



TEMA I.1.- PRINCIPIO 0 DE LA TERMODINÁMICA

CONTENIDOS

- I.1.1. Introducción: Termodinámica, transmisión del calor e Ingeniería.
- I.1.2. Los conceptos de sistema termodinámico, estado y proceso.
- I.1.3. El equilibrio térmico y el Principio Cero.
- I.1.4. El concepto de temperatura y su medida.
- I.1.5. Propiedades térmicas de una sustancia pura.

La **termodinámica** es una parte de la física, por lo que no contempla cambios en la naturaleza de la sustancias. Nació del estudio del potencial de los cuerpos calientes de producir trabajo; de ahí la etimología del término: “*therme*” (calor) + “*dynamis*” (fuerza). Pero en la actualidad abarca el estudio de las **propiedades de las sustancias**, su relación, y la **energía** involucrada en los procesos de cambio de estado.

Sistema termodinámico

- Es el objeto de estudio: cualquier cuerpo o conjunto de materia de interés, que destacamos respecto a su entorno real o imaginariamente.

Entorno

- Todo lo externo al sistema.

Frontera

- Limita el sistema para distinguirlo del entorno, luego puede ser real o imaginaria. Dependiendo de sus características, permitirá o no distintas interacciones sistema-entorno.

Universo

- Es el todo; el conjunto sistema + entorno.

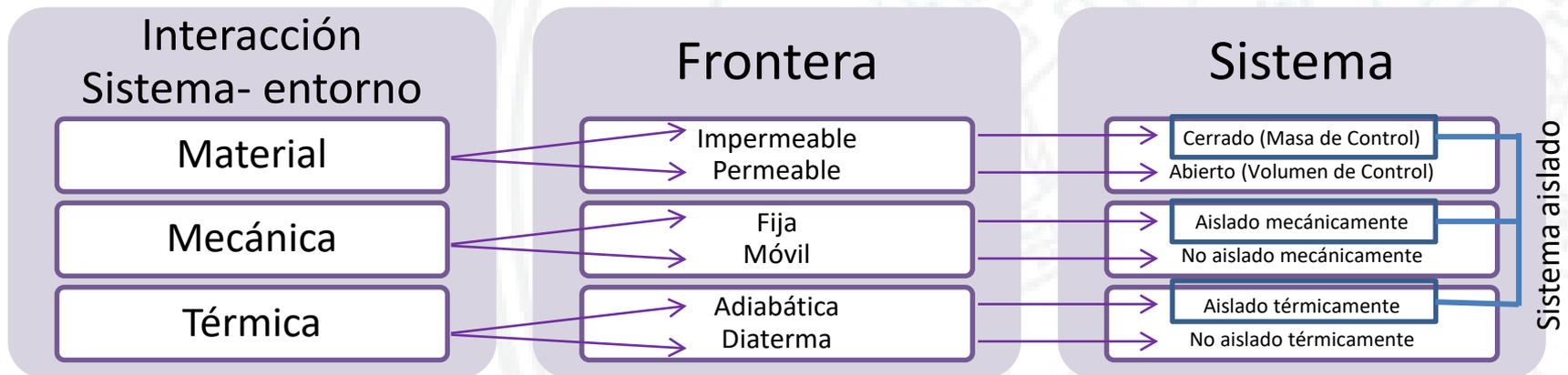


TABLE 1–1

The seven fundamental (or primary) dimensions and their units in SI

Dimension	Unit
Length	meter (m)
Mass	kilogram (kg)
Time	second (s)
Temperature	kelvin (K)
Electric current	ampere (A)
Amount of light	candela (cd)
Amount of matter	mole (mol)

TABLE 1–2

Standard prefixes in SI units

Multiple	Prefix
10^{12}	tera, T
10^9	giga, G
10^6	mega, M
10^3	kilo, k
10^2	hecto, h
10^1	deka, da
10^{-1}	deci, d
10^{-2}	centi, c
10^{-3}	milli, m
10^{-6}	micro, μ
10^{-9}	nano, n
10^{-12}	pico, p

Fuente: *Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition.* Yunus A. Cengel, Michael A. Boles

Magnitudes fundamentales

- Son las dimensiones básicas como masa, m (SI: kg); tiempo, t (SI: s); temperatura, T (SI: K); ...

Magnitudes secundarias

- Son aquellas dimensiones que se pueden expresar en términos de las primarias. Algunos ejemplos son: velocidad, v (SI: m/s); energía, E (SI: J); volumen, V (SI: m³);...

HOMOGENEIDAD DIMENSIONAL: toda ecuación debe ser dimensionalmente homogénea.

Las propiedades termodinámicas se encuentran interrelacionadas, y conocidas el número de variables independientes necesarias pueden determinarse el resto a través de gráficas, tablas, o ecuaciones matemáticas.

El Volumen (m^3) es propiedad extensiva

$$v = \frac{V}{M} [=] \frac{m^3}{kg}$$

↓ $\times P_M$

$$v_m = \frac{V}{n} [=] \frac{m^3}{mol}$$

Propiedad termodinámica o Variable de estado

- Es toda aquella magnitud que utilizamos para definir el estado de un sistema, y cuyo valor no depende de la historia del mismo antes de dicho estado actual (masa, presión,...).

Propiedades extensivas

- El valor de una propiedad extensiva depende de la cantidad de materia (masa, volumen, energía...), ya que es suma de cada porción infinitesimal del sistema. No dependen por lo tanto de la posición del sistema, pero sí del tiempo. Para trabajar con el valor de estas propiedades independientemente de la cantidad de materia, se expresan por unidad de masa (**propiedades específicas**) o en base molar (**propiedades molares**).

Propiedades intensivas

- Una propiedad intensiva no depende del tamaño del sistema, pero por lo tanto sí puede variar de un punto a otro del mismo, además de con el tiempo.

Las propiedades Presión (P), volumen específico (v) y Temperatura (T) están interrelacionadas y resultan clave en la descripción del estado de una sustancia simple compresible.

La interdependencia de las tres variables queda reflejada en la **superficie P-v-T**. En las condiciones en las que solo puede existir en equilibrio una única fase (región de sólido, líquido o vapor), el estado de la sustancia queda determinado por 2 de estas variables.

En la **regiones bifásicas** en la que coexisten líquido+vapor, sólido+líquido o sólido+vapor, correspondientes a **cambios de estado de agregación** (vaporización, fusión y sublimación), es preciso conocer siempre el volumen específico.

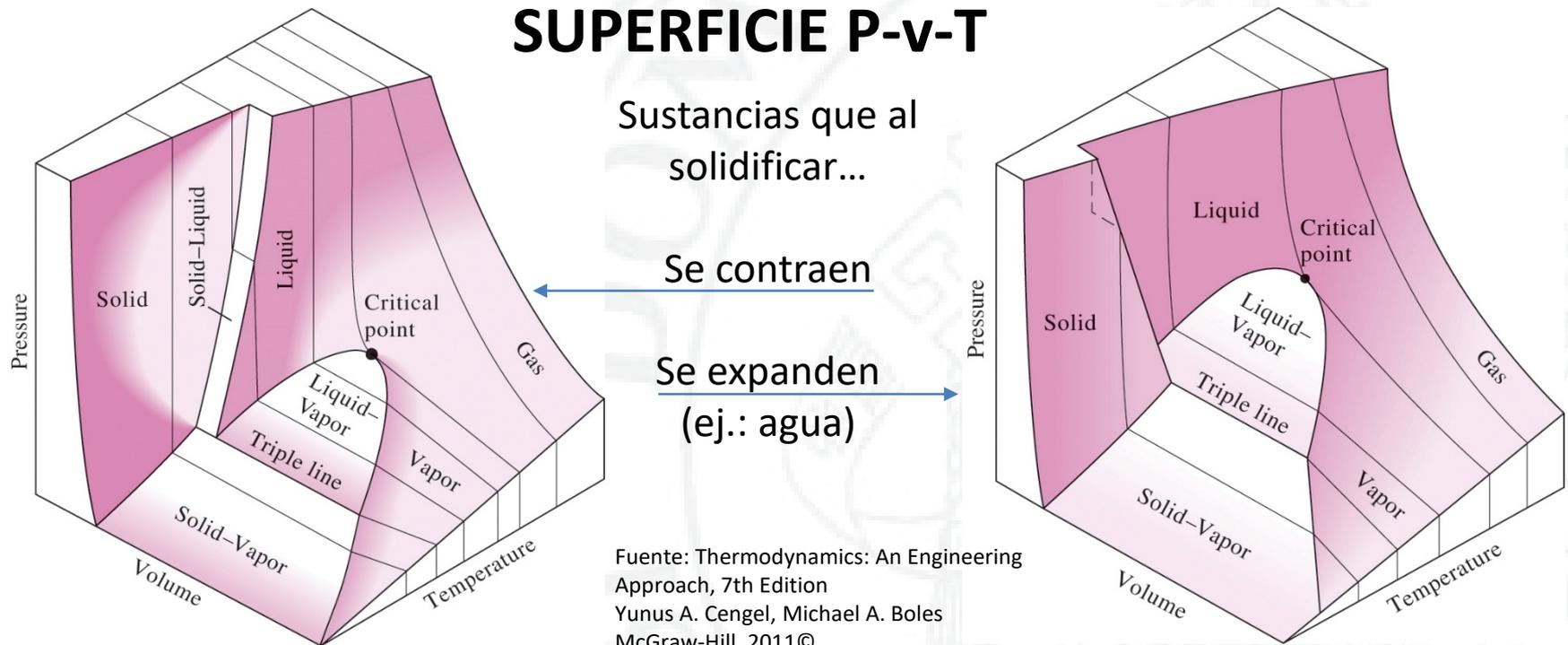


DIAGRAMA T-v

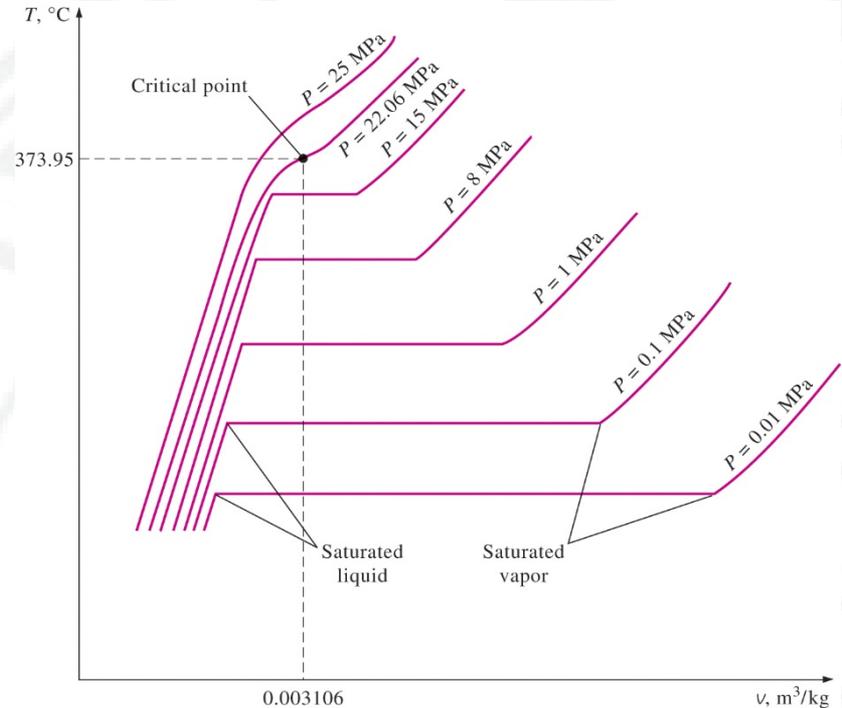
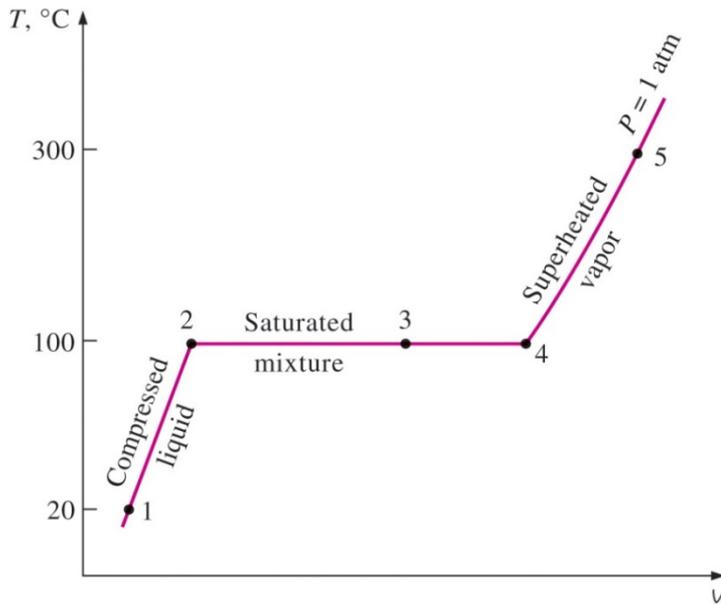


Diagrama T-v: construcción a partir de evoluciones isóbaras (valores numéricos para el agua)

Fuente: Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition
Yunus A. Cengel, Michael A. Boles
McGraw-Hill, 2011©

DIAGRAMA P-T (“diagrama de fases”)

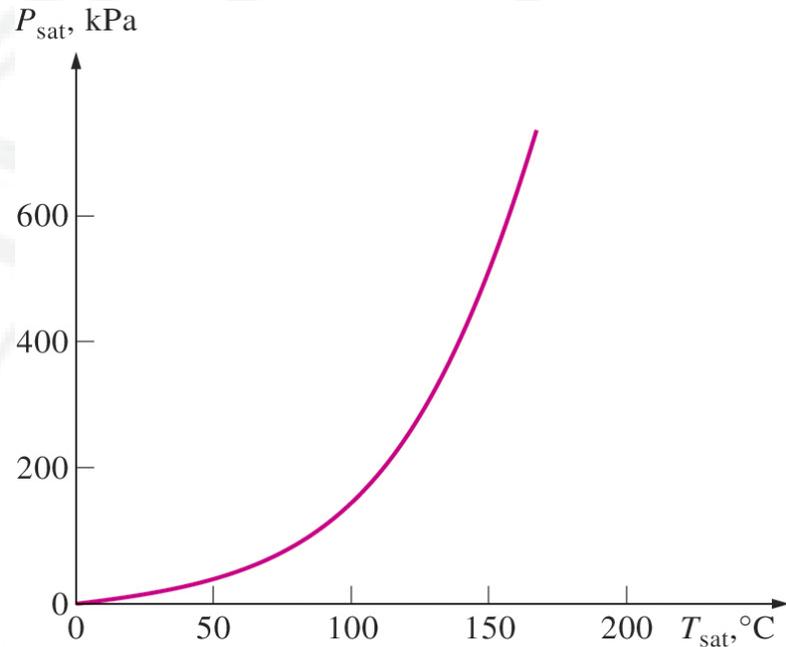
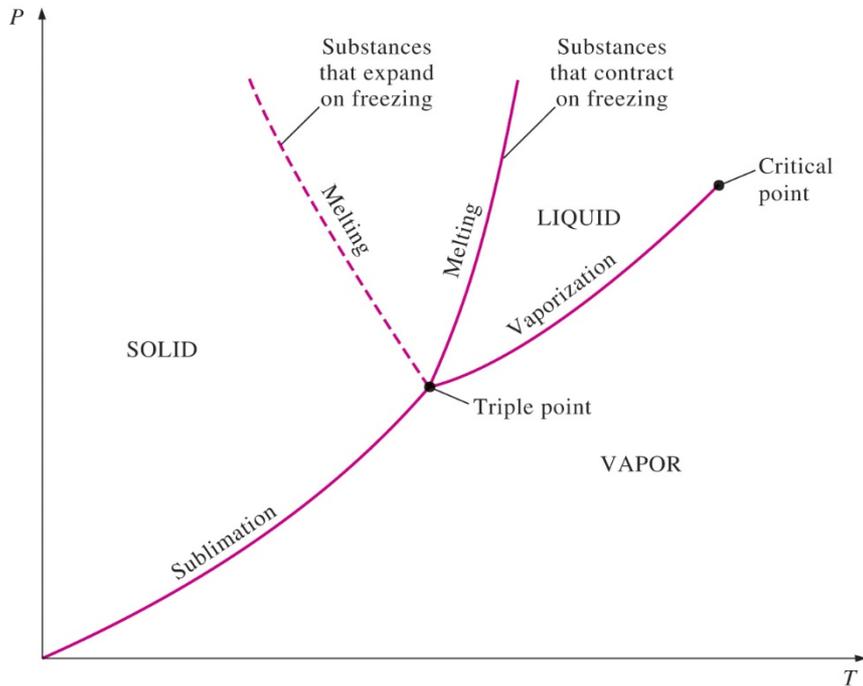


Diagrama P-T de una sustancia pura (que en la solidificación expanda –línea discontinua- o contraiga, como el agua – línea continua).

Fuente: Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition
Yunus A. Cengel, Michael A. Boles
McGraw-Hill, 2011©

Diagrama P-T: curva de vaporización (valores numéricos para el agua)

Fuente: Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition
Yunus A. Cengel, Michael A. Boles
McGraw-Hill, 2011©

DIAGRAMA P-v

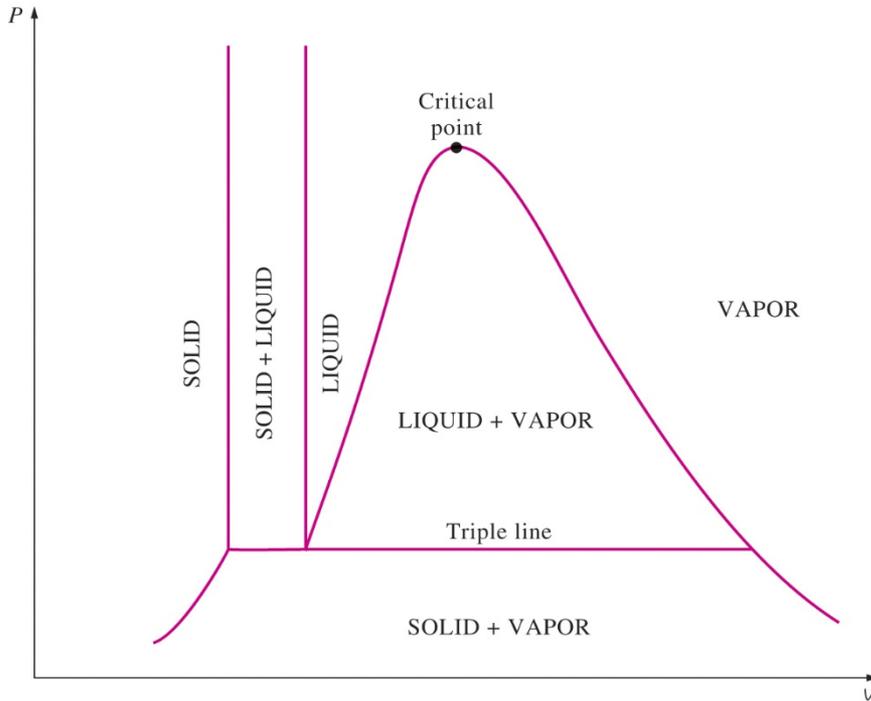


Diagrama P-v de una sustancia pura que en la solidificación contrae.

Fuente: Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition
Yunus A. Cengel, Michael A. Boles
McGraw-Hill, 2011©

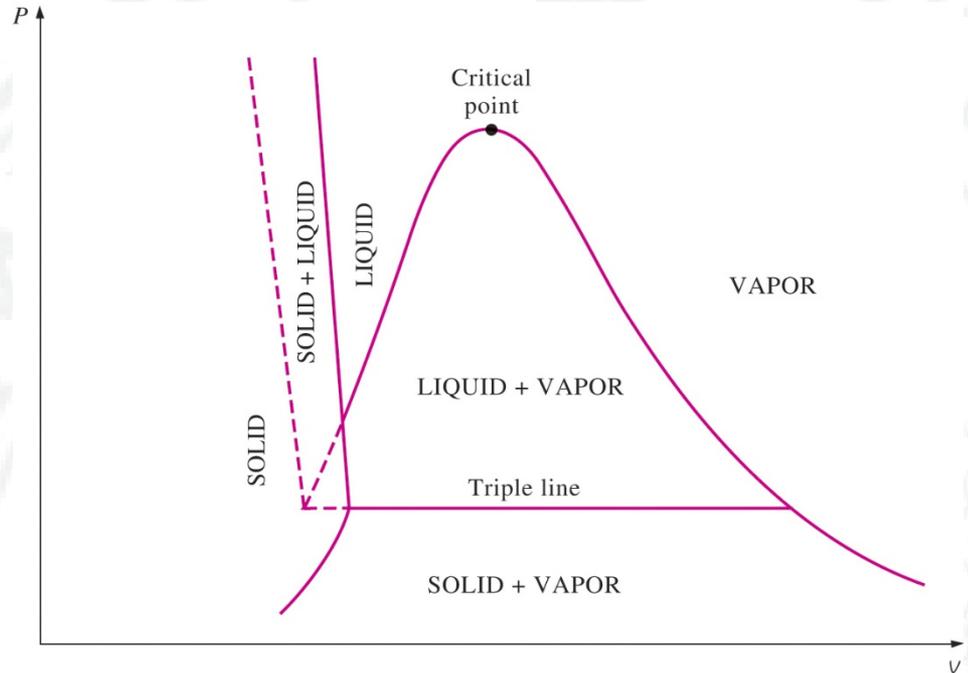


Diagrama P-v de una sustancia pura que en la solidificación expande (ej.: agua).

Fuente: Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition
Yunus A. Cengel, Michael A. Boles
McGraw-Hill, 2011©

Para la mayor parte de las sustancias, existen **tablas de valores experimentales** de las distintas propiedades termodinámicas para valores fijados de presión y temperatura. Estos datos experimentales son siempre la herramienta más precisa para determinar el estado de una sustancia.

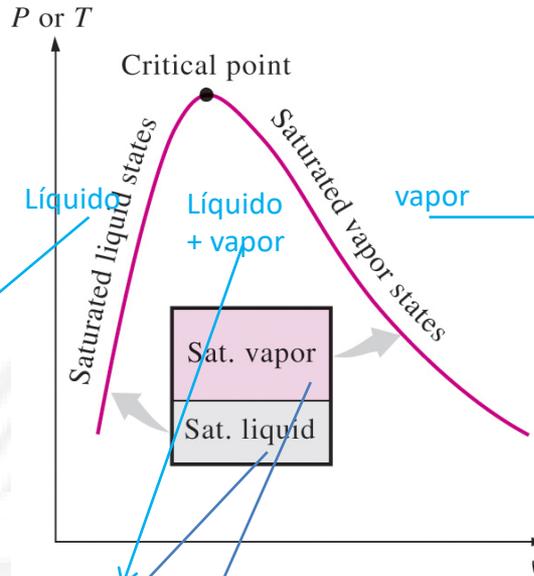


Tabla A.5 Propiedades del agua, líquido subenfriado

T °C	$v \times 10^3$ m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$p = 25 \text{ bar} = 2,5 \text{ MPa}$ ($T_{\text{sat}} = 233,99^\circ\text{C}$)				
20	1,0006	83,80	86,30	,2961
40	1,0067	167,25	169,77	,5715
80	1,0280	334,29	336,86	1,0737
100	1,0423	418,24	420,85	1,3050
140	1,0784	587,82	590,52	1,7369
180	1,1261	761,16	763,97	2,1375
200	1,1555	849,9	852,8	2,3294
220	1,1898	940,7	943,7	2,5174
Sat.	1,1973	959,1	962,1	2,5546

Tabla A.2 Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de temperaturas

Temp. °C	Presión bar	Volumen específico m ³ /kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg		Entropía kJ/kg · K		Temp. °C	
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f		Vapor sat. s_g
.01	0,00611	1,0002	206,136	0,00	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562	.01
4	0,00813	1,0001	157,232	16,77	2380,9	16,78	2491,9	2508,7	0,0610	9,0514	4
5	0,00872	1,0001	147,120	20,97	2382,3	20,98	2489,6	2510,6	0,0761	9,0257	5
6	0,00935	1,0001	137,734	25,19	2383,6	25,20	2487,2	2512,4	0,0912	9,0003	6
8	0,01072	1,0002	120,917	33,59	2386,4	33,60	2482,5	2516,1	0,1212	8,9501	8
10	0,01228	1,0004	106,379	42,01	2389,2	42,01	2477,7	2519,8	0,1510	8,9008	10

Tabla A.3 Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m ³ /kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg		Entropía kJ/kg · K		Presión bar	
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f		Vapor sat. s_g
0,04	28,96	1,0040	34,800	121,45	2415,2	121,46	2432,9	2554,4	0,4226	8,4746	0,04
0,06	36,16	1,0064	23,739	151,53	2425,0	151,53	2415,9	2567,4	0,5210	8,3304	0,06
0,08	41,51	1,0084	18,103	173,87	2432,2	173,88	2403,1	2577,0	0,5926	8,2287	0,08
0,10	45,81	1,0102	14,674	191,82	2437,9	191,83	2392,8	2584,7	0,6493	8,1502	0,10
0,20	60,06	1,0172	7,649	251,38	2456,7	251,40	2358,3	2609,7	0,8320	7,9085	0,20
0,30	69,10	1,0223	5,229	289,20	2468,4	289,23	2336,1	2625,3	0,9439	7,7686	0,30

Tabla A.4 Propiedades del agua, vapor sobrecalentado

T °C	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$p = 0,06 \text{ bar} = 0,006 \text{ MPa}$ ($T_{\text{sat}} = 36,16^\circ\text{C}$)				
Sat.	23,739	2425,0	2567,4	8,3304
80	27,132	2487,3	2650,1	8,5804
120	30,219	2544,7	2726,0	8,7840
160	33,302	2602,7	2802,5	8,9693
200	36,383	2661,4	2879,7	9,1398
240	39,462	2721,0	2957,8	9,2982
280	42,540	2781,5	3036,8	9,4464

Se puede observar que:

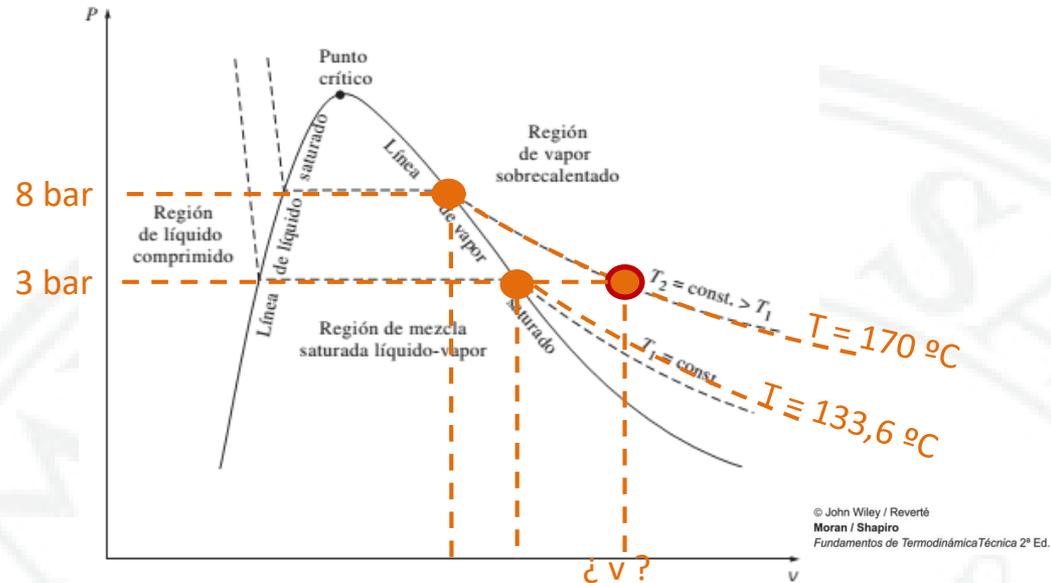
-El calor latente (energía involucrada en el cambio de estado de agregación) de vaporización depende de las condiciones de presión-temperatura.

-Es la diferencia entre la energía del vapor saturado y del líquido saturado en esas condiciones.

Fuentes:
Thermodynamics: An Engineering Approach, 7th Edition
Yunus A. Cengel, Michael A. Boles
McGraw-Hill, 2011©

© John Wiley / Reverté
Moran / Shapiro
Fundamentos de Termodinámica Técnica 2ª Ed.

La clave para escoger la tabla sobre la que leer las propiedades (conocer cuál es el estado de agregación –fase- de la sustancia), es observar las condiciones de saturación (líneas de líquido y vapor saturados).



Ejemplo 1: Determinar el volumen específico del agua a 170°C y 3 bar.

Observamos en la tabla de agua saturada las condiciones de vapor saturado a 170°C se corresponden a 7,917 bar (o a 133,6°C a 3 bar). Luego tenemos vapor sobrecalentado.

Interpolando en la correspondiente tabla, obtenemos:

$$170^{\circ}\text{C} = 160^{\circ}\text{C} \cdot a + 200^{\circ}\text{C} \cdot (1 - a) \rightarrow a = 0,75$$

$$v = 0,651 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot 0,75 + 0,716 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot (1 - 0,75) = 0,667 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad \#$$

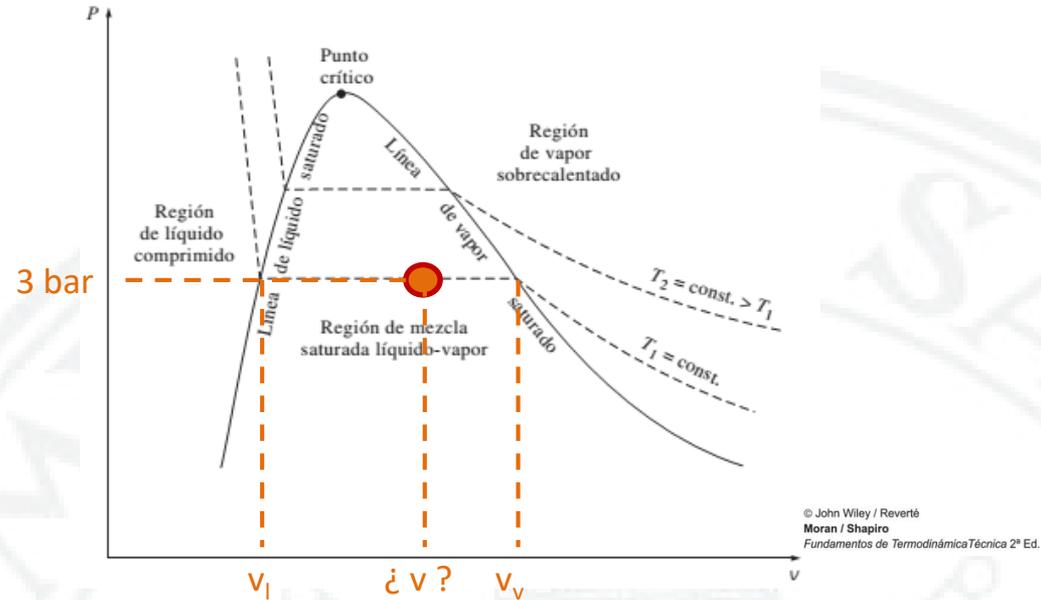
Tabla A.4 Propiedades del agua vapor sobrecalentado

T °C	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
p = 3,0 bar = 0,30 MPa (T _{sat} = 133,55°C)				
Sat.	0,606	2543,6	2725,3	6,9919
120	0,651	2587,1	2782,3	7,1276
200	0,716	2650,7	2865,5	7,3115
240	0,781	2715,1	2947,5	7,4774
280	0,844	2775,4	3028,6	7,6299
320	0,907	2838,1	3110,1	7,7722
360	0,969	2901,4	3192,2	7,9061
400	1,032	2965,6	3275,0	8,0330
440	1,094	3030,6	3358,7	8,1538
500	1,187	3130,0	3486,0	8,3251
600	1,341	3300,8	3703,2	8,5892

En la región bifásica (interior de la campana del diagrama P-v), el equilibrio de fases está reflejado por el **título de vapor**, o relación entre la masa de fase vapor respecto a la masa total de la mezcla bifásica.

$$x = \frac{M_v}{M_l + M_v}$$

Las propiedades extensivas del sistema bifásico son resultado de las propiedades extensivas de cada fase –sistema monofásico- que lo componen:



$$V = V_v + V_l \rightarrow (M_l + M_v) \cdot v = M_v \cdot v_v + M_l \cdot v_l \rightarrow v = \frac{M_v}{M_l + M_v} \cdot v_v + \frac{M_l + M_v - M_v}{M_l + M_v} \cdot v_l = x \cdot v_v + (1 - x) \cdot v_l$$

Ejemplo 2: Determinar el volumen específico de agua saturada a 3 bar, si el título de vapor es 0,4. Observamos en la tabla de agua saturada las condiciones de vapor saturado y líquido saturado a 3 bar.

$$v = 0,6058 \frac{m^3}{kg} \cdot 0,4 + 1,0732 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \cdot (1 - 0,4) = 0,243 \frac{m^3}{kg} \#$$

Tabla A.3 Propiedades de agua saturada (líquido-vapor) Tabla de presiones

Presión bar	Temp. °C	Volumen específico m³/kg		Energía interna kJ/kg		Entalpía kJ/kg			Entropía kJ/kg · K		Presión bar
		Líquido sat. $v_f \times 10^3$	Vapor sat. v_g	Líquido sat. u_f	Vapor sat. u_g	Líquido sat. h_f	Vaporización h_{fg}	Vapor sat. h_g	Líquido sat. s_f	Vapor sat. s_g	
2,50	127,1	1,0875	0,7507	535,10	2537,2	535,37	2181,5	2716,9	1,6072	7,0527	2,50
3,00	133,6	1,0732	0,6058	561,15	2543,6	561,47	2163,8	2725,3	1,6718	6,9919	3,00
3,50	138,9	1,0786	0,5243	583,95	2546,9	584,33	2148,1	2732,4	1,7275	6,9405	3,50
4,00	143,6	1,0836	0,4625	604,31	2553,6	604,74	2133,8	2738,6	1,7766	6,8959	4,00
4,50	147,9	1,0882	0,4140	622,25	2557,6	623,25	2120,7	2743,9	1,8207	6,8565	4,50

Para cualquier gas, el producto Presión por volumen molar ($P \cdot \bar{v}$), a Temperatura constante, se aproxima a un valor límite común cuando se extrapola la Presión a 0, para cualquier temperatura. Este valor es conocido como “**constante universal de los gases**”:

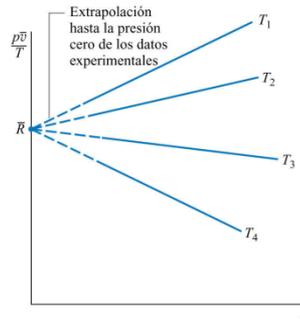
$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P \cdot \bar{v}}{T} = R$$

Su valor experimental, en distintas unidades, es:

- R = 8.314 J/(mol·K)
- R = 0.08314 bar·m³/(kmol·K)
- R = 0.08205 atm·L/(mol·K)
- R = 8.314 kPa·m³/(kmol·K)

Si un gas se encuentra a presión reducida, diremos que su comportamiento se aproxima al de un **gas ideal**, y la interrelación entre variables viene dada por la **ecuación de estado de gas ideal**:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$



Sin embargo, la aproximación de gas ideal es bastante burda. En ausencia de datos más precisos (tablas), un método sencillo y de exactitud razonable, es recurrir a la relación $\frac{P \cdot v_m}{R \cdot T} = Z$, o **factor de compresibilidad**, el cual puede obtenerse a partir de la Presión y Temperaturas reducidas para el correspondiente gas:

$$P_r = P/P_{crítica} \quad T_r = T/T_{crítica}$$

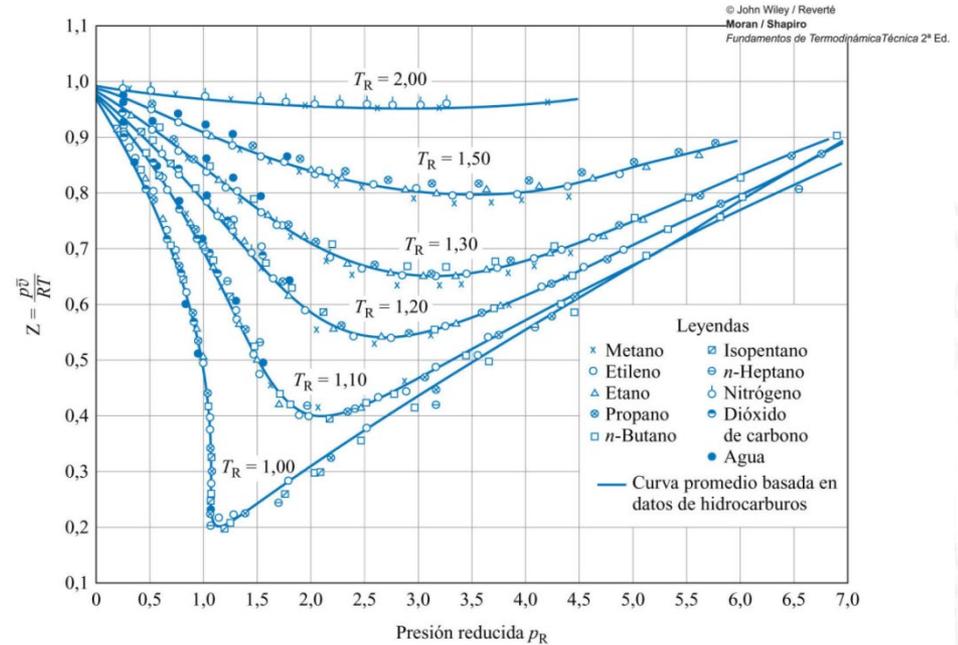


Figura 3.12 Gráfica del factor generalizado de compresibilidad, para distintos gases.

¡CUIDADO!

Si expresamos la ecuación de estado de los gases ideales en términos de moles (volumen molar), trabajaremos con la “constante universal”; pero si trabajamos con masa (volumen específico), utilizaremos la constante específica para la masa molecular del gas en cuestión.

Véase la cuestión de resolución de dudas nº1:

¿Cuándo debo trabajar con propiedades específicas y cuándo con molares?

$$R = 8,31447 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K}) \quad \text{Vs.}$$

<u>Substance</u>	<u>R, kJ/kg·K</u>
Air	0.2870
Helium	2.0769
Argon	0.2081
Nitrogen	0.2968
Etc.	

Determinese el volumen específico del vapor de agua en m^3/kg a 200 bar y 520°C , utilizando:

a) La ecuación de estado del gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow v = \frac{RT}{MP} = \frac{8,314 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmolK}} \right] \cdot 793\text{K}}{18,02 \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \cdot 200\text{bar} \left[\frac{10^5 \text{kPa}}{1\text{bar}} \right]} = 0,01831 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgkPa}} \right] = 0,01831 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$$

b) El diagrama generalizado del factor de compresibilidad.

Conocido el punto crítico del agua: $P_c=220,9 \text{ bar}$; $T_c=647,3 \text{ K}$ se pueden hallar las variables adimensionales presión reducida y temperatura reducida:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{200\text{bar}}{220,9\text{bar}} = 0,905$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{793\text{K}}{647,3\text{K}} = 1,23$$

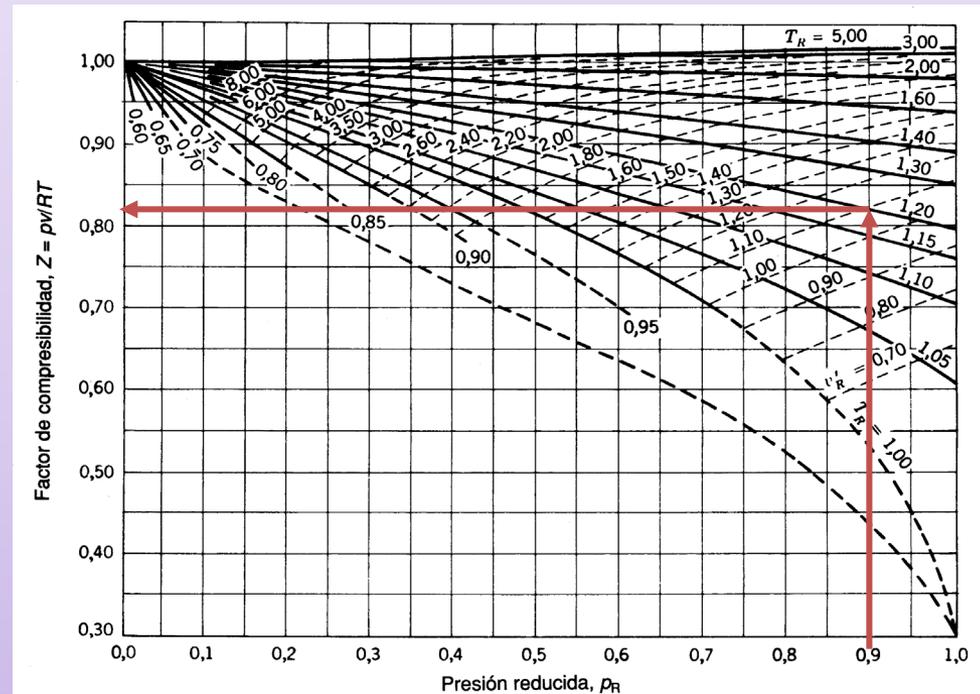
} $Z \approx 0,83$

$$Z = \frac{P \cdot v}{R_u \cdot T} \rightarrow v = \frac{0,83 \cdot \frac{8,314 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmolK}} \right] \cdot 793\text{K}}{18,02\text{kg}}}{2 \cdot 10^5 \text{kPa}} = 0,0152 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$$

c) Las tablas de vapor sobrecalentado.

Talla A.4 Propiedades del agua, vapor sobrecalentado

T °C	v m ³ /kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
$p = 200 \text{ bar} = 20,0 \text{ MPa}$ ($T_{\text{sat}} = 365,81^\circ\text{C}$)				
Sat.	0,00583	2293,0	2409,7	4,9269
400	0,00994	2619,3	2818,1	5,5540
440	0,01222	2774,9	3019,4	5,8450
480	0,01399	2891,2	3170,8	6,0518
520	0,01551	2992,0	3302,2	6,2218
560	0,01689	3085,2	3423,0	6,3705
600	0,01818	3174,0	3537,6	6,5048
640	0,01940	3260,2	3648,1	6,6286
700	0,02113	3386,4	3809,0	6,7993
740	0,02224	3469,3	3914,1	6,9052
800	0,02385	3592,7	4069,7	7,0544



© John Wiley / Reverté
Moran / Shapiro
Fundamentos de Termodinámica Técnica 2ª Ed.

La variación con la presión y la temperatura del factor de compresibilidad puede expresarse matemáticamente dentro de ciertos rangos. Esto da lugar a **ecuaciones de estado** más precisas que la enunciada para gas ideal, conocidas como Ecuaciones del Virial.

Una mejora de la ecuación de estado de gas ideal fue introducida por **Van der Waals**, contemplando el volumen que ocupan las moléculas de gas (el modelo ideal lo supone despreciable). De esta forma, existen fuerzas atractivas entre moléculas que reducen la presión sobre las paredes del volumen.

- Ecuaciones del Virial

$$Z = 1 + \hat{B}(T) \cdot P + \hat{C}(T) \cdot P^2 + \hat{D}(T) \cdot P^3 + \dots$$

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{\bar{v}} + \frac{C(T)}{(\bar{v})^2} + \frac{D(T)}{(\bar{v})^3} + \dots$$

- Ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{R \cdot T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{(\bar{v})^2}$$

donde:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c}$$

En ocasiones interesa estudiar la variación parcial de una de las tres variables PV_T respecto a una única de las restantes, manteniendo la tercera invariable. Estas relaciones, que se determinan experimentalmente, son:

- Coeficiente de dilatación isóbara: $v(T)_{Pcte}$

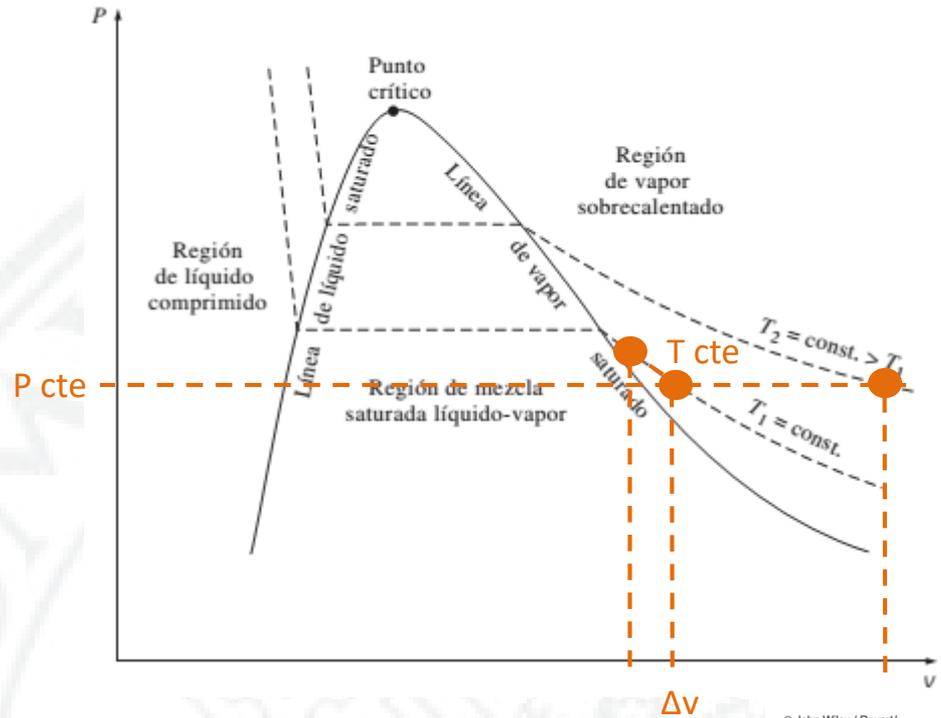
$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{Pcte}$$

- Coeficiente de compresión isoterma: $v(P)_{Tcte}$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{Tcte}$$

- Coeficiente piezotérmico: $P(T)_{vcte}$.

$$\pi = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{vcte}$$



© John Wiley / Reverté
 Moran / Shapiro
 Fundamentos de Termodinámica Técnica 2ª Ed.

Además, se puede comprobar que están interrelacionadas:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{Pcte} \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{Tcte} \cdot dP = v \cdot \beta \cdot dT - v \cdot \kappa \cdot dP$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{vcte} \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{Tcte} \cdot dv = P \cdot \pi \cdot dT - \frac{1}{v \cdot \kappa} \cdot dv$$

↓

$$\beta = P \cdot \pi \cdot \kappa$$

Un sistema en estado de **equilibrio termodinámico**, será aquél en el que sus propiedades de Presión, Temperatura y Composición sean iguales a las del entorno, en caso de que la frontera entre ambos permita su interacción en estos aspectos; es decir, será aquél en el que se cumplan todos los **equilibrios parciales** posibles con el entorno.

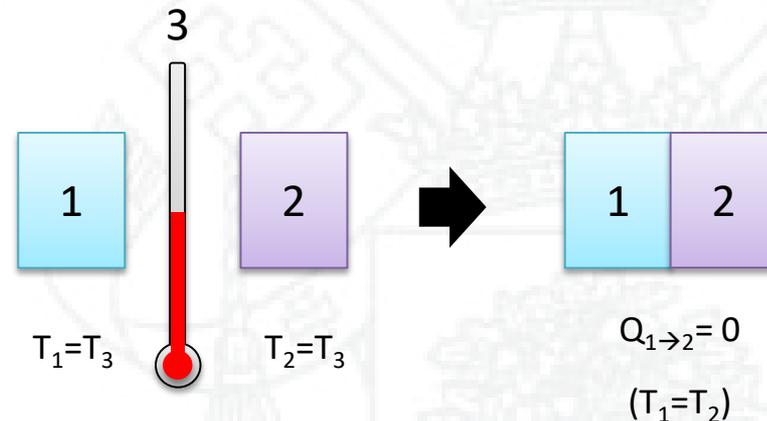
Estado de equilibrio termodinámico

- Equilibrio térmico (T)
- Equilibrio mecánico (P)
- Equilibrio de fases.
- Concentración uniforme (material).

Mientras que las propiedades fundamentales de volumen específico y presión son directamente mensurables, la propiedad temperatura es subjetiva y relativa a otro cuerpo. De esta forma, la idea de **equilibrio térmico** entre sistemas permite plantear la existencia de un sistema termodinámico que pueda utilizarse como referencia para la medida de temperatura.

Principio Cero de la Termodinámica:

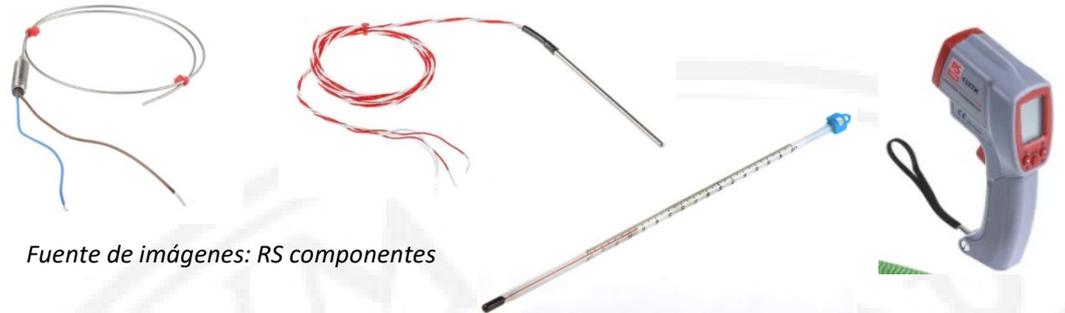
“Dos sistemas termodinámicos en equilibrio térmico con un tercero, estarán en equilibrio térmico entre sí”. Y, además, esto se traducirá en que los tres sistemas tendrán la misma temperatura.



Un **termómetro** es aquél sistema termodinámico que, por poseer alguna **propiedad termométrica** (que varíe con la temperatura) fácilmente mensurable, puede utilizarse para determinar el nivel térmico de otro cuerpo con el que alcance el equilibrio térmico.

Sin embargo, para cuantificar la variación de dicha propiedad con la temperatura, existen diversas opciones que llamamos **escalas de temperatura**. Las escalas se establecen asignando valores de temperatura a **puntos fijos** (estados de propiedades conocidas) de la sustancia; suele tomarse el **punto triple del agua**.

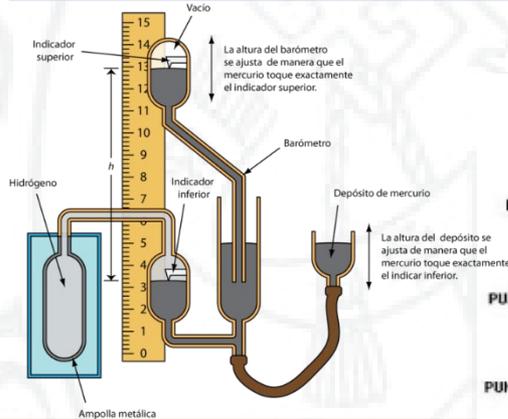
Las escalas Kelvin y Rankine son **absolutas** (su cero coincide con el cero absoluto). Las escalas Celsius y Fahrenheit no son absolutas, pero su gradación entre el punto de fusión y vapor del agua coincide con la Kelvin (centígrada) y la Rankine (180º) respectivamente. La escala Réamur (80º) está prácticamente en desuso, limitándose a la industria del queso.



Fuente de imágenes: RS componentes

- ### MEDIDA (termómetros)
- De gas.
 - De columna de líquido.
 - Termorresistencia.
 - Termopar.
 - Pirómetro de radiación.

- ### CUANTIFICACIÓN (escalas)
- Kelvin (K)
 - Celsius (°C)
 - Rankine (R)
 - Fahrenheit (°F)
 - Réamur (°Re)

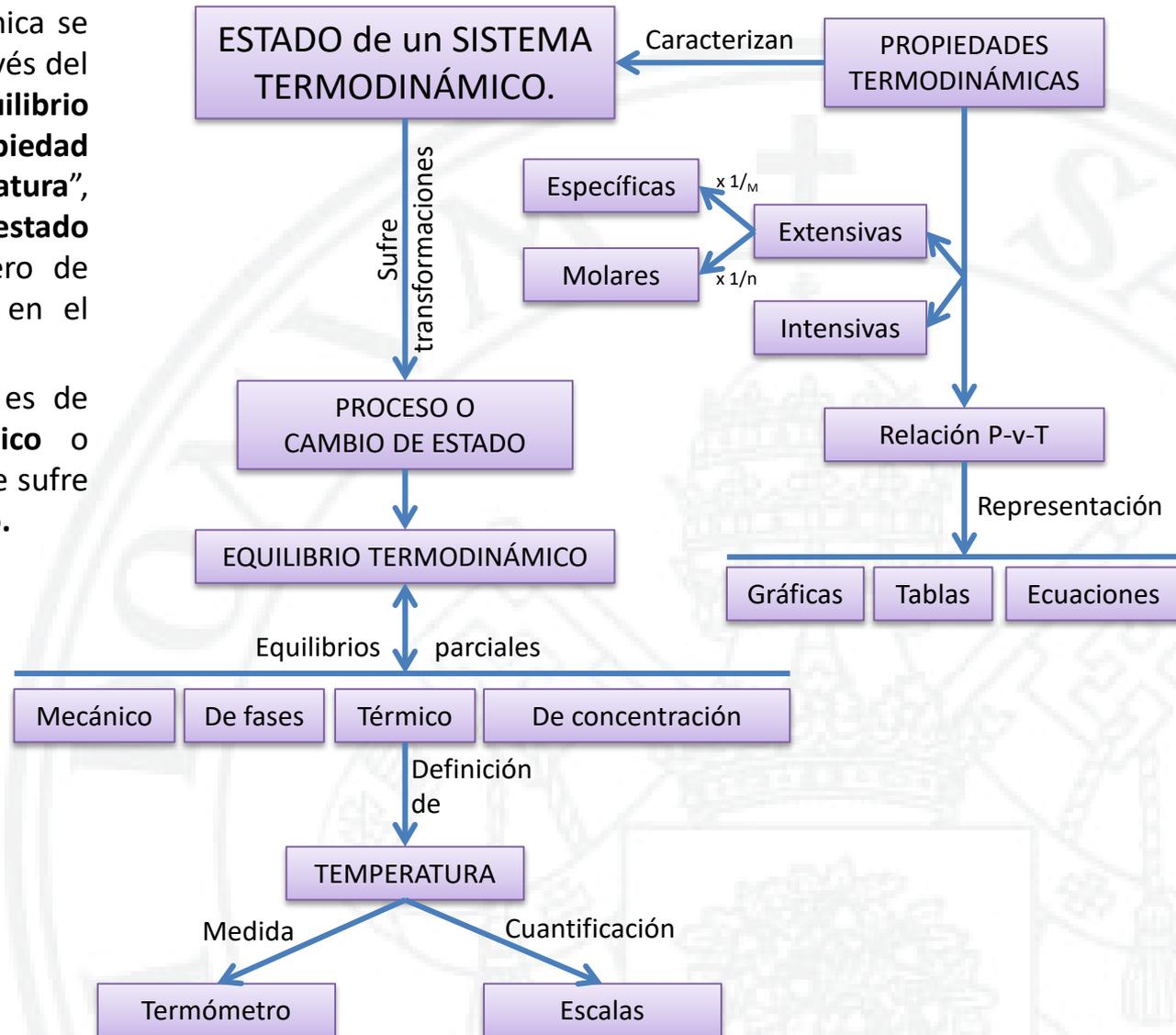


$$\frac{C - 0}{100} = \frac{F - 32}{180} = \frac{K - 273}{100} = \frac{R - 0}{80} = \frac{RA - 492}{180}$$

	K	C	RA	F	R
PUNTO DE EBULLICION	373	100	672	212	80
PUNTO DE CONGELACION	273	0	492	32	0
PUNTO CERO ABSOLUTO	0	-273	0	-460	-218

El **principio 0** de la termodinámica se plantea para poder definir, a través del concepto de **equilibrio termodinámico**, la **propiedad termodinámica** de “**Temperatura**”, clave para la caracterización del **estado** de un **sistema** en estudio, pero de cuantificación no obvia como en el caso de la **Presión** y el **Volumen**.

Cuando el estado del sistema es de **desequilibrio térmico, mecánico o másico** respecto al **entorno**, este sufre un **proceso de cambio de estado**.





TEMA I.2.- EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

CONTENIDOS

- I.2.1. Los conceptos de trabajo termodinámico, energía interna y calor.
- I.2.2. Formulación del Primer Principio para sistemas cerrados. Función entalpía.
- I.2.3. Propiedades calóricas de un fluido.
- I.2.4. Balances de masa y energía en el volumen de control de un sistema abierto.

Hemos observado que la termodinámica va a buscar **definir propiedades** de las sustancias que nos permitan caracterizar su estado termodinámico, y posteriormente **analizar los procesos** que sufren al evolucionar hacia estados distintos a causa de desequilibrios con el entorno. El primer principio de la termodinámica nos va a permitir **cuantificar la energía contenida** en los sistemas, mediante la definición de variables de estado de energía; y **determinar los modos en los que se transfiere esta energía** entre sistema-entorno durante el proceso que ha tenido lugar para alcanzar el estado final.

Energías mecánicas: cinética y potencial.

- La energía mecánica contenida en un sistema puede ser debida a su movimiento macroscópico (E cinética) o a su posición (E potencial).

Energía interna

- Está asociada al movimiento microscópico de las partículas del sistema; y por lo tanto también está intrínsecamente relacionado con la temperatura.

Trabajo termodinámico

- Es un modo de transferencia de energía mecánica entre sistema y entorno. Se agrupa en dos tipos: trabajo de expansión/ compresión (debido a cambios de volumen), o trabajos disipativos (todos los restantes).

Calor

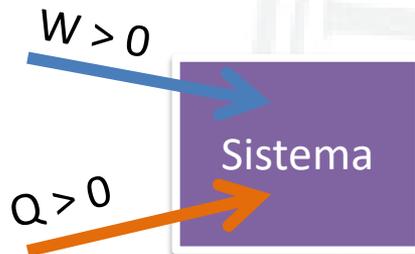
- Es un modo de transferencia de energía, que cierra el balance variación de energía almacenada – transferencia de energía en modo trabajo.



El trabajo termodinámico se define como la forma de transferencia de energía requerida para, en una evolución adiabática, alcanzar una cierta variación en la energía contenida en un sistema. Si el trabajo es de compresión/ expansión, este será igual a la integral de la variación de la presión con el volumen.

Sin embargo, la transferencia de energía en modo calor cierra este balance en el caso no adiabático. Este balance, implica que la energía contenida en un sistema variará por una cesión o toma de energía desde el entorno; es decir, que para el “todo” (sistema-entorno) **la energía se conserva.**

Trabajo y calor entrantes, positivos



CRITERIO FÍSICO

Primer principio para sistemas cerrados:

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q - W$$

Primer principio para sistemas cerrados EN REPOSO:

$$\Delta U = Q - W$$

Trabajo de variación de volumen:

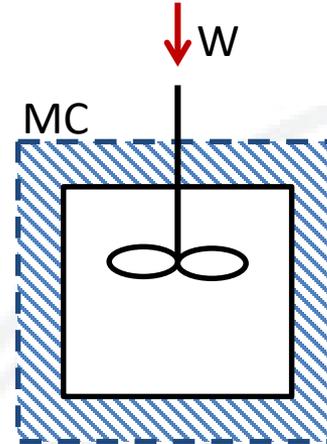
$$W = \int P \cdot dV$$

Trabajo saliente, positivo



CRITERIO CLÁSICO

Un depósito **rígido** y **bien aislado** con un volumen de $0,6 \text{ m}^3$ está lleno de **aire**. En dicho depósito hay una rueda de paletas que transfiere energía al aire con un ritmo constante de 4 W durante 1 h . La **densidad** inicial del aire es $1,2 \text{ kg/m}^3$. Si no hay cambios en la energía cinética o potencial, determínese:



Rígido $\rightarrow V \text{ cte}$
Cerrado $\rightarrow M \text{ cte}$
Aislado $\rightarrow Q=0$

- El volumen específico en el estado final, en m^3/kg .
- La energía transferida por trabajo, en kJ.
- El cambio en la energía interna específica del aire, en kJ/kg.

$$v = \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho} = 0,833 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$W = \int_0^{1h} -4W dt = -14,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q - W$$

$$\Delta u = \frac{\Delta U}{M} = \frac{-W}{V \cdot \rho} = +20 \text{ kJ/kg}$$

A menudo nos encontraremos, derivada de plantear el primer principio de la termodinámica, la suma de dos términos: la energía interna y el producto presión por volumen. Esta agrupación resultará de especial interés, y la definiremos como “**Entalpía**”. Esta función de estado, que por su definición será propiedad extensiva, se concibe físicamente como la energía almacenada en forma de calor, bien debido a la variación de temperatura o de presión y/o volumen.

Entalpía [J]

$$H = U + P \cdot V$$

$$h = \frac{H}{M} [=] \frac{J}{kg}$$

• Entalpía específica

$$h_m = \frac{H}{n} [=] \frac{J}{mol}$$

• Entalpía molar

Es especialmente interesante conocer la transferencia de calor requerida para variar un cierto intervalo la temperatura del sistema. A esta relación la denominaremos “**capacidad calorífica**”. En particular, estudiaremos las variaciones parciales de la capacidad calorífica **a presión y a volumen constantes**.

Capacidad calorífica específica [J/(kg·K)]:

$$c = \frac{dq}{dT}$$

A volumen constante:

$$c_V = \left(\frac{dq}{dT} \right)_V = \left. \frac{du + p \cdot dv}{dT} \right|_V = \frac{du}{dT} [=] \frac{J}{kg \cdot K}$$

A presión constante:

$$c_P = \left(\frac{dq}{dT} \right)_P = \left. \frac{du + p \cdot dv}{dT} \right|_P = \left. \frac{dh - v \cdot dp}{dT} \right|_P = \frac{dh}{dT} [=] \frac{J}{kg \cdot K}$$

1º Ppio.: q=u+w

Def. entalpía: h=u+p·v

Relación entre las capacidades caloríficas molares y específicas:

$$P \cdot v = \frac{R}{P_M} \cdot T$$

$$dh = c_p \cdot dT$$

$$h = u + P \cdot v = u + R_g \cdot T$$

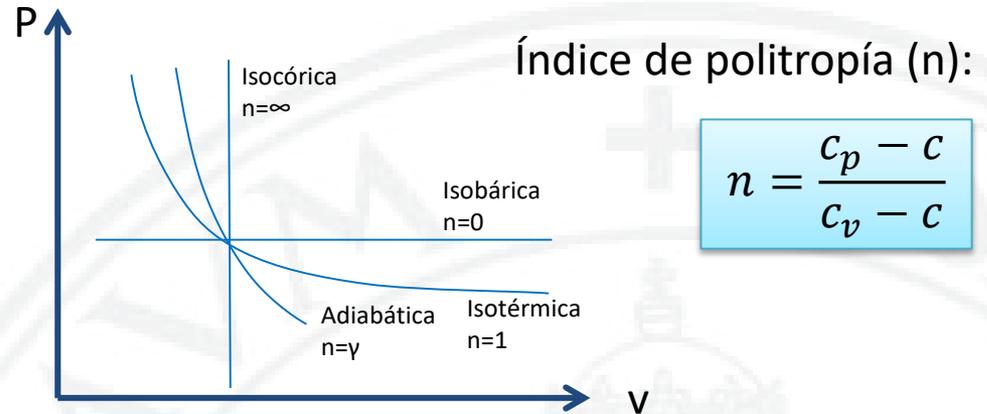
$$du = c_v \cdot dT$$

$$c_p - c_v = R_g \xrightarrow{\times P_M} \bar{c}_p - \bar{c}_v = R$$

Hablamos de **procesos politrópicos** cuando nos referimos a cambios de estado en los que se producen variaciones de la presión y/ o el volumen, asociados a trabajos exclusivamente de expansión/compresión.

Aunque estos procesos cubren posibilidades infinitas, existen ciertas evoluciones de especial interés: a presión constante (isóbaras), a volumen constante (isócoras o isométricas), a temperatura constante (isotermas) y sin intercambio de calor (adiabáticas). El **índice de politropía** adquiere valores límite en estos casos.

La interrelación de las variables PVT en estos procesos cumplen siempre las **ecuaciones politrópicas generalizadas**, y su representación sobre el diagrama PV resulta muy ilustrativa.



Proceso tipo		Calor específico	Índice de politropía
Isóbaro	$P = \text{cte.}$	$C = C_p$	$n = 0$
Isócoro	$V = \text{cte.}$	$C = C_v$	$n = \infty$
Isotermo	$T = \text{cte.}$	$C_p = C_v = 0$	$n = 1$
Adiabático	$Q = 0$	$C = 0$	$n = C_p/C_v = \gamma$

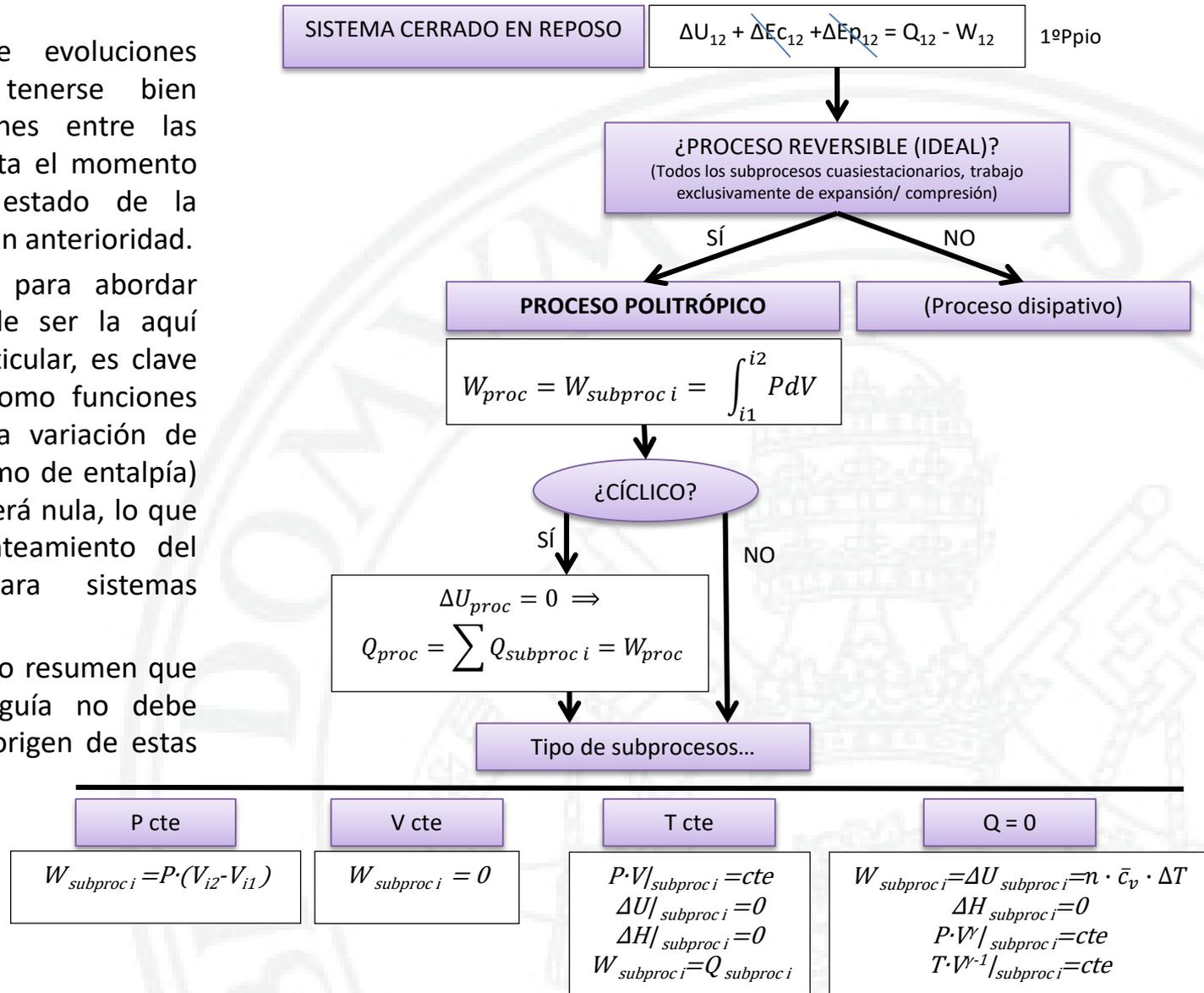
Ecuaciones politrópicas generalizadas:

$$T \cdot V^{n-1} = \text{cte}; \quad P \cdot V^n = \text{cte}; \quad T \cdot P^{\frac{1-n}{n}} = \text{cte}$$

En la resolución de evoluciones politrópicas, deben tenerse bien presentes las relaciones entre las variables definidas hasta el momento para caracterizar el estado de la sustancia, y descritas con anterioridad.

Una **guía orientativa** para abordar estos problemas puede ser la aquí proporcionada. En particular, es clave tener presente que, como funciones de estado que son, la variación de energía interna (así como de entalpía) en un proceso cíclico será nula, lo que nos simplifica el planteamiento del primer principio para sistemas cerrados.

En cualquier caso, como resumen que es, el uso de esta guía no debe implicar el olvido del origen de estas expresiones.



Un **gas ideal**, $C_{p,m}=(5/2)R$ y $C_{v,m}=(3/2)R$, cambia desde el

ESTADO 1: $p_1=1$ bar y $V_1= 10$ m³

hasta el

ESTADO 2: $p_2=10$ bar y $V_2= 1$ m³.

Calcúlese **Q**, **W**, **ΔU** y **ΔH** y dibújense el camino seguido en un **diagrama simple pV**, para la evolución del estado 1 al 2 según el **proceso reversible**:

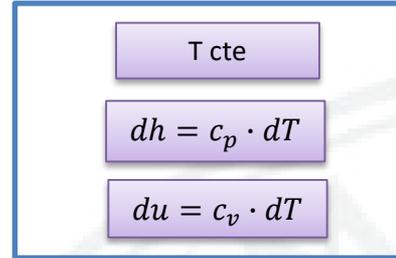
a) Compresión isoterma.

b) Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a presión constante.

c) Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a volumen constante.

d) Calentamiento a volumen constante seguido por un enfriamiento a presión constante.

e) Enfriamiento a presión constante seguido por un calentamiento a volumen constante.



$$\left. \begin{aligned} \Delta U|_{1-2} &= 0 \\ \Delta H|_{1-2} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

$\Delta U = Q - W$

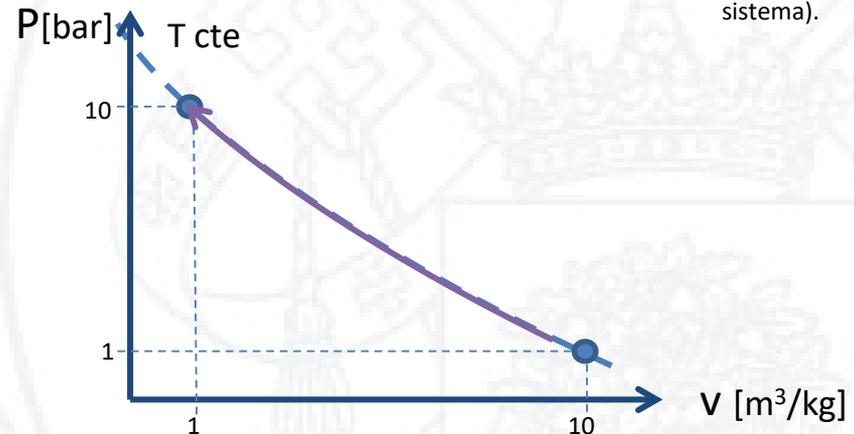
 $\rightarrow Q_{1-2} = W_{1-2}$

$$W_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1}{V} dV = P_1 \cdot V_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -23,03 \cdot 10^5 J$$

$$P \cdot V^n = cte$$

n=1

El signo negativo resulta lógico, pues la evolución se trata de una COMPRESIÓN (trabajo realizado SOBRE el sistema).



Un **gas ideal**, $C_{p,m}=(5/2)R$ y $C_{v,m}=(3/2)R$, cambia desde el

ESTADO 1: $p_1=1$ bar y $V_1= 10$ m³

hasta el

ESTADO 2: $p_2=10$ bar y $V_2= 1$ m³.

Calcúlese **Q**, **W**, **ΔU** y **ΔH** y dibújense el camino seguido en un **diagrama simple pV**, para la evolución del estado 1 al 2 según el **proceso reversible**:

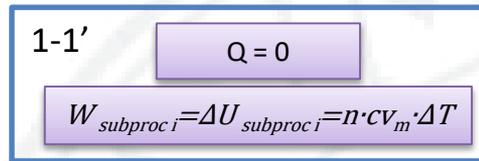
- Compresión isoterma.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a presión constante.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a volumen constante.
- Calentamiento a volumen constante seguido por un enfriamiento a presión constante.
- Enfriamiento a presión constante seguido por un calentamiento a volumen constante.

U y H son funciones de estado → su valor entre los mismos estados 1 y 2 coincide para cualquier proceso. Luego sigue cumpliéndose:

$$\begin{cases} \Delta U/_{1-2}=0 \\ \Delta H/_{1-2}=0 \end{cases}$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$\rightarrow Q_{1-2} = W_{1-2} = W_{1-1'} + W_{1'-2}$$



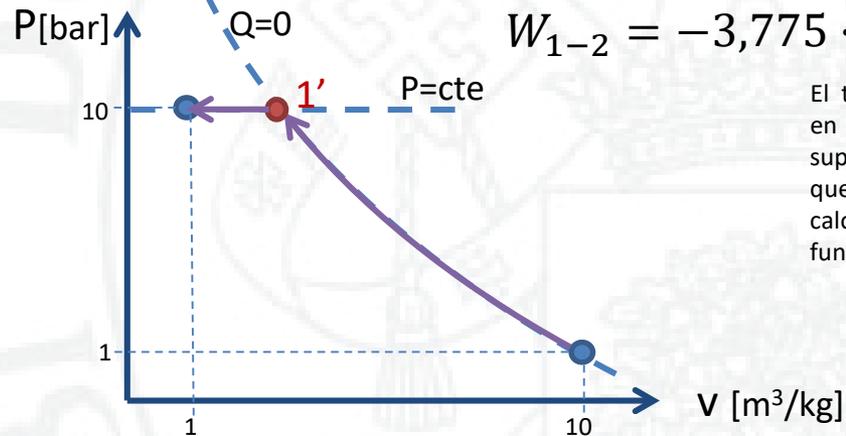
$$\begin{aligned} W_{1-1'} &= -\Delta U_{1-2} = -c_{v,m} \cdot n \cdot (T_{1'} - T_1) \\ &= -\frac{3}{2}R \cdot n \cdot \left(\frac{P_{1'} V_{1'}}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = -2,265 \cdot 10^6 J \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{1'} &= P_2 \quad n = \gamma = c_{p,m}/c_{v,m} \\ V_{1'} &= V_1 \left(\frac{P_1}{P_{1'}} \right)^{1/\gamma} \end{aligned}$$



$$W_{1'-2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_2 \cdot (V_2 - V_{1'}) = -1,51 \cdot 10^6 J$$

$$W_{1-2} = -3,775 \cdot 10^6 J = Q_{1-2}$$



El trabajo (calor) requerido en este proceso de 1 a 2 es superior al del caso a), lo que refleja el hecho de que calor y trabajo NO son funciones de estado.

Un **gas ideal**, $C_{p,m}=(5/2)R$ y $C_{v,m}=(3/2)R$, cambia desde el

ESTADO 1: $p_1=1$ bar y $V_1= 10$ m³

hasta el

ESTADO 2: $p_2=10$ bar y $V_2= 1$ m³.

Calcúlese **Q**, **W**, **ΔU** y **ΔH** y dibújense el camino seguido en un **diagrama simple pV**, para la evolución del estado 1 al 2 según el **proceso reversible**:

- Compresión isoterma.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a presión constante.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a volumen constante.
- Calentamiento a volumen constante seguido por un enfriamiento a presión constante.
- Enfriamiento a presión constante seguido por un calentamiento a volumen constante.

U y H son funciones de estado → su valor entre los mismos estados 1 y 2 coincide para cualquier proceso. Luego sigue cumpliéndose:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U|_{1-2}=0 \\ \Delta H|_{1-2}=0 \end{array} \right.$$

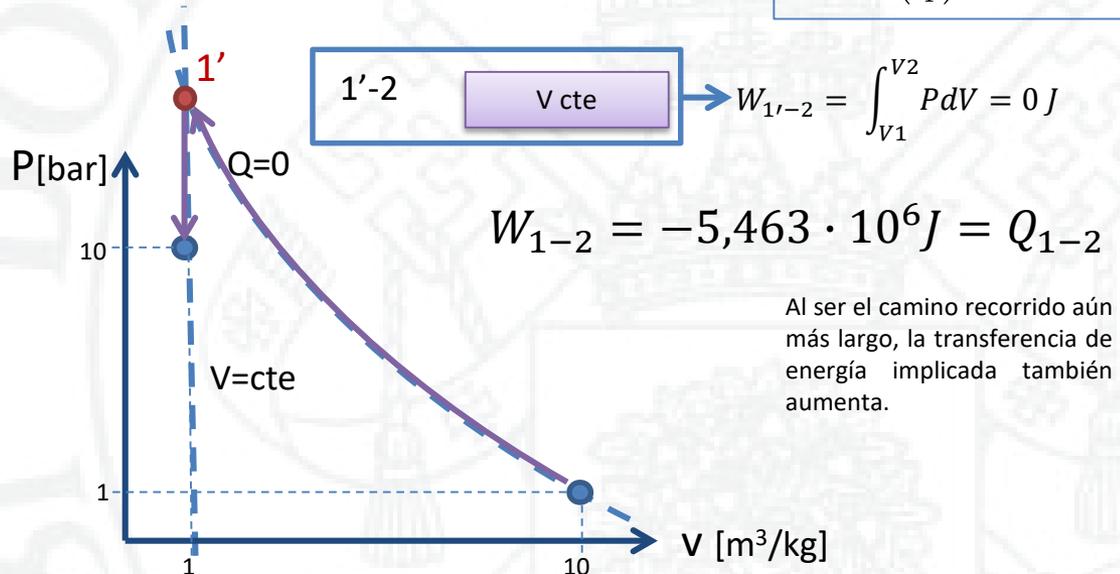
$$\Delta U = Q - W$$

$$\rightarrow Q_{1-2} = W_{1-2} = W_{1-1'} + W_{1'-2}$$

1-1' $Q=0$
 $W_{subproc i} = \Delta U_{subproc i} = n \cdot c_{v,m} \cdot \Delta T$

$$\begin{aligned} W_{1-1'} &= -\Delta U_{1-2} = -c_{v,m} \cdot n \cdot (T_{1'} - T_1) \\ &= -\frac{3}{2}R \cdot n \cdot \left(\frac{P_{1'} V_{1'}}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = -5,463 \cdot 10^6 J \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{1'} &= V_2 \quad n = \gamma = c_{p,m}/c_{v,m} \\ P_{1'} &= P_1 \left(\frac{V_1}{V_{1'}} \right)^\gamma \end{aligned}$$



Al ser el camino recorrido aún más largo, la transferencia de energía implicada también aumenta.

Un **gas ideal**, $C_{p,m}=(5/2)R$ y $C_{v,m}=(3/2)R$, cambia desde el

ESTADO 1: $p_1=1$ bar y $V_1= 10$ m³

hasta el

ESTADO 2: $p_2=10$ bar y $V_2= 1$ m³.

Calcúlese **Q**, **W**, **ΔU** y **ΔH** y dibújense el camino seguido en un **diagrama simple pV**, para la evolución del estado 1 al 2 según el **proceso reversible**:

- Compresión isoterma.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a presión constante.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a volumen constante.
- Calentamiento a volumen constante seguido por un enfriamiento a presión constante.
- Enfriamiento a presión constante seguido por un calentamiento a volumen constante.

U y H son funciones de estado → su valor entre los mismos estados 1 y 2 coincide para cualquier proceso. Luego sigue cumpliéndose:

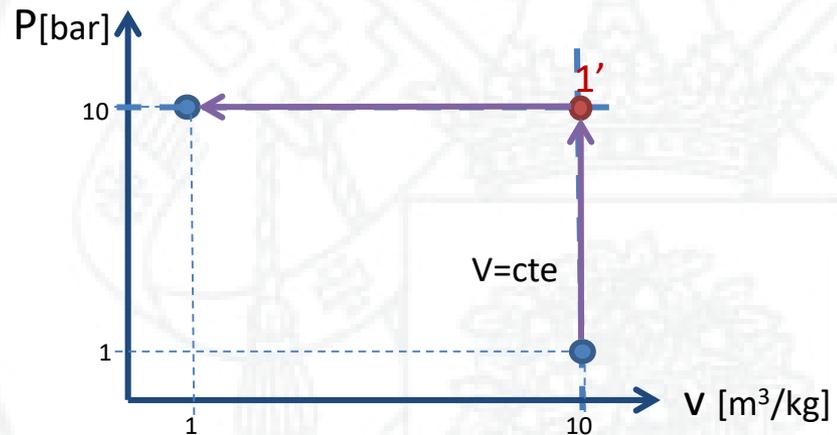
$$\begin{cases} \Delta U|_{1-2}=0 \\ \Delta H|_{1-2}=0 \end{cases}$$

$$\Delta U = Q - W \quad \rightarrow \quad Q_{1-2} = W_{1-2} = W_{1-1'} + W_{1'-2}$$

1-1' V cte $\rightarrow W_{1-1'} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0 J$

1'-2 P cte $\rightarrow W_{1'-2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_2 \cdot (V_2 - V_{1'}) = -9 \cdot 10^6 J$
 $V_{1'} = V_1$

$$W_{1-2} = -9 \cdot 10^6 J = Q_{1-2}$$



Un **gas ideal**, $C_{p,m}=(5/2)R$ y $C_{v,m}=(3/2)R$, cambia desde el

ESTADO 1: $p_1=1$ bar y $V_1= 10$ m³

hasta el

ESTADO 2: $p_2=10$ bar y $V_2= 1$ m³.

Calcúlese **Q**, **W**, **ΔU** y **ΔH** y dibújense el camino seguido en un **diagrama simple pV**, para la evolución del estado 1 al 2 según el **proceso reversible**:

- Compresión isoterma.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a presión constante.
- Compresión adiabática seguida de un enfriamiento a volumen constante.
- Calentamiento a volumen constante seguido por un enfriamiento a presión constante.
- Enfriamiento a presión constante seguido por un calentamiento a volumen constante.

U y H son funciones de estado → su valor entre los mismos estados 1 y 2 coincide para cualquier proceso. Luego sigue cumpliéndose:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U/_{1-2}=0 \\ \Delta H/_{1-2}=0 \end{array} \right.$$

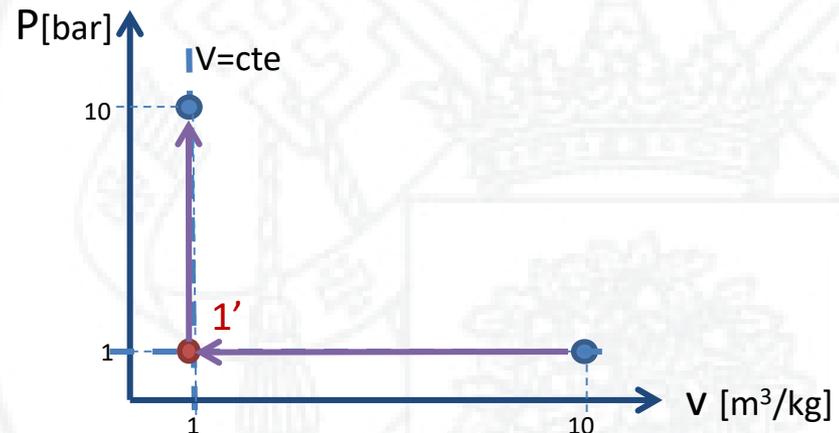
$$\Delta U = Q - W \quad \rightarrow \quad Q_{1-2} = W_{1-2} = W_{1-1'} + W_{1'-2}$$

$$1-1' \quad \left[\begin{array}{c} \text{P cte} \end{array} \right] \quad \rightarrow \quad W_{1-1'} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 \cdot (V_1 - V_2) = -9 \cdot 10^5 \text{ J}$$

↑
 $V_1 = V_2$

$$1'-2 \quad \left[\begin{array}{c} \text{V cte} \end{array} \right] \quad \rightarrow \quad W_{1'-2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0 \text{ J}$$

$$W_{1-2} = -9 \cdot 10^5 \text{ J} = Q_{1-2}$$



El primer principio nos está indicando que, sea cual sea la variación de energía contenida en el sistema y la interacción sistema-entorno, la energía en conjunto se conserva. No obstante, adicionalmente a los modos de transferencia de energía como calor (Q) y trabajo (W), un sistema abierto interactúa con el entorno por un tercer medio: la materia que entra o sale, la cual lleva asociada la propia energía que contiene por su movimiento (E_c), su posición (E_p) o su nivel térmico (U). Por lo tanto, para imponer la conservación de la energía en estos casos, necesitaremos plantear un **balance de materia** y, posteriormente, el **balance de energía** contemplando estas entradas y salidas de materia, limitando el sistema por una frontera ficticia que denominaremos “**volumen de control**” (ya que la masa en el interior del objeto de estudio puede verse modificada).

BALANCE DE MATERIA a un VOLUMEN DE CONTROL:

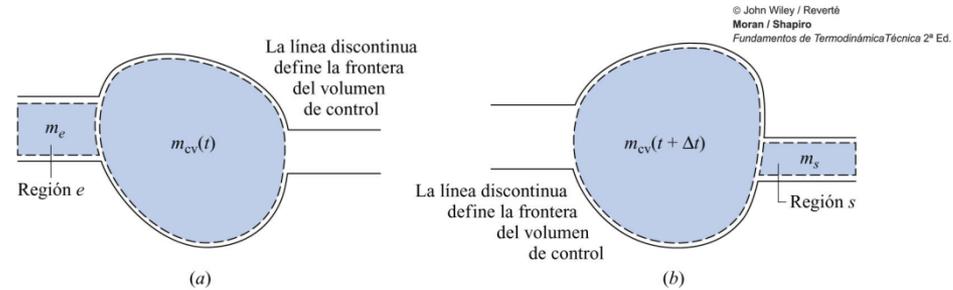


Figura 4.1 Esquema utilizado para desarrollar el balance de materia para un volumen de control. (a) Tiempo t . (b) Tiempo $t + \Delta t$.

La materia que entra/ sale proviene de/ va hacia algún sitio: el entorno

$$m_{VC}(t) + m_e = m_{VC}(t + \Delta t) + m_s$$

Si: $\left\{ \begin{array}{l} m_e > m_s \rightarrow m_{VC}(t) < m_{VC}(t + \Delta t) \text{ el sistema se llena} \\ m_e < m_s \rightarrow m_{VC}(t) > m_{VC}(t + \Delta t) \text{ el sistema se vacía} \\ m_e = m_s \rightarrow m_{VC}(t) = m_{VC}(t + \Delta t) \text{ el sistema se mantiene (ESTACIONARIO)} \end{array} \right.$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{m_{VC}(t + \Delta t) - m_{VC}(t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{m_e - m_s}{\Delta t}$$

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s$$

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

ESTADO ESTACIONARIO

Balance de Masa

En un sistema abierto, el hecho de que la energía se conserve contempla tanto la contenida en el Volumen de Control definido, como la asociada a la materia entrante/ saliente.

BALANCE DE ENERGÍA a un VOLUMEN DE CONTROL:

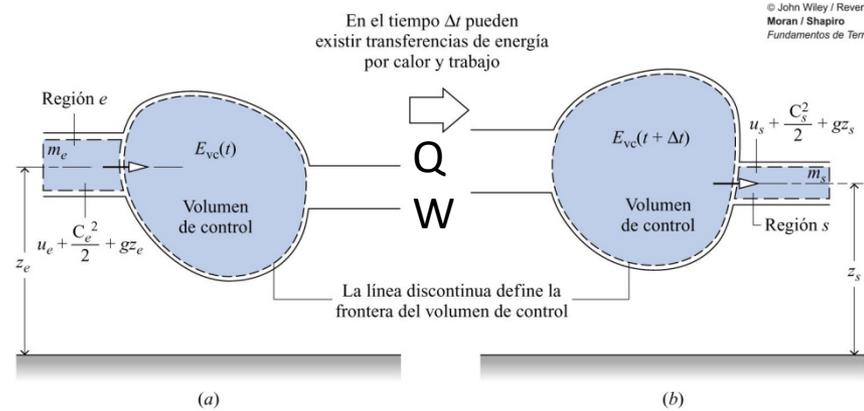


Figura 4.3 Esquema empleado para calcular el balance de energía para un volumen de control. (a) Instante t . (b) Instante $t + \Delta t$.

$$E(t + \Delta t) - E(t) = Q - W$$

$$\begin{cases} E(t) = E_{VC}(t) + m_e \cdot \left(u_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g \cdot z_e \right) \\ E(t + \Delta t) = E_{VC}(t + \Delta t) + m_s \cdot \left(u_s + \frac{1}{2} c_s^2 + g \cdot z_s \right) \end{cases}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{E_{VC}(t + \Delta t) - E_{VC}(t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q - W + m_e \cdot \left(u_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g \cdot z_e \right) - m_s \cdot \left(u_s + \frac{1}{2} c_s^2 + g \cdot z_s \right)}{\Delta t}$$

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(u_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g \cdot z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(u_s + \frac{1}{2} c_s^2 + g \cdot z_s \right)$$

Balace
de
Energía

El balance de energía se puede reexpresar **en términos de entalpía**, más usual que el trabajo con la función de estado energía interna.

Expresión del balance de energía en un sistema abierto, en función de la variable ENTALPÍA:

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(u_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g \cdot z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(u_s + \frac{1}{2} c_s^2 + g \cdot z_s \right)$$

El término "TRABAJO" puede dividirse en 2 contribuciones: la del trabajo de expansión/compresión o de carácter disipativo realizado sobre/por el sistema (volumen de control), y un trabajo ejercido por el fluido al atravesar la frontera:

$$\dot{W} = \dot{W}_{VC} + \dot{W}_m$$

El trabajo que el fluido realiza sobre la frontera estará asociado a la presión que ejerce sobre el área de entrada y salida, por su velocidad de paso:

$$\dot{W}_m = P \cdot A \cdot c = P \cdot \dot{m} \cdot v$$

Por el criterio de signos adoptado, este término será negativo para el fluido entrante (trabajo ejercido SOBRE el sistema) y positivo para el saliente (realizado POR el sistema). Por lo tanto, como el trabajo aparece restando en la expresión, resulta:

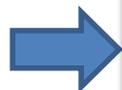
$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_{VC} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(u_e + P \cdot v_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g \cdot z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(u_s + P \cdot v_s + \frac{1}{2} c_s^2 + g \cdot z_s \right)$$

Expresión que, por la definición de entalpía, es equivalente a la siguiente:

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_{VC} + \sum \dot{m}_e \cdot \left(h_e + \frac{1}{2} c_e^2 + g \cdot z_e \right) - \sum \dot{m}_s \cdot \left(h_s + \frac{1}{2} c_s^2 + g \cdot z_s \right)$$

Balance de Energía

ESTADO ESTACIONARIO



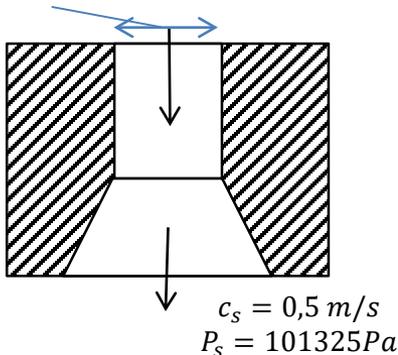
$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_{VC} + \dot{m} \cdot \left((h_e - h_s) + \frac{1}{2} (c_e^2 - c_s^2) + g \cdot (z_e - z_s) \right)$$

Por un conducto aislado de sección circular igual a $0,07 \text{ m}^2$, circulan $400 \text{ m}^3/\text{h}$ de aire acondicionado a 18°C en una Unidad de Tratamiento de Aire (UTA), con una presión manométrica de 200 mmca ; y es descargado a una estancia a través de un difusor para que la velocidad de impulsión del aire no exceda los límites de confort ($0,5 \text{ m/s}$). Suponiendo que el aire se comporta como gas ideal ($C_p = 1,003 \text{ kJ}/(\text{kg}^\circ\text{C})$), calcúlese cuál es el diámetro de la sección de salida del difusor.

$$\dot{V}_e = 400 \text{ m}^3/\text{h} = 0,11 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P_e = 101325 \text{ Pa} + (0,2 \text{ m} \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot 9,8 \text{ m}/\text{s}^2) = 103285 \text{ Pa}$$

$$A_e = 0,07 \text{ m}^2 \quad T_e = 18^\circ\text{C}$$



BM

$$\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} \text{ cte} \quad \text{Donde: } \dot{m}_e = \dot{V}_e / v$$

De asumir el aire como gas ideal:

$$v_e = \frac{R_g \cdot T_e}{P_e} = \frac{\left(\frac{R}{P_{Maire}}\right) \cdot T_e}{P_e} = 0,809 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{Luego: } \dot{m}_e = 0,137 \text{ kg/s}$$

BE

Sistema estacionario, adiabático; variación de energía potencial despreciable:

$$0 = \dot{m} \cdot \left((h_e - h_s) + \frac{1}{2} (c_e^2 - c_s^2) \right)$$

Donde:

$$c_e = \dot{V}_e / A_e = 1,57 \text{ m/s}$$

$$\text{(Gas ideal): } h_e \cong c_p \cdot T_e = 1,003 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \cdot 18^\circ\text{C} = 18,054 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Despejando:

$$h_s = h_e - \frac{1}{2} (c_s^2 - c_e^2) = 18,054 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - \frac{1}{2} (0,5^2 - 1,57^2) \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) / \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$h_s = 18,055 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Luego la temperatura de salida será prácticamente la misma: $T_s = h_s / c_p \cong 18^\circ\text{C}$

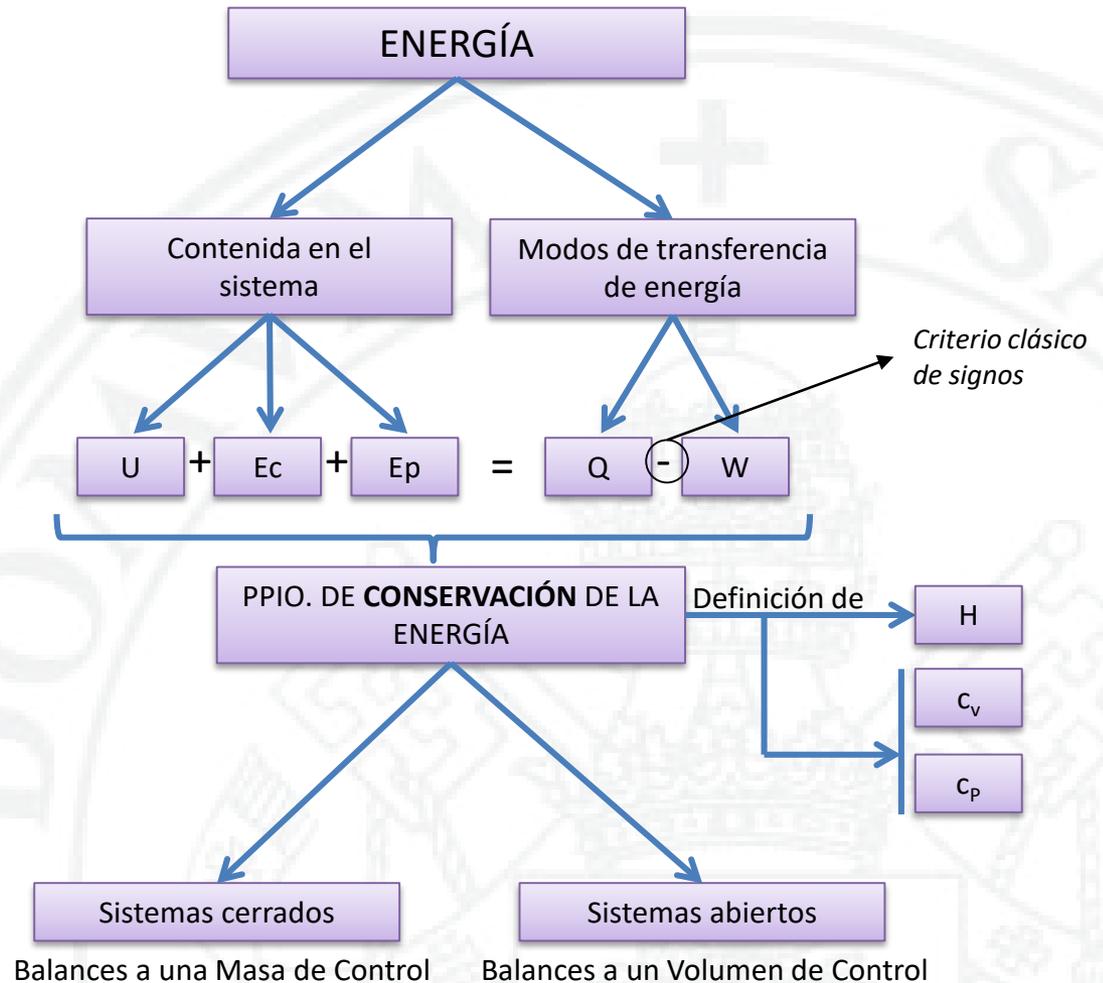
Con este dato podemos obtener el volumen específico a la salida del difusor:

$$v_s = \frac{R_g \cdot T_s}{P_s} = 0,824 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Y sustituyendo en el caudal:

$$A_s = \frac{\dot{V}_s}{c_s} = \frac{\dot{m}_s \cdot v_s}{c_s} = 0,226 \text{ m}^2 \rightarrow D_s = \sqrt{4A_s/\pi} = 0,54 \text{ m} \#$$

El **primer principio** de la termodinámica aborda la primera condición para la factibilidad de un proceso: la **conservación de la energía**. Para poder estudiar los procesos desde este enfoque, es necesario definir distintas variables que cuantifiquen la energía contenida en el sistema, así como variables de proceso que describan los intercambios energéticos con el entorno que han tenido lugar durante dicho cambio de estado.



Suponiendo un **comportamiento ideal**, podemos definir expresiones teóricas (**ecuaciones**) que podemos utilizar para el cálculo de las propiedades de las sustancias.

La tabla siguiente compila las ecuaciones que permiten obtener las **propiedades, específicas y molares**, vistas a partir del tema del Primer Principio de la termodinámica para sustancias ideales y caloríficamente perfectas.

Propiedades de sustancias **ideales y caloríficamente perfectas**:

ESTADO	Relación PvT (ecuación de estado)	Energía Interna	Entalpía
Gases	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $P \cdot \bar{v} = R \cdot T$ $P \cdot v = R_g \cdot T$	$\Delta u = c_V \cdot \Delta T$ $\Delta \bar{u} = \bar{c}_V \cdot \Delta T$	$\Delta h = c_P \cdot \Delta T$ $\Delta \bar{h} = \bar{c}_P \cdot \Delta T$
Líquidos y sólidos	$v = 1/\rho = cte.$ $dv = d\rho = cte.$	$\Delta u = c \cdot \Delta T$ $\Delta \bar{u} = \bar{c} \cdot \Delta T$	$\Delta h = c \cdot \Delta T + v \cdot \Delta P$ $\Delta \bar{h} = \bar{c} \cdot \Delta T + \bar{v} \cdot \Delta P$



TEMA I.3.- EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

CONTENIDOS

- I.3.1. Enunciados del Segundo Principio.
- I.3.2. Reversibilidad e irreversibilidad. Tipos de irreversibilidad.
- I.3.3. La función entropía.
- I.3.4. Formulación matemática del Segundo Principio.
- I.3.5. Balance de entropía en un volumen de control.
- I.3.6. El concepto de exergía y sus balances.

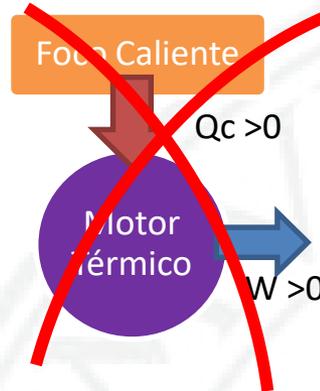
El primer principio ha introducido el estudio de la factibilidad de un proceso de cambio de estado al imponer la **conservación de la energía**. Sin embargo, esta **condición es insuficiente**, y para estudiar su viabilidad debemos contemplar **nuevas propiedades**, definidas a través del 2º Principio de la termodinámica. Estas nuevas variables nos permitirán además analizar la **bondad de un proceso**; es decir, lo alejadas de la idealidad que pueden encontrarse.

Originalmente, el 2º principio se introdujo a través de **dos enunciados** que atendían al comportamiento de las máquinas térmicas: el Enunciado de Kelvin-Planck para los Motores Térmicos, y el Enunciado de Clausius para las Máquinas Frigoríficas.

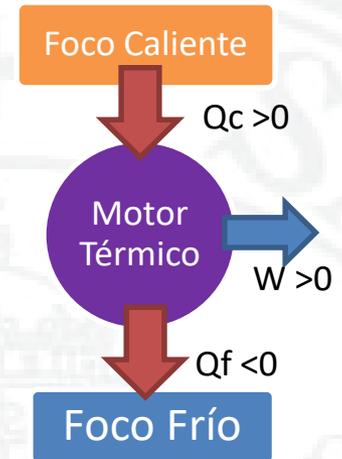
***Foco térmico**: es un sistema cerrado a temperatura constante, con el cual otro sistema puede intercambiar energía sin verse alterado dicho nivel térmico; es decir, es una fuente o sumidero infinito de energía.

Enunciado de Kelvin-Planck:

“Es imposible construir un sistema que operando según un ciclo termodinámico ceda una cantidad neta de trabajo a su entorno mientras recibe energía en forma de calor procedente de un único foco térmico”.*

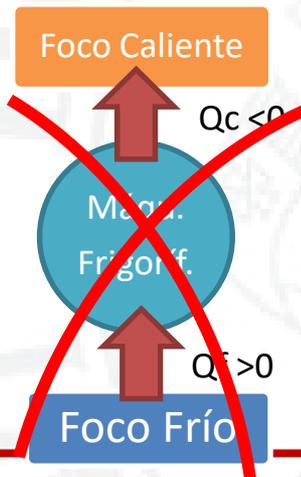


Implica que el calor extraído de una fuente no puede ser transformado íntegramente en trabajo, si no que existirá una disipación de energía calorífica al entorno.

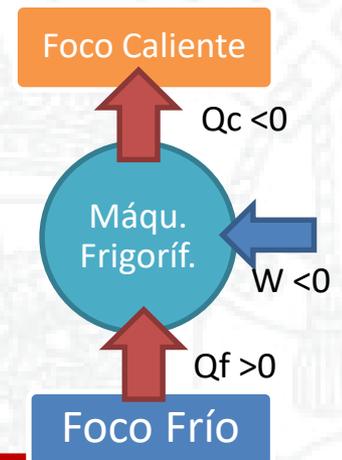


Enunciado de Clausius:

“Es imposible la existencia de un sistema que pueda funcionar de modo que su único efecto sea una transferencia de energía mediante calor de un cuerpo frío a otro más caliente”.



Evidentemente, el proceso de transferencia de calor de un foco caliente a otro frío será espontáneo; pero el proceso opuesto requerirá energía adicional para poder realizarse.



El enunciado de Kelvin-Planck dice que inevitablemente parte de la energía calorífica del foco térmico de interés no será aprovechada para producir trabajo y se disipará a otro foco térmico a menor temperatura. Sin embargo, esto atiende a que la energía calorífica es de “calidad inferior”, como se explicará más adelante con la introducción del concepto de exergía. Si tan solo la energía calorífica “no útil” se disipa al foco frío, el aprovechamiento será máximo. Pero lo esperable será que, adicionalmente, una fracción del “calor útil” no se transforme en trabajo, si no que se degrade en forma de calor, debido a la **no idealidad del proceso**. Este alejamiento de la idealidad es debida a **irreversibilidades** internas y externas.

Un proceso es irreversible cuando es necesario aportar un trabajo adicional para devolver tanto el sistema como su entorno a su estado original.

INTERNAS (sistema)

Asociadas a procesos espontáneos, por falta de equilibrio.

- Transferencia de calor de un foco caliente a un foco frío.
- Expansión de un gas.
- Mezcla de sustancias.

EXTERNAS (entorno)

Asociadas a procesos disipativos

- Rozamiento (fricción/viscosidad).
- Deformación inelástica.
- Efecto Joule.

Serán procesos aproximadamente reversibles, aquellos que evolucionan muy lentamente (**cuasiestáticos**) y en los que los **efectos disipativos son despreciables**.

Aunque se ha descrito de forma cualitativa la no idealidad de un proceso, es necesario **cuantificar estas irreversibilidades** para poder valorar la bondad del mismo. Para ello introduciremos el concepto de **entropía**.

Al contrario que la energía, la entropía **no se conserva** necesariamente. Es precisamente esta idea de “degradación” de la energía lo que se estudia en el 2º principio.

“Todo sistema aislado tiende de modo espontáneo al estado de equilibrio” y dicho estado está asociado a una **organización microscópica más probable***, correspondiente a un “mayor desorden”. A nivel macroscópico, este incremento del desorden se traduce en valores mayores de la función entropía. *“Como el Universo es un sistema aislado, su entropía crece constantemente con el tiempo”*.

PRINCIPIO DE INCREMENTO DE ENTROPÍA

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} \geq 0$$

Decíamos que, para que un proceso sea reversible, debe ser posible retornar al estado inicial tanto el sistema como su entorno, sin necesidad de actuación adicional. Esto solo será posible si la variación de entropía de ambos (sistema y entorno) es nula.

Ej.: un gas se expande cuando evoluciona hacia un estado de equilibrio mecánico con su entorno, y en el proceso ejerce un trabajo sobre su entorno, alterándolo. Si el proceso es extraordinariamente lento, se puede aproximar como ideal, y bastará que el entorno ejerza ese mismo trabajo en sentido opuesto para retornar el conjunto al estado original. Sin embargo, en la realidad, el trabajo requerido para comprimir el gas será mayor.

*El significado físico asociado a la función entropía requiere introducirse en el campo de la Termodinámica Estadística, para profundizar en la definición de este nuevo concepto.

El concepto de entropía no obstante queda expresado a través de dos variables diferentes: la **variación de entropía** entre los dos estados entre los que se produce el proceso, la cual es función de estado; y la **generación de entropía**. Esta última es una magnitud que sí depende del proceso, permitiendo por lo tanto reflejar la irreversibilidad del mismo.

Esta distinción surge de analizar los **intercambios de calor respecto a la temperatura absoluta** de los focos con los que se producen dichos intercambios.

DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

- La transferencia de calor con el entorno respecto a la temperatura absoluta de intercambio, en un ciclo, es menor o igual a cero.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Si el ciclo es reversible:

- Se define una nueva función de estado (no depende del proceso y por lo tanto su variación en el ciclo es nula): **Variación de entropía**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \Delta S$$

Si el ciclo es irreversible:

- Aparece una nueva variable que representa la irreversibilidad del proceso, y por lo tanto será siempre positiva, o nula en el caso ideal:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = -\sigma_{ciclo}$$

Con las definiciones anteriores es posible plantear el balance de entropía para un **sistema cerrado**.

BALANCE DE ENTROPÍA a una MASA DE CONTROL:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \sigma$$

Variación de entropía Transferencia de entropía asociada a la transferencia de calor Generación de entropía

↓
Función de estado

Variables del proceso

Donde:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \left\{ \begin{array}{l} > 0 \rightarrow \text{El sistema recibe energía calorífica de un foco a temperatura T.} \\ = 0 \rightarrow \text{Proceso adiabático.} \\ < 0 \rightarrow \text{El sistema cede calor al entorno.} \end{array} \right.$$
$$\sigma \left\{ \begin{array}{l} > 0 \rightarrow \text{Proceso irreversible.} \\ = 0 \rightarrow \text{Proceso ideal (reversible).} \\ < 0 \rightarrow \text{IMPOSIBLE.} \end{array} \right.$$

Para un **sistema abierto**, la expresión del balance se aborda de forma similar a lo demostrado en el tema anterior: dado que la variación de entropía es una **propiedad extensiva**, deberán considerarse las entradas y salidas de entropía asociadas al flujo de materia.

De esta forma, queda introducida una condición a mayores del balance de materia y energía para establecer la factibilidad de un proceso: el **Principio de incremento de entropía**.

BALANCE DE ENTROPÍA a un VOLUMEN DE CONTROL:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \sum \dot{m}_e \cdot s_e - \sum \dot{m}_s \cdot s_s + \dot{\sigma}$$

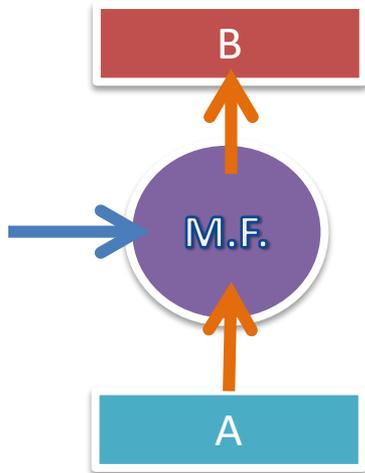
ESTADO
ESTACIONARIO



$$0 = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \sum \dot{m}_e \cdot s_e - \sum \dot{m}_s \cdot s_s + \dot{\sigma}$$

Dos cuerpos idénticos de igual capacidad calorífica y constante, se encuentran a la misma temperatura inicial. Un frigorífico funciona entre ambos hasta que uno de ellos se enfría a la temperatura T_2 . Si los cuerpos permanecen a presión constante y no experimentan cambios de fase, demostrar que el trabajo mínimo necesario para el funcionamiento del dispositivo es:

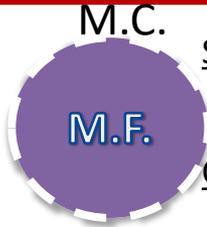
$$W_{min} = C_p \cdot \left(\frac{T_1^2}{T_2} + T_2 - 2 \cdot T_1 \right)$$



$T_{B0} = T_1$
 $T_{BF} = ? > T_1$
 $P_B \text{ cte}$

$C_{PA} = C_{PB} = \text{cte}$

$T_{A0} = T_1$
 $T_{AF} = T_2 < T_1$
 $P_A \text{ cte}$



Sistema cerrado → aplicamos el 1º Ppio a una masa de control:

$$\Delta U_{0F} = Q - W$$

Opera según un ciclo → Variación de energía interna nula: $Q = W$

Pcte

Donde el calor: $dQ = C \cdot dT \stackrel{Pcte}{=} C_p \cdot dT$

$$Q_A = \int_{A0}^{AF} C_p \cdot dT = C_p \cdot (T_{AF} - T_{A0}) = C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Análogamente: $Q_B = \int_{B0}^{BF} C_p \cdot dT = C_p \cdot (T_{BF} - T_1)$

$$W = Q_A + Q_B = C_p \cdot (T_2 - T_1 + T_{BF} - T_1) = C_p \cdot (T_{BF} + T_2 - 2 \cdot T_1)$$

Donde T_{BF} es desconocido. Para obtenerlo recurrimos a la condición adicional introducida por el 2º Principio:

$$\Delta S_{0F} = \int_0^F \frac{dQ}{T} + \sigma = \int_{A0}^{AF} \frac{C_p \cdot dT}{T_A} + \int_{B0}^{BF} \frac{C_p \cdot dT}{T_B} + 0 \geq 0$$

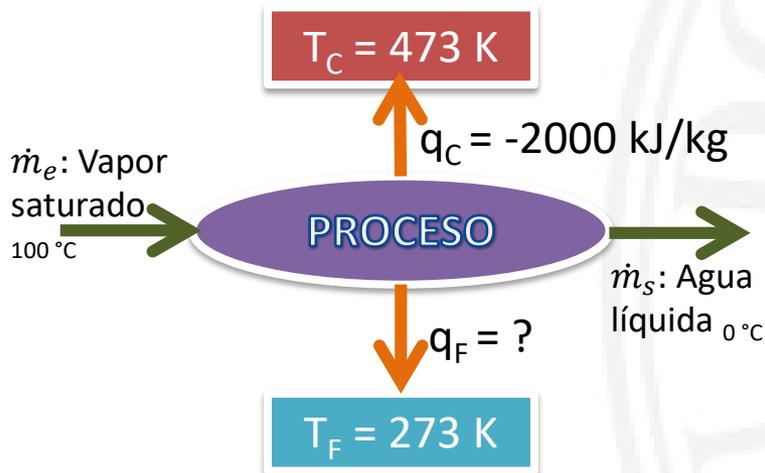
Mín. W → ideal

$$\Delta S_{0F} = C_p \cdot \left(\ln \left(\frac{T_{AF}}{T_{A0}} \right) + \ln \left(\frac{T_{BF}}{T_{B0}} \right) \right) = C_p \cdot \left(\ln \left(\frac{T_2 \cdot T_{BF}}{T_1^2} \right) \right) = 0$$

$$\rightarrow \frac{T_2 \cdot T_{BF}}{T_1^2} = 1 \rightarrow T_{BF} = \frac{T_1^2}{T_2} \rightarrow W = \left(\frac{T_1^2}{T_2} + T_2 - 2 \cdot T_1 \right)$$

#

Un inventor asegura haber diseñado un proceso que sólo requiere vapor saturado a 100°C ($h=2676$ kJ/kg; $s=7,3554$ kJ/(kgK)), el cual produce continuamente calor disponible a un nivel de 200°C. Por cada kg de vapor que entra al proceso, se liberan 2000 kJ de energía calorífica al nivel superior de temperatura. Muéstrase si el proceso es o no posible. Se considera que se cuenta con agua de enfriamiento en cantidad ilimitada a 0°C ($h=0$ kJ/kg, $s=0$ kJ/(kgK)).



Para obtener el dato desconocido (q_F), planteamos el 1º Ppio:

Sistema abierto, estacionario:

→ aplicamos el 1º Ppio a un volumen de control:

PROCESO

Balance de Masa: $\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$

Balance de Energía:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_{VC} + \dot{m} \cdot \left((h_e - h_s) + \frac{1}{2} (c_e^2 - s^2) + g \cdot (z_e - z_s) \right)$$

No hay trabajo involucrado

No hay datos

$$0 = \dot{q}_C + \dot{q}_F + (h_e - h_s) \rightarrow \dot{q}_F = -\dot{q}_C + h_s - h_e$$

$$\dot{q}_F = -(-2000 \text{ kJ/kg}) + 0 \text{ kJ/kg} - 2676 \text{ kJ/kg} = -676 \text{ kJ/kg}$$

$$h_{liq} = h]_{pcte} = c_p \cdot (T - T_{ref}) = c_p \cdot (0^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ/kg}$$

Para comprobar la factibilidad del proceso, planteamos el 2º Ppio:

Sistema abierto, estacionario:

$$0 = \frac{\dot{Q}_C}{T_C} + \frac{\dot{Q}_F}{T_F} + \dot{m} \cdot (s_e - s_s) + \dot{\sigma} \rightarrow \dot{\sigma} = -\frac{\dot{Q}_C}{T_C} - \frac{\dot{Q}_F}{T_F} + (s_s - s_e)$$

$$\dot{\sigma} = -\frac{-2000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{473 \text{ K}} - \frac{-676 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{273 \text{ K}} + \left(0 - 7,3549 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = -0,6568 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} < 0$$

➔ **IMPOSIBLE**

#

Al igual que el resto de funciones de estado, la variable entropía puede encontrarse representada **gráficamente** o **tabulada** (relativa a un estado de referencia).

Asimismo, se pueden deducir **expresiones matemáticas** para su cálculo analítico y particularizarlas para el caso de sustancias simples ideales. Aunque a continuación se desarrollan como variables específicas, el desarrollo como variables molares sería análogo.

Del balance de energía

$$dQ]_{rev} = dU + dW]_{rev}$$

Para un sistema simple compresible:

$$dW]_{rev} = PdV$$

De la definición de Variación de Entropía:

$$dQ]_{rev} = T \cdot dS$$

De la definición de entalpía:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$T \cdot dS = dU + PdV$$

$$T \cdot dS = dH - VdP$$

Ecuaciones para GAS IDEAL:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \xrightarrow{\cdot 1/M} ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv \xrightarrow{G.I.}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R_g \frac{dv}{v}$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP \xrightarrow{\cdot 1/M} ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}dP \xrightarrow{G.I.}$$

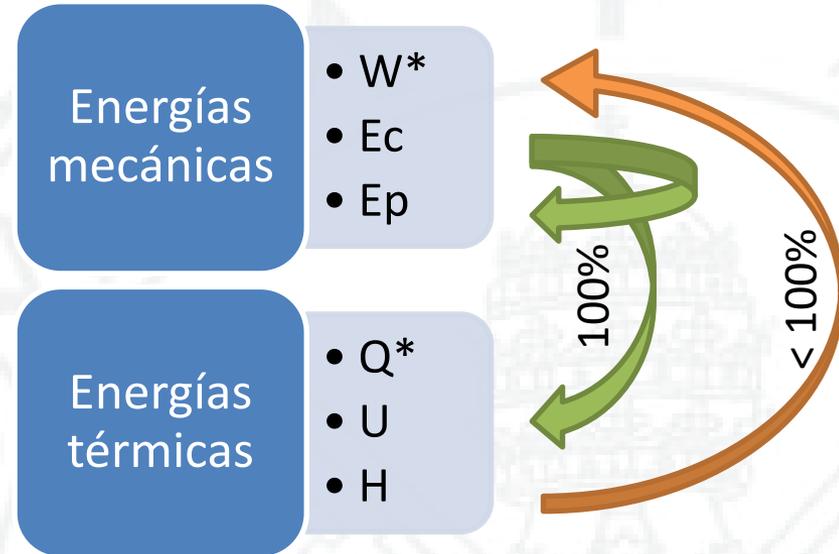
$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R_g \frac{dP}{P}$$

Ecuación para LÍQUIDO IDEAL:

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

Las distintas formas de energía y de transferencia de energía, se pueden agrupar en dos tipos:

El primer principio enuncia que la energía se conserva, y el segundo principio especifica que se degrada. Esto es debido a que, como ya se ha anticipado, el segundo principio está relacionado con la **calidad de las distintas formas de energía**. Este concepto de calidad queda identificado con la **exergía** aquí definida.



Las transformaciones de energías mecánicas en otras formas de energía mecánicas o térmicas, es posible de forma íntegra; sin embargo, la transformación de energía térmica en mecánica nunca es posible al 100%

*Se debe tener presente que calor y trabajo son modos de transferencia de energía, y no formas de almacenamiento de energía, como la energía interna, la entalpía, la energía cinética y la potencial.

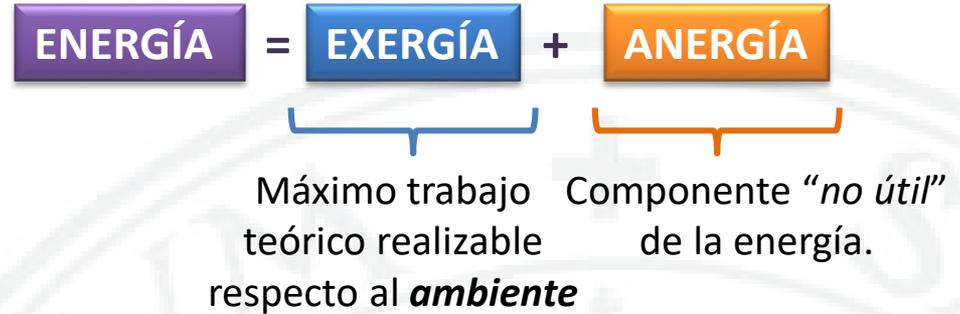
2º PRINCIPIO DE LA TDCA. CONCEPTO DE EXERGÍA.

A su vez, la interpretación de la **degradación de exergía en anergía** está intrínsecamente relacionada con la generación de entropía.

Luego, la energía se conserva, pero se degrada: la exergía NO se conserva, y la entropía se degrada.

PROCESO	σ	Exergía destruida (Ed)	Significado
Reversible	= 0	= 0	Transformación 100%
Irreversible	> 0	> 0	Exergía degradada a anergía
Imposible	< 0	< 0	Anergía transformada en exergía

El origen de la ciencia de la termodinámica fue el estudio de la capacidad de cuerpos calientes de realizar un trabajo.



AMBIENTE

- Sistema ideal con propiedades constantes, de referencia para calcular la exergía de un sistema. El sistema irá evolucionando hasta alcanzar el “estado muerto”.

ESTADO MUERTO

- Estado de equilibrio del sistema con el ambiente, en el que aunque ambos tienen energía, el sistema no tiene exergía: no existe capacidad de generarse trabajo gracias a su interacción.

El vapor de agua sobrecalentado puede mover una turbina, pero el agua a temperatura ambiente, aunque contiene energía ($T > 0K$), no tiene capacidad de generar trabajo.

BALANCES DE EXERGÍA

Sistemas cerrados

$$E_2 - E_1 = E_Q - E_W - E_d$$

Sistemas abiertos

$$0 = \dot{E}_Q - \dot{W} + \sum_e (\dot{m}_e \cdot e_e) - \sum_s (\dot{m}_s \cdot e_s) - \dot{E}_d$$

Donde la exergía de una masa de control:

$$E = (U - U_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) + m \cdot \frac{\Delta c^2}{2} + m \cdot g \cdot \Delta z$$

Donde la exergía de un flujo material:

$$e = (h - h_0) - T_0(s - s_0) + \frac{\Delta c^2}{2} + g \cdot \Delta z$$

Rendimiento exergético

$$\zeta = \frac{\text{Exergía útil}}{\text{Exergía consumida}}$$

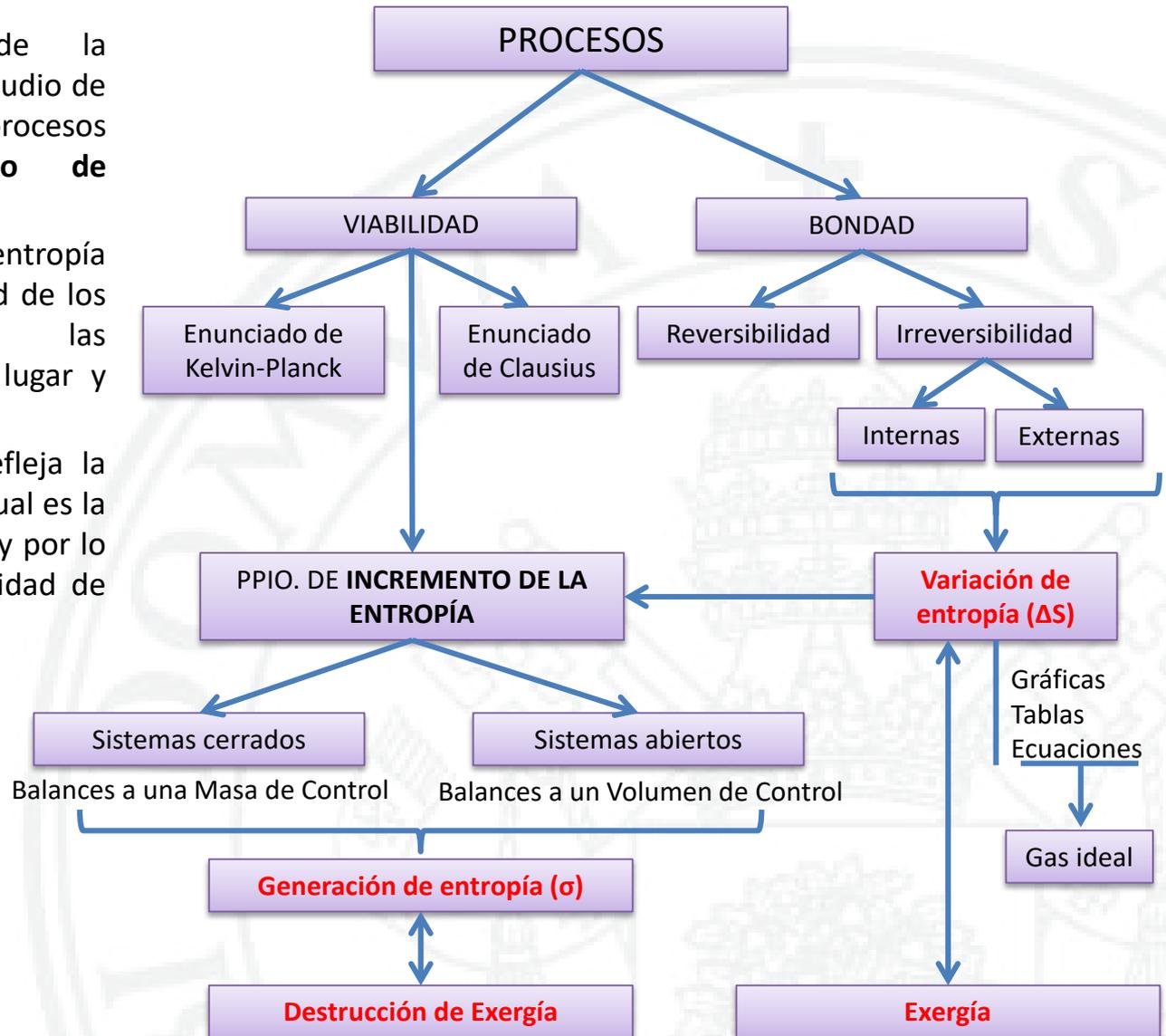
Teorema de Gouy-Stodola

$$E_d = T_0 \cdot \sigma \geq 0$$

El **segundo principio** de la termodinámica completa el estudio de la viabilidad de los procesos introduciendo el **principio de incremento de entropía**.

A su vez, este concepto de entropía nos permite analizar la bondad de los procesos, cuantificando las **irreversibilidades** que tienen lugar y que lo alejan de la idealidad.

La generación de entropía refleja la **degradación de la exergía**, la cual es la componente útil de la energía y por lo tanto la que determina la calidad de las distintas formas de energía.



TEMA I.4.- PROCESOS DE FLUJO ESTACIONARIO

CONTENIDOS

- I.4.1. Balance energético de un flujo estacionario.
- I.4.2. Conductos, toberas y difusores. La ecuación de Euler-Bernoulli.
- I.4.3. Intercambiadores de calor.
- I.4.4. Sistemas de estrangulamiento.
- I.4.5. Procesos de trabajo en máquinas de fluido. Rendimientos isentrópicos.

A la hora de abordar un gran número de los dispositivos simples que nos encontramos en las instalaciones, podemos considerar que tanto el flujo como el estado del fluido de trabajo a la entrada y a la salida se mantienen en el tiempo. Esto implica que tanto la materia contenida en el mismo, como la energía y la entropía tampoco varíen con el tiempo. Por otro lado, si no hay cambio de estado la variación del volumen del sistema es también nula, lo que implica que el **trabajo de variación de volumen (expansión/compresión) será siempre nulo**.

De esta forma, los **balances de materia, energía y entropía** quedan especificados de la forma ya vista.

A continuación se van a particularizar estas expresiones para **los casos más usuales*** de los distintos dispositivos caracterizados por un flujo estacionario.

ESTADO ESTACIONARIO

Balance de Masa

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

Balance de Energía

$$\dot{W}_{VC} = \dot{W}_{comp/exp} + \dot{W}_{eje}$$

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_{eje} + \dot{m} \cdot \left((h_e - h_s) + \frac{1}{2}(c_e^2 - c_s^2) + g \cdot (z_e - z_s) \right)$$

Balance de Entropía

$$0 = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \sum \dot{m}_e \cdot s_e - \sum \dot{m}_s \cdot s_s + \sigma$$

*Algunas de las particularizaciones planteadas no se cumplen en todos los dispositivos; por ejemplo, no siempre puede considerarse despreciable el calor disipado en turbinas y compresores.



El objetivo de estos dispositivos es **conducir o descargar fluido**. Por ello, las energías implicadas en el proceso serán:

- Tenemos una entrada única de flujo y una salida única.
- No involucra trabajo: $\dot{W}_{eje} = 0$
- Puede existir intercambio térmico con el entorno: $Q \neq 0$
- En conductos (sección constante) la variación de energía cinética ΔE_C será despreciable. En toberas y difusores deberá tenerse en cuenta la variación de velocidad.
- La variación de energía potencial será despreciable en la mayoría de los casos: $\Delta E_p = 0$.

BALANCE DE MASA

$$\bullet \quad \dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m} = cte$$

BALANCE DE ENERGÍA

$$\bullet \quad 0 = \dot{Q} + \dot{m} \cdot \left((h_e - h_s) + \frac{1}{2}(c_e^2 - s^2) \right)$$

BALANCE DE ENTROPÍA

$$\bullet \quad 0 = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{m} \cdot (s_e - s_s) + \dot{\sigma}$$

ECUACIÓN DE BERNOUILLI: Para conductos de líquidos, estacionarios, adiabáticos y reversibles:

$$0 = \cancel{\dot{Q}} + \cancel{\dot{m}} \cdot \left((h_e - h_s) + \frac{1}{2}(c_e^2 - s^2) + g \cdot (z_e - z_s) \right) = c \cdot \Delta T + v \cdot \Delta P + \Delta e_c + \Delta e_c$$

$$P + \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot c^2 + g \cdot \rho \cdot z = cte$$

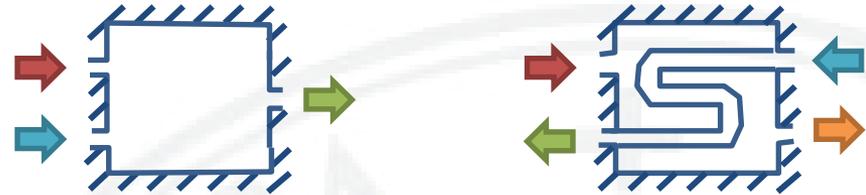
PRESIÓN TOTAL

estática + dinámica + hidrostática

Los intercambiadores de calor son dispositivos en los que se tiene **únicamente transferencia de calor** de un fluido caliente a otro frío, pudiendo realizarse con **contacto directo** (cámara de mezcla, torre de enfriamiento) o **sin contacto** entre los fluidos:

- No involucra trabajo: $\dot{W}_{eje} = 0$
- Son idealmente adiabáticos: $Q = 0$
- Las variaciones de energía cinética y potencial serán despreciables: $\Delta E_c = 0$, $\Delta E_p = 0$.

Puede resultar por lo tanto extraño en un primer instante que sean considerados adiabáticos. Esto queda no obstante explicado si atendemos al conjunto de los dos fluidos como sistema objeto, de forma que en el caso ideal en el que se transfiriera íntegramente la energía calorífica del fluido caliente al frío, no existirían pérdidas de calor al entorno.



BALANCE DE MASA

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

BALANCE DE ENERGÍA

- $$0 = \sum \dot{m}_e \cdot h_e - \sum \dot{m}_s \cdot h_s$$

BALANCE DE ENTROPÍA

- $$0 = \sum \dot{m}_e \cdot s_e - \sum \dot{m}_s \cdot s_s + \dot{\sigma}$$



Existen dispositivos de expansión cuyo objetivo es disminuir la presión, a fin de regular el caudal sin involucrar trabajo.

En el caso de las **válvulas**, esa disminución de presión se traduce en un **aumento de energía interna**, lo que implica una elevada irreversibilidad.

Por su parte, los **inyectores** la transforman en **energía cinética**, lo que reduce la irreversibilidad del proceso.



BALANCE DE MASA

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

BALANCE DE ENERGÍA

- $0 = \dot{m} \cdot (h_e - h_s) \rightarrow$ ISOENTÁLPICAS

BALANCE DE ENTROPÍA

- $\dot{\sigma} = \dot{m} \cdot (s_s - s_e) > 0 \rightarrow$ IRREVERSIBLES

BALANCE DE MASA

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

BALANCE DE ENERGÍA

- $0 = \dot{m} \cdot \left[(h_e - h_s) + \frac{1}{2} \cdot (c_e^2 - c_s^2) \right]$

BALANCE DE ENTROPÍA

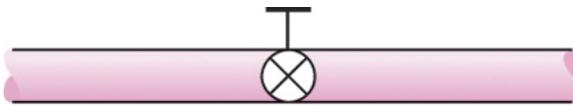
- $\dot{\sigma} = \dot{m} \cdot (s_s - s_e) > 0 \rightarrow$ IRREVERSIBLES

Existen dispositivos de expansión cuyo objetivo es disminuir la presión, a fin de regular el caudal sin involucrar trabajo.

En el caso de las **válvulas**, esa disminución de presión se traduce en un **aumento de energía interna**, lo que implica una elevada irreversibilidad.

$$h_2 \cong h_1$$

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



(a) Válvula reguladora de caudal



(b) Tabique poroso



(c) Tubo capilar

BALANCE DE MASA

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

BALANCE DE ENERGÍA

- $0 = \dot{m} \cdot (h_e - h_s) \rightarrow \text{ISOENTÁLPICAS}$

BALANCE DE ENTROPÍA

- $\dot{\sigma} = \dot{m} \cdot (s_s - s_e) > 0 \rightarrow \text{IRREVERSIBLES}$

Fuente de imagen: "Thermodynamics: An Engineering Approach", 7th Edition. Yunus A. Cengel, Michael A. Boles

Las **Turbinas, Compresores y Bombas**, tienen como objeto **modificar el volumen** de un fluido aportando u obteniendo **trabajo** en un eje. Estas máquinas pueden ser volumétricas o de **flujo continuo**; en este segundo caso, la entrada de fluido está conectada con la salida y el proceso es estacionario.

- Consumen/ generan trabajo en un eje:

$$\dot{W}_{eje} \uparrow$$

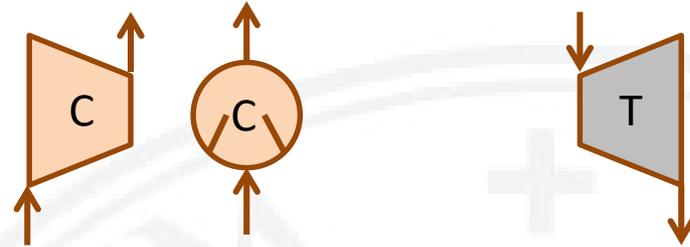
- Pueden asumirse como adiabáticas:

$$\dot{Q} \ll \dot{W}_{eje}$$

- Suele considerarse:

$$\Delta E_C \approx 0, \Delta E_P \approx 0.$$

Dados los elevados trabajos involucrados, es especialmente relevante estudiar en estos dispositivos la eficiencia del proceso a fin de minimizar las irreversibilidades. Para ello, se define el **rendimiento isoentrópico**.



BALANCE DE MASA

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

BALANCE DE ENERGÍA

- $\dot{W}_{eje} = \dot{m} \cdot (h_s - h_e)$

BALANCE DE ENTROPÍA

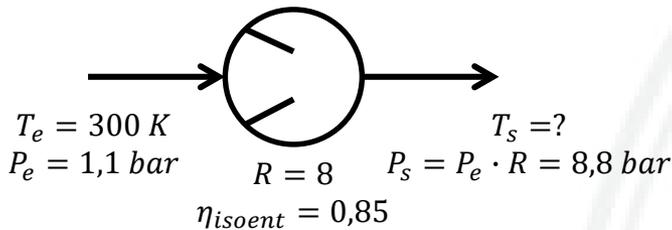
- $\dot{\sigma} = \dot{m} \cdot (s_s - s_e)$

$$\eta_{isoent C} = \frac{\dot{W}_{ideal}}{\dot{W}_{real}} = \frac{\Delta h_{reversible}}{\Delta h}$$

$$\eta_{isoent T} = \frac{\dot{W}_{real}}{\dot{W}_{ideal}} = \frac{\Delta h}{\Delta h_{reversible}}$$

EJEMPLO.

Un compresor de aire aspira en su entrada un flujo de 0,18 kg/s a 1,1 bar y 300K. Su relación de compresión es de 8, y el rendimiento isoentrópico 0,85. Calcúlese la **temperatura del aire a la salida** del compresor. ¿Cuál es la **generación de entropía**? Considérese que el aire se comporta como gas ideal, con $c_p=1 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ y $\gamma=1,4$.



Sistema estacionario, adiabático*; variación de energía cinética y potencial despreciables:

BM	{	$\dot{m}_e = \dot{m}_s = 0,18 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \text{ (cte)}$
BE		$0 = -\dot{W} + \dot{m} \cdot ((h_e - h_s))$ $\dot{W} = \dot{m} \cdot (h_s - h_e)$
BS		$0 = \dot{m} \cdot (s_e - s_s) + \dot{\sigma}$

El rendimiento isentrópico refleja el alejamiento de la idealidad del proceso real que tiene lugar en el compresor. Por la aplicación del primer principio (balance de energía), será la relación de entalpías:

$$\eta_{isent} = \frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{W}_{real}} = \frac{\Delta h_{rev}}{\Delta h}$$

Para gas ideal, la variación de entalpía será:

$$\Delta h = c_p \cdot \Delta T$$

Precisamos por lo tanto conocer la temperatura de salida del compresor.

Si la compresión se realizara de forma **reversible**, el proceso sería ideal, y la temperatura de salida se podría obtener aplicando las ecuaciones de procesos politrópicos para una evolución adiabática:

$$T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cte \rightarrow T_{s \text{ ideal}} = T_e \cdot \left(\frac{P_e}{P_s}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 543 \text{ K}$$

Luego la mínima variación de entalpía implicada (ideal) es:

$$\Delta h_{rev} = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (543 - 300) \text{ K} = 243 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Despejando la variación de entalpía real, y de ella la temperatura de salida:

$$\Delta h = \frac{\Delta h_{rev}}{\eta_{isent}} = \frac{243 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{0,85} = 286 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$T_{s \text{ real}} = 300 \text{ K} + \frac{285,88 \text{ kJ/kg}}{1 \text{ kJ/kg}} = 586 \text{ K} \#$$

Se observa que la temperatura de salida es superior a la ideal, lo que refleja la disipación en forma de energía térmica del trabajo adicional requerido por la existencia de irreversibilidades.

Planteando el 2º ppio., y desarrollando la variación de entropía para un gas ideal:

$$\dot{\sigma} = \dot{m} \cdot (\Delta s) = \dot{m} \cdot \left(c_p \cdot \ln\left(\frac{T_{s \text{ real}}}{T_e}\right) - R_{g \text{ aire}} \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right) \right)$$

$$\dot{\sigma} = 0,18 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left(1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \ln\left(\frac{586 \text{ K}}{300 \text{ K}}\right) - \frac{8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}}{28,97 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \cdot \ln(8) \right) = 0,0126 \frac{\text{kW}}{\text{K}} > 0$$

→ **irreversible #**

*Por el elevado trabajo intercambiado en el eje, la interacción en forma de calor con el entorno es despreciable. Por lo tanto, el comportamiento de un compresor es asimilable a **adiabático**.

Según el estado de una sustancia, disponemos de distintos recursos para determinar sus propiedades: tablas, ecuaciones o diagramas. Para ganar en precisión, es interesante trabajar siempre que sea posible con datos experimentales, en forma de tablas o con programas que las manejen. Sin embargo, bajo la suposición de un comportamiento ideal, podemos definir expresiones teóricas (ecuaciones) que podemos utilizar para su cálculo. La tabla resume los procedimientos habituales que seguirán los alumnos para obtener las propiedades.

Debe tenerse en cuenta que las funciones de estado (energía interna, entalpía y entropía) no tienen sentido si no se plantean como variación entre dos estados. Cuando se asocian valores a un estado, se está tomando algún otro estado como referencia (por ejemplo, en líquidos lo usual es tomar de referencia la temperatura $T=0^{\circ}\text{C}$). Además, al tratarse de propiedades extensivas, interesará trabajar con las correspondientes propiedades específicas o molares. Las ecuaciones de comportamiento teórico ideal en función del estado de agregación aquí recopiladas están expresadas en **propiedades específicas**.

ESTADO	Relación PvT (ecuación de estado)	Δu	Δh	Δs
Vapor húmedo	(Mediante el título de vapor)	Tablas o diagramas	Tablas o diagramas	Tablas o diagramas
Gases ideales*	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $P \cdot v = R_g \cdot T$ $R_g = c_p - c_v$ $\gamma = c_p / c_v$	$\Delta u = c_v \cdot \Delta T$	$\Delta h = c_p \cdot \Delta T$	$\Delta s = c_v \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R_g \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$ $\Delta s = c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R_g \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$
Líquidos y sólidos ideales*	$v = 1/\rho = cte.$ o $dv = d\rho = cte.$	$\Delta u = c \cdot \Delta T$	$\Delta h = c \cdot \Delta T + v \cdot \Delta P$	$\Delta s = c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

*y **caloríficamente perfectos**: se supone que la capacidad calorífica específica, c , no varía con la temperatura.