

PROGRAMA

1. APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA

- 1.1. Necesidad
- 1.2. Eficiencia
- 1.3. Utilidad
- 1.4. Economía

2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

- 2.1. Sistemas de unidades y análisis dimensional
- 2.2. Sistemas termodinámicos
- 2.3. Propiedades microscópicas de las de la sustancia
- 2.4. La ley cero
- 2.5. Equilibrio termodinámico
- 2.6. Postulado de estado
- 2.7. Concepto de calor
- 2.8. Convención de signos
- 2.9. Concepto de trabajo
- 2.10. Equivalente mecánico del calor

3. LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

- 3.1. La entalpía
- 3.2. La primera ley en ciclos, eficiencia térmica
- 3.3. Balances de masa y de energía
- 3.4. La ecuación de la energía

4. PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

- 4.1. La curva de calentamiento
- 4.2. Tablas de vapor
- 4.3. Diagrama de Mollier
- 4.4. La ecuación de estado
- 4.5. El gas perfecto
- 4.6. Ley combinada de los gases
- 4.7. Gases reales
- 4.8. Estados correspondientes

5. BALANCES DE MASA Y ENERGÍA

- 5.1. Metodología de solución de problemas
- 5.2. Procesos cuasiestáticos
- 5.3. Aplicación en sistemas abiertos
- 5.4. Ciclo Rankine, Ciclo Brayton, Ciclo Otto, Ciclo Diesel
- 5.5. Balance de energía en equipos de interés

6. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

- 6.1. El postulado de Clausius (refrigeradores) y de Kelvin y Planck (máquinas térmicas)
- 6.2. El proceso reversible: causas de irreversibilidad
- 6.3. El teorema de Carnot: la escala termodinámica de temperatura absoluta
- 6.4. La desigualdad de Clausius como consecuencia de la segunda ley
- 6.5. Generación de entropía

BIBLIOGRAFIA

- Termodinámica; Kenneth Worll; Mc Graw Hill
- Termodinámica; K.C. Rolle; Iberoamericana
- Ing. termodinámica; Francis F. Huang
- Termodinámica; Faires; Uteha
- Energía mediante vapor, aire y gas; Severds; Reverte
- Calor y termodinámica; Mark W. Zemansky; Mc Graw Hill
- Principios básicos de los procesos químicos; Richard M. Felder, Ronald W. Rousseau; El manual moderno

Objetivo:

Analizar los conceptos y principios fundamentales de la termodinámica clásica. Capacitar al estudiante en la solución de problemas físicos, mediante la observación, el modelado y el manejo de instrumentos y equipo experimental.

Definición:

La termodinámica es la rama de las ciencias físicas que estudia los diversos fenómenos de la energía y las propiedades relacionadas con la materia. En especial las relacionadas con las leyes de transformación del calor en otras formas de energía y viceversa.



1. APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA

El desarrollo tecnológico en el área de la termodinámica se a dirigido a la obtención de trabajo o calor en las máquinas como forma de aprovechar las fuentes energéticas. La generación de trabajo o calor útil esta basado en el concepto de uso eficiente de las fuentes energéticas.

Necesidad

El hombre y las actividades industriales requieren de la obtención de la energía para poder satisfacer sus requerimientos eléctricos y térmicos, la forma convencional de satisfacer estos dos requerimientos es la generación independiente de estos dos fluidos energéticos, ya sea en condiciones locales o foráneas para el fluido eléctrico y en condiciones locales para el fluido térmico.

El calor o trabajo para satisfacer las necesidades de energía son producidos en ciclos termodinámicos o en máquinas térmicas, de esta manera se define una máquina térmica o termodinámica como un sistema cerrado que intercambia calor y trabajo con un medio circundante y que opera basándose en procesos cíclicos.

Eficiencia

Estos fluidos energéticos son producidos en procesos industriales con eficiencias de 30 a 55 % para el fluido eléctrico en la gama de tecnologías comerciales disponibles, para el fluido térmico este se genera con eficiencias de 75 a 92 % en la gama de tecnologías y sofisticación de los equipos y sistemas de generación. En ambos procesos existen desperdicios de energía que van desde 70 a 45 % para el sistema de generación de electricidad y de 25 a 8 % para el sistema de generación de energía térmica.

La producción conjunta de energía eléctrica y de energía térmica aprovechable en forma de gases o líquidos calientes, a partir de una misma fuente energética, se denomina cogeneración. La obtención de energía eléctrica en forma de un subproducto de la generación de vapor recibe el nombre de esquema inferior de cogeneración. A la obtención de vapor de proceso como un subproducto de la generación de electricidad se le denomina esquema superior de cogeneración.

La cogeneración ofrece ventajas y desventajas a las industrias, a la industria eléctrica, a la industria de los combustibles y al país. El efecto de la cogeneración es reducir en un orden del 31% el consumo industrial de energía, vía el mejor aprovechamiento de la energía primaria (combustibles) utilizada en sus procesos e incluso el incremento de esta en un orden de 10% al cogenerar.

Utilidad

La fuerza motriz en la industria es obtenida mediante equipos que consumen electricidad o vapor para accionar los motores y dar movimiento al proceso productivo. Dentro de los equipos motrices en las industrias se encuentran las máquinas eléctricas, como los transformadores, motores de corriente directa y



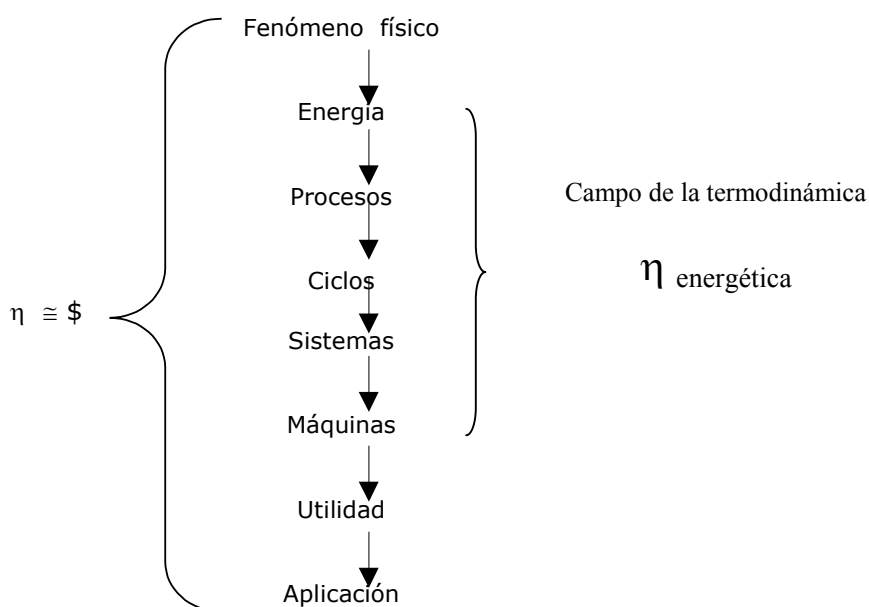
alterna, generadores, compresores, actuadores, calentadores eléctricos, resistencias y en general todo aquel equipo que trabaje con electricidad.

La electricidad es el fluido energético más común en las sociedades modernas, se encuentra en todos lados, sus parámetros de funcionamiento son voltaje (tensión), corriente (intensidad), frecuencia (velocidad angular), fuente (alterna o directa) y sus condiciones de trabajo son resistencia, inductancia, capacitancia, potencia. Pero su obtención en forma mayoritaria, es debida al uso de procesos termodinámicos de transformación de energía de calor en energía mecánica para accionar un generador eléctrico.

En la sociedad, los beneficios que utilizamos de la electricidad son la luz, la fuerza motriz, la transferencia de datos, de imágenes, de audio, la generación de calor, etc. La aplicación de cada uno de estos beneficios es posible gracias a equipos o aparatos que hacen uso de la electricidad para lograr su funcionamiento. Desde un foco incandescente, un motor, una televisión, un fax y la red de información digital. Las aplicaciones son variadas y diversificadas, todo aquel aparato que haga uso de electricidad como principal elemento de funcionamiento es una máquina eléctrica. El uso de la electricidad genera ventajas y desventajas, la principal ventaja es que provee de comodidad; dentro de las desventajas se encuentra la propia generación de energía eléctrica y su conducción, ya que la generación crea contaminación al usar para su obtención sistemas que provocan grandes impactos ambientales en la tierra, aire y agua. Los consumos eléctricos de estas máquinas representan casi la totalidad de los consumos eléctricos de las industrias, teniendo una participación en este rubro el alumbrado, el sistema de calefacción y los aparatos de oficina y computo.

Economía

La evaluación de los consumos energéticos debe atender al consumo total, pero debe desagregarse en función de la participación individual de cada máquina a fin de establecer donde podrían situarse medidas para reducir los consumos, y por tanto el costo de esta energía.



Máquinas

El universo de las máquinas mecánicas se divide en dos grandes grupos: turbo maquinaria y máquinas de desplazamiento positivo; bajo los principios de variación de la velocidad de los fluidos de trabajo para las turbo, y la variación del volumen en las sustancias de trabajo para las de desplazamiento, ambos con movimientos alternativos, rotativos y combinados.

Las máquinas de desplazamiento positivo se dividen en máquinas que transforman energía térmica o hidráulica en mecánica (motrices) y máquinas que transforman la energía mecánica en energía térmica o hidráulica.

Máquinas Motrices: Motor de combustión interna, Motor hidráulico, Motor neumático, Motor de vapor, Motor Actuador, Motor de gas, Generadores de vapor.

Máquinas Generatrices: Compresores, Bombas.

2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES Y LEY CERO DE LA TERMODINAMICA

UNIDADES

Una dimensión es el nombre dado a cualquier magnitud que se puede medir. Por ejemplo, el espacio ocupado por un objeto se califica por la dimensión llamada volumen. La distancia entre dos puntos se califica por la dimensión llamada longitud. Las dimensiones comunes utilizadas en un curso de transmisión del calor son la longitud, el tiempo, la masa, el calor y la temperatura.

Para poder realizar cálculos numéricos, cada dimensión debe cuantificarse mediante una *unidad definida y reproducible*. Las unidades son los nombres arbitrarios que especifican la magnitud de cada dimensión. Por ejemplo, el metro es una unidad para la dimensión de longitud. Otras unidades de longitud usadas para cuantificar esta dimensión son el pie, la yarda, la milla, el milímetro, el centímetro y el kilómetro.

Actualmente existen en todo el mundo varios sistemas de unidades diferentes. En la industria, la investigación y el desarrollo, el *sistema SI (Sistema Internacional)* se está imponiendo rápidamente sobre los restantes sistemas de unidades. El sistema SI ha sido adoptado por la *International Organization for Standardization* y recomendado por un gran número de organizaciones nacionales de metrología. Por estas razones utilizaremos las unidades SI en todo este estudio. Las unidades usadas en el sistema SI se describen en el Apéndice F, junto con una lista de factores de conversión entre el sistema SI y el sistema británico que todavía se usa frecuentemente en los Estados Unidos. Las unidades asignadas al sistema SI y a otros sistemas comúnmente utilizados se resumen en la siguiente tabla:

Unidades básicas y derivadas en varios sistemas

Dimensión	SI	MKS	CGS	FPS
Longitud	m	m	cm	pie



Tiempo	s	s	s	s
Masa	Kg	UTM	g	lbm
Temperatura	°K	°C	°C	°F
Calor	Julio	kcal	cal	Btu

En la formulación de ecuaciones suelen aparecer implicadas magnitudes físicas que se derivan de las *dimensiones primarias*, de manera que las operaciones aritméticas de las magnitudes físicas de los elementos deben ser compatibles con la magnitud física del resultado. Para evitar errores se debe verificar que las operaciones matemáticas de sus magnitudes, expresadas en las dimensiones primarias sean coherentes. A continuación se ofrece una tabla de algunas magnitudes físicas utilizadas con sus símbolos y dimensiones asociadas.

Algunas magnitudes físicas con sus símbolos y dimensiones asociadas

Magnitud	Símbolo	Dimensión prim	Dimensión SI	Unidad
Longitud	L,x	L	m	metro
Tiempo	t	t	s	segundo
Masa	M	M	Kg	kilogramo
Temperatura	T	T	°K	° Kelvin
Velocidad	v	L/t	m/s	m/s
Aceleración	a	L/t ²	m/s ²	m/s ²
Fuerza	F	ML/t ²	Kg· m/s ²	Newton
Trabajo, energía ,Calor	E,q	ML ² /t ²	Kg· m ² /s ²	Julio
Potencia	W	ML ² /t ³	Kg· m ² /s ³	Watio
Flujo de calor	Q	M/t ³	Kg /s ³	Watio/m ²
Presión	P	M/t ² L	Kg /s ² · m	N/m ²



Densidad	D	M/L ³	kg/m ³	kg/m ³
Calor específico	□	L ² /t ² T	m ² /s ² ·°K	J/Kg °K
Conductividad térmica	□	ML/t ³ T	Kg· m/s ³ · °K	W/m °K
Conductancia térmica	k	M/t ³ T	kg/s ³ · °K	W/m ² °K
Resistencia térmica	R	Tt ³ /ML	s ³ · °K/kg	m ² °K/W

SISTEMAS DE UNIDADES

Propiedad	SI	MKS	FPS	CGS
Masa	kgm	kgm	lbm	Grm
Longitud	m	m	ft	Cm
Tiempo	S	S	S	S
Flujo magnético	weber		maxwell	
Campo magnético	tesla		gauss	
Inductancia	henry			
Conductancia	siemens			
Resistencia eléctrica	Ohm			
Capacitancia	farad			
Carga eléctrica	coulumb			
Frecuencia	herz			
Voltaje	volt			
Amperaje	ampere			
Temperatura absoluta	°K		°R	
Temperatura relativa	°C		°F	
Cantidad de sustancia	mol			
Fuerza	newton	Kgf	lbf	Dina
Presión	pascal		Psi	
Trabajo	joule	Cal	Btu	Ergio
Potencia	watt		Hp	
Entalpía	Joule/kgm	Cal/kgm	Btu/lbm	
Entropía	Joule/kgm°C	Cal/kgm°C	Btu/lbm°F	
Energía interna	Joule/kgm	Cal/kgm	Btu/lbm	

PREFIJOS

Peta	10 ¹⁵	Centi	10 ⁻²
Tera	10 ¹²	Mili	10 ⁻³
Giga	10 ⁹	Micro	10 ⁻⁶
Mega	10 ⁶	Nano	10 ⁻⁹
Kilo	10 ³	pico	10 ⁻¹²



ENERGÍA - CALOR - TRABAJO

E	Julios	kgf m	lbf ft	kw h	litro atm	kcal	B.T.U.	C.H.U.
Julios	1	0.102	0.738	2.78 E-7	0.00987	0.000239	0.000948	0.000525
kgf m	9.8	1	7.23	2.74 E-6	0.0968	0.00234	0.00930	0.00516
lbf ft	1.36	0.138	1	3.77 E-7	0.0134	0.000324	0.00129	0.00071
kw h	3.6 E6	3.67 E5	2.66 E4	1	35.5 E3	860	3420	1900
litro atm	101	10.3	74.7	2.82 E-5	1	0.0242	0.0961	0.05338
kcal	4180	427	3090	0.00116	41.3	1	3.97	2.205
B.T.U.	1050	108	778	0.000293	10.4	0.252	1	0.555
C.H.U.	1891.68	194.56	1401.62	0.000527	18.736	0.454	1.8	1

POTENCIA

P	Wattios	kgf m/s	C.V.	H.P.	lbf ft/s
Wattios	1	0.102	0.00136	0.00134	0.738
kgf m/s	9.8	1	0.00133	0.0131	7.23
C.V.	735	75	1	0.985	543
H.P.	745	76	1.01	1	550
lbf ft/s	1.355	0.138	0.00184	0.00182	1

CALOR ESPECÍFICO

C	cal / g °C	kcal / kg °C	BTU / lb °F
cal / g °C	1	1	1
kcal / kg °C	1	1	1
BTU / lb °F	1	1	1

COEFICIENTES DE CONVECCIÓN

H	cal / s cm² °C	kcal / h m² °C	BTU / h ft² °F
cal / s cm² °C	1	36000	7380
kcal / h m² °C	0.0000278	1	0.205
BTU / h ft² °F	0.000136	4.88	1

COEFICIENTES DE CONDUCTIVIDAD

k	cal / s cm² (°C/cm)	kcal / h m² (°C/m)	BTU / h ft² (°F/ft)
cal / s cm² (°C/cm)	1	360	242
kcal / h m² (°C/m)	0.00278	1	0.672
BTU / h ft² (°F/ft)	0.00413	1.49	1



VISCOSIDAD

μ	g / cm s	kg / m h	kg / m s	lb / ft h	lb / ft s	kgf s / m ²	lbf s / ft ²
g / cm s	1	360	0.100	241.9	0.0672	0.0102	0.00209
kg / m h	0.00277	1	0.00027	0.672	0.00018	0.000028	0.000006
kg / m s	10	3600	1	2420	0.672	0.102	0.0208
lb / ft h	0.00413	1.488	0.000412	1	0.000277	0.000042	0.0000086
lb / ft s	14.9	5363.9	1.488	3619	1	0.152	0.0311
kgf s / m ²	98	35316.7	9.8	2385	6.59	1	0.205
lbf s / ft ²	478	172257.6	47.91	116324	32.2	4.88	1

CALOR LATENTE

λ	cal / g	kcal / kg	BTU / lb	CHU / lb
cal / g	1	1	1.80	1
kcal / kg	1	1	1.80	1
BTU / lb	0.555	0.555	1	0.555
CHU / lb	1	1	1.80	1

ANÁLISIS DIMENSIONAL

$F \propto m a \Rightarrow F = k m g$; $k = g_c^{-1}$; $g_c = \text{aceleración de la gravedad a nivel del mar}$

$N = \text{kgm m/seg}^2$

joule = N m

$W = \text{joule / seg}$

Btu = 778 lbf ft

Hp = 2545 btu/ hr

Hp = 746 W

FACTORES DE CONVERSIÓN DE UNIDADES

Si $a=b \Rightarrow a/b = 1$; $b/a = 1$; $\Rightarrow \text{Hp} = 746 \text{ W} = 746 \text{ W}(a/b) = 746 \text{ W}(b/a)$



SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Un sistema es aquella porción del universo, un átomo, una galaxia, un recipiente una cantidad, una materia o un volumen en el espacio, el cual se desea estudiar.

Un sistema es una región encerrada o delimitada por una frontera específica, puede ser imaginaria fija o móvil. La región que rodea totalmente a un sistema se llama su alrededor o medio circundante.

Un sistema cerrado es aquel donde no existe intercambio de materia con su alrededor. La masa no atraviesa la frontera, pero si puede haber flujo de energía. Un sistema abierto es aquel en que hay flujo de masa y la energía través de su frontera. Un sistema totalmente aislado, es aquel que es completamente impenetrable, ni masa ni energía atraviesan sus fronteras.

En el caso de sistemas abiertos se denomina frontera a la superficie de control, y al espacio encerrado por la superficie de control, se llama volumen de control.

La masa de un cuerpo es la cantidad absoluta de materia en él. Las propiedades extensivas no dependen de la masa del sistema y son valores totales. Las propiedades intensivas o específicas son referidas en forma general a la unidad de masa.

Desde el punto de vista físico la masa es la cantidad de materia contenida en un cuerpo, o la medida de su inercia o como la fuerza por unidad de aceleración. Sin embargo, en termodinámica es mejor ver a la masa como la cantidad de materia.

Este concepto se justifica desde el punto de vista de la mecánica clásica que considera que la masa de las partículas no varía con la velocidad, y que la masa total de un sistema está formado por partículas, y es igual a la suma de la masa de cada partícula. Siendo la materia más pequeña, la constituida por átomos, protones y neutrones, etc.

La unidad básica de medida para la masa es el kilogramo masa, y el patrón aceptado se conserva en la oficina de medidas, en Francia.

Una sustancia pura es aquella que es homogénea en su composición, y homogénea e invariable en agregación química. Una sustancia simple es aquella cuyo estado se define por dos propiedades termodinámicas intensivas, que varían independientemente.

El estado de una sustancia pura o de un sistema, se refiere a su condición identificada por las propiedades de la sustancia y se define generalmente por valores particulares de dos propiedades independientes.

Un fluido es una sustancia que existe o que se considera que existe como un medio continuo. Caracterizado por una baja resistencia a fluir y la tendencia a asumir la forma de su recipiente que lo contiene.



Energía es la capacidad que posee una sustancia para realizar un trabajo o generar calor. La energía es una cantidad escalar y solo posee magnitud. Se mide en Cal, BTU, Joule, Kwh, Caballo-h.

La energía de un sistema de cuerpos, es simplemente la suma de las energías de los cuerpos contenidos en el sistema. La energía de los cuerpos de un sistema, es la suma de las magnitudes de las diversas formas de energía, como energía cinética, energía molecular, energía potencial, que el sistema posee.

$$\text{Energía potencial} \quad E_p = mgh/g_c$$

$$\text{Energía cinética} \quad E_c = mv^2/2$$

m: masa

g: gravedad

v: velocidad

h: altura

g_c: valor de la gravedad a nivel del mar (constante)

ENERGIA INTERNA (u)

A la suma de las energías que aparecen en varias formas complejas en todas las moléculas de un sistema, se le llama energía interna.

PROPIEDADES MICROSCÓPICAS DE LAS SUSTANCIAS

Una vez definido un sistema, el paso siguiente es describirlo mediante magnitudes relacionadas con el comportamiento del sistema o sus interacciones con el entorno o ambas cosas a la vez. Para poder realizar esta descripción pueden adoptarse dos criterios: A macroscópico y B microscópico.

Para realizar una descripción microscópica del sistema se hace uso de las propiedades del sistema. En general las coordenadas microscópicas, tienen las siguientes características:

1. No implican hipótesis especiales concernientes a la estructura de la materia
2. Su numero es pequeño
3. Nos las sugieren directamente nuestros sentidos
4. En general pueden medirse directamente

Resumiendo, la descripción macroscópica de un sistema implica la especificación de algunas propiedades fundamentales medibles del mismo, ejemplos: Volumen, presión, temperatura, densidad.

Una descripción microscópica de un sistema implica las siguientes características:

1. Se hacen hipótesis acerca de la estructura de la materia, por ejemplo se supone la existencia de moléculas
2. Deben especificarse muchas magnitudes
3. Nuestro sentido no sugiere directamente las magnitudes a especificar
4. Las magnitudes no pueden medirse



Para calcular cambios de energía que hayan ocurrido en un sistema o sustancia operante, se debe estar en condiciones de expresar el comportamiento del sistema en función de propiedades macroscópicas. Como las que ya se mencionan. Las propiedades macroscópicas se pueden clasificar como intensivas o extensivas.

Las propiedades intensivas son independientes de la masa como lo son la temperatura, presión, potencial eléctrico. Las propiedades extensivas dependen de la masa del sistema y son valores totales como el volumen total y la energía interna total. Las propiedades específicas se refieren en forma general a la unidad de masa y son intensivas por definición como el volumen específico.

Cuando hablamos de estado de un sistema nos referimos a su condición identificada por las propiedades de la sustancia. Este estado se define generalmente por valores particulares de dos propiedades independientes. Todas las demás propiedades termodinámicas de la sustancia tienen ciertos valores particulares, siempre que una cierta masa de sustancia se halle en este estado macroscópico particular. Ejemplos de propiedades termodinámicas además de P , V , T , Son: energía interna, entalpía y entropía. No importa lo que le suceda a una cantidad particular del sistema, se caliente, se expanda, se enfríe, si se les hacen regresar a sus valores originales.

VOLUMEN, VOLUMEN ESPECIFICO, DENSIDAD, DENSIDAD RELATIVA Y PESO ESPECIFICO

Volumen (V): Región en el espacio ocupada por el sistema

$$V = l^3$$

Volumen específico (v): Es el volumen por unidad de masa

$$v = V/m$$

Densidad (ρ): es la masa de una sustancia por unidad de volumen

$$\rho = m/V$$

La densidad: es el recíproco del volumen específico

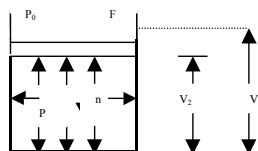
$$\rho = v^{-1}$$

Densidad relativa (δx): Es la relación de la densidad de una sustancia a la densidad del agua $\delta x = \rho_x / \rho_{H_2O}$

Peso específico (δe): El peso específico de una sustancia es la fuerza de gravedad peso por unidad de volumen $\delta e = F/l^3$

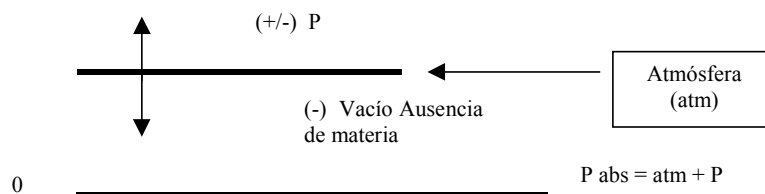
PRESIÓN

La presión se define como la magnitud de la fuerza normal por unidad de superficie. La presión es una cantidad escalar.



Presión manométrica: Es la diferencia entre la presión real y la presión atmosférica (Atm) y es la que miden los medidores de presión conocidos como manómetros. La presión manométrica se expresa indicando si es mayor o menor que la presión atmosférica.

Presión absoluta: Presión atmosférica + presión manométrica



Presión hidrostática: $P_h = atm + h\rho g/gc$

g : es la gravedad local

gc : es la gravedad a nivel del mar

h : es la altura de la columna del líquido

Presión atmosférica (Atm): Peso de la columna de aire sobre un punto

EQUILIBRIO TÉRMICO

Las magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema, se denominan coordenadas termodinámicas. Tales coordenadas termodinámicas se denominan sistema termodinámico. Ejemplo un gas, un vapor, una mezcla.

Cuando nos referimos a cualquier sistema no especificado se pueden utilizar los símbolos (Y, X) para designar un par de coordenadas independientes. El estado de un sistema en el que X y Y tienen valores definidos que permanecen constantes, mientras no se modifiquen las condiciones externas, se dice que es un estado de equilibrio. Las paredes o fronteras del sistema pueden ser adiabáticas o diatérmicas. Si una pared es adiabática, un estado (Y, X) de un sistema A puede coexistir en equilibrio con un estado (Y, X) de un sistema B, para cualesquiera valores posibles de las cuatro magnitudes.

Sistema A
Son posibles todos
Los valores de
 (Y, X)

Pared adiabática

Sistema B
Son posibles todos
Los valores de

Sistema A
Sólo son posibles
Ciertos valores de
 (Y, X)

Pared diatérmica

Sistema B
solo son posibles
ciertos valores de



$Y' \quad X'$ $Y' \quad X'$

Si los dos sistemas están separados por una pared diatérmica los valores de Y , X , Y' , X' , cambiarán espontáneamente hasta que se alcance un estado de equilibrio del conjunto. Entonces se dice que ambos sistemas se encuentran en equilibrio térmico entre sí. El equilibrio térmico es el sistema alcanzado por dos o más sistemas caracterizados por valores particulares de las coordenadas de los sistemas después de haber estado en comunicación entre sí, a través de una pared diatérmica.

LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

La ley cero de la termodinámica expresa que cuando dos cuerpos aislados del medio circundante, están en equilibrio térmico con un tercero, estarán en equilibrio térmico entre sí.

Concepto de temperatura

1. La temperatura de un cuerpo es su estado térmico considerado como referencia a su capacidad de comunicar calor a otros cuerpos.
2. La temperatura de un sistema es una propiedad que determina si un sistema se halla o no en equilibrio térmico con otros sistemas.

La temperatura es una propiedad intensiva que mide la intensidad de la energía molecular almacenada en un sistema.

PROPIEDADES TERMOMETRICAS

Escalas empíricas de la temperatura

Para fijar una escala de temperaturas empíricas seleccionamos como patrón un cierto sistema con coordenadas (X, Y) al cual se la denomina termómetro. Se adopta un conjunto de reglas para asignar un valor numérico a la temperatura asociada a cada una de sus isotermas. A la temperatura de cualquier otro sistema en equilibrio térmico con el termómetro le asignamos el mismo número.

La temperatura del punto triple del agua es el punto fijo patrón en termometría. La temperatura absoluta o termodinámica se mide a partir del cero absoluto que corresponde a -273.16°K .

POSTULADO DE ESTADO

Si varía una o más propiedades de un sistema se dice que está experimentando un proceso, es decir pasa por un cambio de estado. Si ocurre un cambio de estado durante el cual no varía la presión se dice que se pasa por un proceso isobaro o a presión constante, si el volumen de una masa dada no se altera al ocurrir un cambio de estado, el proceso recibe el nombre de proceso isométrico.



Cuando cierta masa de fluido en un estado particular pasa por una serie de procesos y regresa a su estado inicial se dice que se experimenta un ciclo.

Un sistema en equilibrio termodinámico satisface las siguientes condiciones:

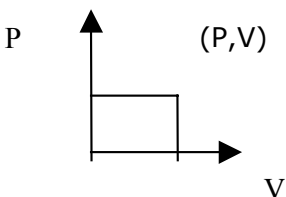
1. Equilibrio mecánico, no existen fuerzas desequilibradas actuando sobre parte del sistema o sobre el sistema en conjunto
2. Equilibrio térmico: no hay diferencias de temperatura entre partes del sistema o entre el sistema y su entorno
3. Equilibrio químico: no hay reacciones químicas dentro del sistema, ni movimiento de componentes químicos, de una parte del sistema a otra.

Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico del sistema y mantenido invariable su entorno, no tendrá lugar movimiento alguno ni se realizará trabajo. Si se modifica el sistema de fuerza finita no equilibrada actuando sobre el sistema, pueden darse las siguientes situaciones:

1. Aparecen fuerzas no equilibradas en el sistema, pueden originarse ondas, turbulencias etc.
2. Por lo anterior puede originarse una distribución no uniforme de temperaturas, así como una diferencia finita de temperatura entre el sistema y su entorno.
3. El cambio repentino de las fuerzas y de la temperatura puede producir una reacción química o el movimiento de un componente químico.

Por lo tanto una fuerza finita no equilibrada puede hacer que el sistema pase por estados de desequilibrio.

Procesos.- recordemos que estado es la condición de un sistema definida por dos de sus propiedades.



Cambio de estado, es el cambio de condición de un sistema. Por lo tanto, proceso es el cambio continuo de estado.

Trayectoria es el camino que sigue el proceso.

Fase es el estado o condición de cohesión intermolecular de la sustancia.

Todo cambio de fase implica un cambio de estado.

DIAGRAMA DE ESTADO

Los diagramas de estado son un medio gráfico para mostrar un gran número de datos termodinámicos en una sola hoja. La ventaja de un diagrama en comparación con una tabla es que la interpolación visual se puede efectuar directamente en el diagrama en el caso de propiedades de entrada con valor poco común. Mientras que en las tablas se requiere interpolación del tipo en línea recta que con frecuencia es muy laboriosa y algunas veces inexactas.



Se define un proceso transitorio, como un proceso inestable que ocurre al tratar de llegar a un estado de equilibrio o a un estado permanente o estable.

Régimen permanente, se define como la condición de trabajo una vez alcanzadas las magnitudes de diseño, para un sistema en operación continua.

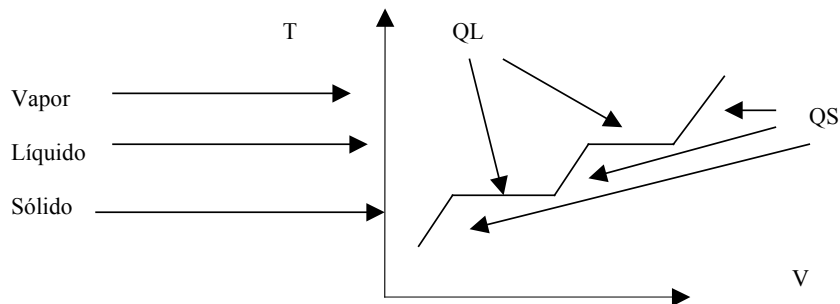
Estado estable, se define como el valor de las propiedades que adopta el sistema al alcanzar el régimen permanente.

Fluido incomprensible, se define como aquella sustancia que no experimenta variaciones de volumen en estado líquido.

CONCEPTO DE CALOR

Calor sensible (QS): es el calor necesario para saturar la fase de la sustancia, llevándola al inicio de la siguiente fase.

Calor latente (QL): es el calor para convertir una fase de una sustancia a otra, el calor para convertir un líquido saturado en vapor saturado es llamada entalpía de vaporización. En este proceso la temperatura



permanece constante y el volumen aumenta.

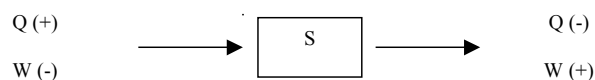
Calor Específico (Ce): si una sustancia absorbe calor se produce un cambio en su temperatura. La velocidad entre el calor absorbido y la variación de temperatura, recibe el nombre de capacidad calorífica.

$$C_e = dq / dt$$

$$dq = C_e dt$$

$${}_1Q_2 = m C_e \Delta t$$

CONVENCIÓN DE SIGNOS



Entre dos sistemas o sustancias el calor que entra es positivo el que sale Negativo

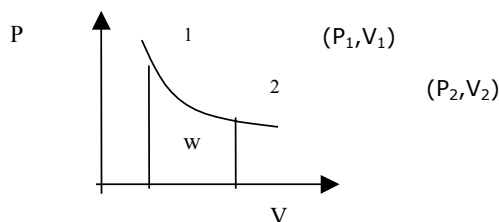


CONCEPTO DE TRABAJO

$W = Fd = Pv$ trabajo mecánico y térmico

${}_1W_2 = \int p \, dv$ se define como el área bajo la curva

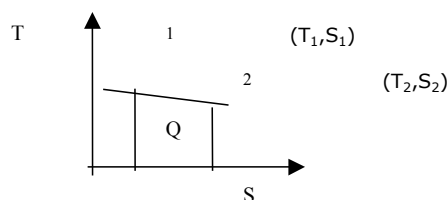
Las diferencias de las funciones de punto son exactas y por eso es correcto escribirlas como estado final menos inicial.



Existen otras magnitudes, las cuales dependen del camino y se denominan funciones de trayectoria. El trabajo (W) y el calor (Q) constituyen una realización, no una propiedad y son función de la trayectoria. Su magnitud no puede determinarse por una simple diferencia entre los valores de dos estados.

${}_1Q_2 = \int dQ = \int T \, ds$ se define como el área bajo la curva

$$dS = dQ / dT$$



TRABAJO Y RELACIÓN CON LOS CAMBIOS DE ENERGÍA POTENCIAL Y CINÉTICA

La aplicación de una fuerza a una sustancia producirá un desequilibrio en el estado de la sustancia, generando una aceleración y modificando su estado, aumentando o disminuyendo su energía potencial, dependiendo de la trayectoria y sentido de la aplicación de la fuerza y la combinación de la fuerza, puede ser de aumento o disminución de la energía de la sustancia.

LOS EXPERIMENTOS DE JOULE Y THOMAS

El experimento consistió en correlacionar el efecto que tendría la relación de un trabajo sobre una sustancia y el cambio que sufriría esta sustancia en su calor o aumento de temperatura. El experimento consistió en hacer girar unas paletas dentro de un recipiente con agua, se midió la temperatura del agua y su correlación



con el trabajo realizado para mover las paletas, con caballo. El resultado de dicho experimento es conocido como el equivalente mecánico del calor cuyo valor es de:

EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR (J)

$$1 \text{ BTU} = 778 \text{ lbf ft}$$

$$1 \text{ Kcal} = 427 \text{ Kgf m}$$

$$1 \text{ Kcal} = 4184.6 \text{ Joule}$$

3. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La constitución de la energía, es la primera ley. Existen solamente tres manifestaciones de la energía consideradas en la primera ley: calor, energía interna y trabajo. La primera ley no es otra cosa que el principio de conservación de la energía aplicado a un sistema de muchísimas partículas. A cada estado del sistema le corresponde una energía interna U . Cuando el sistema pasa del estado A al estado B, su energía interna cambia en

$$\Delta U = U_B - U_A$$

Supongamos que el sistema está en el estado A y realiza un trabajo W , expandiéndose. Dicho trabajo mecánico da lugar a un cambio (disminución) de la energía interna de sistema

$$\Delta U = -W$$

También podemos cambiar el estado del sistema poniéndolo en contacto térmico con otro sistema a diferente temperatura. Si fluye una cantidad de calor Q del segundo al primero, aumenta su energía interna de éste último en

$$\Delta U = Q$$

Si el sistema experimenta una transformación cíclica, el cambio en la energía interna es cero, ya que se parte del estado A y se regresa al mismo estado, $\Delta U = 0$. Sin embargo, durante el ciclo el sistema ha efectuado un trabajo, que ha de ser proporcionado por los alrededores en forma de transferencia de calor, para preservar el principio de conservación de la energía, $W = Q$.

- Si la transformación no es cíclica $\Delta U \neq 0$
- Si no se realiza trabajo mecánico $\Delta U = Q$
- Si el sistema está aislado térmicamente $\Delta U = -W$
- Si el sistema realiza trabajo, U disminuye
- Si se realiza trabajo sobre el sistema, U aumenta
- Si el sistema absorbe calor al ponerlo en contacto térmico con un foco a temperatura superior, U aumenta.



- Si el sistema cede calor al ponerlo en contacto térmico con un foco a una temperatura inferior, U disminuye.

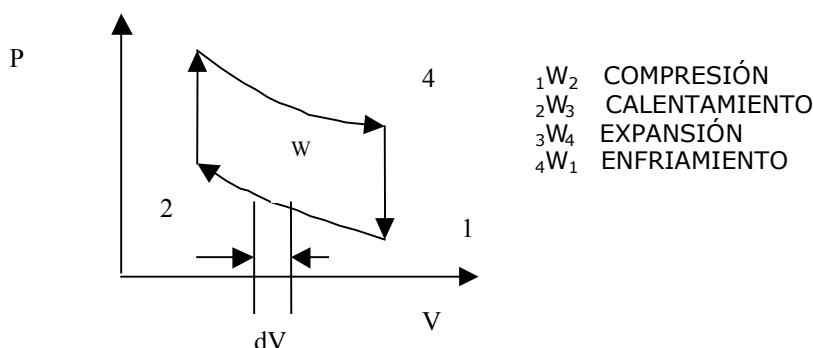
Todo estos casos, los podemos resumir en una única ecuación que describe la conservación de la energía del sistema.

$$\Delta U = Q - W$$

Si el estado inicial y final están muy próximos entre sí, el primer principio se escribe

$$dU = dQ - p dV$$

Trabajo de un ciclo



$$W_T = 1W_2 + 2W_3 + 3W_4 + 4W_1$$

$$W_T = 1W_2 + 0 + 3W_4 + 0$$

CALOR ABSORBIDO POR EL SISTEMA

Aumento en su energía interna, más el trabajo efectuado por el sistema.

CONSERVACIÓN DE LA MASA Y LA ENERGÍA

Un concepto relacionado con la primera ley, es que la masa no puede crearse ni destruirse, sino solamente transformarse de una forma a otra. La cual constituye la llamada Ley de la conservación de la masa y energía. Según la relatividad, masa y energía son convertibles.

LA PRIMERA LEY EN CICLOS (EFICIENCIA TÉRMICA o TERMODINÁMICA)

Definimos el termino eficiencia como la medida de la capacidad para lograr algo o aprovechar de la mejor manera algo. De acuerdo con la 1er ley de la termodinámica el calor absorbido por el sistema es igual al trabajo realizado por el sistema, y viceversa. El trabajo entregado al sistema es igual al calor generado por el sistema. Considerando el cambio de energía interna constante.



$$\Sigma W_n = \Sigma Q_n$$

Entonces definimos eficiencia térmica como la relación entre trabajo neto con respecto al calor neto suministrado.

para una máquina

$$\eta_t = \frac{W_{neto}}{Q_s}$$

para un ciclo

$$\eta_t = \frac{Q_s - Q_r}{Q_s}$$

Donde:

η_t eficiencia térmica

W_n trabajo neto

Q_s calor suministrado

Q_s calor

Q_r calor rechazado

Cuando Q_s esta referido a una cierta unidad como cv/hr, hp/hr, kw/hr, se llama a la relación: Consumo específico con que una máquina o ciclo desarrolla un trabajo o potencia específica.

$e = cte / \text{consumo específico de calor}$

Donde:

Cte: 650 Kcal / cv/hr

2544 BTU / hp hr

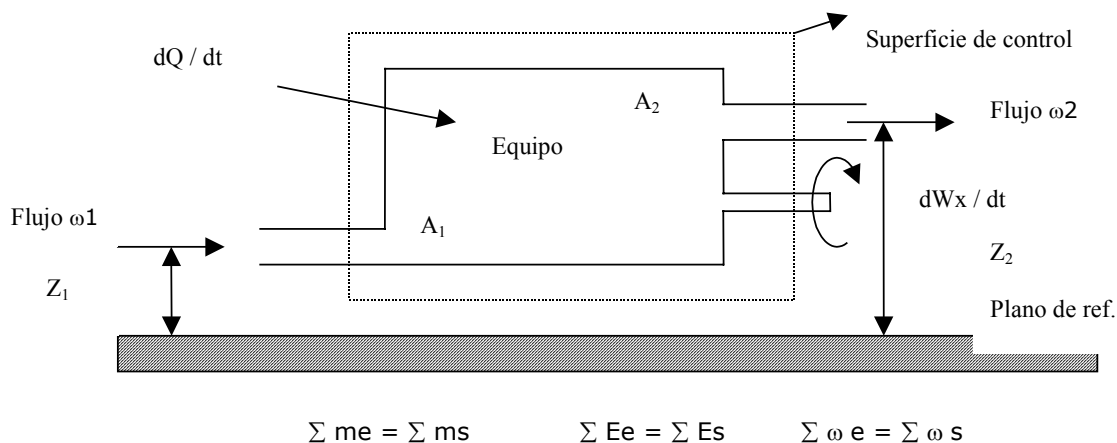
3.6×10^6 J / KW hr

Consumo específico de calor: Dato de la máquina o ciclo

BALANCES DE MASA Y ENERGIA

Aplicación en sistemas abiertos de la 1er ley





W: trabajo

ω : flujo masico ($\omega = dm / dt$)

A1 , A2: área de corte de la sección donde pasa el flujo

P1, P2: presión absoluta

v_1 , v_2 : volumen especifico

ω_1 , ω_2 : flujo básico

U1 , U2: energía interna

V1 , V2: velocidad del fluido

Z1 , Z2: elevación sobre el plano de referencia

$\frac{dQ}{dt} = Q$: razón de transferencia neta de calor a través de la superficie de control

$\frac{dW_x}{dt} = W$: razón neta de trabajo en el eje que atraviesa la superficie de control

Considere la figura, en ella el área encerrada representa la porción de fluido que atraviesa el área en la sección A1, en el intervalo de tiempo dt. Este flujo tiene un volumen igual al producto $A_1 V_1 dt$, la masa del volumen es $A_1 V_1 dt / v_1$

$$V = dd/dt$$

$$dm/dt = A_1 V_1 dt / v_1 dt = \omega = A_1 V_1 / v_1$$

La ecuación de la continuidad, basada en el principio de que en un proceso la masa no se acumula y la masa que entra es la misma que sale.

$$\omega_1 = \omega_2$$

$$v = 1/\rho: \quad A_1 V_1 \rho_1 = A_2 V_2 \rho_2 \quad \text{EC. DE LA CONTINUIDAD}$$

Relacionando estas ecuaciones con el principio de conservación de la masa y energía. podemos expresar la relación entre las masas y energías que entran y salen en un sistema o máquinas de la siguiente manera



$$\omega_1 e_1 + \omega_1 W_1 + \frac{dQ_1}{dt} = \omega_2 e_2 + \omega_2 W_2 + \frac{dw_x}{dt} \quad (a)$$

$$e = e_k + e_p + e_u = V^2/2gc + Zp/gc + u \quad (b)$$

El trabajo que realiza el fluido que cruza el área 1, ejerce una presión normal P_1 contra el área A_1 . Dando como resultado una fuerza total $P_1 A_1$ en el tiempo dt en la dirección de flujo y recorriendo una distancia $v_1 dt$. Por lo tanto;

$$W/dt = P_1 A_1 V_1 \quad \text{Trabajo por unidad de tiempo}$$

Usando la definición de ωW , W/dt es igual

$$\omega W = W/dt = P \quad \text{potencia}$$

El trabajo por unidad de tiempo, recibe el nombre de potencia. Así la potencia es la rapidez para realizar un trabajo, o fuerza por velocidad.

LA ECUACIÓN DE LA ENERGÍA O EC. BERNOULLI

$$W = P v \quad y \quad e; \quad \text{En (a)}$$

$$\omega_1 (V^2/2gc + Zg/gc + u)_1 + \omega_1 (Pv)_1 + dq_1/dt = \omega_2 (V^2/2gc + Zg/gc + u)_2 + \omega_2 (Pv)_2 + dw_x/dt$$

$$\omega_1 = \omega_2 = dm/dt : \text{ se divide entre } \omega$$

$$(V^2/2gc + Zg/gc + u)_1 + (Pv)_1 + dq_1/dm = (V^2/2gc + Zg/gc + u)_2 + (Pv)_2 + dw_x/dm$$

LA ENTALPÍA

Cuando una sustancia atraviesa los límites determinados, se observa que el flujo de trabajo (PV) y la energía interna (u) aparecen siempre, es conveniente cambiar estos dos términos para facilitar los cálculos. En suma se denomina entalpía a la siguiente relación:

$$h = u + Pv/J \quad J = \text{El equivalente mecánico del calor}$$

$$(V^2/2gc + Zg/gc)_1 + h_1 + dq_1/dm = (V^2/2gc + Zg/gc)_2 + h_2 + dw_x/dm$$

Se define un proceso transitorio como un proceso inestable que ocurre al tratar de llegar a un estado de equilibrio o a un estado permanente o estable.

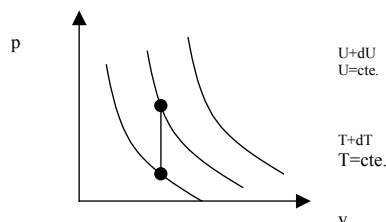


Régimen permanente, se define como la condición de trabajo una vez alcanzadas las magnitudes de diseño para un sistema en operación continua.

Estado estable, se define como el valor de las propiedades que adopta el sistema al alcanzar el régimen permanente.

Fluido incompresible, se define como aquella sustancia que no experimenta variaciones de volumen en estado líquido.

LA ENERGÍA INTERNA Y EL CALOR A VOLUMEN CONSTANTE



La adición de calor a una sustancia puede producir otros efectos distintos a un aumento de temperatura. En el diagrama se presentan dos isoterma a T y U constantes. El camino

$$1Q2 = dQ = mC_v dt; \quad C_v: \text{ calor específico a volumen constante}$$

Y relacionando con la entalpía

$$dQ = dU + P dv$$

Pero como el proceso es realizado a volumen constante el segundo termino es cero.

$$dQ = dU = mC_v dt; \quad U_2 - U_1 = mC_v(T_2 - T_1)$$

Esta relación sólo es válida para determinar el ΔU en un gas perfecto, no aplica para vapores.

La variación de los calores es pequeña para los líquidos y sólidos con el aumento de temperatura y muy grande para los gases, debido a sus coeficientes de dilatación.

El incremento de la capacidad térmica en los gases se considera constante hasta una temperatura de 149°C, después de esta, hay que revisar la variación en su valor.

LA ENTALPÍA Y EL CALOR A PRESIÓN CONSTANTE

$$1Q2 = dQ = mC_p dt; \quad c_p: \text{ calor específico a presión constante}$$



Y relacionando con la entalpía

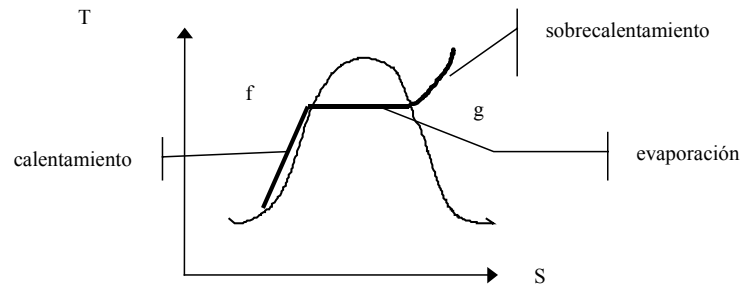
$$H = dQ = dU + P dv \quad dQ = H = mC_p dt$$

Relación de calores específicos (K)

$$K = C_p / C_v$$

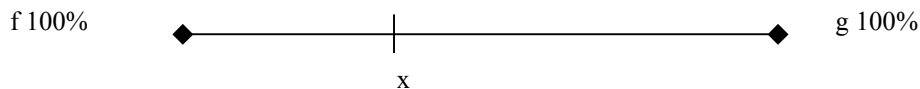
4. PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

LA CURVA DE CALENTAMIENTO



En f se tiene 100% de líquido saturado

En g se tiene 100% de vapor saturado



Definimos (x) como la calidad del vapor, (y) como la humedad.

X en f vale 0, en g vale 100%

X en g vale 100%, en f vale 0

Y = 1 - x fracción de humedad

X = m_g/m calidad del vapor

m_g: masa de la fracción del vapor en la mezcla

m_f: masa de la fracción húmeda en la mezcla

m: masa total de la mezcla

Con el volumen:

$$v = v_g + v_f \quad V_g = m_g v_g$$

$$m_g = x m$$

$$m = m_f + m_g$$

$$m = x m + m_f$$

$$m_f = m - x m$$

$$m_f = m(1 - x)$$

$$V = m_g v_g + m_f v_f$$

$$V = x m v_g + m(1 - x) v_f$$

$$V = m v$$

$$m v = m x v_g + m(1 - x) v_f; \text{ entre } m$$

$$v = x v_g + (1 - x) v_f; \text{ y de igual forma para todas las demás propiedades}$$

$$u = x u_g + (1 - x) u_f \quad [\text{btu/lbm}]$$

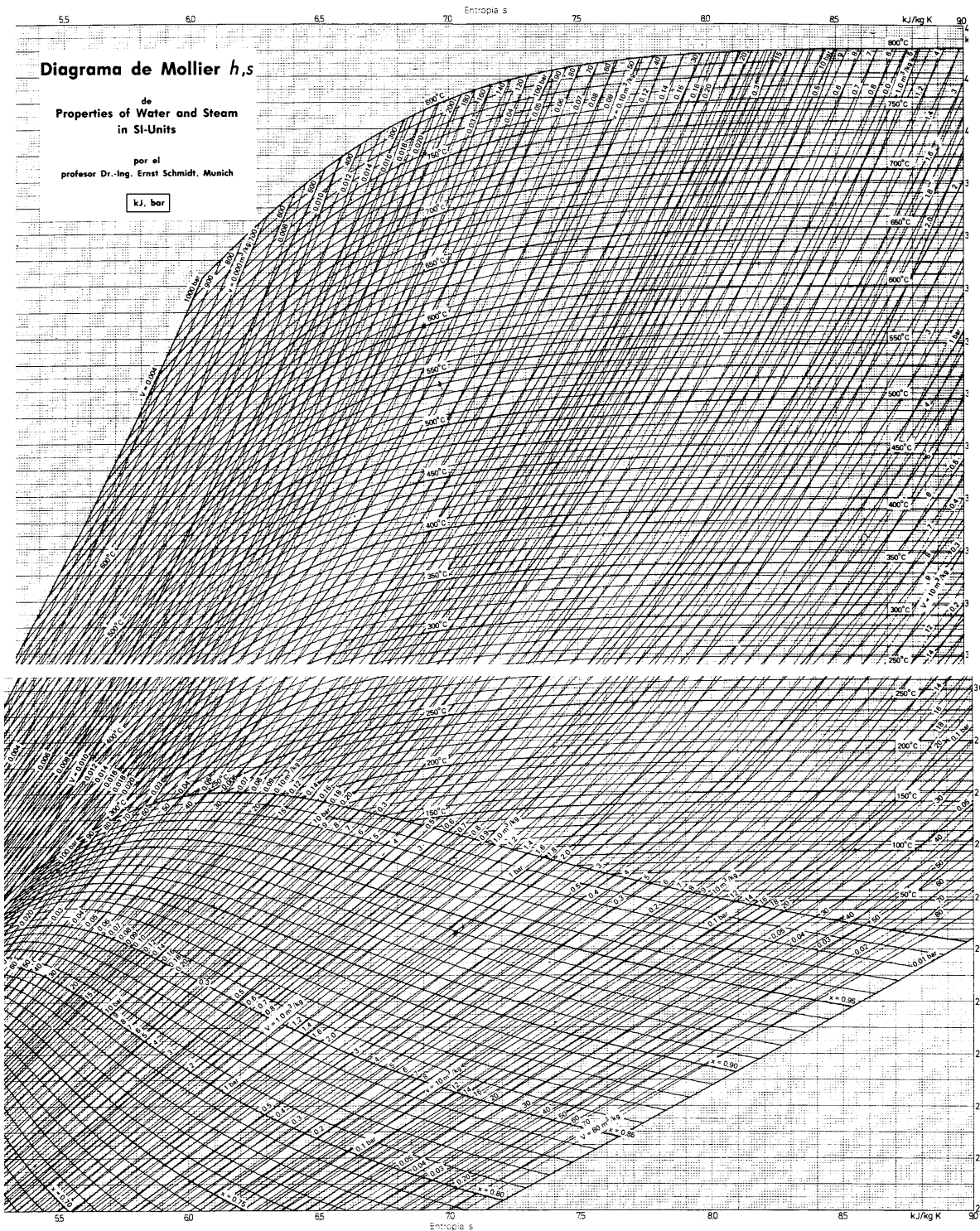
$$s = x s_g + (1 - x) s_f \quad [\text{btu/lbm}^\circ\text{R}]$$

$$h = x h_g + (1 - x) h_f \quad [\text{btu/lbm}^\circ\text{R}]$$



ó $h = h_f + x h_{fg}$ $h_{fg} = h_g - h_f$

El diagrama de Mollier, es la representación en la ordenada de la entalpía y en la abscisa de la entropía, en procesos a flujo constante.



16-B Diagrama de Mollier para el vapor (H_2O) (unidades SI)

Modificado y reducido de la obra *Steam and Air Tables in SI Units*, Irvine y Hartnett, publicada por Hemisphere Publishing Corporation (1976). Se reproduce con autorización de Springer-Verlag Publishing Company, propietarios de los derechos sobre el diagrama.



TABLAS DE VAPOR e (Interpolación lineal)

LA ECUACIÓN DE ESTADO (GASES)

Cuando una sustancia es libre de fenómenos eléctricos, magnéticos, gravitacionales y capilares, puede caracterizarse su comportamiento en función de dos propiedades independientes. Desde el punto de vista termodinámico esto resulta interesante ya que los fenómenos aquí analizados son carentes de dichos fenómenos.

Se deduce a partir de este postulado de estado, que dadas cualquiera tres propiedades, una será función de las otras dos propiedad.

$$Pv = \check{R}T \quad PV = n\check{R}T \quad PV = m/M \check{R}T$$

Donde

\check{R} : constante universal de los gases

P: presión

v: volumen específico

T: temperatura absoluta

M: peso molar

m: masa

n: número de moles

Valores de la constante en diferentes unidades.

$\check{R} =$

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES IDEALES

Para obtener información detallada acerca de las coordenadas termodinámicas y de las propiedades térmicas de los sistemas sin recurrir a medidas experimentales, se precisan cálculos basados en las propiedades y el comportamiento de las moléculas del sistema. Existen dos teorías microscópicas; una de ellas es la denominada teoría cinética, y la otra mecánica estadística. Ambas teorías se ocupan de las moléculas, de su movimiento interno, de sus choques mutuos y con cualquier pared existente, y de sus fuerzas de interacción. Utilizando las leyes de la mecánica y la teoría de la probabilidad, la teoría cinética se ocupa de los detalles del movimiento y del choque molecular y es capaz de tratar las siguientes situaciones de no equilibrio:

- 1.- Moléculas que escapan de un recipiente por un orificio, proceso denominado efusión.
- 2.- Moléculas moviéndose en una conducción bajo acción de una diferencia de presión, movimiento denominado flujo laminar.
- 3.- Moléculas con un cierto momento lineal que atraviesa un plano y se mezclan con moléculas de menos momento lineal, proceso molecular causante de la viscosidad.



- 4.- Moléculas con una cierta energía cinética que atraviesan un plano y se mezclan con moléculas de menor energía, proceso causante de la conducción del calor.
- 5.- Moléculas de un tipo que atraviesan un plano y se mezclan con moléculas de otro tipo, el proceso se denomina difusión.
- 6.- Combinación química entre dos o más clases de moléculas, tienen lugar con velocidad finita y recibe el nombre de cinética química.
- 7.-Desigualdad de los choques moleculares sobre las diversas caras de un objeto muy pequeño suspendido en un fluido; esta diferencia da origen a un movimiento aleatorio, en zigzag, de la partícula suspendida y que se denomina movimiento browniano.

CONCEPTOS TERMODINÁMICOS SOBRE GASES IDEALES

a) Superficie PvT; Trabajo pdV

Superficie PvT

Toda la información contenida en los diagramas Pv y PT puede representarse en un diagrama único, llevando las tres coordenadas P,V T sobre ejes rectangulares. El resultado se denomina Superficie PvT Las Figuras 1.5 y 1.6 muestran dos superficies de este tipo, para una sustancia que se contrae al congelarse, y para una sustancia que se dilata al congelarse. Si se imagina una superficie PvT sobre un plano Pv se obtendrá el diagrama Pv usual. Proyectando la superficie sobre el plano PT, toda la región sólido vapor se proyecta en la curva de sublimación; toda la región líquido-vapor en la curva de vaporización; la región sólido- líquido se proyecta en la curva de fusión y finalmente la línea del punto triple se proyecta en el estado triple. El límite después del cual no es posible una transformación de líquido a vapor recibe el nombre de estado crítico. En el diagrama PvT aparece como un punto sobre la superficie general. Asociados con él están ciertos valores de las propiedades que por lo general se denotan mediante el subíndice c (P_c , v_c y T_c).

Cuando se cambia el volumen de un sistema cerrado (o masa de control), se hace trabajo. A este tipo común de trabajo cuasiestático se le llama trabajo de expansión o compresión o, simplemente, trabajo de frontera. De acuerdo con la mecánica básica, la expresión del trabajo hecho sobre tal sistema estaría dada por

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = F ds.$$

Si se utilizará la forma escalar de la ecuación anterior, entonces se calcularía la fuerza en términos de la presión del sistema P, mediante $F = - PA$. En consecuencia, para un movimiento diferencial (por ejemplo en un pistón) se tendría:

$$\delta W = -PA ds$$

Como en este ejemplo se trata de un espacio cilíndrico, $Ads = dV$, que es el cambio en volumen. Por lo tanto, la cantidad diferencial de trabajo hecho al someter una sustancia a un proceso de expansión o compresión, es



$$\delta W = -PdV$$

Esta relación puede aplicarse en forma arbitraria a la contracción o expansión de cualquier sistema, en particular podemos ver que esta relación sigue el formato matemático de la ecuación para interacciones generalizadas de trabajo cuasiestático que es como sigue:

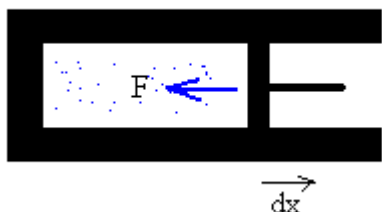
$$W_{k,eq} = \int_{X_1}^{X_2} F_{k,eq} \cdot dX_k$$

El trabajo cuasiestático total de compresión o expansión, hecho durante un cambio finito de volumen, es la suma de los términos PdV para cada cambio de volumen diferencial. La expresión matemática correspondiente a esta afirmación es :

$$W_{front} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

En la cual V_i y V_2 son los volúmenes inicial y final del sistema, respectivamente. La integración de la ecuación del trabajo de expansión o compresión requiere conocer la relación funcional entre P y V . Normalmente dicha relación se determina a partir de observaciones experimentales de P y de V en el curso de un proceso.

Trabajo mecánico hecho por o sobre el sistema.



Consideremos, por ejemplo, un gas dentro de un cilindro. Las [moléculas del gas chocan contra las paredes](#) cambiando la dirección de su velocidad, o de su momento lineal. El efecto del gran número de colisiones que tienen lugar en la unidad de tiempo, se puede representar por una fuerza F que actúa sobre toda la superficie de la pared.

Si una de las paredes es un pistón móvil de área A , y éste se desplaza dx , el intercambio de energía del sistema con el mundo exterior puede expresarse como el trabajo realizado por la fuerza F a lo largo del desplazamiento dx .

$$dW = -Fdx = -pAdx = -pdV$$

Siendo dV el cambio del volumen del gas.

EL GAS PERFECTO Y SU ECUACIÓN

Gas perfecto es aquel que sigue exactamente las leyes de Boyle, Charles, de Joule y de Avogadro. En la naturaleza no existe ningún gas perfecto, no obstante el aire, oxígeno, nitrógeno, helio y otros varios gases se comportan con bastante aproximación a gases perfectos. De tal manera que pueden considerarse como tales. Todo gas se acerca al gas ideal cuando su temperatura aumenta y su presión disminuye, de otra



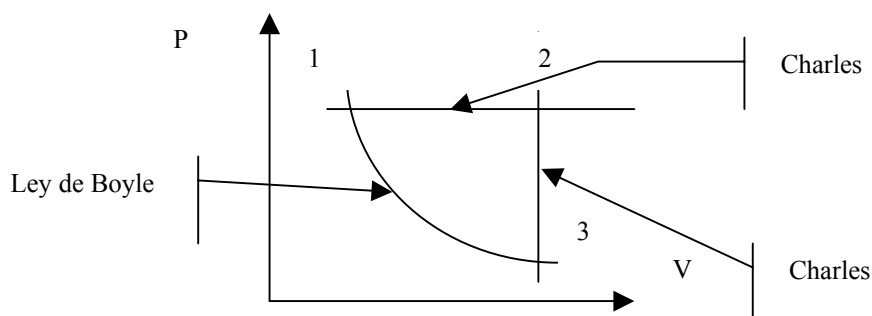
forma, a medida que se aleja del punto donde puede condensarse pasando a líquido. Los gases próximos a la fase líquida se denominan vapores.

LEY DE BOYLE

A temperatura constante el volumen de un determinado peso de un gas perfecto es inversamente proporcional a la presión absoluta es decir $P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 = \text{Cte}$

Donde P es presión absoluta, V es el volumen total y C es una constante.

La curva que une los estados-punto que se hallan a la misma temperatura, se denomina isoterma y su forma es la hipérbola equilátera sobre el plano PV.



LEY DE CHARLES

Cuando un determinado peso de un gas perfecto recibe o cede energía mientras se mantiene a volumen constante, las presiones absolutas son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas. Es decir:

$$P/T = \text{Cte} = P_1 / T_1 = P_2 / T_2 = P_3 / T_3$$

La curva que une los puntos que tienen el mismo volumen se denomina isocora, en el gas perfecto son líneas rectas verticales en el plano PV.

Otra Ley de Charles, dice que cuando un peso determinado de gas perfecto absorbe o cede energía mientras se mantiene a presión constante, los volúmenes son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas. es decir:

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 = V_3 / T_3 = \text{Cte}$$

La curva que une los puntos son líneas rectas horizontales, llamadas isobaras en el plano PV.

LEY COMBINADA DE LOS GASES O ECUACIÓN CARACTERÍSTICA DE LOS GASES PERFECTOS



En la figura anterior $P_1 V_2 = P_3 V_3$ y $T_1 = T_3$

Dividiendo entre las temperaturas $P_1 V_1 / T_1 = P_3 V_3 / T_3$

También $V_2 = V_3$ $P_2/T_2 = P_3/T_3$

$$P_2 V_2 / T_2 = P_3 V_3 / T_3$$

En los puntos 2 y 3, $V_2 = V_3$

Por tanto: $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 = P_3 V_3 / T_3$

La relación demuestra que para un gas perfecto el valor es el mismo para cualquier estado con un peso fijo ($m = \text{cte}$)

LA LEY DE JOULE PARA EL GAS IDEAL

$$du = C_v dt \quad dh = C_p dT$$

La energía interna de un gas perfecto depende únicamente de la temperatura, puesto que la presión disminuye y el volumen aumenta, manteniendo constante la temperatura y la energía interna.

El cambio de energía interna de un gas ideal es sólo el cambio de temperatura.

LEY DE AVOGADRO

Volúmenes iguales de todos los gases ideales a presión y temperaturas particulares contienen el mismo número de moléculas (sólo para el gas ideal).

$$N_A = M/m$$

M : masa molecular [gm / gmol] [lbm / lbmol] [kgm / kgmol]

m : masa de una molécula [gm] [lbm]

N_A : número de Avogadro [1/gmol]

$$N_A = 6.0225 \times 10^{23} \text{ gmol}^{-1}$$

$$n = m/M \quad \text{número de moles}$$

También dos gases X y Y, cuando cada uno está ocupando el mismo volumen a las mismas P y T.

$$M_x / M_y = \rho_x / \rho_y = V_x / V_y$$

CALORES ESPECÍFICOS PARA UN GAS IDEAL



De la ley de joule $du = C_v dt$ y $dh = C_p dT$

De la definición de $h = u + Pv$ y $Pv = RT$

Se obtiene $h = u + RT$

$$dh = du + RdT$$

En la Ley de Joule

$$C_p dT = C_v dT + RdT \quad \text{Ó} \quad R = C_p - C_v \quad \text{y además} \quad K = C_p / C_v$$

$$C_p = KR / (K-1) \quad C_v = R / (K-1)$$

ECUACIÓN DEL CAMINO DE LA EVOLUCIÓN DE UN GAS O ECUACIÓN DE POISON:

Si la curva de expansión o compresión del diagrama presión - volumen, se traslada punto por punto a un sistema de coordenadas lineales, en las cuales el $\log P$ se refiere al $\log V$, los puntos así obtenidos forman una línea recta cuya relación es:

$$\log P + n \log V = \log Cte.$$

La pendiente vale $-n$ y la ecuación se convierte en:

$$PV^n = cte$$

Y si los valores de dos estados para P y V , Son conocidos:

$$PV^n = P_1 V_1^n = P_2 V_2^n$$

Despajando n :

$$n = (\log P_2 / P_1) / (\log V_1 / V_2)$$

LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES

Dalton fue quién enunció primero que *la presión total p_m de una mezcla de gases es la suma de las presiones que cada gas experimentaría al ocupar él solo el recipiente con el volumen V_m y la temperatura T_{Si} de la mezcla*- pero esta ley también resulta ser estrictamente cierta sólo en el caso de gases ideales. Si p_a , p_b y p_c representan, respectivamente las presiones individuales de los gases mezclados A, B, C, para i componentes de una mezcla, la ley de Dalton expresa que

$$p_m = p_a + p_b + p_c + \dots \sum_i p_i$$

$$[T_m = T_a = T_b = T_c \quad V_m = V_a = V_b = V_c]$$

si aplicamos $pV = n\overline{RT}$ a un gas individual y a la mezcla; por ejemplo,



$$p_a V_m = n_a \bar{R} T_m \quad \text{y} \quad p_m V_m = n_m \bar{R} T_m \quad \left[n_m = \sum_i n_i \right]$$

donde n es el número de moles. Dividiendo miembro por miembro estas ecuaciones resulta

$$\frac{p_a V_m}{p_m V_m} = \frac{n_a \bar{R} T_m}{n_m \bar{R} T_m} \quad \text{o bien} \quad \frac{p_a}{p_m} = \frac{n_a}{n_m} = X_a$$

donde X_a se denomina fracción (o porcentaje) molar o volumétrica del gas A (es la fracción del volumen total V_m que el gas A ocuparía si estuviese separado de los otros gases en las condiciones de p_m y T_m). Podemos generalizar que para gases ideales, la presión parcial del componente i de la mezcla es la fracción volumétrica multiplicada por la presión total p_m

$$p_i = X_i p_m \quad \text{donde} \quad \sum_i X_i = 1$$

LEY DE AMAGAT

La ley de Amagat afirma que el volumen total de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes que cada gas ocuparía, estando cada uno a la presión p_m y a la temperatura T_m de la mezcla. Por ejemplo, si tenemos una mezcla de tres gases X, Y, Z han sido separados en compartimientos, cada uno a una presión p_m y una temperatura T_m ; el volumen correspondiente de cada gas es su volumen parcial y si la base de los cálculos es i mol de mezcla, estos volúmenes son también las fracciones molares, como lo ilustra el siguiente ejemplo. Aplicando $pV = n\bar{R}T$ a un componente cualquiera y a la mezcla, y dividiendo después, tenemos:

$$\frac{p_m V_a}{p_m V_m} = \frac{n_a \bar{R} T_m}{n_m \bar{R} T_m} \quad \text{o bien} \quad \frac{V_a}{V_m} = \frac{n_a}{n_m} = X_a$$

donde $n_m = \sum_j n_j$. En forma general, la fracción molar del componente i de una mezcla de gases en equilibrio térmico es

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \left[\sum X_i = 1 \right]$$

Si la fracción molar del componente i en una mezcla es X_i , entonces (considerando kilogramos -moles)

$$(a) \dots \left(X_i \frac{\text{kgmol}_i}{\text{kgmol}_m} \right) \left(M_i \frac{\text{kg}_i}{\text{kgmol}_i} \right) = X_i M_i \quad \text{kg de i por kgmol de mezcla}$$

donde M_i es la masa molecular del componente i. Se deduce que la masa molecular equivalente de la mezcla (que se define básicamente como la masa total m_m dividida entre el número de moles de la mezcla n_m , o sea, $M_m = m_m/n_m$) es

$$(b) \dots M_m = X_a M_a + X_b M_b + \dots = \sum_i X_i M_i$$

para i componentes; las unidades son, por ejemplo, kg/kgmol de mezcla. Si se desea evaluar la constante específica de gas de la mezcla, tenemos

$$R_m = \frac{\bar{R}}{M_m}$$



Y ya que la ec. (b) da la masa de la mezcla, y la ec (a) la masa de un componente, la fracción de masa del componente i es

$$f_{mi} = \frac{X_i M_i}{\sum_i X_i M_i} \quad \text{o bien} \quad f_{mi} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} \quad [\text{gases ideales}]$$

que es el medio para convertir del análisis volumétrico al análisis gravimétrico. También es posible convertir de fracciones gravimétricas a fracciones volumétricas.

GASES REALES Y ECUACIONES DE ESTADO: VAN DER WAALS

La mayor parte de las sustancias no se comportan como gases ideales, ni tampoco se dispone de tablas para sus propiedades básicas. Con el transcurrir del tiempo se han propuesto muchas ecuaciones para estas sustancias, algunas de las cuales tratan de abarcar a todos los gases (ninguna es universalmente aplicable), y otras se han formulado para representar con exactitud la relación entre p , v y T en el caso de una sustancia particular para un intervalo limitado. Entre las más útiles están las denominadas ecuaciones viriales, a veces puramente empíricas, pero cuyos coeficientes pueden representar los efectos de las fuerzas intermoleculares, evaluados cuantitativamente por la mecánica estadística. A continuación se presenta una ecuación de este tipo:

$$(6) \dots \dots \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad \text{explícita en } p$$

donde los coeficientes viriales B, C, D , son funciones de la temperatura; B, C , etc, se llaman, respectivamente, segundo, tercero, etc., coeficientes viriales.

Exista gran cantidad de este tipo de ecuaciones, pero **Redlich y Kwong** han propuesto una ecuación en gran parte empírica, con dos constantes, que con frecuencia se adapta a los estados experimentales mejor que las ecuaciones más complejas. Dicha ecuación es la siguiente:

$$(7) \dots \dots \frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots \quad \text{explícita en } v$$

$$(8) \dots \dots \left[p + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \right] (v-b) = RT$$

$$\text{donde } a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad \text{y} \quad b = 0.0867 \frac{RT_c}{p_c}$$

para T en K, p en atm y \bar{v} en cm^3/gmol . A altas presiones el volumen molar de todos los gases (a cualquier temperatura) tiende al valor de $0.26 \bar{v}_c$; la ecuación 8 satisface la condición de que $b = 0.26 \bar{v}_c$.



ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

Una de las primeras ecuaciones de estado para gases reales, que se utiliza con frecuencia debido a su sencillez, es la propuesta por van der Waals; que en diferentes formas se expresa como sigue:

$$(9)..... \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$(10)..... p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$(11)..... pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0$$

que es una ecuación cúbica en v . Llevando esta ec a la forma virial de la ec. 8 se tiene que mediante la ec.10 :

$$(12)..... pv = RT\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v}$$

y aplicando el teorema del binomio para $\left(1 - b/v\right)^{-1}$ se tiene que:

$$(13)..... \left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots$$

sustituyendo esta última en (12) tenemos:

$$(14)..... pv = RT + \frac{RTb - a}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \frac{RTb^3}{v^3} + \dots$$

donde el término v^{-3} quizá sea despreciable.

En el caso de un intervalo limitado de propiedades, a , y b pueden hallarse para p , v , y T conocida en dos estados. En el caso de lo que se conoce como gas de van der Waals a y b se calculan como se describe a continuación: La constante b , se considera proporcional al volumen de las moléculas. Las moléculas de gases que se comportan casi idealmente están tan apartadas entre sí, en comparación con su tamaño, que ocupan una porción despreciable del volumen dado. Observando la ecuación (10) se ve que el efecto de un mayor valor de b es aumentar la p calculada. Ya que las moléculas experimentan atracción mutua, la cual es una cierta función de su masa y de su distancia de separación, la presión que ejerce sobre las paredes de su recipiente es un poco menor de lo que sería si no hubiera fuerzas intermoleculares; en consecuencia, la



corrección a/v^2 de la ecuación (10), proporcional al cuadrado de la densidad, tuvo por objeto tomar en cuenta las fuerzas de atracción molecular.

Ahora, si se suponen diversas temperaturas en la ec. (10) y se trazan una serie de curvas isotérmicas en el plano $p-v$ para una sustancia particular, el resultado será aproximado al de la figura 1.3. Ya que la ecuación es cúbica en v , se tendrán tres raíces. Por encima de la curva C donde la ec. Es bastante útil, se encuentran una raíz real y dos imaginarias; por debajo de C se tienen tres raíces reales; en C, que es el punto crítico, las tres raíces son . La curva punteada aC

Representa la línea de vapor saturado. En el caso de estados de equilibrio, la isoterma real en la región bifásica permanece a presión constante afb . Fuera de esta región, la ecuación de van der

Waals generalmente da resultados más exactos que $p_v = RT$, pero existen estados donde esta ecuación produce respuestas erróneas, por lo tanto esta ecuación debe ser utilizada sólo cuando se sabe que es aplicable con la exactitud requerida.

Uno de los requisitos para una ecuación general de estado es que la isoterma crítica debe tener un punto de inflexión en el punto crítico, siendo las condiciones matemáticas que la curva no sea solamente horizontal en ese punto $(\partial p / \partial v)_T = 0$, sino también que la tasa de cambio de la pendiente sea cero $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$. Estas dos condiciones definen el punto crítico de una ecuación de estado. Derivando la ec 10 se tiene que:

$$(15)..... \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} = 0 \quad \text{y} \quad (16)..... \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

Y ya que estas son las condiciones de punto crítico, $v = v_c$, el volumen crítico, y $T = T_c$, la temperatura crítica. Resolviendo el sistema de ecuaciones simultáneas para v_c se tiene que

$$(16)..... v_c = 3b \text{ o bien , } b = v_c/3$$

sustituyendo este valor en la ecuación (15) tenemos

$$(17)..... T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

y finalmente sustituyendo los valores de T_c y v_c en la ec. (10) se obtiene que

$$(18)..... p_c = \frac{a}{27b^2} .$$

Puesto que los datos de presión y temperaturas críticos son más comunes y con frecuencia más exactos que los de volumen crítico, las ecuaciones anteriores son las que se emplean generalmente para calcular a y b .



TEORÍA DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Coordenadas reducidas y factor de compresibilidad

Una propiedad reducida se evalúa por su valor real dividido entre su valor en el punto crítico como sigue:

$$p_R \equiv \frac{p}{p_c} \qquad v_R \equiv \frac{v}{v_c} \qquad T_R \equiv \frac{T}{T_c}$$

$$p = p_R p_c \qquad v = v_R v_c \qquad T = T_R T_c$$

donde p_R es la presión reducida, v_R el volumen reducido y T_R la temperatura reducida.

En el caso de los gases ideales $p_R v_R / (R T_R) = 1$; pero para todos los gases reales $p_R v_R / (R T_R) \rightarrow 1$ cuando $p \rightarrow 0$, por consiguiente, $p_R v_R / (R T_R)$ es una variable para gases reales, llamada factor de compresibilidad Z ,

$$Z \equiv \frac{pv}{RT} \qquad pv = ZRT \qquad pV = nZ\bar{R}T \qquad p\bar{v} = Z\bar{R}T$$

[1 KG]

[n moles]

[1 mol]

Los valores de este factor se representan en forma gráfica y los valores concretos de Z se pueden utilizar para calcular un valor desconocido de p , v o T .

PRINCIPIO DE ESTADOS CORRESPONDIENTES

Como puede verse, se requiere de una gran cantidad de datos para elaborar un diagrama Z_p correspondiente a una sustancia particular. Como consecuencia, se ha desarrollado otra forma de aprovechar los factores de compresibilidad, conocida como principio de estados correspondientes. Este principio se puede utilizar en relación con las consecuencias de estado y de hecho fue propuesto primero por van der Waals.

Se dice que dos gases (y este concepto se amplía también a líquidos) están en estados correspondientes cuando tienen dos coordenadas reducidas en común por ejemplo $Z = f(p_R, T_R)$. El principio supone que el comportamiento termodinámico de todos los fluidos es el mismo en función de las coordenadas reducidas, y que cada cambio de propiedad para todos los fluidos se puede obtener a partir de la misma ecuación. Para que el principio sea universal, las sustancias con valores particulares p_R y T_R deben tener el mismo valor del volumen reducido y del factor de compresibilidad; en resumen, la siguiente ecuación debe verificarse



$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{p_R p_c v_R v_c}{RT_R T_c} = \left(\frac{p_R v_R}{T_R} \right) \left(\frac{p_c v_c}{RT_c} \right) = Z_c \frac{p_R v_R}{T_R}$$

donde $Z_c = p_c v_c / (RT_c)$.

Este principio falla de manera significativa en el caso de algunas sustancias. Los gases que poseen moléculas casi esféricas, tienen un valor de Z_c , en la proximidad de 0.3; para muchas moléculas polares Z_c será aproximadamente 0.23; en el caso de los hidrocarburos, está muy cerca de 0.27.

5 BALANCE DE ENERGIA

METODOLOGIA PARA LA SOLUCION DE PROBLEMAS

La base de toda investigación, incluyendo fenómenos físicos, sociales, económicos, es el método Científico Experimental basado en:

- Observación
- Hipótesis
- Experimentos
- Resultados
- Conclusiones
- Ley o postulado

Para la solución de problemas seguimos en general los siguientes pasos:

- Datos
- Esquema o diagrama
- Consideraciones (observaciones)
- Relaciones o herramientas matemáticas
- Método de solución
- Resultados
- Comprobación

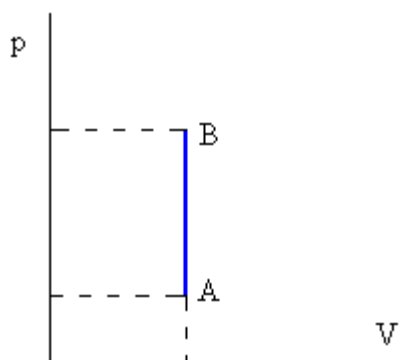
APLICACIÓN DE LA PRIMERA LEY O SISTEMA CERRADOS Y ABIERTOS CON SISTEMAS REALES Y EL GAS IDEAL

PROCESOS

La [energía interna \$U\$](#) del sistema depende únicamente del estado del sistema, en un gas ideal depende solamente de su temperatura. Mientras que la transferencia de calor o el trabajo mecánico dependen del tipo de transformación o camino seguido para ir del estado inicial al final.



Isócora o a volumen constante



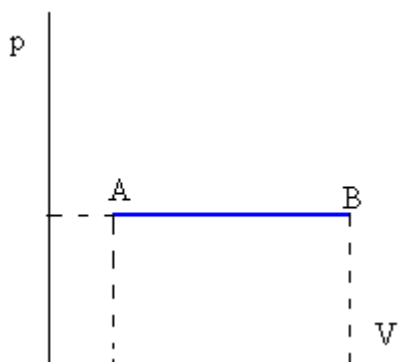
No hay variación de volumen del gas, luego

$$W=0$$

$$Q=nc_V(T_B-T_A)$$

Donde c_V es el calor específico a volumen constante

Isóbara o a presión constante



$$W=p(v_B-v_A)$$

$$Q=nc_P(T_B-T_A)$$

Donde c_P es el calor específico a presión constante

CALORES ESPECÍFICOS A PRESIÓN CONSTANTE C_P Y A VOLUMEN CONSTANTE C_V

En una transformación a volumen constante $dU=dQ=nc_VdT$

En una transformación a presión constante $dU=nc_PdT-pdV$

Como la variación de energía interna dU no depende del tipo de transformación, sino solamente del estado inicial y del estado final, la segunda ecuación se puede escribir como $nc_VdT=nc_PdT-pdV$

Empleando la ecuación de estado de un gas ideal $pV=nRT$, obtenemos la relación entre los calores específicos a presión constante y a volumen constante

$$c_V=c_P-R$$

Para un gas monoatómico $U=\frac{3}{2}nRT$ $c_V=\frac{3}{2}R$ $c_P=\frac{5}{2}R$

Para un gas diatómico $U=\frac{5}{2}nRT$ $c_V=\frac{5}{2}R$ $c_P=\frac{7}{2}R$

La variación de energía interna en un proceso AB es $\Delta U=nc_V(T_B-T_A)$

$$\gamma=\frac{c_P}{c_V}$$

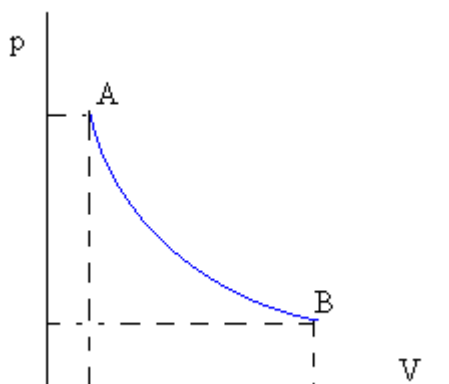
Se denomina índice adiabático de un gas ideal al cociente



Isoterma o a temperatura constante

$$pV = nRT$$

La curva $p = \text{cte}/V$ que representa la transformación en un diagrama p-Ves una hipérbola cuyas asíntotas son los ejes coordenados.



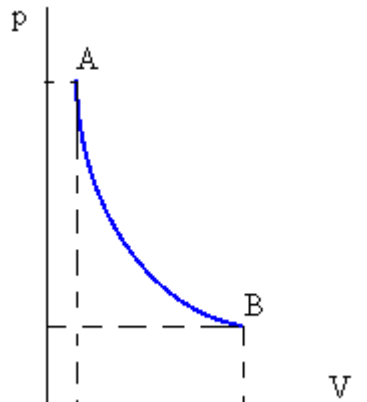
$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

Adiabática o aislada térmicamente, $Q=0$

La [ecuación de una transformación adiabática](#) la hemos obtenido a partir de un modelo simple de gas ideal. Ahora vamos a obtenerla a partir del primer principio de la Termodinámica.



Ecuación de la transformación adiabática

Del primer principio $dU = -pdV$

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

Integrando

Donde el exponente de V se denomina índice adiabático γ del gas ideal

$$\gamma = \frac{R}{c_v} + 1 = \frac{c_p - c_v}{c_v} + 1 = \frac{c_p}{c_v}$$

Si A y B son los estados inicial y final de una transformación adiabática se cumple que

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma = \text{cte}$$

Para calcular el trabajo es necesario efectuar una integración similar a la transformación isotérmica.

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{\text{cte}}{V^\gamma} dV = \frac{\text{cte}}{-\gamma+1} (V_B^{-\gamma+1} - V_A^{-\gamma+1}) = \frac{1}{-\gamma+1} (p_B V_B - p_A V_A) = -nc_v (T_B - T_A)$$

Como podemos comprobar, el trabajo es igual a la variación de energía interna cambiada de signo, Si $Q=0$, entonces $W = -\Delta U = -nc_v (T_B - T_A)$



PROCESOS TERMODINÁMICOS

1.1 (cuadro-resumen de las transformaciones termodinámicas.)

Ecuación de estado de un gas ideal	$pV=nRT$
Ecuación de estado adiabática	$pV^\gamma = \text{cte}$
Relación entre los calores específicos	$c_p - c_v = R$
Índice adiabático de un gas ideal	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Primer Principio de la Termodinámica	$\Delta U = Q - W$

Proceso	Calor	Trabajo	Var. Energía Interna
Isócora (v=cte)	$Q = nc_v(T_B - T_A)$	0	$\Delta U = nc_v(T_B - T_A)$
Isóbara (p=cte)	$Q = nc_p(T_B - T_A)$	$W = p(V_B - V_A)$	$\Delta U = nc_v(T_B - T_A)$
Isoterma (T=cte)	$Q = W$	$W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$	$\Delta U = 0$
Adiabática (Q=0)	0	$W = -\Delta U$	$\Delta U = nc_v(T_B - T_A)$

Isentrópico

Politropico



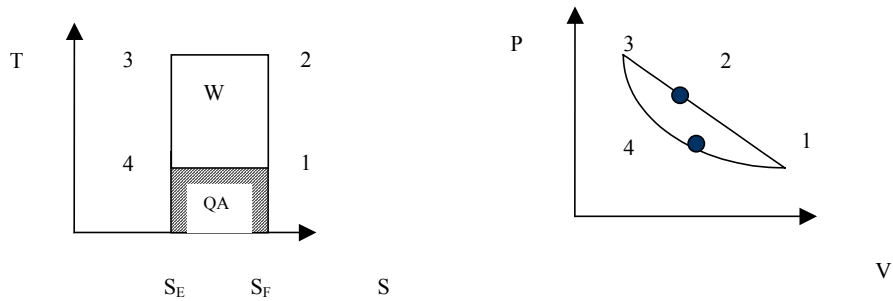
En el caso de sistemas de masa constante que experimentan procesos interiormente reversibles.

Procesos →	Isométrico $V = C$	Isobárico $p = C$	Isotérmico $T = C$	Isentrópico $S = C$	Politrópico $pV^n = C$
				$p_1 V_1^k = p_2 V_2^k$	$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$
Relaciones p, V, T	$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(k-1)}$ $= \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(n-1)}$ $= \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n}$
$\int_1^2 p dV$	0	$p(V_2 - V_1)$	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - k}$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n}$
$-\int_1^2 V dp$	$V(p_1 - p_2)$	0	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{k(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1 - k}$	$\frac{n(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1 - n}$
$U_2 - U_1$	$m \int c_v dT$ $mc_v(T_2 - T_1)$	$m \int c_v dT$ $mc_v(T_2 - T_1)$	0	$m \int c_v dT$ $mc_v(T_2 - T_1)$	$m \int c_v dT$ $mc_v(T_2 - T_1)$
Q	$m \int c_v dT$ $mc_v(T_2 - T_1)$	$m \int c_p dT$ $mc_p(T_2 - T_1)$	$m \int T ds$ $p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$m \int c_n dT$ $mc_n(T_2 - T_1)$
n	∞	0	1	k	$-\infty \text{ a } +\infty$
Calor específico c	c_v	c_p	∞	0	$c_n = c_v \left(\frac{k - n}{1 - n} \right)$ $(k = C)$
$H_2 - H_1$	$m \int c_p dT$ $mc_p(T_2 - T_1)$	$m \int c_p dT$ $mc_p(T_2 - T_1)$	0	$m \int c_p dT$ $mc_p(T_2 - T_1)$	$m \int c_p dT$ $mc_p(T_2 - T_1)$
$S_2 - S_1$	$m \int \frac{c_v dT}{T}$ $mc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$	$m \int \frac{c_p dT}{T}$ $mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{Q}{T}$	0	$m \int \frac{c_n dT}{T}$ $mc_n \ln \frac{T_2}{T_1}$
		$m \int \frac{c_v dT}{T} +$	$mR \ln \frac{V_2}{V_1}$ $mR \ln \frac{v_2}{v_1}$	$m \int \frac{c_p dT}{T} - mR \ln \frac{p_2}{p_1}$	

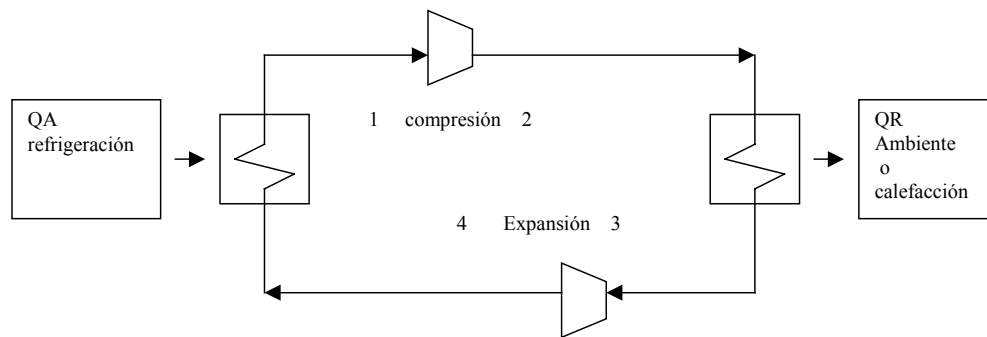


APLICACIÓN DE LA PRIMERA LEY EN CICLOS

Ciclo de Carnot Invertido



Se efectúa trabajo sobre el refrigerante para elevar su temperatura desde T_2 a T_1 abs.



La eficiencia del ciclo invertido ideal de un motor térmico al producir refrigeración se designa por el coeficiente del funcionamiento (cop). El cual es la relación entre el efecto de refrigeración Q_2 y el trabajo W/J necesario para producirlo.

$$W = Q_1 - Q_2 \quad Q_1 = T_1 (S_E - S_F)$$

$$Q_2 = T_2 (S_E - S_F)$$

$$COP_{ideal} = Q_2 / W = Q_2 / (Q_1 - Q_2) = T_2 / (T_1 - T_2)$$

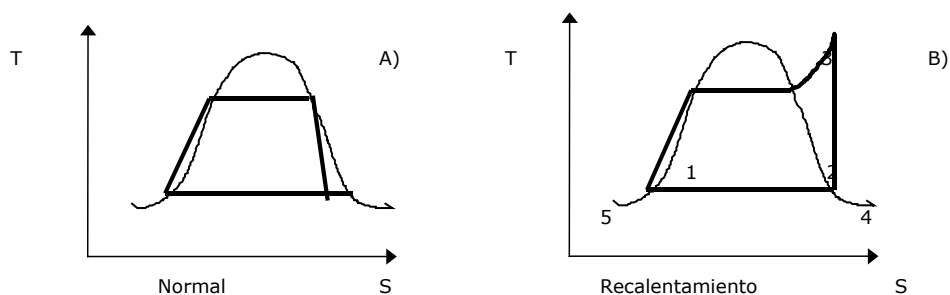
La unidad de medición es la tonelada de refrigeración definida como la absorción de 3024 Kcal/hr ó 12000 BTU/hr

Ciclo Rankine

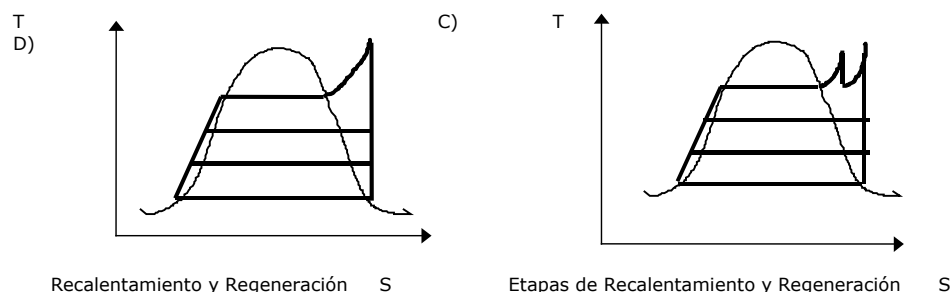
Es un ciclo de potencia utilizado para la generación de fuerza eléctrica y mecánica, si la potencia en el eje de la turbina acciona un generador eléctrico el resultado es fluido eléctrico, si no el resultado es un par o trabajo en el eje disponible para el accionamiento de alguna máquina.



La máquina Rankine puede presentar variaciones en su operación como regeneración, recalentamiento, contra presión positiva o negativa o una combinación de todas, con la finalidad de mejorar su eficiencia



térmica; además de la posibilidad de utilizar equipos auxiliares para optimización de los equipos principales. La regeneración son etapas de precalentamiento del fluido de trabajo en la fase líquida utilizando el mismo fluido de trabajo en fase vapor, tomado de la zona de expansión. El sobrecalentamiento es el incremento de



temperatura del vapor saturado a presión constante. La contra presión es la expansión del fluido de trabajo hasta una presión positiva o negativa.

Las limitantes al proceso de la máquina Rankine las constituyen para la regeneración la cantidad de vapor y el número de extracciones durante la expansión en las secciones de alta y baja presión de la turbina, además de la cavitación y sellos de las bombas de agua de alimentación a la caldera. Para el sobrecalentamiento la limitante es el espacio donde debe colocarse el sobrecalentador, además de las temperaturas máximas permisibles en los tubos y partes sujetas a presión. Por la parte de la contrapresión, esta sólo tiene la

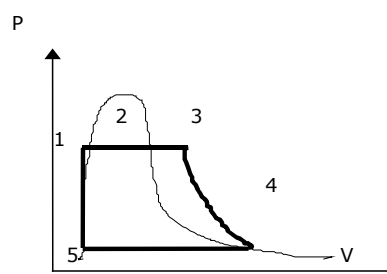
Del diagrama T-S B)

$$Q_S = h_1 - h_5 + h_2 - h_1 + h_3 - h_2 \quad [J] \text{ [BTU]} \text{ [Kcal]}$$

$$W_E = h_4 - h_3 \quad [J] \text{ [BTU]} \text{ [Kcal]}$$

$$Q_R = h_5 - h_4 \quad [J] \text{ [BTU]} \text{ [Kcal]}$$

$$\eta = W_E / Q_S \quad [\%]$$



limitante en cuanto a la descarga de la turbina a presión de vacío y esta limitada por la temperatura del medio refrigerante y el valor de la presión de vacío máxima.

Donde:

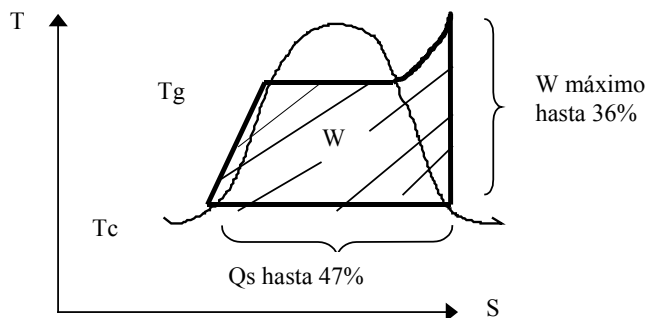
QS: Es el calor suministrado o proceso en el generador de vapor

WE: Es el trabajo entregado o proceso en la turbina de vapor

QR: Es el rechazo de calor o proceso en el condensador



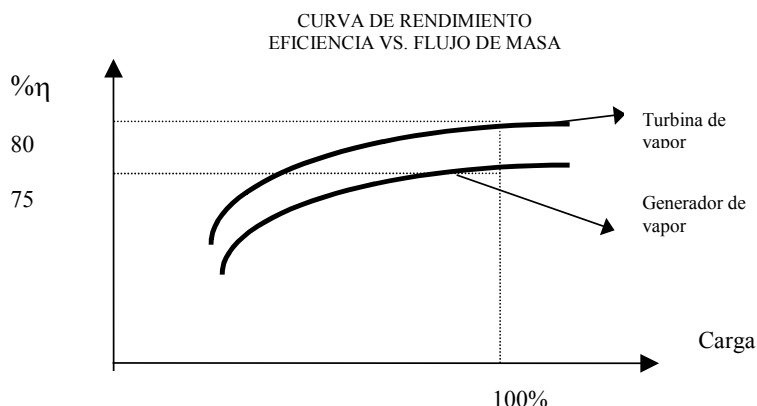
La máquina Rankine esta compuesta de una serie de etapas, realizadas por un equipo específico, interviniendo una fuente generadora de calor (como una caldera), un intercambiador de calor (como un sobrecalentador), un motor de vapor (como una turbina), un absorbedor de calor (como condensador), una máquina de compresión (como una bomba de agua), un sistema de enfriamiento (como una torre de



$$\eta_{\text{máxima}} = 30 \text{ a } 38 \% \quad \text{Si } T_g \text{ es máxima y } T_c \text{ es mínima}$$

enfriamiento), todos operando en ciclo y complementados uno a otro.

Las principales formas de desperdicio de la energía en estos procesos es en forma de calor en los gases de combustión y en calor de rechazo en el fluido de trabajo como parte del requerimiento de funcionamiento del proceso (desperdicio obligado). Analizando estos procesos e integrándolos bajo el esquema de complementos se observa que es factible la interacción de ambos procesos de obtención de energía bajo un ciclo dual de generación de electricidad y calor útil, sobre la base del aprovechamiento de los gases de escape y el calor de rechazo. Sobre la distribución de energías que ofrece el diagrama de Sankin para los procesos de generación eléctrica y de vapor observamos el beneficio en forma gráfica.

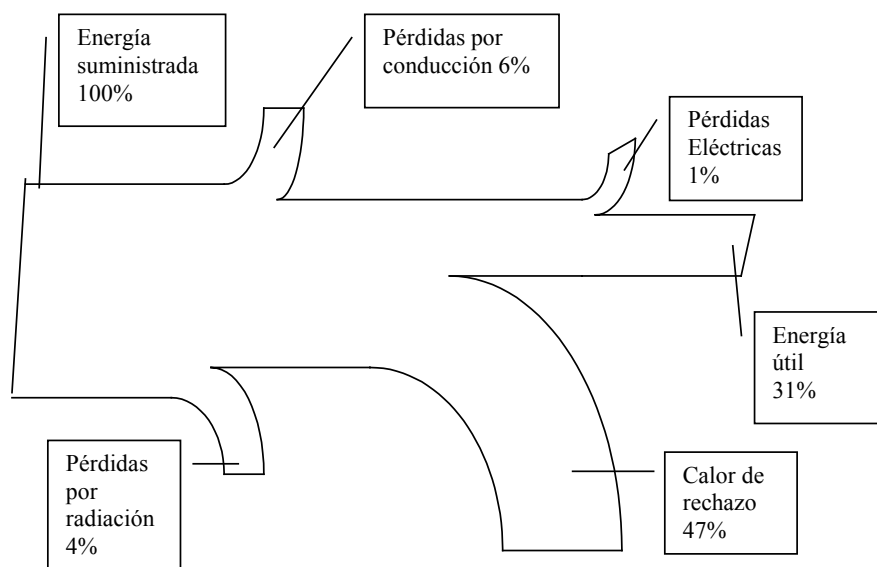


El diagrama corresponde a un ciclo Rankineⁱ con una eficiencia combustible-electricidad de 31 %, del proceso de rechazo de calor (47%) que corresponde a la salida de la turbina de vapor se podría extraer vapor a contra presión o en extracciones a diferentes presiones para alimentar un proceso industrial, con lo cual parte de esta energía no pasaría al condensador, reduciendo el porcentaje de rechazo de calor e incrementando la eficiencia bajo el esquema de ciclo dual electricidad - calor. De esta forma se podría utilizar parte de la energía que se envía a rechazo de calor para proveer vapor a proceso en alta, media o

baja presión, logrando recuperar 21 a 33 % de la energía de rechazo. Con esto obtener una eficiencia de entre 52% a 64% en la generación de electricidad y vapor en un sistema dual calor – electricidad.

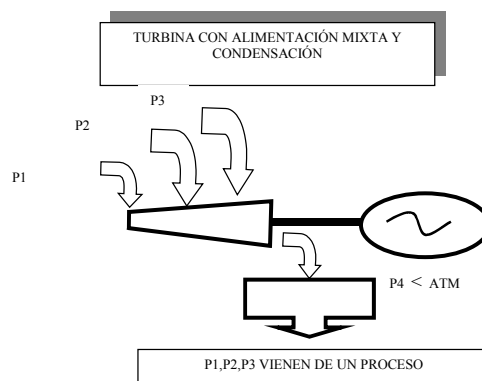
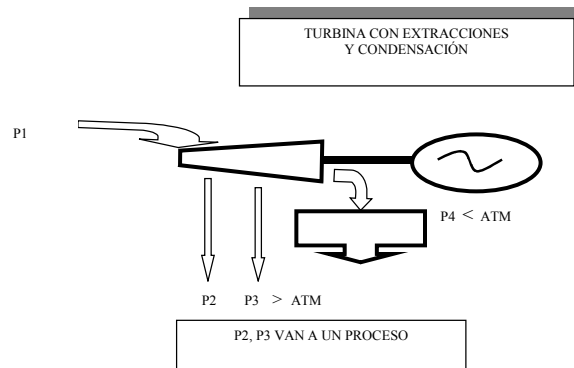
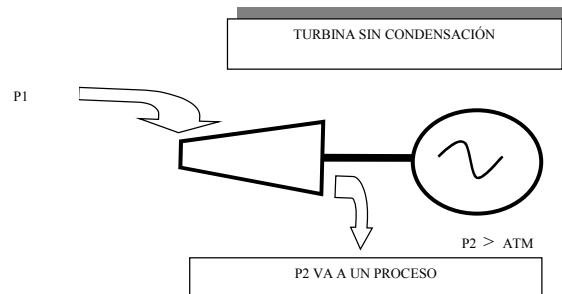
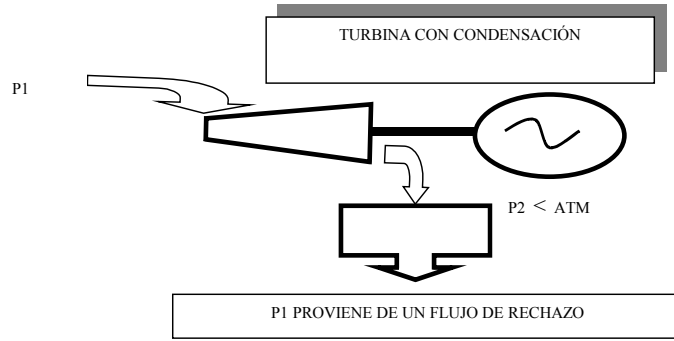
Una planta operando con regeneración podría calificar como un sistema de cogeneración ya que se obtiene electricidad y se usa vapor de extracciones (a diferentes presiones para pre calentar el agua de alimentación) si esto operada en una planta de proceso el vapor de las extracciones pudiese estar calentado marmitas, cocinando malta, cocinando nixtamal, secando papel, evaporando leche o esterilizando ropa, envases, etc. Lo cual constituye un sistema de cogeneración.

De igual manera si el rechazo de calor correspondiera a un ciclo Brayton el calor de los gases podría utilizarse en una caldera de regeneración como lo hace una planta de ciclo combinado (cogeneración). Como se muestra en estos ejemplos las planta de generación eléctrica son ejemplos de sistemas de cogeneración naturales.



En una planta de proceso cuyos requerimientos térmicos son generados en calderas y los requerimientos eléctricos son adquiridos de la red pública de energía, técnicamente se podría realizar el mismo proceso que en las grandes centrales eléctricas, la limitante recae sobre la viabilidad económica – financiera que justifique la adecuación de los procesos y la adquisición de los equipos que permitan su implementación, además de las tendencias de los precios de los energéticos y la cultura productiva de los empresarios y sus administradores. Todo esto mezclado en forma brumosa con las políticas económicas, energéticas, legales, ambientales y geográficas que dan ámbito al entorno de la industria.





La configuración de sistemas de cogeneración con turbina de vapor encuentra aplicación viable en capacidades por encima de 10 MW, en forma general.

El consumo específico de calor de una turbina es la cantidad de vapor requerida por la turbina para generar una unidad de energía.

$$W_T = \frac{C}{h_1 - h_2}$$

Donde:

W_T = Consumo específico de calor teórico Kg/KWh

h_1 = Entalpía del vapor a la entrada KJ/kg

h_2 = Entalpía del vapor a la salida KJ/kg

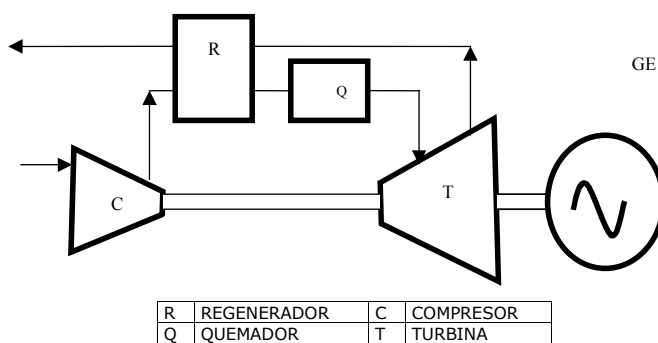
$C = 3600$ KJ/KWh (Equivalente energético 1 KWh = 3600 KJ)

El consumo específico de calor real se obtiene al dividir el teórico entre la eficiencia de la turbina

TURBINA		η
Un paso		45
Multi pasos		80

Ciclo Brayton

La máquina esta constituida por una tobera de admisión, un turbo compresor, una cámara de combustión, una turbina acoplada a la misma flecha del compresor, y otra tobera si es para impulso, además de

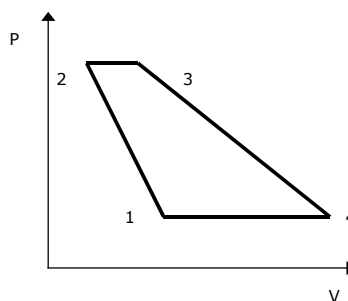
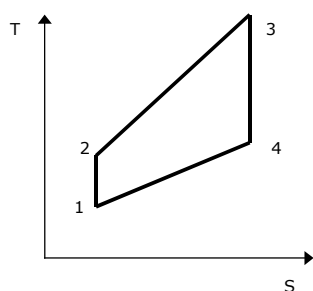


intercambiadores de calor para enfriamiento y regeneración.

La máquina Brayton opera en un ciclo termodinámico abierto, utilizado para la generación de impulso, potencia eléctrica y mecánica mediante un motor de turbina de gas.

La máquina puede operar con regeneración e ínter enfriamiento para mejorar la eficiencia, además de retro impulso si la aplicación es para aviación.





$$W_S = h_2 - h_1$$

$$[J] [BTU] [Kcal]$$

Compresor

$$Q_S = h_3 - h_2$$

$$[J] [BTU] [Kcal]$$

Combustor

$$W_E = h_4 - h_3$$

$$[J] [BTU] [Kcal]$$

Turbina

$$W_N = W_E - W_S$$

$$[J] [BTU] [Kcal]$$

Energía disponible

$$\eta_T = \frac{W_N}{Q_S} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{K}{K-1}}$$

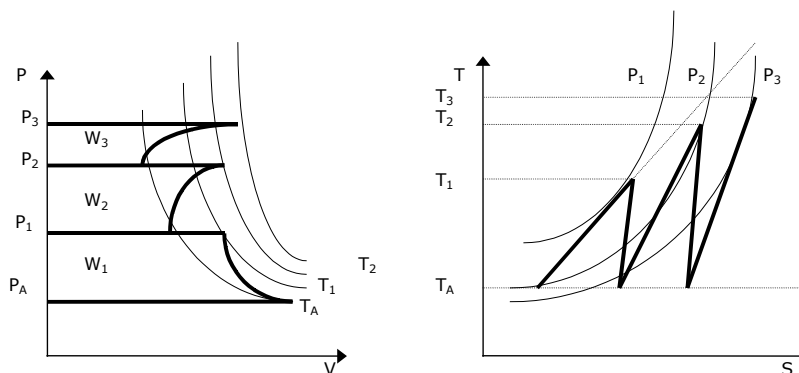
La eficiencia aumenta al aumentar la relación de presiones (r)

$$W_N \text{ será máximo cuando } T_2 = \sqrt{T_1 T_3}$$

$$r = \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{K}{2(K-1)}}$$

r aumenta cuando T_3 aumenta y T_1 es fija, pero T_3 tiene como, límite la resistencia térmica de los materiales de la turbina. W_E es menor si la compresión es con ínter enfriamiento.

La compresión es un ciclo de trabajo sobre una sustancia compresible con la finalidad de variar su volumen y obtener potencia neumática vía la capacidad de expansión en un motor neumático, martillo. Esta máquinaⁱⁱ opera con base en un ciclo termodinámico de compresión, enfriamiento, compresión y enfriamiento, en tantas etapas como sea justificable. Si la relación de compresión es superior a 5 es recomendable dividir el trabajo en dos o más etapas, se instala un recipiente entre los sucesivos cilindros para permitir que la



sustancia de trabajo se enfría a la temperatura del medio antes de entrar en la siguiente etapa. si la compresión fuera isotérmica no se obtendría beneficio al hacerse de esta forma.

En la primera etapa se comprime a P_1 , siendo el trabajo:

$$W_1 = \frac{n}{n-1} P_A V_A \left[1 - \left(\frac{P_1}{P_A} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

El área bajo la curva del diagrama P-V representa el trabajo de compresión, al enfriar en cada etapa intermedia el área en forma de pico formada por la curva de calentamiento y la curva de TA, representa el ahorro de trabajo en cada etapa de compresión. El trabajo realizado en cada etapa es de igual magnitud y el trabajo total será la suma de los trabajos por etapa:

$$W_1 = W_2 = W_3$$

$$W_T = \Sigma W$$

El trabajo neto total por el numero X de etapas será:

$$W_T = \frac{Xn}{n-1} P_A V_A \left[1 - \left(\frac{P_3}{P_A} \right)^{\frac{n-1}{Xn}} \right]$$

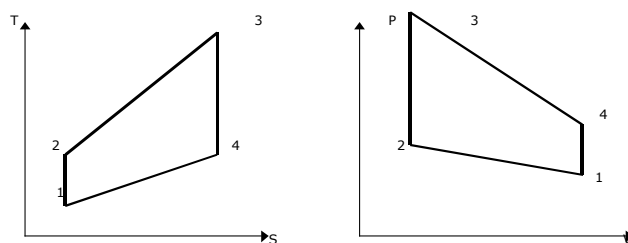
CICLO OTTO

Ciclo del motor de combustión interna para gasolina con sustancia de trabajo a base de aire, utilizado para la generación de potencia mecánica principalmente y la maquina térmica de mayor utilización junto con la estufa y el calentador de agua en el mundo entero. La potencia del motor de combustión interna tiene su aplicación en el transporte y en el accionamiento de bombas o generadores.

La maquina puede ser de aspiración normal o supercargada en la admisión con la finalidad de incrementar su eficiencia y con sub enfriamiento en el escape. Existen ciertas condiciones que deben cumplirse para obtener una operación del ciclo mecánico lo más parecido al ciclo termodinámico y son:

- Volumen máximo del cilindro con mínima superficie expuesta para reducir la temperatura de transmisión
- Presión máxima al comenzar el tiempo de expansión
- Velocidad del embolo máxima para limitar la transmisión de calor
- Máxima expansión posible





$Q_S = h_3 - h_2$	[J] [BTU] [Kcal]	Carburador
$Q_R = h_1 - h_4$	[J] [BTU] [Kcal]	Escape y camisas de agua
$W_S = h_2 - h_1$	[J] [BTU] [Kcal]	Carrera de compresión
$W_E = h_4 - h_3$	[J] [BTU] [Kcal]	Carrera de expansión

La eficiencia aumenta al aumentar la relación de presiones o disminuyendo T_1 y aumentando T_2 .

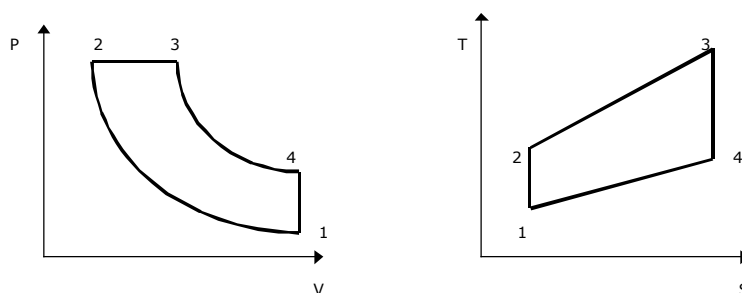
$$rc = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{K-1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_S - Q_R}{Q_S} = \frac{W_E}{Q_S}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{K-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{K-1} = \frac{T_4}{T_3}$$

CICLO DIESEL

Ciclo del motor de combustión interna para diesel con sustancia de trabajo a base de aire, utilizado para la generación de potencia mecánica, generación de fluido eléctrico y transporte. Al igual que la maquina Otto puede ser de aspiración normal o supercargada en la admisión con la finalidad de incrementar su eficiencia y con sub enfriamiento en el escape. La diferencia esencial entre la maquina Otto y la Diesel es la relación de compresiones que pueden manejar una y otra, en base a que la ignición en la maquina diesel se realiza por temperatura de ignición, alcanzada al comprimir el aire hasta que alcanza la temperatura y en un instante



antes de que suceda esto es inyectado el combustible; en la maquina Otto esto sucede con una chispa de ignición generada en una bujía. Por esta razón la maquina Diesel es más robusta y tiene una mejor aplicación en transporte a base de camiones, barcos y en plantas estacionarias de fuerza.

$Q_S = h_3 - h_2$	[J] [BTU] [Kcal]	Inyector
$Q_R = h_1 - h_4$	[J] [BTU] [Kcal]	Escape y camisas de agua
$W_S = h_2 - h_1$	[J] [BTU] [Kcal]	Carrera de compresión



$$W_E = h_4 - h_3$$

$$[J] [BTU] [Kcal]$$

Carrera de expansión

$$r_c = \frac{V_1}{V_2}$$

Relación de compresión y Relación de carga

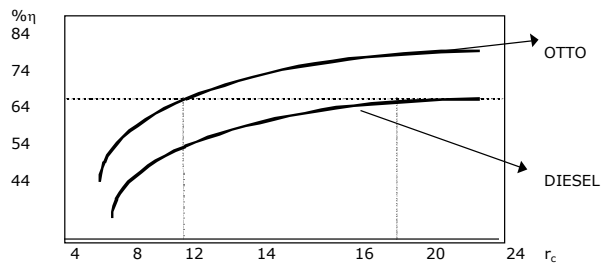
$$r_L = \frac{V_3}{V_2}$$

$$\eta = \frac{Q_S - Q_R}{Q_S} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{K(T_3 - T_2)} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^K \left(\frac{r_L^K - 1}{K(r_L - 1)} \right)$$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_4}$$

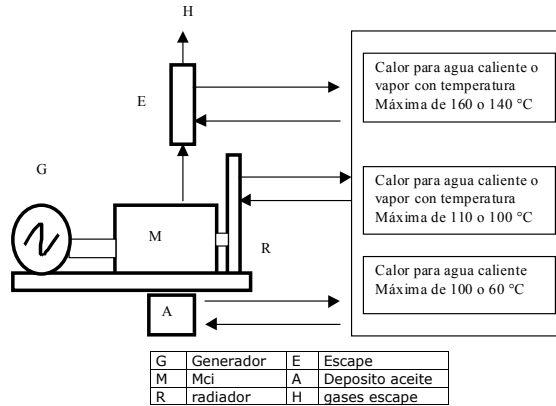
$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{K-1}$$

Es óptimo trabajar con la máquina Otto con r_c de 12 y con la Diesel de 20 en ambos casos la eficiencia de la maquina es de 64%. La diferencia radica en la robustez de la maquina, una opera a 12 y la otra a 20 atm de presión, mas la calidad y precio del combustible.



Las posibilidades de recuperación de calor en los motores de CI se enfocan a los puntos del proceso de enfriamiento y rechazo de calor, de esta forma el calor de rechazo en un grupo electrógeno con potencial de recuperación es del orden del 50%, con una generación eléctrica de 40% y pérdidas de 9 a 11%.



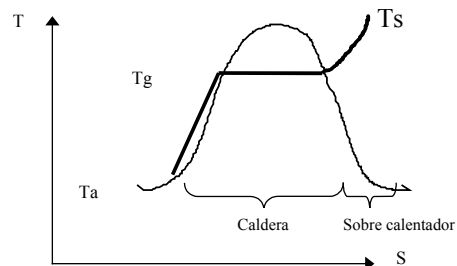


LA MÁQUINA DE VAPOR Y LA CALDERA DE RECUPERACIÓN

El generador de vapor esta integrado por varios componentes básicos y auxiliares, los básicos generan vapor a presión y temperatura de operación, los auxiliares ayudan a realizar el proceso con mayor eficiencia.

El proceso de generación implica un cambio en las propiedades físicas del agua por medio de una transferencia de calor por convección, radiación y conducción. La forma más común de generar el calor es por medio de la oxidación de un combustible con el oxígeno de la atmósfera en un proceso de combustión. El calor es transferido a el agua por medio de una superficie de contacto llamada superficie de calefacción. Este proceso se realiza a presión constante. El agua líquida se inyecta con una bomba a la presión de operación, después que el calor ha evaporizado el agua, el vapor queda listo para ser usado directamente como vapor saturado o para ser sobrecalentado.

La maquina de vapor opera dentro de un proceso de transferencia de calor y hace uso del calor sensible y latente, con una fuente generadora de calor (quemador), un intercambiador de calor (superficie de calefacción), una maquina de compresión (como una bomba de agua).



Técnicamente se llama caldera a la sección del generador de vapor donde se realiza la generación de vapor o se calienta el agua. La caldera puede ser de combustión interna si el hogar esta dentro del cuerpo de ella. De combustión externa si el hogar esta fuera de ella. Regenerativa si la transferencia de calor es por medio de un flujo de masa caliente como en el caso de una planta de ciclo combinado, núcleo eléctrica o una solar.



La potencia de una caldera la define la ASME (American Society of Mechanics Engineers) como el caballo caldera (CC) y representa la evaporación de 15.65 kg/hr de agua a 100 °C para producir vapor a 100 °C, esta definición de caballo caldera engloba solo al calor latente de evaporación.

Equivalencia de CC

1 CC	15.65	kg/hr
	34.50	lb/hr
	33.45	btu/hr
	8510	kcal/hr

En forma general las calderas de baja capacidad se indican en kcal/hr o Btu/hr, las de media en CC, y las de gran capacidad en kg/hr o en lb/hr. La característica importante en una caldera es la presión de trabajo, en base a esto se pueden clasificar como: de baja presión, cuando la presión de diseño no excede una atmósfera; de mediana presión, cuando son mayores de una atmósfera y menores a 10.5 kg/cm²; de alta presión para mayores a 10.5 kg/cm².

Son clasificadas de acuerdo al tipo de superficie de calefacción, referida a la posición relativa de los gases de combustión y del agua dentro de la caldera, así se tienen las calderas.

- Igneotubulares (tubos de humo)
- Acuatubulares (tubos de agua)

Esta gran clasificación se puede hacer más específica si se consideran aspectos secundarios como la posición de los tubos (tubos rectos o doblados), en base al uso al que se destinan, en base a su capacidad, y de acuerdo al estado físico de las mismas.

La selección del tipo de caldera depende del servicio al cuál esta destinada, del combustible del que se dispone, de los valores de temperatura, presión y gasto requeridos, por otra parte, existen otros factores que intervienen intrínsecamente como son la operatividad, la instalación, la seguridad, el mantenimiento, así como el factor decisivo global, el costo económico.

Las calderas tubos de humo son aquellas en las que los productos de la combustión circulan por el interior de los tubos y por el exterior están rodeadas de agua. De esta forma la transferencia de calor de los gases al agua se realiza por conducción en la pared del tubo, por convección en el agua sobre la superficie del metal al agua más alejada. También como parte de la superficie de calefacción se tienen hogares integrales o de tubo de combustión, limitado por superficies enfriadas por agua llamados espejos y refractarios.

Estas calderas son empleadas en procesos donde se requieren presiones relativamente bajas. Las calderas de tubos de humo presentan una operación sencilla y sin perturbaciones notables debido a la variación en la demanda de vapor, además de que su control puede realizarse por dispositivos y controles automáticos.



Las calderas tubos de humo están constituidas por espejos, tubos flux, hogar metálico corrugado o liso, refractarios, envolvente, aislamientos, chimenea y controles.

Las calderas tubos de agua constan de domos, refractarios, aislamientos, quemadores, chimeneas, y los mismos controles que las de tubos de humo pero con diferente principio de operación. En ellas el agua pasa por el interior de los tubos que pueden ser rectos o doblados, los gases calientes fluyen por el exterior rodeándolos.

Una característica importante de estas calderas es que pueden producir grandes cantidades de vapor debido a su gran superficie de calefacción y al largo recorrido de los gases de combustión. Dado lo anterior las calderas acuatubulares pueden hacer frente en un corto tiempo al aumento en la demanda de vapor, razón por la cual son ampliamente usadas en procesos que requieren presiones de operación mayores a 21 kg/cm^2 y en plantas de generación de fuerza.

Un equipo mal operado repercutirá en los costos de operación debido a gastos generados por: reparación de daños, desperdicio de combustible, gasto excesivo en refacciones, tiempos muertos de operación, retraso del proceso, inversión improductiva, distracción de recursos financieros, materiales, humanos e inseguridad. Todo esto traducido en una mala imagen y pérdida de competitividad.

Existen tres tipos de sistemas de operación en las calderas, 1) con una posición de flama, 2) con dos posiciones de flama y 3) con modulación de flama. Cada fabricante presenta sus modelos en base a su sistema de operación. Los modelos de calderas para una posición de flama o para demanda constante de vapor, no tienen ningún grado de flexibilidad. Modelos con dos posiciones de flama, fuego alto y bajo, estas tienen la posibilidad de adaptarse a dos condiciones de carga. Las calderas mas usadas son las que pueden ajustarse a cualquier condición de demanda dentro del rango de carga, dependiendo del diseño varían la generación de vapor desde el 100 % hasta un 25 ó 30 %, presentan un alto grado de flexibilidad.

Los sistemas de operación de las calderas son óptimos, si operan donde las condiciones del proceso al que le darán servicio de vapor requieren de un equipo con tales características. Si el equipo no tiene las características del proceso su operación será difícil, costoso y no podrá atender con calidad la demanda de vapor; no por que el equipo sea de mala calidad y diseño; si no, por que no se selecciono adecuadamente tanto el tipo de sistema de operación como la capacidad.

La satisfacción de la demanda de vapor debe ser cubierta con cantidad y calidad dentro del rango óptimo de operación del equipo (diseño del fabricante). Un equipo que tiene que trabajar fuera del rango de operación por mala selección de las características de operación y capacidad, será ineficiente.

Un equipo con más capacidad (sobrado) de la que se requiere, presentará desde su adquisición dos problemas: 1) operación por debajo de rango óptimo de carga y 2) inversión financiera en capacidad improductiva excesiva. Tal situación generará pérdida de recursos financieros en la adquisición de la capacidad sobrante; además se presentará desgaste excesivo de partes y componentes durante los periodos de paro y arranque provocados al generar mucho más vapor del que se consume. Así mismo, el



accionamiento repetitivo de controles y elementos de la caldera incrementa la probabilidad de que se presente alguna falla.

En contra parte un equipo corto en capacidad presentará problemas en la operación e incumplimiento en la demanda de vapor. Una caldera en esta situación requerirá de más tiempo para alcanzar las condiciones de trabajo, en operación continua la presión de trabajo no podrá ser mantenida. Se presentaran disturbios en el control de nivel debido al excesivo oleaje en la superficie del agua; el vapor generado contendrá mayor humedad, se presentará arrastre de condensado, pérdida de temperatura y presión; repercutiendo directamente sobre las líneas de vapor, máquinas y sobre el proceso en general.

Una caldera es básicamente un cambiador de calor (el 70% de su costo lo constituyen las superficies de calefacción) con su propia fuente generadora del fluido calefactor, su rendimiento depende de tres factores: eficiencia de combustión, rapidez en la transferencia de calor al líquido de trabajo y reducción de pérdidas por radiación y conducción.

Todas las acciones encaminadas a mejorar el rendimiento de una caldera deben atender a los tres factores mencionados en el párrafo anterior. Así cada fabricante ofrece para estos casos, sistemas de mejor tecnología y equipos auxiliares, los cuales pueden ser incorporados a las calderas nuevas o en uso a petición del cliente.

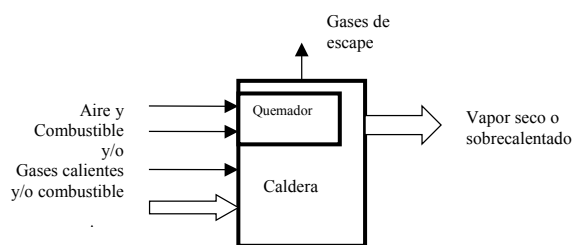
Una caldera que no cuenta con equipos auxiliares trabajará con una eficiencia menor y además requerirá de mayor atención. No se debe permitir a la caldera y a su operación: 1) el ensuciamiento de las superficies de calefacción, 2) el desajuste en el sistema de combustión, 3) el mal estado de refractarios y aislamientos, 4) el arrastre de condensado, 5) el aire en líneas de vapor, 6) la falta de purga, 7) la purga excesiva, 8) la falta de retorno de condensados, 9) la no recuperación de agua y calor en las purgas.

La limpieza de las superficies de calefacción incluye el lado del agua y el lado de los humos. Su ensuciamiento esta ligado por el lado agua al tratamiento del agua de alimentación, acondicionamientos y frecuencia de purgas; el buen estado de estos aspectos depende del grado de conciencia que tengan las personas encargadas de llevarlas a cabo. Los equipos que realizan y controlan estas funciones existen en el mercado en modelos sencillos y sofisticados.

La limpieza de las superficies por donde circulan los humos esta ligada a la combustión y calidad del combustible. Una caldera bien operada, trabajando dos turnos por día deberá ser deshollinada cada 9 meses quemado gas, cada 6 meses quemado diesel o gasóleo; cada 4 meses quemando combustóleo; esto como recomendación general de los fabricantes, basado en el factor de limpieza usado para el cálculo de la superficie de calefacción. En la práctica un equipo debe ser deshollinado cuando la temperatura de los gases en la chimenea este por arriba de los 190°C., el rango óptimo de temperatura es de 160 a 190 ° C con equipo convencional. Una caldera mal carburada emitiendo humo puede hollinarse en un día.

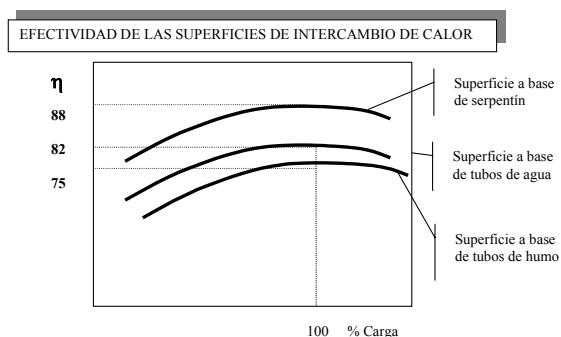


El retorno de condensados calientes a la caldera permite por un lado reducir el consumo de combustible y por el otro el desperdicio de agua tratada. El sistema de retorno de condensados debe permitir el máximo retorno de agua a la mayor temperatura posible, con el fin de que el agua de alimentación a la caldera sea



en su mayor parte agua destilada libre 100 % de materia mineral y con temperatura cercana a la de ebullición.

Las calderas de recuperación son intercambiadores de calor a base de tubos de humo, tubos de agua y serpentín, las variaciones respecto a un generador de vapor o caldera convencional radica en la naturaleza



de su función dentro del proceso y de si tiene, medio tiene o no tiene quemador propio.

6. SEGUNDA LEY TERMODINAMICA (ENTROPÍA)

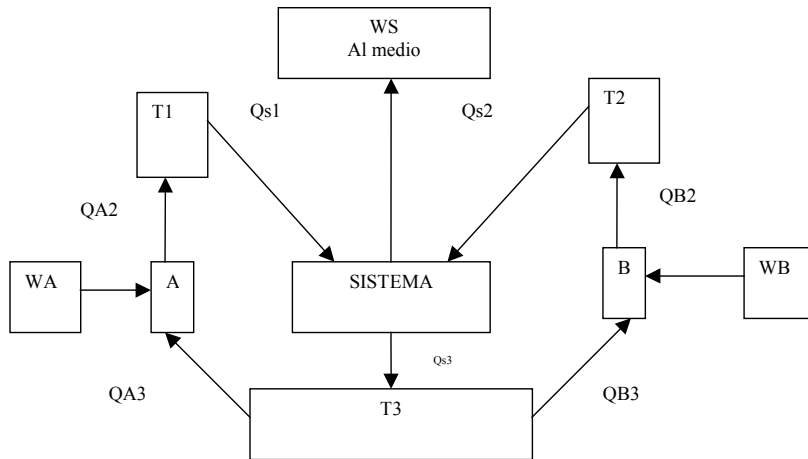
EL POSTULADO DE CLAUSIUS (REFRIGERADORES) Y DE KELVIN Y DE PLANCK (MÁQUINAS TÉRMICAS)

Es imposible que una máquina que actúa por sí misma, sin la ayuda de un agente exterior haga pasar calor desde un cuerpo a cierta temperatura hasta otro a una temperatura mayor. Así mismo es imposible construir una máquina termodinámica que cuando opere según cierto ciclo no produzca más efectos que efectuar trabajo e intercambiar calor con un solo depósito térmico.

A y B máquinas de Carnot

$$\begin{array}{ll}
 Q_{A1} = Q_{S1} & 1 \\
 Q_{B2} = Q_{S2} & 2 \\
 W_S = W_A + W_B & 3 \\
 Q_{S3} = Q_{A3} + Q_{B3} & 4
 \end{array}$$





Si existe cierta irreversibilidad

$$Q_{S3} \geq Q_{A3} + Q_{B3} \quad 5$$

$$Q_{A1} = Q_{A3} + W_A \quad 6$$

como A es máquina de Carnot

$$W_A = Q_{A1} (1 - T_3/T_2) \quad 7; \quad 6 \text{ en } 7$$

$$Q_{A3} = Q_{A1} (T_3/T_1) \quad 8$$

de igual forma para B

$$Q_{B3} = Q_{B2} (T_3/T_2) \quad 9; \quad 8 \text{ y } 9 \text{ en } 5$$

$$Q_{S3} \geq Q_{A1} T_3/T_1 + Q_{B2} T_3/T_2 \quad \div \quad T_3$$

$$Q_{S3}/T_3 \geq Q_{A1}/T_1 + Q_{B2}/T_2$$

de 1

$$Q_{S3}/T_3 \geq Q_{S1}/T_1 + Q_{S2}/T_2$$

$$0 \geq Q_{S1}/T_1 + Q_{S2}/T_2 + Q_{S3}/T_3 \quad \Rightarrow \quad \sum Q_n/T_n \leq 0$$

Cuando $n \rightarrow \infty$

$$\sum Q_n/T_n = \int dQ/dt = \leq 0$$



$$\oint dQ/dT \leq 0 \quad \text{desigualdad de Clausius}$$

EL PROCESO REVERSIBLE, CAUSAS DE IRREVERSIBILIDAD

Un proceso o ciclo reversible en todos los aspectos es el más perfecto que se puede concebir. Todos los procesos reales son irreversibles.

irreversibilidad = pérdidas (Fricción, turbulencia, roce, frotamiento, rebote)

Si después de que finaliza un proceso puede hacerse que regrese en orden inverso por los distintos estados del proceso original, y si todas las cantidades de energía que entran o salen del medio circundante pueden ser retomadas a su estado original (el trabajo como trabajo, el calor como calor etc.), entonces tal proceso es exterior e interiormente reversible.

LA ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURA

La temperatura es un índice de la energía interna relativa de la masa. La temperatura es el potencial térmico causante del flujo calorífico. Un gas que no tiene energía interna estaría en el 0 absoluto (-460°R o -273°K).

°F	°R	°C	°K
212	672	100	373
32	492	0	273
0	460	-17.8	255.2
-459.7	0	-273.2	0

Producción de entropía (EXERGÍA)

SI UN PROCESO TIENE CIERTA IRREVERSIBILIDAD (DESIGUALDAD DE CLAUSIUS)

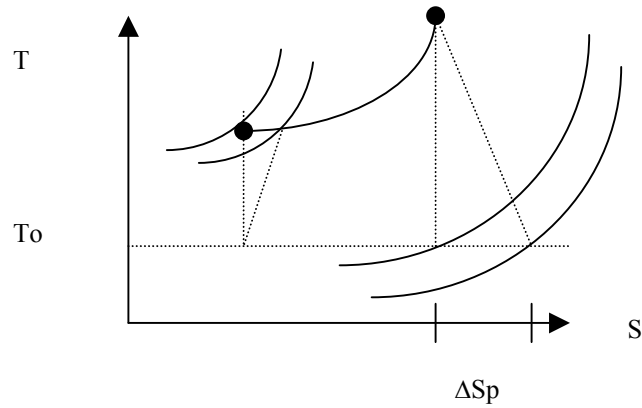
$$\oint dS = \oint dQ/dT + \Delta S_P = 0$$

DONDE, ΔS_P SIEMPRE ES POSITIVO Y SE LLAMA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA INTERNA O CRECIMIENTO DE LA ENTROPÍA.

EL CAMBIO CÍCLICO DE LA ENTROPÍA ES IGUAL A CERO DEBIDO A QUE LA ENTROPÍA ES UNA PROPIEDAD DE TRAYECTORIA.

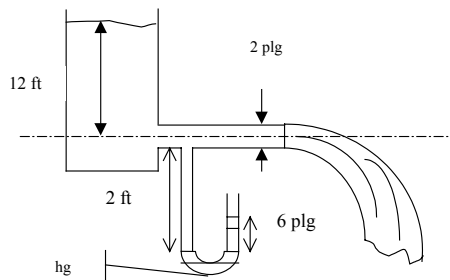
$$\Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} + \Delta S_{ca} = 0$$



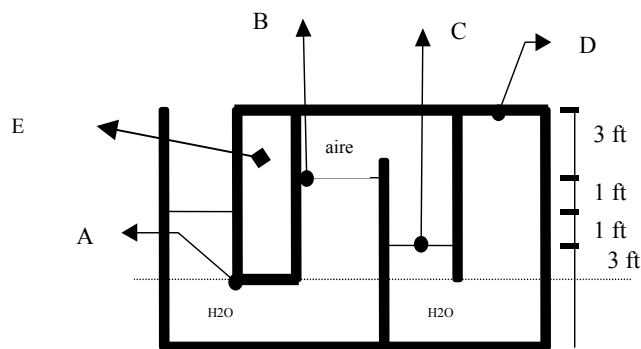


PROBLEMAS

1. Estructure el concepto termodinámico de una máquina térmica, además explique cual es su razón de ser y bajo que premisa se diseña.
2. Desde un deposito fluye agua. Determine la velocidad y el gasto volumétrico en la descarga.

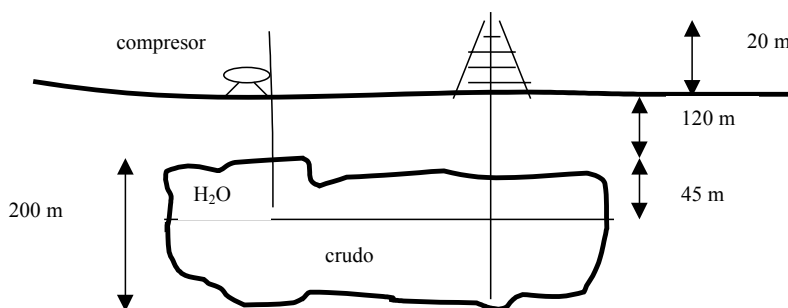


3. Encuentre los valores de la presión en los puntos indicados, 1000 kgm/m^3



4. Un pozo petrolero en la sonda de Campeche, produce crudo mediante la inyección de agua y nitrógeno, el procedimiento consiste en inyectar agua hasta que esta inunda la cavidad del pozo, la altura de la cavidad del pozo es de 200 m, de los cuales el agua debe cubrir 45m, se inyecta el nitrógeno a presión para forzar a salir el crudo con una presión de 1 kg/cm^2 y a una altura de 20 m sobre el nivel suelo. ¿Qué presión debe ejercer el compresor para inyectar el nitrógeno? La densidad del agua usada es de 1016 kgm/m^3 ; la densidad del crudo es de 136.15 lbm/ft^3





5. Un trozo de hielo inicialmente a 5°C bajo cero, se coloca en una hielera que tiene 18 litros de agua a 18°C ; el hielo después de derretirse en su totalidad alcanza a enfriar al agua hasta 5°C . Los calores del agua son 0.501 BTU en estado sólido, 1BTU/lbm $^{\circ}\text{F}$ en estado líquido y el de fusión es de 143.3 BTU/lbm. ¿ Cuanto pesaba el trozo de hielo si su temperatura de fusión es de 32°F ?
6. Una compresión isotermica lleva 0.002 kgm de aire de una presión de 78 kPa hasta 400 kPa, el volumen inicial es de 1.08 m³/kgm. ¿Cual es el valor del trabajo efectuado en kJ?
7. Una turbina que opera en estado estable con un flujo de 4.6 ton/hr, desarrolla 1000 KW. A la entrada la presión es de 60 bar y la temperatura de 400°C con una velocidad de 10 m/seg. A la salida la presión es de 0.1 bar y la calidad de 90% con una velocidad de 50 m/seg. Calcular las pérdidas de la turbina al medio y si el proceso es adiabatico cuanto vale la eficiencia de la turbina.
8. Una maquina de vapor recibe este fluido a una presión absoluta de 14 kg/cm² y una temperatura de 204.4°C . La presión absoluta de escape vale 1.4 kg/cm². En el supuesto de que se acople una turbina de baja presión cuya presión absoluta de escape valga 25.4 mm hg par reutilizar el fluido saliente de la primera. Cual sería el porcentaje de aumento en la energía utilizable, en el supuesto de que la expansión no sea isoentropica. $X_1=1$, $X_2=1$
9. A un volumen de control que opera en un estado estable, le esta entrando un flujo de vapor de 40 Kg./sg a 7 bar medidos en un manómetro, en otro punto entra agua a 7 bar manométricos y 40°C por un ducto de 25 cm² y sale un líquido saturado a 117.6 psia con un flujo de 0.06 m³/sg. Determinar los flujos masicos. Determinar las velocidades y temperaturas.
10. En una turbina que opera en estado estable entra un flujo de vapor de 4.6 ton/hr, la turbina desarrolla 1000 Kw,. La presión del vapor a la entrada de la turbina es de 60 bar y 400°C con una velocidad de 10 m/seg. La presión de salida es de 460 mm Hg y se tiene una calidad de 0.9, con una velocidad de 50 m/seg. Calcular las pérdidas de calor de la turbina al medio. La generación de entropía. Si el proceso es adiabático, determinar cuanto vale la eficiencia de la turbina (la temperatura del medio es de 25°C).
11. Un precalentador de agua abierto, opera con una entrada de agua (1) a 50°C y 10 bar. En una línea separaba (2) entra otro flujo a 10 bar y con una relación de masa m_2/m_1 de 0.22. A la salida se tiene líquido saturado a 10 bar. Para el flujo 2 determine su temperatura si el vapor es sobrecalentado o la calidad si el vapor es saturado.
12. Calcule la eficiencia de un ciclo Diesel que tiene 5 % de corte y una relación de presiones de 15.
13. La eficiencia de un ciclo Otto es de 54 %, ¿Cuanto vale el claro?
14. Se necesitan 2238 KW netos de en una planta de bombeo en base a una turbina de gas, se bombea crudo desde la sonda de campeche hasta la refinería de Tula. El aire entra al compresor a 99.5 kPa abs y 278°K . La relación de presiones r_p es igual 10. La turbina recibe los gases calientes a 1111°K . Suponga un ciclo cerrado y calcule: A) flujo masico del aire, B) eficiencia térmica y C) relaciones de temperaturas optimas.
15. Una máquina Otto que tiene una relación de compresión de 7 y la temperatura menor de 90°F y 3000°F la mayor, la presión inicial es de 14.7 psia. hallar todo
16. Una máquina Diesel funciona con los mismos parámetros que la máquina Otto anterior hallar todo, solo que $r_c=15$
17. Calcular la eficiencia de un ciclo Diesel que tiene 5% de corte y una relación de presiones (r_c) de 15.
18. La eficiencia de un ciclo Otto es de 54%. Cuánto vale el claro?
19. Un motor de turbina de gas con aire de estándar básico e ideal, tiene una temperatura de admisión al compresor de 519°R y una temperatura de entrada a la turbina de 2520°R . Calcular:
 - A) La relación de presiones que da el máximo trabajo neto.
 - B) El trabajo del compresor, el de la turbina, el calor agregado y la eficiencia térmica para la relación de presiones del a)
 - C) Considerar calores específicos variables



20. Un ciclo de refrigeración en base a freón 12, opera dentro de las siguientes condiciones: Entrada al evaporador 1.8 bar, salida del evaporador 1.8 bar, salida del compresor 7.5 bar y 30°C, salida del condensador 7.5 bar, salida de la válvula de expansión 1.8 bar y $s = \text{cte}$. Hallar el trabajo efectuado por el compresor, el calor rechazado, el calor absorbido y el trabajo de expansión. Cuanto vale la eficiencia cop . Y si la masa de freón es de 1 kg/hr, que capacidad de refrigeración tiene en ton. Las presiones son absolutas.

Teoría.

Explica los conceptos de estado, equilibrio, propiedades intensivas, propiedades extensivas.

Qué representa el diagrama $p-v$? Haz un esquema.

Cómo se define a la energía interna y a la entalpía en función de C_v y C_p .

1. Determinar el volumen específico de refrigerante 134a en fase de vapor, a 60 °C, y 14 bar, usando (a) la ecuación de estado de gas ideal y (b) el principio de los estado correspondientes, y (C) las tablas de vapor sobrecalentado.

2. Un dispositivo de 0.1 m³ contiene 0.70 kg de N₂ y 1.10 kg de CO₂ a 27 °C. Calcular (a) la presión del componente N₂ en kPa, (b) el volumen de cada sustancia en m³, (c) la presión total en kPa y (d) la constante del gas para la mezcla en kJ/kg·K.

3. Un tanque de 3.27 m³ contiene 100 kg de nitrógeno a 225 K. Determinar la presión en el tanque, usando (a) la ecuación del gas ideal y (b) la ecuación de van der Waals. Compara tus resultados con el valor real de 2000 kPa.

4. Un recipiente rígido contiene vapor de agua a 15 bar de presión y a una temperatura desconocida. Cuando el vapor se enfría hasta 180 °C, éste comienza a condensar. Estimar (a) la temperatura inicial en °C y (b) la variación de la energía interna en kJ. (c) Hacer un esquema del proceso en un diagrama $p-v$.

1. Determinar la masa de la válvula de una olla de presión para que opere a 1.985 bar. La sección transversal de la abertura del conducto de la olla es de 4 mm². A qué temperatura va a hervir el agua dentro de la olla en un lugar donde la presión atmosférica es de 1.01325 bar? Dibujar el diagrama de cuerpo libre de la válvula.

2. Un grupo de 10 ejecutivos se reúnen en una sala de 6m × 6m × 3m. Suponer que cada persona tiene un volumen de 0.07 m³ y que provee calor a una razón de 396 kJ/h. Calcular el incremento de temperatura del aire que ocurre a los 30 minutos de iniciada la reunión, si la sala esta perfectamente sellada y aislada. Considerar que el C_v del aire es de 0.718 kJ/kg·K, la masa molar del aire es 28.97 kg/kmol y la constante universal de los gases (R_u) es 8314 J/kmol·K. Suponer que el proceso se inicia a condiciones atmosféricas estándar (temperatura ambiente de 25°C y presión atmosférica de 1.01325 bar).

3. Una mezcla líquido-vapor de refrigerante 134a se mantiene en un recipiente rígido a 60°C. El sistema se calienta hasta que su estado final es el punto crítico. Determinar (a) la calidad inicial de la mezcla, y (b) la relación inicial entre los volúmenes de vapor y líquido.

4. Entra bióxido de carbono en estado permanente a una tobera adiabática a 1 MPa de presión y 500 °C, con un flujo másico de 6000 kg/hr y sale a 100 kPa y 450 m/s. La sección transversal de la entrada tiene área de 40 cm². Determinar (a) la velocidad de entrada y (b) la temperatura de salida.

ⁱ El desarrollo histórico de los ciclos Rankine estuvo limitado en sus inicios por las presiones de trabajo, por lo que sus eficiencias eran del orden del 15%, con los adelantos en materia de resistencia de materiales, las eficiencias pudieron ser llevadas hasta 35% al subir las presiones de trabajo hasta 210 kg/cm², después de estas mejoras se consiguieron mejoras del orden de 4 a 9% con las etapas de precalentamiento y recalentamiento en el agua de alimentación y en el vapor respectivamente, ubicando las eficiencias globales en el orden de 38 a 40%, el desarrollo más reciente a este ciclo es la introducción de una mezcla de amoníaco y agua (75% amoníaco y 25%) como sustancia de trabajo, con lo cual se reduce la temperatura de evaporación y se conservan las presiones de trabajo, logrando menores consumos de combustible, los equipos como la caldera y las turbinas no sufren alteraciones, pero los cambiadores de calor que condensan si requieren modificaciones, además de que queda eliminado el uso del cobre y sus aleaciones por resultar corroído por la mezcla de amoníaco y agua. Esta modificación al ciclo Rankine es llamado ciclo Kalina y representa mejoras en el orden del 10% respecto al Rankine más eficiente.

ⁱⁱ Modificaciones en la operación y configuración del ciclo de turbina de gas han tenido desarrollo a partir de los años setenta, con la introducción de nuevos materiales y la introducción de una variante con la inyección de vapor a presión después de la cámara de combustión, con la ventaja de la disminución de la formación de los óxidos de nitrógeno al reducir la temperatura de la flama y de los gases, así como un incremento en la eficiencia del orden de 6 a 8% con la adición de masa que genera un empuje adicional, esta modificación es llamada ciclo Cheng.

