

Termodinámica Básica

2^{da} Edición

Erich A. Müller

Profesor Titular

Universidad Simón Bolívar

ISBN 980-07-8224-9
Depósito Legal 1F25220025361086
Editado por Consultora Kemiteknik C.A.
Caracas, Venezuela
@ Erich Müller, 2002
Impreso por Publidisa SA
C/ San Florencio 2
41018 Sevilla, España

Queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita del titular del copyright, bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción parcial o total de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo público.

PRÓLOGO

Hace algunos años escribí el libro “Termodinámica Básica” (Editorial Equinoccio, USB, 1991) pues existía la necesidad de un libro de texto que recogiese los elementos fundamentales del curso introductorio de Termodinámica que dicta en la Universidad Simón Bolívar. El libro tuvo un éxito inesperado, considerando lo impopular del tema. Sin embargo, el texto tenía sus fallas y dejaba algunos temas en el aire o los tocaba de manera muy superficial. Adicionalmente, el libro suponía que el estudiante tuviese acceso a tablas de propiedades termodinámicas que no se incluían en el mismo. Poco a poco comenzó a surgir la inquietud de expandir el libro para tratar de cubrir esas deficiencias. Este libro es pues, una segunda aproximación a un texto de termodinámica, donde se ha tratado de dar una explicación más cuidadosa a los diversos temas. Hay una nueva distribución de los capítulos, nuevos problemas, etc.

Estamos en la generación de la informática, y en ese sentido, las tablas termodinámicas están siendo desplazadas poco a poco por programas que cumplen las mismas funciones de manera más eficiente. -¡Adiós a las interpolaciones! - comentan alegremente los estudiantes, sin notar que ahora, con tablas computarizadas, se pueden sugerir problemas más “interesantes” (o sea, más difíciles). Las tablas se incluyeron, junto con los programas que las generan, problemas resueltos, capítulos nuevos, soluciones a algunos problemas, diagramas,

videos, fotos de termodinámicos importantes, y otro material suplementario en la página web

<http://www.termobasica.com/>

Aprovecho la oportunidad para agradecer a todos mis alumnos que con sus inquietudes, preguntas y comentarios han hecho de este un mejor libro. Particularmente a Christian Leighton, quien resolvió muchos de los problemas planteados al final de los capítulos; a Carla Velasco quien hizo varios de los nuevos dibujitos, inclusive la portada; a Jorge Pikunic, que se encargó de pasar a limpio algunos de los nuevos capítulos, a Miguel Jackson quien desarrolló el programa de propiedades y a Diana Torres, Nicole Minionis y Carola Dos Ramos quienes desarrollaron el programa del cilindro-pistón; a mis colegas del departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia que con paciencia han revisado las versiones previas a esta y me han hecho las correcciones del caso. Por último (pero no por ello menos importante), a Evelyn, Erika y Werner por el tiempo que me prestaron.

Mayo 2002

Prólogo de la primera edición

Antes que nada; ¡ bienvenido al mundo de la termodinámica !; un mundo que con nombre ajeno, es el mismo que le rodea y del cual Ud. tiene un amplio conocimiento.

Este libro nació de la inquietud de ciertos alumnos al no encontrar una fuente única que contuviera todo el material que se ofrece en el curso introductorio de termodinámica que se dicta en la Universidad Simón Bolívar. La finalidad de "Termodinámica Básica" es darle a conocer las herramientas elementales de esta disciplina. El título refleja muy bien el hecho de que aquí se presenta solo la punta del iceberg. Un tratado de termodinámica no cabría ni remotamente en este limitado espacio. He observado como profesor (y sufrido como estudiante) que no siempre se dispone de todo el tiempo ideal para leer y madurar los conceptos abstractos, los cuales abundan en la termodinámica. Por ello este libro está orientado hacia un enfoque resumido, mas no superficial. Algunas ideas "al margen" y aclaratorias se han añadido en letras pequeñas para ayudar al estudiante a profundizar ciertos temas.

Por último quisiera destacar que la termodinámica es una materia teórica-práctica, de la cual este libro cumple solo la primera función. Es **indispensable** reforzar la teoría resolviendo ejercicios uno mismo y enfrentándose en carne propia a los problemas. Para ello se colocan algunos problemas al final de cada capítulo. Ellos requieren normalmente del uso de tablas y gráficos termodinámicos que no se incluyen en este libro sino se distribuyen de manera separada. La mayoría de los problemas han sido sacados de los exámenes preparados durante los últimos años en el Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia de nuestra universidad. Las soluciones de los problemas están disponibles para quienes me las pidan, pero ¡no sean flojos!, no es posible aprender a manejar una bicicleta viendo a otra persona manejarla, por muy bien que le expliquen a uno. Hay que montarse en ella e intentarlo, hasta dominarla. Montémonos pues en la bicicleta y adelante...

ÍNDICE

Capítulo 1	Introducción	
	¿Qué es la Termodinámica?	1
	Conceptos Básicos	6
	Propiedades P-v-T	15
	Problemas	41
Capítulo 2	Comportamiento volumétrico de los fluidos	
	Descripción de sistemas puros	45
	Superficies y diagramas termodinámicas	54
	Tablas termodinámicas	59
	Ecuaciones de estado	66
	Problemas	84
Capítulo 3	Trabajo termodinámico	
	El trabajo para un termodinámico	103
	Cálculo de trabajo	107
	Problemas	114
Capítulo 4	Calor y Energía	
	Calor	121
	Mecanismos de transferencia de calor	125
	Equivalente mecánico del calor	128
	Energía	131
	Entalpía y calores específicos	142
	Aplicaciones a gases ideales	146
	Problemas	154

Capítulo 5 Primera ley de la Termodinámica	
Primera ley para sistemas abiertos	165
Modelos para los sistemas abiertos	169
Problemas	195
Capítulo 6 Entropía	
¿Por qué hace falta otra ley?	211
Máquinas térmicas	216
Reversibilidad e irreversibilidad	226
Ciclo de Carnot	233
Entropía	239
Cambio de entropía en sistemas cerrados	250
Cálculo de entropía	259
Problemas	268
Capítulo 7 Segunda ley de la Termodinámica	
Segunda ley para sistemas abiertos	281
¿Qué significa el aumento de entropía?	286
Otras aplicaciones del balance de entropía	293
Eficiencia real	296
Problemas	301

Página web

<http://www.termobasica.com/>

1

INTRODUCCIÓN

"El principio es la mitad del todo."
Pitágoras

¿Qué es la Termodinámica?

La palabra termodinámica se origina del griego y significa literalmente el estudio de las fuerzas (*dynamis*; δυναμις) que originan el calor (*thermo*; θερμη). Hoy en día esta traducción no tiene mucho que ver con la esencia de lo que estudiamos bajo el concepto de termodinámica. La definición original ya no es válida pues la termodinámica no sólo estudia el calor, sino todo tipo de formas de energía (mecánica, eléctrica, química, nuclear, etc.). Además, la termodinámica clásica (de la que trata este curso) se ocupa de estados de equilibrio y no de estados dinámicos, para los cuales las fuerzas son importantes. Hoy en

día, la termodinámica abarca campos tan diversos como la ingeniería, la biología, la química, la medicina entre otras. Se podría decir¹ que **la termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones energéticas.**

La termodinámica es una ciencia exacta que se origina a mediados del siglo XVIII como consecuencia de una necesidad de describir, predecir y optimizar la operación de las máquinas de vapor. Las leyes de la termodinámica como las planteamos hoy son el resultado de más de 250 años de experimentación e interpretación teórica.



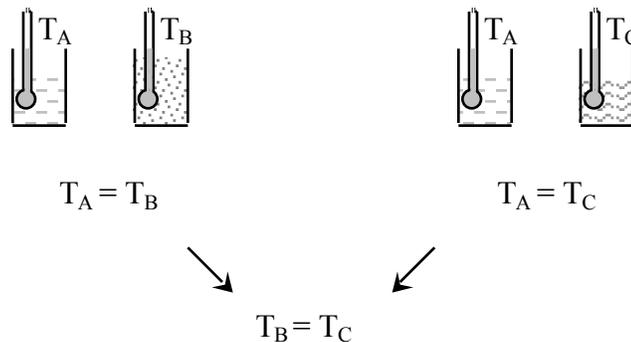
El hecho de que la termodinámica pretenda describir matemáticamente hechos observables nos da a nosotros una gran ventaja, ya que inadvertidamente conocemos muchos aspectos de nuestra propia experiencia cotidiana. La termodinámica se fundamenta en cuatro leyes universales denominadas las leyes cero, primera, segunda y tercera. Cronológicamente sólo la tercera está correctamente numerada. La segunda ley fue formulada en 1824 y la primera ley unos veinte años después. La tercera y la ley cero se enunciaron a comienzos del siglo XX.

En los siguientes párrafos vamos a hacer un ejercicio muy sencillo y simplista para que se den cuenta que ya, sin leer este

¹ La Real Academia de la Lengua Española la define como: “Parte de la física, en que se estudian las relaciones entre el calor y las restantes formas de energía”. Observe como termodinámica se define en función de “energía”, un término que apenas discutiremos varios capítulos más adelante.

libro, saben bastante de termodinámica, pero quizás no lo hayan reconocido. Supongamos que tenemos un termómetro común pero sin marcas. Hoy lo ponemos en un vaso de agua fría, lo dejamos reposar y marcamos el nivel del mercurio en el termómetro.

Al día siguiente repetimos la experiencia y el nivel del mercurio llega al mismo punto. ¿A qué conclusión podemos llegar? Nuestra intuición nos dice que ambos vasos estuvieron a la misma temperatura. Sin embargo ante las preguntas inocentes ¿Pero, qué es temperatura? ¿Por qué es esa afirmación válida? ¿Qué hace realmente un termómetro? quizás no tengamos una respuesta adecuada. Pronto la tendremos.



Imaginémonos ahora que tenemos tres vasos de agua marcados A, B y C. Usando el termómetro y el procedimiento descrito anteriormente observamos que A y B están a la misma temperatura y a su vez B y C están también a una misma temperatura. ¿Qué conclusión podríamos sacar sobre la relación de temperaturas entre los vasos A y C? Naturalmente y sin

ninguna sospecha afirmaríamos que los vasos A y C están a una misma temperatura.

Aunque los resultados nos parecen obvios, no lo son ni lo fueron para los científicos del siglo pasado. La transitividad de la temperatura es la llamada ley cero de la termodinámica y nos establece la base teórica para efectuar mediciones de temperaturas. Los primeros tres capítulos nos servirán para establecer un lenguaje común y para comenzar a establecer la relación entre las diversas propiedades termodinámicas de las sustancias.

Sigamos con los ejercicios mentales. Pensemos ahora en una cámara aislada como por ejemplo una cava de anime, en la cual colocamos dos vasos de agua a temperaturas distintas, digamos a 20 y 40 °C. Si los dejamos en reposo por un tiempo prudencial, ¿cuál será la temperatura final de los vasos? Nuestra intuición nos dice que el vaso frío se calentará a medida que el caliente se enfríe. Es posible que ambos lleguen a equilibrarse a una temperatura intermedia. Sin advertirlo hemos usado el principio de conservación de energía térmica, que es un caso especial de la primera ley de la termodinámica. En el quinto capítulo de este libro se trata su descripción detallada.



Consideremos otro caso cotidiano. Al echar azúcar al café, esta se disuelve sola. (Nosotros para acelerar el proceso, lo agitamos con una cucharilla. Una vez disuelta la azúcar, por más que esperemos el tiempo que queramos, el azúcar no se va a separar del café. Del mismo café vemos que su aroma se esparce poco a poco por todo el

cuarto, pero también sabemos que por sí solo, el aroma no se va a concentrar en un solo lugar. Por último, el café, inicialmente caliente se enfría, calentado en una mínima proporción el aire del cuarto (o el cuerpo de quien lo tomó). Sin embargo una taza de café no se puede calentar sola a cuenta de que se enfríe el medio ambiente.

Nosotros sabemos que en el párrafo anterior, las segundas opciones no ocurren en la naturaleza y sin embargo pudiesen cumplir con el principio de conservación de energía. Existe en la naturaleza solo una dirección en la cual ocurren los fenómenos. La segunda ley de la termodinámica nos aclara que solamente ciertos procesos y direcciones son posibles y que no todos aquellos que nosotros imaginemos son realizables aun cuando satisfagan las leyes de conservación de masa y energía. Los capítulos cinco y seis estudian en detalle la segunda ley. Los restantes capítulos del libro profundizan sobre las propiedades de sistemas puros.

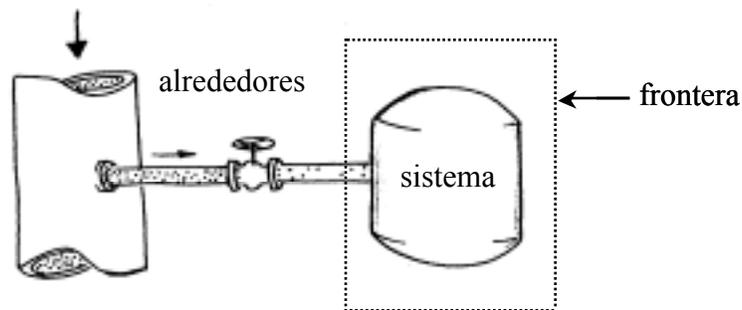
El conocimiento sobre el comportamiento de la materia es de suma importancia en los análisis de ingeniería. Turbinas, túneles de viento, plantas de potencia nucleares, motores de todo tipo, polímeros y sus mezclas, imanes superconductores, refinerías de petróleo, procesos biológicos, son sólo algunos ejemplos de sistemas que requieren de un análisis termodinámico. Cuando se realizan de manera sistemática, dichos análisis no son difíciles. **No es posible subestimar la importancia que tiene el uso de una metodología sistemática, sin la cual aun los problemas fáciles se pueden volver muy complicados.**

Comprender los conceptos y principios termodinámicos y desarrollar la habilidad de aplicarlos en los problemas típicos de ingeniería deberían estar entre los objetivos principales de cualquier curso básico de termodinámica.

Conceptos Básicos

Vamos a introducir una serie de definiciones y conceptos, algunos de los cuales parecerán de perogrullo y otros nuevos y poco claros. Es muy importante aprender a manejar estos conceptos y dominarlos completamente debido a que serán el lenguaje con el cual nos vamos a comunicar.

Sistema es una región del espacio definida por un observador. Todo aquello que no sea parte del sistema se considera los **alrededores**. Todo sistema está definido por

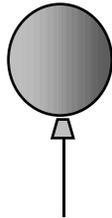


ciertas **fronteras** que pueden ser físicas o imaginarias.

Según las propiedades de estas fronteras el sistema se clasifica en cerrado o abierto. Sistema abierto es aquel que intercambia materia a través de sus fronteras. Una tetera hirviendo o un ser viviente son ambos ejemplos de sistemas que intercambian masa con los alrededores. Observemos que los sistemas abiertos pueden (y en general lo hacen) intercambiar energía (calor, trabajo, etc.) a través de sus fronteras. En ciertos textos se les da también el nombre de volúmenes de control.

El sistema cerrado, por contrapartida, será aquel en el cual no hay transferencia de masa a través de la frontera. De nuevo, estas fronteras pueden intercambiar diversas formas de energía y por ende, el sistema puede cambiar. Un ejemplo de un sistema cerrado podría ser el helio contenido en un globo que se calienta bajo la acción de la radiación solar. Es interesante notar que la frontera de este sistema no es rígida y por el contrario variará con el tiempo. Despreciando la difusión del gas a través de la membrana, el sistema sufrirá transformaciones, pero su masa se mantendrá constante. Un caso particular del sistema cerrado es aquel que no percibe influencias del medio ambiente; denominado sistema aislado. Si bien el sistema aislado es una idealización debido a la imposibilidad de construir fronteras completamente impermeables, ciertas aproximaciones reales son muy buenas. Por ejemplo, una lata de cerveza dentro de una cava de anime se comportaría como un sistema aislado.

sistema aislado: La lata de cerveza (el sistema) está aislada dentro de la cava de playa. (Siempre y cuando la niña no abra la cava...)

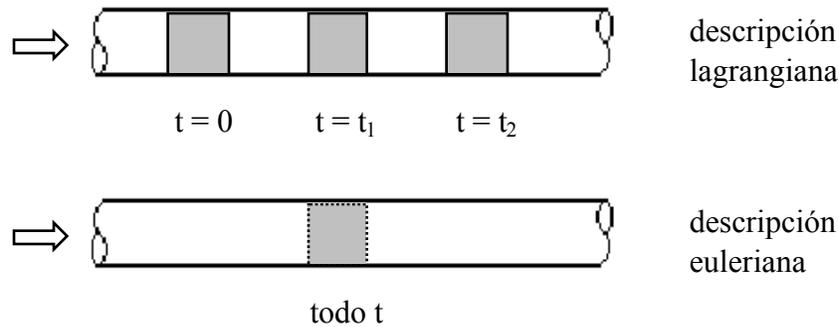


sistema cerrado: el sistema es el helio dentro del globo, la frontera del sistema (el latex del globo) es flexible pero impermeable a la masa.

sistema abierto: la frontera del sistema es la tetera, el sistema es el agua (líquido y vapor) dentro de ella.



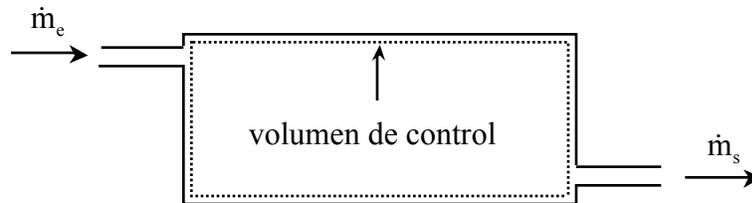
Los sistemas pueden no ser estáticos. De hecho, para el ingeniero, los sistemas en donde hay flujos, ya sea de materia o energía, son los de mayor interés. Cuando se desea analizar sistemas en movimiento existen dos tipos de descripciones.



Una de ellas, llamada la descripción lagrangiana, identifica un sistema cerrado y sigue su trayectoria. Esta clase de descripción es muy útil en la mecánica de sólidos. Por otro lado, podríamos identificar un volumen en el espacio y en este volumen establecer distintas ecuaciones de conservación. Este último enfoque se denomina descripción euleriana y se utiliza fundamentalmente en termodinámica y en el estudio de fenómenos de transferencia de momento, calor y masa. En el esquema se puede observar la dificultad que podría presentar la utilización de una descripción lagrangiana para analizar el flujo de agua por una tubería.

En el primer caso, el sistema se mueve en el tiempo por lo que su descripción completa requiere no solo del conocimiento de las propiedades intrínsecas del sistema sino adicionalmente de los datos de posición versus tiempo. El segundo caso en el cual el sistema está inmóvil es, en ese sentido, más sencillo de analizar.

Los sistemas eulerianos, llamados también **volúmenes de control**, son sistemas abiertos que sirven para analizar procesos dinámicos en los cuales hay velocidades y flujos, ambas cantidades asociadas al tiempo. De tal manera, en vez de utilizar cantidades totales de masa, será más cómodo referirnos a caudales. Un sistema típico sería:



en donde nuestro sistema es el volumen encerrado dentro de la línea punteada. Continuamente entra y sale materia del sistema. Para contabilizar el flujo de masa, sabemos que esta se debe conservar y que

$$\left[\begin{array}{c} \text{flujo de masa} \\ \text{que entra} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{flujo de masa} \\ \text{que sale} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{flujo de masa} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right]$$

en forma simbólica

$$\dot{m}_e - \dot{m}_s = \frac{dm}{dt}$$

Las cantidades con un punto (·) sobre ellas representan derivadas temporales o en términos físicos: flujos. Los subíndices (e) y (s) representan entradas y salidas al sistema

respectivamente. Los términos sin subíndices se refieren al sistema o volumen de control.

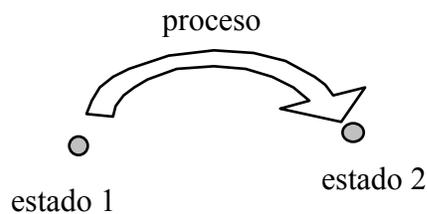
Para sistemas con múltiples entradas y salidas podríamos generalizar y obtener la ecuación de conservación de la materia; también llamada **ecuación de continuidad**:

$$\boxed{\sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = \frac{dm}{dt}} \quad 1.1$$

Propiedad termodinámica es una variable que cuantifica la situación de un sistema. Podemos clasificarlas en intensivas y extensivas. Serán intensivas aquellas que no dependen de la masa del sistema; por ejemplo el color, la temperatura, la presión. Aquellas que dependen de la masa del sistema como por ejemplo el volumen y el peso se denominan extensivas. La división de dos propiedades extensivas entre sí da como resultado una propiedad intensiva. Por ejemplo, la densidad definida tentativamente como la masa de un cuerpo entre su volumen (ambas propiedades extensivas) es una propiedad intensiva. Por convención, salvo la presión y la temperatura, las demás propiedades intensivas se representan con letras minúsculas a diferencia de las extensivas que se representan con mayúsculas.

Estado es la condición del sistema definida por sus propiedades termodinámicas. Si un sistema en dos momentos distintos presenta los mismos valores de sus propiedades, se dice que estuvo en el mismo estado en ambos instantes. Por tal motivo, a las propiedades termodinámicas a veces se les da el

nombre de propiedades de estado. Se denomina **proceso** a la transformación de un estado a otro, siendo el camino del proceso la serie de estados a través de los cuales pasa. Algunos procesos se caracterizan por mantener alguna variable termodinámica constante y por lo tanto se le asignan nombres especiales. Entre otros, se pueden mencionar los de la siguiente tabla:

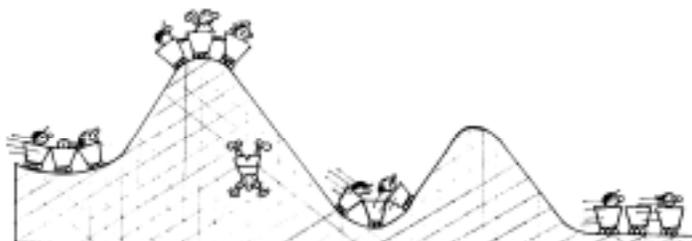


Proceso	Característica
isotérmico	temperatura constante
isobárico	presión constante
isocórico	volumen constante

Un **ciclo** es un proceso que comienza y termina en un mismo estado. Las propiedades varían durante el transcurso del ciclo, pero al volver al estado inicial todas las propiedades vuelven a tomar sus valores originales.

Se dice que un sistema está en **equilibrio** siempre y cuando no ocurran cambios en sus propiedades sin un estímulo externo. La experiencia nos dice que todos los cuerpos tienden a un estado de equilibrio siempre y cuando se aíslen de los alrededores por suficiente tiempo. El estado de equilibrio puede

ser inestable, metaestable, estable o neutro. La posición posible de un carrito de una montaña rusa es un ejemplo clásico:



El sistema en equilibrio estable tenderá a volver a su estado original aún después de una perturbación, a diferencia del estado inestable. Un sistema metaestable se comportará como un sistema estable siempre y cuando la perturbación sobre el sistema no sea lo suficientemente grande. Por ejemplo, una mezcla de oxígeno e hidrógeno se puede mantener inalterada por muchísimo tiempo, sin embargo, una chispa eléctrica produciría una explosión y el paso a otro estado de equilibrio.

Fase se define como una cantidad homogénea y uniforme de materia. Las fases encontradas con más frecuencia² en la naturaleza son la sólida, la líquida y la gaseosa. Por ejemplo, aun cuando el agua y el hielo tienen una composición uniforme, no

² Observe el uso de la frase “con más frecuencia”. Uno podría en principio reconocer otras fases con caracter propio como los geles (pastas de dientes); cristales líquidos (pantallas de computadoras portátiles) etc. Más aún, una misma sustancia puede presentar varias fases sólidas, como por ejemplo el grafito y el diamante, ambos fases sólidas del carbón.

van a tener una densidad igual y por lo tanto se consideran como dos fases distintas. Para una sustancia pura no pueden coexistir más de tres fases, no así para sistemas multicomponentes.

Un mol es la cantidad de materia en un número determinado de partículas. Al igual que cuando hablamos de huevos o naranjas la unidad “natural” de cuantificación es la docena, al hablar de átomos y/o moléculas el utilizar docenas, millones o miles de millones no tiene sentido. Por tal motivo se define el **mol** como la cantidad de materia contenida en un número de Avogadro (N_0) de moléculas, átomos o partículas, según sea el caso; donde

$$N_0 = 6,022 \cdot 10^{23} .$$

El **peso molecular (M)** es definido como la masa de un mol de átomos de una determinada sustancia:

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

donde m es la masa y n el número de moles.

La hipótesis original de Avogadro era que la masa correspondiente a un peso molecular correspondía a una misma cantidad de moléculas. Dándole el valor arbitrario de 1 al compuesto más ligero (el hidrógeno) y utilizando las relaciones que ofrecen las reacciones químicas se podría eventualmente estimar el peso molecular de las diversas sustancias. El número de moléculas en un peso molecular se denomina por lo tanto número de Avogadro. Este número fue desconocido para el

propio Avogadro. El físico inglés William Thomson (luego Lord Kelvin) tenía una manera de dar a entender a la gente la magnitud de este número. Imagínense que tenemos un vaso de agua donde todas las moléculas están marcadas de modo de hacerlas distinguibles de las demás moléculas de agua. Luego vaciamos este vaso en el océano y lo mezclamos. Una vez que todo el océano esté bien mezclado sacamos un vaso de agua y ¡en él encontraremos diez mil de las moléculas marcadas!

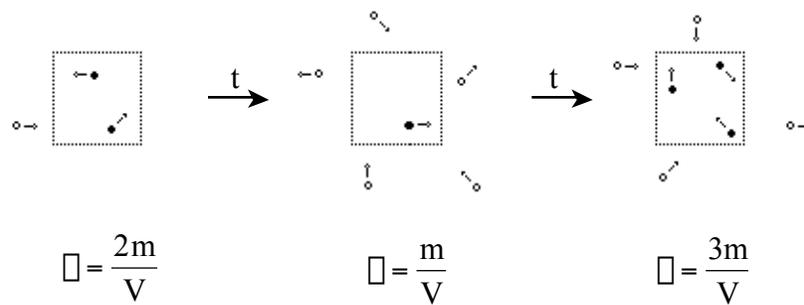
Propiedades P-v-T

En esta sección intentaremos definir y analizar algunas de las propiedades mensurables de mayor interés para los sistemas que utilizaremos.

Definamos tentativamente una propiedad llamada densidad (ρ) como la masa de un cuerpo entre su volumen (V):

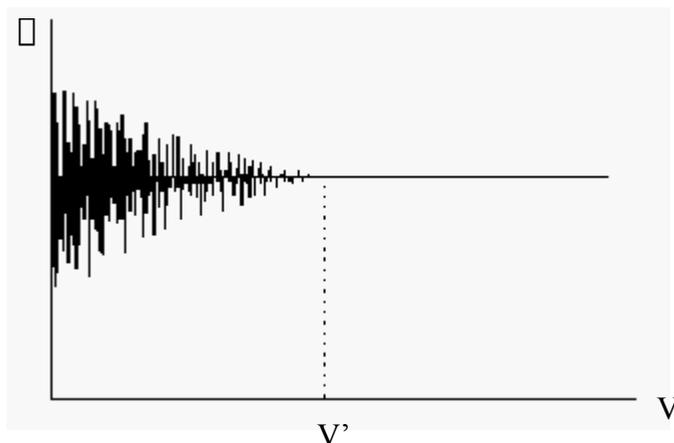
$$\rho = \frac{m}{V}$$

y tomemos un sistema arbitrario, por ejemplo un gas en un recipiente. Dentro de este recipiente consideremos un sistema formado por un pequeño cubo a través de cuyas paredes pueden salir y entrar las moléculas. Supongamos por último que tenemos la facultad de poder medir con infinita precisión tanto el volumen como la masa contenida dentro del cubo.



Estamos conscientes, aunque no lo podríamos observar, que aunque el gas se vea homogéneo, está formado por una cantidad astronómica de partículas en movimiento. Hagamos cada vez el cubo más pequeño y veamos que le pasa a la densidad. Mientras el cubo es lo suficientemente grande, la cantidad de partículas que salen y entran de él son despreciables frente al número total de ellas. Por tal motivo la densidad dentro del cubo permanecerá constante. Llegará el momento en que las dimensiones del cubo sean lo suficientemente pequeñas como para que la variación sea significativa, o sea que la entrada y/o salida de una partícula afecte el valor de densidad.

Si graficáramos la densidad calculada de esta manera en función del volumen del cubo, V , veríamos que para volúmenes grandes la densidad es constante, pero a medida que el volumen disminuye la entrada y salida de moléculas causaría una incertidumbre en la medición, llegando esa variación a ser significativa a volúmenes muy pequeños.



Existe un cierto valor de volumen (V') a partir del cual el sistema puede considerarse homogéneo y teniendo propiedades constantes, o sea que puede tratarse como una sustancia continua y única.

Esta idea física, llamada **concepto de continuo** permite separar dos grandes campos en la termodinámica: la clásica y la estadística. La termodinámica estadística o molecular toma en cuenta que la materia está formada por partículas, estudiando sus movimientos e interacciones para luego sacar promedios estadísticos que se reflejan en propiedades macroscópicas observables. Como es de esperarse, debido a la gran cantidad de moléculas que intervienen aun en el sistema más simple posible, estos cálculos son extremadamente complejos y requieren de

conocimientos matemáticos y estadísticos sólidos. Por otro lado, la termodinámica clásica o macroscópica no toma en cuenta el fenómeno molecular. Su desarrollo se lleva a cabo sin realizar suposiciones con respecto a la naturaleza de la materia y se basa en el análisis de las propiedades mensurables y de las interacciones de los sistemas como conjuntos. Este curso se dedica exclusivamente a la termodinámica clásica y por lo tanto consideraremos a la materia como un ente completamente homogéneo salvo en los casos que una visión del fenómeno a nivel molecular permita aclarar y entender los conceptos.

Con la ayuda del concepto de continuo podemos definir adecuadamente la **densidad** (ρ) como el límite de la relación de la masa de un sistema entre su volumen, cuando el volumen se hace lo más pequeño posible sin perder su homogeneidad (V), o sea sin entrar en la “escala” microscópica:

$$\rho = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{m}{V} \quad 1.2$$

La unidad³ S.I. de densidades es el kg/m³.

Por otro lado, el **volumen específico** (v) se puede definir como el inverso de la densidad,

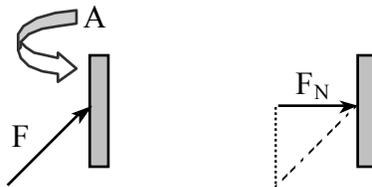
³ Ojo, que esta unidad no es usual. ¿Cuál es la densidad del agua a condiciones normales? - Uno – responde el estudiante despistado. Pues no. en estas unidades corresponde a 1000 kg/m³. El valor unitario corresponde a g/cm³, la unidad de uso común en química y biología.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad 1.3$$

y sus unidades S.I. serán el m^3/kg . Similarmente se acostumbra definir una propiedad asociada, llamada **peso específico** (ρ_g) como la densidad por la magnitud de la aceleración de gravedad (g), $\rho_g = \rho g$, cuyas unidades S.I. serán el N/m^3 .

Es común hablar en ingeniería de gravedad específica (d); definida como la relación entre la densidad de un cuerpo dividida entre la densidad del agua. La notación comúnmente específica las temperaturas a las cuales se refieren las mediciones como super- y subíndices de la letra “d”. Este concepto tiende a confundir al estudiante ya que como la densidad del agua es aproximadamente $1 \text{ g}/\text{cm}^3$, el valor numérico de la gravedad específica es muy similar a la de la densidad expresada en estas mismas unidades.

La **presión** (P) se define como el cociente de la componente normal de una fuerza dada (F_N) entre el área sobre la cual actúa en el límite cuando dicha área sea lo suficientemente pequeña (A'),



$$P = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{F_N}{A} \quad 1.4$$

Microscópicamente la presión es el resultado de los choques elásticos de las moléculas con las paredes del recipiente que las contiene y por tal motivo de debe apelar de nuevo al concepto de continuo para definirla apropiadamente.

Debido a que la presión se define usando una componente muy específica de la fuerza actuante, la presión es una magnitud escalar que a diferencia de una fuerza no posee ni dirección ni sentido. En un sistema en equilibrio⁴, si la presión es constante, ésta se aplica de manera uniforme y normal sobre todas las fronteras del mismo. En la página web de este libro (“El teorema de Pascal”) se expande un poco este tema. Es conveniente leerlo una vez que se dominen los conceptos básicos.

La unidad de presión es el $\text{kg/m}\cdot\text{s}^2$, que se le da el nombre de Pascal (Pa). Una presión de 1 Pa es relativamente pequeña en comparación con las presiones a las cuales estamos acostumbrados, por lo que en ingeniería se utiliza mucho sus múltiplos, ya sea el kPa o el MPa.

Los instrumentos utilizados para medir presión se conocen comúnmente como manómetros. El manómetro más sencillo y el primero utilizado históricamente consiste en balancear la presión

⁴ Adicionalmente habría que hacer la anotación de que nos referimos a un sistema estático. Por ejemplo, para un fluido transportado en una tubería, la presión medida en dirección del flujo es distinta a la medida perpendicular a la pared de la tubería.

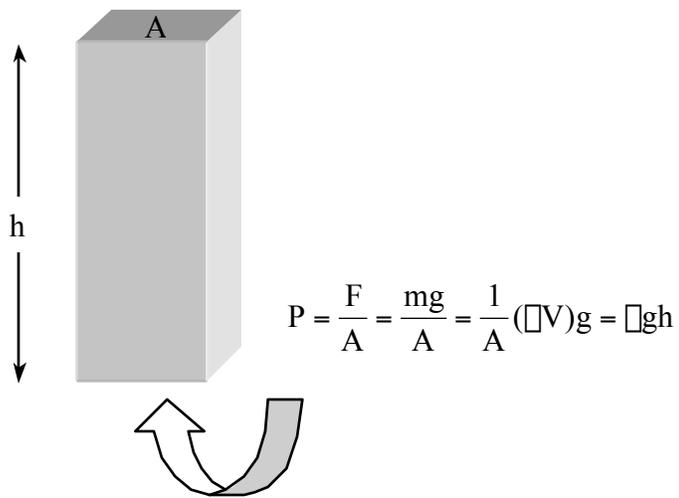
en un sistema con una columna fluida. De los principios de la hidrostática se puede concluir que la presión ejercida por una columna de fluido en reposo será

$$dP = - \rho_g dz$$

en donde (dz) es un diferencial de desplazamiento en sentido de la gravedad. Integrando dicha ecuación podemos obtener que dentro de un mismo fluido la diferencia de presión entre dos puntos separados por una elevación (h) será proporcional a dicha altura, a la aceleración de gravedad y a la densidad del fluido.

$$\Delta P = \rho gh \quad 1.5$$

La ecuación anterior se puede deducir empíricamente, calculando el peso de una columna de material por unidad de área de su base:



Notemos que esta expresión indica que a una misma altura dentro de un mismo fluido en reposo la presión es constante. Además, la presión en la base de una columna es igual a la presión en la parte superior de la misma más una cantidad proporcional a su altura. Debido a la forma como se efectúa la integración esta altura se debe medir como una diferencia de cota positiva en sentido de la gravedad.

En este punto podemos señalar mediante un ejemplo una clara distinción entre los líquidos y los gases⁵. Para un líquido, por ejemplo agua, una columna de 10 m produce en su base una presión de

$$\Delta P = \rho gh = 1000 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 10 \text{ m} = 98100 \text{ Pa}$$

mientras que una columna similar de aire solo produce una presión de

$$\Delta P = \rho gh = 1,2 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 10 \text{ m} = 118 \text{ Pa}$$

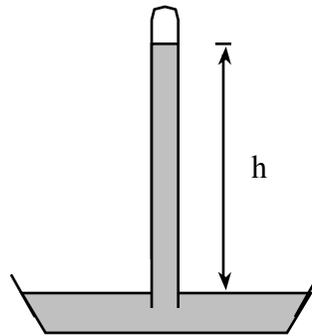
o sea órdenes de magnitud menor. Para efectos prácticos podemos considerar que **el peso de una columna de gas es despreciable** a menos que las columnas sean de una magnitud de cientos de metros. Una ilustración clara de este hecho es la existencia de la **presión atmosférica** (P_{atm}). Los “kilómetros de gas” por encima de nosotros ejercen una presión de aproximadamente:

⁵ En la página web “¿Qué es un gas?” hay una discusión interesante sobre este tema.

$$P_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa}$$

Esta presión varía de punto a punto en la tierra y además puede variar con la temperatura y las condiciones climatológicas. El valor dado es tomado como un número estándar. Una manera de medir la presión atmosférica con precisión es utilizando un instrumento denominado barómetro inventado por Torricelli en 1643.

En su forma más elemental, un barómetro se construye llenando un tubo cerrado por un extremo con el fluido de trabajo. Tapando el extremo abierto, el tubo se invierte y se sumerge el parcialmente en un recipiente que contiene una cantidad adicional de fluido. Al destapar el extremo abierto, la columna desciende creando una zona de “vacío” en la zona superior. El barómetro mide la diferencia de presión entre la atmósfera y el vacío. La altura (h) de la columna es proporcional a la presión atmosférica ya que $(P_{\text{atm}} - 0) = \rho gh$. Para limitar la altura se utiliza el fluido más denso conocido, el mercurio. La presión hallada de esta manera se denomina presión barométrica y viene comúnmente expresada en milímetros de mercurio (mm Hg) o torr.



Ejemplo: *Un barómetro de vino*

Torricelli utilizó diversos líquidos como fluidos barométricos, entre ellos el vino, muy abundante en Italia. Si se estima la densidad del vino en 900 kg/m^3 , ¿Cuál sería la altura mínima requerida de un barómetro de vino?

Solución: En un barómetro, la presión atmosférica se mide como

$$P_{\text{atm}} = \rho g h$$

Para el barómetro de mercurio la columna tendrá una altura de 760 mm (en condiciones estándar). Como tanto un barómetro de mercurio como uno de vino miden la misma presión:

$$\rho_{\text{vino}} g h_{\text{vino}} = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}}$$

$$h_{\text{vino}} = \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{vino}}} h_{\text{Hg}} = \frac{13600 \text{ kg/m}^3}{900 \text{ kg/m}^3} 760 \text{ mm}$$

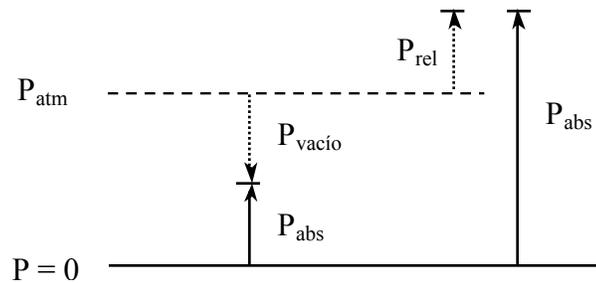
$$h_{\text{vino}} = 11848 \text{ mm} \approx 12 \text{ m}$$



¡Con razón no hay barómetros de vino!

Con la medición de la presión se presenta un inconveniente de tipo práctico. La mayoría de los instrumentos de medición se calibran de modo de marcar cero en el ambiente; de modo que realmente miden la diferencia de presión frente a una presión tomada como referencia (generalmente la presión

del medio ambiente). Como nosotros sabemos, existe una presión atmosférica equivalente a 101 kPa aproximadamente, (dependiendo del sitio) que es justamente la que normalmente se toma como punto de comparación. Esto nos obliga a hablar de presiones relativas (P_{rel}) y absolutas (P_{abs}). Las presiones referidas al cero absoluto (el vacío perfecto) se denominan **presiones absolutas** mientras que aquellas que se refieren a una presión de referencia, generalmente tomada como la presión atmosférica se les da el nombre de **presiones relativas**.



Es claro ver que la conversión consistirá en sumarle al valor de la presión relativa la presión de referencia para obtener el valor absoluto. En caso que la presión de referencia sea la atmosférica se tiene que:

$$P_{abs} = P_{atm} + P_{rel}$$

La presión relativa pudiera en teoría ser negativa para presiones menores que la atmosférica. En tal caso se utiliza el valor absoluto $|P_{rel}|$ el cual se denomina presión de vacío ($P_{vacío}$). En este caso la equivalencia será:

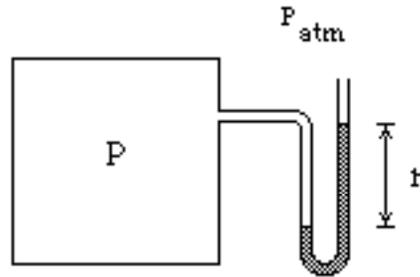
$$P_{\text{abs}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{vacío}}$$

En cursos de termodinámica manejaremos presiones absolutas. Sin embargo en la industria y en la práctica se trabaja casi exclusivamente con la presión manométrica o relativa debido a la forma como se realizan las mediciones. La medición de presiones se hace utilizando los llamados manómetros, habiendo muchos tipos, dependiendo del principio de operación. Entre los más frecuentes están los manómetros diferenciales de líquido o piezómetros, los de tipo Bourdon o de reloj, y los sensores eléctricos o transductores de presión.



Manómetro tipo
Bourdon o de reloj

Si uno balancea la presión de un sistema con una columna fluida, puede calcular con relativa facilidad la presión del sistema. Si el sistema está estático, la diferencia de presión entre el punto más alto de la columna de fluido (que es igual a la presión atmosférica) y el punto en que el fluido está en contacto con la presión interna (considerada constante) será igual a la altura del fluido por su peso específico.

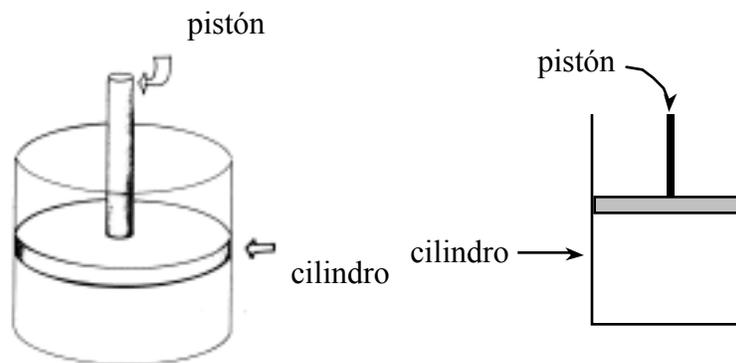


$$\Delta P = P - P_{\text{atm}} = \rho gh$$

$$P = P_{\text{atm}} + \rho gh$$

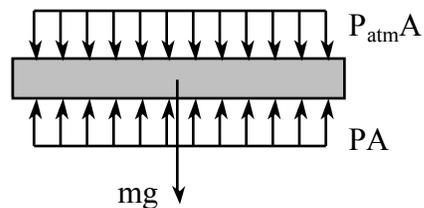
La proporcionalidad entre la presión y la altura de una columna de fluido, permite usar unidades como milímetros de mercurio (mm Hg), pulgadas de agua (in H₂O) y otras similares para medir presiones. Estas unidades son especialmente apropiadas para medir presiones bajas o de vacío.

Este es el momento apropiado para presentar a un dispositivo conceptualmente importante desde el punto de vista de la termodinámica: el **sistema cilindro-pistón**. Su importancia radica en que dentro de él podemos estudiar el comportamiento volumétrico de una sustancia con relativa sencillez. Tal como el nombre lo indica el conjunto está formado por un cilindro hueco con paredes rígidas y fijas. La “tapa” o émbolo se denomina pistón y en general tiene libertad de movimiento. Se supone que no hay fugas y que entre el pistón y el cilindro no hay roce.



La única parte del sistema que tiene movilidad es el pistón. Por tal motivo el volumen del sistema se calcula rápidamente multiplicando su área interna (constante) por la posición o altura del émbolo. La presión se puede calcular también de una manera sencilla: Un diagrama de cuerpo libre del pistón nos muestra que las fuerzas que actúan sobre él son la presión atmosférica por el área, el peso del propio pistón y la presión interna por el área:

Si el pistón no presenta aceleración, el balance de fuerzas sobre él será:



$$\sum_i F_i = PA - P_{\text{atm}}A - mg = 0$$

de donde

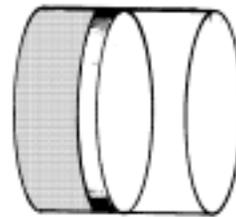
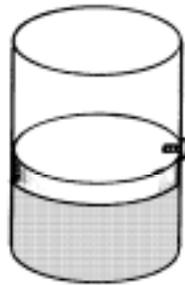
$$P = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{A}$$

Es importante destacar que las presiones no se pueden sumar mientras que las fuerzas, por ser magnitudes vectoriales sí pueden sumarse algebraicamente.

Con un sistema en el cual el pistón está restringido por culpa de un pasador o topes en general no pueden realizarse igualdades. La figura da cuenta de otras dos posibilidades.

$$P \geq \frac{mg}{A} + P_{\text{atm}}$$

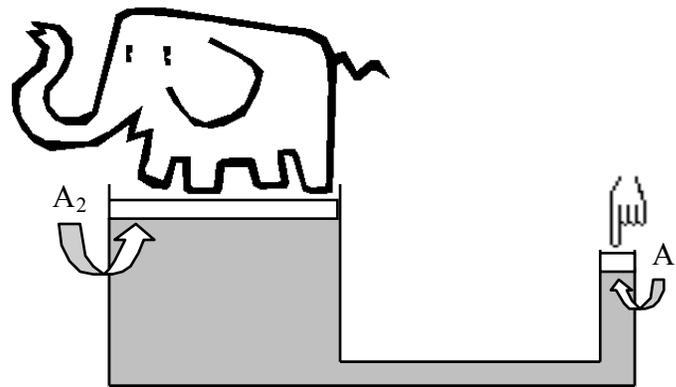
$$P = P_{\text{atm}}$$



Ejemplo: *Levantemos un elefante con un dedo*

Arquímedes dijo “Dadme un punto de apoyo y levantaré el mundo” refiriéndose al levantamiento de un peso utilizando una palanca. Diseñe una manera de levantar un elefante de peso aproximado 3 toneladas usando la fuerza de un dedo, aproximadamente 5 N, sin usar una palanca.

Solución: Un esquema posible podría ser el uso de un dispositivo de dos cilindros con dos pistones de distinta área: A_1 y A_2 como el de la figura.



Si colocamos dentro del dispositivo un líquido incompresible, por ejemplo un aceite y suponiendo que no hay movimiento, el balance de fuerzas, despreciando el peso de los pistones, será para el émbolo de la izquierda:

$$m_{\text{elefante}} \cdot g = P_{\text{aceite}} \cdot A_2$$

y para el émbolo de la derecha

$$5 \text{ N} = P_{\text{aceite}} \cdot A_1$$

Dividiendo ambas ecuaciones se obtiene que la relación de áreas debe ser

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{3000 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2}{5 \text{ N}} = 5880$$

de modo que haciendo presión con un dedo sobre un área de 1 cm^2 (un botón) se podría levantar un elefante colocado en una plataforma de $6000 \text{ cm}^2 = 0,6 \text{ m}^2$, por ejemplo, un émbolo de solo $0,87 \text{ cm}$ de diámetro.

Este es el principio básico utilizado en muchos equipos comerciales, como por ejemplo los gatos hidráulicos usados para levantar carros.

Discutiremos ahora otra propiedad termodinámica de singular importancia: la **temperatura** (T). La temperatura es una dimensión básica⁶ cuyo concepto no intentaremos definir⁷ y se tomará como intuitivo.

⁶ En la página web “Conversión de Unidades” se discute qué significa una dimensión y su relación con las magnitudes y las unidades.

⁷ La temperatura tiene una definición termodinámica precisa pero para obtenerla se necesitan herramientas que todavía han de verse en otros capítulos.

El concepto de temperatura nace históricamente con la necesidad de cuantificar las sensaciones de calor y frío. Hoy en día sabemos que a escala microscópica, la temperatura es una medida del movimiento y del estado de vibración molecular de una sustancia. Por ejemplo, para gases a baja presión la temperatura es proporcional a la velocidad promedio de las moléculas.



Hay que tener precaución con la asociación de temperatura con velocidad de las moléculas, pues solo es cierto para un gas. Por ejemplo, un sólido y un gas pueden estar a la misma temperatura, pero en el gas las moléculas están moviéndose caóticamente mientras que en el sólido son parte de una estructura donde prácticamente no hay traslación de las moléculas.

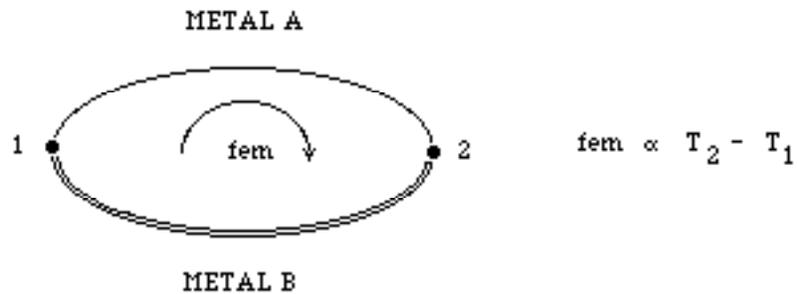
El principio básico de la medición de temperaturas se fundamenta en el hecho de que al poner en contacto dos cuerpos el estado de excitación térmica se homogeneiza pasado cierto tiempo. Desde el punto de vista macroscópico las propiedades de dichos cuerpos dejan de variar con el tiempo y se puede decir que se ha alcanzado un **equilibrio térmico**. Debe tenerse cuidado de notar que las propiedades termo-dinámicas de los cuerpos no tienen porque hacerse iguales. Por ejemplo, al contactar dos metales distintos, sus densidades no tienen porque hacerse iguales al alcanzar el equilibrio térmico, sin embargo pueden haber variado hasta alcanzarlo.

Se dice que cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico sus temperaturas son iguales. Esta definición no necesariamente concuerda con el hecho de que ambos cuerpos se sientan igual de fríos o calientes. La percepción táctil de la temperatura es muy subjetiva y está condicionada a otras propiedades como la velocidad de transferencia de calor. Por ejemplo al tocar el metal y la madera de un pupitre estos se sienten distintos entre sí. Ambos están en equilibrio térmico ya que han estado en contacto entre sí por un tiempo considerable; pero los metales parecieran estar más fríos.

La **ley cero de la termodinámica** establece que el equilibrio térmico es una propiedad transitiva. Si dos cuerpos A y B están en equilibrio térmico y a su vez B está en equilibrio térmico con otro cuerpo C; entonces A y C están también en equilibrio térmico. La ley cero nos va a permitir garantizar la reproducibilidad de las mediciones de temperatura. Ella, unida con el hecho experimental que ciertas propiedades físicas como volumen, conductividad eléctrica, etc. varían con la temperatura nos va a permitir construir elementos de medición de temperatura llamados termómetros.

En la industria encontramos comúnmente los termómetros de bulbo y los termopares o termocuplas. Los primeros se basan en el hecho de que la variación de volumen de los líquidos es en muchos casos proporcional a la temperatura. (Esto es más acertado para los metales, de allí que el fluido más común para los termómetros de bulbo sea el mercurio). Los segundos se fundamentan en el fenómeno de que si ciertos metales se ponen

en contacto en dos puntos a temperaturas distintas se produce una fuerza electromotriz (fem) que es proporcional a la diferencia de temperaturas.



Solo con algunos metales y aleaciones se puede, mediante este esquema, obtener fuerzas electromotrices factibles de ser medidas con comodidad. Ejemplos comunes son los termopares de hierro/constatán; cromo/alumel y platino/platino-rodio.

En general, dada una propiedad que varíe con la temperatura, ésta se puede utilizar para construir un termómetro. Veamos algunos otros ejemplos comunes:

TERMÓMETRO	PROPIEDAD
gas (V constante)	presión
bulbo	expansión de volumen
termopar	fuerza electromotriz
termistor	resistencia eléctrica
pirómetro	emitancia radiante

En este punto tenemos ya el principio termodinámico y el instrumento para medir temperaturas. Aparentemente faltaría fijar una unidad y/o un punto de referencia para poder proceder a medir temperaturas. Sin embargo, este punto no es tan sencillo como parece. Remontémonos a mediados del siglo XVII, donde se realizaron los primeros experimentos de calorimetría. ¿Qué punto de referencia tomaríamos?

Un lector inadvertido diría:

- *El punto de fusión del hielo.* -

Pero en la Europa de los 1600s la mayor parte del año era difícil obtener hielo...

- *Bueno* -, respondería, - *Quizás el punto de ebullición del agua.* -

Pero este varía de día a día y de ciudad a ciudad...

Así pues, hay que tener un poco de cuidado al escoger el estado de referencia. Este debe no solamente ser preciso sino además reproducible y constante. Los primeros puntos de referencia usados históricamente fueron:

- la temperatura del cuerpo humano
- el punto de fusión de la mantequilla
- el agua más caliente que se puede aguantar en la mano

Hoy en día los puntos de referencia de temperatura son mucho más sofisticados. En general se reportan como el punto

de cambio de fase de una sustancia pura a una presión determinada. El ejemplo más común es el punto de ebullición del agua destilada a nivel del mar. Otros ejemplos son:

SUSTANCIA	CAMBIO DE FASE	T (°C)
Nitrógeno	líquido-vapor	-196,15
Galio	líquido-vapor	29,7646
Agua	líquido-vapor	100,00
Azufre	líquido-vapor	444,60
Antimonio	sólido-líquido	630,50
Plata	sólido-líquido	960,80
Oro	sólido-líquido	1064,18

No solamente es el estado de referencia o punto de calibración importante sino además, el valor numérico dado en cada punto es esencial, pues se define con ello la escala de temperatura. A mediados de los 1600s en Europa el termómetro de bulbo estaba bien difundido, pero con la desventaja de que cada fabricante le instalaba la escala de medida que él deseaba. Un diseño popular le asignaba 1 a la temperatura ambiente con ocho grados de calor por encima y ocho de frío por debajo. Entre otras escalas podríamos destacar aquella sugerida por el astrónomo danés Ole Rømer que le asignaba $7\frac{1}{2}^{\circ}$ al punto de hielo y $22\frac{1}{2}^{\circ}$ a la temperatura del cuerpo humano. Para esa época, un fabricante de instrumentos, Gabriel Fahrenheit, fabricó termómetros en base a esta escala multiplicada por cuatro (para eliminar las fracciones). En dicha escala una mezcla de agua de mar se congela a 0° y la temperatura del cuerpo es del orden de 96° . Pronto se adoptaron para esta escala puntos de calibración más precisos como el punto de fusión y ebullición



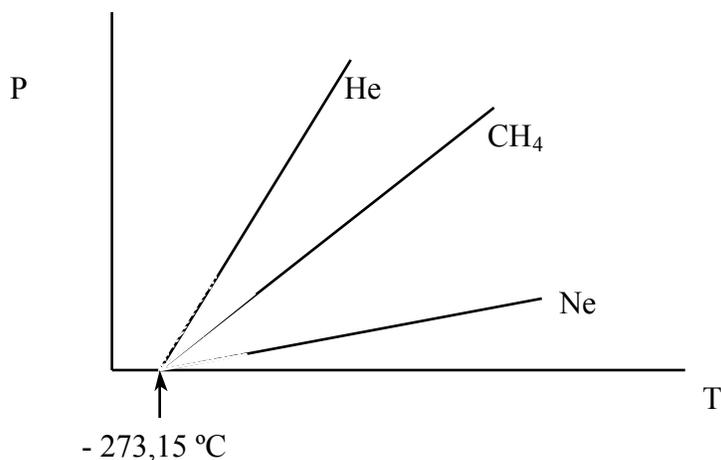
del agua, 32° y 212° respectivamente. Mientras la escala de Fahrenheit se hacía popular en Inglaterra y Holanda, el francés Réaumur, en 1731, presenta un termómetro de vino (vino tinto francés, naturalmente) calibrado en 0° para el punto de hielo y 80° para el agua hirviendo. Por más de cien años su uso en Francia fue común. Por esa época el astrónomo sueco Andrés Celsius sugirió una división de 100 grados entre los dos puntos de cambio de fase del agua. Curiosamente, la escala originalmente propuesta por Celsius, llamada antiguamente escala centígrada, marcaba 100° para el punto de congelación del agua y 0° para el punto de ebullición. A mediados de 1800 se podían comprar termómetros con 18 tipos distintos de escalas.

Hoy en día, en la práctica se trabaja con dos escalas de temperatura: la escala Celsius ($^{\circ}\text{C}$) y la escala Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$). Las dos escalas se relacionan de manera lineal, pero tanto la unidad en sí como el punto al cual se le asigna el cero son distintos. De tal manera para cambiar una medición de temperatura de una escala a otra se utiliza la siguiente relación:

$$T (\text{en } ^{\circ}\text{F}) = 1,8 T (\text{en } ^{\circ}\text{C}) + 32 \quad 1.6$$

Es posible demostrar que existe un punto mínimo posible de temperatura al cual se le podría asignar el valor de cero absoluto de temperatura. Una manera empírica de llegar a esta conclusión es hacer un gráfico de presión contra temperatura para un gas a baja

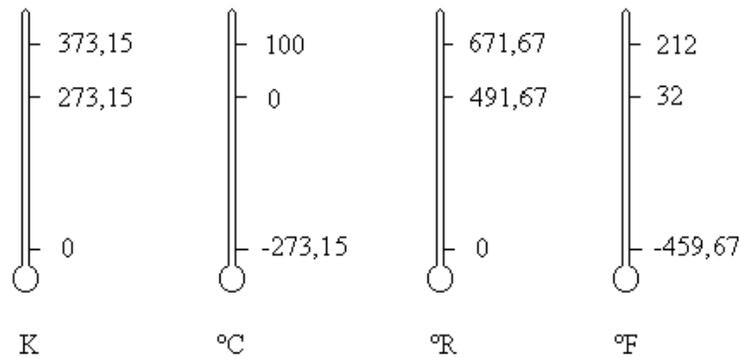
presión contenido en un recipiente rígido. Si bien todavía no hemos visto la relación entre temperatura, presión y volumen, para la situación descrita, el volumen del gas varía linealmente con la temperatura. Uno pudiera ir bajando la temperatura y graficando tanto la temperatura como la presión.



Tarde o temprano el gas condensará, por lo que el experimento no se puede llevar a cabo hasta el extremo de mínima temperatura. La extrapolación de las rectas hasta una presión nula indica que en un sistema gaseoso no se podría obtener una temperatura menor a $-273,15\text{ °C}$ independientemente del gas utilizado. Sería así muy racional usar este punto como el cero de una escala de temperatura. Es esta justamente la base de las escalas termodinámicas o **escalas absolutas de temperatura**.

Microscópicamente hablando, si la temperatura se asocia al grado de movimiento molecular, es teóricamente posible que exista un punto en el cual las moléculas se mantengan estáticas. No tendría sentido hablar de temperaturas menores que esta. Más adelante, al discutir la segunda ley de la termodinámica se hace énfasis en este punto y se podrá aclarar como la temperatura y las escalas de temperatura se asocian a la variación de la energía de un cuerpo.

Las escalas⁸ Kelvin (K) y Rankine (°R) usan una unidad cuya magnitud es la misma de las escalas Celsius y Fahrenheit respectivamente pero ubican el valor cero en el cero absoluto. La relación entre las diversas escalas se puede observar en la figura.



Se debe tener mucho cuidado al hacer conversión de unidades que involucren términos de temperatura. Cuando

⁸ La escala Kelvin es la única escala de temperatura que no lleva el símbolo de grado (°), haciendo énfasis así de que es la escala absoluta del Sistema Internacional.

aparecen temperaturas dentro de una unidad secundaria, esta debe ser tratada como una variación de temperatura.

Ejemplo: *Conversión de unidades*

La conductividad térmica se suele expresar como BTU/h·ft²(°F/in). Halle el equivalente de esta unidad en SI y su factor de conversión.

Solución: La unidad correspondiente en SI será el J/s·m·K. Haciendo la conversión por los métodos usuales (como se ejemplifica en la página web, “Conversión de Unidades”):

$$1 \frac{\text{BTU} \cdot \text{in}}{\text{h} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \left| \frac{1055 \text{ J}}{1 \text{ BTU}} \right| \left| \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}} \right| \left| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right| \left| \frac{1 \text{ ft}}{0,3048 \text{ m}} \right| \left| \frac{1^\circ \text{F}}{1^\circ \text{R}} \right| \left| \frac{1,8^\circ \text{R}}{1 \text{ K}} \right|$$

$$= 0,1442 \text{ J/s} \cdot \text{m} \cdot \text{K}$$

Las últimas dos conversiones son importantes de destacar: La penúltima indica que la magnitud del grado Fahrenheit es la misma que la del Rankine. La última indica que el grado Rankine es de menor tamaño que el Kelvin por un factor de nueve a cinco, por lo que $1,8^\circ \text{R} = 1 \text{ K}$. Observemos de todas maneras que para convertir una temperatura dada en grados Rankine a Kelvin debemos dividirla entre 1,8. (Esto suena raro, no? piénselo bien y saque cuentas.) Compare con la “fórmula” que habíamos visto (ecuación 1.6).

Debemos tener claro que convertir unidades que involucren temperaturas no es lo mismo que cambiar de escalas de temperatura.

Problemas

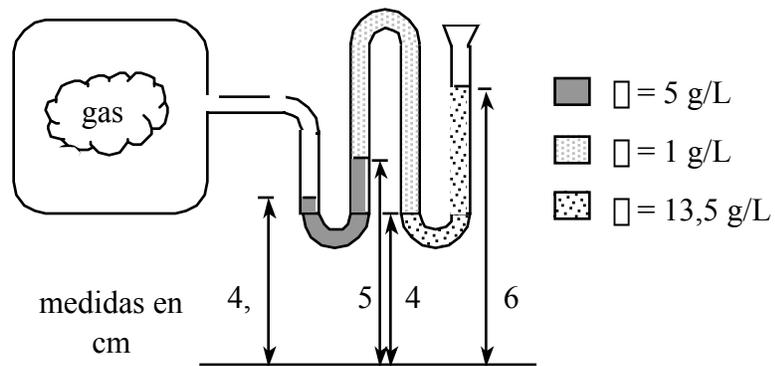
1.1 ¿A qué temperatura dan el mismo valor numérico las escalas de temperatura Celsius y Fahrenheit?

1.2 Un operario de una industria se introduce dentro de un tanque presurizado con un manómetro en la mano. La presión dentro del tanque es de 5 bar (absolutos). Si la presión atmosférica es de apenas 750 mmHg, ¿Qué lectura (en kPa) marcará el manómetro?



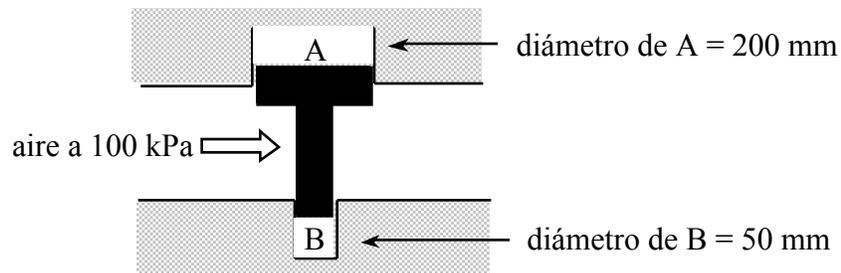
1.3 La constante universal de los gases tiene en unidades SI el valor de 8,31451 J/mol K. Halle el valor de la constante en las siguientes unidades: a) mmHg L/mol K b) kW h/lbmol °R c) psi ft³/lbmol °R d) BTU/lbmol °R e) kcal/kmol K. (Lea el apéndice B “Conversión de Unidades” antes de resolver este problema)

1.4 A un recipiente conteniendo un gas se le conecta un manómetro de tres fluidos como se muestra en la figura.



Determine la presión absoluta y relativa del gas.

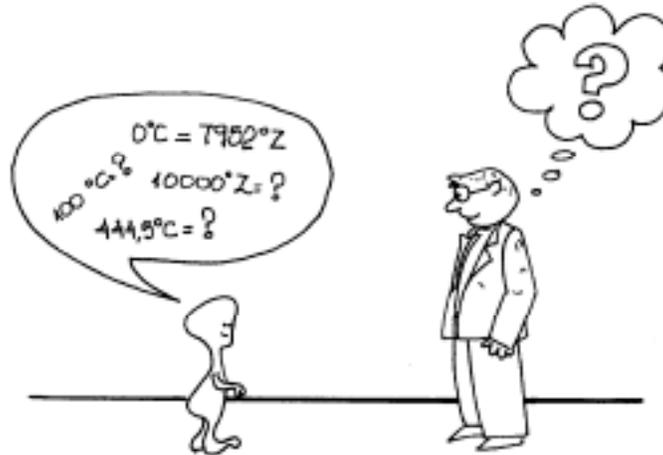
1.5 Dos cilindros (A) y (B) están conectados por un pistón como el que se muestra en la figura. El cilindro (B) contiene un gas mientras que el cilindro (A) contiene un líquido a 400 kPa. Si la masa del pistón es de 10 kg y la presión atmosférica es de 100 kPa calcule la presión en (B).



1.6 Determine la presión en el casco de un submarino sumergido 50 m bajo el nivel del mar si la gravedad específica del agua de mar es de 1,025 y la presión barométrica es de 76 cm de mercurio.

1.7 La escala barométrica más común es la de milímetros de mercurio (mmHg). Sin embargo, en el sistema inglés es común hablar de pulgadas de agua ($\text{in H}_2\text{O}$). ¿A cuántos Pa corresponde una pulgada de agua?

1.8 Unos pequeños hombrecitos verdes nos han dicho que su escala absoluta es de tipo lineal (de acuerdo a la matemática terrestre) y a la temperatura de 7592 “Zank” ($^{\circ}\text{Z}$) se derrite el hielo en la tierra.



a) A cuántos $^{\circ}\text{Z}$ hierve el agua en la tierra? b) ¿A qué temperatura en $^{\circ}\text{C}$ corresponden 10 mil $^{\circ}\text{Z}$? c) Por razones de seguridad en su nave, los hombrecitos verdes deben saber al punto de fusión del azufre ($444,5^{\circ}\text{C}$) en la tierra en su escala de temperatura. Ayúdelos.



1.9 De paseo en primavera por Paris, la radio informa que mañana la presión atmosférica será de 980 milibar. ¿Irá a llover?

2

COMPORTAMIENTO VOLUMÉTRICO DE LOS FLUIDOS

"Explicame despacio que soy lento para entender."
Albert Einstein

Descripción de sistemas puros

En este libro introductorio, trabajaremos exclusivamente con sustancias puras. Una **sustancia pura** es el sistema más sencillo que podríamos idear y estaría constituido por un solo componente químico que puede estar en una o varias fases a la vez. Por ejemplo, según nuestra definición un vaso con hielo y agua será una sustancia pura. Ejemplos de sustancias puras son el oxígeno, el amoníaco, el diclorodifluorometano (Freón-12), etc. La arena sería un ejemplo claro de una mezcla que no es una sustancia pura.

Hay casos particulares en que una mezcla puede ser modelada como una sustancia pura. Para ello se debe cumplir

que se mantenga en una sola fase. El caso más común de estos que veremos será el aire, que siempre y cuando las condiciones no permitan la aparición de otra fase, será considerado como una sustancia pura⁹.

Lo más interesante del sistema de componente puro es su descripción. Podríamos definir un estado termodinámico especificando todas las propiedades que pudiéramos medir o que se nos ocurrieran por ejemplo: volumen, masa, temperatura, presión, color, peso, etc., sin embargo, esto no es necesario. El **postulado de estado** nos indica que al especificar dos variables intensivas independientes definimos completamente el estado termodinámico de un sistema compuesto por una sustancia pura.

El estudio y el conocimiento del comportamiento de las sustancias puras nos va a servir de base para entender las mezclas. El comportamiento de todas las sustancias es cualitativamente similar; por ejemplo casi todas presentan una fase gaseosa, condensan, solidifican, etc. Por supuesto, las condiciones a las que lo hacen son distintas.

El hecho de que con dos variables independientes definimos un sistema simple nos sugiere que esa información la podemos plasmar en un sistema cartesiano, incluso, podemos seguir el camino de los procesos en un eje coordenado.

⁹ La razón de esta última restricción es que al existir una mezcla multicomponente en dos fases en equilibrio, las composiciones del vapor y del líquido no necesariamente serán iguales y el sistema como tal no será homogéneo en composiciones y por lo tanto será más difícil de describir.

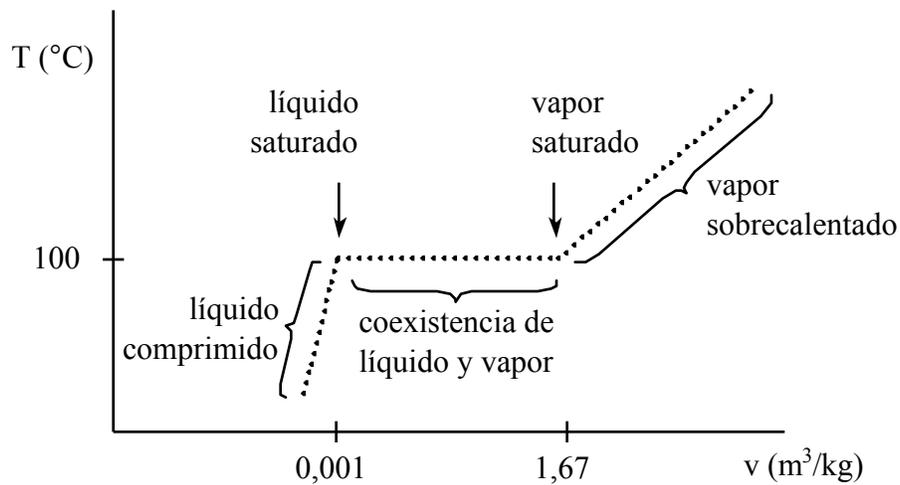
Veamos un ejemplo muy simple. Tomemos como sistema una masa dada de agua líquida contenida en un dispositivo cilindro-pistón con un émbolo de masa despreciable y expuesto a la atmósfera. Supongamos que en este sistema, al especificar volumen y temperatura nos queda definido el estado, o sea que bajo las condiciones del experimento estas dos variables son independientes. Esto nos dice que todas las otras propiedades están definidas inequívocamente. Ya que mantenemos la presión constante y el pistón tiene libertad de movimiento, al ir calentando el sistema, este se expande, la densidad disminuye, el volumen específico aumenta, y la temperatura sube.

Si se calienta muy poco a poco, cada nuevo estado está en equilibrio de modo que el proceso se puede considerar **cuasi-estático**. Si seguimos calentando poco a poco, llegaremos a la cercanías de los 100 °C y el agua comenzará a hervir. Dicho en otras palabras, va a aparecer otra fase. Una vez que aparece la fase gaseosa, mientras haya agua líquida en el cilindro la temperatura no aumenta aun cuando seguimos calentando. El calentamiento se traduce en hacer que el agua cambie de fase, o sea, que hierva (justamente es este el principio de los baños de María para calentar compotas y teteros). Poco a poco pequeñas fracciones de líquido se volverán vapor. Como sabemos el vapor es mucho menos denso que el líquido, por lo tanto observaremos que el sistema se expande aumentando su volumen específico.

Eventualmente todo el líquido se habrá convertido en vapor. A partir de este punto, si seguimos calentando se elevará la temperatura mientras el vapor se sigue expandiendo.

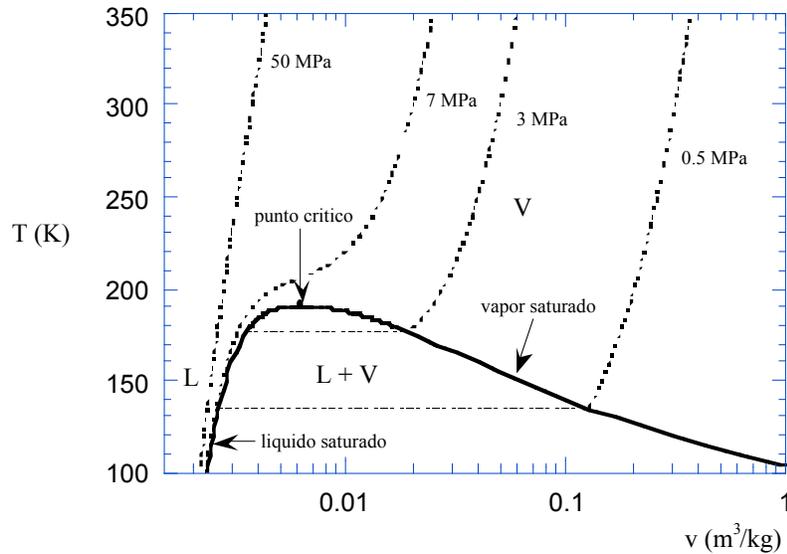
Cada punto de este proceso tiene un nombre particular. El líquido comprimido o subenfriado es líquido sin la presencia de vapor. Será saturado en el momento en que un calentamiento posterior se traduce en un cambio de fase. El sistema está en una condición de vapor saturado cuando ha desaparecido la última gota de agua líquida. Luego de un calentamiento posterior estaremos en un estado de vapor sobrecalentado.

Tal situación plasmada en un diagrama en donde la ordenada es la temperatura del sistema y la abscisa es el volumen específico se vería así:



El experimento es reproducible y arrojará siempre los mismos resultados. Si nosotros realizáramos el mismo

experimento a otras presiones y graficáramos los resultados observaríamos la siguiente situación¹⁰:



Todos los puntos que corresponden a un estado de líquido saturado o a vapor saturado se han unido por una línea, de tal modo que en el diagrama se ve una curva en forma de campana, a menudo llamado domo de saturación ya que dentro de esta curva se agrupan los estados en que coexisten las fases de líquido y vapor. El punto más alto del domo en el cual se unen las líneas de líquido saturado y vapor saturado es el llamado **punto crítico**. Dicho nombre deriva de que por encima de dicho estado no puede existir un equilibrio de fases. El punto crítico se

¹⁰ Este gráfico corresponde al metano. Como veremos más adelante, todas las sustancias tienen cualitativamente el mismo comportamiento.

caracteriza por un valor de presión, volumen y temperatura particular para cada sustancia.

Las propiedades del punto crítico son excepcionales. Sustancias transparentes se pueden volver opacas justamente en ese punto, para volver a ser traslúcidas en condiciones ligeramente distintas. Un proceso isobárico que se realice por encima de la presión crítica no mostrará un cambio de fase sino que se observará solamente un cambio continuo en la densidad. En muchos libros de referencia (y en la página web) hay tablas de constantes críticas para una gran cantidad de sustancias.

Hemos hablado de propiedades independientes. En el diagrama T-v cada punto corresponde a un estado determinado y distinto. Está claro que al fijar temperatura y volumen específico se puede, por ejemplo, leer sólo una presión. Supongamos que en vez de temperatura y volumen se nos suministran datos de presión y temperatura. Hay dos posibilidades, que estemos dentro o fuera del domo de saturación. Afuera no hay problema, a cada par (P, T) se le asigna uno y sólo un valor del volumen específico. Dentro del domo ya no hay un solo punto sino una recta (un conjunto infinito de puntos) que cumplen ambas condiciones. En saturación los valores de P y T están relacionados, y ya no se pueden especificar independientemente. En el caso que coexistan dos fases, al fijar la presión la temperatura correspondiente, llamada temperatura de saturación, es única. De igual manera, al fijar la temperatura, la presión de saturación está especificada. **En un estado en el que coexistan dos fases, la presión y temperatura son variables dependientes.**

Para definir estados dentro de la zona de saturación líquido - vapor podemos utilizar una propiedad llamada **calidad** (x) definida como

$$x = \frac{\text{masa de la fase vapor}}{\text{masa total del sistema}}$$

Vemos que si la calidad es unitaria el fluido estará como vapor saturado y cuando la calidad sea cero estará como líquido saturado¹¹.

Ya que el volumen es una propiedad extensiva dependiente de la masa, la calidad nos permite calcular el volumen específico dentro de la zona de saturación como una ponderación másica de los volúmenes específicos de la fase **gaseosa** (v_g) y la fase **líquida** (v_f):

$$v = \frac{V_{\text{vapor}} + V_{\text{líquido}}}{m_{\text{total}}} = \frac{m_{\text{vapor}} v_g + m_{\text{líquido}} v_f}{m_{\text{total}}}$$

$$v = x v_g + (1 - x) v_f \quad 2.1$$

¹¹ En la industria, por comodidad, la calidad se expresa como un porcentaje. En ciertos textos se le otorga a esta propiedad el nombre de **título**. El nombre de la variable calidad proviene justamente del uso industrial. En turbinas de vapor, la presencia de gotas de agua producen una abrasión muy grande. Es importante entonces que el agua líquida no exista. En las líneas de vapor donde no hay condensado “la calidad del vapor es máxima” (100%).

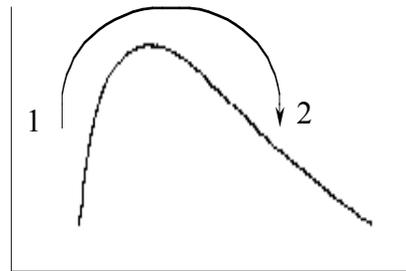
Esta expresión se halla partiendo del hecho de que el volumen total de un sistema será igual a la suma de los volúmenes de cada fase. El volumen de cada fase por separado puede relacionarse con su volumen específico y su masa particular, independientemente de la presencia de las demás fases. Por "comodidad" en ciertos textos la relación anterior se reorganiza y expresa como:

$$v = v_f + x(v_f - v_g) = v_f + xv_{fg}$$

donde el término $(v_g - v_f)$ se refiere a la diferencia en la propiedad del vapor saturado con respecto al del líquido saturado. Si bien la expresión es más concisa, se pierde la perspectiva de que estamos haciendo un promedio másico.

Así, en un sistema líquido-vapor, al fijar temperatura o presión y la calidad o el volumen específico, el sistema queda definido. Mientras que en un sistema monofásico al fijar dos de las tres variables P , T o v el sistema queda definido.

Veamos algo curioso:
En el diagrama T - v situémonos en un punto que corresponde a un líquido (punto 1) y recorramos el camino que se ve en la figura. Partiendo de un líquido hemos llegado a un vapor (punto 2) sin observar un cambio apreciable de fase o sea sin pasar por estados de saturación de



ningún tipo. Esto es infrecuente, pero posible. Debemos advertir algo, si bien nosotros estamos familiarizados con los diversos estados de la materia, sus fases y algunas de las transformaciones poco usuales como la sublimación (por ejemplo del hielo seco) hay algunas que nos parecerán algo extrañas. No por eso dejan de ser realizables. Muchos estudiantes tienden a aprender lo que ya saben y a rechazar lo que no les parece conocido.

Volviendo a los gráficos, todos los puntos del plano representan algún estado y por lo tanto hay infinitos estados posibles. Una vez definido el estado las demás propiedades termodinámicas están automáticamente fijadas. Para hallarlas podríamos contar con las siguientes posibilidades:

- 1) Tener un diagrama muy grande y preciso. Sin embargo, como es lógico, si uno desea mucha precisión nunca la va a obtener de un gráfico. Además se presentan problemas de orden práctico a la hora de manejar diagramas muy grandes. Algunos diagramas de uso ingenieril tienen dimensiones de 2 m por lado y hasta más.
- 2) Discretizar el gráfico en forma de tablas. El inconveniente que salta a la vista es que por lo general el punto deseado no se tabula y por lo tanto se debe calcular por aproximación numérica.
- 3) Introducir todos los datos en un computador y ajustar algún tipo de curva, polinomio o función matemática. Sin embargo, la forma de la curvas no es regular. Polinomios de

ajuste para este tipo de funciones pueden tener decenas de coeficientes y se hacen imprácticos de manejar en calculadoras y requieren al menos de una computadora.

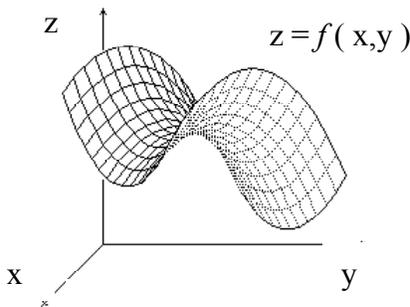
Estudiaremos ahora secuencialmente las tres alternativas.

Superficies y diagramas termodinámicos

En general, cualquier función matemática de dos variables:

$$z = f(x, y)$$

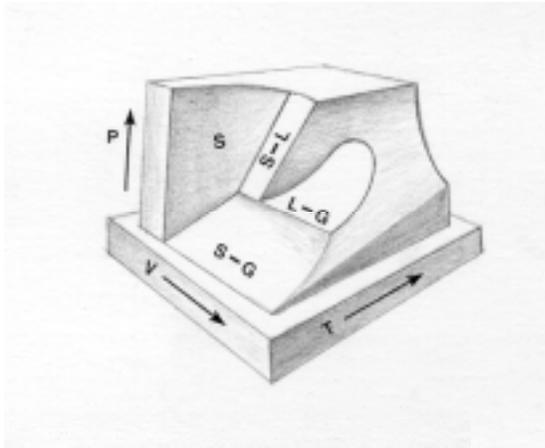
puede ser representada en un diagrama tridimensional, donde “x” e “y” son las ordenadas y abscisas en un plano y “z” la altura o tercera dimensión:



La relación entre las propiedades termodinámicas para un sistema simple es también, de acuerdo al postulado de estado

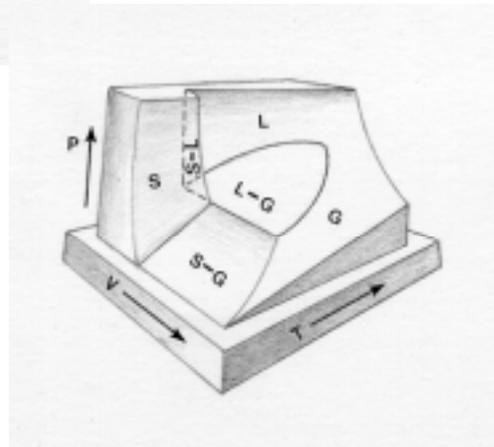
una función de dos variables. De tal manera que podríamos considerar un eje coordenado en tres dimensiones y así colocar en cada eje presión, temperatura y volumen. La superficie resultante permite visualizar la relación existente entre las variables.

Tanto el dióxido de carbono como el agua presentan superficies típicas:

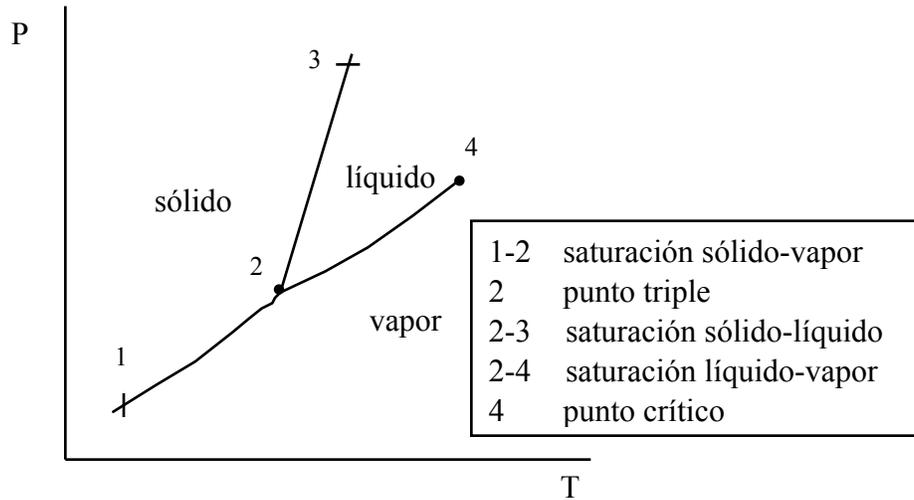


CO₂ (y la mayoría de las sustancias)

Agua
(comportamiento inusual)



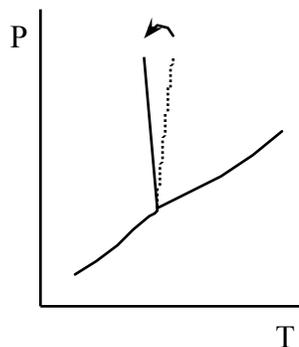
Para producir diagramas bidimensionales bastaría proyectar la superficie sobre algún plano de modo de perder perspectiva de uno de los ejes. Por ejemplo, para el CO_2 , eliminando el eje de volumen obtenemos el diagrama P-T



De tal manera, que el diagrama T-v es solo uno de tres posibles diagramas volumétricos. Haciendo cortes en la superficie desde otros ejes se pueden apreciar diagramas de tipo P-v y de tipo P-T. Cada diagrama en particular tiene ventajas y desventajas ya que ciertos procesos se pueden seguir con mayor comodidad en uno u otro. Por ejemplo, el diagrama P-T no permite ver los procesos dentro del domo de saturación ya que en este diagrama la zona de saturación se reduce a una línea, pero sí permite reconocer con facilidad las diversas fases.

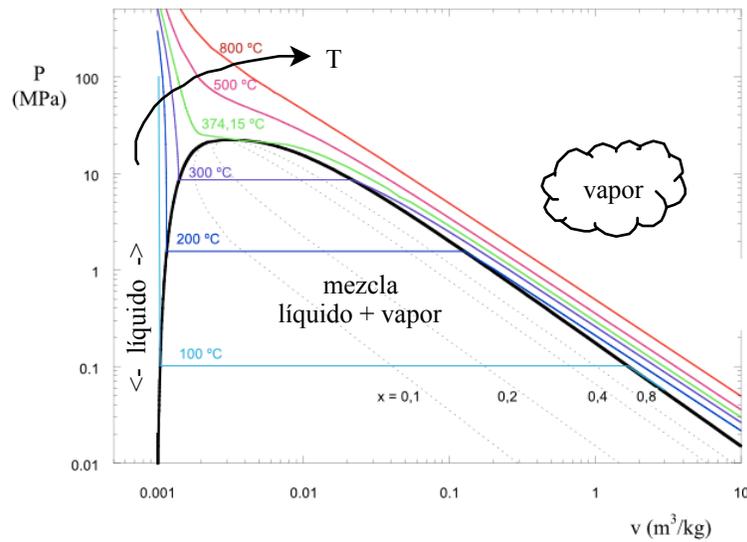
Las superficies termodinámicas de la gran mayoría de las sustancias puras se asemejan cualitativamente a la del dióxido de carbono. Lamentablemente, la sustancia más común sobre la tierra, el agua, presenta un comportamiento peculiar y por lo tanto es una excepción digna de estudiarse.

La estructura molecular del agua permite que en su estado líquido presente fuertes atracciones intermoleculares a causa de la presencia de puentes de hidrógeno. Este fenómeno hace que la atracción entre las moléculas pueda ser mayor en la fase líquida que en la sólida, al contrario de la mayoría de las sustancias trayendo como consecuencias prácticas que el agua se expanda al solidificarse (rompiendo las botellas y latas en el refrigerador); que el hielo se derrita al someterlo a presión (permitiendo el patinaje sobre hielo) y que la fase sólida sea menos densa que la líquida (por lo que el hielo flota) entre otros fenómenos curiosos. A nivel del diagrama P-T esto se refleja en un cambio de pendiente en la línea de saturación sólido-líquido:



El otro diagrama de singular importancia será aquel que tenga en la ordenada la presión y en la abscisa el volumen. El diagrama P-v tiene gran utilidad para visualizar procesos que involucren cambios de fase pues, al igual que en el diagrama T-v

la zona de saturación liquido-vapor se distingue con claridad. Un ejemplo se presenta a continuación¹²:



El inconveniente que se presenta con el diagrama presión-volumen es que las escalas varían en varios órdenes de magnitud, aun al ponerlas de manera logarítmica, como comúnmente se hace, y por ello el diagrama pierde precisión. Por ejemplo, para el agua a 1 kPa el volumen del líquido es del orden de $0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$ mientras que el del vapor en equilibrio es de $129,21 \text{ m}^3/\text{kg}$, más de diez mil veces mayor. Una situación similar se presenta en el eje de presión, donde para el agua estas pueden variar típicamente desde 0,6 kPa hasta 40000 kPa.

¹² Este diagrama corresponde al agua.

Tablas termodinámicas

Si bien los gráficos son muy útiles a nivel cualitativo y para comprender el comportamiento de ciertas sustancias, obtener una buena precisión a partir de ellos no es sencillo. Por tal motivo en muchas oportunidades se prefiere discretizar la relación entre propiedades en forma de tablas. Las tablas más conocidas son las del agua denominadas genéricamente tablas de vapor.

Las tablas se identifican de acuerdo a la zona de los diagramas que representan, así tenemos tablas de saturación, ya sea líquido-vapor y sólido-vapor; tablas de vapor sobrecalentado y de líquido comprimido entre otras.

Se podría, en teoría tabular otras zonas como las de sólido y las de saturación sólido líquido. Sin embargo, las propiedades volumétricas de las fases sólidas y líquidas no experimentan variaciones tan notables como las de las fases fluidas. En dichos casos es conveniente utilizar un modelo de **sustancia incompresible**, en el cual el volumen específico de una sustancia se considera independiente de las condiciones de presión y temperatura, ahorrándonos entonces el uso de tablas, gráficos o ecuaciones de estado.

La forma de tabular los datos depende de cada autor en particular. Sin embargo, como operacionalmente las variables más fáciles de medir son la temperatura y presión, las tablas se diseñan para encontrar a partir de estas dos variables las demás.

Es caso común tener dos variables definidas y no saber en qué tabla buscar. Para tal situación es conveniente recordar la forma de los diagramas termodinámicos. Por ejemplo, partiendo de presión y temperatura; con solo uno de los datos, se lee en la tabla de saturación la propiedad de saturación correspondiente. La comparación con el dato no utilizado nos dirá en que zona del diagrama estamos ubicados. Si se suministran el volumen específico y presión o temperatura se busca con este último dato el rango de volúmenes que corresponden al estado de saturación, lo que permite deducir el estado del sistema. Una vez establecido el estado físico se procede a buscar en la tabla correspondiente.

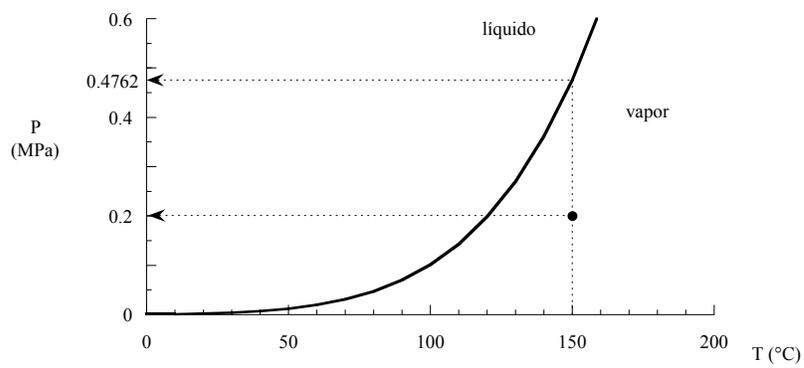
Ejemplo: *Búsqueda de propiedades termodinámicas a través de tablas*

Se tiene agua a 150 °C y 200 kPa. ¿Cuál será su estado y su volumen específico ?

Solución: Como en principio ni siquiera sabemos si se trata de un líquido, un vapor o un sistema de más de una fase, debemos resolver ese dilema primero. Se parte del dato de temperatura 150 °C y se entra a la tabla de saturación encontrando que la presión de saturación corresponde a 0,4762 MPa.

T (°C)	P (MPa)	v_f (m ³ /kg)	v_g (m ³ /kg)
135	0.3132	0.001076	0.58173
140	0.3615	0.001080	0.50845
145	0.4157	0.001085	0.44596
150	0.4762	0.001091	0.39245
155	0.5435	0.001096	0.34646
160	0.6182	0.001102	0.30678

Gráficamente,



La presión del sistema es de 0,2 MPa, menor que aquella necesaria para estar en saturación, por lo tanto el sistema debe estar en un estado de vapor sobrecalentado.

Buscando en las tablas de vapor sobrecalentado encontramos que a 0,2 MPa y 150 °C el volumen específico será de 0,95986 kg/m³.

P = 0,20 MPa [T ^{sat} = 120,21 °C]			
T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)
saturación	0.88568	2706.23	7.1269
100			
150	0.95986	2769.10	7.2810
200	1.08048	2870.73	7.5081
250	1.19889	2971.21	7.7100
300	1.31623	3072.07	7.8941
400	1.54933	3277.02	8.2236
500	1.78142	3487.67	8.5152
600	2.01301	3704.80	8.7792

Otra manera equivalente de hallar el resultado sería partir de la presión del sistema y buscar en la tabla de saturación de presión el valor de la temperatura de saturación correspondiente. Se observará que la temperatura de saturación es menor que la del sistema llegando a la misma conclusión anterior.

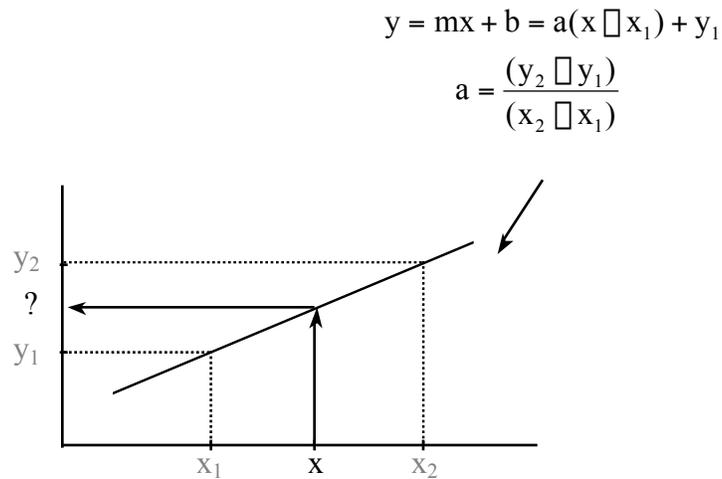
Es casi un hecho que los datos que uno desea no coincidan exactamente con los que reportan las tablas sino se encuentre entre dos de ellos. En tal caso la interpolación lineal es recomendada. La interpolación se fundamenta en el hecho que la discretización de las tablas es lo suficientemente fina como para que el comportamiento de la funcionalidad entre dos puntos adyacentes sea lineal. Así, para estimar un valor entre otros dos

dados se hace pasar una línea recta entre ambos y se supone que el valor desconocido estará sobre la recta.

Matemáticamente, dados dos puntos (x_1, y_1) , (x_2, y_2) conocidos, si se desea saber el valor de la “y” que corresponde a una “x” sobre la recta que definen los dos puntos dados, se puede demostrar que será

$$y = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)}(x - x_1) + y_1 \quad 2.2$$

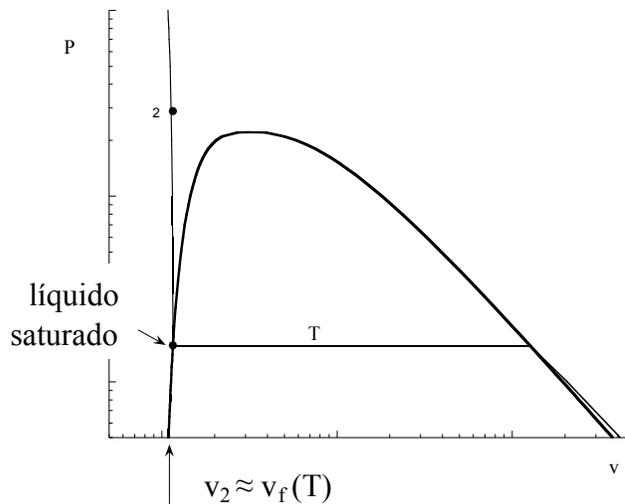
Gráficamente,



La expresión anterior sirve para interpolar (hallar un punto desconocido entre dos conocidos) o para extrapolar (hallar un punto lejano a partir de los dos más próximos). La extrapolación se realiza en los momentos en que la tablas utilizadas se “quedan cortas”. Se debe tener mucho cuidado al realizar extrapolaciones, pues en la mayoría de los casos, el comportamiento de las funciones es impredecible.

La naturaleza de las tablas impide que todos los datos o situaciones deseados estén tabulados. Las deficiencias más marcadas están en las zonas de altas temperaturas, en la zona de líquido comprimido y en zonas de saturación sólido vapor.

Para el caso particular del líquido comprimido, la situación no es muy grave. Vistas en un diagrama P-v, las isothermas en la zona líquida tienen una pendiente casi infinita. De tal manera,



sobre una isoterma dada, grandes variaciones en la presión producen cambios insignificantes en el valor del volumen específico.

En el diagrama, el punto (2) está en la zona de líquido comprimido, sin embargo, el valor del volumen específico coincide con el volumen específico del líquido saturado a la misma temperatura.

Ejemplo: *Propiedades termodinámicas de un líquido comprimido*

Se tiene agua a 120 °C y 5 MPa. ¿Cuál será su estado y su volumen específico ?

Solución: La presión de saturación a 120 °C es de 198,53 kPa. El sistema está a una presión mayor, por lo que se puede sospechar que se trata de un líquido comprimido.

Si aproximamos sus propiedades a las del líquido saturado a la misma temperatura obtenemos que

$$v \approx v_f(120 \text{ °C}) = 0,00106 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

Casualmente, en este caso, hay tablas de líquido comprimido disponibles y de ellas se lee que el resultado exacto es de $v = 0,0010576 \text{ m}^3/\text{kg}$.

En esencia, estamos considerando que el agua (o en general cualquier líquido) es “duro”, o sea no disminuye su volumen ante un aumento modesto de presión. Esto lo sabe cualquier niño que aprende a nadar y que al zambullirse en el agua de barriga se da lo que se llama en el argot juvenil “un platanazo”.

El **modelo de líquido incompresible** hace la aproximación de que las propiedades volumétricas de los fluidos dependen únicamente de la temperatura y por lo tanto son independientes de la presión del sistema. Lo aplicaremos con frecuencia para los líquidos, razón por la cual es infrecuente encontrar tablas termodinámicas de líquido comprimido.

Ecuaciones de estado

Las propiedades de las sustancias puras están relacionadas de una manera muy compleja, de allí la necesidad de utilizar gráficos, superficies y tablas para representar estas relaciones. Si pudiéramos expresar tales relaciones de una manera analítica ganaríamos mucho tanto en comodidad como en precisión. Una función matemática de la forma

$$f (P, v, T) = 0$$

se denomina **ecuación de estado** ya que permite una descripción de los estados termodinámicos de una sustancia .

Históricamente la primera ecuación de estado fue desarrollada para gases a bajas presiones. Las llamadas leyes de Boyle-Mariott, Gay-Lussac y de Charles podrían resumirse en la expresión

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv}{T} = \text{constante}$$

donde la constante es independiente del gas en cuestión y se denomina constante universal de los gases (R):

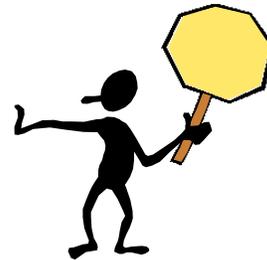
$$R = 8314,51 \text{ J / kmol} \cdot \text{K} \quad 2.3$$

y v es el volumen específico molar definido como el volumen entre el número de moles de materia.

Si nos limitamos a trabajar con gases a bajas presiones podemos expresar el límite como

$$PV = nRT \quad 2.4$$

NOTA IMPORTANTE: En general, se estilaría también reportar valores de la constante de los gases en términos másicos (J/kg.K). La ecuación de estado final tendría la misma forma ($Pv=RT$) pero en ese caso el volumen específico sería másico (m^3/kg). En este libro *no* se hace distinción alguna entre cantidades másicas y molares, pues las ecuaciones son las mismas. En ese sentido, el valor usado para R es quien determina las unidades a usar.



Los gases¹³ que cumplen la ecuación de estado anterior se denominan **gases ideales**. Si bien la teoría de gases ideales se desarrolló de manera empírica, usando la teoría cinética de los gases se puede deducir de manera analítica. Para ello se deben hacer ciertas suposiciones que dan una idea de las limitaciones de la ecuación. Se debe suponer que las partículas no interactúan entre sí, excepto cuando chocan, siendo estos choques elásticos. La segunda suposición considera a las partículas sin volumen. En otras palabras la ecuación de estado se aplica sólo a sistemas muy poco densos en los cuales las distancias intermoleculares son muchísimo mayores que los diámetros moleculares. Además elimina la posibilidad de aplicar la misma a líquidos y sólidos, pues en estas fases, las partículas están lo suficientemente cerca como para interactuar mutuamente. Estas dos restricciones limitan la aplicación de dicha ecuación de estado a gases a bajas presiones.

El uso de la ecuación de gases ideales nos ahorra el trabajo de tener que buscar en tablas y/o gráficos. Por otro lado su uso está limitado a ciertos casos muy particulares. Con el fin de poder usar relaciones sencillas y así simplificar cálculos y poder predecir el comportamiento en los casos en que no haya información experimental, han surgido una enorme cantidad de ecuaciones de estado que van desde las más sencillas hasta

¹³ Coloquialmente las palabras gas y vapor se usan indistintamente. Sin embargo en el argot de la fisico-química es común referirse a una sustancia como vapor al estar relativamente cerca de sus condiciones de saturación y como gas cuando se requerirían cambios muy drásticos de presión o temperatura para presenciar un cambio de fase. La palabra gas viene del griego y significa “caos”, dando la ilusión correcta que un gas no es más que muchas moléculas que se mueven de manera caótica.

algunas de sorprendente complejidad. Por norma general aquellas más complejas permiten mayor precisión y/o rango de aplicación.

La lógica extensión de la ecuación de gases ideales es tratar de representar no solo la fase gaseosa, sino también el domo de saturación liquido-vapor y la fase líquida. Una de las ecuaciones más sencillas que cumplen este cometido es la ecuación propuesta por un estudiante de doctorado holandés, J. D. van der Waals en 1873:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad 2.5$$

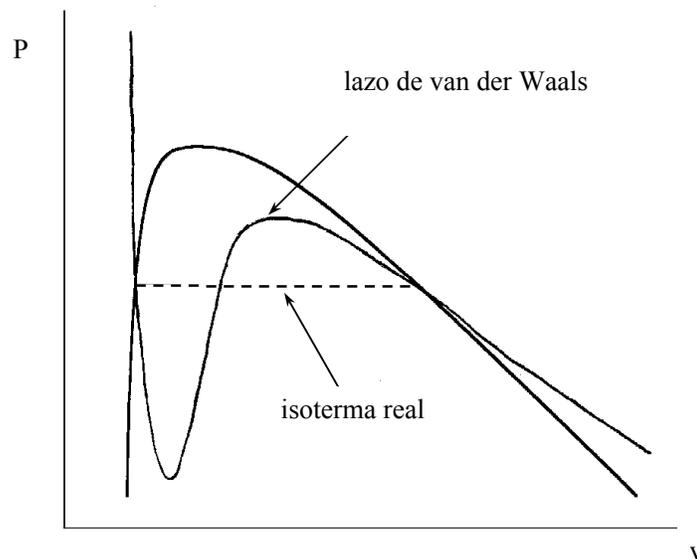
o alternativamente,



$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad 2.6$$

donde a y b son constantes particulares para cada compuesto. Van der Waals obtuvo, en 1910, el premio Nóbel de física por su ecuación de estado. En la ecuación de van der Waals, el término “ a ”, llamado parámetro de cohesión, toma en cuenta el hecho de que las partículas sí interactúan y por ello, afectan la presión. La constante “ b ”, o covolumen, toma

en cuenta que las partículas poseen un volumen finito (no nulo como se supone en el modelo de gases ideales). De hecho, podemos notar que si “a” y “b” son cero en las ecuaciones 2.5 y 2.6 se retorna al modelo de gases ideales (ecuación 2.4).



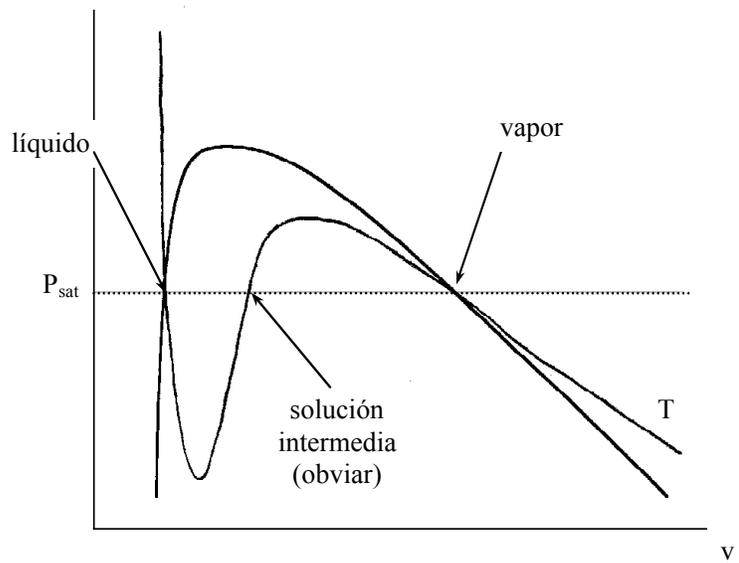
Conocidos los valores de las constantes “a” y “b”, si deseáramos graficar una isoterma, observaríamos que ella cruzará el domo de saturación de manera continua, formando el llamado “lazo de van der Waals”. Es claro que el comportamiento de la isoterma predicho por la ecuación de van der Waals dentro de la región de dos fases es irreal. Particularmente, es en esta zona donde nosotros no tenemos problemas en describir la isoterma, es horizontal! Por ello, nosotros usamos la ecuación para describir las zonas

monofásicas (líquido y vapor), sabiendo que si queremos la isoterma completa, conectamos el líquido saturado con el vapor saturado por medio de una línea recta. La ecuación de van der Waals y para tal efecto, todas las ecuaciones de estado son solo modelos que intentan describir la realidad y por tal motivo presentarán limitaciones de diversa índole.

Aún siendo esta ecuación una de las más sencillas notemos que si por ejemplo, deseamos hallar el volumen a partir de datos de temperatura y presión, debemos resolver una ecuación cúbica. Si intentamos despejar volumen de la ecuación 2.5 obtenemos

$$v^3 - \left[\frac{RT}{P} - b \right] v^2 + \left[\frac{a}{P} - bv \right] v - \frac{ab}{P} = 0 \quad 2.7$$

Esta ecuación se puede resolver analíticamente, aunque su solución por métodos numéricos es relativamente sencilla. En saturación, la ecuación reportará tres raíces para el volumen, en vez de las infinitas soluciones posibles (recordando que en saturación, siendo la presión y la temperatura variables dependientes, el volumen específico no se puede hallar). De las tres raíces que nos da la ecuación, la mayor corresponde al vapor saturado, la menor al líquido saturado y la intermedia carece de sentido físico. Así se puede observar que dentro del domo la ecuación cúbica no reproduce el comportamiento de la sustancia ya que la isoterma debería ser horizontal.



Otra ecuación de estado cúbica en volumen de uso generalizado es la ecuación originalmente propuesta por Redlich y Kwong en 1949

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \quad 2.8$$

en donde "b" es una constante y "a" es una función de la temperatura y se calculan usando el mismo criterio que la de van der Waals (ecuación 2.5). Esta ecuación es muy popular y de uso frecuente en la industria petrolera y petroquímica y ha sido sujeta a muchas modificaciones y variaciones. Posiblemente la

modificación de más éxito es aquella propuesta por Soave¹⁴ en 1971 para la funcionalidad del parámetro “a” con la temperatura. Por su combinación de sencillez y precisión, la ecuación anterior es posiblemente aquella que ha sido objeto del mayor número de estudios y modificaciones. Aún hoy en día, las ecuaciones de tipo cúbicas en volumen son inmensamente populares.

Hay una infinidad de ecuaciones de estado disponibles en la literatura y este campo sigue siendo uno de mucha actividad de investigación. Hay ecuaciones con fuertes bases teóricas, otras muy empíricas, unas específicas para una sustancia y/o un rango de condiciones, etc. Por ejemplo, si el objetivo es correlacionar una serie de datos experimentales, uno podría usar una ecuación con muchas constantes, ajustando esas constantes a los datos disponibles. Un ejemplo de esto es la expresión presentada por Keenan y Keyes¹⁵ para el agua:

$$P = \frac{\partial A}{\partial V}$$

en donde A es una función de temperatura y densidad que contiene más de 60 constantes.

Ecuaciones como las de Keenan - Keyes son ajustes polinómicos que requieren de una gran cantidad de constantes

¹⁴ Soave G., *Chem. Eng. Sci.* 27, 1197 (1972). Vale la pena mencionar también la ecuación de Peng y Robinson (Peng D.-Y. y Robinson D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59 (1976)).

¹⁵ Keenan J.H., Keyes F.G., Hill P.G. y Moore J.G. “Steam Tables”, J. Wiley, (1978)

empíricas para representar adecuadamente las propiedades de la materia. Por el contrario ecuaciones como la de van der Waals, provienen de un análisis molecular de la materia y se podría interpretar como una extensión de la ecuación de gases ideales para fluidos densos. (Es posible deducir esta ecuación a partir de la termodinámica estadística haciendo una serie de simplificaciones pertinentes). Así esta última ecuación permite obtener predicciones relativamente buenas con poco o ningún ajuste experimental. Debido a su base teórica, la extrapolación es hasta cierto grado confiable, cosa que no ocurre con ecuaciones totalmente empíricas, en donde su utilización fuera del rango estipulado es un alto riesgo.

Existe una ecuación de estado que posee un fundamento teórico sólido, llamada la ecuación virial. Se presenta como una serie de potencias (de ahí el nombre; “virio” es fuerza en latín) de la ecuación de estado de gases ideales

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad 2.9$$

en donde los parámetros B,C,D... son específicos de cada sustancia y función de la temperatura. La ecuación virial es válida sólo para la fase gaseosa, pero a diferencia de la ecuación de gases ideales, puede ser utilizada a presiones moderadas con éxito. Es de hacer notar que a bajas presiones (y por lo tanto a bajas densidades; altos volúmenes específicos) la expresión se reduce a la expresión de gases ideales.

Para evaluar las constantes “a” y “b” de la ecuación de van der Waals (y en general se podría hacer para otras ecuaciones de estado), se puede analizar la isoterma que pasa por el punto crítico. Esta isoterma, vista en un diagrama P-v presenta un punto de inflexión en el punto crítico. Matemáticamente¹⁶, en el punto de inflexión se cumple que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad 2.10$$

Usando las restricciones 2.10 y la ecuación de estado (ecuación 2.5) evaluada en el punto crítico se obtiene que

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad ; \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad 2.11$$

donde el subíndice (c) representa la propiedad crítica. En otras palabras las constantes se pueden definir al conocer la sustancia. Visto desde otro punto de vista, el comportamiento volumétrico de una sustancia pura es cualitativamente similar para todas las sustancias, estando la diferencia cuantitativa expresada en los valores numéricos de sus propiedades críticas. El hecho de que las sustancias presenten comportamientos cuantitativamente similares al expresar sus propiedades en términos de propiedades críticas se denomina el **principio de estados correspondientes**.

¹⁶ Para una discusión más avanzada sobre derivadas parciales y su aplicación a la termodinámica de sistemas simples Ud. puede consultar los capítulos adicionales que se publican en la página web de este libro.

El principio de estados correspondientes no es un “principio” o una ley como tal. Es simplemente una observación experimental que se cumple de manera aproximada para algunas sustancias y nos permite obtener estimados aceptables de propiedades volumétricas con un esfuerzo mínimo.

Otra forma de calcular la relaciones entre las propiedades termodinámicas se basa en el cálculo del factor de compresibilidad. Se le da el nombre de **factor de compresibilidad** (Z) a la relación de términos

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad 2.12$$

Note como Z no tiene unidades, es adimensional. Partiendo de datos experimentales, nosotros podríamos tabular el valor de Z que corresponde a cada estado termodinámico y así tener una “tabla de estados” válida para cualquier rango de condiciones. Sin embargo esto no sería de utilidad práctica debido a lo extensa que tendría que ser esta tabla, además de necesitar una tabla para cada sustancia. Si expresamos las variables pertinentes dividiendo entre las propiedades críticas obtenemos **variables reducidas**. Así tenemos la presión y la temperatura reducidas definidas como

$$\text{temperatura reducida} = T_r = \frac{T}{T_c}$$

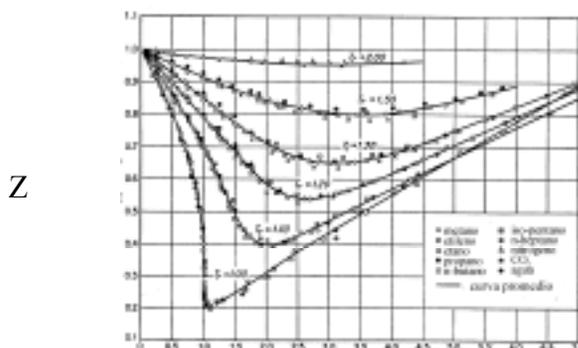
$$\text{presión reducida} = P_r = \frac{P}{P_c}$$

Los subíndices r y c se refieren a las propiedades reducidas y críticas respectivamente.

Las propiedades reducidas son adimensionales. Para hallar la temperatura reducida se deben expresar tanto la temperatura del sistema como la crítica en unidades absolutas (K o °R). La presión, independientemente de sus unidades debe ser también una medición absoluta.

Si graficáramos el factor de compresibilidad en función de la presión reducida a diversas temperaturas reducidas obtendríamos una manera sencilla de conocer Z a partir de la presión y la temperatura.

Una vez graficado el factor de compresibilidad en función de propiedades reducidas, el gráfico creado resulta ser independiente de la sustancia utilizada. Un ejemplo¹⁷ se ve a continuación:

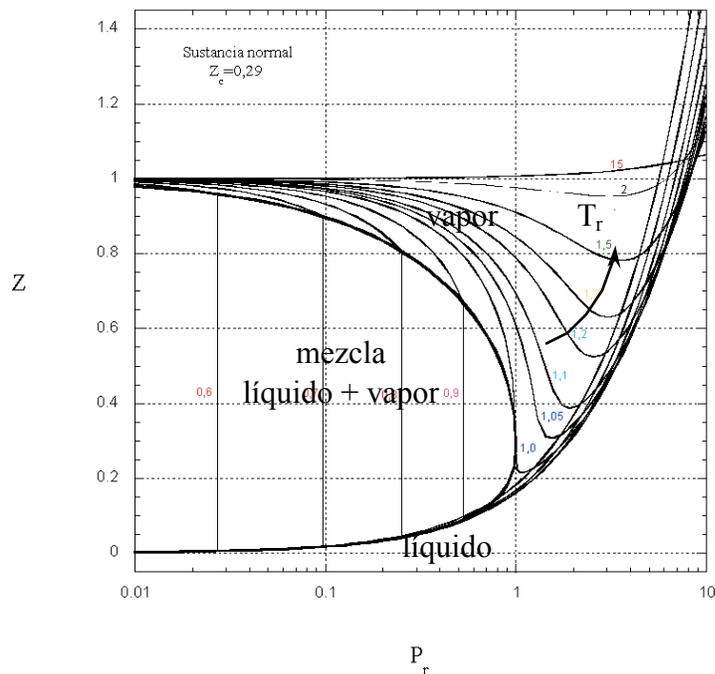


¹⁷ Tomado de Su, G.J. *Ind. Eng. Chem.* 38, 803 (1946)

La figura anterior no muestra valores P_r para volúmenes reducidos. La razón de esta omisión es que estamos correlacionando Z en función de dos variables independientes (T_r y P_r), por lo que la figura no es más que una representación gráfica de la función

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

La gráfica de Z en función de propiedades reducidas se denomina diagrama de **compresibilidad generalizada**. En la página web hay una versión a colores detallada.



Su uso más frecuente será el siguiente:

- 1.- Dados presión y temperatura se calcula la presión y temperatura reducida según la sustancia.
- 2.- Se evalúa en el diagrama el valor del factor de compresibilidad.
- 3.- Se calcula la propiedad deseada. Por ejemplo

$$v = \frac{ZRT}{P}$$

Cuando el factor de compresibilidad tiene un valor unitario la sustancia se comporta como un gas ideal.

Ejemplo: *volumen específico del nitrógeno*

Se tiene nitrógeno gaseoso a 2 MPa y 150 K. Halle su volumen específico suponiendo un comportamiento de gas ideal. Compare este valor con la predicción usando el principio de estados correspondientes, la ecuación de van der Waals y con el valor “exacto” reportado en tablas.

Solución: Para un gas ideal, de la ecuación de estado (ecuación 2.4):

$$v = R \frac{T}{P} = \frac{8,314 \text{ kJ/kmol.K} \cdot 150 \text{ K}}{28,013 \text{ kg/kmol} \cdot 2000 \text{ kPa}} = 0,02226 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

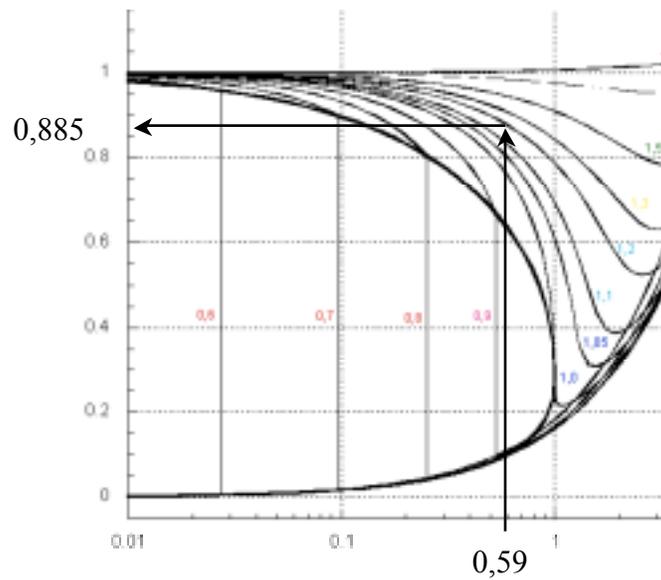
Nótese con especial cuidado las unidades de presión y de temperatura que deben usarse en conjunto con la constante

universal de los gases. La constante de los gases ha sido dividida entre el peso molecular del nitrógeno ($28,013 \text{ g/mol} = 28,013 \text{ kg/kmol}$) de modo de expresarla en términos de masa y no de moles.

Para usar el diagrama de compresibilidad debemos calcular las propiedades reducidas correspondientes al estado en cuestión:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{2 \text{ MPa}}{3,39 \text{ MPa}} = 0,59$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{150 \text{ K}}{126,2 \text{ K}} = 1,2$$



Con estos valores, se puede leer de la gráfica de compresibilidad $Z=0,885$. Despejando de la definición de factor de compresibilidad (ecuación 2.12)

$$v = Z \frac{RT}{P} = Z v_{\text{gas ideal}} = (0,885) 0,02226 \text{ m}^3 / \text{kg} = 0,0197 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

Para usar la ecuación de van der Waals se deben calcular las constantes, que son específicas para cada sustancia:

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64 P_c} = \frac{27 [(8,314 \text{ kJ} / \text{kmol} \cdot \text{K})(126,2 \text{ K})]^2}{64 (3390 \text{ kPa})} = 137,014 \text{ kJ} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol}^2$$

$$b = \frac{RT_c}{8 P_c} = \frac{(8,314 \text{ kJ} / \text{kmol} \cdot \text{K})(126,2 \text{ K})}{8 (3390 \text{ kPa})} = 0,0387 \text{ kJ} \cdot \text{m}^3 / \text{kmol}^2$$

La ecuación de van der Waals se puede expresar como un polinomio cúbico en volumen (ecuación 2.7)

$$v^3 - \left[\frac{RT}{P} - b \right] v^2 + \left[\frac{a}{P} - bv \right] v - \left[\frac{ab}{P} \right] = 0$$

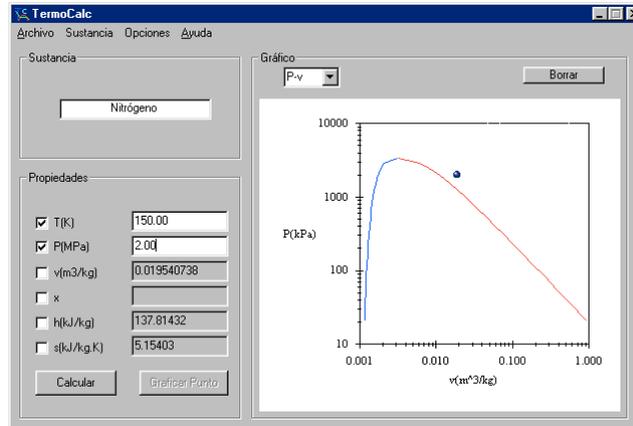
Dicha ecuación cúbica tiene solución analítica. En este caso particular, de las tres raíces, solo una es real:

$$v = 0,5456 \text{ m}^3 / \text{kmol} = 0,01948 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

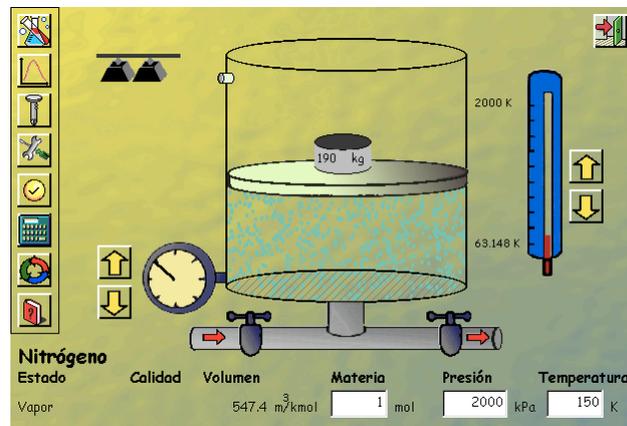
El valor obtenido en las tablas (el más preciso de todos) es de $0,01954 \text{ m}^3/\text{kg}$. El valor obtenido utilizando un diagrama de compresibilidad es muy cercano al real considerando lo sencillo del método. Usando la ecuación cúbica se obtiene un resultado con buena precisión asociado a un esfuerzo mayor. Utilizando ecuaciones de estado más sofisticadas se podría ir obteniendo progresivamente mejores resultados.

Debido a la inmensa cantidad de ecuaciones de estado existentes es difícil estimar a priori qué ecuación de estado es conveniente usar. Es más una cuestión de práctica y experiencia. Sin embargo, las ecuaciones y métodos de tipo general como las que nombramos son particularmente apropiadas para la mayoría de las sustancias comunes.

La computación ha invadido esta (y otras) áreas de la termodinámica siendo hoy muy comunes los programas que permiten el cálculo relativamente preciso de propiedades termodinámicas. Para el problema dado, podríamos utilizar TermoCalc (que se puede bajar desde la página web) y vemos que el resultado es similar al de tablas, pues utiliza ecuaciones de estado multiparamétricas de alta precisión. También está disponible TermoSim (un simulador de un sistema cilindro-pistón) que permite hacer cálculos de propiedades termodinámicas a la vez que se observan las relaciones volumétricas manera animada.



Pantalla principal de Thermo-Calc



Pantalla principal de Thermo-Sim

Sin embargo, es muy importante recordar que **la virtud de una computadora es su velocidad, no su inteligencia**. Es a nosotros que nos toca decidir si los resultados obtenidos con programas automatizados son lógicos, posibles y/o correctos.

Problemas



2.1 Una esfera metálica de 150 mm de diámetro interno es evacuada y pesada en una balanza de precisión. Luego es llenada con un gas desconocido hasta alcanzar una presión interna de 875 kPa. En estas condiciones se vuelve a pesar encontrándose que pesa 2,5 g más que antes. Si la temperatura ambiental es de 25 °C, ¿Cuál es el gas?

2.2 ¿Es razonable utilizar el modelo de gas ideal para las siguientes sustancias en las condiciones dadas ?

- (a) agua a 1300 °C y 3 MPa
- (b) nitrógeno a 30 °C y 3 MPa
- (c) dióxido de carbono a 30 °C y 3 MPa
- (d) agua a 50 °C y 10 kPa
- (e) agua a 30 °C y 10 kPa

2.3 Para cualquier gas a temperatura constante el producto PV debe tender a cero cuando la presión tiende a cero. ¿Cierto?

2.4 En una industria Ud. observa una línea de vapor saturado con un manómetro marcando 205,5 psig. ¿Qué clase de unidades son esas? ¿Cuál es la temperatura de la línea?

2.5 Un tanque de 1 m³ tiene una presión de ruptura de 30 bar. Por medidas de seguridad no se debe trabajar a presiones

internas superiores a la mitad de dicho valor. Se desea saber cuanto propano se puede almacenar en dicho tanque si se mantiene la temperatura a 100 °C.

2.6 Se tiene un tanque rígido que contiene vapor de agua a 7 bar y 200 °C. Se le deja enfriar hasta la temperatura ambiente (25 °C). Se desea saber si condensó agua, y si condensó, qué porcentaje (tanto en masa como en volumen) es líquido.

2.7 Una bomba de vacío se utiliza para crear una presión de vacío sobre un baño de helio líquido. (Al bajar la presión en un sistema térmicamente aislado a volumen constante estamos obligando a que descienda la temperatura. Verifique esto en un diagrama P-v). Si el flujo volumétrico a la entrada de la bomba es de 2,5 m³/s, la presión de 20 Pa y la temperatura de -30°C, ¿cuál es el flujo másico que entra a la bomba?



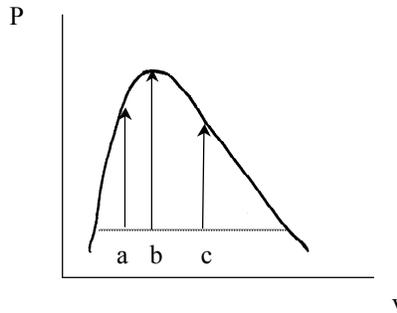
2.8 Un globo inicialmente desinflado y vacío se conecta por medio de una válvula a una bombona que contiene helio a 1 MPa y a temperatura ambiental (20 °C). La válvula es abierta y el balón se infla a presión constante contra la atmósfera (100 kPa). Una vez que adquiere una forma esférica, la elasticidad del material del globo hace que la presión interna sea función del diámetro (D) según la relación:

$$P = 100 + K(D \square 2)^2$$

donde D está en metros y P en kPa. El globo se infla hasta un diámetro de 4 m punto en el cual la presión interna es de 400

kPa. Si el proceso es isotérmico, determine el volumen mínimo que debe tener la bombona para inflar el globo.

2.9 Describa lo que observaría si una sustancia pura fuera calentada en un tubo sellado siguiendo las tres trayectorias: 1) partiendo del punto “a” y calentando isocóricamente hasta cortar la línea de saturación; 2) partiendo de del punto “b” con similar trayectoria; 3) partiendo de del punto “c” con similar trayectoria.



2.10 Agua inicialmente a 30 bar y 300 °C esta contenida en un sistema cilindro-pistón. El agua se enfría a volumen constante hasta que su temperatura llega a 200 °C. Luego es comprimida isotérmicamente hasta que su presión llegue a 25 bar. Determine los volúmenes específicos en los tres estados mencionados y ubique los puntos en diagramas P-v y T-v.

2.11 Una experiencia de laboratorio sencilla (experimento de Franklin) se lleva a cabo de la siguiente manera: En un recipiente de vidrio se pone a hervir agua. Una vez que esté en ebullición se tapa herméticamente y se retira de la fuente de calor dejándolo enfriar un poco. Si se vierte agua a temperatura

ambiente sobre el recipiente se observa que el agua vuelve a hervir. Explique desde el punto de vista termodinámico este fenómeno.

2.12 Un tanque de almacenamiento de agua de área transversal $0,1 \text{ m}^2$ contiene líquido y vapor en equilibrio a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. La distancia del fondo al nivel de líquido es de 10 m . ¿Cuál es la diferencia en las lecturas de presión entre el tope y el fondo del tanque?

2.13 Razone si es posible modelar el vapor de agua como un gas ideal a temperaturas por debajo de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.14 Complete el siguiente cuadro de propiedades

sustancia	T ($^\circ\text{C}$)	P (MPa)	v (m^3/kg)	x	estado
agua		0,04	2,5		
metano	-103,5	2			
agua	320			1	vap. sat.
agua	120	2			
Freón-12		3	0,007		
agua		20	0,0075		
nitrógeno	120 K			0	líq. sat.
agua	-20				sólido
oxígeno	145 K	3			
amoníaco		1,0		0,8	

2.15 Un recipiente rígido contiene vapor de agua a 1,5 MPa y 240 °C. La temperatura disminuye a 20 °C. Determine a) la presión final b) la fracción de la masa total que condensa c) los porcentajes (en volumen) que ocupan tanto el líquido como el vapor.

2.16 Un tanque de 200 L contiene dióxido de carbono a 35 °C y 20 bar. Determine la masa dentro del tanque. Estime el error que cometería si supusiera que el gas se comportara como ideal.

2.17 Considere un sistema formado por agua líquida a 40 °C. ¿Qué presión se requiere para disminuir su volumen específico en un 1% desde su valor de líquido saturado? ¿A qué se debe esto?

2.18 ¿Qué porcentaje de error se obtendría en el cálculo del volumen específico si se utiliza el modelo de gas ideal para representar el comportamiento de vapor sobrecalentado de amoníaco a 100 °C y 2 MPa? ¿Cuál sería el error si se utilizara el diagrama de compresibilidad?

2.19 Haga un esquema cuantitativo de los diagramas P-V, T-V y P-T para una sustancia que se comporta como un gas ideal.

2.20 Un recipiente de almacenamiento de una nave espacial de 500 L de capacidad contiene 100 kg de una mezcla líquido-vapor de nitrógeno a 90 K determine los porcentajes de líquido y vapor en base másica y volumétrica.

2.21 Usando el diagrama de compresibilidad estime la presión de un recipiente de 1 m^3 que contiene 53 kg de óxido nitroso a $21 \text{ }^\circ\text{C}$.

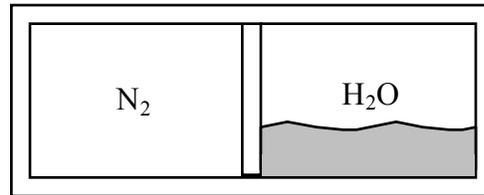
2.22 Se desea calcular la masa de nitrógeno dentro de un tanque de 250 L que está a 150 K y 6 MPa. Calcúlelo usando (a) el modelo de gas ideal (b) la ecuación de estado de van der Waals (c) el principio de estados correspondientes. Compare sus resultados con el valor exacto obtenido de las tablas de nitrógeno.

2.23 Un tanque rígido de 100 L contiene volúmenes iguales de líquido y vapor de R-134a a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Se añade refrigerante al tanque hasta que su masa sea de 80 kg. Si la temperatura se mantiene constante, ¿Cuál es el volumen final que ocupa el líquido? ¿Cuánta masa entró al tanque ?

2.24 Se dispone de un recipiente de nitrógeno líquido presurizado a 229 kPa con un área de $0,04 \text{ m}^2$. Por seguridad se deja escapar una fracción del vapor. Al cabo de una hora, el nivel del líquido ha descendido 20 mm. El vapor que sale del sistema se calienta hasta salir a 200 kPa y 275 K. Calcule el caudal volumétrico de salida del nitrógeno.

2.25 Un cilindro cerrado con un volumen de 250 L contiene un pistón móvil (sin fricción) que inicialmente separa el cilindro en dos partes iguales. En la parte izquierda hay Nitrógeno y en la otra 25 kg de una mezcla de dos fases de agua líquida + vapor de agua. Las paredes del cilindro y el pistón son

excelentes conductores de calor, lo que garantiza que la temperatura en todo el cilindro es uniforme e igual a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Si toda la unidad se calienta hasta la temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- ¿Cuánto se habrá movido el pistón y en qué dirección? Puede expresar el desplazamiento como un porcentaje del total de la longitud del cilindro.
- Determine el estado (P , v , T , x) inicial y final del agua en el compartimiento de la derecha.

2.26 Un tanque rígido contiene agua en equilibrio líquido-vapor a 100 kPa . Halle el porcentaje volumétrico de líquido requerido para que el sistema pase por el punto crítico cuando se caliente.

2.27 Se desea construir un termómetro usando agua como fluido termométrico. Si se calibra el termómetro en el punto triple y de ebullición a 100 kPa , para luego dividir la escala de una manera lineal; ¿Qué lectura presentará el termómetro cuando la temperatura a medir sea de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$? Se puede suponer que en todo momento el agua está en estado de líquido saturado o ligeramente comprimido.

2.28 Determine el estado de las siguientes sustancias y especifique las propiedades que faltan (P - v - T - x).

- a) agua a 1,034 MPa y 250 °C
- b) amoníaco a 6 °C y 70% de calidad
- c) nitrógeno a 400 K y 1 bar
- d) F-12 a 293,15 K y 500 kPa
- e) nitrógeno a 100 K y 779 kPa
- f) vapor de agua a 238,9 Pa y 262,15 K
- g) amoníaco a 72 °C y 0,87 MPa
- h) agua a 1 atm y 25 °C
- i) R134a a 165 °C y 8 MPa
- j) agua a 10 bar y 1500 °C

2.29 Se tiene 1 kg de agua en su punto triple. Si el volumen de la fase sólida es igual al de la fase líquida y el volumen de la fase gaseosa es diez mil veces el del líquido, determine la masa presente en cada fase.

2.30 Una bomba industrial suministra 50 kg/s de agua a 300 °C y 20 MPa a una caldera. ¿Cuál es el flujo volumétrico en m³/s? determine el error porcentual que se hubiera cometido si se hubiera calculado el resultado usando las propiedades del líquido saturado a: a) 300 °C, b) 20 MPa.

2.31 Vapor de agua, inicialmente a 20 MPa y 520 °C se enfría a volumen constante hasta que su temperatura llega a 400 °C. Usando el diagrama de compresibilidad determine el volumen específico y la presión en el estado final. Compare el resultado con el obtenido de la tabla de vapor.

2.32 El zeppelin (dirigible) más grande que jamás se haya construido fue el Hindenburg. Medía 245 m de largo y 41 m de diámetro y era llenado con $2 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ de hidrógeno (medidos a 1 atm y $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Haciendo las consideraciones pertinentes, calcule la presión del gas dentro de la nave y la masa máxima que esta podía elevar y transportar.



El 6 de mayo de 1937 el Hindenburg explotó matando a 36 personas, concluyendo trágicamente la era de los dirigibles. Hoy en día se usa helio, un gas más pesado y por lo tanto con menos capacidad de carga, pero que no es ni inflamable ni explosivo. Si usamos helio, ¿cuánto menos carga podríamos transportar?

2.33 En la tropósfera, la temperatura no es uniforme, sino que varía con la altura. Si la variación de temperatura sigue aproximadamente la ley lineal:

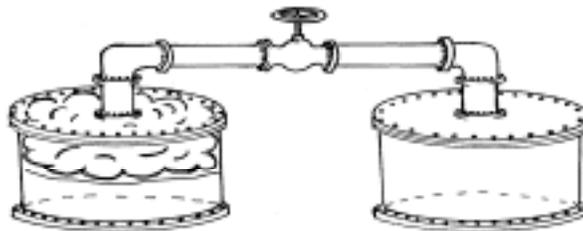
$$T = T_0 - \alpha y$$

donde T es la temperatura a una altura “ y ”; T_0 es la temperatura de la superficie terrestre ($y=0$) y α es el gradiente térmico correspondiente (constante), demuestre que la presión viene dada por la relación:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{Mg}{R} \ln \frac{T_0}{T_0 + \alpha y}$$

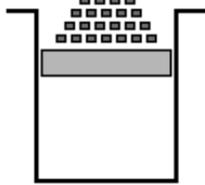
donde P_0 es la presión de la superficie terrestre; P es la presión a una altura “ y ”; R es la constante universal de los gases ; M el peso molecular del aire y g la aceleración de gravedad.

2.34 Se poseen 2 tanques idénticos de 200 L cada uno conectados entre sí por una válvula. Uno de los tanques está completamente vacío mientras que el otro contiene Freón-12 a 25 °C, 10% de líquido y 90% de vapor (en volumen).



La válvula que conecta los tanques se abre permitiendo que el vapor fluya al tanque vacío. En el instante en que las presiones se igualan, la válvula se vuelve a cerrar. Si el proceso completo es isotérmico, ¿Cuánto ha variado la calidad del tanque inicialmente lleno?

2.35 Considere un cilindro cerrado con un volumen total constante de 10 m^3 dentro del cual hay un pistón móvil diatérmico que separa el cilindro en dos compartimientos. El pistón está orientado de manera que posee movilidad en sentido horizontal. En el compartimiento de la izquierda (A) hay agua a una presión inicial de 100 kPa y con una calidad del 70% . En el compartimiento de la derecha (B) hay aire. Inicialmente ambos compartimientos están en equilibrio térmico y mecánico. El pistón está inmóvil Ud. puede despreocuparse su peso, volumen, fugas y los efectos de roce. Si el volumen inicial de A es el doble que el de B; a) determine las masas en los compartimientos A y B. Posteriormente se calienta todo el cilindro hasta que toda el agua líquida se haya convertido en vapor. El sistema llega a una nueva situación de equilibrio mediante el desplazamiento del pistón, el cual recorre una distancia h . b) Calcule el cambio de volumen de A. c) Determine la temperatura y presión en el nuevo estado de equilibrio.

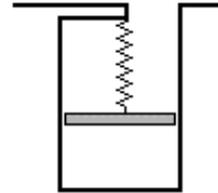


2.36 En el arreglo cilindro-pistón-pesas que se muestra en la figura, se tiene 1 kg de agua a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, con un volumen específico de $0,001041 \text{ m}^3/\text{kg}$ (Estado 1). Se retiran lentamente algunas pesas, de modo de que el sistema sufra una expansión isotérmica, hasta alcanzar una calidad de $0,9\%$ (Estado 2). Las pesas que se quitaron anteriormente, se vuelven a colocar lentamente una por una y simultáneamente el sistema se sigue calentando, de modo de que se realice un proceso a volumen constante (Estado 3). El sistema posteriormente se sigue

calentando hasta que el factor de compresibilidad alcance un valor de $Z=0,961$ (Estado 4). El área del pistón es de 10 cm^2 . Determine: a) el valor de P , T y v en cada estado. b) cuanto habrá subido el émbolo cuando se alcanza el punto de saturación de líquido entre los estados 1 y 2. c) el camino del proceso sobre diagramas P - v , T - v y P - T .

2.37 Un tanque de almacenamiento de nitrógeno posee una mirilla que permite determinar el nivel del líquido dentro del tanque. El tanque está provisto de un dispositivo refrigerante que mantiene la temperatura a 100 K . Por una válvula en el fondo del tanque se retira nitrógeno líquido de manera lenta de modo que el nivel del líquido desciende 10 cm . Si el área transversal del tanque es de $0,1 \text{ m}^2$, ¿Cuánto nitrógeno se retiró del tanque ?

2.38 Un cilindro ha sido acoplado a un pistón sin fricción de $0,5 \text{ m}^2$ de área el cual está conectado a un resorte. Dentro del cilindro hay 1 kg de agua a 110 °C y 90% de calidad. Inicialmente el resorte no ejerce fuerza alguna sobre el pistón.



El cilindro se calienta y el pistón se eleva. El resorte comienza a ejercer una fuerza proporcional al desplazamiento del pistón (10 N/mm). Calcule la presión dentro del cilindro cuando la temperatura haya alcanzado los 200 °C .

2.39 Si uno hace hervir agua para preparar pasta, esta hierve un poco más rápido si se tapa la olla. Mencione por lo menos dos razones por lo cual esto es cierto.



2.40 Un alpinista lleva consigo un barómetro el cual muestra una lectura de 950 mbar al comienzo de su ascenso. Durante la escalada registra sucesivamente tres lecturas adicionales: 894 mbar, 846 mbar, y 765 mbar. Estime la distancia vertical recorrida por el alpinista. Considere que la densidad del aire $\rho = 1,2 \text{ kg/m}^3$ y la gravedad $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ se mantienen constantes.

2.41 Al patinar sobre hielo, el sólido bajo la cuchilla se derrite debido a la alta presión ejercida en el filo, permitiendo que el patín deslice casi sin fricción. Con la ayuda de un diagrama P-T explique este comportamiento. ¿Por qué no se pueden usar pistas de patinaje de hielo seco (CO_2 sólido)?

2.42 El agua líquida (a presión atmosférica) presenta una densidad máxima a 4°C . a) A una presión y un volumen específico particular hay dos posibles valores de temperatura ¿Significa esto que “falla” el postulado de estado? b) Puede pensar en otros ejemplos en los cuales dadas dos propiedades termodinámicas hay varias posibles

soluciones?

2.43 Haga un dibujo cualitativo de un diagrama temperatura-densidad para una sustancia pura. Dibuje una isóbara supercrítica y una subcrítica.

2.44 Un yacimiento en el oriente de Venezuela produce 2,67 millones de pies cúbicos de gas natural por día (medidos éstos a condiciones normales; 14,7 psia y 60 °F).

¿Qué volumen (en m^3) del yacimiento ocupa la producción diaria del pozo en cuestión?

datos:

- La formación está a 15000 pies bajo el nivel del mar y en el fondo del pozo se registra una presión de 7256 psig y 295 °F.
- El gas natural puede considerarse como metano puro.



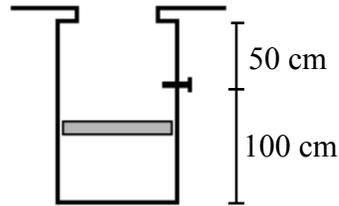
2.45 Un nadador se zambulle en una piscina llegando hasta el fondo, a unos 5 metros de la superficie. ¿Cuál es la fuerza por cm^2 que siente en su pecho?

2.46 2 kg de oxígeno ocupan 7,4 L de volumen a 26,85 °C. ¿A qué presión se encontrarán el oxígeno? Haga sus cálculos usando a) el modelo de gas ideal b) la ecuación de estado de van der Waals c) las tablas termodinámicas d) el programa TermoCalc

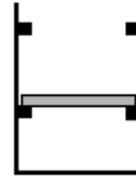
2.47 Evelyn tiene una olla de presión y ha perdido el manual de instrucciones. Ella recuerda que existe un mínimo de agua que se le puede colocar inicialmente para que opere correctamente (en otras palabras, para que al llegar a la presión de descarga de la válvula de alivio exista dentro de la olla un equilibrio líquido-vapor). Para ayudar a Evelyn, indique a que altura del fondo debería estar la marca de “mínimo”. La mayoría

de las ollas tienen forma cilíndrica, con un diámetro igual a su altura. La válvula descarga a 1,5 bar (absolutos) y la temperatura del agua de chorro es de 15 °C. ¿En qué varían sus cálculos si la olla en vez de operar en Caracas opera a nivel del mar?

2.48 En el cilindro que se muestra en la figura se han introducido 10 kg de agua que se encuentran como líquido saturado. La presión exterior y el peso de émbolo son tales que el agua se encuentra a 3,75 bar y todo el sistema se encuentra en equilibrio. La sección del cilindro es de $0,3 \text{ m}^2$. El émbolo tiene 2 cm de espesor. El sistema se calienta y el émbolo asciende hasta encontrarse con el pasador. Se continúa calentando hasta que la presión llega a 2 MPa, momento en el cual se rompe el pasador y el sistema se expande bruscamente. Al alcanzar el nuevo estado de equilibrio la temperatura final es de 160 °C. Halle la temperatura del sistema cuando el pistón alcanza al pasador y justo antes de que este se rompa. ¿Llega el émbolo a tocar los topes superiores o se queda en equilibrio a una altura menor? ¿Cuál es la presión final?



2.49 Considere un arreglo móvil como el de la figura. El pistón de 40 kg descansa inicialmente sobre los topes inferiores. El volumen ocupado por el agua en este instante es de 1 m^3 . En este estado el líquido ocupa el 1% del volumen total. Se transfiere calor al sistema hasta que el pistón se eleva



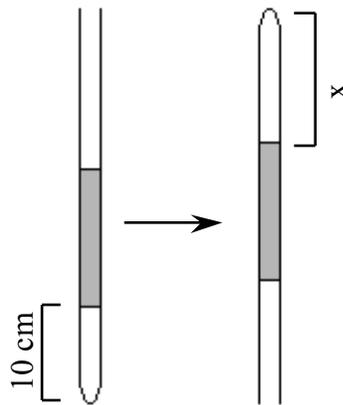
ligeramente. Se continúa calentando, hasta que el pistón llega a los topes superiores. En este instante el volumen interno es de 2 m^3 . Luego se continúa calentando hasta que alcanza la temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Datos: presión atmosférica 94 kPa , aceleración de gravedad $9,75 \text{ m/s}^2$, área del pistón $0,065 \text{ m}^2$. Determine: a) la masa total del agua; b) la presión en el estado inicial; c) la temperatura cuando el pistón comienza a elevarse y cuando toca los topes superiores; d) la presión en el estado final.

2.50 Complete la siguiente tabla:

sustancia	P (kPa)	T ($^\circ\text{C}$)	v (m^3/kg)	x	estado
agua	7	40			
amoníaco	100		0,001454		
agua	0,5	-4			
Freón-12	550	84			
agua			0,2335	0,4	sat L+V
nitrógeno	4000		0,011186		
etanol		138		0,2	

2.52 Un sistema cilindro-pistón contiene un gas de comportamiento ideal a 2 bar . El sistema se inclina 45 grados. ¿En cuánto cambia el volumen del gas?



2.53 Un tubo largo y delgado con un extremo sellado tiene una columna de 10 cm de aire atrapada bajo una columna de 20 cm de mercurio. El otro extremo del tubo está abierto a la atmósfera. Al voltear el tubo, ¿cuál será la nueva longitud x de la columna de aire? Puede suponer que el tubo es suficientemente delgado como para evitar que el mercurio salga de él y despreciar el efecto de la curvatura en el extremo tapado.

En todo momento hay un equilibrio térmico con el ambiente.

2.54 Un tanque rígido está conectado a un globo elástico esférico. Ambos contienen aire a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. El volumen del tanque es de $0,1\text{ m}^3$ y su presión de 300 kPa . El diámetro inicial del globo es $0,5\text{ m}$ y su presión interna de 100 kPa . La válvula que los conecta se abre y permanece abierta. Si el proceso es isotérmico, determine la presión final del globo. Se puede suponer que la presión dentro del globo es proporcional a su diámetro.

2.55 Un tanque contiene helio a 6 bar y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se saca un kilogramo de gas, lo que origina que la presión y la temperatura cambien a 4 bar y $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Determine el volumen del tanque.

2.56 Los aerosoles generalmente tienen advertencias que rezan “no someta el recipiente a temperaturas elevadas ni perfore el envase”



¿Cuál es la presión interna relativa de un aerosol lleno de propano a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$? En sus cálculos desprecie el efecto del soluto (o sea, la pintura, el aceite, etc.) ¿Cuánto aumenta la presión si la temperatura sube a $49\text{ }^{\circ}\text{C}$? Compare esto con la presión típica de un neumático (30 psig).

2.57 Descanse. Tómese una cerveza o un refresco, según su preferencia y piense porqué hay veces que cuando uno pone una cerveza (o un refresco) en el congelador y la saca, al destaparla esta se congela ante su vista, habiendo estado líquida al salir del congelador.



2.58 Calcule la presión y la temperatura a la que se halla una mezcla líquido-vapor de butano con densidad de $0,0221 \text{ g/cm}^3$ y calidad de 80%.

2.59 Calcule la presión barométrica en el valle de Sartenejas (aproximadamente a 1200 m de altura sobre el nivel del mar).

2.60 El hecho de asignarle un valor finito (cero) al límite inferior de la temperatura, y por ende tomarlo como origen de la escala absoluta, es completamente arbitrario y depende de la manera como se define la temperatura.

Dalton sugirió una escala logarítmica. Admitiendo que a cambios relativos iguales en el volumen de un gas corresponden cambios iguales en temperatura, si la presión es constante:

$$\frac{\Delta V}{V} = b \Delta \theta$$

donde b es una constante y θ es la temperatura de Dalton. a) Halle la relación entre la escala de Dalton y la de Kelvin. b) ¿A qué valor corresponde el 0 K?

3

TRABAJO TERMODINÁMICO

*“A mi me llaman el negrito del Batey,
por que el trabajo para mi es un enemigo.
El trabajar yo se lo dejo todo al buey,
porque el trabajo lo hizo Dios como castigo.”*

merengue popular

El trabajo para un termodinámico

Basados en la experiencia previa de cursos de física, nosotros estamos acostumbrados al concepto de **trabajo** mecánico (W). La cantidad diferencial de trabajo (ΔW) que se realiza sobre un cuerpo rígido al trasladarlo una distancia diferencial (dr) es equivalente al producto escalar de la fuerza aplicada (F) por el desplazamiento efectuado:

$$\Delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = F dr \cos\theta$$

Tanto la fuerza como el desplazamiento son vectores, sin embargo el trabajo es una magnitud escalar¹⁸. El símbolo (d) representa una diferencial exacta mientras que (Δ) representa una diferencial inexacta¹⁹.

La unidad de trabajo en el sistema internacional se denomina joule, se simboliza con una J, y es equivalente a un N·m o a un kg·m²/s².

Ejemplo: *El levantador de pesas*

Si un levantador de pesas ha levantado una barra con 100 kg desde el piso por encima de su cabeza ($\Delta 2$ m) ¿Qué trabajo realizó?

Solución: En este caso, se aplica fuerza para vencer la aceleración de gravedad. El desplazamiento es en el sentido de

¹⁸ El producto escalar de dos vectores es igual al producto de las magnitudes de los vectores por el coseno del ángulo (θ) que forman.

¹⁹ La integral de una diferencial exacta es independiente del camino recorrido y solamente función de los límites de integración mientras que la integral de diferenciales inexactas es función de la trayectoria de integración. Matemáticamente, para una propiedad J existe una diferencial exacta si

$$\int_1^2 dJ = J_2 - J_1$$

para cualquier camino entre (1) y (2).

la fuerza aplicada y por lo tanto el ángulo (θ) es cero. El trabajo será de

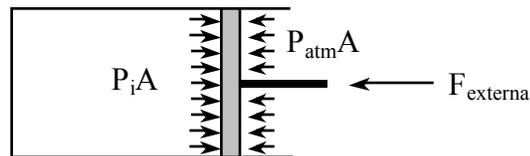
$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = (mg)\Delta h = (100 \text{ kg})(9,81 \text{ m/s}^2)(2 \text{ m}) = 1962 \text{ J}$$



Después de medio minuto de mantener el peso suspendido, el atleta ya muy cansado, se pregunta cuanto trabajo está realizando. Ya que no hay desplazamiento, debemos responderle que, lamentablemente, él no está realizando trabajo! El concepto de trabajo mecánico no siempre está de acuerdo con nuestro concepto coloquial de trabajo.

En la mecánica y la física los sistemas utilizados son por lo general cuerpos rígidos en movimiento como por ejemplo manzanas que caen de árboles (sobre la cabeza de Isaac), proyectiles, bloques que se deslizan por planos inclinados, etc. En el estudio de las propiedades de la materia los sistemas más sencillos son aquellos que contienen una sustancia simple compresible. La definición de trabajo dada y la forma de aplicarla no parece tener mucho que ver con los sistemas termodinámicos. De hecho, en principio parecería difícil aplicar la definición rigurosa a los sistemas típicos cilindro-pistón. Una definición formal de trabajo termodinámico se presenta en la página web.

A nosotros nos será de particular interés cuantificar el trabajo realizado por un sistema cuando este experimenta un cambio de volumen. Uno de los ejemplos más sencillos es el del sistema cilindro-pistón.



Si el pistón no está sujeto (tiene libertad de movimiento) y además no se mueve, podríamos concluir que las fuerzas que actúan sobre él están balanceadas, o sea que

$$\square F_i = P_i A \square P_{atm} A \square F_{externa} = 0$$

La ecuación anterior no es más que la segunda ley de Newton aplicada al sistema, “la sumatoria de todas las fuerzas actuantes sobre un cuerpo rígido es igual al producto de su masa por su aceleración”. En los casos de sistemas que sufren procesos cuasi estáticos, la aceleración del sistema será cero y por lo tanto un balance de fuerzas de esta naturaleza es apropiado. Las fuerzas que resultan de la presión se representan con una serie de flechas para resaltar que son fuerzas distribuidas a diferencia de (F) que es una fuerza puntual (o concentrada). Es muy importante recordar que se pueden sumar fuerzas sobre un cuerpo pero no se pueden sumar presiones.

El sistema en consideración ejerce una fuerza (P_iA) sobre los alrededores que es compensada por la fuerza ejercida por la presión atmosférica y la fuerza externa. Muy lentamente aumentemos la fuerza externa (F_{externa}) de modo de comprimir el sistema de manera cuasi-estática (el sistema va pasando por un infinito número de estados de equilibrio). Según la definición de trabajo, se puede deducir que el trabajo hecho por el sistema será:

$$\Delta W = F_{\text{sistema}} dx = (PA)dx = PdV$$

de manera general

$$W = \int \Delta W = \int PdV \quad 3.1$$

Cálculo de trabajo

El cálculo del trabajo se reduce, en general, a tener que resolver la integral. Como la presión es una función del volumen, dependiendo de la manera como se exprese la funcionalidad dependerá el método de solución.

De la forma como se expresa la integral se ve que **por convención, el trabajo realizado por el sistema es positivo**. Si por ejemplo el sistema contiene un gas de comportamiento ideal

y realizamos la compresión de manera isotérmica se cumple que de acuerdo a la ecuación de estado

$$P = \frac{mRT}{V}$$

que, sustituyendo en la ecuación (3.1) e integrando:

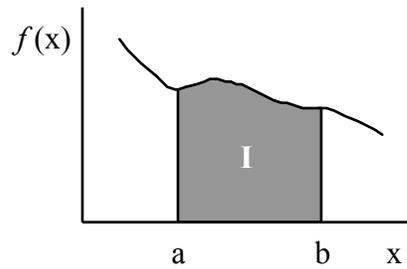
$$W = \int_1^2 \frac{mRT}{V} dV = mRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV = mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Este será el trabajo hecho **por** el sistema. Ya que el sistema se somete a compresión este término es negativo. (Nótese que $V_2 < V_1$).

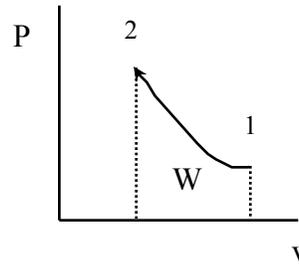
No siempre se dispone de una ecuación de estado para relacionar presión y volumen; y aún en ese caso no siempre es posible la integración analítica. Matemáticamente, en el plano, una integral es el área encerrada bajo una curva entre los límites de integración. En otras palabras, dada una cierta función $f(x)$; la integral

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

se puede calcular gráficamente como el área bajo la curva:



De manera análoga, el área bajo una trayectoria en un diagrama P-V es numéricamente igual al trabajo realizado por el sistema. En el ejemplo estudiado, el trabajo será negativo y la integración de derecha a izquierda nos da directamente este signo.



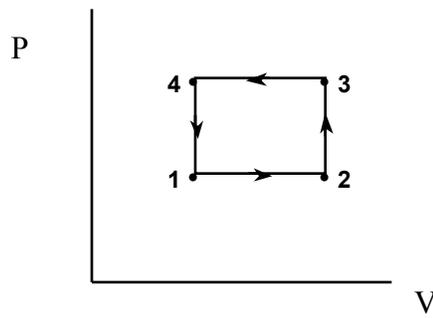
Como alternativa adicional, la integración se puede realizar numéricamente. Dados n puntos de tipo (P,V) que conforman un proceso, el trabajo se puede evaluar por medio de un método de suma de trapecios:

$$W \approx \sum_{i=1}^{n-1} \frac{(P_{i+1} + P_i)}{2} (V_{i+1} - V_i) \quad 3.2$$

Este método considera el proceso dividido en $(n-1)$ intervalos, para cada uno de los cuales se supone que la trayectoria se comporta como una línea recta. De tal manera, el valor de la integral será similar a la suma del área de los

trapezios. Mientras más puntos se tome en la discretización, mejor precisión se obtendrá. Otros métodos más eficientes consideran en vez de una aproximación lineal entre puntos adyacentes, aproximaciones cuadráticas o superiores. De los más conocidos podríamos mencionar al método de Simpson. Sin embargo el método presentado, usado con varios pasos (n grande) puede dar una muy buena aproximación.

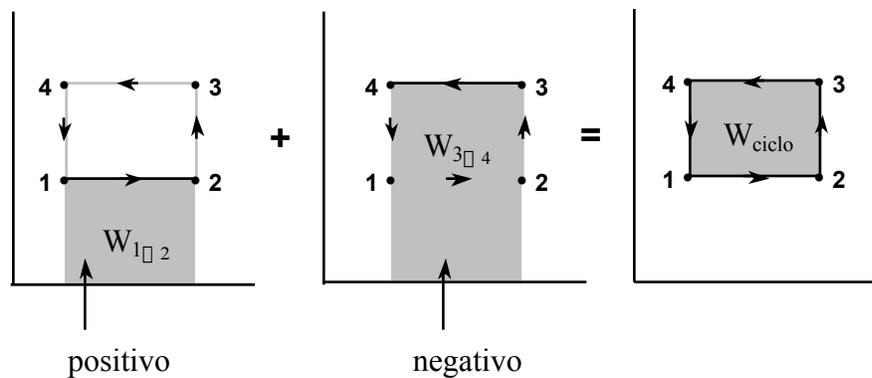
Consideremos ahora un ciclo que se desarrolla de manera lenta (de modo que cada una de sus etapas intermedias sea de equilibrio).



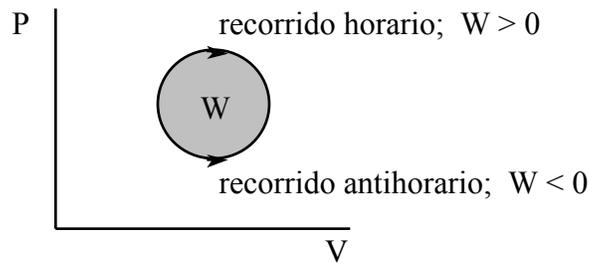
Partiendo de un estado (1) a una presión y una temperatura dadas, expandimos de manera isobárica hasta llegar a un volumen mayor, (estado 2). Sometemos el sistema a una compresión isocórica hasta llegar a una presión mayor, (estado 3). Realizamos una compresión isobárica hasta el volumen inicial (estado 4) para terminar con un proceso a volumen

constante que nos devuelva al estado inicial. Observando el ciclo en un diagrama P-V:

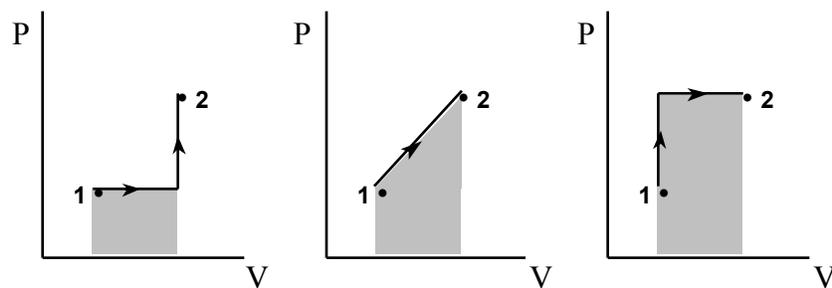
Podemos evaluar el trabajo como el área bajo las trayectorias A lo largo de las trayectorias (2-3) y (4-1) no hay cambio de volumen y por lo tanto no se realiza trabajo. En la trayectoria (1-2) hay un trabajo positivo (hecho por el sistema) mientras que en la trayectoria (3-4) el trabajo es negativo. La suma de ambas cantidades es el trabajo total hecho por el sistema que corresponde al área encerrada por el ciclo. En este caso, el trabajo total del ciclo será negativo



En un ciclo, el trabajo neto depende además de la forma como se este se efectúe. Al recorrer el ciclo de manera horaria se estará produciendo trabajo, mientras que si la trayectoria se recorre de manera anti-horaria el sistema consume trabajo (trabajo negativo)



De este ejemplo podemos confirmar varias cosas. El trabajo no es una propiedad de estado, ya que al volver a un mismo punto a través de una trayectoria se realiza trabajo. Más aún, el trabajo no es una propiedad, ya que no se le puede definir en un punto. El trabajo dependerá además de la trayectoria tomada, pues por ejemplo, cada uno de los siguientes caminos entre los estados (1) y (2) nos va a producir un trabajo distinto:



Por lo tanto para evaluar el trabajo no basta la especificación de los puntos iniciales y finales sino que debe especificarse el camino.

Hasta ahora nos hemos referido al trabajo hecho por el sistema. El balance de fuerzas nos indica que el trabajo hecho **por** el sistema será igual al trabajo hecho **sobre** los alrededores. En el ejemplo particular del sistema cilindro-pistón el trabajo sobre el sistema es la suma de dos contribuciones, dadas las fuerzas actuantes:

$$P_i A = P_{atm} A + F_{externa}$$

multiplicando por un diferencial de desplazamiento (dx) :

$$P_i A dx = P_{atm} A dx + F_{externa} dx$$

$$P_i dV = P_{atm} dV + F_{externa} dx$$

integrando:

$$W_{\text{hecho por el sistema}} = \int P_i dV$$

$$W_{\text{hecho por los alrededores}} = \int P_{atm} dV + \int F_{externa} dx$$

El trabajo hecho sobre el sistema es igual al trabajo hecho por la atmósfera más el trabajo hecho por la fuerza externa. Ambas evaluaciones dan el mismo valor numérico²⁰, dando la idea correcta que el trabajo es “algo” que gana o pierde un

²⁰ Si bien el valor numérico del trabajo es igual, los signos estarán permutados ya que el trabajo hecho por el sistema (+) será el hecho sobre los alrededores (-). El signo viene dado arbitrariamente por el diferencial de volumen dv.

sistema, por lo que debe ser cedido o recuperado por los alrededores en alguna forma.

En ingeniería se utiliza mucho el concepto de potencia, \dot{W} definida como el trabajo realizado por unidad de tiempo. La unidad SI de potencia es el watt o vatio, W, definido como un joule por segundo

$$\dot{W} = \frac{\square W}{dt} \quad 3.3$$

El nombre de esta unidad es en honor a James Watt, quien perfeccionó y popularizó las máquinas de vapor. Watt se hizo millonario alquilando máquinas de vapor y cobrando de acuerdo a la cantidad de trabajo que hacían por día.

Problemas

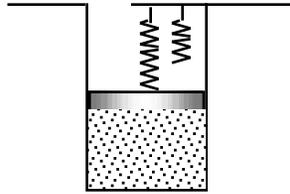
3.1 100 g de oxígeno están contenidos en un sistema cilindro-pistón a 150 kPa y 20 °C. Se le añaden lentamente pesas al pistón de manera que el gas se comprima isotérmicamente hasta 600 kPa. Calcule el trabajo hecho durante el proceso.

3.2 Suponga que en el problema anterior Ud. no pudiese resolver la integral de trabajo de manera analítica. Demuestre que podría dividir el proceso en n intervalos de presiones y aproximar la solución a

$$W = \frac{mRT}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{P_i^2 - P_{i+1}^2}{P_i P_{i+1}}$$

Halle el trabajo para varios valores de n .

3.3 ¿Qué limitaciones tiene la ecuación 3.1?



3.4 Un sistema como el de la figura se llena inicialmente vapor saturado de R-134a a 25 °C. Inicialmente el primer resorte apenas toca el émbolo. Cuando el sistema aumenta su volumen un 5% toca el segundo resorte, siendo la presión de 0,7 MPa. Al llegar a una presión de 1 MPa, el volumen es 10% mayor que el inicial. a) ¿Cuál es la temperatura en este punto? b) Halle el trabajo total hecho por el sistema.

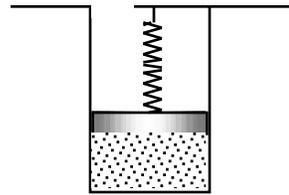
3.5 Un cilindro que tiene un volumen inicial de 2 m³ contiene 0,1 kg de agua a 40 °C. El sistema se comprime lenta e isotérmicamente hasta alcanzar una calidad del 50%. Calcule el trabajo requerido para llevar a cabo el proceso.

3.6 Suponga que para un gas se puede aplicar la ecuación de estado virial truncada en el segundo coeficiente: $Z = 1 + B.P$, donde B es una constante y Z y P son el factor de compresibilidad y la presión respectivamente. Calcule el trabajo por mol efectuado sobre el gas al ser comprimido

isotérmicamente a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ desde 100 kPa hasta 450 kPa . Compare el resultado obtenido si el gas obedeciera la ley de gases ideales.

3.7 Aire, inicialmente a 75 kPa y 1000 K ocupa un volumen de $0,12\text{ m}^3$. El sistema se comprime isotérmicamente hasta reducir su volumen a la mitad. Luego sufre un proceso a presión constante hasta disminuir de nuevo el volumen a la mitad. Suponiendo un comportamiento de gas ideal a) muestre el proceso en un diagrama P-v y b) determine el trabajo total.

3.8 Considere un sistema cilindro-pistón acoplado a un resorte de comportamiento ideal. En el estado inicial el resorte toca el pistón mas no ejerce fuerza sobre él. La presión interna es de 100 kPa y el volumen de $0,1\text{ m}^3$.



El cilindro se calienta, haciendo que el sistema expanda hasta el doble de su volumen inicial, punto en el cual la presión alcanza los 300 kPa . Durante el proceso la fuerza ejercida por el resorte es proporcional al desplazamiento del pistón.

Muestre el proceso en un diagrama P-v. Considerando el gas dentro del cilindro, calcule el trabajo hecho por el sistema. ¿Qué porcentaje de este trabajo fue realizado contra el resorte ?

3.9 Un globo se ha construido de un material tal que su presión interna es proporcional al cuadrado de su diámetro. Inicialmente este globo contiene 2 kg de amoníaco a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 60% de calidad. El globo se calienta hasta llegar a una presión

interna de 600 kPa. Considerando al amoníaco como el sistema, ¿ Cuánto trabajo realizó el sistema ?

3.10 Vapor de amoníaco inicialmente a 30 °C se comprime dentro de un cilindro. Experimentalmente se han medido las siguientes condiciones dentro del cilindro:

P/kPa	500	653	802	945	1100	1248	1400
V/L	1,25	1,08	0,96	0,84	0,72	0,6	0,50

Determine el trabajo requerido para efectuar el proceso y la temperatura final del vapor.

3.11 Calcule el trabajo total realizado en los problemas 2.10, 2.36 y 2.38.

3.12 Se tiene un sistema cilindro-pistón que contiene argón a 300 kPa y 200 °C. Al sistema se le permite una expansión desde un volumen inicial de 0,2 m³ hasta que su temperatura sea de 100 °C. La expansión se lleva a cabo según la relación

$$PV^{1,2} = \text{constante}$$

Determine el trabajo hecho por el gas durante este proceso.

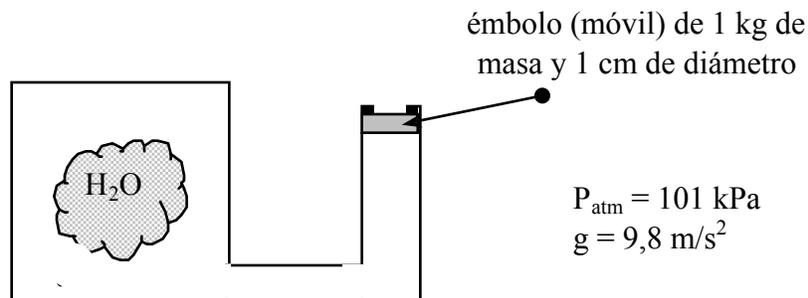
3.13 Se ha obtenido la siguiente tabla de datos de las condiciones dentro de un cilindro de un compresor que actúa en un ciclo de refrigeración:

P/bar	6,3	8,9	13,3	14,4	19,5	25,9
V/cm ³	213,0	180,3	147,5	114,7	82,0	49,2

a) Estime el trabajo realizado sobre el refrigerante. b) Haga un diagrama presión contra volumen en un papel log-log y ajuste los datos usando una recta. Halle la pendiente de dicha recta. ¿Qué significado tiene este valor? ¿ Para qué se podría utilizar ?

3.14 Un recipiente de vidrio como el de la figura contiene 100 g de vapor de agua a 500 °C y 400 kPa. El sistema se enfría hasta que se observa condensación dentro del mismo.

- a) Si la calidad final es de $x = 0,9$ ¿Cuál es la temperatura y presión final del proceso?
 b) Dibuje cualitativamente el proceso en un diagrama P-v y calcule el trabajo realizado sobre el sistema.



3.15 Dado un mol de un gas ideal, calcule el trabajo para comprimirlo desde 100 L hasta 10 L a 300K. Compare la solución exacta con una solución numérica. ¿Cuántos pasos hacen falta para lograr un resultado con menos de 1% de error? ¿Cómo podría mejorar la convergencia?

3.16 Halle una expresión analítica para el trabajo de compresión de un gas que puede ser descrito por la ecuación de van der Waals (ecuación 2.5).

3.17 Considere un sistema cilindro-pistón que contiene 0,1 kg de un gas a 300 K y 400 kPa. El gas se expande isotérmicamente. ¿Cuál de los siguientes gases (si es que hay diferencia) producirá más trabajo?: Metano, Nitrógeno, Argón, Hidrógeno u Oxígeno.

3.18 ¿Alguna vez ha visto como una mosquita que cae en un vaso de líquido (o en la lengua de una rana) tiene que “sufrir y pelear” para poder volver a salir ? El problema está en que para salir del agua debe crear una superficie nueva que ocupe su lugar. Para crear una superficie debe gastar energía. En este caso, el esfuerzo es medido por medio del concepto de tensión superficial, σ_s . El trabajo requerido para crear esa nueva superficie es de

$$W = \int_0^A \sigma_s dA$$



¿Cuál es el trabajo requerido para crear una burbuja de jabón ($\sigma_s = 0,03 \text{ N/m}$) de 10 cm de diámetro?

3.19 Se comprime un kilogramo de un gas de peso molecular 35 isotérmicamente ($77 \text{ }^\circ\text{C}$) desde 50 L hasta 25 L. La relación P-v-T para el gas, en este rango de condiciones, es

$$PV = RT \left[1 + \frac{b}{v^2} \right]$$

donde $b = 2 \text{ m}^3/\text{kmol}^2$. ¿Cuál será el trabajo realizado? Si la constante b es igual a cero, ¿será el trabajo menor, mayor o igual que el calculado anteriormente?

4

CALOR Y ENERGÍA

" Los científicos por muchos años han estudiado y entendido aquellas cosas que no pueden ser vistas. El calor fue el primero de dichos 'fantasmas' que pudo ser tratado como algo 'real'; la primera cosa invisible que pudo ser visualizada por la mente.

*¿Qué fue lo que vieron los científicos?
La tumba de la energía. "*

C. Truesdell

Calor

La ciencia empírica de la calorimetría (la medición del calor) data de mediados del siglo XVIII y curiosamente antecede al concepto actual de calor. Pocas eran las personas que ponían atención en ideas abstractas como la de la naturaleza del calor ya que la principal preocupación era su cuantificación. Aún así, ya para el año 1750 existían varias teorías sobre la naturaleza del calor, por ejemplo, la teoría cinética de Bernoulli y la teoría del calórico o flogisto. Esta última, la más aceptada en la época,

suponía la existencia de un fluido con masa propia que se transfería entre los cuerpos y determinaba su temperatura. Esta antigua teoría, hoy desechada, ha dejado sus secuelas en frases como “capacidad calorífica”, “flujo de calor”, “el calor contenido en una sustancia” y otras rigurosamente incorrectas, pero todavía en uso hoy.

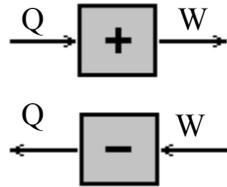
A finales de los 1700, un profesor de química escocés, Joseph Black, realizó experimentos de calorimétricos con agua y hielo. Las conclusiones a las que llegó serían reconocidas décadas después como muy ciertas:

- 1.- El calor es una cantidad medible, relacionada pero distinta de aquella que llamamos temperatura.
- 2.- Todos los cuerpos que se comunican libremente y que no estén expuestos a acciones externas adquirirán la misma temperatura indicada por un termómetro.

Seguimos con la duda, de ¿qué es calor? Por la misma época, un norteamericano, Benjamin Thompson, luego conocido como el conde Rumford, llegó a conclusiones similares y a la sospecha de que el calor no es “algo” contenido en los cuerpos. Probó esto argumentando que se puede generar una cantidad aparentemente infinita de calor gracias al roce (fuerzas de fricción). Si bien Rumford estaba seguro de sus conclusiones, pasarían más de cincuenta años antes de que el mundo se convenciera de ello y de lo incierto de la teoría del calórico.

De estas evidencias experimentales podríamos intentar definir el **calor (Q)** como **una transferencia inmaterial²¹ entre dos sistemas debida únicamente a una diferencia de temperatura.**

Se considerará **positivo el calor transferido al sistema y negativo el retirado del sistema.** La convención es contraria a



la que se utiliza para el trabajo y completamente arbitraria. Esto es consecuencia de la aplicación práctica de los conceptos. Si pensamos en una máquina, por ejemplo una antigua locomotora de carbón, a ella hay que suministrarle calor (carbón en la caldera) para que esta produzca trabajo. Siendo esto

lo deseado se le asignan a esas transferencias los signos positivos. Por el contrario, el consumir trabajo para crear calor es muchas veces indeseable (por ejemplo con la fricción) y se consideran como transferencias negativas²². Está claro que en todo momento pueden haber o no en un sistema transferencias de calor y trabajo de cualquier signo.

²¹ Esta definición sería más rigurosa si intercambiáramos la palabra “inmaterial” por “de energía”; sin embargo, todavía no hemos deducido el concepto de energía, por lo que tal definición podría resultar inconsistente con este desarrollo.

²² Muchos libros usan una misma convención de signos para el calor y el trabajo. Se verá en un futuro capítulo como tanto calor como trabajo son manifestaciones de energía en tránsito, y de acuerdo a ese argumento ambos deberían tener el mismo tipo de signo, por ejemplo positivo si se añade al sistema y negativo si se extrae. Realmente es cuestión de capricho y costumbre la convención que uno tome; los resultados son siempre iguales.

De la definición de calor se podría deducir, tal como se hizo empíricamente siglos atrás, una manera de medir el calor. El calor podría suponerse proporcional a su fuerza impulsora (es más fácil calentar con una llama que con un horno a baja temperatura), o sea a la diferencia de temperatura que experimenta un cuerpo y, además, proporcional a la masa del sistema (es más fácil calentar un vaso de agua que un litro). De tal manera que:

$$Q = m C \Delta T \quad 4.1$$

La constante de proporcionalidad (C) se denominó **calor específico** y se encuentra que es relativamente independiente de la temperatura para los sólidos y los líquidos y particular para cada sustancia. Las unidades más antiguas de calor se derivan de esta relación calorimétrica. Entre las más usadas hoy destacan la caloría y el BTU (British Thermal Unit). Una caloría se define como la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de 1 gramo de agua desde 14,5 hasta 15,5 °C mientras que un BTU es la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de 1 libra de agua desde 59,5 hasta 60,5 °F.



A veces se hace la distinción entre calorías grandes y pequeñas. Tanto en biología como en la ciencia de los alimentos se usa la palabra caloría (grande) para designar mil calorías (1 kcal).

Nótese que en la definición de caloría está implícito el valor del calor específico del agua ($C = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = 1 \text{ BTU/lb}$

°F). El calor específico se puede calcular para una sustancia como la variación del calor absorbido por unidad de masa (de ahí el nombre) por grado de temperatura. Para los sólidos y líquidos, este valor es aproximadamente constante e independiente de la forma como se realiza la medición. Para un gas, sin embargo, el resultado depende del proceso y del rango de temperatura que se utiliza para medirlo. Por ejemplo, en procesos isobáricos se obtiene un valor que difiere de aquel obtenido en uno isocórico. Podría uno entonces diferenciar un calor específico a presión constante (C_p) y un calor específico a volumen constante (C_v). Más adelante definiremos ambos términos con mayor rigurosidad y veremos formas de calcularlos.

Mecanismos de transferencia de calor

Hay varios mecanismos mediante los cuales el calor pasa de un sistema a otro. En general el calor se puede transferir por conducción, convección y/o radiación.

La **conducción** se realiza al estar dos cuerpos sólidos en contacto físico. El contacto entre moléculas permite una homogeneización del grado de excitación térmica, lo que se manifiesta macroscópicamente como un flujo de calor. La velocidad a la cual se transporta calor en un sistema que no está en equilibrio sujeto a conducción se puede hallar por la ley de Fourier. En una sola dirección,

$$\dot{Q}_x = -kA \frac{dT}{dx}$$

donde Q_x se refiere a la potencia calórica o calor por unidad de tiempo en la dirección x (por analogía a la potencia mecánica, ecuación 3.3); k , la conductividad térmica, es la constante de proporcionalidad y A es el área de transferencia. La ley de Fourier enfatiza el hecho de que **la fuerza impulsora de la transferencia de calor es un gradiente de temperatura.**

La **radiación** térmica es emitida por la materia como consecuencia de cambios en las configuraciones de los átomos y las moléculas. A diferencia de la conducción, la radiación no requiere de un contacto entre los cuerpos y puede llevarse a cabo hasta en el vacío. El caso familiar de la radiación es el calentamiento debido a la acción del sol. Tanto sólidos, líquidos como gases pueden emitir o absorber radiación en alguna proporción. La radiación se cuantifica macroscópicamente utilizando la relación de Stefan-Boltzmann:



$$\dot{Q} = \epsilon AT^4$$

donde ϵ la emisividad, es una propiedad de la superficie e indica que tan eficientemente esta irradia ($0 \leq \epsilon \leq 1$) y σ es la constante de Stefan-Boltzmann.

La transferencia de calor entre una superficie sólida y un fluido adyacente se denomina frecuentemente **convección** y se refiere como natural o forzada dependiendo de si el movimiento del fluido se debe a fuerzas de flotación o a otras fuerzas inducidas. En estos casos se puede evaluar la transferencia de calor como

$$\dot{Q} = hA(T_{\text{sólido}} - T_{\text{fluido}})$$

donde h es el llamado coeficiente de transferencia de calor y depende no solo de las sustancias involucradas sino además de las condiciones a las cuales se realiza el fenómeno.

En muchos casos de interés práctico se pueden observar mecanismos combinados de estas transferencias. Tanto los mecanismos de transferencia de calor como los fenómenos asociados a su velocidad de transferencia son estudiados con lujo de detalles en otros textos. Para obtener una completa comprensión de ellos es necesario dominar aspectos de mecánica de fluidos. Por ahora nos enfocaremos hacia las cantidades absolutas de calor transferido y no tanto por su velocidad o mecanismo de transporte.

La transferencia de calor es, en general, un proceso lento en comparación con la transferencia de trabajo o esfuerzos mecánicos. Es por tal motivo acertado suponer que ciertos procesos rápidos, del orden de pocos minutos o segundos sean adiabáticos, o sea procesos en los cuales no hay transferencia de calor.

Equivalente mecánico del calor

Hemos venido hablando de calor y trabajo como transferencias hacia o desde un sistema, pero en ningún momento hemos dejado claro si existe una relación entre ellos. Hasta el siglo XIX la mecánica se encargaba del estudio del trabajo mientras que el calor se estudiaba por otra rama de la ciencia llamada calorimetría desligada totalmente de la mecánica.



Si existe alguien a quien se le puede atribuir el descubrimiento del paralelismo entre el calor y el trabajo es a James Prescott Joule, el hijo de un adinerado fabricante de cerveza. Definitivamente no fue el primero en enfocar el tema, pero si realizó los más explícitos y abundantes experimentos en el área hasta esa fecha.

En 1847 Joule publicó los resultados de uno de sus más trascendentes experimentos. El colocó verticalmente unas paletas de bronce en un recipiente aislado que contenía agua. Por medio de un sistema de poleas y pesas hacía girar las paletas, lo que a su vez, producía un aumento en la temperatura del agua. Este aumento lo registró por medio de un termómetro. El aumento de temperatura lo podía relacionar con un calor generado con la ayuda de la relación 4.1. Por otro lado, el trabajo suministrado al sistema se puede evaluar fácilmente, siendo $W = mgh$, o sea, el resultado del la caída del peso.

Después de numerosas repeticiones del mismo experimento y usando diversas sustancias Joule encontró que la relación entre el trabajo efectuado por las pesas y el calor generado era siempre el mismo. El resultado era independiente de las magnitudes individuales de calor y trabajo e independiente del material dentro del sistema. Joule llegó a dos conclusiones:

- 1.- El calor y el trabajo son equivalentes.
- 2.- La cantidad de calor capaz de incrementar la temperatura de una libra de agua 1°F requiere la utilización de una fuerza mecánica representada por la caída de 772 libras una distancia de un pie.

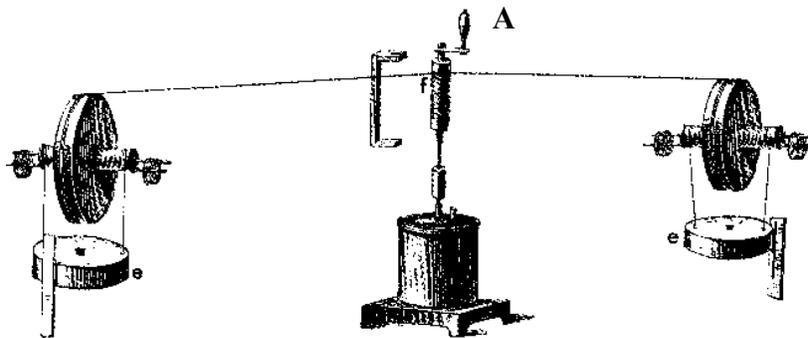


Diagrama original del experimento de Joule: La rotación de la palanca "A" eleva los pesos "e". Cuando se suelta la palanca los pesos descenden una cantidad medible y hacen que unas aletas dentro del recipiente central agiten el fluido contenido dentro de él.

Los resultados de este científico aficionado fueron ignorados por muchos años por los académicos debido a lo

arraigado del concepto (errado) de que el calor era “algo” con “sustancia”. Matemáticamente, Joule había calculado lo que hoy se llama el equivalente mecánico del calor (J). Hoy en día, calculándolo usando instrumentos de mayor precisión llegamos a que

$$J = 777,6 \text{ lbf-ft/BTU}$$

Nos podemos dar cuenta que este no es más que un factor de conversión. De tal manera, podemos expresar el calor usando las mismas unidades de trabajo, por ejemplo Joules en SI. Gracias a la primera conclusión de Joule, es razonable suponer que el calor será una función de la trayectoria y por lo tanto se debe expresar como una diferencial inexacta.

$$Q = \int Q$$

Se ve así con más claridad la diferencia entre temperatura y calor. La primera es una propiedad termodinámica, función de estado y medible en un cuerpo; la segunda es una transferencia observable durante un proceso a través de su frontera.

Los resultados de Joule sentaron el camino para que años más tarde se estableciera con claridad la primera ley de la termodinámica.

Energía

El experimento de Joule era en realidad un sistema que operaba en un ciclo termodinámico. Inicialmente tenía un recipiente con agua el cual agitaba para subirle la temperatura. El podía medir con precisión la cantidad de trabajo que le introducía al sistema y podía calcular el calor necesario para devolver el sistema a su estado original. Matemáticamente su resultado se podría enunciar como

$$\oint W = J \oint Q$$

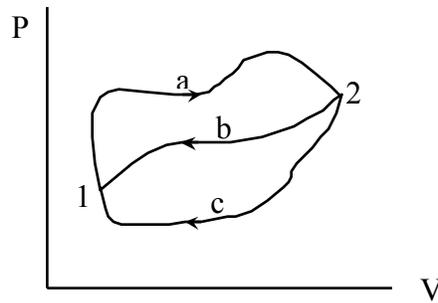
donde \oint denota una integral cíclica, o sea, sobre la trayectoria de un ciclo. Si expresamos el calor y el trabajo **en las mismas unidades** llegamos a la generalización que para un sistema cerrado operando en un ciclo, el calor neto absorbido es igual al trabajo neto producido.

$$\oint W = \oint Q$$

Es una forma de expresar que hay “algo” que se conserva. Sabemos que no es ni el calor ni el trabajo, pues estos se definen durante los procesos y no se les puede asignar un valor para un sistema ni un estado. Estudiemos con más detalle la ecuación anterior.

Consideremos un sistema que sufre un ciclo termodinámico entre los estados (1) y (2), con la peculiaridad de

que hay una manera de llegar de (1) a (2), el proceso (a); pero hay dos posibles trayectorias para volver: (b) y (c).



Para cualquier ciclo la integral del calor será igual a la integral del trabajo y por lo tanto, para el ciclo formado por las trayectorias (a) y (b) se cumple que

$$\oint_{a \rightarrow b} Q = \oint_{a \rightarrow b} W$$

Para el ciclo formado por las trayectorias (a) y (c) se cumple una relación similar

$$\oint_{a \rightarrow c} Q = \oint_{a \rightarrow c} W$$

Expandiendo ambas integrales cíclicas en la suma de las integrales a lo largo de las trayectorias:

$$\int_1^2 Q_a + \int_2^1 Q_b = \int_1^2 W_a + \int_2^1 W_b$$

$$\int_1^2 \delta Q_a + \int_2^1 \delta Q_c = \int_1^2 \delta W_a + \int_2^1 \delta W_c$$

Restando ambas ecuaciones miembro a miembro queda

$$\int_1^2 \delta Q_a - \int_2^1 \delta Q_c = \int_1^2 \delta W_a - \int_2^1 \delta W_c$$

y reagrupando queda

$$\int_1^2 (\delta Q - \delta W)_b = \int_1^2 (\delta Q - \delta W)_c$$

Si en vez de definir el camino (c) como el “retorno” hubiéramos usado cualquier otro camino arbitrario (d) llegaremos de manera análoga a una relación similar

$$\int_1^2 (\delta Q - \delta W)_b = \int_1^2 (\delta Q - \delta W)_d$$

Entre el estado (2) y el (1) la cantidad $(\delta Q - \delta W)$ es idéntica. Dicho de otra manera, esta cantidad ya no es función del camino utilizado para evaluarla. Matemáticamente la cantidad $(\delta Q - \delta W)$ es entonces un diferencial exacto de una función de estado. La función de estado que representa esta magnitud es la **energía** total del sistema designada con la letra E.

$$dE = \delta Q - \delta W \quad 4.2$$

Integrando la ecuación entre dos estados cualesquiera,

$$\Delta E = Q - W$$

4.3

Dicho en palabras, **el cambio de energía de un sistema cerrado es igual al calor suministrado menos el trabajo realizado**²³. Este es el enunciado más práctico de la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado. A veces se le conoce como el principio de conservación de la energía.

Se debe tener cuidado al utilizar la bibliografía sobre termodinámica. De acuerdo a la convención de signos que se utilice para el calor y el trabajo, en la expresión de la primera ley pueden haber discrepancias. Esto se debe a la definición arbitraria de signos que se debe realizar. Por supuesto, todas las expresiones concuerdan y el hecho es que la energía es una cantidad que se conserva.

De este resultado podemos sacar unas conclusiones interesantes sobre la naturaleza del calor y el trabajo. **Tanto el calor como el trabajo son manifestaciones de energía en tránsito.** Por tal motivo solo las podemos observar a través de las fronteras de los sistemas. Desde esta perspectiva el resultado de Joule es fácilmente comprensible. En un sistema que completa un ciclo, como vuelve al estado inicial, no sufre cambio de energía y por lo tanto toda la energía absorbida en forma de calor la tiene que ceder en forma de trabajo.

²³ En libros donde se presenta la primera ley como $\Delta E = Q + W$, el trabajo se define como $W = \int P dV$

Nos hemos limitado a hablar de trabajo termodinámico ($W = \int PdV$), pero el término W en las ecuaciones no está limitado exclusivamente a este tipo de trabajo. Se puede referir a cualquier salida de energía del sistema, como por ejemplo una corriente eléctrica o un trabajo mecánico. En el capítulo publicado en la web “Tópicos adicionales: El concepto de trabajo termodinámico” se dan más detalles con respecto a la definición y aplicación de trabajo.

Es imperativo destacar que tanto el calor como el trabajo solo pueden observarse en las fronteras de un sistema. Nuestra concepción intuitiva del calor es, en general errónea. Frases como

- *Cierra la puerta para que no entre frío* –
- *¡Qué calor hace hoy!* –

son termodinámicamente incorrectas; estará saliendo energía del cuarto, o hará una temperatura alta. El calor no es lo que se almacena, lo que se almacena es la energía.

La energía total de un sistema puede estar manifestada de diversas maneras, ya sea por su velocidad, temperatura, altura, potencial eléctrico, etc. De tal manera, la energía total de un sistema es la suma de diversas formas de energía claramente distinguibles

$$E = E_k + \int E_p + U + \dots$$

donde E_k es la energía asociada a la velocidad, vel , de su centro de masa y se calcula como

$$E_k = \frac{1}{2} m(vel)^2$$

donde E_p se refiere a la energía potencial del sistema, la cual puede tener varias contribuciones:

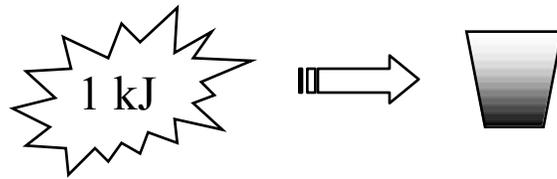
$$\square E_p = mgh + \frac{1}{2} kx^2 + \dots$$

por ejemplo, los primeros dos términos se refieren a la energía potencial gravitacional y la energía almacenada en un resorte (ley de Hooke) respectivamente.

U es la **energía interna** asociada a las fuerzas intermoleculares, por ejemplo las atracciones entre moléculas que permiten la existencia de fases condensadas.

De todas las contribuciones a la energía total de un sistema que estudiaremos, veremos que la interna no solamente puede ser la más importante sino que puede ser varios órdenes de magnitud mayor que las otras.

Por ejemplo, para subirle la energía a un vaso de agua ($\approx 250 \text{ cm}^3$) en 1 kJ usando solo la energía cinética, potencial o interna tendríamos que respectivamente:



- acelerarlo hasta que llegue a 322 km/h



- elevarlo a 400 m (más de 130 pisos)

- o simplemente aumentar su temperatura un poco más de un grado Celsius (tenerlo en la mano un rato).



Salvo en casos extremos, para la clase de sistemas que se estudian en este curso, la mayor contribución al cambio de energía proviene de cambios en la energía interna.

Por la definición de energía vemos que esta es una propiedad extensiva; mientras más masa contenga el sistema, más energía poseerá. Se puede definir una energía interna específica (u) como la energía interna total entre la masa del sistema:

$$u = \frac{U}{m}$$

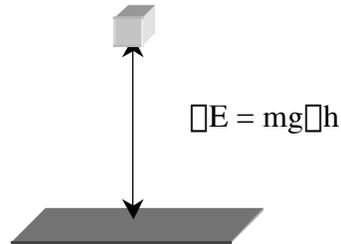
La unidad que más usaremos para la energía interna es el kJ/kg. La energía interna específica es una propiedad termodinámica que queda perfectamente definida al conocerse el estado de un sistema. En las tablas termodinámicas por ejemplo, junto al volumen específico se tabula muchas veces la energía interna. A nivel de las propiedades de un sistema, la energía interna se utiliza de la misma manera como se ha venido usando el volumen específico.

$$u = x u_g + (1-x) u_f \quad \text{en la región saturada}$$

$$u = f (\text{p. ej. de } T, P) \quad \text{fuera de saturación}$$

Para un sistema homogéneo y simple, con especificar dos variables el estado está definido, o sea que para especificar un sistema bastaría con dar información sobre dos variables independientes, como por ejemplo u - T , u - P , o u - v .

La primera ley nos proporciona una herramienta para calcular cambios de energía pero no nos define un valor absoluto. Tal situación es familiar. En cursos de física y mecánica, para definir la energía potencial gravitatoria de un cuerpo fijábamos una cota en la cual arbitrariamente asignábamos un valor cero al cual se referían las alturas.



Adoptaremos una estrategia similar al trabajar con la energía interna. Por ejemplo, en las tablas de vapor, la energía interna del líquido saturado en el punto triple ($0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$) se toma **arbitrariamente** como cero y de allí se llena la tabla de valores. En diferentes situaciones se toman puntos de referencia distintos. Esto no altera de ninguna manera los resultados, ya que la primera ley solo nos habla de cambios de energía y no de valores absolutos.

En la zona de líquido comprimido no siempre se cuentan con los datos necesarios para evaluar las propiedades termodinámicas. Vimos en un capítulo anterior como el valor del volumen específico podía ser aproximado al del líquido saturado a la misma temperatura. Esta aproximación es válida también y por las mismas razones para la energía interna.

u (líquido comprimido) $\approx u_f$ a T de saturación

Ejemplo: *Una olla de presión enfriándose*



¿Cuál es la cantidad de calor que se le debe retirar a una olla de presión de 10 L para enfriarla hasta temperatura ambiente?

Solución: El problema está pobremente definido, pero podríamos suponer que la olla se encuentra llena hasta la mitad con agua líquida (o sopa..) y está a una presión de operación de 1,2 bar.

Sabiendo que inicialmente está como una mezcla líquido vapor, a la presión dada se halla la masa inicial y el volumen específico:

$$m_{\text{total}} = m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}} = \frac{V_{\text{liq}}}{v_f} + \frac{V_{\text{vap}}}{v_g}$$

$$m_{\text{total}} = \frac{0,005 \text{ m}^3}{0,001047 \text{ m}^3 / \text{kg}} + \frac{0,005 \text{ m}^3}{1,428 \text{ m}^3 / \text{kg}} = 4,78 \text{ kg}$$

lo que corresponde a $v_1 = 0,00209 \text{ m}^3/\text{kg}$ y a una calidad de $7,3 \cdot 10^{-4}$.

En el estado final el sistema se debe mantener en saturación líquido-vapor²⁴, y el volumen se mantiene constante.

Suponiendo la temperatura final como de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se puede hallar la calidad final

$$x_2 = \frac{v_1 - v_f}{v_g - v_f} = \frac{0,00209 - 0,001003}{43,36 - 0,001003} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Como el sistema se enfría a volumen constante (proceso isocórico), no se realiza trabajo y la expresión de primera ley se simplifica a

$$\Delta U = Q$$

Como conocemos los estados iniciales y finales, podemos hallar sus energías y así calcular el calor total:

$$\begin{aligned} Q &= m(u_2 - u_1) = 4,78 \text{ kg}(103,5 - 440,71) \text{ kJ/kg} \\ &= -1611 \text{ kJ} \approx -1,6 \text{ MJ} \end{aligned}$$

²⁴ Piénselo. El proceso se lleva a cabo a volumen constante, disminuyendo su temperatura. Vea que ocurre en un diagrama T-v: siempre permanece en saturación.

El signo negativo indica que el calor salió del sistema. Observemos que la termodinámica nos dice la cantidad de energía que se transfiere, mas no cuanto tiempo demora la olla en enfriarse. Normalmente, nuestra madre (que empíricamente sabe mucho de termo) una vez terminada la cocción, abrirá la válvula de escape de la olla. ¿Qué pasaría si no lo hiciese?

Entalpía y calores específicos

Un sistema muy común es aquel en donde la presión se mantiene constante. De hecho, casi todos los procesos de cambio de fase que experimentamos se llevan a cabo a presión atmosférica. Para un sistema cerrado a presión constante en donde los cambios de energía cinética y potencial no son significativos obtenemos que el balance de energía nos da:

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + P\Delta V$$

reordenando y agrupando términos nos da

$$Q = \Delta(U + PV)$$

Vamos a definir una propiedad termodinámica llamada **entalpía** simbolizada con la letra H como

$$H = U + PV \quad 4.4$$

Comparando, se ve que, para este sistema particular²⁵:

$$\Delta H = Q \quad 4.5$$

De tal manera, el cambio de entalpía para un sistema cerrado a presión constante es igual al calor intercambiado. Como la entalpía es una función de estado, esto nos permite calcular de una manera muy directa la transferencia de calor en el sistema. Usando la primera ley tendríamos que haber medido el trabajo realizado y sumárselo al cambio de energía interna.

La entalpía aparece como una combinación natural en los problemas de termodinámica y simplifica en gran medida los cálculos. Siendo una combinación algebraica de funciones de estado, esta será también una función de estado. Sus unidades serán de las mismas que las de energía. La podemos tratar de manera similar a la energía o sea, de manera específica:

$$h = \frac{H}{m} = u + Pv$$

$$h = x h_g + (1-x) h_f \quad \text{en la región saturada}$$

$$h = f (\text{p.ej. de } T, P) \quad \text{fuera de saturación}$$

por la definición de entalpía se observa que para la zona de líquido comprimido:

²⁵ La ecuación 4.5 es únicamente válida bajo las restricciones en que fue hallada; un sistema cerrado a presión constante.

$$h_{\text{líquido comprimido}} = u_f + Pv_f = h_f + v_f(P - P_{\text{sat}})$$

Cuando la contribución del último término de la derecha es pequeña, se puede suponer que la entalpía de un líquido comprimido es aproximadamente igual a la del líquido saturado a la misma temperatura.

Definiremos ahora rigurosamente el calor específico. El nombre nos sugiere “el calor contenido en una sustancia”, frase que nosotros sabemos es incorrecta. El calor específico se define como el calor transferido a un sistema para variar en un diferencial su temperatura:

$$C_i = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_i \quad 4.6$$

donde i puede ser, en principio cualquier otra propiedad termodinámica. El calor específico es una propiedad fácilmente medible, por lo tanto entre los caminos posibles para realizar el experimento estarían los procesos a presión constante y a volumen constante. Se puede definir así el **calor específico a presión constante** (C_p) usando la relación de entalpía y calor para procesos isobáricos²⁶:

²⁶ El símbolo (∂) expresa una derivada parcial. La derivación parcial es aplicable a funciones de varias variables e implica la variación de una función con una de las variables independientes cuando las otras son constantes. Por ejemplo para hallar el calor específico a presión constante se expresa la entalpía como función de P y T y se halla la variación de h al variar la temperatura un diferencial, manteniendo el valor de

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad 4.7$$

De igual manera, para un proceso isocórico, donde no hay trabajo, el calor será igual a la variación de energía interna y se puede definir el **calor específico a volumen constante** (C_v) como:

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad 4.8$$

Ambas son propiedades termodinámicas ya que son simplemente una relación entre otras propiedades. De la definición podemos deducir que son propiedades intensivas con unidades de J/kg·K. Una vez que el estado termodinámico está definido, ambas propiedades también lo están.

La variación de una propiedad de un cuerpo como consecuencia de una transferencia de calor se denomina genéricamente coeficiente calorífico. Entre otros comunes se encuentran:

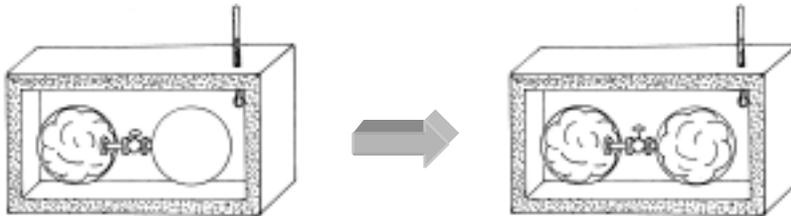
$$\left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_T \text{ calor latente de dilatación}$$

la presión constante. En los capítulos adicionales (publicados en la página web) se expande este tema.

$$\left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_T \text{ calor latente de compresión}$$

Aplicaciones a gases ideales

Para gases de comportamiento ideal las propiedades termodinámicas presentan características interesantes que las hacen atractivas al estudio. Otro de los experimentos ideados por Joule nos ayudará a aclarar este concepto. Partamos de un sistema en el cual existe un gas contenido en un balón de vidrio. Una válvula cerrada separa el balón de otro idéntico pero vacío. El conjunto de ambos balones está sumergido en agua, la cual a su vez está contenida en un recipiente aislado. Al abrir la válvula, el gas se expandirá ocupando el espacio de los dos balones. Experimentalmente se comprueba que el sistema no varía su temperatura.



Los resultados hallados por Joule fueron, como muchos en la ciencia, casuales. En realidad, al usar gases reales, como él hizo, se reportaría una disminución de temperatura. Sin embargo, los termómetros usados en la época no eran capaces de

obtener tal precisión. Para gases de comportamiento ideal la temperatura se mantendría constante.

De aquí Joule dedujo:

- al no haber cambio en la temperatura, no pudo haber habido calor²⁷. Entonces, $Q = 0$.
- el gas se expande contra el vacío. No hay trabajo mecánico (no hay nadie contra quien hacer trabajo) Entonces $W = 0$.

Por tal motivo, la primera ley nos indica que el sistema no experimenta cambio de energía, $\Delta U = 0$, aún cuando ha variado tanto su presión como su volumen específico. Una parte de este resultado se puede expresar como la llamada ley de Joule:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

que indica que aún cuando cambia el volumen, si la temperatura se mantiene constante, no hay cambio en la energía interna²⁸. La parte más interesante del resultado es que, ya que la energía interna no es función de presión ni de volumen, se concluye que **la energía interna para un gas ideal es función exclusiva de la temperatura**. Si nosotros expresáramos la energía interna de

²⁷ Tanto el agua como el gas están en una única fase cada uno. Se aplica entonces que $Q = m C_p \Delta T$.

²⁸ Se puede lógicamente hallar una relación análoga para la variación de la energía interna con la presión a temperatura constante, $(\partial u / \partial P)_T = 0$.

manera general como una función de dos variables cualesquiera; por ejemplo, temperatura y volumen obtendríamos:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Debemos recordar que toda propiedad termodinámica definida para una sustancia simple es función de por lo menos dos variables independientes. Matemáticamente, un diferencial exacto de esa función corresponderá a la expresión presentada.

El término de la extrema derecha será nulo para un gas ideal y usando la ecuación (4.8) queda que

$$du = C_v dT \quad 4.9$$

Como la energía interna es función exclusiva de la temperatura, de la ecuación anterior queda claro que **para un gas ideal el calor específico a volumen constante es a lo sumo una función de la temperatura.**

Por otro lado para la entalpía de un gas ideal será

$$h = u + Pv = u + RT \quad 4.10$$

Como la energía interna para un gas ideal es función únicamente de la temperatura y R es constante, **la entalpía para un gas ideal es solamente función de la temperatura.** Su derivada con respecto a la temperatura, el C_p debe ser también función exclusiva de la temperatura.

Derivando la expresión anterior con respecto a la temperatura queda:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

Las derivadas se expresan como derivadas totales ya que las funciones energía y entalpía son para este caso solo función de una variable; la temperatura. Reconociendo términos y reordenando obtenemos la ley de Mayer:

$$C_p - C_v = R \quad 4.11$$

Se debe tener mucho cuidado al utilizar las relaciones halladas anteriormente, ya que son válidas sólo para un gas ideal. Por ejemplo, para una sustancia incompresible (de densidad constante), por ejemplo un sólido, se puede demostrar que el valor del calor específico es constante, o sea $C_p = C_v$ aún cuando R no es cero.

Miremos con cuidado algunas de las relaciones que hemos hallado. En esta sección hemos expresado:

C_p	como función de	h
h	como función de	u
u	como función de	Q
Q	como función de	C_p

Pareciera que estamos dando vuelta en círculos. ¿Qué pasa? La termodinámica clásica no nos da valores absolutos sino relaciones entre propiedades. Hace falta en algún momento “romper” la cadena y calcular alguna propiedad para hallar las otras. Por ejemplo, el calor específico de muchas sustancias se determina de manera experimental para diversas condiciones. Se reporta de muchas maneras; por ejemplo

- Una constante a una temperatura dada. Para sólidos y líquidos, la desviación con cambios de temperatura y presión es, en general, leve.
- Un polinomio en temperatura para gases de comportamiento ideal.
- Una tabla, un nomograma o un gráfico (todos en función de la temperatura).

En las tablas encontramos ejemplos de las tres formas de reportar los calores específicos.

Usando este resultado podríamos calcular otras propiedades directamente. Por ejemplo, conocido el C_p de un gas ideal, y si se puede tomar este como constante, nos queda que de la integración de la ecuación (4.7)

$$\int dh = \int C_p dT$$

$$\Delta h = C_p \Delta T \quad 4.12$$

si fijamos un estado de referencia arbitrario, por ejemplo: $h = 0$ cuando $T = 0$, obtenemos que

$$h = C_p T \quad \text{y por lo tanto} \quad u = C_v T \quad (\text{por la ecuación 4.9})$$

y con estos datos conocidos, las relaciones termodinámicas nos permiten hallar valores para otras propiedades.

El calor específico de un gas ideal es en general función de la temperatura. Sin embargo, si durante el proceso la variación de temperatura no supera varios cientos de grados, el tomar un valor promedio como constante es una aproximación que permite simplificar notablemente las cuentas.

Ejemplo: *Gas ideal adiabático*

Halle una relación entre presión y volumen para un proceso adiabático²⁹ en un sistema cerrado que contiene un gas ideal.

Solución: Considerando un proceso general, la primera ley para un proceso adiabático indica que el trabajo realizado por el sistema más su cambio de energía interna será nulo:

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

$$m \int C_v dT + \int P dV = 0$$

²⁹ Reversible. La importancia de esta limitación será evidente en el próximo capítulo

$$mC_v dT = \gamma PdV = \gamma \frac{mRT}{V} dV$$

pero existe una relación entre R , C_p y C_v , (ecuación 4.11), con lo que queda

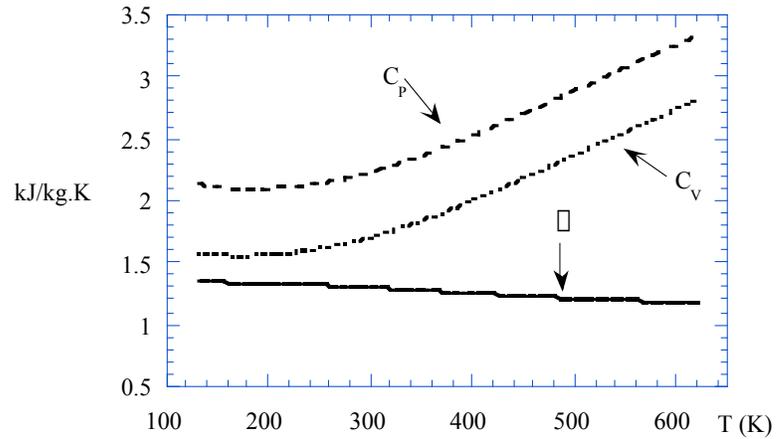
$$\frac{dT}{T} = \gamma \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V}$$

En principio, como para los gases ideales los calores específicos son funciones de la temperatura sería necesario conocer dicha funcionalidad para poder integrar la expresión anterior.

Sin embargo la división de calores específicos es prácticamente constante en todo rango de temperaturas. Se define así el **índice adiabático** (γ) como

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

El cociente es una constante que puede hallarse en tablas y será específico para cada sustancia. En algunos libros se le asigna la letra griega kappa (κ). Por ejemplo, para el metano a bajas presiones, en la figura se observa como el índice adiabático es, en efecto, aproximadamente constante aún con grandes variaciones de temperatura.



Tomando esto en cuenta podemos integrar la expresión anterior y obtener:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

Usando la ecuación de estado y reordenando se obtiene

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

de donde se llega a la conclusión que para un sistema cerrado que sufre un proceso adiabático con una sustancia que puede ser considerada como un gas ideal se cumple que

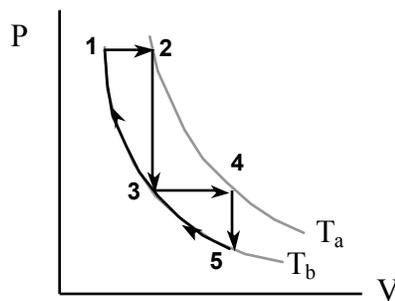
$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Este es el caso particular de una familia de procesos en los cuales se cumple la relación $PV^n = \text{constante}$; denominados **procesos politrópicos**. El exponente n se halla por lo general de manera empírica por medio de regresión de datos experimentales de gases reales. Claro está, que por ejemplo si el proceso es isotérmico y el gas ideal, el exponente politrópico será uno.

Problemas

4.1 En un proceso dado, ¿Puede la integral cíclica del calor (el calor neto de un ciclo) ser numéricamente igual a cero?

4.2 En la figura se presentan dos ciclos efectuados sobre un gas ideal; (1-2-3-1) y (3-4-5-3).



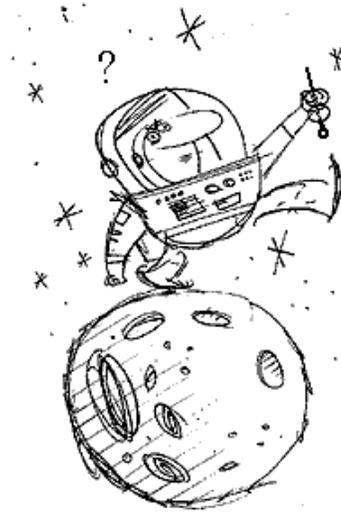
Demuestre que el trabajo y el calor son idénticos en ambos ciclos.

4.3 Discuta sobre la utilización de la mano (el sentido del tacto) como un termómetro. El metal y la madera o plástico de la silla en la que Ud. está sentado están en equilibrio térmico ¿Por qué se sienten distintos? ¿Qué es lo que realmente mide el tacto cuando toca un objeto?

4.4 (a) Un termómetro puesto al sol no se puede usar para medir la temperatura ambiente. ¿Por qué? ¿Qué está midiendo? (b) Un astronauta parado en la Luna tiene en su mano un termómetro. ¿Qué temperatura leería? ¿De qué depende?

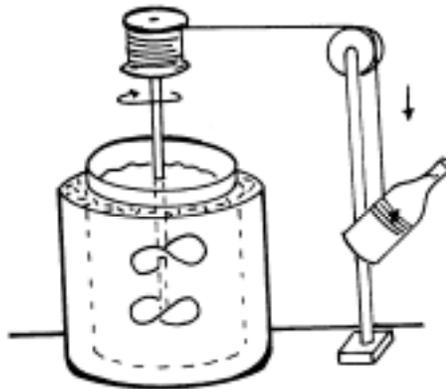
4.5 El Pcu (Pound-Centigrade unit) se define como la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una libra de agua de 15 a 16 °C. Halle la equivalencia de Pcu en SI.

4.6 Si un gas ideal se expande, entre los procesos posibles se encuentran el isobárico, el isotérmico y el adiabático. Determine cualitativamente cual de ellos resulta en mayor y menor a) cambio de temperatura b) producción de trabajo c) consumo de calor.



4.7 Los restos del Titanic han sido fotografiados a gran profundidad. Las fotos muestran signos de fuego y carbonización. Si las placas de la nave fallaron, el agua entrante pudo haber comprimido rápidamente el aire dentro de algunos compartimientos. Calcule la temperatura final si el volumen del aire decrece hasta un octavo de su volumen inicial. Como el proceso se realizó de manera rápida, la compresión puede suponerse adiabática.

4.8 A Mauricio, luego de leer sobre el experimento de Joule, se le ocurrió montar su propio experimento para calentar un recipiente de agua (de unos 500 ml) usando el trabajo de un peso. Utilizó para ello un sistema de poleas y una botella que pesa medio kilo y que cae una distancia de medio metro ¿Cuántas veces tiene que dejar caer la botella para entibiar el agua? (lo que se lograría, por ejemplo, al subirle su temperatura unos $10\text{ }^{\circ}\text{C}$)



4.9 Demostrar que para un gas ideal que sufre un proceso adiabático se cumple que

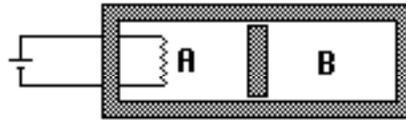
$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} = \frac{mR}{\gamma - 1} (T_f - T_i)$$

4.10 Ciertos recipientes de vidrio poseen una doble pared separada por un espacio vacío y debido a su muy limitada capacidad de transferencia de calor se utilizan para almacenar líquidos criogénicos (tales recipientes se llaman envases de Dewar). A estos envases se les coloca una válvula de ventilación que libera vapor en el caso de que la presión interna aumente. (observe que si hubiera una transferencia de calor hacia el contenido y el sistema se mantuviera cerrado tendría que aumentar la presión y la temperatura).

Considere un recipiente similar de 50 L que contiene nitrógeno líquido a 77,35 K, 90% líquido y 10% vapor (en volumen). El aislamiento térmico permite una transferencia de calor de sólo 1W. La válvula de ventilación se daña y se cierra completamente. Si el frasco se rompe al llegar la presión de 5 atm, ¿aproximadamente cuánto tiempo tomará alcanzar esta presión?

4.11 Se tiene un cilindro adiabático con un émbolo también adiabático que contiene 0,5 mol de un mismo gas, de comportamiento ideal, a 300 K, en ambos lados. Cuando se conecta la resistencia en el lado A el gas se expande y comprime el gas en el lado B hasta que la presión aumenta

(27/8) de la presión original. Si el índice adiabático $\gamma = C_p/C_v = 1,5$ calcule a) el trabajo efectuado contra el gas en B b) las temperaturas finales en A y B c) el calor recibido por A



4.12 Una mezcla gaseosa cuyo peso molecular promedio es de 33 ocupa un volumen de $0,1 \text{ m}^3$ a 300 K y 300 kPa . El gas duplica su volumen durante un proceso politrópico de exponente 1,3. Suponga válido el modelo de gas ideal en donde $C_v = 0,6 + (2,5 \cdot 10^{-4}) T$ en donde la temperatura se expresa en K y el calor específico en kJ/kg K . Determine a) la presión y temperatura final b) el trabajo cedido c) el calor suministrado.

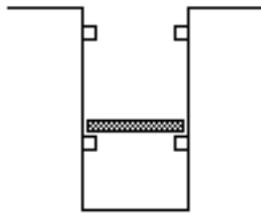


4.13 Mientras viajaba por Suiza en su luna de miel, J. Joule intentó medir el cambio de temperatura entre la parte superior y la inferior del salto de Geissbach ($\approx 58 \text{ m}$ de caída).

Suponiendo que en una cascada el cambio de energía potencial se refleje en una conversión a calor, calcule el cambio de temperatura que se podría observar entre aguas arriba y abajo del salto Angel, el más alto del mundo ($\approx 1000 \text{ m}$ de altura). ¿Es

importante saber cuanta agua cae? ¿Qué otros aspectos que no se han tomado en cuenta influirían en el resultado?

4.14 Dos kilogramos de un gas de peso molecular 28 están contenidos en un recipiente cerrado y rígido que contiene una resistencia eléctrica. La resistencia se conecta a una fuente de corriente de 12 voltios durante 10 min consumiendo 10 amp. Mediciones en el tanque indican que cuando se alcanza el equilibrio la temperatura del gas ha aumentado en $40,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. La transferencia de calor a los alrededores se estima en 20 W. Suponiendo un comportamiento de gas ideal determine el valor promedio de la capacidad calorífica a presión constante. Considere que la energía disipada por una resistencia eléctrica es igual al producto de la intensidad por la diferencia de potencial ($W = \text{amp} \cdot \text{voltio}$).



4.15 Considere el arreglo cilindro pistón de la figura, en el cual un pistón sin fricción se puede mover libremente entre dos juegos de topes. Cuando el pistón descansa sobre los topes inferiores el volumen debajo de él es de 400 L y cuando llega a los topes superiores es de 600 L. El pistón tiene una masa tal que se requiere una presión interna de 300 kPa para elevarlo. Inicialmente dentro del cilindro hay agua a 100 kPa y 20% de calidad. El sistema se calienta hasta que se convierte en vapor saturado. Determine a) la presión final dentro del cilindro b) la transferencia de calor al cilindro y c) el trabajo realizado por el agua.

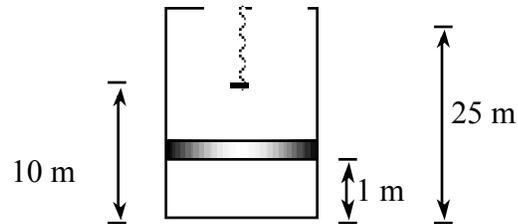
4.16 Un cilindro está dividido en dos partes por un pistón diatérmico sin fricción fijado en su posición inicial por un pasador. El lado izquierdo contiene 10 L de aire a 100 kPa y 30 °C. En el lado derecho se encuentran 300 L de vapor saturado de agua a 30 °C. El pasador se retira liberando el pistón. De manera rápida ambos compartimientos llegan a un equilibrio térmico y mecánico. Si la temperatura final es de 30 °C y considerando como sistema el cilindro completo, determine a) el trabajo realizado por el sistema. b) el calor transferido al sistema.

4.17 Haga un diagrama h en función de P para el agua desde 15 hasta 30 MPa. Muestre la ubicación de tres isoterms: a 350 °C (subcrítica), 374,14 °C (crítica), 400 °C (supercrítica). Halle el calor específico a presión constante para las tres isoterms a 22,09 MPa. ¿Qué implica que el calor específico sea infinito?

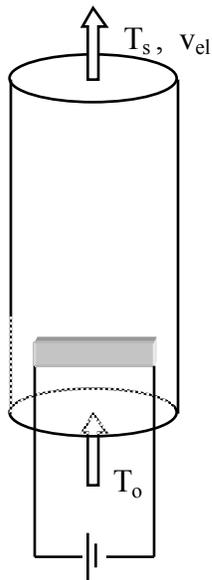
4.18 Un recipiente aislado y evacuado de 20 L contiene una cápsula de vidrio de 1 L que contiene agua a 700 kPa y 150 °C. La cápsula se rompe y el agua ocupa todo los 20L disponibles. ¿Cuál es la presión final?

4.19 Considere el arreglo cilindro-pistón de la figura. Inicialmente el cilindro contiene 20 kg de agua a una presión de 1 MPa ocupando un volumen de 22,54 L (estado 1). Se transfiere calor al cilindro en un proceso a presión constante, hasta que el 5,25% de la masa total del agua esté vaporizada (estado 2). El cilindro se sigue calentando hasta que llega a los topes donde la energía interna del sistema es de 1663,4 kJ/kg

(estado 3). El proceso de calentamiento continúa hasta que la presión interna del cilindro sea de 8 MPa (estado 4).



- a) Halle el trabajo total realizado durante el proceso. b) Calcule la transferencia de calor necesaria para el proceso. c) Muestre el proceso en diagramas P-v y T-v



4.20 La medición directa de calores específicos de gases es difícil, pues los valores absolutos son muy pequeños. Una manera de medir el C_p de un gas a presión atmosférica es colocar un tubo hueco de área conocida A , de manera vertical. En el fondo del tubo se coloca una resistencia eléctrica que calienta el aire que entra a condiciones atmosféricas (P_o y T_o). El aire caliente asciende y sale por la parte superior del tubo, en donde se puede medir su velocidad, v_{el} y su temperatura T_s . Si se conoce la potencia disipada por la resistencia, demuestre que el calor

específico se puede calcular por la expresión

$$C_p / R = \frac{\dot{Q}_s}{A(T_s - T_o)P_o v_{el}}$$

4.21 10 kg de R-134a a 10 °C y 30 % de calidad están contenidos en un globo esférico cuya presión interna es proporcional a su diámetro. ¿Qué cantidad de calor se le debe suministrar al sistema para que la presión aumente a 600 kPa?

4.22 Un recipiente de vidrio cerrado de 50 L contiene agua a 120 °C y 60% de calidad. Calcule la cantidad de calor que se le debe retirar para que la temperatura descienda a -10 °C.

4.23 Hay quienes, con la finalidad de ahorrar electricidad, apagan el calentador de agua cuando no lo usan (por ejemplo durante la noche). Mi amigo Carlos dice que eso es una mala práctica, argumentando de que luego que se enfrie el calentador habrá que gastar aún más energía para calentar esta agua, ahora fría. ¿Qué hay de correcto en lo que dice Carlos?

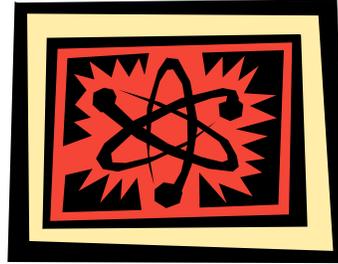
4.24 Para un gas ideal, ¿Cómo haría para calcular presión o volumen a partir de valores de entalpía y temperatura? ¿Qué conclusión saca Ud.?

4.25 Los fundamentos termodinámicos clásicos fueron establecidos mucho antes que las teorías modernas sobre la relatividad. Hoy en día entendemos que la masa se puede convertir en energía cumpliendo la relación de Einstein

$$E = mc^2$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. En virtud de esto razone si se puede o no aplicar un análisis de primera ley a un sistema que involucre esta clase de conversión.

Considere un sistema aislado donde ocurre una reacción nuclear. Este “generará” calor sin recibir energía de los alrededores y sin variar sus condiciones de energía interna específica. ¿Es este un ejemplo de un sistema que viola la ley de conservación de la energía?



4.26 Un pistón móvil y diatérmico separa un cilindro en dos regiones de 500 L cada una. El lado izquierdo (A) contiene aire a 700 kPa. El lado derecho (B) contiene agua y se observa que el líquido ocupa el 2% del volumen disponible. Se transfiere calor a ambos lados hasta que todo el líquido en B se evapora. Determine a) cuánto calor se suministra; b) la transferencia de calor y el trabajo que se observa en el lado A.

4.27 Cien gramos de un gas de peso molecular 40 se expanden isobáricamente a 1 bar. Para lograr la expansión se suministran 5,2 kJ en forma de calor haciendo que la temperatura aumente de 40 a 150 °C. Determine el valor del calor específico a volumen constante para este gas.

4.28 Se tiene neón en un sistema cilindro pistón, de forma que el gas puede comprimirse lentamente y sin fricción desde una presión de 14,3 psia a una de 44,3 psia. La temperatura y el volumen inicial son de 75 °F y 45,3 litros, y el proceso de compresión es tal que $Pv^{1,3} = \text{constante}$. Determine la transferencia de calor durante el proceso de compresión.

5

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

*"La naturaleza como un todo posee
un almacenamiento de fuerza que
no puede de ninguna manera ser
aumentada o disminuida"*
Hermann Helmholtz

Primera ley para sistemas abiertos

Hasta ahora, por simplicidad, hemos enfocado nuestro estudio hacia sistemas cerrados sin intercambio de materia con los alrededores. No obstante, en el campo de la ingeniería son justamente los sistemas abiertos los de mayor interés y aplicación práctica.

Hablando en términos de energía, la primera ley, expresada verbalmente es equivalente a decir que la energía se conserva, o sea que para un sistema dado:

$$\begin{array}{l} \boxed{} \text{ energía} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \text{ energía} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \text{ energía} \quad \boxed{} \\ \boxed{} \text{ que entra} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \text{ que sale} \quad \boxed{} = \boxed{} \text{ que se acumula} \quad \boxed{} \\ \boxed{} \text{ al sistema} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \text{ del sistema} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \text{ en el sistema} \quad \boxed{} \end{array}$$

Ahora nos es claro que existen tres tipos de intercambios de energía entre un sistema y sus alrededores:

- 1.- interacciones de trabajo
- 2.- interacciones de calor
- 3.- intercambio de energía debido a la entrada o salida de materia.

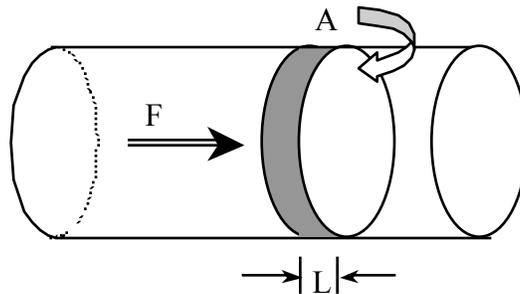
Analicemos cada aspecto por separado. El trabajo realizado por el sistema (sale) se considera positivo, y el calor que recibe (entra) es también positivo. Las corrientes que entran o salen aportan una energía asociada al intercambio de masa ya que la energía es una propiedad extensiva.

Además, las corrientes realizan un trabajo en el sistema al “empujar” para entrar o al ser “empujadas” para salir. Visto en más detalle, dada una corriente que está entrando a un sistema, consideremos un pequeño cilindro del fluido previo a su cruce de la frontera de nuestro volumen de control. Debido a una fuerza externa (F) manifestada como una presión ejercida sobre

el cilindro de fluido desde la corriente, el cilindro entrará al sistema.

Esta es una situación análoga a la que ocurre al tratar de entrar a un vagón del metro en horas pico. Para entrar al “volumen de control” (el vagón) hay que “realizar trabajo” (empujar a los que van adelante).

Para este cilindro el trabajo realizado será igual al producto de la fuerza por el desplazamiento:



$$W = F \cdot L = (PA)L = PV$$

La cantidad PV cuantifica así el trabajo requerido para introducir o sacar masa del volumen de control.

Introduciendo los conceptos anteriores en la expresión de conservación de energía que enunciamos queda:

$$\dot{Q} + \dot{m}_{entra} (E + PV) - \dot{m}_{sale} (E + PV) = \dot{E} \quad 5.1$$

Podríamos expandir el término de energía en sus contribuciones más comunes: la interna, cinética y potencial gravitatoria

$$E = U + \frac{1}{2} m(\text{vel})^2 + mgz \quad 5.2$$

Se reconoce la aparición de la combinación de términos $U + PV$ que habíamos definido como entalpía H .

Volviendo al balance de energía (ecuación 5.1), sustituyendo las ecuaciones (5.2) y (4.4), expresando los términos energéticos en forma intensiva, dividiendo la expresión por un diferencial de tiempo y reordenando obtenemos finalmente

$$\dot{Q} + \int_{\text{entra}} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right) = \frac{dE}{dt} + \int_{\text{sale}} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right) + \dot{W}$$

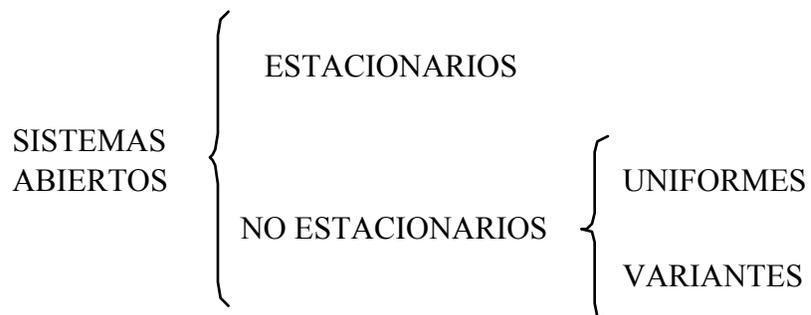
5.3

La ecuación (5.3) es la forma más expandida en la que veremos la primera ley. Como toda expresión general se puede reducir a casos más sencillos haciendo las suposiciones y simplificaciones pertinentes. Por ejemplo, para recobrar la expresión para un sistema cerrado, basta eliminar los términos de entrada y salida de materia e integrar con respecto al tiempo.

Modelos para los sistemas abiertos

Aplicar la expresión de la primera ley usando una ecuación tan general como la ecuación (5.3) presentaría inconvenientes de orden práctico. Por tal motivo se hacen simplificaciones y se utilizan modelos que aproximan los procesos reales. Los sistemas abiertos pueden clasificarse de acuerdo a la forma como varía el proceso en un tiempo dado.

Así reconocemos sistemas estacionarios y no estacionarios. Estos últimos los podemos subdividir a su vez en uniformes y variantes.



Veamos cada uno de ellos por separado:

El sistema en **estado estacionario** es aquel donde las condiciones en cada punto del volumen de control no varían con el tiempo. Ejemplos típicos son una bomba de agua, un motor de

avión, una nevera, un aparato de aire acondicionado³⁰. Después de un tiempo funcionando y despreciando pequeñas fluctuaciones (de temperatura, electricidad, etc.) vemos lo siguiente:

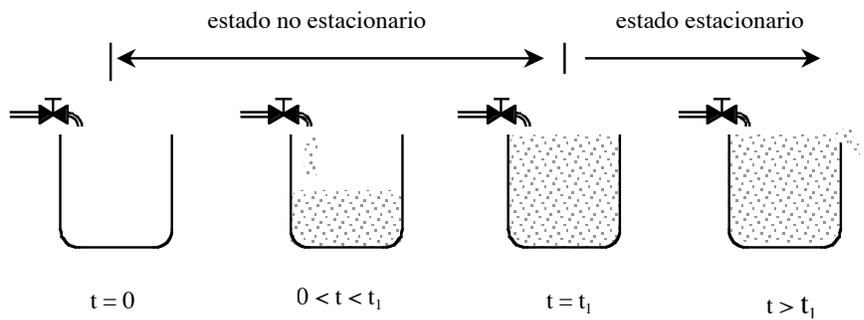
1. Los flujos de calor, trabajo y masa son constantes.
2. No hay acumulación de masa ni de energía en el sistema.
3. Las condiciones puntuales (por ejemplo temperatura, velocidad, etc.) son invariantes en el tiempo. Sin embargo, si uno sigue una partícula en su trayectoria a través del sistema, ésta puede variar sus propiedades a medida que pasa de punto en punto.

Si nosotros tomáramos una foto a un sistema en estado estacionario en dos instantes dados no deberíamos poder distinguir cual fue tomada primero y cual posteriormente. Este ejercicio mental permite distinguir con facilidad cuando podemos o no aplicar el modelo de estado estacionario.

Por ejemplo, pensemos en el caso del llenado de un tanque con un chorro de agua. Inicialmente, a tiempo $t = 0$ el tanque se encuentra vacío. Abrimos el chorro y él se irá llenando. Eventualmente, a un tiempo $t = t_1$ el tanque estará lleno. Si mantenemos la llave abierta, el agua rebosará. Durante este proceso, podemos reconocer que entre el tiempo $t = 0$ y $t = t_1$,

³⁰ Esto no es rigurosamente cierto. Debido a la manera como se mantiene el control de temperatura, tanto las neveras como los aires acondicionados trabajan en ciclos tipo encendido/apagado. De una manera muy aproximada, funcionan de manera estacionaria.

las condiciones del tanque cambian con el tiempo. Por el contrario, a partir del tiempo t_1 en adelante, el tanque se “verá” siempre igual, parece un proceso “parado en el tiempo” o estacionario, aun cuando es dinámico (entra y sale agua continuamente).

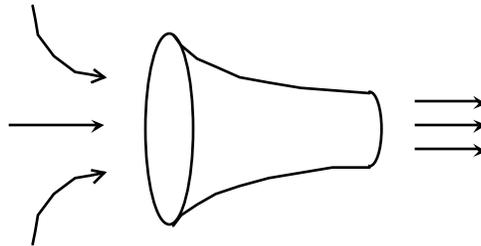


La expresión de la primera ley se simplifica para el modelo de estado estacionario. La derivada de la energía del sistema con respecto al tiempo es cero ya que no hay acumulación:

$$\frac{dE}{dt} = 0$$

además, los términos de flujo de calor, potencia, entalpía y velocidad no son funciones temporales.

Veamos algunos ejemplos sencillos como toberas y difusores. Las toberas son dispositivos que disminuyen el área de flujo, aumentando así la velocidad del fluido.



El flujo másico lo podemos reescribir como el producto de la densidad por la velocidad por el área de flujo.

$$\dot{m} = \frac{m}{t} = \frac{m}{t} \frac{V}{V} = \frac{m}{V} \frac{L}{t} A = \rho \cdot \text{vel} \cdot A$$

En realidad, la velocidad del flujo en una tubería no es única y por el contrario se presenta un perfil de velocidades, por lo que la expresión anterior no es rigurosa sino solo una aproximación que toma en cuenta una velocidad promedio. Una expresión rigurosa requeriría una integral de las velocidades sobre el área de flujo.

Para una tobera, ya que no hay acumulación de masa, la expresión de continuidad se puede escribir como

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s$$

$$(\rho \cdot \text{vel} \cdot A)_e = (\rho \cdot \text{vel} \cdot A)_s$$

Se ve de esta expresión que a medida que disminuimos el área de salida aumentará la velocidad (si no ocurren cambios en la densidad). Esta es la experiencia clásica de poner un dedo delante del chorro de una manguera para que el agua salga con más velocidad y llegue más lejos.

En este ejemplo en particular, no hay trabajo y al ser el proceso rápido podemos considerar que no hay transferencia de calor. Además, ya que no hay cambio de altura, los términos asociados a la energía potencial se cancelan.

Queda finalmente reducida la primera ley (ecuación 5.3) a:

$$h_e + \frac{1}{2} \text{vel}_e^2 = h_s + \frac{1}{2} \text{vel}_s^2$$

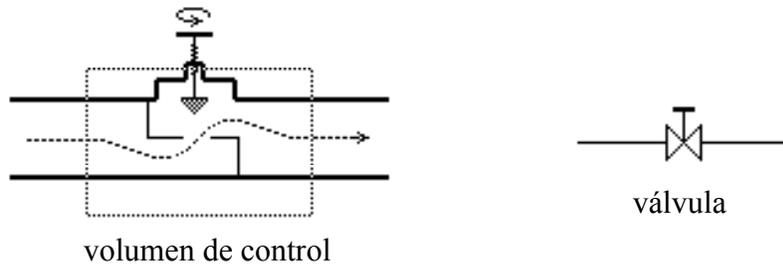
Los difusores son equipos análogos pero ofrecen un aumento de área de modo de disminuir la velocidad de flujo.

A velocidades supersónicas este fenómeno se invierte y las toberas convergentes desaceleran los fluidos mientras que las divergentes lo aceleran. Caso típico de estas últimas lo presentan las toberas de escape de los cohetes de reacción. Estas situaciones no serán analizadas en este libro.



En válvulas, medios porosos y restricciones violentas (p. ej. placas orificio), las condiciones son similares a una tobera,

con la diferencia que no hay cambio de área de flujo (entre los puntos de entrada y salida del volumen de control) y por lo tanto no hay variación significativa de velocidad.



Dentro del volumen de control sí hay variación de área de flujo y diversos perfiles de velocidad; sin embargo, al no haber acumulación, la masa que entra debe salir y si la densidad no varía (caso común con los líquidos) la velocidad de entrada debe ser la misma de salida³¹. Debemos notar, sin embargo, que debido a la restricción presente hay una caída (una baja) de presión significativa.



A veces no está claro por qué en una restricción al flujo disminuye la presión del fluido. El siguiente ejemplo puede ser ilustrativo. Considere una autopista en la cual se accidenta un carro en uno de los canales

³¹ Aún en caso de que el sistema cambiase de densidad, el cambio en la energía cinética de la corriente es en general despreciable frente al cambio de entalpía.

(una restricción). Antes del choque hay una acumulación de carros (alta presión). Del carro accidentado hacia adelante, los carros se distancian más entre sí (baja la presión). El número de carros que circulan por unidad de tiempo (caudal) es, sin embargo, el mismo.

La expresión de la primera ley a través de un dispositivo de estos se reduce a

$$h_e = h_s$$

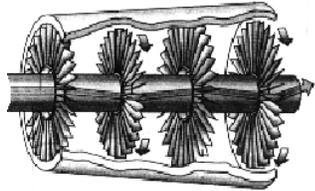
Como, en general, a través de una válvula la presión disminuye, la temperatura de la corriente debe variar de modo que la entalpía se mantenga constante. Esto se ve más claro si pensamos en la entalpía como función de presión y temperatura. Al fijar la entalpía y variar la presión, la temperatura variará debido a que nos hemos “movido” a otro estado termodinámico.

La cuantificación de la variación de la temperatura con el cambio de presión en una válvula o en cualquier proceso isentálpico similar (denominado genéricamente procesos de estrangulación) es muy útil en el diseño de ciertos equipos como los de refrigeración. Para tal efecto se define el **coeficiente de Joule-Thomson** (μ_J) como dicha variación:

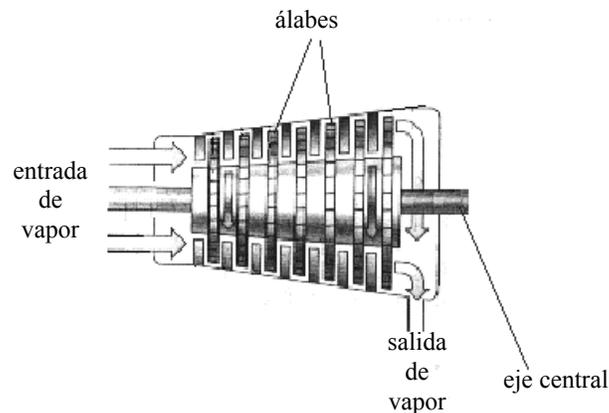
$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad 5.4$$

Por la forma de definirlo, vemos que también es una propiedad termodinámica. Si el coeficiente es positivo, el fluido

se enfriará al pasar por la válvula y si es negativo se calentará. La magnitud nos indicará lo violento del cambio.

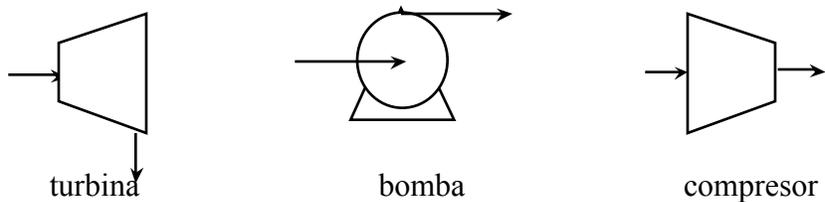


Con cierta frecuencia los ingenieros se encuentran con equipos rotativos como lo son las turbinas, las bombas y los compresores. Una turbina es un equipo que a partir de la energía de una corriente produce trabajo útil. Son equipos provistos de álabes (especie de hélices) contra los cuales el fluido choca, haciéndolos girar. Estos a su vez hacen girar un eje común. La rotación de eje puede ser utilizada para producir trabajo mecánico o para alimentar un generador de electricidad.



Las turbinas son usadas en plantas de producción de electricidad y en motores de avión. En dichas aplicaciones y especialmente cuando se usan gases, los cambios de energía cinética y potencial son despreciables frente a los cambios de entalpía y la producción de potencia. Además, por lo general se intenta diseñar las turbinas para que no pierdan energía en forma de calor.

Bombas de agua, compresores de gas y otros equipos que a partir del trabajo suministrado modifican las condiciones de una corriente de fluido, tienen características similares. Usualmente se esquematizan de la siguiente manera³²:



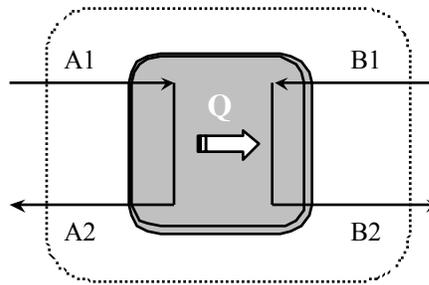
Para todos ellos, la expresión de primera ley considerando un funcionamiento adiabático se reduciría a:

$$\dot{W} = \dot{m}(h_e - h_s)$$

El trabajo será positivo para turbinas y negativo para bombas y compresores.

³² Tanto en la turbina como en el compresor la base menor del “triángulo truncado” corresponde a la corriente de alta presión y la base mayor a la corriente de baja presión.

Es frecuente que se desee modificar la temperatura de una corriente, valiéndose de las propiedades de otra. Esto se puede realizar con o sin contacto directo entre dichas corrientes. Los equipos en donde esto se lleva a cabo se denominan intercambiadores de calor y un ejemplo sencillo lo constituye el radiador de un automóvil o de una nevera, en los cuales un fluido (agua o refrigerante) se enfría debido a su contacto con una corriente de aire. Otros intercambiadores, llamados de contacto directo, mezclan dos corrientes de temperaturas distintas para obtener una corriente de temperatura intermedia. En general, en estos equipos ni se produce ni se consume trabajo y los términos de energía cinética y potencial son despreciables.



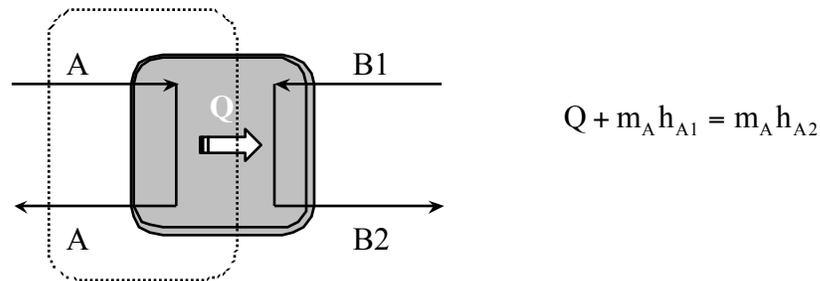
De este modo el balance de energía se reduce a un balance entálpico entre las corrientes involucradas:

$$\boxed{\quad} \dot{m}_e h_e = \boxed{\quad} \dot{m}_s h_s$$

Para el caso de la figura, tomando como volumen de control la región punteada el balance de primera ley correspondería a:

$$m_A h_{A1} + m_B h_{B1} = m_A h_{A2} + m_B h_{B2}$$

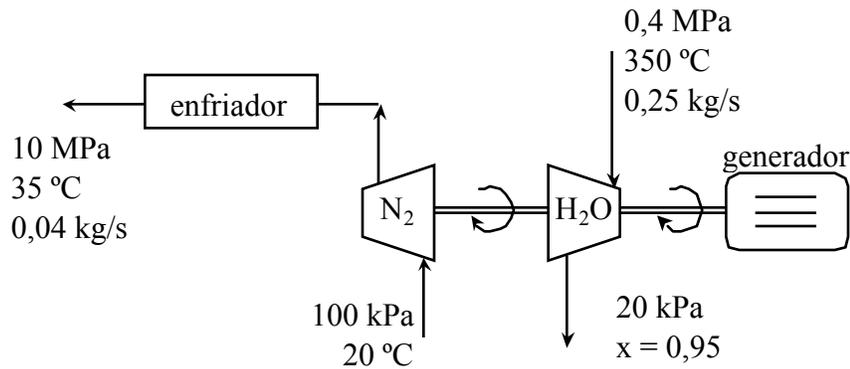
Nótese como el intercambio de calor no se contabiliza en el balance, pues este no cruza la frontera. Uno podría tomar un volumen de control distinto si deseara calcular el intercambio de calor



La tercera alternativa (un volumen de control que involucre el calor y las corrientes B) sería dependiente de estos dos. De hecho se puede hallar restando las dos ecuaciones anteriores.

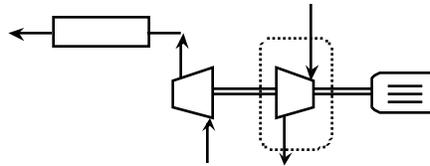
Ejemplo: *Un sistema estacionario*

Una turbina de vapor se usa para hacer funcionar un compresor de nitrógeno según el esquema. La turbina se puede suponer adiabática y entrega 42 kW de potencia al compresor y el resto a un generador eléctrico. Determine la potencia disponible en el generador y el calor retirado del nitrógeno.



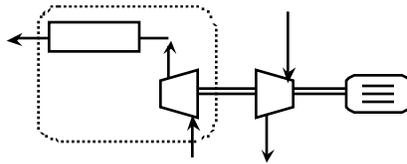
Solución: El conjunto en completo opera en estado estacionario, por lo que sus partes también lo deben hacer. En principio existen varios volúmenes de control que pudiéramos elegir; por ejemplo, el compresor; el generador; todo el equipo; el conjunto compresor-turbina; etc. Solamente algunos de ellos tienen información suficiente como para realizar un balance de energía.

Tomando sólo la turbina como sistema obtenemos que, de la expresión de primera ley, la única incógnita es la potencia ya que las entalpías de las corrientes se pueden hallar fácilmente con la información de las tablas.



$$\dot{W} = \dot{m}(h_e - h_s) = (0,25 \text{ kg / s})(3092,5 - 2491,8) \text{ kJ / kg} = 150,18 \text{ kW}$$

de donde la potencia libre para el generador será de $(150,18 - 42) = 108,18 \text{ kW}$.



Para calcular el calor cedido por el nitrógeno se podría tomar como volumen de control tanto al compresor como al enfriador por separado (ya que ambos pueden presentar intercambio de calor con el ambiente). Sin embargo, sería más sencillo tomar como sistema ambos equipos. Así, la primera ley aplicada a este sistema se reduce a:

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_s - h_e) + \dot{W}$$

$$\dot{Q} = (0,04 \text{ kg / s})(301,69 - 304,03) \text{ kJ / kg} - 42 \text{ kW} = -42,09 \text{ kW}$$

Los valores de entalpías se obtienen de las tablas de nitrógeno. Dos detalles deben notarse. Primero, los valores de las entalpías en las tablas termodinámicas vienen expresados casi siempre en kJ/kg por lo que se debe tener en cuenta al considerar las dimensiones de los demás términos. El otro detalle propio de este ejemplo es que parte de la potencia producida por la turbina es consumida por el compresor, por lo tanto, al entrar al último sistema será un término negativo de acuerdo a la convención de signos.

Vamos a considerar ahora el caso del **estado uniforme**. Siendo un caso particular de un sistema no estacionario, el proceso depende de la situación temporal en el cual éste se analiza. Dicho en otras palabras, es un proceso con comienzo y fin claramente definidos.

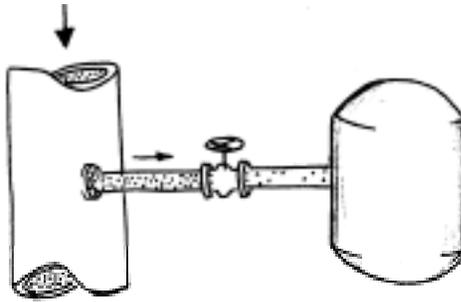
Tal como dice su nombre, el modelo de estado uniforme supone que en un instante de tiempo dentro del volumen de control todas las propiedades intensivas son homogéneas dentro de cada fase, o sea que no presentan variaciones puntuales. Por otro lado, en el tiempo sí pueden presentar variación.

Una simplificación importante del modelo es que la masa que entra y/o sale del sistema posee propiedades termodinámicas (h , T , P , etc.) que son invariantes en el tiempo³³.

El llenado de un tanque inicialmente vacío con el vapor de una línea relativamente grande es un ejemplo típico. La línea de vapor mantendrá las condiciones a pesar del retiro de vapor hacia el tanque debido a su gran tamaño. Así, las condiciones de la masa que entra al tanque son constantes. El flujo variará, pues a medida que el tanque se vaya llenando, menos materia entrará, hasta que llegue el punto en que la presión del tanque sea igual a la de la línea y el transporte de materia se detendrá. Si el tanque es pequeño, se puede suponer que existe una mezcla perfecta

³³ Se advierte que el caudal, y por ende, la velocidad de la masa que entra o sale, no tienen que ser, de acuerdo al modelo uniforme, constantes. Esto haría que la energía cinética de una corriente, tuviese que variar. Sin embargo, la contribución de la energía cinética y potencial en la clase de sistemas para los cuales se aplica el modelo es totalmente despreciable. En la discusión que sigue se debe tener esto en cuenta.

dentro de él, de modo que las propiedades intensivas (P, T, v, etc.) son iguales en todo punto y van a ir variando en el tiempo.



En un caso general, las propiedades del sistema podrían variar con el tiempo y la posición. El hecho de que las propiedades intensivas no sean en este modelo función de la posición permite integrar en función del tiempo las ecuaciones que hemos venido manejando. Por ejemplo, la ecuación de continuidad (ec 1.1):

$$\dot{m}_e - \dot{m}_s = \frac{dm}{dt}$$

queda

$$m_e - m_s = m_2 - m_1$$

donde (2) se refiere al estado final y (1) al estado inicial. Los términos se refieren a cantidades totales de masa y no a caudales. Debemos notar que estos son procesos con “comienzo

y fin” a diferencia de los sistemas estacionarios en los cuales analizamos un proceso que no varía en el tiempo.

Para analizarlo, partamos de la expresión de primera ley (ecuación 5.3)

$$\dot{Q} + \sum_{\text{entra}} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right) = \frac{dE}{dt} + \sum_{\text{sale}} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right) + \dot{W}$$

que despreciando los términos de energía cinética y potencial queda como:

$$\dot{Q} + \sum \dot{m}_e h_e = \frac{dU}{dt} + \sum \dot{m}_s h_s + \dot{W}$$

Esta es una ecuación diferencial de primer orden, que para utilizar, debemos integrar. En el caso particular del modelo uniforme, esta integración se puede realizar. Ya que en este modelo la energía solo es función del tiempo, y despreciando los efectos de cambios de energía cinética y potencial,

$$\int \frac{dU}{dt} dt = \int dU = U_2 - U_1$$

Similarmente, integrando los términos de potencia,

$$\int \dot{Q} dt = \int \frac{dQ}{dt} dt = \int dQ = Q$$

$$\int_1^2 \dot{W} dt = \int_1^2 \frac{dW}{dt} dt = \int_1^2 dW = W$$

Las corrientes de entrada y salida, como sus propiedades específicas son constantes (recordando que se pueden despreciar los efectos cinéticos y potenciales) se obtiene:

$$\int_1^2 \dot{m} h dt = h \int_1^2 \dot{m} dt = mh$$

en donde la m representa toda la masa que entró (o salió) del sistema entre el intervalo de tiempo 1-2. Es importante notar que es esta la ecuación que más restringe el modelo. Si tanto \dot{m} como h variasen con el tiempo, la integral anterior no podría resolverse de manera trivial.

Sustituyendo, la ecuación de la primera ley queda:

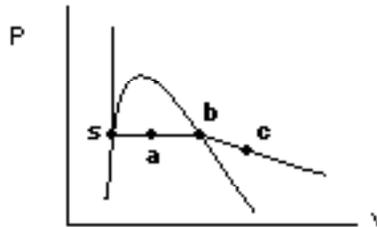
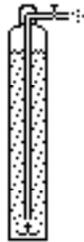
$$Q + \int_1^2 m_e h_e = (m_2 u_2 - m_1 u_1) + \int_1^2 m_s h_s + W$$

Se debe hacer énfasis en que los términos contabilizan cantidades totales de calor, trabajo y masa que entran o salen del sistema.

Este modelo es útil para describir procesos de llenado de equipos, y con ciertas aproximaciones o en casos particulares permite describir vaciados de sistemas.

Ejemplo: *Una bombona de gas*

Una bombona comercial de 43,8 L contiene refrigerante 134a líquido en equilibrio con su vapor a 1% de calidad. Esta bombona se usa eventualmente para cargar de gas equipos de aire acondicionado de diversos automóviles. ¿Cuánto R-134a se puede retirar de la bombona hasta que comience a mostrar una caída de presión? Suponga la temperatura constante a 25 °C. ¿Qué cantidad total de calor debe ser suministrada por el ambiente para que esto ocurra?



Solución: Del dibujo se puede observar el funcionamiento de una bombona convencional. Por un tubo se extrae selectivamente líquido del fondo de la bombona. El “vacío” dejado por el líquido retirado es llenado de gas proveniente de la evaporación de una porción del líquido remanente. Para ello se requiere energía en forma de calor suministrada por los alrededores.

Inicialmente el sistema estará en un estado de saturación “a”. Mientras exista líquido en la bombona se podrá mantener la presión constante gracias al proceso descrito anteriormente. La calidad del sistema aumentará paulatinamente hasta llegar al

punto “b”. A partir del punto de vapor saturado no será posible mantener la presión dentro de la bombona y un subsiguiente retiro de masa (ahora en forma de vapor) provocará un descenso de presión.

El modelo a utilizar entre el estado inicial “a” y el final “b” será el de estado uniforme ya que dentro de cada fase en la bombona no hay variación de las condiciones con la posición. Las propiedades de la masa que sale serán siempre las de líquido saturado (punto “s”). Del balance de masa:

$$m_s = m_1 - m_2 = V \left[\frac{1}{v_a} - \frac{1}{v_b} \right]$$

$$m_s = 0,0438 \text{ m}^3 \left[\frac{1}{0,000837 \text{ m}^3/\text{kg}} - \frac{1}{0,03091 \text{ m}^3/\text{kg}} \right] = 50,9 \text{ kg}$$

Del balance de energía:

$$Q = m_2 u_2 - m_1 u_1 + m_s h_s = m_b u_b - m_a u_a + m_s h_s$$

En algunas tablas y programas no se tabulan las energías internas. Se pueden utilizar los datos de entalpías para hallarlas. Como $u = h - Pv$, reordenando y simplificando queda:

$$Q = V \left[\frac{h_g}{v_g} - \frac{h_a}{v_a} \right] + m_s h_f$$

$$Q = 0,0438 \text{ m}^3 \left[\frac{412,33 \text{ kJ/kg}}{0,0309 \text{ m}^3/\text{kg}} - \frac{236,32 \text{ kJ/kg}}{0,000837 \text{ m}^3/\text{kg}} \right] + (50,9 \text{ kg})(234,55 \text{ kJ/kg}) = 156,5 \text{ kJ}$$

El principio de operación de muchos aerosoles y encendedores de bolsillo es similar al de una bombona. En los aerosoles, el calor necesario para una operación isotérmica es suministrado por la mano. Al pasar por la válvula el líquido alcanza la presión atmosférica, vaporizándose en el proceso (pasa del estado “s” al “c” directamente). El perfume, pintura, o lo que se desee atomizar se mezcla con el propelente para que sea arrastrado. Para que el dispositivo funcione apropiadamente se debe cumplir que el agente propulsor: 1) sea químicamente inerte, inodoro y atóxico 2) que a temperatura ambiental pueda existir como mezcla líquido-vapor a una presión sensiblemente mayor que la atmosférica. Ambos requisitos son cumplidos a cabalidad por diversos compuestos clorofluorocarbonados (Freón -12, -13, -113, etc.) o sus sustitutos “ecológicos”, los compuestos sin cloro (R-134a, por ejemplo) y por algunos hidrocarburos ligeros (propano, butano).

Existe una gama de situaciones en las cuales ninguno de los modelos mencionados se puede aplicar. En tal situación, llamada a menudo **estado variante** (o sencillamente estado no-estacionario) se debe utilizar la expresión más general de la primera ley, haciendo las simplificaciones que correspondan. Otro ejemplo de un sistema no estacionario correspondería a un equipo, que habiendo estando en funcionamiento se desconecta.

El período de transición entre los dos estados estacionarios (funcionamiento y alto total) se debe tratar como un estado no estacionario. Estos procesos son en general más difíciles de modelar y de menor duración que los procesos estacionarios, pero no menos importantes. Veamos un ejemplo con diversas maneras de solución:

Ejemplo: *Vaciado de un tanque*

Considere un tanque rígido de 2 m^3 conteniendo aire a 2 MPa y $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Una válvula conectada en el tope del tanque se abre permitiendo que la presión dentro del mismo alcance el valor de la presión atmosférica ($0,1 \text{ MPa}$). El proceso se realiza de manera relativamente rápida de modo que el tanque puede considerarse adiabático. Calcule la masa final dentro del tanque.

Solución: Por las condiciones del aire se puede considerar que este obedece el modelo de gases ideales. Inicialmente dentro del tanque habrá una masa de

$$m_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{(2000 \text{ kPa})(2 \text{ m}^3)}{(0,287 \text{ kJ / kg} \cdot \text{K})(353,15 \text{ K})} = 39,46 \text{ kg}$$

Tomando como volumen de control el tanque se puede observar que este no cumple con los modelos de estado estacionario (hay desacumulación de masa y energía dentro del sistema) ni de estado uniforme (ya que las propiedades intensivas de la corriente que sale no son constantes); por lo tanto se debe analizar el proceso utilizando la expresión general

de primera ley (ecuación 5.3). Despreciando los efectos de energía cinética y potencial se obtiene

$$\dot{Q} + (\dot{m}h)_{\text{entra}} = \frac{dU}{dt} + (\dot{m}h)_{\text{sale}} + \dot{W}$$

En este caso, al ser el proceso adiabático, no haber trabajo presente y solo hay salida de masa del sistema la expresión se reduce a

$$\frac{dU}{dt} + \dot{m}_s h_s = 0$$

Debemos notar que ya que tanto el caudal de salida, \dot{m}_s , como la entalpía de salida varían a lo largo del problema, por lo que este término no se puede integrar, o sea

$$\int \dot{m}_s h_s dt \neq m_s h_s$$

Si pudiésemos suponer que h_s es constante (o que varía poco), este término sería integrable. De hecho haremos esta suposición al final del problema para comparar resultados.

Expresando la energía interna como una propiedad intensiva y desarrollando el producto queda,

$$\frac{dm}{dt} u + m \frac{du}{dt} + \dot{m}_s h_s = 0$$

Por la expresión de continuidad se tiene que

$$\dot{m}_s = \frac{dm}{dt}$$

y por el modelo de gases ideales (tomando estado de referencia $u = 0$ a $T=0$) se tiene que $h = C_p T$ y $u = C_v T$. Sustituyendo y reordenando queda

$$\frac{dm}{dt} (C_p - C_v) T = m C_v \frac{dT}{dt}$$

eliminando la dependencia en tiempo y separando variables,

$$\frac{dm}{m} = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T}$$

integrando entre el estado inicial (1) y el estado final (2)

$$\ln \frac{m_2}{m_1} = \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Usando la ecuación de estado de gases ideales se puede sustituir la relación de masas por una relación de presiones y temperaturas, o sea, los datos conocidos y deseados. Reordenando y usando $\gamma = 1,4$, quedará

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} = 149,92 \text{ K}$$

con lo cual $m_2 = 4,65$ kg. Esta será la solución exacta al problema dado. Veamos como podríamos haber resuelto el problema si no hubiera una solución analítica (o si no nos hubiéramos dado cuenta de su existencia). En este caso lo más acertado sería obtener una solución aproximada utilizando el modelo de estado uniforme que es el más semejante al problema original. Partiendo de la expresión de primera ley integrada para el modelo,

$$(m_2 u_2 - m_1 u_1) + m_s h_s = 0$$

o en función de temperaturas

$$m_2 C_V T_2 - m_1 C_V T_1 + m_s C_p T_s = 0$$

El modelo de estado uniforme no es estrictamente aplicable ya que la temperatura de salida no es constante sino que en realidad es una función del tiempo. De acuerdo a la aproximación que tomemos para esta temperatura, la solución presentará características distintas. Si tomamos una aproximación lineal $T_s = 0,5 (T_1 + T_2)$ y sustituimos la ecuación de estado, $mT = PV/R$, dentro de la expresión de la primera ley nos queda:

$$\frac{V}{R} (P_2 - P_1) + (m_1 - \frac{P_2 V}{RT_2}) [0,5(T_1 + T_2)] = 0$$

la cual es una ecuación de tipo cuadrática en función de la temperatura final del tanque. Sólo una de las raíces será positiva y tendrá sentido físico:

$$T_2 = 178,75 \text{ K} \quad ; \quad m_2 = 3,9 \text{ kg}$$

Esta aproximación nos reporta un error de un 16% en el valor de la masa final. Si en vez de usar un promedio lineal consideramos que la temperatura de salida se mantiene constante e igual a la temperatura inicial, $T_s = T_1$ la solución se simplifica notablemente:

$$m_2 = m_1 \left[\frac{(P_1 - P_2)V}{RT_1} \right] = 12,68 \text{ kg}$$

y utilizando la ecuación de estado de gases ideales la $T_2 = 55 \text{ K}$. Este resultado presenta un 172% de error frente a la solución exacta.

Obviamente, la solución no es muy buena, sin embargo es notablemente más sencilla que la obtenida por la aproximación lineal de temperatura pues se reduce a evaluar una función sencilla y no una ecuación de segundo grado. Esta última aproximación se presta para resolver el problema por pasos. En vez de evaluar el resultado en el punto de presión final, se podría evaluar en un punto intermedio. Los datos de masa y temperatura final obtenidos se utilizan como datos iniciales del próximo “paso” en presión. Disminuyendo paulatinamente la presión, eventualmente se llegará a la presión final, punto en el

cual la masa calculada será la masa final en el tanque. Está claro que el resultado dependerá del número de pasos que se tomen, sin embargo, la simplicidad de las ecuaciones permiten que el método se pueda programar con facilidad o la utilización de hojas de cálculo. Los resultados obtenidos serán

Número de pasos	m_{final} (kg)	error (%)
1	12,68	172
20	5,12	10
95	4,74	2
150	4,65	0

Este procedimiento por pasos se podría utilizar también usando la aproximación lineal, lo que llevaría a un mayor esfuerzo computacional pero a una convergencia mucho más rápida (con un solo paso obtenemos un resultado comparable al obtenido aquí con 10 pasos).

Es importante darse cuenta que a partir de la ecuación general de la primera ley se puede generar una ecuación particular haciendo las simplificaciones y suposiciones pertinentes. Es inútil e ilógico memorizar todas las posibles variantes de la primera ley, por lo que es recomendable entender las suposiciones y limitaciones detrás de cada simplificación para tener claro en que momento se pueden o no utilizar.

Problemas

5.1 Usando una descripción lagrangiana obtenga la expresión de primera ley para una tobera. En otras palabras, en vez de hacer un balance de energía en un volumen de control, considere un diferencial de masa que atraviesa la tobera sufriendo una expansión adiabática. Compare los resultados.

5.2 A una tobera de una turbina de vapor le entra vapor sobrecalentado a 3 MPa, 350 °C con una baja velocidad y sale a 1,6 MPa y a 550 m/s. Si el caudal másico es de 0,5 kg/s, calcule a) la calidad o la temperatura del vapor que sale de la tobera b) el área de salida de la tobera.

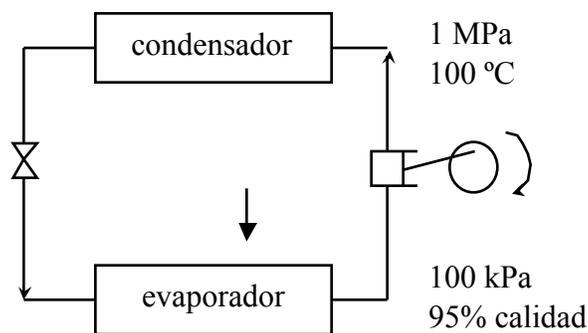
5.3 Un recipiente de volumen constante que contiene un gas de comportamiento ideal desarrolla una pequeña fuga que hace que su presión descienda lentamente de P_1 hasta P_2 . Demuestre que el calor absorbido por el tanque es: $Q = V (P_1 - P_2)$.

5.4 Una bomba de agua suministra constantemente 50 L/s de agua a través de una tubería de 18 cm de diámetro. La presión al igual que la temperatura del agua, medida a la entrada y salida del sistema de bombeo son iguales entre sí (1 bar y 20 °C). La toma de agua se realiza por medio de una tubería de 15 cm de diámetro ubicada 100 m por debajo de la salida. Determine la potencia mínima requerida por la bomba.

5.5 ¿Cuánto vale el coeficiente de Joule-Thomson (ecuación 5.4) de un gas ideal?

5.6 La alcaldía del Hatillo nos pidió que la ayudáramos en los aspectos técnicos de la compra de un camión hidrolimpiador. El camión tiene una manguera que termina en una tobera de 1,5 cm de diámetro. Esto forma un chorro de alta velocidad, unos 40 m/s, que se usa para limpiar paredes, concreto, etc. ¿Cuál debe ser la presión mínima del agua en el camión?

5.7 Considere el siguiente ciclo de refrigeración por amoníaco.



- Si la potencia del compresor es de 25 kW, ¿cuál es el flujo de refrigerante?
- Sabiendo que del condensador sale líquido saturado, ¿cuánto es el calor retirado del condensador?
- ¿Cuál es el calor retirado por el evaporador?

5.8 A un compresor le entra aire a razón de 37 m³/min a 136 kPa y 305 K y sale a 680 kPa y con un volumen específico

de $0,1686 \text{ m}^3/\text{kg}$. El compresor consume $161,5 \text{ kJ}$ por cada kilogramo de aire comprimido. Dentro del compresor, el aire se enfría gracias a una camisa de agua que rodea el mismo. Se transfiere energía desde el aire resultando en un aumento de $11 \text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura del agua, sin que esta aumente su presión. Determine el flujo másico de agua.

5.9 Si se comprime adiabáticamente aire atmosférico a la mitad de su volumen, ¿Cuánto aumenta su temperatura? ¿Qué trabajo habría que realizar?

5.10 Dos tanques aislados están conectados por medio de una válvula. El tanque (A) de 600 L contiene agua a 200 kPa y $200 \text{ }^\circ\text{C}$. El tanque (B) de 300 L también contiene agua a 500 kPa y 90% de calidad. Se abre la válvula y ambos tanques llegan a un estado homogéneo. Si se supone el proceso adiabático, ¿Cuál es la presión final ?

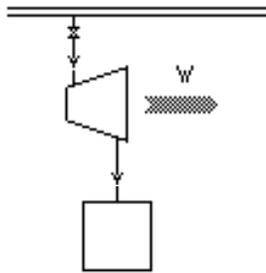
5.11 Un mol de un gas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 1 bar se calienta y comprime en un sistema cilindro-pistón hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y 5 bar . Suponiendo que el proceso se puede llevar a cabo de las siguientes tres maneras:

- a) compresión isotérmica hasta 5 bar seguido de un calentamiento isobárico hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$;
- b) calentamiento isobárico hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$ seguido de una compresión isotérmica hasta 5 bar ;
- c) compresión adiabática hasta 5 bar seguido por un enfriamiento o calentamiento, si es necesario hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$;

calcule el trabajo y el calor por cada camino y muestre los procesos en diagramas P-V. Considere el gas de comportamiento ideal con $C_p = 38 \text{ J/mol K}$.

5.12 Un recipiente rígido contiene amoníaco a $24 \text{ }^\circ\text{C}$ y una calidad del 10% y está conectado por medio de una válvula a una línea de amoníaco saturado a $1,8 \text{ MPa}$. Si se abre la válvula para llenar el tanque, (cosa que se lleva a cabo rápidamente), calcule las condiciones finales en el tanque.

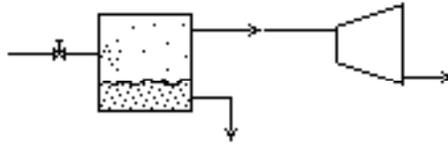
5.13 A un generador de vapor de una planta de potencia eléctrica se le suministran 3 L/s de agua a 10 MPa y $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por una tubería de 30 mm de diámetro. Del generador sale vapor saturado a 9 MPa . Calcule la transferencia de calor al agua.



5.14 Considere el proceso de la figura. El tanque de 50 m^3 está inicialmente vacío. La línea de vapor de agua que alimenta el sistema está constantemente a $0,8 \text{ MPa}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Se abre la válvula y el proceso se para cuando la presión en el tanque sea de $0,8 \text{ MPa}$ y la temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Si el conjunto está térmicamente aislado, determine el trabajo producido por la turbina.

5.15 En ciertas localidades del mundo existen fuentes de agua caliente a presiones altas (géiseres, aguas termales, etc.) que pueden ser utilizadas como fuentes de energía no convencionales. Supongamos que se dispone de una fuente de

agua caliente a 1,5 MPa y a 180 °C. El agua es estrangulada por una válvula hasta una presión de 400 kPa y luego es introducida en un separador adiabático (el proceso se denomina evaporación súbita o “flash”). La mezcla líquido-vapor formada es separada por gravedad, y el vapor saturado se alimenta a una turbina. La turbina produce trabajo liberando el agua a 10 kPa y 90% de calidad.



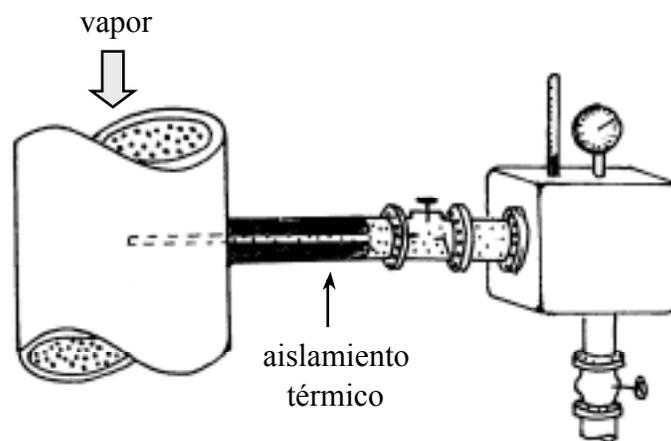
Si se desea obtener 1MW de potencia en un esquema de este estilo, ¿Qué caudal de agua caliente se debe procesar?

5.16 Un tanque rígido de 2 m³ contiene inicialmente vapor de agua a 3 bar y 240 °C. El tanque se conecta a una línea de vapor de gran tamaño que transporta vapor a 7 bar y 320 °C. Se dejan pasar sólo 10 kg de vapor al tanque. Durante el proceso, un agitador mezcla perfectamente el contenido del tanque y a la vez le aporta un total de 2 MJ de energía. Si la presión final del tanque es de 5 bar, determine la transferencia de calor entre el tanque y los alrededores.

5.17 100 g de aire a 2 bar y 300 K están contenidos en una inyectora, limitados por el émbolo y por una pequeña válvula antes de la aguja. La inyectora se utiliza para introducir aire a un recipiente que contiene a su vez 500 g de aire a 1 bar y 300 K. Durante la inyección, se mueve el émbolo para mantener

constante la presión dentro de la inyectora hasta que esta quede vacía. Determine la temperatura del aire en el tanque luego de la inyección.

5.18 En la industria es de singular importancia poder determinar por medio de instrumentos la calidad de una línea de vapor. Los instrumentos más comunes como son los termómetros y manómetros no sirven directamente para este propósito ya que en saturación, la temperatura y presión son propiedades dependientes. Se usa para tal fin un calorímetro (o calorímetro de restricción) como el que se muestra en la figura.

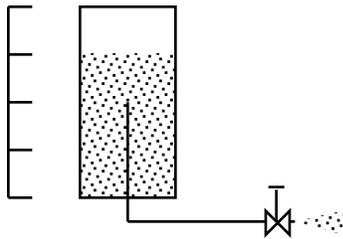


De una línea de vapor cuya presión es conocida se retira constantemente una pequeña fracción de ella, tal que no afecte las condiciones globales. Esta corriente se hace pasar por una válvula o restricción haciendo que sufra un proceso de estrangulación bajando su presión isentálpicamente. Se desea así

que pase de un estado de saturación a un estado sobrecalentado en donde la presión y temperatura permitan hallar sus propiedades. Como ejemplo calcule la calidad de una corriente de vapor a 2 MPa si las condiciones medidas en el calorímetro son de 100 kPa y 122 °C.

5.19 Un tanque que contiene un volumen de 5 m³ contiene vapor saturado a 2 bar. Conectado al tanque hay una línea de vapor a 8 bar y 300 °C. Se abre la válvula y el vapor entra al tanque hasta que la presión llega a 8 bar, momento en el cual se cierra la válvula. Si no hay transferencia de calor desde el tanque durante el proceso, halle la masa de vapor que entra al tanque. (Nota: La temperatura final no es de 300 °C)

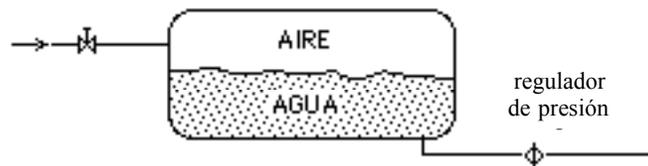
5.20 Un tanque de 750 L contiene inicialmente agua a 250 °C con 50% de vapor y 50% de líquido (en volumen). Una válvula en el fondo del tanque es abierta de modo de que se elimine parte del líquido. Durante el proceso se transfiere calor al sistema de modo que la presión dentro del tanque se mantenga constante. Calcule la cantidad de calor que se debe haber transferido una vez que se haya drenado la mitad de la masa inicial.



5.21 Un tanque de 1 m³ contiene R-134a, donde $\frac{3}{4}$ partes del volumen del tanque están ocupadas por líquido. La temperatura de los alrededores es de 20 °C, igual a la del tanque. Uno de los extremos de la tubería de desagüe se encuentra

colocada en el medio del tanque, tal como se muestra en la figura. El otro extremo está conectado a una válvula reguladora. La válvula se abre, y el R-134a fluye lentamente del tanque hasta que el líquido ocupe sólo una cuarta parte del volumen total. Durante el proceso se suministra una cantidad adecuada de calor de modo de que la temperatura interna se mantenga constante. Determine la calidad de la mezcla cuando el líquido ocupa la mitad del volumen del tanque y en el estado final. Calcule el calor total transferido en el proceso.

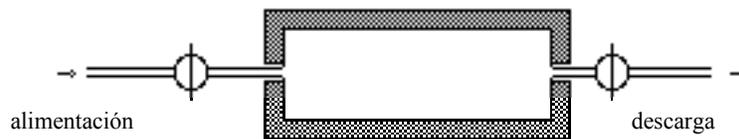
5.22 Un tanque de almacenamiento hidroneumático de 5 m^3 contiene 3 m^3 de agua y se presuriza con aire de una línea en condiciones permanentes de 30 °C y 5 MPa . El espacio encima del líquido contiene inicialmente aire a $0,14 \text{ MPa}$ y 25 °C . Se abre la válvula encima del tanque permitiendo la entrada de aire hacia el tanque a un flujo constante e igual a 3 kg/min . Cuando la presión en el tanque llega a $0,25 \text{ MPa}$ el agua comienza a salir por el regulador de presión mientras el aire mantiene la presión del tanque constante.



Determine: (a) ¿Cuál es la temperatura del aire dentro del tanque cuando la presión alcanza el valor de $0,25 \text{ MPa}$? (b) ¿Cuál es la temperatura del aire dentro del tanque cuando todo el líquido se ha drenado? (c) ¿Qué tiempo tarda todo el líquido en salir del tanque?

Se puede suponer que el proceso es lo suficientemente rápido como para que el tanque se comporte como adiabático y que la transferencia de masa y calor entre el aire y el agua es despreciable.

5.23 Considere una cámara de aire de 30 L aislada como se muestra en la figura. Inicialmente la cámara contiene aire a 100 kPa y 35 °C. Conectadas a la cámara hay una tubería de alimentación y otra de descarga equipadas con válvulas reguladoras que controlan los flujos respectivos.

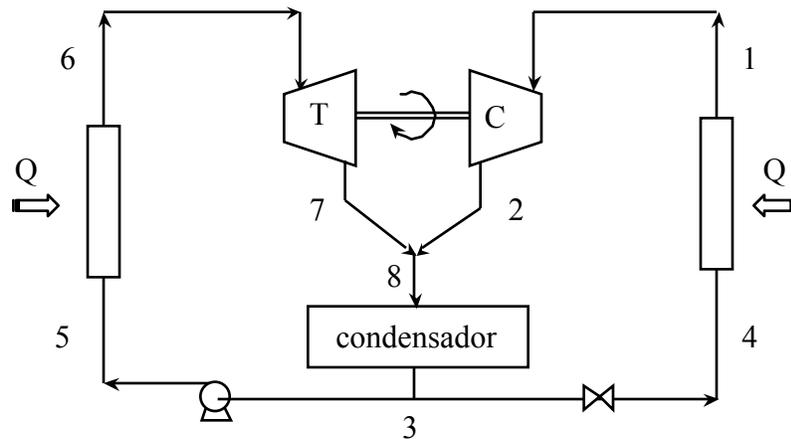


El aire de alimentación proviene de un compresor que lo suministra a 200 kPa y 95 °C. Ambas válvulas se abren simultáneamente, permitiendo que el aire fluya a razón de 0,5 kg/min a través de cada válvula. El aire dentro de la cámara está bien mezclado de modo que se puede suponer que en todo momento la presión y temperatura es uniforme en cada instante de tiempo. Determine la presión y la temperatura dentro de la cámara como funciones del tiempo.

5.24 En el esquema se presenta un ciclo combinado que utiliza Freón-12 como fluido de trabajo. El ciclo de la derecha opera como un refrigerador retirando un cierto calor del ambiente. La potencia requerida para accionar el compresor (C) proviene de la turbina (T) la cual es accionada por el ciclo

potencia de la izquierda. La alimentación de la turbina y del compresor son ambos vapor saturado a 105 y $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Ambos ciclos comparten un condensador, a la salida del cual se obtiene una corriente única de líquido saturado a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Determine la relación de potencias calóricas entre el evaporador del ciclo de la izquierda y el de la derecha (Q_1/Q_2).
 Datos: - La entalpía de la corriente 2 es de 225 kJ/kg y la calidad a la salida de la turbina es de $30,5\%$ - La bomba se puede suponer isotérmica - La turbina, el compresor y las tuberías se pueden suponer adiabáticos - La caída de presión a través de las tuberías y los intercambiadores de calor puede considerarse despreciable.



5.25 Los encendedores de bolsillo se cargan generalmente con butano de alta pureza. Al abrir la válvula para encenderlo, se

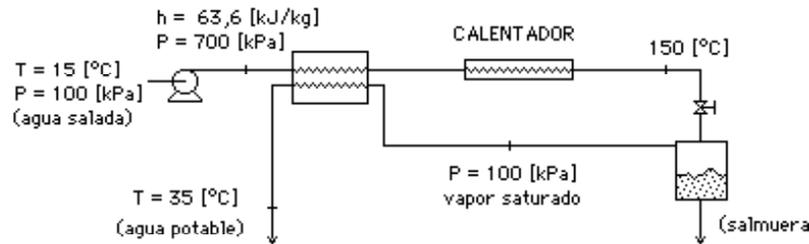
libera butano líquido del fondo del recipiente. La disposición operacional es similar a la de una bombona. El tanque del encendedor se carga inicialmente butano líquido y se puede considerar que el encendedor se “agota” cuando desaparece el líquido. La operación se puede suponer isotérmica a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). a) Calcule el tiempo máximo que puede permanecer el encendedor prendido (la vida útil) si la velocidad a la salida de la boquilla es de 0.03 m/s . b) ¿Qué cantidad de calor debe suministrar la mano durante todo el proceso? DATOS: Volumen del tanque del encendedor = 5 cm^3 , diámetro de la boquilla = $0,5\text{ mm}$.

5.26 Un secador de pelo eléctrico tiene una boquilla de salida de aproximadamente 19 cm^2 . Cuando está operando, por ella sale una corriente de aire caliente de $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $9,1\text{ m/s}$. Estime cual es la potencia del secador de pelo. Haga las suposiciones necesarias.



5.27 Un tanque contiene 45 kg de agua líquida a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ posee una entrada y una salida a través de las cuales fluye una misma cantidad de masa. Agua entra a razón de 270 kg/h a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un serpentín de enfriamiento inmerso en el seno del fluido le retira $7,6\text{ kW}$ energía al agua del tanque. Un agitador de poca potencia ($0,6\text{ kW}$) garantiza un mezclado perfecto dentro del mismo. Las presiones de entrada y salida son constantes y los efectos cinéticos y potenciales pueden ser despreciados. Determine la variación de la temperatura del agua con el tiempo.

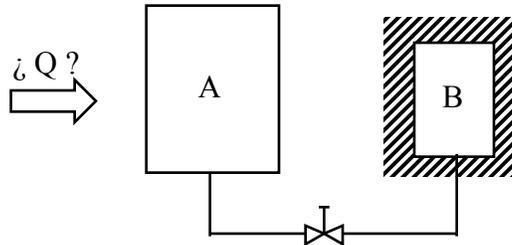
5.28 Considere el siguiente esquema para producir agua potable a partir de agua de mar. Haga la aproximación de que las propiedades termodinámicas del agua salada sean las mismas del agua pura.



Determine: a) la relación de kilogramos de agua potable producidos por kilogramo de agua salada procesada; b) el calor suministrado en el calentador por unidad de masa; c) la potencia por unidad de masa en la bomba. d) el calor por unidad de masa suministrado al agua salada al pasar por el intercambiador. (Este último se puede suponer aislado térmicamente)

5.29 Un tanque de 1 m^3 contiene CO_2 a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100 kPa . Se desea añadir CO_2 al tanque por medio de un compresor que se conecta a la entrada del mismo. La temperatura de descarga del compresor aumenta a medida que aumenta la presión a razón de $T = 100 P^{0,25}$, donde la temperatura se expresa en K y la presión en kPa. Una vez que se duplique la presión en el tanque, ¿cuánto calor tendremos que haberle retirado al tanque para que su temperatura no varíe?

5.30 El profesor Müller planteó el siguiente (aparentemente inocente) problema en clase:



Consideren dos tanques A y B como los de la figura. Ambos están llenos de un mismo gas, que para efectos prácticos pueden considerar como de comportamiento ideal y a la misma temperatura, T . El tanque A está a una mayor presión que B y en todo momento podría intercambiar calor con los alrededores de modo de mantenerse siempre a la misma temperatura T . Por otro lado el tanque B es adiabático. Se abre la válvula y se logra un equilibrio mecánico y térmico. Al final del proceso ¿habrá hecho falta añadir (o retirarle) calor a A?

Esperanza razonó lo siguiente:

– Yo podría considerar como mi sistema el conjunto de tanto el tanque A como el B. En ese caso, podría aplicar la expresión para un sistema cerrado

$$Q = \Delta U + W$$

Como B es adiabático, Q se referirá al calor intercambiado por A. El sistema completo no realiza trabajo ($W = 0$) y tanto en el estado final como en el inicial las temperaturas tanto de A como de B son iguales (T) por lo que no hay cambio de energía interna ($\Delta U = 0$). De ello se deduce que $Q = 0$. –

Antonio sin embargo sacó la siguiente cuenta:

– Si tomo como sistema el tanque A, que es donde puede haber intercambio de calor, puedo aplicar el modelo de estado uniforme pues la entalpía específica de salida es constante, (ya que la temperatura del tanque se mantiene constante y es un gas ideal):

$$Q = (m_2 u_2 - m_1 u_1) + m_s h_s$$

Considerando el modelo de gas ideal la entalpía y las energías pueden sustituirse por sus expresiones correspondientes ($u = C_V T$; $h = C_P T$) que la temperatura no varía,

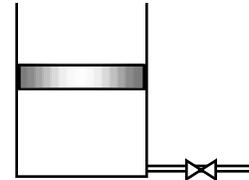
$$Q = T[(m_2 - m_1)C_V + m_s C_P] = m_s T(C_P - C_V) = m_s RT$$

Debido a que m_s es una cantidad no nula (ya que había inicialmente una diferencia de presión, por lo que debe haber transferencia de masa), y que el término RT también es mayor que cero, yo concluyo que $Q > 0$. –

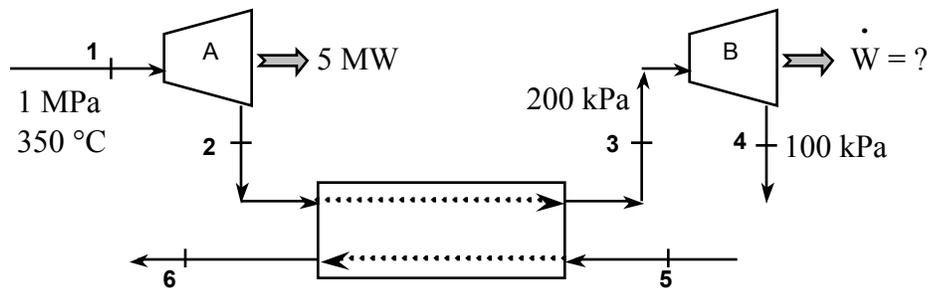
¿Cuál de los dos tiene razón? ¿Donde está la falla en el razonamiento del otro?

5.31 Una cava industrial de 1000 m^3 tiene un sistema de refrigeración que se daña. Afortunadamente no hay mercancía adentro, solo está llena de aire. La cava tiene una pequeña ventila³⁴ que permite que la presión interna sea siempre la atmosférica (101 kPa). ¿Cuánto calor se requerirá para que la cava, que inicialmente estaba a 5 °C llegue a 25 °C ?

5.32 Un dispositivo cilindro pistón como el de la figura contiene vapor de agua. En un momento dado, la válvula ubicada en el fondo del tanque se abre, permitiendo que salga masa del sistema hasta que el volumen sea la mitad del original. ¿Cuánto calor se deberá retirar de los alrededores para garantizar un proceso isotérmico?



5.33 Considere el siguiente esquema

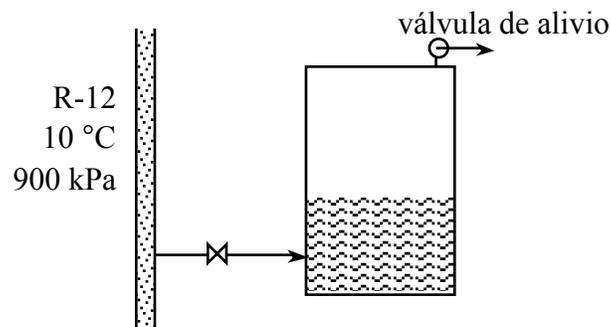


³⁴ Esto se hace con la finalidad de que no se produzca una presión sub-atmosférica dentro de la cava que luego haga difícil abrir la puerta. ¿No ha notado como en la nevera de los supermercados, cuando abrimos para sacar un helado y cerramos la puerta, se hace más difícil re-abrirla?

Entre las dos turbinas, que utilizan vapor de agua, se coloca un intercambiador de calor, que precalienta la alimentación de la turbina B gracias a la condensación de 1,27 kg/s de vapor a 100 kPa. Si la calidad a la salida de las turbinas es del 90%, halle la temperatura del estado 3 y la potencia de la turbina B.

5.34 Cilindros de acero se llenan a partir de una tubería matriz que transporta nitrógeno a 800 kPa y 35 °C. El nitrógeno contenido inicialmente dentro de los cilindros se encuentra a 150 kPa y 20 °C. Para rellenarlos, se conecta el cilindro a la tubería mediante una válvula, se abre la válvula y se mantiene abierta hasta que la presión dentro del cilindro es igual a la de la tubería. Suponiendo que no hay transferencia de calor, determinar la temperatura final del nitrógeno en el cilindro.

5.35 Un tanque inicialmente contiene 100 L de líquido saturado y 100 L de vapor saturado de R-12 a una temperatura de 0 °C. Una válvula de alivio en el tope del tanque comienza a liberar masa cuando la presión llegue a 745 kPa y no permite que la presión no exceda de 745 kPa. La válvula en el fondo se abre, permitiendo la entrada de 10 kg de R-12 al tanque. Mientras tanto, se le suministran 11,5 MJ de calor al tanque. ¿Cuál es la masa dentro del tanque al final de este proceso?



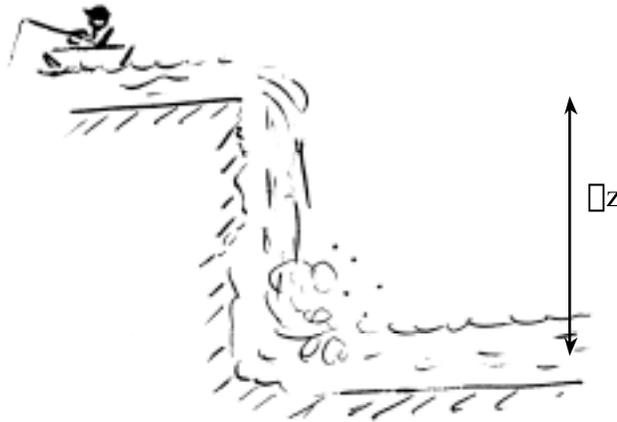
6

ENTROPÍA

"La entropía del mundo tiende a un máximo."
Rudolph J. Clausius

¿Por qué hace falta otra ley?

Consideremos el caso de una caída de agua (una cascada).



Tomemos como volumen de control la cascada y los ríos de entrada (aguas arriba) y de salida (aguas abajo). Este es un sistema estacionario donde no hay acumulación ni de masa ni de energía. La expresión de primera ley queda

$$\dot{Q} + \dot{m}(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz)_{\text{aguas arriba}} = \dot{m}(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz)_{\text{aguas abajo}} + \dot{W}$$

Si el río tiene una profundidad y un ancho similar aguas arriba y abajo de la cascada, la velocidad promedio, y por ende la energía cinética no varía significativamente. El agua del río se encuentra como líquido comprimido, por lo que su entalpía se puede suponer función de su temperatura³⁵ que tampoco varía. No hay producción de trabajo, con lo cual la expresión se simplifica a

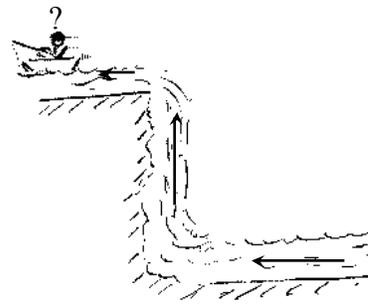
$$\dot{Q} = \dot{m}g(z_{\text{aguas arriba}} - z_{\text{aguas abajo}}) = \dot{m}g\Delta z$$

En otras palabras, la disminución en la energía potencial del río se traduce en una disipación de energía en forma de calor al ambiente.

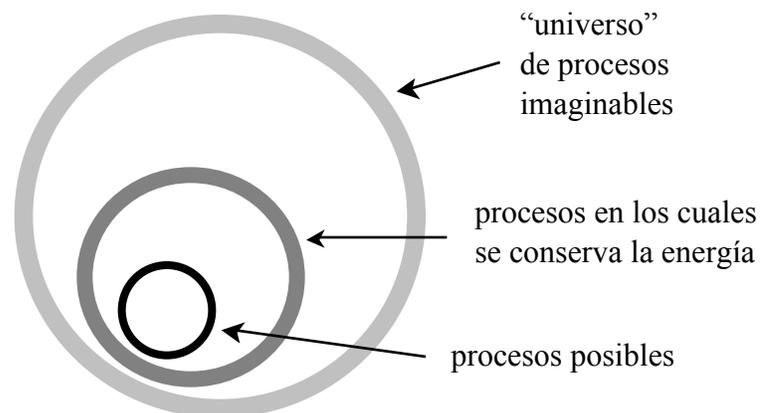
Ahora observe que nada en estas ecuaciones impide tomar en cuenta un sistema donde el agua remonte la cuesta, o sea fluya desde la parte más baja a la más alta de la cascada. De

³⁵ Usando el modelo de fluido incompresible, las propiedades volumétricas y energéticas no suponen invariantes con la presión, por ende uno podría calcular la entalpía como $\Delta h = C\Delta T$, donde C es la capacidad calorífica del agua.

hecho, la primera ley no solo no nos impediría que esto ocurriese, sino por el contrario nos diría que esto se podría hacer a costa de retirarle calor al ambiente. ¿Pero qué pasa? Sabemos que esto es imposible.



Como ya hemos visto, la primera ley de la termodinámica es equivalente al principio de conservación de la energía; un concepto por nosotros conocido. La primera ley plantea una restricción sobre todos los posibles procesos que podamos idear; podríamos pensar en un “universo” de todos los procesos imaginables y reconocer que hay algunos en los cuales se conserva la energía y otros (imposibles) en los cuales no se conserva.



Pero resulta ser que no todos los procesos en los cuales se conserva la energía son posibles. No es difícil idear procesos que cumplan la primera ley y que sin embargo parezcan imposibles.

Pensemos en casos típicos:

- Si ponemos hielo dentro de un vaso con agua, el sistema formado consta de dos cuerpos homogéneos con distintas temperaturas. Ellos tienden a igualar sus temperaturas y así el hielo se derretirá enfriando el agua. Pero el proceso inverso no nos es familiar. No hemos visto que se forme hielo a cuenta de un calentamiento del agua. El sentido común nos indica que dos cuerpos de igual temperatura no intercambian calor espontáneamente para que uno de ellos se vuelva más caliente mientras que el otro se enfría. Démonos cuenta que la primera ley nos exigiría que esto ocurriese para que la energía total del sistema no variase.
- Si deslizamos un bloque sobre otro hay una transformación de trabajo en calor por fricción, pero el proceso inverso, ¿Es posible?.
- Una planta de producción de electricidad, por más eficiente que se haga no puede convertir toda la energía del combustible en electricidad. ¿Qué la limita?
- Agitando un fluido podemos subirle la temperatura, pero calen-tándolo no podemos mover el agitador.

Podemos encontrar muchísimos ejemplos de la vida diaria en los cuales, aun cuando cumplirían la primera ley no ocurren. El hecho de que no se observen en la naturaleza nos hace intuir que quizás sean imposibles de realizar. De aquí podríamos sacar algunas conclusiones iniciales:

La primera ley por sí sola no indica la posibilidad o imposibilidad de un proceso, en otras palabras, **el que se cumpla la primera ley es condición necesaria pero no suficiente para la realización de un proceso.**

Aunque tanto el calor como el trabajo son ambas formas de energía en tránsito, vemos por experiencia como siempre podemos convertir trabajo en calor mientras que el calor no siempre se convierte totalmente en trabajo. El trabajo es entonces una fuente de energía más útil, mejor dicho, deseable.

Estos conceptos que estamos manejando indujeron a los científicos del siglo pasado a plantear lo que hoy se conoce como la segunda ley de la termodinámica. Esta ya no es tan directa ni tan clara como la primera. Antes de ver el enunciado formal que utilizaremos vamos a estudiar algunos de los primeros postulados formulados para poder comprender la esencia de esta ley. El desarrollo que utilizaremos para llegar a la segunda ley es muy similar a su aparición histórica.

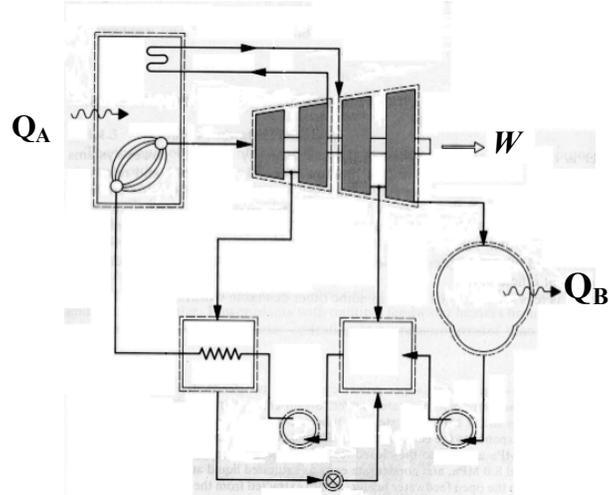
Al igual como hicimos con la primera ley, comenzaremos estudiando ciclos termodinámicos. Como vimos, estos tienen la ventaja de ser procesos que vuelven a su estado inicial, habiendo

producido una interacción de calor y/o trabajo con el entorno. El ejemplo clásico de un sistema que opera en un ciclo es la máquina de vapor y coincidentalmente, fue el estudio de dichas máquinas lo que generó la termodinámica clásica como hoy la conocemos.

Máquinas térmicas

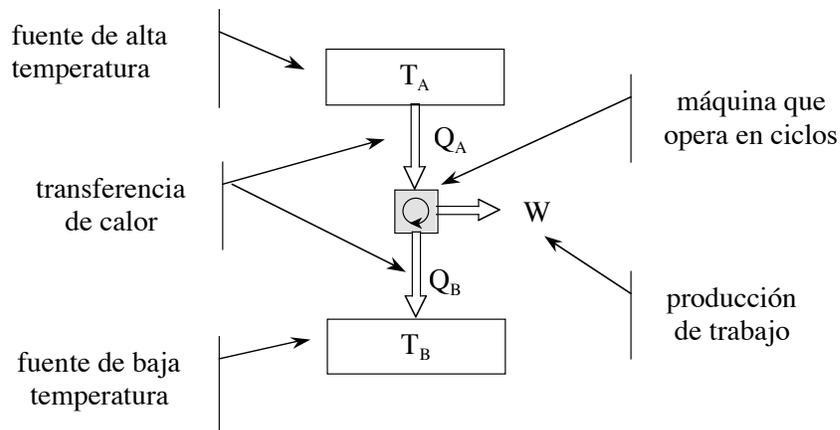
Para poder sistematizar nuestro estudio, definamos lo que llamaremos de ahora en adelante **máquina térmica como un sistema cerrado, que operando en un ciclo termodinámico permite intercambio de calor y trabajo con los alrededores.**

Observando el diagrama de un ciclo de potencia es posible identificar los elementos antes mencionados.



En este caso hay una entrada de energía a alta temperatura (Q_A) proveniente del quemador de gas o fuel-oil que calienta la caldera. Se retira calor (Q_B) para enfriar el condensador. La máquina térmica en sí es el conjunto de bombas, turbinas, calderas e intercambiadores cuyo objetivo es producir trabajo (W)

Las máquinas térmicas presentan ciertos elementos comunes, por lo que pueden ser representadas esquemáticamente de la siguiente manera:



Ellas presentan tres elementos fundamentales, la máquina en sí que opera en un ciclo, los intercambios de calor y trabajo y los reservorios de energía con los cuales interactúa.

Los reservorios se pueden idealizar como fuentes de energía ilimitadas a temperatura constante de tal modo que la introducción o retiro de una cantidad finita de calor no los afecta apreciablemente. Los subíndices A y B se refieren a las fuentes “alta” y “baja” temperatura respectivamente.

El concepto de reservorio es solo una aproximación de tipo práctico. Fuentes ilimitadas de energía son inexistentes. Sin embargo el mar, el sol y el aire que nos rodea son ejemplos típicos de lo que consideraríamos reservorios de energía.

Advirtamos que por ejemplo un automóvil no es una máquina térmica tal como la hemos definido pues, aunque puede ser representado por el diagrama general, el motor no opera en un ciclo cerrado sino por el contrario es un sistema abierto (hay admisión continua de aire y combustible y descarga continua de gases).

Las máquinas térmicas se pueden caracterizar por presentar una cierta eficiencia. En general se define eficiencia como la relación entre lo que se desea obtener o producir con respecto al esfuerzo o al costo involucrado³⁶. Como en una máquina térmica se desea producir trabajo a partir de calor, se puede definir una **eficiencia térmica** (η) como:

³⁶ Este concepto es general: Un estudiante eficiente será aquel que saca la máxima nota con el mínimo de estudio; un carro eficiente el que recorra más kilómetros por litro de combustible...



$$\eta = \frac{\text{lo que deseamos}}{\text{lo que nos cuesta}} = \frac{\text{trabajo}}{\text{calor}} = \frac{|W|}{|Q_A|} \quad 6.1$$

La máquina térmica opera en un ciclo, por lo que no presenta cambio neto en su energía interna. Por lo tanto, si se aplica un balance de primera ley a la máquina, se cumple que

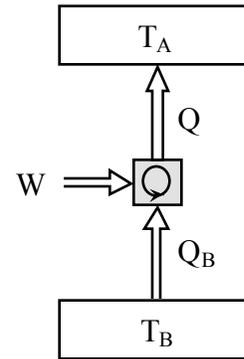
$$W = Q_A - Q_B$$

y sustituyendo en la ecuación (6.1) queda,

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_A|} = \frac{|Q_A - Q_B|}{|Q_A|} = 1 - \frac{|Q_B|}{|Q_A|} \quad 6.2$$

Si invertimos los flujos de energía en la máquina térmica que estamos estudiando obtenemos una máquina que gracias a un consumo de trabajo retira calor de una fuente fría y la introduce en una fuente caliente. A esta máquina se le da el nombre de **refrigerador**.

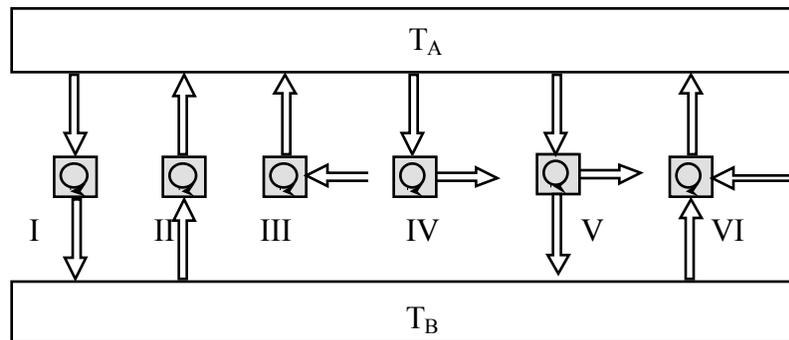
En este caso es útil representar la eficiencia de una manera distinta:



$$\square = \frac{\text{lo que deseamos}}{\text{lo que nos cuesta}} = \frac{\text{calor retirado}}{\text{trabajo consumido}} = \frac{|Q_B|}{|W|} = \frac{1}{\frac{|Q_A|}{|Q_B|}} \square 1$$

en donde (\square) se denomina coeficiente de funcionamiento de los refrigeradores aunque también se conoce por sus siglas en inglés COP (coefficient of performance).

Uno de los elementos característicos de las máquinas térmicas es que existe un intercambio de trabajo y calor entre reservorios a alta y baja temperatura. Sin embargo, hemos visto sólo dos formas de las muchas posibles en las cuales una máquina que opera en un ciclo puede intercambiar energía con los alrededores. Veamos algunas otras posibilidades:



La figura presenta seis tipos de máquinas, numeradas desde el I al VI. Como de costumbre, las flechas horizontales representan entradas o salidas de trabajo mientras que las

verticales entradas o salidas de calor. Usando combinaciones de estos seis casos podemos obtener todas las otras variantes posibles de máquinas térmicas que podamos imaginar. En casos de haber múltiples fuentes de energía, el sistema estudiado siempre se podrá reducir a una combinación de algunas de las configuraciones planteadas. Así pues, examinemos con más detalle cada caso:

(I) Transferencia de calor de una alta temperatura a una baja temperatura. Este caso es una experiencia común.

(II) Este caso es el inverso de (I). Sin embargo, aun cuando es una situación muy simple, es algo no observado.

(III) La transformación completa de trabajo en calor. Ejemplo típico sería un generador totalmente ideal que produce electricidad a partir de un movimiento rotacional. La electricidad generada podría hacer funcionar un calentador por resistencia. El sistema total podría ser descrito por el diagrama.

(IV) Este es el caso inverso de (III); sin embargo es un caso infrecuente. Solo es posible en procesos discontinuos; por ejemplo, calentar un sistema cilindro-pistón mientras el pistón se eleva produciendo trabajo. Al no operar en un ciclo, este ejemplo no es el caso de una máquina térmica.

(V) El ciclo de potencia típico.

(VI) El refrigerador o bombas de calor típicas.

¿Qué pasa con los casos (II) y (IV)? ¿Por qué no nos son familiares? Nosotros en este instante, sabemos que hay ciertos procesos que no ocurren, pero ¿podríamos explicar por qué? Ya en el siglo pasado, los hombres de ciencia se dieron cuenta que estos casos no ocurrían en la naturaleza, aun cuando no violaban

la primera ley. Obviamente, existía alguna restricción por la cual estos procesos no ocurrían y tal restricción sería dada por la segunda ley de la termodinámica.

Inicialmente, las restricciones que hemos visto fueron postuladas como enunciados independientes. En 1851, Rudolph J. Clausius, un profesor de física en Alemania, sostuvo que el caso (II) es imposible, mientras que Lord Kelvin y luego, a comienzos del siglo XX, Max Planck, afirmaron la imposibilidad del caso (IV).

Según Clausius: es imposible construir una máquina que opere en un ciclo y cuyo único efecto sea el de transferir calor de una fuente fría a una más caliente.

De acuerdo a Kelvin-Planck : es imposible construir una máquina que opere en un ciclo y cuyo único efecto sea el de producir trabajo e intercambiar calor con una sola fuente.

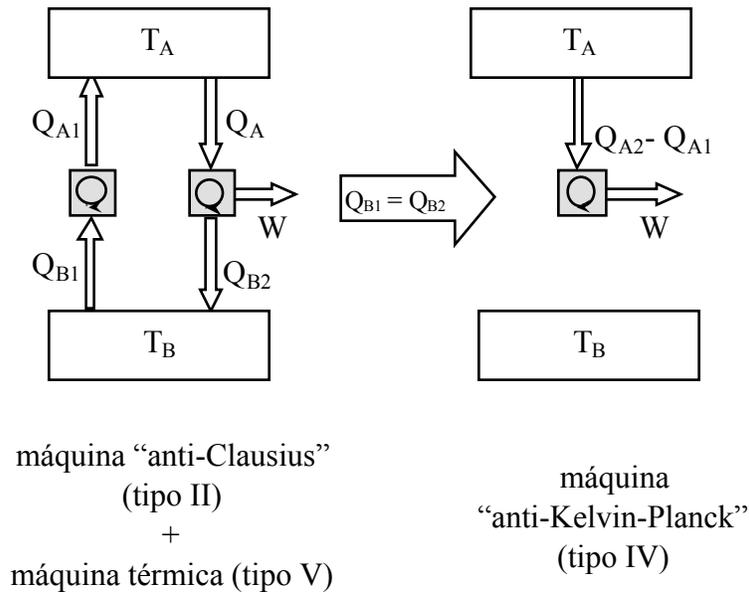
Inadvertidamente, ambos enunciados estaban tratando de expresar el mismo fenómeno. Vamos a ver que los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck son equivalentes y veremos al final que podremos englobar todos estos conceptos en un enunciado de la segunda ley que nos sea de más utilidad.

Para demostrar que los postulados de Clausius y de Kelvin-Planck son equivalentes basta comprobar que: (1) una violación del enunciado de Clausius implica una violación del

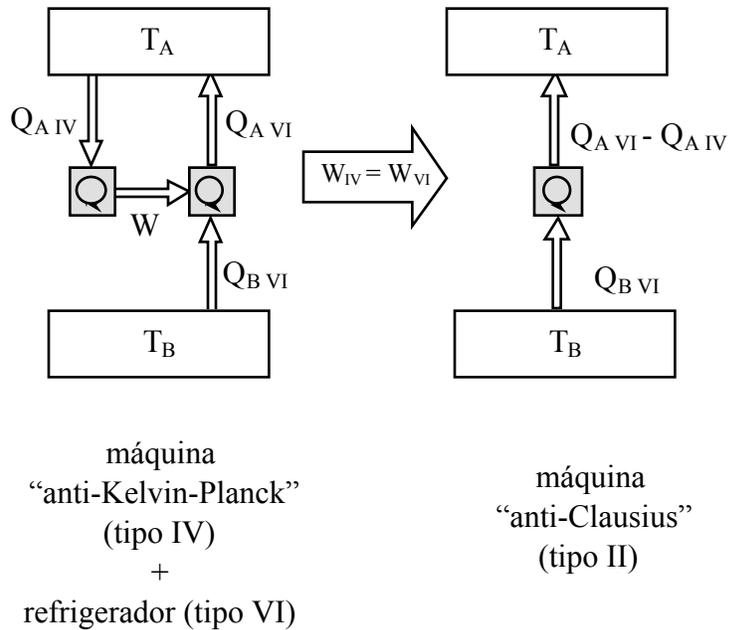
enunciado de Kelvin-Planck y (2) una violación del enunciado del Kelvin-Planck implica una violación del de Clausius.

Para demostrar el primer punto supongamos que poseemos una máquina térmica que no requiera trabajo, como la del caso (II) y que llamaremos máquina “anti-Clausius”. Entre los dos reservorios entre los cuales opera esta máquina podríamos conectar una máquina térmica convencional (tipo V).

Si escogemos la segunda máquina tal que los intercambios de calor con la fuente de baja temperatura sean iguales el sistema funcionaría como una maquina que viola el enunciado de Kelvin-Planck.



De manera similar, si suponemos que existe una máquina que viola el principio de Kelvin-Planck, entre los dos reservorios dados podemos conectar una máquina térmica tipo refrigerador. Si escogemos el refrigerador adecuado (de manera que el trabajo generado por la máquina “anti-Kelvin-Planck” sea exactamente igual al consumido por el refrigerador) tendremos un sistema que funcionaría violando el principio de Clausius:



En conclusión, ambos principios están tratando de expresar la misma realidad física. A nivel de las eficiencias veamos lo que implican estos principios:

Para una máquina térmica vimos que la eficiencia se define a través de la ecuación (6.2) :

$$\eta = 1 - \frac{|Q_B|}{|Q_A|}$$

pero según el postulado de Kelvin-Planck Q_B no puede ser nulo, por lo tanto **la eficiencia de una máquina térmica es siempre menor de la unidad**. Por un razonamiento similar, en los refrigeradores, el trabajo suministrado por los alrededores no puede ser nulo, ya que si no la máquina violaría el principio de Clausius. Esto implica que el coeficiente de funcionamiento de los refrigeradores siempre es finito (nunca llega a ser infinito).

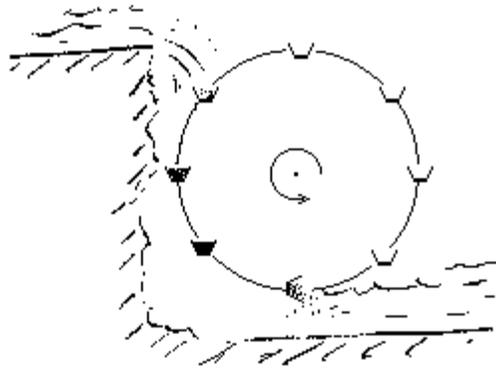
De acuerdo a esto, nuestros enunciados preliminares de la segunda ley nos han planteado una restricción sobre la eficiencia de los procesos.

Históricamente, la segunda ley se ha enunciado además como la imposibilidad de construir un móvil perpetuo. Los móviles perpetuos son máquinas que se mueven indefinidamente. Se clasifican en móviles de primera, segunda y tercera especie. Los móviles de primera especie son aquellos que no cumplen la primera ley, o sea que crean energía o materia de la nada. Los móviles de segunda especie, menos evidentemente falsos que los primeros, no obedecen la segunda ley, pudiendo obtener trabajo de fuentes como el mar o la atmósfera (violando en este caso el enunciado de Kelvin-Planck). El móvil perpetuo de tercera especie es el único teóricamente factible y es una

máquina que habiéndosele eliminado todas las fuerzas de roce, se movería indefinidamente sin producir trabajo. Ejemplos de estas últimas son los satélites en órbita, péndulos mecánicos y circuitos eléctricos oscilantes tipo LC contruidos usando superconductores. Existen muchas máquinas que han sido patentadas y cuyo funcionamiento es imposible pues violan la segunda ley. El hecho de que la segunda ley no es tan obvia y directa como la primera facilita tales errores.

Reversibilidad e irreversibilidad

Volvamos al caso de la caída de agua.



Nos damos cuenta que la intuición nos dice que el agua se desplaza desde una cota alta hasta una baja, pero espontáneamente no se puede devolver. Ahora, si nosotros

colocásemos una rueda de agua en la cascada, lograríamos producir trabajo a partir del proceso:

De hecho, podríamos calcular el trabajo que se realizaría con este proceso. Tomando las mismas consideraciones que al comienzo del capítulo y despreciando pérdidas de calor al ambiente³⁷, la expresión de primera ley queda

$$\dot{W} = \dot{m}g(z_{\text{aguas arriba}} - z_{\text{aguas abajo}}) = \dot{m}g\Delta z$$

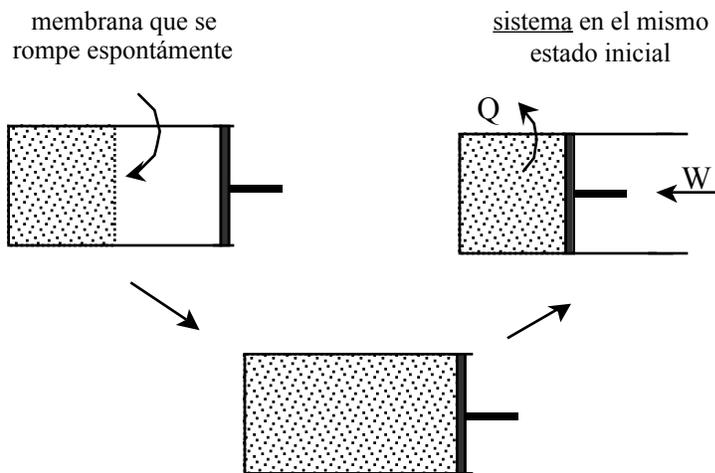
Obsérvese que es la misma cantidad de calor que antes (sin la rueda) se disipaba, ahora se convierte en trabajo. La otra cosa interesante es que el proceso es ahora reversible. Podríamos pensar en accionar la rueda en sentido horario consumiendo trabajo y con ello subir agua desde la cota inferior a la superior. El trabajo será el negativo del calculado antes.

Podemos ver como existen procesos que tienen una contrapartida que los devuelve a su estado original y otros que no lo tienen. Los primeros se denominan **procesos reversibles y se definen como aquellos para los cuales se puede idear un proceso que devuelva al sistema y a sus alrededores a sus condiciones iniciales.**

³⁷ En el caso de no tener la rueda de agua, la disminución de la energía potencial podía tener dos efectos: aumentar la entalpía (temperatura) de la corriente de salida o, si se mantiene la temperatura constante, ser eliminada del sistema en forma de calor. Lo segundo es el caso usual: la entalpía del agua se mantiene constante.

Otros ejemplos de procesos irreversibles son la difusión en el aire de los vapores de perfumes de mujer (un fenómeno muy codiciado por los hombres) o la disolución espontánea de azúcar en café. Otro ejemplos de procesos reversibles comunes son estirar plastilina o deslizar un carrito de supermercado sobre un piso liso.

Tomemos como ejemplo la expansión al vacío de un gas:



Al romperse la membrana, el gas ocupará todo el volumen. Los alrededores no son alterados ya que no se ha hecho una expansión contra la atmósfera. El proceso es isotérmico sin transferencia de calor (suponiendo un comportamiento tipo gas ideal). Para volver al gas a su condición inicial se debe comprimir el sistema cilindro-pistón, y debido a que la compresión genera un aumento en la temperatura del gas, se

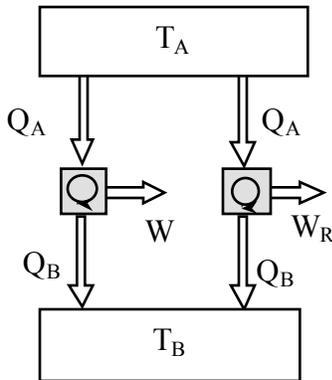
debe retirar calor. En este caso, el sistema volvió al punto inicial, pero los alrededores aportaron trabajo y calor, por lo tanto no están en su condición inicial y por tal motivo el proceso no es reversible. Cualquier proceso que podamos imaginar para devolver el gas a su condición inicial nos hará llegar a la misma conclusión. Caso contrario es, por ejemplo, el deslizamiento sobre un plano inclinado sin roce; la elevación de un peso; etc.

La fricción, las expansiones o compresiones bruscas, las transferencias de calor y masa a través de gradientes de temperatura, presión y concentración, los procesos de mezclado, la combustión, son todos factores que provocan irreversibilidades en los sistemas. Por inspección las irreversibilidades se podrían clasificar de acuerdo a su origen en mecánicas, químicas y térmicas.

A los 26 años, un estudiante de ingeniería francés, Sadi Carnot, publica un libro titulado *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*³⁸ en el cual sugiere que **es imposible construir una máquina térmica que opere entre dos reservorios dados y que sea más eficiente que una máquina cuyos procesos sean reversibles**. De esta frase se deduce que para el ingeniero es de vital importancia el reconocer los procesos reversibles por la sencilla razón de que son estos los procesos más eficientes posibles.

³⁸ “Reflexiones sobre el poder motriz del fuego y de las máquinas hechas para desarrollar esa potencia.”

El principio de Carnot se puede demostrar por reducción al absurdo. Supongamos que tenemos una máquina (M) con eficiencia mayor que otra máquina reversible (R). Pongámoslas a trabajar ambas entre dos reservorios a temperaturas constantes y escojamos la máquina (R) de modo que los trabajos producidos por ambas máquinas sean iguales ($W_M = W_R$).



A partir de que la eficiencia de la máquina reversible es menor,

$$\eta_M > \eta_R$$

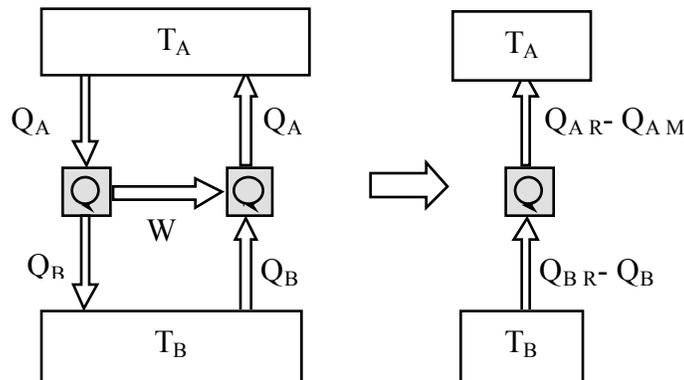
$$\frac{|W_M|}{|Q_{A,M}|} > \frac{|W_R|}{|Q_{A,R}|}$$

y como los trabajos son iguales para estas máquinas:

$$|Q_{A,R}| > |Q_{A,M}|$$

Ya que la máquina (R) es reversible, podemos hacer que opere como un refrigerador invirtiendo todos los procesos involucrados. Además, por la condición de igualdad de trabajo, podemos hacer que este refrigerador utilice el trabajo producido por la máquina (M).

Vemos que como $Q_{A,R}$ es mayor que $Q_{A,M}$, ambas máquinas vistas como un sistema completo transfieren una cantidad de energía $Q = (Q_{A,R} - Q_{A,M})$ al reservorio de alta temperatura. Como no se produce ni recibe trabajo; si aplicamos la primera ley al sistema veremos que la cantidad de energía retirada del reservorio de baja temperatura es la misma ($Q = Q_{B,R} - Q_{B,M}$) que la suministrada al reservorio de alta temperatura y el sistema como un conjunto viola el enunciado de Clausius. Como hemos llegado a un resultado imposible, nuestra premisa, de que puede existir una máquina más eficiente que una máquina reversible, es falsa.



Este postulado saca a relucir la importancia de los procesos reversibles. En base a ellos se pueden construir las máquinas de máxima eficiencia. Es importante aclarar que los procesos completamente reversibles son imposibles en la práctica debido a que no es posible eliminar ciertas irreversibilidades como la fricción, las pérdidas de calor al ambiente, el desgaste y fatiga de los materiales, las disipaciones de energía eléctrica, etc.; sin embargo se han podido alcanzar aproximaciones muy buenas a los comportamientos reversibles. El hecho de que las máquinas térmicas o los ciclos que operan con procesos reversibles sean los de mayor eficiencia, hace que su estudio y su reconocimiento sea importante.

De manera análoga como se demostró que un ciclo reversible es el más eficiente entre dos reservorios dados se puede demostrar que **todas las máquinas reversibles que operan entre dos reservorios dados tienen la misma eficiencia**. De tal manera, al estudiar una máquina térmica reversible en particular, podríamos generalizar hacia otros ciclos cualesquiera.

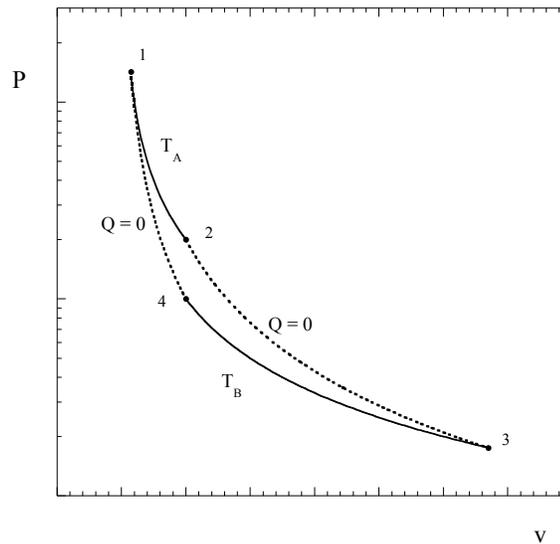
Para aclarar este punto, consideraremos a continuación el estudio de uno de los ciclos más sencillos posibles, que en teoría, podría accionar una máquina térmica. Tal ciclo, llamado **ciclo de Carnot**, presenta entre sus peculiaridades que todos los procesos involucrados son reversibles.

Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot presenta en total cuatro procesos:

- 1 \rightarrow 2 Expansión isotérmica a alta temperatura
(hay una entrada de calor, Q_A)
- 2 \rightarrow 3 Expansión adiabática
- 3 \rightarrow 4 Compresión isotérmica a baja temperatura
(hay una salida de calor, Q_B)
- 4 \rightarrow 1 Compresión adiabática

Si operamos el ciclo utilizando un gas ideal como sustancia de trabajo veríamos en un diagrama P-v :



Veamos como podríamos expresar la eficiencia de un ciclo de Carnot, (que por ser reversible, es el ciclo más eficiente posible) en función de la temperatura si el fluido de trabajo se comporta como un gas ideal. De la descripción del ciclo, solo hay dos caminos con intercambio de calor, el 3 → 4 y el 1 → 2. Además estos caminos son isotérmicos, por lo que el cambio de energía interna es nulo y el calor transferido es igual al trabajo realizado. De tal manera la eficiencia de la máquina que opere bajo este ciclo será:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_B|}{|Q_A|} = 1 - \frac{|Q_{3 \rightarrow 4}|}{|Q_{1 \rightarrow 2}|} = 1 - \frac{|W_{3 \rightarrow 4}|}{|W_{1 \rightarrow 2}|}$$

Para un proceso isotérmico que involucre un gas ideal tenemos:

$$W = mRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

sustituyendo el trabajo en la ecuación de eficiencia y eliminando los valores absolutos queda:

$$\eta = 1 + \frac{T_B \ln(V_4 / V_3)}{T_A \ln(V_2 / V_1)}$$

Es importante notar en este punto el cambio de signo. Este se debe a que en el proceso 3-4 el trabajo es negativo, o sea hay una compresión, por lo tanto se debe introducir en la ecuación

un signo negativo y así poder eliminar la función de valor absoluto, con la certeza de que tanto el numerador como el denominador de la expresión sean positivos.

Intentaremos eliminar la funcionalidad con el volumen. Para ello recordemos que el ciclo consta de procesos adiabáticos e isotérmicos. Para un gas ideal, en los procesos adiabáticos se cumple que $PV^\gamma = \text{constante}$ mientras que para los isotérmicos $PV = \text{constante}$. De tal manera nos quedan las siguientes relaciones:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$$

$$P_3 V_3 = P_4 V_4$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_4 V_4^\gamma$$

multiplicando miembro a miembro las expresiones de la izquierda y dividiendo miembro a miembro las de la derecha obtenemos:

$$P_1 P_3 V_1 V_3 = P_4 P_2 V_4 V_2$$

$$\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} = \frac{P_3 V_3^\gamma}{P_4 V_4^\gamma}$$

reordenando

$$\frac{P_1 P_3}{P_2 P_4} = \frac{V_2 V_4}{V_1 V_3}$$

$$\frac{P_1 P_3}{P_2 P_4} = \frac{V_2 V_4^\gamma}{V_1 V_3^\gamma}$$

al igualar ambas expresiones, se deduce que es necesario que se cumpla una de las siguientes situaciones (1) que el exponente (γ) sea unitario (cosa que no es cierta) o (2) que:

$$\frac{V_2 V_4}{V_1 V_3} = 1$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3}$$

Sustituyendo en la expresión de la eficiencia nos queda finalmente:

$$\eta = 1 + \frac{T_B \ln(V_4 / V_3)}{T_A (\eta) \ln(V_4 / V_3)}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}}$$

6.3

Podemos ver como **la eficiencia de una máquina térmica reversible es solamente función de la diferencia de temperatura entre los reservorios.**

Con este resultado y sabiendo que una máquina reversible es la más eficiente podemos cuantificar cual será la eficiencia límite de una máquina térmica real. Por ejemplo, en un carro (si pudiera considerarse como una máquina térmica reversible) enfriamos el bloque del motor con agua. En tal sentido, si lo dejamos sin agua trabajaríamos a mayor eficiencia (T_A , la temperatura del bloque aumenta; T_B , la temperatura ambiente se mantiene constante). No deberíamos molestarnos si este se

recalienta; termodinámicamente es más eficiente. ¿Por qué entonces se debe limitar la temperatura? En este caso la limitación proviene de la resistencia de los materiales que conforman el motor, (empacaduras, válvulas, sellos, etc.) que no toleran temperaturas muy elevadas y cambios tan drásticos de temperatura. Además se presentarían problemas de lubricación, encendido, etc. Juega un papel considerable el aspecto económico pues la utilización de materiales que soporten altas temperaturas (aleaciones especiales, cerámicas) son de muy alto costo. En casos como éste se puede observar la importancia de analizar los procesos desde el punto de vista de la termodinámica, para obtener claves sobre las limitaciones que nos impone la naturaleza y la manera de sacarles el mayor provecho.

Un corolario interesante es que, de la relación encontrada, se observa que la temperatura del reservorio de baja temperatura no puede ser nunca igual a cero, pues esto implicaría una eficiencia unitaria y una violación del principio de Kelvin-Planck. Esta limitación se presenta en la práctica al tratar de obtener por medios experimentales una temperatura extremadamente baja. Cuarenta años atrás la temperatura más baja obtenida experimentalmente había sido de $1/4$ de Kelvin. La temperatura más baja³⁹ obtenida hasta ahora es de $0,000001$ K. La criogenia, o ciencia de las bajas temperaturas nos ha permitido llegar hasta millonésimas partes de la temperatura

³⁹ Esto se logra confinando unos pocos miles de átomos usando láseres. Al privar a las moléculas de movimiento su temperatura disminuye. En la página web hay un artículo al respecto.

ambiente. Por comparación, la temperatura del sol ($\approx 6000 \text{ K}$) es solo 20 veces la temperatura ambiente.

Comparando las ecuaciones (6.2) y (6.3) se puede ver que, para una máquina reversible,

$$\frac{|Q_B|}{|Q_A|} = \frac{T_B}{T_A}$$

que, reordenada, se le da el nombre de la relación de Kelvin:

$$\frac{|Q_A|}{T_A} = \frac{|Q_B|}{T_B} \quad 6.4$$

La relación de Kelvin⁴⁰ es un caso particular de una relación más general que debe existir entre la eficiencia de una máquina reversible y las temperaturas que caracterizan los intercambios de calor,

$$\eta = 1 - \frac{|Q_B|}{|Q_A|} = 1 - \frac{f(T_B)}{f(T_A)}$$

⁴⁰ William Thomson, luego nombrado Lord bajo el título de Kelvin nació en Belfast (Irlanda) en 1824. A los once años ingresó a la universidad de Glasgow graduándose pocos años después. Los primeros trabajos de Kelvin fueron presentados por sus instructores ya sería impensable que los distinguidos científicos de la época fueran “enseñados” por un niño en edad escolar. La relación anterior junto con las teorías de Carnot le permitió a Kelvin, en 1848, establecer los principios de una escala absoluta de temperatura.

Tal función f expresada de manera analítica **define la escala de temperatura**. Curiosamente, aún cuando la termodinámica no establece restricción sobre la forma de la función, si establece una restricción en cuanto a la temperatura mínima. Tomando la función más sencilla posible, $f(T_i) = T_i$, se obtiene la relación de Kelvin. De hecho, la ecuación de gases ideales usada para deducir la ecuación (6.3), lleva implícita una escala lineal de temperaturas. La costumbre ha hecho que se escoja una función lineal cuyo origen sea el “cero absoluto”. Sin embargo, la escala de temperatura se puede elegir de manera arbitraria. La segunda ley nos establecería como única limitación que existe una cota inferior de la escala, perfectamente definida e **inalcanzable**. De hecho, Lord Kelvin, experimentó con diversas funciones. Por ejemplo, si la función f es de tipo logarítmica, el rango de temperaturas “posibles” puede variar entre $-∞$ y $+∞$.

Entropía

Si pensamos ahora en el ciclo de Carnot, ya que solo hay dos caminos por los cuales hay transferencia de calor, y estos son isotérmicos, de la relación de Kelvin (ecuación 6.4) en forma diferencial se obtiene que, eliminando los valores absolutos:

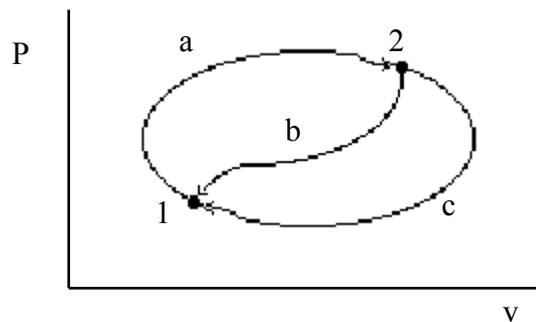
$$\frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$$

(notando que al eliminar el valor absoluto hubo un cambio de signo). Podríamos generalizar (ver problema 6.14) que

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ para cualquier ciclo reversible} \quad 6.5$$

Recordemos como definimos la primera ley. Encontramos que para un ciclo, la propiedad ($\Delta Q - \Delta W$) era igual a cero si se contabilizaba a lo largo del mismo. Se observó que se conservaba, independientemente del camino recorrido y a esa propiedad puntual le asignamos el nombre: *energía*.

Así pues, dados caminos reversibles arbitrarios, (a), (b) y (c) conectando dos estados (1) y (2):



Podemos considerar el ciclo formado por los caminos (a) y (b), para el cual se cumple la ecuación 6.5 :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_a \frac{\delta Q}{T} + \int_b \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Similarmente, para el ciclo formado por (a) y (c) tendremos:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_a^c \frac{dQ}{T} + \int_c^a \frac{dQ}{T} = 0$$

Restando ambas expresiones:

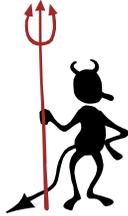
$$\int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_b^a \frac{dQ}{T}$$

El ejercicio puede hacerse con cualquier camino, dando todos el mismo resultado: $(\int dQ/T)$ para un camino **reversible** es una propiedad de estado, o sea no es función de la trayectoria. A tal función le asignaremos el nombre **entropía** designándole la letra **S**.

$$dS = \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{camino reversible}} \quad 6.6$$

Es el momento de hacer una aclaratoria importante. Recordemos que al enunciar la primera ley nunca pudimos decir en palabras que era energía. Pudimos observar su transferencia (calor y trabajo), ver su uso, como se calculan sus cambios, etc. Además como ya teníamos una idea intuitiva de la energía, esto no nos mortificó. Ahora nos enfrentamos a algo nuevo llamado entropía y nos viene la pregunta ¿Qué es?. Pues la respuesta no es sencilla de obtener. Es más importante concentrarse en aceptar la definición, saber que es una función de estado,

(similar a U y H) e interesarse por preguntas del tipo: ¿Cómo se calcula? ¿Cómo me va a ser útil para resolver mis problemas? En el ámbito de la termodinámica clásica la entropía es una función matemática y no se debe caer en la tentación de asignarle a priori un significado físico.



Sin embargo haremos trampa. No hay manera de tranquilizar a las mentes inquietas. En la página web (“Tópicos Especiales: La segunda ley y el demonio de Maxwell”) y en la discusión siguiente se intenta esbozar el significado microscópico de la entropía.

Hay dos puntos importantes de mencionar. El cambio de entropía se calcula por una integral independiente de la trayectoria, pero es imprescindible utilizar un camino reversible. Como vimos, esto siempre es posible. Veremos más adelante qué va a suceder cuando ocurren procesos irreversibles. El otro detalle de importancia es que, al igual que otras propiedades termodinámicas, solo estamos en capacidad de calcular cambios de entropía y no su valor absoluto. Por lo general, se toma arbitrariamente un estado de referencia de entropía igual a cero cuando la energía interna se toma como cero. Para el agua, por ejemplo, líquido saturado en el punto triple.

La entropía es una herramienta esencial de la termodinámica estadística⁴¹. Como se recuerdan, El punto clave aquí es la ecuación de Ludwig Boltzmann:

⁴¹ La termodinámica estadística nos permite obtener valores absolutos de propiedades a través de promedios moleculares (de ahí el nombre estadística).

$$S = k \ln w$$

6.7

donde S es la entropía absoluta, k es la constante de Boltzmann y w es el número de estados (o configuraciones) en las que se puede encontrar el sistema. Si bien la comprensión completa de la ecuación está fuera de esta discusión, esta sencilla relación es comparable en importancia, simplicidad y trascendencia a la famosa $E = mc^2$ de la física. Tanto así, que está tallada en la tumba de Ludwig Boltzmann. Boltzmann se suicidó, dicen las malas lenguas que porque ninguno de sus colegas entendía su trabajo...



Para aquellos tercos que desean tener una idea física de la entropía, Boltzmann les manda una clave. De la relación de Boltzmann la entropía es proporcional al número de estados posibles. Pensemos en un gas. A una temperatura dada, a este gas se le puede asignar una cierta entropía. Si subimos la temperatura, aumentará la energía cinética de las moléculas, habrá más movimiento y aumentan las posibilidades de ocupar más sitios, (más estados probables) de tal manera que la entropía aumentará. En este sentido, podríamos pensar en la entropía como una medida de “desorden molecular”. De igual manera la entropía de los gases es en general mayor que la de los líquidos y estos a su vez mayor entropía que los sólidos. Estos comentarios están por supuesto, al margen de la

termodinámica clásica para la cual la entropía es meramente una función matemática⁴².

Ya que la entropía es una función de estado con unidades de energía entre temperatura, se puede definir una entropía específica, s , como:

$$s = \frac{S}{m}$$

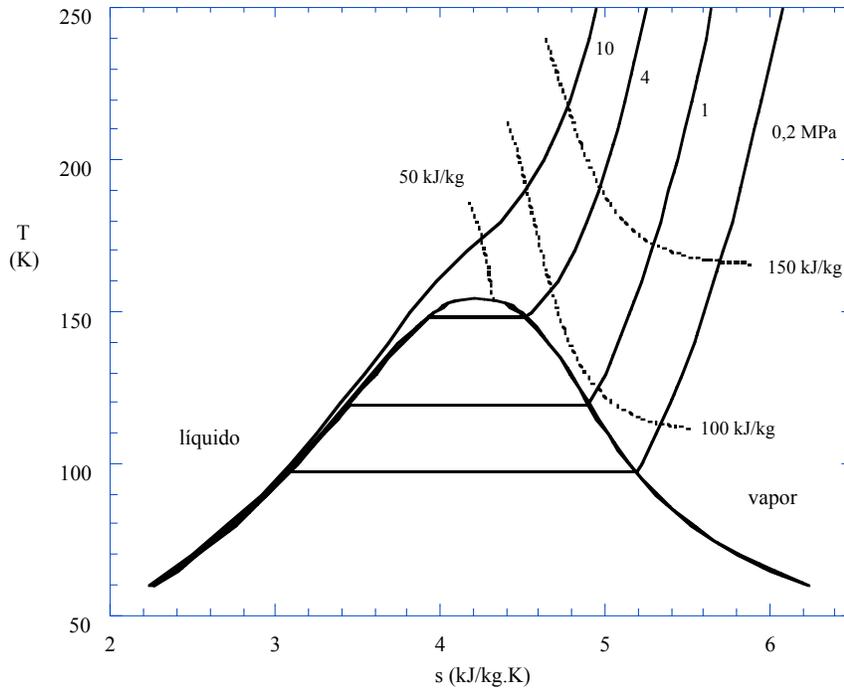
con unidades típicas de J/kg.K o de kJ/kg.K . En saturación, siendo una propiedad extensiva:

$$s = x s_g + (1-x) s_f$$

Al igual que con las otras propiedades, La entropía se puede tabular y utilizar en gráficos y diagramas. Uno de los diagramas termodinámicos más utilizados en la ingeniería es el diagrama T-S. El diagrama anexo es el correspondiente al oxígeno.

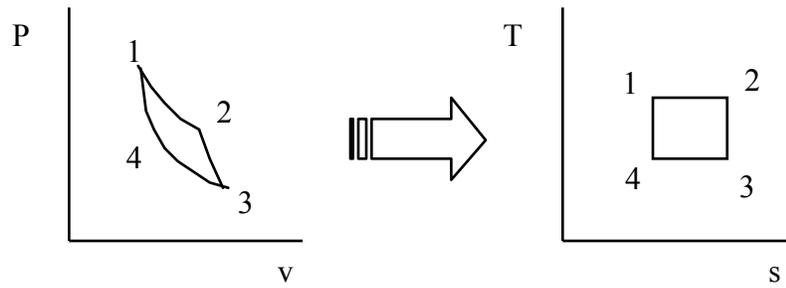
El diagrama presenta tanto la ordenada como la abscisa de una manera lineal (contrario a las escalas logarítmicas en diagramas P-v, T-v y P-T) lo que lo hace muy conveniente de usar para obtener información precisa. Se observa como las

⁴² La segunda ley tiene una interpretación microscópica que proviene de argumentos estadísticos. Ello se logra reconociendo que los sistemas están compuestos por enormes cantidades de moléculas. ¿Y cuánto es enorme? Pues si tomáramos una naranja y la expandiésemos hasta que tuviese el tamaño de la Tierra, sus átomos tendrían el tamaño de uvas, empacadas como racimos, ocupando todo el espacio disponible.



líneas isentálpicas se vuelven casi horizontales en la zona de vapor a bajas presiones, pues para un gas ideal ellas son proporcionales a la temperatura.

Veamos otras de sus ventajas analizando por ejemplo como luciría un ciclo de Carnot en un diagrama en donde la temperatura es la ordenada y la entropía la abscisa. Notemos que los procesos isotérmicos serán líneas horizontales. Los procesos adiabáticos serán además isentrópicos (entropía constante) ya que $\Delta Q = 0$ y por lo tanto $dS = 0$ y se verán como líneas verticales.



De hecho, usando el diagrama T-S es fácil ver como cualquier ciclo se puede simular como un número de ciclos de Carnot. Es similar a decir que cualquier curva se puede aproximar usando líneas rectas verticales y horizontales si estas se hacen lo suficientemente pequeñas..

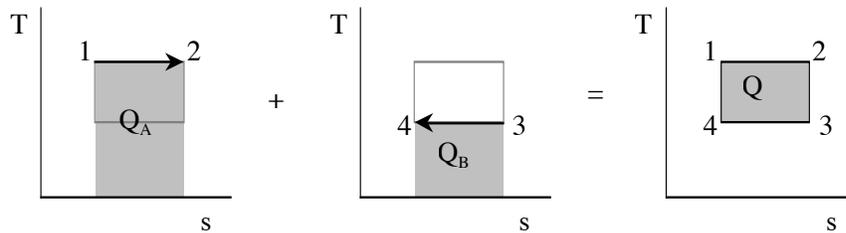
Tanto en el proceso 1-2 , como en el 3-4 se transfiere calor de manera isotérmica aumentando así la entropía. Así:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

ya que el proceso es reversible. Separando variables e integrando:

$$Q = \int T dS$$

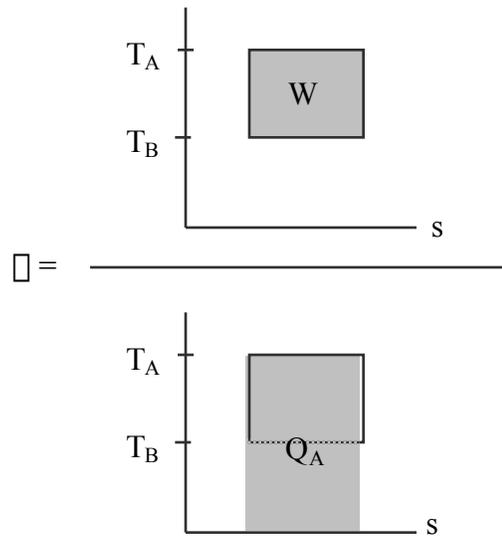
En otras palabras, en un diagrama T-s el calor transferido es el área bajo una trayectoria. Es una situación análoga al cálculo de trabajo en un diagrama P-v. Por ejemplo, para el ciclo de Carnot,



O sea, el área encerrada por el ciclo en un diagrama T-s será el calor neto transferido. Si el ciclo se recorre de manera horaria, el calor será positivo (es consumido por el accionamiento del ciclo); de lo contrario el calor saldrá del sistema y tendrá signo negativo. Aplicando la primera ley al ciclo notaremos que el calor transferido debe ser igual al trabajo producido, de modo que el área encerrada por el ciclo puede considerarse numéricamente igual al trabajo neto del ciclo. Veamos como este diagrama nos puede dar además una idea gráfica de la eficiencia de los ciclos. Recordemos que para una máquina térmica (ec. 6.1) :

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_A|}$$

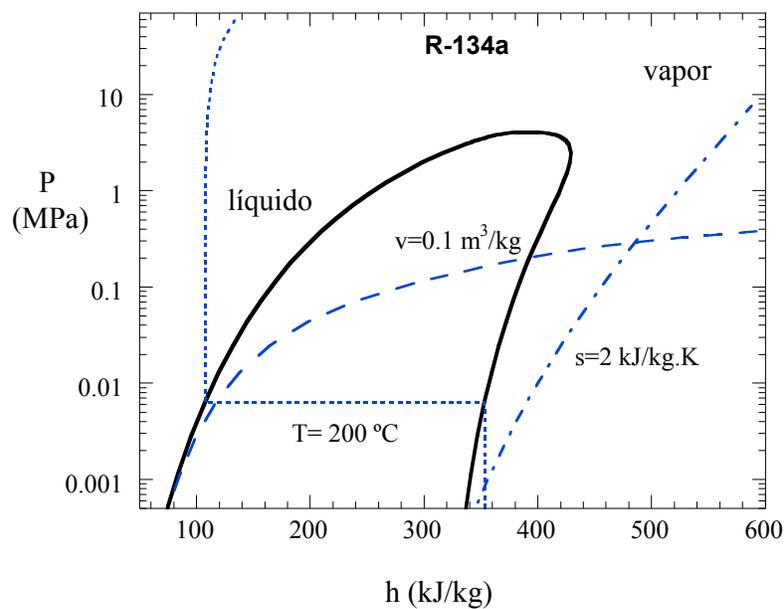
Que gráficamente es equivalente a la división de dos áreas. Por ejemplo, para el ciclo de Carnot sería una situación similar a esta:



Se ve claro en el dibujo que la eficiencia será siempre un valor menor que la unidad, ya que el área W es siempre una fracción del área Q_A . Sólo se lograría una eficiencia unitaria cuando la temperatura T_B fuera cero. Además se ve que para aumentar la eficiencia del ciclo hay dos posibilidades: subir T_A o bajar T_B .

Una de las ventajas del diagrama T-s es que los procesos adiabáticos reversibles (isentrópicos) pueden ser representados

por una línea vertical. Muchos equipos industriales como turbinas y bombas se tratan de construir de manera de operar de manera isentrópica (y así alcanzar la máxima eficiencia posible). Por otro lado, muchos equipos como válvulas, difusores, etc. operan a entalpía constante. Además, recordemos que a presión constante el cambio de entalpía es igual al calor suministrado al sistema. Por tal motivo, es muy utilizado en ingeniería el diagrama en donde se grafica la entalpía en la ordenada y la entropía en la abscisa. El diagrama h-s es llamado también diagrama de Mollier⁴³.



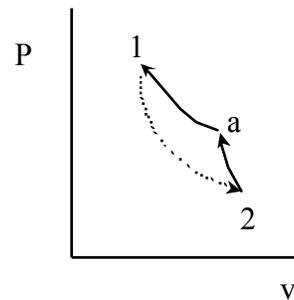
⁴³ Al diagrama P-h, de uso común en refrigeración, se le da a veces el nombre incorrecto de diagrama de Mollier

Además de los mencionados, otras combinaciones de propiedades (como por ejemplo P-h) podrían ser utilizadas para representar propiedades y estados termodinámicos de sustancias puras.

Cambio de entropía en sistemas cerrados

Ahora intentaremos entender que información nos da la entropía con respecto a la posibilidad o no de realizar un determinado proceso. Volvamos a pensar en los enunciados preliminares de la segunda ley. El enunciado de Kelvin-Planck nos imposibilita de tener una máquina que de manera continua convierta completamente calor en trabajo. La máquina inversa, sin embargo sí se puede construir. ¿Qué diferencia ambos ciclos?

Consideremos un ciclo que pudiese ser utilizado para operar dichas máquinas. El ciclo consiste en un proceso adiabático irreversible ocurriendo entre dos estados (1) y (2). Al ser irreversible, no podemos dibujar los estados intermedios un diagrama termodinámico. Podemos⁴⁴ unir estos dos estados por una combinación de un camino reversible adiabático (2-a) y un camino reversible isotérmico (a-1). De tal manera se forma así un ciclo:



⁴⁴ Vea por ejemplo el problema 6-14.

Tal como lo hemos presentado (operando de manera anti-horaria), el ciclo permitiría el funcionamiento de una máquina “anti-Kelvin-Planck”, pues hay un solo punto que permite intercambio de calor (a-1), produciendo trabajo positivo, pues el calor entra al sistema. La máquina operando en sentido horario permitiría la conversión completa de trabajo en calor.

Para el ciclo completo, ya que la entropía es función de estado:

$$\Delta S = (S_2 - S_1) + (S_a - S_2) + (S_1 - S_a) = 0$$

Como el camino desde (a) hasta (1) es reversible e isotérmico, por la definición de entropía:

$$Q_{a \rightarrow 1} = T(S_1 - S_a)$$

por lo tanto, el cambio de entropía entre 1 y a tendrá el mismo signo que el intercambio de calor.

Para el camino (2 \rightarrow a) el cambio de entropía es cero ya que es un proceso reversible adiabático:

$$(S_a - S_2) = 0$$

Por otro lado, el cambio entropía para el proceso adiabático irreversible será

- positivo para una máquina real (que convierte trabajo en calor)
- negativo para la máquina que viola el enunciado de Kelvin-Planck.

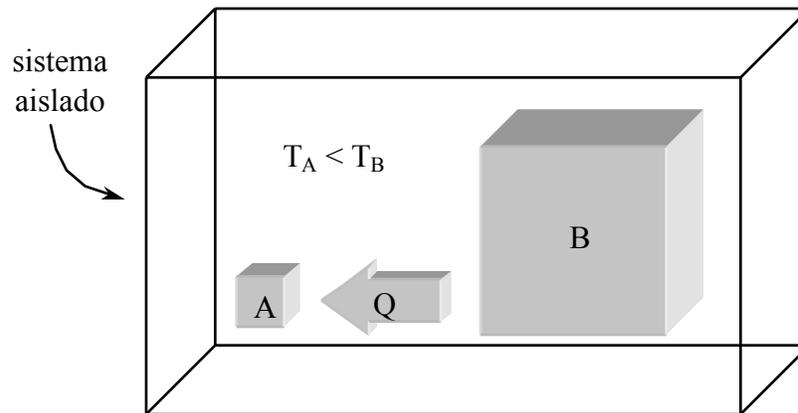
O sea, que si pudiésemos idear un proceso adiabático irreversible que disminuyese su entropía podríamos violar el enunciado de Kelvin-Planck. En otras palabras podemos concluir que los procesos adiabáticos reales tienden a aumentar su entropía, de modo contrario estarían en contra de la expectativa común. Generalizando podríamos decir

$$dS \geq 0 \quad \text{para un proceso adiabático en un sistema cerrado} \quad 6.7$$

en donde el signo igual corresponde al caso del proceso reversible. Como un sistema aislado es un caso particular del sistema cerrado, se puede generalizar diciendo que **en un sistema aislado, el aumento de entropía es nulo para procesos reversibles y positivo para procesos irreversibles.**

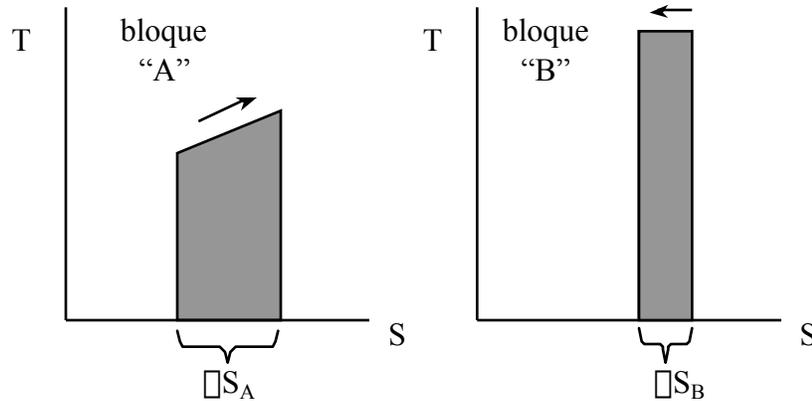
Veamos otro ejemplo, correspondiente a la transferencia de calor entre dos fuentes a temperaturas distintas. De acuerdo al enunciado preliminar de Clausius, la transferencia de calor se puede llevar a cabo solo desde la fuente de alta temperatura hacia la fuente de baja temperatura. ¿Qué diferencia ambos procesos?

Consideremos un sistema aislado compuesto por un bloque de metal “A” y una fuente de energía que se mantiene a temperatura constante “B”. Esta fuente de energía podría considerarse como un bloque cuya masa frente a la de “A” es tan grande que un pequeño retiro de energía no afecta significativamente sus propiedades. Inicialmente consideremos que el bloque está a menor temperatura que la fuente ($T_A < T_B$).



Como esperamos, luego de un tiempo dado, la temperatura del bloque pequeño subirá. El bloque grande, debido a su gran tamaño no modifica sustancialmente su temperatura.

Analizando ambas partes del sistema simultáneamente en un diagrama T-S vemos⁴⁵:



Como el conjunto está aislado, el calor cedido por el bloque "B" será igual al absorbido por "A". En los diagramas T-S esto es equivalente a decir que las áreas bajo las trayectorias son iguales. Como en todo momento la temperatura de la fuente "B" es mayor que la temperatura del bloque, el rectángulo que forma "B" en el diagrama T-S tiene una altura mayor que el "trapezoido" que forma "A". Para que las áreas sean iguales es necesario que el ancho de la base del trapezoido "A" sea mayor que el ancho del rectángulo "B". En otras palabras, en valor absoluto, el cambio de entropía de "A" es mayor que el de "B":

⁴⁵ Aun cuando el proceso completo es irreversible, el proceso en cada bloque es internamente reversible, y por lo tanto para cada bloque por separado se puede visualizar el camino en un diagrama termodinámico.

$$|\Delta S_B| < |\Delta S_A|$$

Por la forma en que se realiza la transferencia de calor, el cambio de entropía de “A” es positivo (absorbe calor) mientras que el cambio de entropía de “B” es negativo. La variación de entropía de todo el sistema será la suma de las variaciones de todos los componentes y así:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$$

ya que aun cuando ΔS_B es una cantidad negativa es siempre menor que ΔS_A en valor absoluto. La suma debe ser entonces una cantidad positiva. Este resultado nos lleva a concluir que **para que el proceso sea posible, el cambio de entropía del sistema aislado debe ser positivo**. Observe que si invertimos el flujo de calor, obtenemos un proceso que viola el enunciado de Clausius. Operativamente, esto equivale a contabilizar un cambio de entropía del sistema aislado que fuese menor que cero.

El cálculo de entropía nos está sirviendo como una medida cuantitativa para determinar la posibilidad o imposibilidad de realizar un proceso.

¿Y qué pasa si el sistema no es adiabático? Uno puede reconocer que siempre puede considerar el sistema y sus alrededores como un conjunto aislado. Dicha combinación le damos el nombre de “universo”.

$$\boxed{\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \geq 0} \quad 6.8$$

Nótese de este desglose que el cambio de entropía de un sistema puede ser negativo (por ejemplo al retirar calor). Sin embargo, los alrededores deben sufrir un incremento igual o mayor para que el proceso sea factible.

La idea de que la entropía del universo tienda a un máximo es una de las más controversiales de la termodinámica clásica. Presenta no solo resultados asombrosos sino que tiene implicaciones filosóficas serias. El hecho de que la entropía del universo aumenta implicaría que “alguien” tuvo que colocarlo en un estado de baja entropía y que además el universo está condenado a un fin. Esto está sujeto a que el universo sea en realidad un sistema aislado ¿? ; que no exista un “anti-universo” en donde la entropía disminuya ¿?; que en algún momento exista una reversión que vuelva al universo a su estado original ¿? . El tema de la entropía ha fascinado no solo a los hombres de ciencia sino a filósofos y novelistas por igual. Aun cuando la segunda ley no puede demostrarse, no se ha obtenido evidencia de que algún sistema la viole de manera macroscópica, ni se espera que exista.

Tratemos entonces de unificar todas las ideas en una sola ecuación que sea operacionalmente útil. Hasta ahora tenemos que:

- Para un sistema cerrado adiabático, el cambio de entropía debe ser mayor o igual que cero (ecuación 6.8)

- Para un proceso reversible el cambio de entropía $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (por la definición de entropía, ecuación 6.6)

Podríamos combinar ambos resultados en una expresión general para cualquier sistema cerrado

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{irr}} \quad 6.9$$

donde se define ΔS_{irr} como **la entropía generada por las irreversibilidades dentro del sistema**, una cantidad necesariamente positiva para un proceso irreversible y nula para un proceso reversible

$$\Delta S_{\text{irr}} \begin{cases} > 0 & \text{para procesos irreversibles} \\ = 0 & \text{para procesos reversibles} \end{cases}$$

La ecuación (6.9) nos indica que hay dos maneras de variar la entropía de un sistema: por transferencia de calor y por efecto de las irreversibilidades de los procesos. Debe quedar claro que si bien la generación de entropía será siempre positiva o nula, el cambio de entropía de un sistema cerrado podrá ser mayor o menor que cero dependiendo del sentido y magnitud del intercambio de calor.

La expresión (6.9) se pudo haber derivado a partir de un balance de entropía:

$$\Delta S_{\text{de un sistema cerrado}} = \Delta S_{\text{transferencia de entropía a través de las fronteras}} + \Delta S_{\text{entropía generada por las irreversibilidades}}$$

como será discutido en la próxima sección.

Nótese que la entropía es una cantidad no conservativa, o sea, se genera. Un ejemplo de lo que significa esta generación se presenta en el capítulo (en la web) “Tópicos Adicionales: La entropía no se conserva: ¿qué significa su incremento?”

Las irreversibilidades son en principio difícil de contabilizar. De hecho, la manera de calcularlas será partiendo de la expresión anterior. Por norma general, en muchos textos se omite el término $\Delta S_{\text{irreversibilidades}}$, con lo cual la igualdad (6.9) se convierte en la **desigualdad de Clausius**:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad 6.10$$

en donde el símbolo de desigualdad se aplica para los procesos irreversibles y la igualdad solo para procesos reversibles. Ahora comenzaremos a ver con más claridad la importancia de definir los procesos reversibles y los irreversibles.

Cálculo de entropía

Veamos ahora como podemos usar la entropía para relacionarla con otras funciones de estado que ya manejamos. Si recordamos, el enunciado de la primera ley para un sistema cerrado es:

$$\Delta Q = dU + \Delta W$$

Para un proceso reversible hemos visto que

$$\Delta Q = TdS \quad \text{y} \quad \Delta W = PdV \quad 6.11$$

sustituyendo obtenemos:

$$TdS = dU + PdV$$

o en forma intensiva

$$Tds = du + Pdv \quad 6.12$$

Por otro lado, de la definición de entalpía:

$$H = U + PV$$

puesta en forma diferencial:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

y en forma intensiva:

$$dh = (du + Pdv) + vdP$$

Sustituyendo el término entre paréntesis, usando la relación 6.12, queda:

$$dh = Tds + vdP \quad 6.13$$

Es importante aclarar que ya que S, H y U son funciones de estado, estas relaciones son siempre válidas. Sin embargo, al integrarlas (para hallar, por ejemplo, un cambio en una de ellas) debemos tener cuidado de escoger un camino definido, en otras palabras, un camino reversible. El resultado obtenido, (el cambio en una propiedad termodinámica) siendo una función de estado, no depende del camino utilizado para realizar la integración.

Ejemplo: *Cambio de entropía para un gas ideal:*

Encuentre una expresión analítica para el cambio de entropía de un gas ideal en función de temperatura y presión.

Solución: Partiendo de la ecuación 6.13:

$$Tds = dh - vdP$$

y como para un gas ideal se cumple:

$$v = \frac{RT}{P} \quad \text{y} \quad dh = C_p dT$$

sustituyendo queda:

$$T ds = C_p dT - RT \frac{dP}{P}$$

$$ds = \frac{C_p dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

En este punto, tendríamos que integrar entre dos estados termodinámicos, (1) y (2). Durante la integración (el proceso) se deben cumplir las dos premisas detrás de la ecuación diferencial anterior: a) que el proceso sea reversible y por lo tanto se cumplan las condiciones (6.7) y, b) el sistema se comporte como gas ideal. Integrando nos queda finalmente:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 6.14$$

Se puede terminar la integración si se conoce la funcionalidad de la capacidad calorífica con la temperatura. Dependiendo de los datos se podrá integrar tanto analíticamente como de forma aproximada. En la página web de este libro se amplia este tema (“Uso de tablas de gases ideales”). Si suponemos la capacidad calorífica constante, o sea

independiente de la temperatura obtenemos una solución exacta a la integral:

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad 6.15$$

Si hubiéramos comenzado el desarrollo con la ecuación (6.12) en vez de la (6.13) podríamos llegar a

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C_v}{T} dT + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad 6.16$$

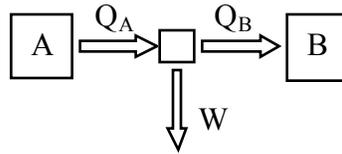
que integrada para una capacidad calorífica independiente de la temperatura queda

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad 6.17$$

Ejemplo: Trabajo a partir de dos bloques sólidos

Se disponen de dos bloques sólidos de igual masa y capacidad calorífica a diferentes temperaturas T_A y T_B respectivamente. ¿Cuál será el máximo trabajo que se puede obtener de ellos?

Solución: La manera de obtener una máxima producción de trabajo es conectar una máquina térmica reversible entre los dos bloques.



Aplicando la primera ley a dicha máquina y reconociendo que para los sólidos el calor específico es constante y que el proceso de transferencia de calor se realiza a presión constante,

$$\begin{aligned} W &= Q_A - Q_B = m_A C(T_A - T_f) - m_B C(T_f - T_B) \\ &= mC(T_A + T_B - 2T_f) \end{aligned}$$

Se debe recordar que en estas condiciones ninguno de los bloques es realmente un reservorio de energía, sino por el contrario, al tener una masa finita, el retirarles (o añadirles) calor modificará su temperatura. También observamos que el proceso tiene una condición límite final, correspondiente al caso en que la temperatura de A y de B sean iguales, temperatura que se denominó T_f .

Para que el trabajo del conjunto (máquina más bloques) sea máximo, todos los procesos deben ser reversibles y el cambio de entropía del universo debe ser nulo. Ya que la máquina térmica opera en un ciclo, el cambio de entropía de la máquina será cero. La variación de entropía del universo se debe a las contribuciones de los bloques

El cambio de entropía de cada bloque es una función de estado, que para un proceso isobárico donde $\Delta Q = dH$, puede calcularse como:

$$\Delta S_{\text{sólido}} = \int \frac{\Delta Q}{T} = \int \frac{dH}{T} = mC \int \frac{dT}{T} = mC \ln \left[\frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} \right]$$

por lo que

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{máquina}} + \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

$$m_A C \ln \left[\frac{T_f}{T_A} \right] + m_B C \ln \left[\frac{T_f}{T_B} \right] = 0$$

$$\text{despejando, } T_f = \sqrt{T_A T_B}$$

Ejemplo: *El cambio de entropía de una rueda de agua*

Calcule el aumento de entropía causado por la caída de agua discutida al comienzo del capítulo.

Solución: Para el caso de que no se utilice la rueda y utilizando el modelo de líquido incompresible, el cambio de entropía del sistema será

$$\Delta S_{\text{sistema}} = mC \ln \left[\frac{T_{\text{aguas abajo}}}{T_{\text{aguas arriba}}} \right] = 0$$

ya que no hay cambio en la temperatura del agua.

El cambio de entropía del universo será igual al de los alrededores, (ya que el del sistema es cero) :

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \int \frac{\delta Q_{\text{alrededores}}}{T_{\text{alrededores}}} = \int \frac{Q_{\text{sistema}}}{T_{\text{alrededores}}} = \frac{mg\Delta z}{T_{\text{alrededores}}} = \Delta S_{\text{universo}}$$

donde se consideró la temperatura de los alrededores como constante. Nótese que mientras $\Delta z = (z_{\text{aguas arriba}} - z_{\text{aguas abajo}})$ sea positivo, el cambio de entropía del universo es siempre positivo, ya que las otras cantidades son siempre positivas. En el caso de considerar agua que fluye “cuesta arriba”, el cambio de entropía será negativo y por ende el proceso imposible. Si colocamos la rueda, el $\dot{Q}_{\text{sistema}} = 0$ (ya que el cambio de energía potencial se convierte en trabajo y no hay que disiparla al medio ambiente) y por ello el cambio de entropía del universo será nulo. Este resultado nos dice que al usar una rueda, el proceso se hace el más eficiente posible (claro, obtenemos trabajo!) y que de paso es reversible, pues si le suministráramos trabajo a la rueda para que gire en sentido contrario podríamos volver a subir el agua. Este es particularmente, el trabajo máximo que pudiéramos obtener.

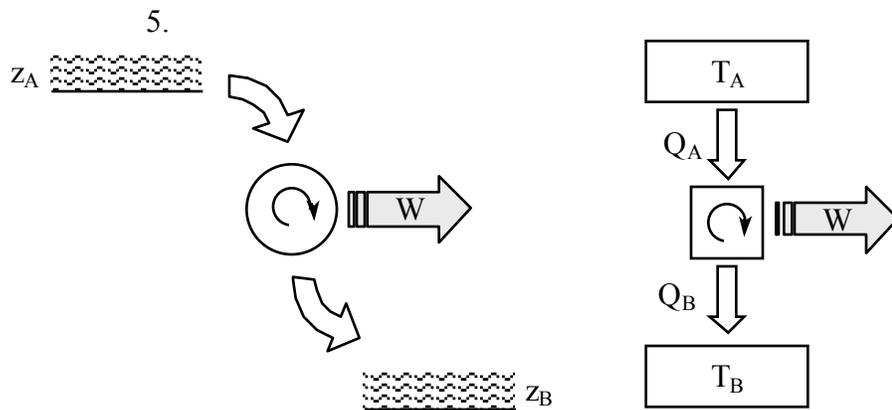
Hay una analogía entre el sistema mencionado y los sistemas térmicos. Si pensamos en el ejercicio de colocar la rueda de agua, podríamos además notar cuatro observaciones que serían evidentes:

1. Es imposible construir una rueda que sin consumir trabajo suba el agua desde una altura más baja a una más alta.

2. Es imposible construir una rueda que convierta toda la energía potencial del agua del río en trabajo. (Siempre quedará agua a una altura z_B la cual tendrá energía mgz_B).

3. El máximo trabajo se obtiene al colocar una rueda (reversible).

4. Independientemente de la forma de como construyamos la rueda, la máxima cantidad de trabajo posible depende única y exclusivamente de la diferencia de altura de los ríos



Estas cuatro observaciones son análogas a los postulados de Clausius, Kelvin-Planck y los dos postulados de Carnot para máquinas térmicas si convertimos

Sistema hidráulico	Sistema térmico
rueda	máquina térmica
z	T
fuente de agua a z	reservorio a T
Caída de agua	Flujo de calor

La analogía es tan clara, que los termodinámicos del siglo XIX (incluido Carnot mismo) creían que el calor era “algo” con masa que fluía entre cuerpos en virtud de un gradiente de temperatura, de la misma manera como el agua fluía en virtud de un gradiente de altura.

Observe que uno podría medir la eficiencia de una rueda de agua como⁴⁶

$$\eta_{\text{rueda de agua}} = \frac{\text{lo deseado}}{\text{lo que cuesta}} = \frac{\dot{W}}{\dot{m}gz_{\text{aguas arriba}}}$$

para el caso reversible,

$$\eta_{\text{max}} = \frac{\dot{m}g(z_{\text{aguas arriba}} - z_{\text{aguas abajo}})}{\dot{m}gz_{\text{aguas arriba}}} = 1 - \frac{z_{\text{aguas abajo}}}{z_{\text{aguas arriba}}}$$

La eficiencia está limitada por la diferencia de alturas. Pérdidas de eficiencia podrían deberse, entre otras causas a

⁴⁶ Aquí las alturas z deben ser “absolutas”

transformación de parte de la energía cinética a energía interna, por causa de por ejemplo, turbulencia.

Las ruedas de agua fueron muy populares en tiempos previos a la revolución industrial como fuentes de energía. Las condiciones para obtener la máxima cantidad de trabajo habían sido claramente identificadas y cuantificadas. No fue así el caso con las máquinas de vapor. Más de un siglo después de su utilización comercial y habiéndose convertido en el motor de la revolución industrial, su eficiencia se medía en términos de “el trabajo producido por bushel⁴⁷ de carbón” y no había clara idea de cuál era la máxima cantidad de trabajo que se podía obtener. El padre de Carnot, que era un ingeniero hidráulico, sugirió que se debía usar para las máquinas de vapor una medida de eficiencia similar a la de la rueda de agua. Estas ideas dieron pie a la formulación moderna de la segunda ley y la utilización del concepto de entropía.

Problemas

6.1 Un sistema cilindro-pistón contiene 5 kg de amoníaco a 200 kPa y 20 °C. El pistón se desplaza, comprimiendo

⁴⁷ El bushel es una medida volumétrica equivalente 36,369 L.

lentamente el amoníaco en un proceso isotérmico hasta que el volumen sea la décima parte del inicial. Determine el trabajo y la transferencia de calor a este sistema.

6.2 Un reservorio caliente está separado de uno frío por un bloque de metal aislado en sus paredes laterales. Se transfiere energía por conducción a través de la varilla. Si el sistema como conjunto permanece en estado estacionario, demuestre que el proceso es irreversible utilizando el postulado de Kelvin-Planck.

6.3 De igual manera como nosotros en el trópico requerimos enfriar ambientes usando un aire acondicionado, en lugares fríos del planeta se requiere calentar ambientes. En dicho caso se le llama a la máquina térmica utilizada una bomba de calor. Ellas suministran calor a una fuente de alta temperatura consumiendo electricidad y retirando calor del ambiente. En esta situación, ¿Cómo se definiría la eficiencia?

Se propone calentar un hogar en Canadá utilizando una bomba de calor. La temperatura dentro de la casa debe mantenerse a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en todo momento. Se estima que cuando la temperatura de los alrededores desciende a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ las pérdidas de calor por las paredes y el techo son del orden de 25 kW . ¿Cuál es el consumo mínimo de electricidad necesario para accionar la bomba de calor?

6.4 Se propone construir una planta de mil megavatios de potencia usando vapor como fluido de trabajo. Los condensadores se van a enfriar utilizando agua proveniente de un río. La temperatura más alta del vapor de agua dentro del

ciclo es de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la presión en los condensadores de 10 kPa . El río tiene un ancho promedio de 60 m , una profundidad promedio de 8 m y el agua corre a 10 m/min .

Debido a consideraciones ecológicas, la temperatura del río no debe aumentar demasiado. ¿ En cuánto estima Ud. este aumento ?



6.5 Ciertos sistemas experimentales de producción de potencia se basan en acumular radiación solar en un equipo denominado colector solar. Un cierto ciclo de potencia funciona retirando calor de un colector a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y desechando calor al ambiente, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Otro esquema alternativo se basa en un sistema óptico que permite enfocar los rayos solares y producir así una temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sobre la base de un razonamiento meramente termodinámico, ¿Cuál de los esquemas sería preferible?

6.6 Medio kilogramo de aire se utiliza para realizar un ciclo de Carnot teniendo una eficiencia térmica del 50% . Al comienzo de la expansión isotérmica la presión es de 7 bar y el volumen de $0,12\text{ m}^3$. La transferencia de calor al aire durante la expansión isotérmica es de 40 kJ . Determine a) las temperaturas máximas y mínimas en el ciclo. b) el volumen al final de la expansión isotérmica c) el trabajo y el calor en cada uno de los cuatro procesos. d) Haga un diagrama P-v del proceso

6.7 Un tanque con una pared móvil contiene dióxido de carbono a 10 bar y 300 °C ocupando un volumen de 200 L. La fuerza que mantiene la pared móvil en su lugar es proporcional al volumen del tanque al cubo. Si el sistema se enfría hasta la temperatura ambiental, 20 °C por medio de un proceso reversible; ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema y sus alrededores?

6.8 Si en un cuarto cerrado se abre la puerta de una nevera enchufada, analice cualitativamente que ocurrirá con la temperatura del aire del cuarto.

6.9 Un sistema conteniendo inicialmente aire a 300 K y 100 kPa experimenta los dos tipos de interacciones descritas a continuación. En cada caso, el sistema se lleva isométricamente (a volumen constante; isocóricamente) hasta una temperatura de 500 K. Para cada caso evalúe la cantidad de entropía generada y comente sobre la diferencia de resultados.

a) El aumento de temperatura se lleva a cabo adiabáticamente gracias a una agitación continua.

b) El sistema se calienta gracias a la transferencia de calor con una fuente a 600 K.

6.10 Un sistema cilindro-pistón contiene 3 kg de agua a 500 kPa y 600 °C. El pistón tiene un área transversal de 0,1 m² y su movimiento está restringido por un resorte de comportamiento ideal (fuerza proporcional a desplazamiento) con una constante de Hooke de 10 kN/m. El sistema se enfría hasta que la presión interna descienda a 150 kPa, gracias a una

transferencia de calor con el medio ambiente (20 °C). Calcule el cambio de entropía para el sistema más sus alrededores.

6.11 Una masa m de agua a temperatura T_1 se mezcla adiabática e isobáricamente con otra masa igual a T_2 . Demuestre que el cambio de entropía del universo es

$$\Delta S = 2mC_p \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right]$$

y que esta cantidad es siempre positiva.



6.12 ¿Cuál es la eficiencia de un caballo, si suponemos que tiene una dieta diaria de 10 mil calorías?

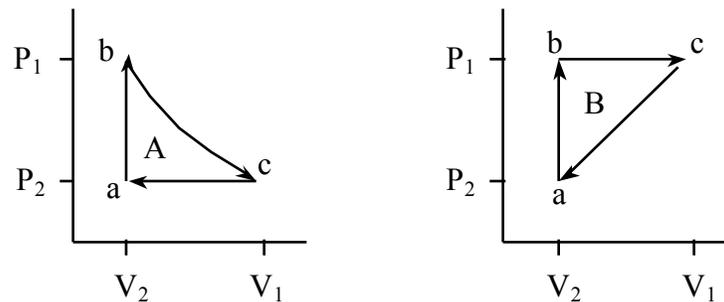
6.13 Un sistema cilindro-pistón contiene Freón-12 a 600 kPa y 40 °C, punto en el cual el volumen es de 100 L. El freón se expande isotérmicamente hasta que la presión disminuye a 100 kPa. ¿Es posible que se hayan realizado 75 kJ de trabajo durante el proceso?

6.14 Demuestre que cualquier ciclo reversible puede analizarse como un conjunto infinito de ciclos de Carnot. (Ayuda: Note como cualquier proceso reversible puede sustituirse por la suma de un proceso reversible isotérmico seguido de un proceso reversible adiabático.)

6.15 Considere el siguiente procedimiento para calcular el índice adiabático γ de un gas. Se tiene un gas en un recipiente

rígido a una presión P_1 ligeramente mayor que la atmosférica (P_0) y a temperatura ambiente. Una válvula en el tanque se abre liberando gas y haciendo que la presión interna caiga rápidamente hasta P_0 , punto en el cual la válvula se cierra (expansión que puede considerarse adiabática). Después de un tiempo prudencial se espera que el tanque logre un equilibrio térmico con el ambiente y la presión interna habrá variado hasta P_2 . Desarrolle una expresión para η en función de P_1 , P_2 y P_0 .

6.16 Para los siguientes ciclos imaginarios demuestre que las eficiencias térmicas se pueden expresar como



$$\eta_A = 1 - \frac{[(V_1/V_2) - 1]}{[(P_2/P_1) - 1]}$$

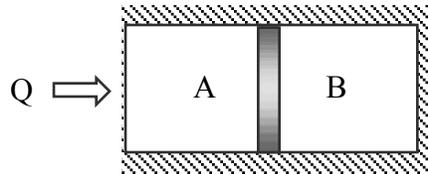
$$\eta_B = \frac{1}{2mC_v T_b} \frac{(P_1 - P_2)(V_1 - V_2)}{[1 - (P_2/P_1)] + [(V_1/V_2) - 1]}$$

si operan con gases ideales de capacidades caloríficas constantes. (El proceso b-c del ciclo A es un proceso adiabático.)



6.17 Un ingeniero se ha encontrado un problema en el cual requiere como dato el valor de la entropía de un vapor de agua sobrecalentado por debajo de 10 kPa, pero se ha encontrado que las tablas no reportan tales valores. a) ¿Qué métodos o modelos le sugeriría que utilizara? b) obtenga v , u , h y s a 5 kPa y 400 °C.

6.18 Se tiene un cilindro horizontal aislado por todos sus lados menos por la tapa izquierda. El cilindro está dividido en dos compartimientos A y B por un pistón sin fricción y no conductor de calor. Inicialmente el compartimiento A contiene 0,25 kg de agua líquida a 25 °C y 100 kPa y el B tiene un volumen de 0,25 m³ y contiene aire a 25 °C. Al añadir muy lentamente 651 kJ de calor al compartimiento A, la temperatura del agua alcanza los 200 °C. Determine la temperatura del aire en este momento.



6.19 Demostrar que si se prolonga indefinidamente la expansión isentrópica de un gas ideal, el trabajo obtenido tiende a la energía interna del estado inicial.

6.20 Antes de postular la escala de temperatura que hoy usamos, Lord Kelvin sugirió una escala logarítmica en la cual:

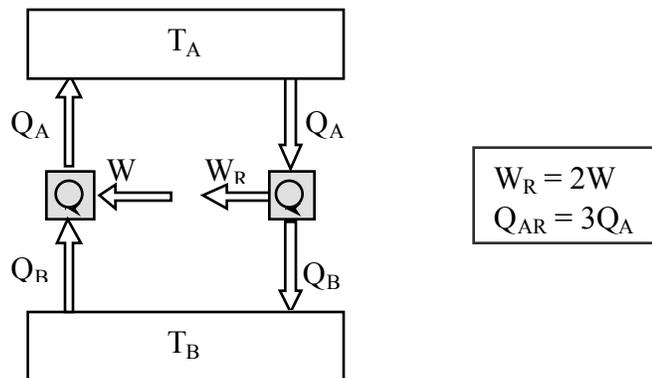
$$\frac{|Q_B|}{|Q_A|} = \frac{\exp(\theta_B)}{\exp(\theta_A)}$$

donde θ_i representa la temperatura en esta nueva escala. Demuestre que la relación entre la temperatura en grados Kelvin (T) se relaciona con esta nueva medida a través de la expresión:

$$\theta = \ln T + \text{constante}$$

Halle una expresión para la eficiencia de una máquina térmica reversible que opere entre dos reservorios a θ_A y θ_B

6.21 Se desea accionar una máquina irreversible (A) utilizando el trabajo proveniente de una máquina reversible (R) como se muestra en la figura. Razone sobre la posibilidad (o imposibilidad) de dicho arreglo.



6.22 Considere una máquina reversible operando en un ciclo de Carnot que utiliza agua como fluido de trabajo. La eficiencia de dicha máquina es del 24 %. La máquina desecha calor a una fuente de baja temperatura (T_B) en un proceso isotérmico reversible. Al comienzo del este proceso la presión es de 10 kPa mientras que al finalizar el volumen se ha reducido hasta $1 \text{ m}^3/\text{kg}$. La energía para producir trabajo proviene de un intercambio isotérmico reversible con una fuente a 500 K (T_A). Calcule la entropía específica al final de este proceso de introducción de calor y el trabajo neto producido por el ciclo.

6.23 Haga un diagrama T-s para una sustancia que se comporta como un gas ideal. Indique las isolíneas de entalpía, presión y volumen.

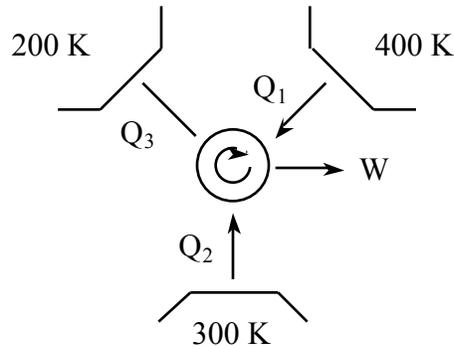
6.24 Una máquina térmica de tipo Carnot opera entre 1000 y 300 K. El cambio de entropía del depósito que proporciona calor es de $0,5 \text{ kJ/kg.K}$. Encuentre el calor suministrado a la máquina y el trabajo neto producido.



6.25 Una sala de computadoras (PC) se debe mantener a $18 \text{ }^\circ\text{C}$ para mantener en óptimas condiciones tanto a las máquinas como a sus operadores. Suponga que una

microcomputadora disipa 200 W en forma de calor al ambiente. Si la temperatura exterior es de 30 °C y la sala contiene 15 PC, ¿Cuál es la potencia mínima en BTU/h que debe tener el aire acondicionado de la sala?

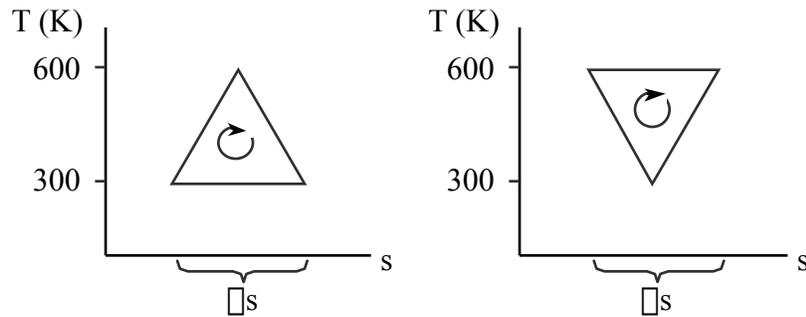
6.26 Un sistema ejecuta un ciclo reversible intercambiando calor con tres reservorios como se muestra en la figura.



Si $Q_1 = 0,4$ MJ y $Q_2 = 0,8$ MJ, calcule la dirección y magnitud de Q_3 .

6.27 En un dispositivo cilindro pistón se coloca agua en estado de líquido saturado a 100 °C. Se desea hacer que cambie de fase isobáricamente. Analice la generación de entropía, el calor y trabajo transferido si a) se calienta lentamente hasta llegar a vapor saturado b) se agita externamente hasta llegar a vapor saturado.

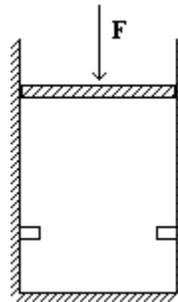
6.28 El Prof. Kaiser afirma que el ciclo termodinámico que él propone (diagrama de la izquierda) es más eficiente que el que propone el Dr. Piña (diagrama de la derecha). Aclare esta disputa.



6.29 La expresión $dh = Tds + vdP$ se dedujo para un proceso reversible. Sin embargo es válida para cualquier proceso, sea este reversible o no. Explique.

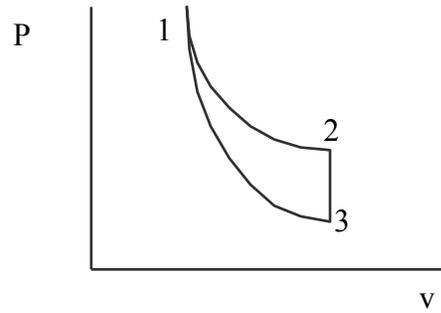
6.30 Un sistema cilindro-pistón recubierto por un aislante térmico contiene en su interior 8 L de agua a 100 kPa y una calidad del 80%. Se aplica una fuerza F sobre el pistón, comprimiendo de forma reversible al sistema hasta que el pistón alcanza los topes inferiores, momento en el cual el agua ocupa un volumen de 1 L. Posteriormente se retira el aislante térmico, permitiendo que el agua se enfríe hasta llegar a la temperatura ambiente (20 °C). Determine:

- Calor total intercambiado en el proceso.
- Cambio de entropía del universo.

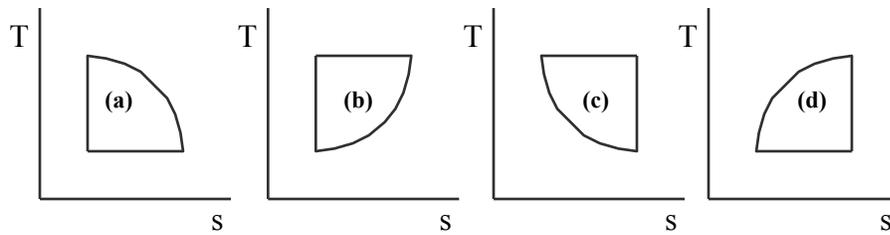


6.31 El Prof. Figueroa ideó un ciclo termodinámico que consta de tres etapas reversibles como el de la figura, donde:

- 1 \rightarrow 2 es un proceso isotérmico,
- 2 \rightarrow 3 es un proceso isocórico
- 3 \rightarrow 1 es un proceso adiabático.



¿Cuál de los siguientes se parecería al diagrama T-s ?



6.32 Haga un gráfico del coeficiente de funcionamiento óptimo de un refrigerador dejando fija la temperatura máxima en $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y variando la temperatura mínima entre $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Qué significa la tendencia observada ?

7

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

"La producción de poder motriz se debe...no a un consumo de calórico sino a su transporte desde un cuerpo caliente a uno frío"
Sadi Carnot

Segunda ley para sistemas abiertos

En forma general, el balance o contabilidad de una magnitud física **K** cualquiera puede expresarse de la siguiente manera:

$$\left[\begin{array}{l} \text{K que} \\ \text{entra} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{generación} \\ \text{de K} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{K que se} \\ \text{acumula} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{K que} \\ \text{sale} \end{array} \right]$$

Por ejemplo, si K se refiere a energía, la primera ley nos indica que la generación es nula y obtenemos

$$\left[\begin{array}{l} \text{energía que} \\ \text{entra} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{energía que se} \\ \text{acumula} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{energía que} \\ \text{sale} \end{array} \right]$$

En el capítulo 5, al identificar los términos obteníamos una expresión de la primera ley para un sistema abierto:

$$\left[\begin{array}{l} \dot{Q} \\ \text{entra} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \dot{m} \\ \text{entra} \end{array} \right] \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right) = \left[\begin{array}{l} dE \\ dt \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \dot{m} \\ \text{sale} \end{array} \right] \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right) + \left[\begin{array}{l} \dot{W} \\ \text{entra} \end{array} \right]$$

Si en vez de considerar la energía tomamos en cuenta la entropía llegaremos a la siguiente expresión:

$$\left[\begin{array}{l} \text{entropía que} \\ \text{entra} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{generación} \\ \text{de entropía} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{entropía que se} \\ \text{acumula} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{entropía que} \\ \text{sale} \end{array} \right]$$

Identifiquemos cada uno de los términos recordando que la entropía es una propiedad extensiva:

$$\left[\begin{array}{l} \text{entropía} \\ \text{que entra} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \dot{m} \\ \text{entra} \end{array} \right] (s) + \left[\begin{array}{l} \dot{Q} \\ T \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{entropía que} \\ \text{se genera} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \dot{S}_{\text{gen}} \\ \end{array} \right]$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d(m_s)}{dt}$$

$$\frac{dS}{dt} = \dot{m}_s (s_s)$$

Sustituyendo y reordenando términos obtenemos la expresión general de la segunda ley para un sistema abierto:

$$\dot{m}_e s_e + \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{dS}{dt} = \dot{m}_s s_s \quad 7.1$$

donde los subíndices “e” y “s” se refieren a entrada y salida respectivamente. De esta expresión se observan claramente las tres maneras de cambiar la entropía de un sistema:

1. aumento o disminución por intercambio de calor
2. aumento o disminución por entrada o salida de masa
3. aumento por irreversibilidades

La expresión hallada puede aplicarse a un sistema y también a sus alrededores. Sin embargo se debe proceder con cuidado al identificar cada término.

Para un sistema en estado estacionario, flujo estacionario se cumple que no pueden haber acumulaciones dentro del sistema, por lo que

$$\frac{dS}{dt} = 0$$

quedando reducida la expresión de segunda ley a:

$$\dot{m}_e s_e + \int \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_s s_s \quad 7.2$$

Si la temperatura en el punto de intercambio de calor se mantiene constante el término integral se puede simplificar:

$$\dot{m}_e s_e + \int \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_s s_s$$

Si hay una sola entrada y salida y además el proceso es adiabático, la entropía de la corriente de salida será mayor que la de entrada (el proceso generará entropía) para un camino irreversible y la entropía será invariante para un proceso reversible.

$$s_s \geq s_e$$

Esta última expresión será útil en el análisis de válvulas, toberas, difusores, turbinas, compresores y bombas adiabáticas, entre muchos otros equipos.

Es importante resaltar que si bien en el sistema estacionario no se acumula entropía, si esta se genera, se debe estar acumulando en “algún lado”. Por ejemplo, en las últimas expresiones se ve como la entropía que sale del sistema puede

ser mayor que la que entra. Para los procesos estacionarios, los alrededores pueden acumular entropía aumentando la entropía del universo:

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{\text{alrededores}} = \left. \frac{dS}{dt} \right|_{\text{universo}} \geq 0$$

Para analizar un proceso en estado uniforme, flujo uniforme es conveniente integrar la ecuación general en función del tiempo, obteniéndose:

$$\int m_e s_e + \int \frac{Q}{T} + \int = (m_2 s_2 - m_1 s_1) + \int m_s s_s \quad 7.3$$

en donde los estados (1) y (2) se refieren a los estados inicial y final respectivamente. En el término que incluye el calor la sumatoria ha desaparecido, ya que el sistema tiene propiedades intensivas homogéneas, la temperatura es uniforme en un instante dado. La integral contabiliza el intercambio total de calor entre la temperatura a la cual este se realizó desde el inicio hasta el final del proceso. Si se desconoce la funcionalidad de la temperatura con el tiempo, este término no se puede evaluar directamente. En el proceso isotérmico el término se reduce al cociente del calor total transferido entre la temperatura.

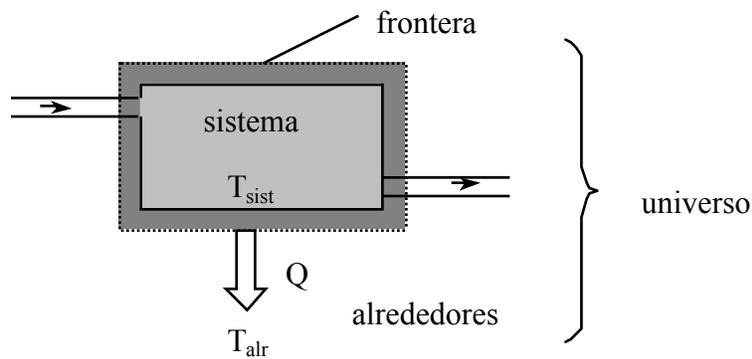
Por ejemplo, para el llenado adiabático de un tanque inicialmente vacío la expresión se reduce a

$$s_2 > s_e$$

o sea, la entropía de la materia dentro del tanque será mayor que la entropía de la corriente de llenado. El símbolo de igualdad no se aplica ya que un llenado de un tanque vacío nunca es reversible. (En todo vaciado o llenado hay un paso por una válvula o restricción, con la consiguiente caída de presión; claramente un proceso irreversible)

¿Qué significa el aumento de entropía?

Veamos como podemos recobrar el principio de incremento de entropía aplicando la expresión de segunda ley a un sistema abierto cualquiera. Se debe tomar en cuenta que: la masa que entra al sistema sale de los alrededores y viceversa; y que el calor que sale del sistema entra a los alrededores.



Para el sistema se cumple que:

$$\int_{\text{sist}} \dot{m}_e s_e + \frac{\dot{Q}_{\text{sist}}}{T_{\text{sist}}} + \sigma = \frac{dS_{\text{sist}}}{dt} + \int_{\text{sist}} \dot{m}_s s_s$$

y para los alrededores:

$$\int_{\text{alr}} \dot{m}_e s_e + \frac{\dot{Q}_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{dS_{\text{alr}}}{dt} + \int_{\text{alr}} \dot{m}_s s_s$$

donde los subíndices “sist” y “alr” se refieren a las propiedades atribuibles al sistema y a los alrededores respectivamente.

En los alrededores no hay nada que produzca irreversibilidades, por lo que el término generación de entropía en los alrededores es nulo. En otras palabras, en el entorno no se realiza ningún proceso, por lo tanto no tiene sentido hablar de generación de entropía. En la expresión anterior, por simplicidad se ha supuesto que tanto la temperatura del sistema como la de los alrededores no varían gracias al intercambio de calor y que solo hay un punto en el sistema en el cual ocurre; por lo que el término integral puede ser evaluado con sencillez. Esto no reduce en nada la generalidad del resultado.

Reconociendo que la masa que sale del sistema es la que entra a los alrededores y viceversa; e igualmente el calor cedido por el sistema es el mismo absorbido por el entorno; podemos sumar las expresiones anteriores obteniendo, luego de reordenar:

$$\frac{dS_{\text{universo}}}{dt} = \frac{dS_{\text{sist}}}{dt} + \frac{dS_{\text{alr}}}{dt} = \sigma_{\text{sist}} + \dot{Q}_{\text{sist}} \left[\frac{T_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}} T_{\text{sist}}} - \frac{1}{T_{\text{alr}} T_{\text{sist}}} \right] \quad 7.4$$

Para un sistema abierto, el cambio de entropía del universo será la suma de dos términos, un aumento debido a las irreversibilidades dentro del volumen de control y otra contribución debido a irreversibilidades en la frontera del sistema (específicamente debido a una transferencia de calor a través de un gradiente de temperatura).

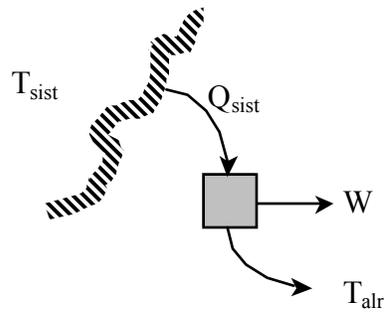
De nuevo aparece el concepto de irreversibilidades localizadas dentro de un proceso e irreversibilidades producto del entorno en el cual el sistema se ubica.

El término de la derecha de la ecuación (7.4) será siempre positivo. Si la temperatura de los alrededores es mayor que la del sistema el calor es positivo por convención (ya que entra al sistema). Si la temperatura del sistema es menor que la de los alrededores, tanto el calor como la diferencia de temperaturas en el término de la derecha serán negativos y el producto de ellos será, por lo tanto, positivo. De tal manera se llega a que siempre

$$dS_{\text{universo}} \geq 0$$

Si el proceso es reversible tanto internamente como en la frontera el cambio de entropía del universo será nulo.

El término de irreversibilidades en la frontera corresponde proporcionalmente al trabajo que se pudo haber realizado si se hubiera aprovechado para accionar una máquina térmica reversible. Consideremos el esquema:



donde

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_A|} = 1 - \frac{T_{\text{alr}}}{T_{\text{sist}}}$$

$$W = (|Q_{\text{sist}}|) \left[1 - \frac{T_{\text{alr}}}{T_{\text{sist}}} \right]$$

Obsérvese que el calor del sistema es negativo por convención, por lo que al utilizar su módulo lo debemos convertir a una cantidad positiva cambiándolo de signo.

Dividiendo entre T_{alr} y reorganizando queda:

$$\frac{W}{T_{\text{alr}}} = |Q_{\text{sist}}| \left[\frac{T_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} - \frac{T_{\text{sist}}}{T_{\text{sist}}} \right]$$

que es exactamente el mismo término que aparece en la expresión de aumento de entropía del sistema abierto considerado. En general, los términos de irreversibilidades se

asocian a pérdidas de trabajo útil o a desperdicio de energía que podría aprovecharse para realizar trabajo.

Ejemplo: *Llenado de un tanque*

Se dispone de un tanque de 2 m³ lleno con vapor de agua a 200 °C y 100 kPa. El tanque se conecta por medio de una válvula a una línea externa que provee vapor de agua a 300 °C y 800 kPa. Una vez alcanzado el equilibrio mecánico, el tanque se desconecta de la línea. Se puede suponer que el tanque se mantiene isotérmico gracias a un intercambio de calor con el ambiente que está a 25 °C. Calcule el cambio de entropía del universo.

Solución: Por continuidad, la masa que entra al tanque será:

$$m_e = m_2 - m_1 = V \left[\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right]$$

$$= 2 \text{ m}^3 \left[\frac{1}{0,2608 \text{ m}^3/\text{kg}} - \frac{1}{2,172 \text{ m}^3/\text{kg}} \right] = 6,75 \text{ kg}$$

Aplicando la primera ley al tanque, en virtud de que se puede considerar el modelo de estado uniforme y no se produce trabajo se obtiene:

$$Q + m_e h_e = (m_2 u_2 - m_1 u_1)$$

$$Q = (7,67 \text{ kg} \cdot 2630 \text{ kJ/kg} \square 0,92 \text{ kg} \cdot 2658 \text{ kJ/kg}) \\ \square 6,75 \text{ kg} \cdot 3056,5 \text{ kJ/kg} = \square 2900 \text{ kJ}$$

La variación de entropía dentro del tanque, por ser una propiedad extensiva será igual a la entropía final del volumen de control menos la entropía inicial:

$$\square S_{\text{tanque}} = m_2 s_2 \square m_1 s_1 \\ = 7,67 \text{ kg} \cdot 6,8158 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \square 0,92 \text{ kg} \cdot 7,8343 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \\ = 45,07 \text{ kJ/K}$$

La variación de entropía de los alrededores se puede calcular utilizando la segunda ley. No se podría calcular directamente como en el caso anterior ya que no tendría sentido hablar de la entropía y/o la masa de los alrededores (al igual como carece de sentido hablar de la energía de los alrededores). Se usa la expresión integrada para el estado uniforme (compare con la ecuación 7.1), y, ya que en los alrededores no hay procesos, no puede haber generación de entropía por irreversibilidades, por lo que:

$$m_e s_e + \frac{1}{T_{\text{ambiente}}} \int_{\square} \square Q_{\text{alr}} + \square = \square S_{\text{alr}} + m_s s_s$$

$$\square S_{\text{alr}} = \frac{Q_{\text{alr}}}{T_{\text{ambiente}}} \square m_s s_s$$

En esta expresión se debe tener cuidado en considerar que lo que sale de los alrededores es justamente lo que entra al sistema:

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{2900 \text{ kJ}}{298,15 \text{ K}} - 6,75 \text{ kg} \cdot 7,2328 \text{ kJ / kg} \cdot \text{K} = -39,094 \text{ kJ / K}$$

El cambio de entropía del universo será:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{tanque}} + \Delta S_{\text{alr}} = 5,976 \text{ kJ / K}$$

El resultado positivo indica que el proceso además de ser posible es irreversible. Otra manera de hallar el aumento de entropía del universo es aplicando la relación para sistemas abiertos (ecuación 7.4), integrada con respecto al tiempo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{tanque}} + Q_{\text{tanque}} \left[\frac{1}{T_{\text{tanque}}} - \frac{1}{T_{\text{ambiente}}} \right]$$

donde la entropía generada por el proceso se puede calcular aplicando la expresión de segunda ley al tanque:

$$m_e s_e + \frac{1}{T_{\text{tanque}}} \int \delta Q_{\text{tanque}} + \Delta S_{\text{tanque}} = \Delta S_{\text{tanque}} + m_s s_s$$

$$\Delta S_{\text{tanque}} = \Delta S_{\text{tanque}} - m_e s_e + \frac{Q_{\text{tanque}}}{T_{\text{tanque}}}$$

$$\dot{Q} = 45,07 \text{ kJ / kg} \cdot 6,75 \text{ kg} \cdot 7,2328 \text{ kJ / kg} \cdot \text{K} \cdot \frac{2900 \text{ kJ}}{473,15 \text{ K}} = 2,378 \text{ kJ / K}$$

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{universo}} &= 2,378 \text{ kJ/K} + 2900 \text{ kJ} \left[\frac{1}{473,15 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right] \\ &= 5,976 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

Por supuesto, el resultado obtenido por esta vía es idéntico al anterior.

Otras aplicaciones del balance de entropía

En general, la segunda ley nos puede proporcionar una restricción adicional en los problemas típicos. Esto se traduce en que podemos obtener más información de un número menor de datos. Veamos por ejemplo como podríamos calcular el trabajo en un proceso reversible. Ya habíamos obtenido la ecuación (6.13):

$$dh = Tds + vdp$$

Si añadimos las restricciones de que el proceso sea adiabático, reversible y estacionario, el cambio de entropía será nulo ($ds=0$) quedando

$$dh = vdp$$

que integrando queda

$$h_s - h_e = \int v dP$$

Siendo el trabajo para un proceso adiabático en estado estacionario

$$\dot{W} = \dot{m}(h_e - h_s)$$

queda

$$\dot{W} = \dot{m} \int v dP \quad 7.5$$

se debe tener cuidado de observar las restricciones impuestas al hacer la integración. La ecuación será válida sólo para procesos estacionarios isentrópicos (turbinas, compresores, y bombas ideales). En el caso particular de las bombas, ya que éstas trabajan en general con líquidos, los cuales son poco compresibles, se puede considerar que la densidad se mantiene constante, el volumen específico es entonces independiente de la presión y puede salir de la integral. Se obtiene la siguiente expresión:

$$\dot{W} = \dot{m}v(P_e - P_s) \quad 7.6$$

Tomando en cuenta la relación anterior es fácil comprender como en un ciclo de potencia (por ejemplo un ciclo Rankine) la generación de potencia en la turbina es siempre mayor que el consumo en el compresor, ya que siendo el caudal másico y la diferencia de presiones casi las mismas en los dos equipos, el volumen específico del vapor con el cual opera la

turbina es órdenes de magnitud mayor que el del líquido con el cual lidia la bomba.

Las ecuaciones anteriores son para potencia mecánica (trabajo por unidad de tiempo). No deben confundirse con las ecuaciones de trabajo de un sistema cerrado.

Otro ejemplo muy usado es el del cálculo de las propiedades de un fluido incompresible al pasar por tuberías. Este proceso es claramente reversible e isotérmico si despreciamos la fricción en la tubería. La primera ley para este proceso, tomando en cuenta que se trata de un flujo estacionario queda reducida a:

$$\dot{Q} + \dot{m}_e \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right)_e = \dot{m}_s \left(h + \frac{1}{2} \text{vel}^2 + gz \right)_s$$

y la segunda ley expresa que:

$$\dot{m}_e s_e + \frac{\dot{Q}}{T} = \dot{m}_s s_s$$

Sustituyendo términos y reordenando se obtiene:

$$(h_s - h_e) + \frac{1}{2} (\text{vel}_s^2 - \text{vel}_e^2) + g(z_s - z_e) - T(s_s - s_e) = 0$$

Desafortunadamente los entalpiómetros y entropiómetros no existen, por lo que esta expresión es de poca utilidad práctica. Por otra parte, la relación termodinámica: $dh = Tds + v dP$ se

puede integrar fácilmente para este proceso reversible, isotérmico y con un fluido incompresible ($v = \text{constante}$), resultando:

$$(h_s - h_e) - T(s_s - s_e) = v(P_s - P_e)$$

sustituyendo nos queda una expresión donde las variables involucradas son todas directamente mensurables:

$$v(P_s - P_e) + \frac{1}{2}(vel_s^2 - vel_e^2) + g(z_s - z_e) = 0$$

Esta última expresión es popular en la mecánica de fluidos y se conoce como la **ecuación de Bernoulli**. Reordenada, se expresa comúnmente como una suma de términos cuyas dimensiones son de longitud, permitiendo expresar pérdidas de presión y velocidad en factores con unidades de metros o pies:

$$\frac{\Delta P}{\rho g} + \frac{vel_s^2}{2g} - \frac{vel_e^2}{2g} + \Delta z = 0 \quad 7.7$$

Eficiencia real

Hasta ahora hemos medido la eficiencia de máquinas térmicas comparándolas con máquinas que sabemos no pueden existir.

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_A|} < 1$$

Una máquina térmica con eficiencia unitaria (100%) violaría la segunda ley (principio de Kelvin-Planck). Aun una máquina reversible, que es la de mayor eficiencia, tendría una eficiencia menor que la unidad y dependiente de las temperaturas entre las cuales opere. Esta forma de medir eficiencias no nos dice nada a primera vista sobre que tan lejos estamos de un comportamiento ideal. A nivel de ingeniería esta clase de definición puede resultar confusa y engañosa. Por otra parte, este enfoque solo es aplicable a ciclos y no a equipos discretos.

Si nosotros nos referimos a eficiencia como la relación del trabajo que produce una máquina con respecto al máximo posible que puede producir (por ejemplo con una máquina reversible) obtenemos la **eficiencia real** (η).

$$\eta = \frac{\text{trabajo producido}}{\text{trabajo máximo posible}}$$

La eficiencia real no puede ser del 100% ya que no se pueden producir máquinas reversibles, sin embargo sus valores reflejan que tan cerca estamos de un funcionamiento ideal. Por ejemplo, el decir que un sistema tiene una eficiencia térmica del 25% ($\eta = 0,25$) no nos dice mucho hasta que no calculemos la eficiencia de un ciclo de Carnot equivalente y comparemos dichos números. Si por el contrario, nos informan que el sistema

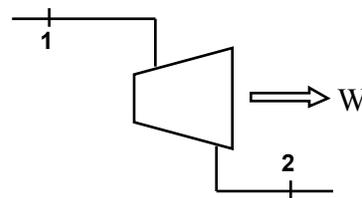
tiene una eficiencia real del 90% ($\eta = 0,90$) sabremos que está cerca de un comportamiento ideal.

Muchos equipos que presentan intercambio de trabajo con el medio se diseñan de manera de trabajar adiabáticamente (turbinas, compresores, etc.). El trabajo máximo posible corresponderá a aquel realizado bajo condiciones reversibles, que en estos procesos implica un comportamiento isentrópico. Es conveniente definir una eficiencia isentrópica⁴⁸ como la relación del trabajo producido entre el trabajo que se produciría si el proceso fuera isentrópico:

$$\eta_s = \frac{\text{trabajo real producido}}{\text{trabajo obtenible bajo condiciones isentrópicas}}$$

Por ejemplo, para una turbina, si los estados (1) y (2) se conocen, la potencia generada se puede evaluar usando la primera ley:

$$\dot{W}_{\text{real}} = \dot{m}(h_1 - h_2) + \dot{Q}$$



Para evaluar el trabajo que se realizaría de manera isentrópica, se aplica la primera ley entre el estado (1) y un nuevo estado final (2s) que sería la salida si la turbina esta fuese adiabática reversible. (O sea, sustituycamos la turbina por otra

⁴⁸ La eficiencia isentrópica se llama a veces eficiencia de segunda ley (η_{II}) a diferencia de la eficiencia de primera ley (η_I) que nosotros definimos como eficiencia de máquina térmica.

que sea más eficiente; está claro que la salida cambiará). Este nuevo estado debe tener la misma entropía que el estado (1). Pero falta otra propiedad para determinar el estado. La temperatura (2s) no podría ser la misma que (1) pues el proceso no es isotérmico (en el mejor de los casos es adiabático). La entalpía no podrá ser igual pues eso implica que no habría producción de trabajo. El estado (2s) se termina de definir con la presión de descarga de la turbina, que en general es un parámetro de diseño.

$$s_{2s} = s_1$$

$$P_{2s} = P_2$$

Con estos datos se puede calcular el trabajo isentrópico y la eficiencia isentrópica:

$$\dot{W}_{\text{isentrópico}} = \dot{m}(h_1 - h_{2s})$$

$$\eta_s = \frac{\dot{W}_{\text{real}}}{\dot{m}(h_1 - h_{2s})}$$

Para el caso de un equipo adiabático, se reduce a

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$

En equipos de compresión, en los cuales la potencia es suministrada al equipo, la operación isentrópica representa la

mínima potencia suministrable y por lo tanto la eficiencia isentrópica se calcula como

$$\eta_s = \frac{\dot{W}_s}{\dot{W}_{\text{real}}}$$

donde W_s se refiere al trabajo isentrópico.

Ejemplo: *Turbina real*

Una turbina adiabática con eficiencia isentrópica del 80% se alimenta con vapor de agua a 6 MPa y 600 °C y descarga a la mitad de la presión. Halle el trabajo que produce la turbina.

Solución: Llamando a la corriente de entrada (1) y a la salida (2), podemos calcular el trabajo que produciría esta turbina si fuese isentrópica. En ese caso las propiedades energéticas de entrada (a 6 MPa y 600 °C) serían:

$$h_1 = 3658,4 \text{ kJ/kg} ; s_1 = 7,4599 \text{ kJ/kg.K}$$

Si sustituyéramos la turbina por una de comportamiento isentrópico, esta descargaría una corriente (2s) definida por una presión de 3 MPa y una entropía $s_{2s} = s_1 = 7,4599 \text{ kJ/kg.K}$. Esta corriente tendría una entalpía de

$$h_{2s} = 3406,14 \text{ kJ/kg}$$

El trabajo que se produciría con una turbina isentrópica es:

$$\dot{w}_s = (h_1 - h_{2s}) = 252,26 \text{ kJ / kg}$$

Por lo tanto el trabajo que realmente produce la turbina es de

$$\dot{w}_{\text{real}} = \eta \dot{w}_s = 0,8 \cdot 252,26 \text{ kJ / kg} = 201,81 \text{ kJ / kg}$$

Debe quedar claro que esta corriente (2s) es ficticia y no se encuentra en el proceso real. la verdadera corriente (2) tiene una entalpía de

$$h_2 = (h_1 - \dot{w}_{\text{real}}) = 3456,6 \text{ kJ / kg}$$

correspondiente a un vapor a 500 °C

Problemas:

7.1 Un tanque rígido y aislado térmicamente contiene vapor de agua sobrecalentado a 1,8 MPa y 350 °C. Una válvula se abre dejando que escape el vapor. Se puede suponer que en todo instante de tiempo el vapor que permanece dentro del tanque sufre una expansión reversible y adiabática. Determine la cantidad porcentual de vapor que ha salido del tanque cuando el vapor dentro del tanque llega al estado de saturación.



7.2 Una caja de cambios de un carro recibe 100 kW de potencia por el eje de entrada y suministra 95 kW por el eje de salida. Si la carcasa de la caja está a 70 °C determine la generación de entropía en el sistema.

7.3 Se comprime aire desde un estado en el cual se encuentra a 100 kPa y 27 °C hasta un estado en el cual la presión es de 500 kPa y la temperatura de 177 °C. ¿Puede este proceso ocurrir adiabáticamente? Si la respuesta es afirmativa calcule el trabajo por unidad de masa de aire comprimido; en caso contrario determine la dirección de la transferencia de calor.

7.4 Una manera de precalentar una corriente de agua antes de que entre a una caldera es mezclar la corriente de agua fría con otra de vapor caliente, de modo de producir una sola corriente tibia. Se desea obtener 2 kg/s de agua a 800 kPa y 150 °C a partir de la mezcla de un vapor de 90% de calidad y 800 kPa y agua líquida a 30 °C y la misma presión. Si la mezcla se lleva a cabo a través de un proceso en estado estacionario y adiabáticamente, calcule la generación de entropía de este proceso.

7.5 Se posee una pequeña bombona de 20 L que contiene helio a una temperatura de 27 °C y una presión de 2 MPa. Se plantea usarla para llenar un globo de feria esférico inicialmente

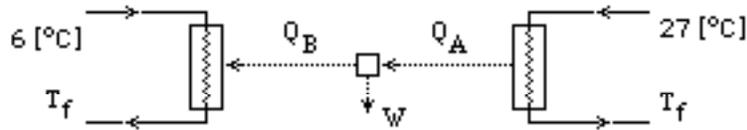
vacío hasta un diámetro final de 30cm. Para ello se coloca entre la bombona y el globo una válvula entrecerrada que permita reducir la presión de la bombona. La presión dentro del globo viene dada por la siguiente expresión:

$$P_{\text{globo}} = kD \quad \text{donde} \quad k = 3 \text{ MPa/m}$$

Si todo el proceso es adiabático, calcule la temperatura final del tanque y del globo y el cambio de entropía del universo. Para efectos de simplificar el problema se puede aproximar como reversible el proceso de vaciado dentro de la bombona.

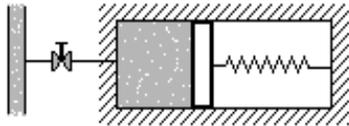
7.6 Considere un difusor en el cual entra vapor de agua a 200 kPa y 200 °C con una velocidad de 700 m/s y sale con una velocidad 10 veces menor. ¿Cuál es la temperatura y presión de salida del difusor?

7.7 En algunas partes del planeta existen corrientes oceánicas de diferentes temperaturas que entran en contacto súbitamente. Ejemplos de estas son las corrientes de Humboldt en el océano Pacífico que se encuentra con otra corriente de mayor temperatura cerca del Callao en las costas del Perú. Otro ejemplo se halla en Ciudad del Cabo, Sudáfrica donde la corriente Bengela de apenas 6 °C se encuentra con la corriente tibia de Angulha que registra 27 °C. Se ha propuesto obtener trabajo útil a partir de estas corrientes. Para ello se ha pensado en un esquema como el de la figura:



¿ Qué cantidad de trabajo se podría producir tomando caudales iguales de ambas corrientes?

7.8 Aire de una línea a 12 MPa y 15 °C fluye a un tanque rígido de 500 L que inicialmente contiene aire a condiciones ambientales, 100 kPa y 15 °C. Este proceso ocurre rápidamente y es esencialmente adiabático. La válvula se cierra cuando la presión interna llegue a un cierto valor P_2 . Eventualmente el tanque se enfría hasta la temperatura ambiental y la presión interna llega a 5 MPa. ¿Cuál es la presión P_2 ? ¿Cuál es el cambio de entropía neto para el proceso completo?



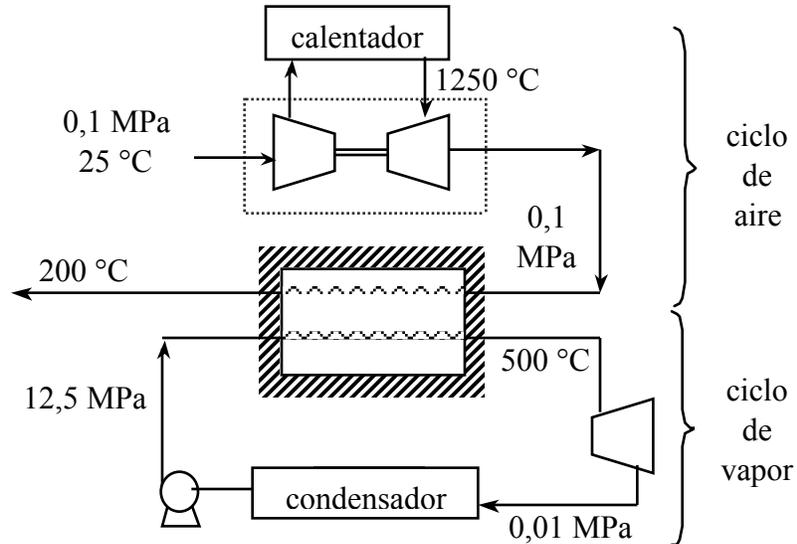
7.9 Considere el cilindro de la figura. El cilindro está dividido en dos compartimientos por un pistón adiabático sin fricción. El compartimiento de la izquierda, que inicialmente contiene 0,1 kg de vapor de agua saturado a 0,15 MPa se conecta mediante una válvula a una línea de vapor a 250 °C y 0,8 MPa. El compartimiento de la derecha está lleno inicialmente 0,01 kg de vapor saturado y contiene un resorte de comportamiento ideal que inicialmente toca pero no ejerce ninguna fuerza sobre el pistón.

La válvula se abre hasta que se logre un equilibrio mecánico entre el vapor de la línea y los contenidos del cilindro, momento en el cual se cierra. Si todo el proceso es adiabático, se desea determinar: a) la masa que entra al cilindro. b) el trabajo hecho sobre el cilindro por el vapor del compartimiento izquierdo. c) la distancia que recorre el pistón. La constante del resorte es de 22,5 N/m y el área del pistón es de $0,013 \text{ m}^2$.

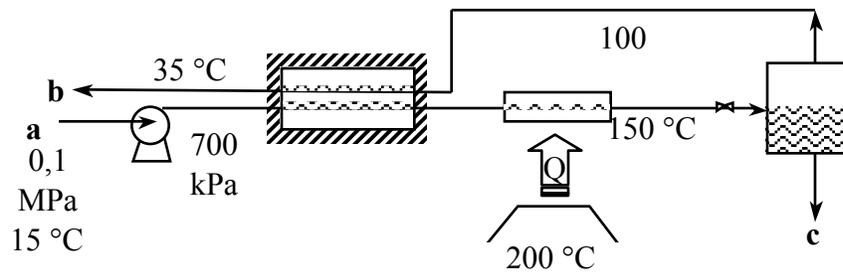
7.10 Una técnica utilizada para operar una turbina a capacidad parcial consiste en hacer pasar el vapor de alimentación por una válvula parcialmente cerrada que le disminuya su presión y luego así alimentar la turbina. Considere una línea de vapor a 2 MPa y $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y una turbina adiabática cuya presión de salida está fija a 10 kPa. Se puede considerar que la expansión dentro de la turbina es reversible. Determine: a) la potencia máxima que se puede obtener de la turbina por kilogramo de vapor. (suponga la válvula completamente abierta) b) la presión a la cual debe estrangularse el vapor para que la turbina opere al 80 % de su capacidad. c) Muestre ambos procesos en diagramas T-s.

7.11 Un compresor centrífugo toma aire a condiciones ambientales de 1 bar y $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y lo descarga a 5 bar. ¿Cuál es el mejor estimado que Ud. puede realizar para la temperatura de salida del aire?

7.12 Calcule la potencia neta producida por el siguiente ciclo combinado sabiendo que la relación de compresión del compresor es de 14; el suministro de calor al calentador es de 60 MW y que la bomba se alimenta con líquido saturado.



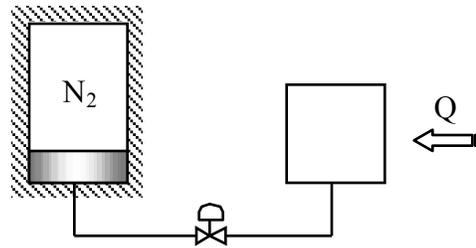
7.13 Considere el siguiente esquema para producir agua potable de agua de mar. Por la corriente (a) entra agua de mar. Por la corriente (c) sale agua con una alta concentración de sal, mientras que por la (b) sale agua potable. La bomba es adiabática y reversible.



Determine a) la fracción de agua potable que se puede producir (m_b/m_a) b) la potencia calórica y mecánica requerida por unidad de masa alimentada al sistema. c) Haga un análisis de segunda ley del sistema (calcule el cambio de entropía del universo).

Para simplificar el problema se pueden aproximar las propiedades termodinámicas del agua salada a las del agua pura.

7.14 Un cilindro aislado contiene dentro de sí un pistón que impide la transferencia de calor. Inicialmente el pistón descansa sobre el fondo del cilindro y el espacio libre es ocupado por 50 L de nitrógeno a 100 kPa y 15 °C. El pistón se conecta a un tanque rígido de 50 L que contiene vapor de agua a 400 kPa y 200 °C. En el momento que las presiones se igualan la válvula que une ambos tanques se cierra. Durante el proceso se transfiere calor al tanque rígido de manera que su temperatura permanezca constante e igual a la ambiental (200 °C).



Si se considera que el nitrógeno se comprime de manera reversible dentro del cilindro, halle a) la presión final; b) la temperatura final en ambas partes del cilindro.

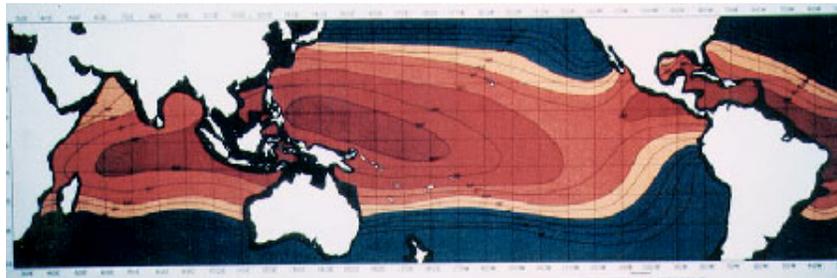
7.15 Se dispone de un tanque (A) que contiene 1 kg de agua líquida en equilibrio con 1 kg de vapor. El tanque A está conectado a la parte inferior de un cilindro (B) por medio de una válvula inicialmente cerrada. El cilindro B posee un pistón adiabático que lo divide y que descansa sobre el piso inferior de dicho cilindro. El compartimiento superior del tanque B está ocupado por aire a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100 kPa estando todo el cilindro térmicamente aislado.

Se abre lentamente la válvula de modo que vapor pase al cilindro B. El tanque A se mantiene a temperatura constante gracias a una transferencia de calor proveniente de una fuente a 500 K. El aire puede considerarse como un gas ideal que sufre un proceso adiabático y reversible. Una vez que el sistema alcance el equilibrio mecánico se desea conocer: a) La presión y temperatura (o calidad) final del aire y del agua. b) El calor transferido el cambio de entropía depende de la trayectoria empleada.

b) La entropía del al agua durante el proceso. c) El cambio de entropía del universo.

DATOS: masa del pistón: 10 kg; volumen de (A): 0,1014 m³; área del pistón: 0,1 m²; volumen total de (B): 0,1 m³

7.16 Una planta OTEC (“ocean thermal energy conversion”) permite aprovechar la diferencias de temperatura que existen entre el fondo y la superficie del mar. En el mundo existen algunas de estas plantas en operación de manera experimental. Como se ve en el mapa de diferencias medias de temperatura, el mar Caribe es un punto ideal para esta aplicación



Frente a las costas de Venezuela, la temperatura del agua de mar es de aproximadamente 20 °C y 500 m más abajo la temperatura llega a 4 °C. ¿Cual es su mejor estimado sobre la eficiencia de una planta OTEC operando bajo estas condiciones? Si Ud considera que se debe suministrar trabajo a una bomba para extraer agua de estas profundidades, calcule el caudal mínimo de agua necesario para operar una planta comercial de 10 MW de potencia neta.

7.17 Ud. ya ha resuelto suficientes problemas por hoy. Váyase a su casa y descanse.

7.18 Analice si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) Entre dos estados dados universo se mantiene constante.
- c) Los procesos reversibles son siempre más eficientes que los irreversibles.
- d) Es imposible que un sistema cerrado disminuya su entropía.
- e) Un proceso adiabático y reversible siempre es isentrópico.
- f) La entropía es una forma de energía.
- g) Para un gas ideal que sufre un proceso isobárico el cambio de entropía depende solo de la variación de temperatura.
- h) Los procesos irreversibles violan la segunda ley de la termodinámica.
- i) Los procesos isentrópicos son siempre reversibles.
- j) Un proceso irreversible puede ser isentrópico.
- k) Es imposible que Ud. no pase el curso.

7.19 Considere el siguiente sistema aislado. Masas iguales de un mismo gas de comportamiento ideal se encuentran repartidas en los compartimientos (A) y (B), separadas por una pared metálica que garantiza una igualdad de temperaturas. Inicialmente la presión en (A) es el doble que la de (B). Si repentinamente se abre la válvula que une los compartimientos, calcule el aumento

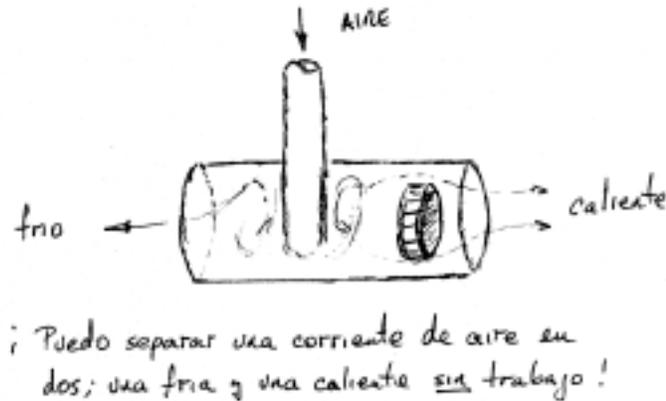


de entropía por unidad de masa en el sistema. Considere que $C_p = 1 \text{ kJ/kg K}$ y $C_v = 0,7 \text{ kJ/kg K}$.

7.20 ¿Cuál es la temperatura mínima final durante un proceso de compresión adiabática de amoníaco inicialmente a 30 psia y 90% de calidad hasta una presión de 186 psia?

7.21 ¿Qué es la contaminación térmica? ¿Qué tiene que ver con la segunda ley de la termodinámica? ¿Es acaso la contaminación térmica inevitable?

7.22 Mi amigo Toto vino emocionado el otro día, diciendo que descubrió un dispositivo sencillo sin partes móviles que permite separar una corriente de aire en dos distintas, una a alta temperatura y otra de baja temperatura.



De lo que le entendí es que el aire entra en un tubo de manera tangencial, creando una especie de remolino. Uno de los

extremos del tubo está totalmente despejado y otro está algo obturado con un tapón, pero permite la salida de aire. Por la parte despejada sale aire frío (dice él). En su emoción, me hizo un esquema del equipo en una servilleta y salió corriendo a patentarlo.

Observando su prototipo, veo que la entrada de aire proviene de un compresor 300 kPa y 40 °C. Por el lado derecho (el caliente) sale el 60% de la masa a 50 °C. Halle la temperatura de la corriente fría. ¿Viola este proceso la segunda ley?

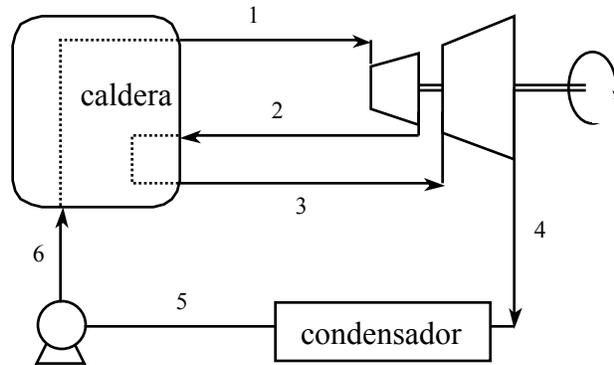
Si tenemos dos corrientes a temperaturas distintas, podríamos operar una máquina térmica entre ellas dos y así obtener trabajo. Según Toto este trabajo sería “gratis” ya que las corrientes se separan “solás”. ¿Se hará millonario Toto con esta idea?

7.23 Considere el siguiente ciclo de potencia que opera con vapor de agua. El vapor de agua sale de la caldera a 500 °C (estado 1) y alimenta la primera etapa de una turbina, expandiéndose hasta 0,8 MPa y 200 °C (estado 2). Esta corriente se recalienta hasta 400 °C (estado 3) antes de entrar a la segunda etapa de la turbina, donde se expande hasta la presión del condensador, 10 kPa. Del condensador se obtiene una corriente de líquido saturado.

Si la potencia total producida por ambas turbinas es de 1 MW, determine:

- (a) Presión de la corriente 1

- (b) Flujo másico de vapor
- (c) Eficiencia del ciclo
- (d) Diagrama T-s del proceso

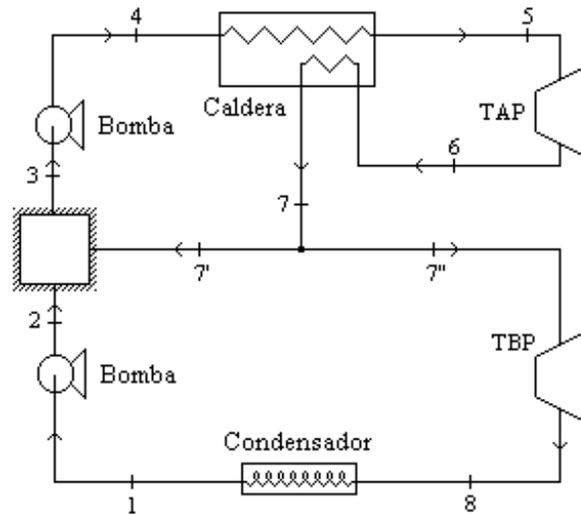


Datos adicionales:

- La eficiencia isentrópica de cada etapa de la turbina es de 85%
- Suponga que la bomba es reversible y adiabática
- No hay caídas de presión en el condensador ni en la caldera
- Ambas etapas de la turbina operan de forma adiabática

7.24 El ciclo mostrado en la figura opera con un precalentador abierto de alimentación de agua. La caldera opera a 5 MPa produciendo vapor a una temperatura de 500 °C (corriente 5). La turbina de alta presión descarga a una presión de 1 MPa, y el condensador opera a una presión de 100 kPa. Las corrientes de entrada a las bombas son de líquido saturado, y la turbina de baja presión descarga vapor saturado. Suponiendo

que las bombas y turbinas son ideales, calcule: a) la temperatura de la corriente 7., b) la fracción del flujo másico de 7' c) la eficiencia térmica del ciclo. d) dibuje el diagrama T-s del ciclo.

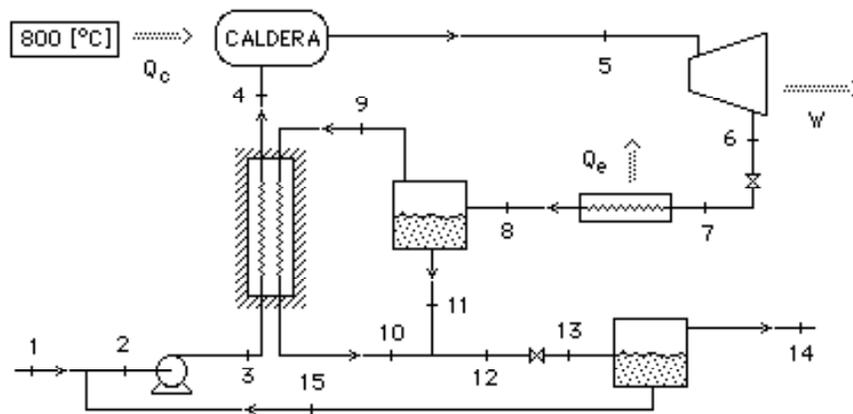


7.25 Resuelva el ejemplo de la página 185 (vaciado de un tanque) considerando que el aire que permanece dentro del mismo sufre una expansión isentrópica ($s_{\text{final}} = s_{\text{inicial}}$).

7.26 En el ciclo mostrado en la figura se alimenta con agua a 0,1 MPa y 25°C. Utilizando los siguientes datos calcule el flujo másico de alimentación y el cambio de entropía del universo:

- la bomba es adiabática, consume 48 kW de potencia y el flujo másico que circula por ella es de 1 kg/s
- solo hay intercambio de calor en la caldera y el enfriador

- el enfriador opera a presión constante de 1 MPa y produce una corriente de 80% de calidad (corriente 8)
- solo existe variación de presión en la caldera, las válvulas, la bomba y la turbina
- la turbina tiene una eficiencia isentrópica del 80% y descarga a 2 MPa
- las corrientes 10 y 15 son de líquido saturado
- el ciclo opera en estado estacionario
- la corriente 5 está a 6 MPa y 600 °C



Este no es el final.

No es ni siquiera el comienzo del final.

Es solo el final del comienzo.

Winston Churchill