor sea la relación de admisión de combustible más eficiente será el ciclo Diesel, lo cual podemos ver en la figura VII.11.

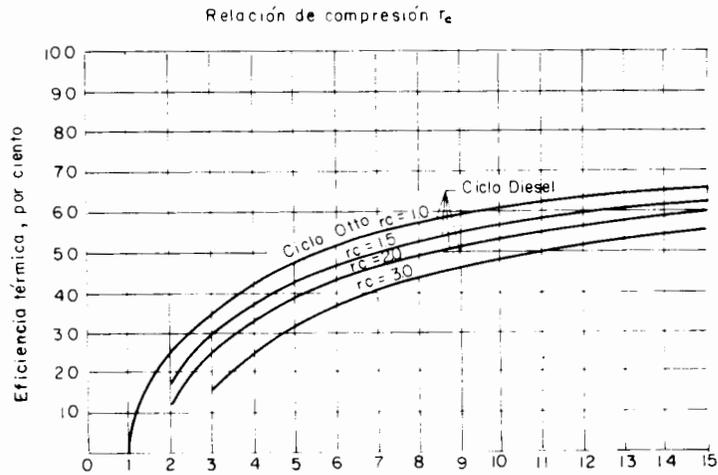


FIGURA VII.11 COMPARACION ENTRE CICLO OTTO Y CICLO DIESEL
PARA $k = 1.4$

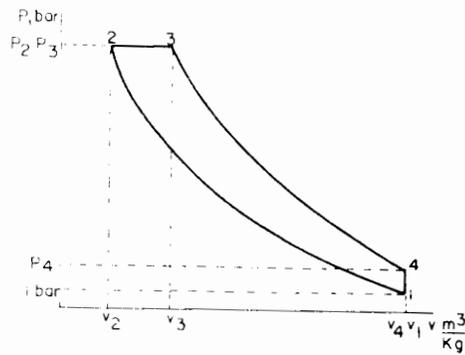
EJEMPLO VII.4

Una máquina que obedece al ciclo Diesel tiene una relación de compresión de 10 y, el proceso de combustión se realiza durante un 10% de la carrera. La presión y temperatura del aire suministrado al cilindro son de 1 bar y 5°C, respectivamente, calcule:

- La temperatura al finalizar el proceso de adición de calor
- El calor suministrado
- El trabajo por unidad de masa que entrega el ciclo
- La eficiencia térmica del ciclo
- El incremento de entropía en cada proceso
- Trazar el diagrama T-s del ciclo

SOLUCION:

Para resolver este problema es conveniente auxiliarse del diagrama presión volumen del ciclo.



$$R_{\text{aire}} = 287 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

$$C_{p \text{ aire}} = 1004 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

$$T_1 = 5^\circ\text{C} = (273 + 5) \text{ K} = 278 \text{ K}$$

$$r = \frac{v_1}{v_2} = 10$$

a) A la diferencia de volúmenes $(V_1 - V_2)$, se le conoce como ca
rrera del pistón LA, es decir:

$$V_1 - V_2 = LA \quad (1)$$

y debido a que el proceso de combustión se realiza en un 10% de
LA, al final del cual se alcanza el volumen V_3 se puede escribir
que:

$$V_3 = V_2 + 0.1 LA \quad (2)$$

sustituyendo (1) en (2)

$$V_3 = V_2 + 0.1 (V_1 - V_2)$$

$$V_3 = 0.1 V_1 + 0.9 V_2$$

dividiendo entre la masa de aire que emplea el ciclo se tiene:

$$v_3 = 0.1 v_1 + 0.9 v_2 \quad (3)$$

A partir de las propiedades del estado 1, podemos calcular v_1 :

$$v_1 = \frac{R T_1}{P_1} = \frac{287 \times (278)}{1 \times 10^5} = 0.797 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

y de la relación de compresión:

$$v_2 = \frac{v_1}{10} \quad (4)$$

por lo tanto de (3) y de (4):

$$v_3 = 0.1 v_1 + 0.9 \left[\frac{v_1}{10} \right]$$

$$v_3 = v_1 \left[0.1 + 0.09 \right] = 0.797 \times 0.19$$

$$v_3 = 0.151 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} \text{ y } v_2 = 0.079 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$$

Por otra parte, como el proceso 1-2 es adiabático reversible, se tiene:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^{K-1}$$

y en función de la relación de compresión:

$$T_2 = T_1 r^{K-1} = 698.3 \text{ K} \quad (5)$$

y como el proceso 2-3 es a presión constante:

$$\frac{v_2}{T_2} = \frac{v_3}{T_3}$$

en donde:

$$T_3 = T_2 \frac{v_3}{v_2} \quad (6)$$

sustituyendo (5) en (6)

$$T_3 = T_1 r^{K-1} \left[\frac{v_3}{v_2} \right]$$

expresión en la cual sustituimos los datos del problema, recordando que:

$$K = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1004}{1004 - 287} = 1.4$$

$$T_3 = \frac{278 (10)^{0.4} \times 0.151}{0.079}$$

$$T_3 = 1334.7 \text{ K}$$

que es la temperatura al finalizar el proceso de adición de calor.

b) El calor es suministrado al ciclo durante el proceso 2-3

$$\therefore {}_2Q_3 = m C_p (T_3 - T_2)$$

y por unidad de masa

$${}_2q_3 = C_p (T_3 - T_2)$$

$${}_2q_3 = 1004 (1334.7 - 698.3)$$

$$\underline{{}_2q_3 = 6.39 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}}$$

c) De la Primera Ley para un ciclo

$$\oint \delta w = - \oint \delta q$$

donde:

$$\oint \delta w = w_{\text{neto}} \quad \therefore w_{\text{neto}} = - \oint \delta q$$

y

$$\oint \delta q = {}_1q_2 + {}_2q_3 + {}_3q_4 + {}_4q_1$$

pero

$${}_1q_2 = {}_3q_4 = 0$$

por ser procesos adiabáticos

y

$${}_1q_1 = C_v (T_1 - T_4)$$

ya que

$${}_1w_1 = 0$$

además

$$\frac{T_4}{T_3} = \left[\frac{V_3}{V_4} \right]^{K-1}$$

$$T_4 = T_3 \left[\frac{V_3}{V_4} \right]^{K-1}$$

y

$$v_4 = v_1$$

$$T_4 = (1334.7) \left[\frac{0.151}{0.797} \right]^{0.4} = 686.1 \text{ K}$$

$${}_1q_1 = 717 (278 - 686.1) = -2.92 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

$$\therefore \oint \delta q = 6.39 \times 10^5 - 2.92 \times 10^5 = 3.47 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

y el

$$\underline{{}_1w_{\text{neto}} = -3.47 \times 10^5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}}$$

d) Calcularemos la eficiencia a partir de la ecuación (VII.17)

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_c^{k-1}} \left[\frac{r_c^k - 1}{k (r_c - 1)} \right]$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{10^{0.4}} \left[\frac{\left[\frac{0.151}{0.079} \right]^{1.4} - 1}{1.4 (1.91 - 1)} \right] = 0.538$$

$$\eta = 53.8\%$$

e) Como se vio en el ciclo Otto, el incremento de entropía de un gas ideal durante un proceso adiabático reversible, es nulo; esto es:

$$\Delta s_{1-2} = 0$$

y

$$\Delta s_{3-4} = 0$$

y

$$\Delta s_{2-3} = C_p L_n \frac{T_3}{T_2} - R L_n \frac{P_3}{P_2}$$

pero

$$P_3 = P_2$$

y

$$\Delta s_{2-3} = 1004 L_n \frac{1334.7}{698.3} = 1004 (0.648)$$

$$\Delta s_{2-3} = 650.4 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

y

$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_1}{T_4} + R L_n \frac{V_1}{V_4}$$

pero

$$v_1 = v_4$$

$$\therefore \Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_1}{T_4}$$

además

$$T_1 = T_2 \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{1-K} \quad T_4 = T_3 \left[\frac{V_3}{V_2} \right]^{K-1}$$

$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_2 \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{1-K}}{T_3 \left[\frac{V_3}{V_2} \right]^{K-1}} = C_v L_n \frac{T_2 \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{1-K} \left[\frac{V_3}{V_4} \right]^{1-K}}{T_3}$$

$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_2 \left[\frac{V_3}{V_2} \right]^{1-K}}{T_3}$$

pero

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2}$$

$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \frac{T_2 \left[\frac{T_3}{T_2} \right]^{1-K}}{T_3} = C_v L_n \frac{\left[\frac{T_3}{T_2} \right]^{1-K}}{\left[\frac{T_3}{T_2} \right]}$$

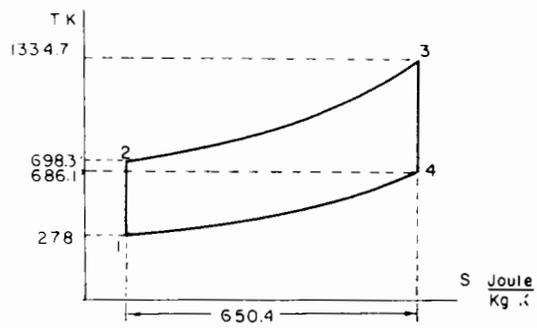
$$\Delta s_{4-1} = C_v L_n \left[\frac{T_3}{T_2} \right]^{-K} = -K C_v L_n \frac{T_3}{T_2} = -C_p L_n \frac{T_3}{T_2}$$

se observa que

$$\underline{\Delta s_{4-1} = - \Delta s_{2-3}}$$

con lo cual $\Delta s_{\text{ciclo}} = 0$ como era de esperarse.

5) Diagrama T-s del ciclo



VII.6 CICLO ERICSSON

INTRODUCCION

Ericsson propuso el ciclo que lleva su nombre en 1850 y dada la imposibilidad técnica de llevarlo a la práctica, su estudio únicamente se reducía a un análisis teórico. Sin embargo, últimamente se ha empleado como un ciclo comparativo para la evaluación de los ciclos Brayton y todos aquellos que operan con turbina de gas. Además, el ciclo de Ericsson reviste especial interés dado que en el límite teórico tiene las mismas características que el de Carnot.

Por lo que primeramente se desarrolla el ciclo teórico de Ericsson, para después hacer el análisis de las condiciones bajo las cuales se aproxima a un ciclo de Carnot y por último ver sus posibilidades de realización, a fin de tomarlo como punto de referencia para los ciclos de potencia que emplean turbina de gas.

El ciclo de Ericsson consta de los procesos reversibles que a continuación se detallan y que están representados en los diagramas - P-v y T-s de la figura VII.12.

Proceso	1-2	Compresión	isotérmica	reversible
Proceso	2-3	Expansión	isobárica	reversible
Proceso	3-4	Expansión	isotérmica	reversible
Proceso	4-1	Compresión	isobárica	reversible

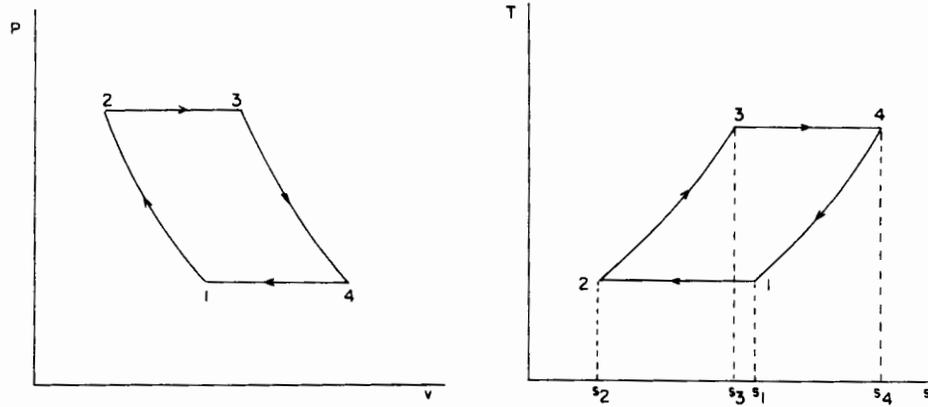


FIG. VII.12 CICLO DE ERICSSON

EL CICLO DE ERICSSON Y EL DE CARNOT

Comparando el ciclo de Carnot con el de Ericsson, se observa que los dos procesos isoentrópicos de Carnot se han sustituido por dos isobáricos a P_1 y P_2 en Ericsson, según la figura VII.12, quedando con ello la misma área encerrada en un diagrama P-v, tanto para el ciclo de Carnot como para el de Ericsson que operen entre las mismas isoterma. Esto también se puede concluir del análisis del diagrama T-s para los dos ciclos, ya que los cambios de entropía son los mismos en los procesos isotérmicos. En cuanto a los procesos isobáricos de 2-3 (expansión) y de 4-1 (compresión) deben tener una transferencia neta de calor igual a cero, es decir, el

calor suministrado en el proceso de 2-3 debe ser igual al calor rechazado en el proceso de 4-1. En la figura VII.12 estos calores están indicados por las áreas achuradas del diagrama T-s; ${}_2q_3$ - igual al área 2-3 - $s_3 - s_2 - 2$ (aumento de entropía) y para la isóbara de 4-1 por ${}_4q_1$, igual al área 4 - 1 - $s_1 - s_4 - 4$ (disminución de entropía), estas dos cantidades de energía en forma de calor, en el caso límite teórico, pueden cambiarse entre sí mediante un intercambiador de calor infinitamente grande, de manera que ${}_2q_3 - {}_4q_1 = 0$.

Por lo tanto, en el límite, el ciclo de Ericsson tiene la misma eficiencia que el ciclo de Carnot, cuando ambos operan entre los mismos depósitos térmicos.

Considerando que la sustancia de trabajo del ciclo de Ericsson es un gas ideal y tomando en cuenta lo anteriormente expuesto, en la figura VII.13 se representa en un diagrama de bloques los dispositivos con los cuales funcionaría el ciclo de Ericsson.

En el proceso de 1-2 la compresión se debe efectuar a temperatura constante, pero cualquier compresor que trabaje a velocidades razonables tiene pérdidas de calor pequeñas, comparativamente con trabajo efectuado en la compresión, y en la realidad ésta se aproxima a un proceso adiabático.

Lo mismo sucede con la turbina de gas, el proceso de expansión tiene que ser adiabático y no isotérmico, a menos que la turbina girara muy lentamente lo cual es técnicamente impráctico.

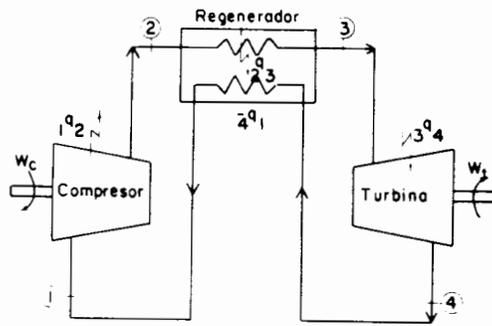


FIG. VII.13 DISPOSICIÓN TÉRMICA DEL CICLO DE ERICSSON

Aunado a lo anterior, debe tomarse en cuenta que en el proceso de intercambio de calor, en un regenerador real, no es factible que el calor rechazado en el proceso de 2-3 sea totalmente absorbido en el proceso de 4-1.

POSIBILIDADES DE REALIZACIÓN

Si el ciclo de Ericsson se trabajará con los dispositivos térmicos indicados en la figura VII.13, se tendrían los procesos que conforman al ciclo Brayton, también conocido como de Joule, y el cual se estudió en el subtema VII.3.

Por lo cual se hace necesario incluir algunas modificaciones al ciclo Brayton, a fin de aproximar los procesos al de Ericsson y así

mejorar la eficiencia de los ciclos con turbina de gas. En la figura VII.14 se muestra el ciclo Brayton (línea punteada) en un diagrama P-v, y con línea continua se muestran las primeras modificaciones a dicho ciclo. En lugar de comprimir al gas desde P_1 hasta P_2 a una presión intermedia P_I se hace pasar el gas por un interenfriador que le retira calor a presión constante P_I y en la expansión se extrae el gas a la presión P_I y se pasa por un calefactor que le suministra calor, después se continúa con la expansión del gas hasta la presión 4.

En la figura VII.4 el ciclo 1-1' - 1'' - 2' - 3 - 3' - 3'' - 4' - 1 muestra la primera aproximación al ciclo de Ericsson.

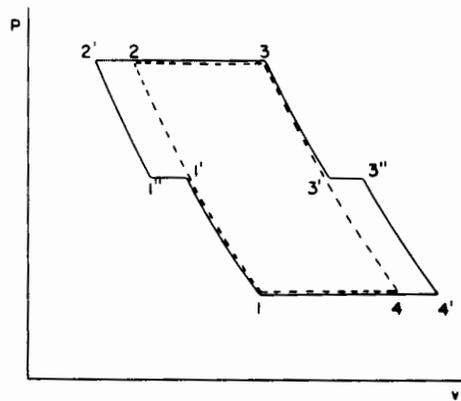


FIG. VII.14 APROXIMACION DEL CICLO BRAYTON MODIFICADO AL CICLO DE ERICSSON.

lo cual significa un ahorro de aproximadamente el 50% del trabajo perdido en la compresión y expansión adiabáticas, con respecto a los mismos procesos, si estos fueran isotérmicos como en el ciclo de Ericsson.

En un diagrama T-s el ciclo modificado se observa en la figura VII.15

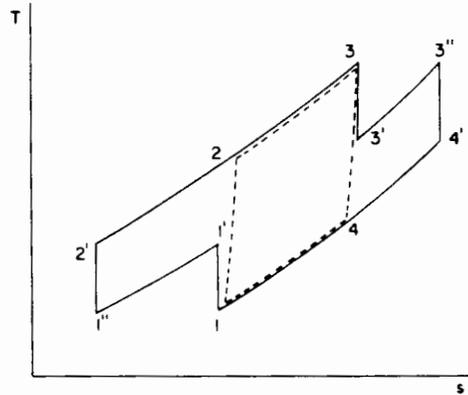


FIG. VII.15 APROXIMACION DEL CICLO BRAYTON MODIFICADO AL DE ERICSSON.

Como se aprecia en la figura VII.15, el calor retirado en el inter enfriador es tal que la temperatura $T_1 = T_1''$. Así mismo, las

temperaturas T_3 y T_3'' son iguales, en función del calor cedido por el calefactor. Si las modificaciones al ciclo Brayton se efectuarán no con un interenfriador y un calefactor, sino con varios, conforme mayor fuera su número más se aproximaría al ciclo de Ericsson, como se muestra en el diagrama T-s de la figura VII.16.

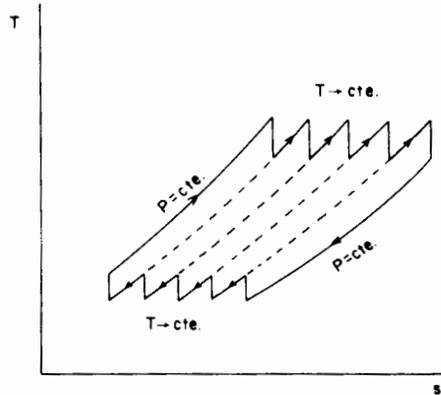


FIG. VII.16 CICLO DE TURBINA DE GAS CON MULTIPLES PASOS DE COMPRESION Y EXPANSION, APROXIMANDOSE A UN CICLO DE ERICSSON.

En el límite, un ciclo de turbinas de gas se aproxima al ciclo de Ericsson si se tiene un número infinito de pasos de compresión y expansión, empleando regeneradores en vez de interenfriadores y calefactores.

VII.8 CICLO DE REFRIGERACION POR COMPRESION DE VAPOR

El ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor tuvo su inspiración en el ciclo reversible de Carnot. Este ciclo aprovecha el calor latente (entalpía de transformación) de las sustancias al cambiar de fase líquida a fase vapor, y al hecho de que este cambio se efectúa a temperatura constante. En la práctica se busca que la sustancia refrigerante tenga ciertas propiedades: estabilidad química, no toxicidad, olor, una alta entalpía de vaporización, una baja temperatura de vaporización para una presión dada, bajo costo, etc.

En cualquier hogar existe un refrigerador que utiliza este ciclo, por lo cual nos vamos a servir de su popularidad para explicarlo. En la Fig. VII.20 podemos ver las partes de que se compone un refrigerador sencillo; el evaporador que se ve en el diagrama corresponde a lo que llamamos hielera en nuestro refrigerador, el condensador es una placa negra con tubos que se encuentra en la parte posterior del refrigerador, el compresor es un aparato cilíndrico que se encuentra en la parte inferior del refrigerador, y la válvula de expansión es un tubo capilar que va desde el condensador hasta el evaporador.

El agua hierve a 100°C al nivel del mar, donde el valor de la presión atmosférica es aproximadamente un bar y que en la Ciudad de México, donde se tiene una presión atmosférica menor que la del nivel del mar, el agua hierve a menor temperatura, es decir, a menor presión menor es la temperatura de vaporización; esto es válido para muchas sustancias y es la base del ciclo de refrigeración

ideal por compresión. A grandes rasgos el ciclo consiste en lo siguiente: en el compresor se eleva la presión de la sustancia que se encuentra en su fase gaseosa y por consiguiente se eleva también su temperatura, esta compresión se supone isoentrópica; después de salir del compresor, la sustancia, todavía en fase gaseosa, entra al condensador donde se transfiere calor del gas al medio ambiente debido a la diferencia de temperatura que guarda con el ambiente y debido a esta disminución en su energía la sustancia se condensa, cambiando de la fase gaseosa a la fase líquida, en todo este proceso se considera que la presión permanece constante; una vez que la sustancia en la fase líquida sale del condensador y entra a la válvula de expansión, se produce un estrangulamiento que baja la presión de la sustancia y por el efecto de Joule-Thompson disminuye su temperatura a un valor menor que la temperatura ambiente y en un estado cercano al líquido saturado correspondiente a esa presión y temperatura. Debido a la diferencia de temperatura entre sustancia y medio ambiente existe una transferencia de energía en forma de calor y la sustancia se expande en un proceso de entalpía constante y adiabático no reversible.

La sustancia se ha empezado a evaporar en la válvula de expansión, se procura que la mayor parte de la evaporación se lleve a cabo en el evaporador donde la sustancia toma la energía necesaria para su evaporación del medio que se desea refrigerar, y este proceso es a presión y temperatura constantes; una vez que la sustancia se ha evaporado totalmente entra en el compresor de nuevo para iniciar un nuevo ciclo al comprimir el gas y llevarlo al estado de vapor recalentado con un aumento en su presión y en su temperatura.

En el diagrama T-s vemos cada uno de estos procesos; el proceso 1-2 se lleva a cabo en la región de vapor sobrecalentado, el proceso 2-3 es un cambio de fase a presión constante desde la región de vapor sobrecalentado hasta la línea de líquido saturado, el proceso 3-4 es una disminución de presión a entalpía constante que en el diagrama T-s termina en un punto de la región de coexistencia de la fase líquida con la fase vapor, y el proceso 4-1 es un cambio de fase que termina en la línea de vapor saturado y que se realiza a presión constante.

El coeficiente de funcionamiento de este refrigerador es el cociente entre el calor obtenido de la fuente que se quiere refrigerar y el trabajo suministrado en el compresor:

$$\beta = \frac{{}_1q_1}{{}_1w_2}$$

$${}_1q_1 = h_1 - h_4$$

y de la aplicación de la Primera Ley para sistemas abiertos al compresor, en el caso de flujo estable y estado estable, despreciando las variaciones de energías cinética y potencial, se tiene:

$${}_1w_2 = h_2 - h_1$$

sustituyendo el coeficiente de funcionamiento β , nos queda

$$\beta = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = \frac{h_1 - h_3}{h_2 - h_1} ; \text{ ya que } h_4 = h_3 \quad \text{VII.20}$$

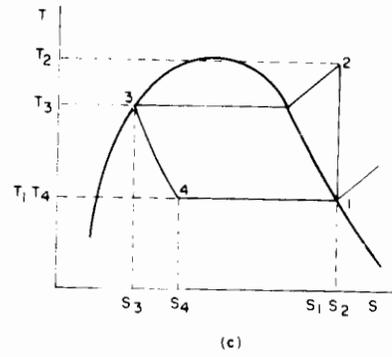
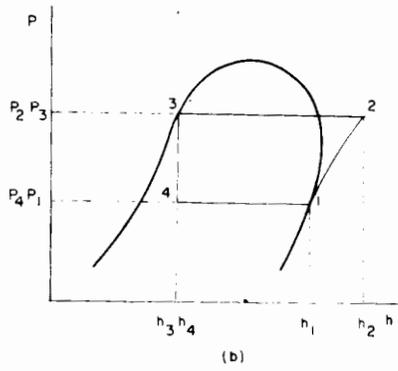
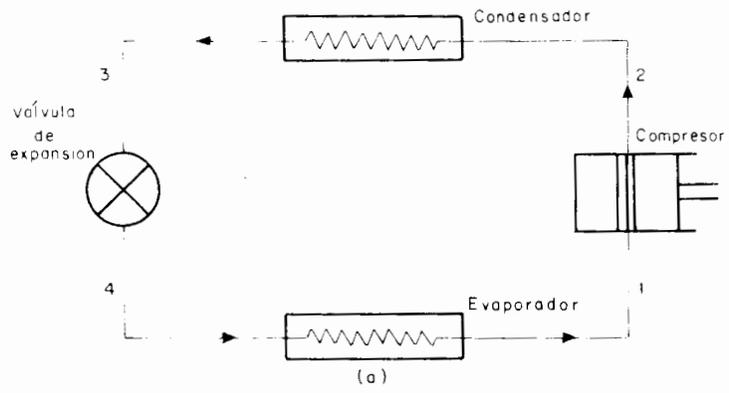


Fig. VII.20 Ciclo de refrigeración por compresión de Vapor. a) esquema del ciclo, b) diagrama presión-entalpía, c) diagrama temperatura entropía.

Una unidad para medir la capacidad de enfriamiento de un sistema - de refrigeración, muy usada en la industria, es la tonelada de refrigeración que vale 12,000 BTU/hr y que en el Sistema Internacional de Unidades vale 3,517 Watts.

EJEMPLO VII.7

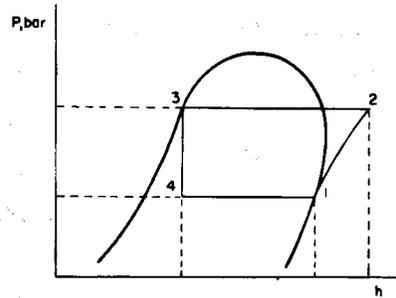
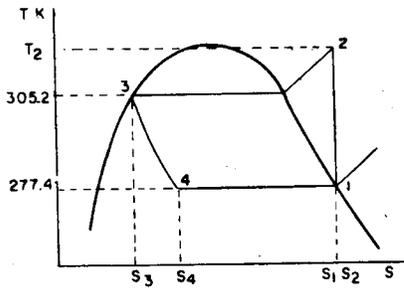
Un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor utilizará Freón 12 (dicloro difluorometano, CCl_2F_2), como fluido de trabajo. La unidad de refrigeración se emplea para un acondicionador de - aire, de manera que la temperatura del evaporador es de 4.44°C y - la temperatura de saturación en el condensador es de 32.2°C .

Calcule:

- a) Energía absorbida por el freón en el evaporador
- b) Trabajo realizado por el compresor.
- c) El coeficiente de funcionamiento del ciclo.
- d) Potencia requerida por tonelada de refrigeración
- e) El incremento de entropía en cada proceso y en el ciclo.

SOLUCION:

Para resolver este problema, se requiere consultar las tablas del Freón 12, de la manera que se describe a continuación: tracemos como medio auxiliar los diagramas T-s y P-h del ciclo.



$$T_1 = 4.44^\circ\text{C} = 277.44 \text{ K}$$

$$T_3 = 32.2^\circ\text{C} = 305.2 \text{ K}$$

1) Con T_1 , en las tablas de Freón 12 saturado obtenemos:

$$P_1 = 3.5623 \text{ bar}; h_g = h_1 = 189,420. \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}; s_1 = 694.42 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

2) Con T_3 , en las mismas tablas del inciso a), se tiene:

$$P_3 = 7.8938 \text{ bar}; h_f = h_3 = 66,786.44 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}; s_3 = 247.02 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

3) Como $s_1 = s_2$, en las tablas de Freón 12 sobrecalentado y tomando en cuenta que $p_2 = p_3$ encontramos, mediante una interpolación, las propiedades del Freón 12 en el estado 2 son:

$$h_2 = 204,800. \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}} \quad T_2 = 39.4^\circ\text{C}$$

4) Para el estado 4, se tiene que:

$$h_3 = h_4 ; P_4 = P_1 \quad y \quad T_4 = T_1$$

Pero observamos que por la localización del estado 4, el Freón se encuentra una parte en fase líquida y el resto en fase de vapor, - por lo cual la entropía de una masa total de Freón en forma de mezcla será:

$$S = S_{Liq} + S_{Vap} \quad (1)$$

donde

$$S_{Liq} = \text{entropía de la masa de freón líquido}$$

y

$$S_{Vap} = \text{entropía de la masa de freón en fase de vapor}$$

Si dividimos la ecuación (1) entre la masa de la mezcla se tiene:

$$s = \frac{S_{Liq}}{m_{Liq} + m_{Vap}} + \frac{S_{Vap}}{m_{Liq} + m_{Vap}} \quad (2)$$

donde

$$m_T = m_{Liq} + m_{Vap}$$

pero

$$\frac{S_{Liq}}{m_{Liq}} = s_{Liq} \quad y \quad \frac{S_{Vap}}{m_{Vap}} = s_{Vap}$$

sustituyendo en (2)

$$s = \frac{m_{Liq} s_{Liq}}{m_{Liq} + m_{Vap}} + \frac{s_{Vap} m_{Vap}}{m_{Liq} + m_{Vap}} \quad (3)$$

llamemos a:

$$\frac{m_{\text{Vap}}}{m_{\text{Liq}} + m_{\text{Vap}}} = x$$

donde x se denomina título o calidad del vapor.

y ya que

$$m_{\text{Liq}} = m_T - m_{\text{Vap}}$$

se puede escribir

$$s = \frac{s_{\text{Liq}} (m_T - m_{\text{Vap}})}{m_{\text{Liq}} + m_{\text{Vap}}} + x s_{\text{Vap}}$$

$$s = s_{\text{Liq}} - x s_{\text{Liq}} + x s_{\text{Vap}}$$

en las tablas termodinámicas las propiedades del líquido saturado se suelen indicar con el subíndice "f" y las del vapor saturado - con el subíndice "g", es decir:

$$s_{\text{Liq}} = s_f \quad \text{y} \quad s_{\text{Vap}} = s_g$$

$$s = s_f - x s_f + x s_g$$

$$s = s_f + x (s_g - s_f)$$

y a la diferencia de propiedades entre los estados de vapor saturado y de líquido saturado, se le designa con el subíndice "fg", esto es:

$$s = s_f + x s_{fg} \quad (4)$$

Con el dato de $h_3 = h_4$ encontraremos s_4 , de la siguiente forma:

con $h_4 = 66,786.44 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$ en las tablas de vapor saturado y teniendo en cuenta que $P_4 = P_1 = 3.5623 \text{ bar}$ se encuentra:

$$h_f = 40,177.0 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}} \quad s_f = 156.8 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

$$h_{fg} = 149,214.14 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}} \quad s_{fg} = 537.63 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

$$h_g = 189,420.14 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}} \quad s_g = 694.42 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

Mediante un desarrollo similar al efectuado con la entropía para la obtención de la ecuación (4), para la entalpía se tiene que:

$$h = h_f + x h_{fg}$$

de donde despejando a x y sustituyendo se tiene, para el estado 4:

$$x = \frac{h - h_f}{h_{fg}} \quad \text{estado 4}$$

$$x = \frac{66,786.44 - 40,177}{149,214.14} = 0.1783$$

con el valor del título del vapor se puede sustituir en la ecuación (4), encontrado s_4

$$s_4 = 156.8 + (0.1783) 537.63$$

$$s_4 = 252.66 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

a) Calculemos ahora la energía absorbida por el freón en el evaporador

$$q_1 = h_1 - h_4$$

$$q_1 = 189,420. - 66,786.44$$

$$q_1 = 122,633.5 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

en donde esta energía se retira del espacio por refrigerar.

b) El trabajo realizado por el compresor

$$w_2 = h_2 - h_1$$

$$w_2 = 204,800. - 189,420.$$

$$w_2 = 15,380. \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

c) El coeficiente de funcionamiento (β) del ciclo

$$\beta = \frac{q_1}{w_2} = \frac{122,633.5}{15,380.} = 7.97$$

$$\beta = 7.97$$

d) Potencia requerida por tonelada de refrigeración

Recordamos que 1 tonelada de refrigeración es 3,517. watts como

$$\beta = \frac{Q_{abs}}{W_{sum}}$$

$$\beta = \frac{Q_{abs}}{W_{sum}}$$

por lo tanto

$$\dot{W}_{\text{sum}} = \frac{\dot{Q}_{\text{abs}}}{\beta}$$

y

$$\dot{Q}_{\text{abs}} = 3,517 \text{ watts}$$

$$\dot{W}_{\text{sum}} = \frac{3,517}{7.97} = 441.28 \text{ watts}$$

$$\dot{W} = \underline{441.28 \text{ watts}}$$

esto significa que para extraer 3,517 Joule de energía en cada segundo, del espacio por refrigerar, se requiere de 441.28 Joule de trabajo en cada segundo.

e) El incremento de entropía en cada proceso y en el ciclo.

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = 0$$

$$\Delta s_{2-3} = s_3 - s_2 = 247.02 - 694.42$$

$$\Delta s_{2-3} = -447.4 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

$$\Delta s_{3-4} = s_4 - s_3 = 252.66 - 247.02 = 5.58 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

con este resultado, se observa que el proceso en la válvula de expansión no es isoentrópico o adiabático reversible.

$$\Delta s_{4-1} = s_1 - s_4 = 694.42 - 252.66 = 441.76 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

y

$$\Delta s_{\text{ciclo}} = 0$$

ya que la entropía es una propiedad termodinámica.

VII.9 CICLO DE COMPRESION

Este ciclo tiene algunas aplicaciones en la industria entre las que podemos contar las siguientes: se usa para almacenar energía por medio de la compresión de un gas, generalmente aire, energía que se utiliza después para mover una gran cantidad de herramientas neumáticas; también se utiliza el aire comprimido para llevar la energía necesaria para accionar las válvulas y controles de muchos procesos industriales; se usa también para mejorar la combustión tanto en el caso de calderas como en el caso de los motores de combustión interna (Diesel), se usa también en los procesos de acera-ción y en general en todo proceso donde se requiera de aire a presión mayor que la atmosférica. Este ciclo se usa no sólo para comprimir aire, sino también para comprimir cualquier gas y tiene gran utilidad en los procesos de licuefacción de gases.

Existen varios tipos de compresores desde los centrífugos hasta los de desplazamiento positivo, con variaciones según sea el medio que utilicen para realizar la compresión. También se tiene un amplio rango de presiones que se pueden alcanzar, pudiendo hacerse combinaciones entre compresores según se requiera mayor presión o mayor flujo de gas. A continuación vamos a analizar el ciclo ideal de compresión y vamos a obtener el trabajo que hay que suministrar a un sistema para poder obtener un gas ideal a una determinada pre

sión. Por sencillez vamos a servirnos de un compresor recíprocante (cilindro-émbolo).

Como se muestra en la fig. VII.21 y cuyo ciclo correspondiente se

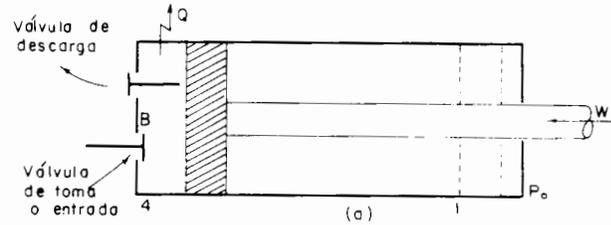


Fig. VII.21 Compresor de Pistón

muestra en la Fig. VII.22. En el proceso 1-2 se tiene la compresión del gas, en este proceso las válvulas permanecen cerradas; en el proceso 2-3 se tiene el proceso de descarga o impulsión, en este proceso se tiene la válvula de descarga abierta; el proceso 3-4 es un proceso de expansión en los compresores reales pero en el caso de este ciclo ideal, no se tiene ningún gas, aunque la presión dentro del cilindro baja hasta tener el valor necesario para aspirar de nuevo el gas con lo cual se inicia el proceso 4-1, en este proceso se abre la válvula de admisión y el sistema recibe gas para iniciar de nuevo el ciclo.

El trabajo neto que se suministra al sistema es la suma de los trabajos de cada proceso:

$$W_{\text{neto}} = {}_1W_2 + {}_2W_3 + {}_3W_4 + {}_4W_1$$

$${}_4W_1 = - P_1 (V_1 - V_4) = - P_1 V_1$$

ya que $V_4 = 0$

$${}_3W_4 = 0 \text{ por ser } V = \text{cte} \text{ y } dV = 0$$

$${}_2W_3 = - P_2 (V_3 - V_2) = P_2 V_2$$

por que $V_3 = 0$

En general el proceso de 1-2 es politrópico:

$${}_1W_2 = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{n - 1}$$

por lo que el trabajo neto obtenido es:

$$W_{\text{neto}} = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{n - 1} + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$W_{\text{neto}} = \frac{n (P_2 V_2 - P_1 V_1)}{n - 1}$$

haciendo uso de la ecuación del gas ideal $PV = nRT$

$$W_{\text{neto}} = \frac{n n R (T_2 - T_1)}{n - 1} \quad \text{VII.21}$$

recordando las relaciones del gas ideal para un proceso politrópico:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{n-1} = \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{(n-1)}{n}}$$

podemos escribir VII.21 en función de las propiedades iniciales y de la presión de descarga:

$$W_{\text{neto}} = \frac{n}{n-1} P_1 V_1 \left[\left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{(n-1)}{n}} - 1 \right] \quad \text{VII.22}$$

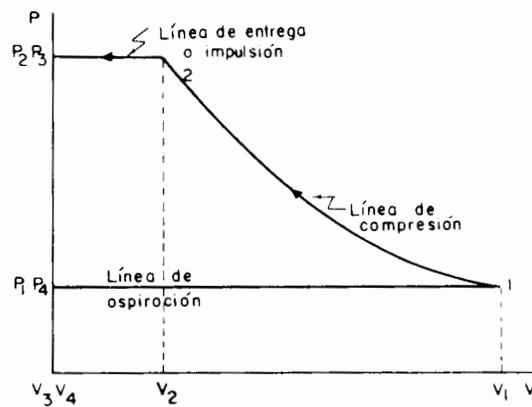


Fig. VII.22 DIAGRAMA PRESION-VOLUMEN DEL CICLO DE COMPRESION DE AIRE IDEAL.

En el ciclo real con el que trabajan los compresores el volumen - 3 y 4 no es cero, pues no se expulsa completamente todo el aire de la cámara, con lo cual se aumenta el trabajo efectivo necesario para comprimir un cierto gas.

EJEMPLO VII.8

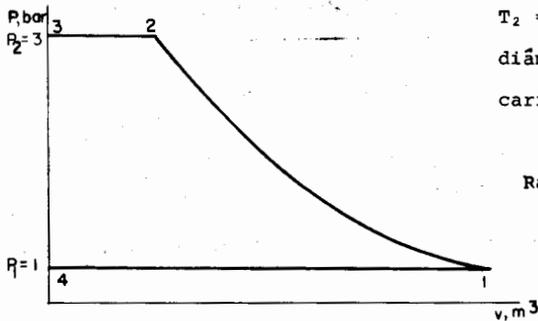
Un compresor de pistón recibe aire a 1 bar y 293 K y lo descarga a 3 bar y 352 K. El diámetro del cilindro es de 0.1 m, la carrera es de 0.125 m y gira a 1,500 RPM, realizando un ciclo en cada revolución.

CALCULAR:

- Trabajo necesario en el proceso de compresión .
- El trabajo neto en el ciclo
- Potencia necesaria en el ciclo

SOLUCION:

Con auxilio de un diagrama presión-volumen del ciclo:



$$T_1 = 293^\circ\text{K}$$
$$T_2 = 352^\circ\text{K}$$
$$\text{diám} = 0.1 \text{ m}$$
$$\text{carrera} = 0.125 \text{ m}$$
$$1500 \text{ RPM}$$
$$R_{\text{aire}} = 287 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg K}}$$

EJEMPLO VII.5

Una máquina térmica que opera con un ciclo de Ericsson, sin regeneración, tiene como sustancia de trabajo al aire. El compresor lo recibe a la presión de 1 bar y a la temperatura de 20°C y antes de entrar a la turbina está a 8 bar y 200°C.

Calcule:

- El trabajo específico que entrega la máquina.
- La eficiencia térmica del ciclo.

El trabajo que entrega el ciclo es la suma de los trabajos de cada proceso.

$$W_{\text{neto}} = {}_1W_2 + {}_2W_3 + {}_3W_4 + {}_4W_1$$

Si el proceso de 1-2 es isotérmico

$${}_1W_2 = - R T_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

para el aire $R = 286.7 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$

considerándolo como gas ideal, para este proceso se cumple que:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

por tanto:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$${}_1W_2 = - (286.7) (293) \left(\ln \frac{1}{8} \right)$$

$${}_1w_2 = 174,679.53 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

Para el proceso de 2-3

$${}_2w_3 = - P_2 (v_3 - v_2)$$

para el aire $Pv = RT$

$$v_3 = \frac{RT_3}{P_3} \quad \text{Y} \quad v_2 = \frac{RT_2}{P_2}$$

como

$$P_3 = P_2$$

sustituyendo y simplificando:

$$\begin{aligned} {}_2w_3 &= - R(T_3 - T_2) \\ &= - 286.7(200 - 20) \end{aligned}$$

$${}_2w_3 = - 51,606.0 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

En el proceso de 3-4

$${}_3w_4 = - RT_A \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

donde

$$P_4 V_4 = P_3 V_3$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{P_3}{P_4} = \frac{8}{1}$$

sustituyendo:

$${}_3w_4 = - (286.7) (473) \ln (8)$$

$${}_3w_4 = - 281,991.19 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

En el proceso de 4-1

$${}_4w_1 = - P_1(v_1 - v_4) = - R(T_1 - T_4)$$

sustituyendo

$${}_4w_1 = - 286.7 (20 - 200)$$

$${}_4w_1 = 51,606.0 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

a)
$$\underline{{}_w_{\text{neto}} = - 107,311.66 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}}$$

El calor suministrado al ciclo, ocurre en los procesos de 2-3 y 3-4 para 2-3

$${}_2q_3 = \Delta u_{2,3} - {}_2w_3$$

$$u_3 - u_2 = Cv(T_3 - T_2)$$

para el aire

$$Cv = 717.3 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$$

sustituyendo

$$u_3 - u_2 = 717.3 (200 - 20)$$

$$u_3 - u_2 = 129,114.0 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

$${}_2q_3 = 180,720.0 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

para 3-4

$${}_3q_4 = - {}_3w_4 = 281,991.19$$

$$q_{\text{sum}} = 462,711.19 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

$$\eta = \frac{w_{\text{neto}}}{q_{\text{sum}}}$$

$$\eta = \frac{107,311.66}{462,711.19}$$

b) $\eta = \underline{\underline{23.19\%}}$

II.7 CICLO STIRLING

INTRODUCCION

El ciclo Stirling, que es la base del denominado motor de aire caliente, habfa sido considerado como un motor sin aplicaci3n industrial. Pero en los 6ltimos diez a1os ha sido objeto de investigaciones, que posiblemente lo coloquen a nivel competitivo y con algunas ventajas sobre los motores comerciales de combusti3n interna.

Este ciclo lo invent3 Robert Stirling en el a1o de 1816, llegando a competir con la m1quina de vapor. Fue fabricado por millares en Alemania, Estados Unidos e Inglaterra, utiliz1ndose en gran escala a fines del siglo XIX y principios del XX, hasta que fue desplazado por los motores de combusti3n interna, que fueron capaces de produ

cir mayor potencia, cayendo en el olvido durante las dos guerras mundiales.

Sin embargo, en los últimos años se han vuelto a concentrar las investigaciones en este tipo de motores ahora modificado en su estructural, gracias a los nuevos tipos de aleaciones y a la aplicación de nuevos conceptos de Termodinámica y transferencia de calor.

En 1937 ingenieros holandeses lo redescubrieron durante una exposición e iniciaron un estudio detallado de su funcionamiento, alcanzando una eficiencia de 1%.

Con la Segunda Guerra Mundial quedó trunco el estudio sobre este motor, pero a la terminación de la guerra, instituciones como la Phillips, Ford, General Motor y posteriormente la NASA se interesaron por industrializarlo y emplearlo en diversos campos.

Para 1950 el motor Stirling de un cilindro alcanzó una eficiencia térmica del 38%, muy superior a la eficiencia de cualquier motor de combustión interna.

CICLO IDEAL

El motor Stirling trabaja de acuerdo a un ciclo termodinámico cerrado, regenerativo de aire caliente. Se dice que es un ciclo cerrado, porque el fluido de trabajo después de pasar por una serie de cambios de estado, vuelve a su estado original y la misma sus-

tancia vuelve a emplearse para el siguiente ciclo. La inclusión de un regenerador al ciclo, incrementa significativamente la eficiencia del mismo.

El motor es tipo reciprocante y funciona por combustión externa - por lo cual no hay procesos de admisión y escape.

El ciclo termodinámico ideal de Stirling consta de los siguientes procesos:

1-2	Proceso	Isotérmico	Reversible
2-3	Proceso	Isométrico	Reversible
3-4	Proceso	Isotérmico	Reversible
4-1	Proceso	Isométrico	Reversible

El ciclo se muestra en los diagramas P-v y T-s de la figura VI.17 a) y b).

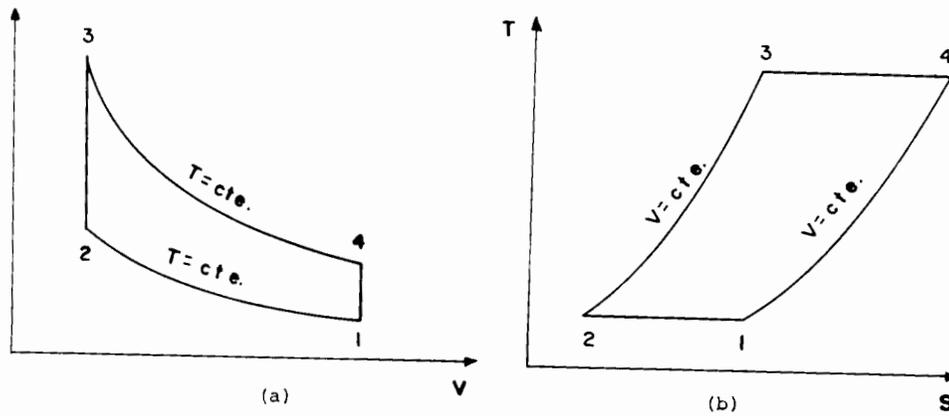


FIG. VII.17 CICLO IDEAL DE STIRLING

En el proceso isotérmico de 1-2, el gas se comprime a una temperatura baja T_B , desde el volumen específico v_1 hasta el v_2 , aumentando la presión del gas y disipando calor ${}_1q_2$ hacia una región de temperatura igual a $T_B - dT$. Este calor rechazado es igual a:

$${}_1q_2 = - {}_1w_2 = \int_1^2 P dv = T_B R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

En el proceso isométrico de 2-3 el gas absorbe calor ${}_2q_3$, hasta incrementar su temperatura a T_A . El calor suministrado es igual a:

$${}_2q_3 = u_3 - u_2 = C_v (T_A - T_B)$$

y

$${}_2w_3 = 0$$

En el proceso de expansión isotérmica de 3-4, el gas vuelve a tener el volumen inicial v_1 , recibiendo calor ${}_3q_4$, que proviene de una fuente de temperatura $T_A + dT$. El calor ${}_3q_4$ es igual a:

$${}_3q_4 = - {}_3w_4 = T_A R \ln \frac{v_1}{v_2}$$

En el proceso de 4-1, el gas no cambia de volumen disminuyendo su temperatura de T_A a T_B , debido a un rechazo de calor ${}_4q_1$ igual a:

$${}_4q_1 = u_1 - u_4 = C_v (T_B - T_A)$$

y

$${}_4w_1 = 0$$

El trabajo neto entregado por el ciclo es:

$$w_{\text{neto}} = {}_1w_2 + {}_2w_3 + {}_3w_4 + {}_4w_1$$

$$w_{\text{neto}} = T_B R \ln \frac{V_2}{V_1} + T_A R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Reacomodando

$$w_{\text{neto}} = R \ln \frac{V_1}{V_2} (T_A - T_B)$$

o bien

$$w_{\text{neto}} = T_A R \ln \frac{V_1}{V_2} \left(1 - \frac{T_B}{T_A}\right) \quad \text{VII.18}$$

El calor rechazado en el proceso de 4-1 puede ser absorbido totalmente en el proceso de 2-3 mediante el uso de un regenerador ideal, que pueda almacenar la energía dada por ${}_4q_1 = u_1 - u_4$, retenerlo y posteriormente rechazarlo en el proceso de 2-3, incrementando la energía interna del gas en una cantidad igual a $u_3 - u_2$. Esto implica que el gas sólo intercambia calor con las fuentes de temperatura $T_A + dT$ y $T_B - dT$, en los procesos isotérmicos de 1-2 y de 3-4.

La eficiencia térmica del ciclo está dada por:

$$\eta = \frac{w_{\text{neto}}}{q_{\text{sum}}}$$

o bien

$$\eta = \frac{T_A R \ln \frac{V_1}{V_2} \left(1 - \frac{T_B}{T_A}\right)}{T_A R \ln \frac{V_1}{V_2}}$$

simplificando

$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

VII.19

La ecuación anterior indica que el ciclo Stirling con regeneración tiene una eficiencia térmica igual al de Carnot, operando entre las mismas temperaturas T_A y T_B .

La potencia entregada por los motores térmicos, ya sean cerrados o abiertos, depende de la cantidad de fluido empleado en cada ciclo, así como del número de ciclos por unidad de tiempo.

POSIBILIDADES DE REALIZACION

Los motores que se han implementado para operar con el ciclo Stirling, efectúan procesos que son diferentes a los del ciclo ideal, debido principalmente a la imposibilidad de lograr que la temperatura permanezca constante en los procesos de expansión y compresión, a las pérdidas de calor, en general a las causas de irreversibilidad y a los espacios muertos. Estas son las causas por las cuales la eficiencia de los motores que operan con el ciclo Stirling es una fracción del valor teórico de las mismas.

Los motores de aire caliente que operan con el ciclo de Stirling consta de siete elementos básicos (ver fig. VII.18):

- a) Zona de expansión
- b) Zona de compresión
- c) Cámara de alta temperatura

- d) Cámara de baja temperatura
- e) Disipador o regenerador
- f) Pistón desplazador
- g) Pistón de trabajo

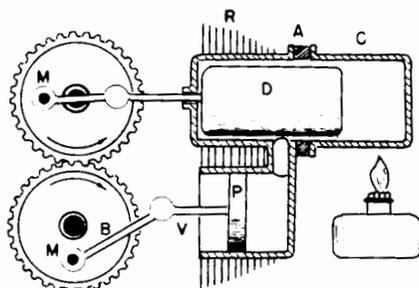


Fig. VII.18 ELEMENTOS DEL MOTOR STIRLING

El motor de aire caliente está formado por dos cilindros interconectados, en uno de ellos se encuentra el pistón desplazador y el disipador de calor. En el otro cilindro se encuentra el pistón de trabajo. En el primer cilindro se realiza el cambio de temperatura, mientras en el segundo se lleva a cabo la operación de compresión y expansión.

El desplazamiento de los dos pistones está regido por el movimiento del aire. Colocado el pistón desplazador en la cámara de baja temperatura y el pistón de trabajo en la zona de compresión, éste tiene la función de entregar trabajo a la flecha motriz, para que el volante de inercia la almacene mientras que el pistón desplazador mueve al fluido de trabajo de una cámara de temperatura a la otra.

Para comprender mejor como opera el motor, a continuación se describen los procesos ideales del ciclo, que un motor de aire caliente efectuaría (ver figura VII.19 a, b, c y d).

Proceso isotérmico de 1-2 (fig. VII.19.a). El pistón de trabajo se encuentra en el punto muerto inferior de su carrera, y el pistón desplazador está en la cámara de alta temperatura. El fluido de trabajo ocupa el máximo de volumen. Debido a la acción del volante, se suministra trabajo con el pistón de trabajo y se comprime el fluido de trabajo, encerrándolo en la cámara de baja temperatura, al mismo tiempo que se disipa energía en forma de calor por medio del regenerador. La cantidad de energía dispada es igual a la energía suministrada como trabajo, de manera que la temperatura del fluido no cambia. Este proceso termina cuando el pistón de trabajo llega al punto muerto superior.

Proceso isométrico de 2-3 (fig. VII.19.b). Estando el fluido de trabajo ocupando el volumen mínimo, recibe calor en la cámara de alta temperatura y aumenta la presión del fluido, empujando al pistón desplazador de la cámara de alta temperatura al de baja temperatura, sin que varíe el volumen, ya que el pistón de trabajo permanece en el punto muerto superior.

Proceso isotérmico de 3-4 (fig. VII.19.c). El pistón de trabajo - es impulsado hacia el punto muerto inferior, por la acción del fluido de trabajo, al mismo tiempo que el regenerador le suministra - energía en forma de calor, en la misma cantidad que el trabajo de-sarrollado sobre el pistón de trabajo, permaneciendo constante la temperatura del fluido.

Proceso isométrico de 4-1 (fig. VII.19.d). Con el pistón de trabajo en el punto muerto inferior y el fluido de trabajo ocupando el volumen máximo, debido a la transferencia de calor, el fluido tiende a expandirse y empuja al pistón desplazador hacia la cámara de alta temperatura, sin que el volumen del fluido varíe. Con este - proceso se cierra el ciclo.

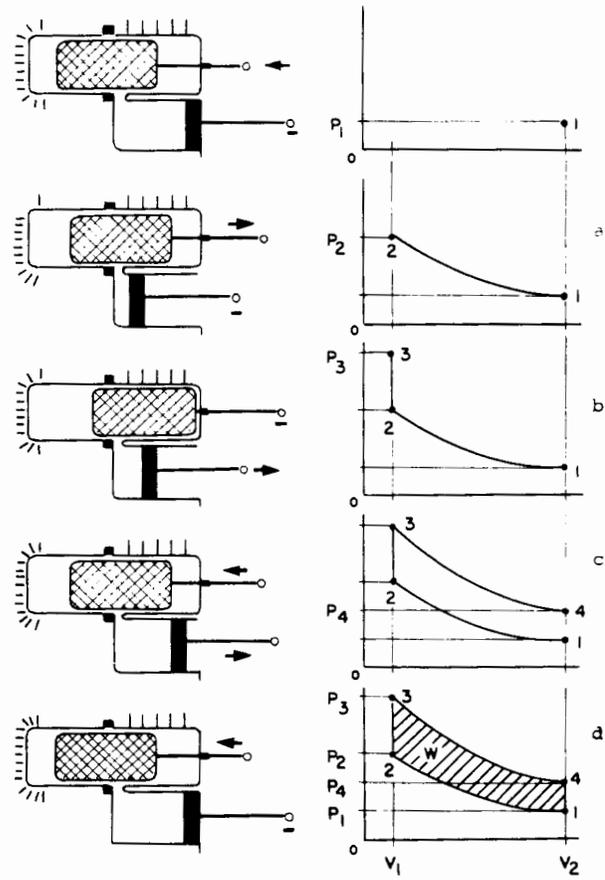


Fig. VII.19.a, b, c, d. PROCESOS DEL MOTOR STIRLING

Como se puede apreciar de la figura VII.19, no es posible que el pistón de desplazamiento permanezca inmóvil en la cámara de alta temperatura o en la de baja temperatura, mientras el pistón de trabajo está en movimiento, ya que ambos se encuentran acoplados mediante un sistema de engranes, sin embargo, el trabajo entregado por este motor se puede evaluar, con buena aproximación, con el ciclo de Stirling.

Las ventajas del motor de aire caliente descrito anteriormente son las siguientes:

- a) Debido a que es un motor de combustión externa, no se producen gases no quemados ni de óxidos de nitrógeno, con lo cual el nivel de gases contaminantes es mínima.
- b) Este motor tiene una vibración mínima y es muy silencioso ya que es fácil de balancear y no tiene explosiones periódicas.
- c) El consumo de aceite es reducido en estos motores, ya que el número de partes móviles es pequeño y por ello estos motores tienen larga vida.
- d) Este tipo de motores tienen una rápida aceleración y una excelente respuesta a los cambios de carga.
- e) La cámara de alta temperatura puede ser alimentada con la energía liberada en forma de calor, por la combustión de alcohol, cera, petróleo, nafta, diesel, gasolina, madera, energía solar, etc., abatiendo con esto los costos de mantenimiento y operación.

Evidentemente, las ventajas enunciados anteriormente están referidas a los motores de combustión interna, que operan bajo los principios de los ciclos de Otto y Diesel.

A pesar de que los prototipos de los motores de aire caliente han demostrado ser más eficientes que los motores convencionales, de ser adaptables a cualquier combustible, y que los científicos pronostican la posibilidad de aplicarlo en una gran variedad de usos, la explotación industrial del motor Stirling no se vislumbra.

Tal vez la mayor resistencia tecnológica y económica a sustituir los motores convencionales con el motor de Stirling sea en la industria automotriz, por lo que probablemente este motor haga su aparición en terrenos económicos menos complejos.

EJEMPLO VII.6

Un motor de aire caliente que opera con 5 gramos de aire, tiene una temperatura de 27°C en el proceso isotérmico de compresión y de 350°C en la expansión. Si el motor trabaja a 3600 R.P.M y la relación de compresión es de 1.8.

CALCULE:

- a) La eficiencia del ciclo
- b) La potencia que entrega el ciclo

SOLUCION:

La eficiencia está dada por la ecuación (VII.19).

$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

si:

$$T_A = 350 + 273 = 623 \text{ K} \quad \text{y}$$

$$T_B = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

sustituyendo:

$$\eta = 1 - \frac{303}{623}$$

a) $\eta = 51.84\%$

de la ecuación (VII.18)

$$w_{\text{neto}} = T_A R \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right)$$

para el aire $R = 286.7 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}}$

sustituyendo

$$w_{\text{neto}} = (623 \text{ K}) \left(286.7 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \right) \ln (1.8) (0.5184)$$

$$w_{\text{neto}} = 54,431.45 \frac{\text{Joule}}{\text{Kg}}$$

si:

$$m = 0.005 \text{ Kg} \quad \text{y} \quad \omega = 3600\text{RPM} = 60 \text{ RPS}$$

b) $\dot{W} = 16,329.43 \text{ Watts}$

a) Trabajo de compresión (${}_1W_2$)

$${}_1W_2 = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n - 1} = \frac{mR (T_2 - T_1)}{n - 1}$$

en donde se requiere calcular m y n.

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^5 \times \frac{\pi (0.1)^2}{4} \times 0.125}{287 \times 293} = 0.00117 \text{ kg}$$

y

$$V_2 = \frac{mRT_2}{P_2} = \frac{0.00117 \times 287 \times 352}{3 \times 10^5} = 0.00039 \text{ m}^3$$

$$V_1 = \frac{\pi (0.1)^2}{4} \times 0.125 = 0.00098$$

$$n = \frac{L_n \left(\frac{P_1}{P_2} \right)}{L_n \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = \frac{L_n \left(\frac{1}{3} \right)}{L_n \left(\frac{390}{980} \right)} = \frac{-1.096}{-0.921} = 1.19$$

$${}_1W_2 = \frac{1.17 \times 10^{-3} \times 287 (352 - 293)}{1.19 - 1} = 104.27 \text{ Joule}$$

$$\underline{{}_1W_2 = 104.27 \text{ Joule}}$$

b) De la ecuación (VII.22)

$$W_{\text{neto}} = \frac{n}{n-1} P_1 V_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

$$W_{\text{neto}} = \frac{1.19}{1.19 - 1} \times 10^5 \times 98 \times 10^{-5} \left[\left(\frac{3}{1} \right)^{\frac{1.19 - 1}{1.19}} - 1 \right]$$

$$\underline{W_{\text{neto}} = 117.68 \text{ Joule}}$$

c) Potencia necesaria en el ciclo

$$\dot{W} = \frac{W}{\text{ciclo}} \frac{\text{ciclos}}{\text{seg}}$$

$$\dot{W} = \frac{117.68 \times 1500}{60}$$

$$\dot{W} = \underline{\underline{2,942 \text{ watts}}}$$