

Capítulo 3 TERMODINÁMICA APLICADA

3.1 Energía, trabajo y calor. Procesos de transferencia de energía

Tras establecer en el primer capítulo las distintas maneras que tiene un sistema de almacenar energía, se estudian a continuación las formas que tiene el sistema de cambiar su energía mediante intercambios energéticos con el exterior. Al igual que para el almacenamiento de energía, se distinguen diferentes maneras de intercambios energéticos. En principio, podemos establecer una primera distinción: transferencia de energía en forma de *trabajo* o en forma de *calor*, se verá la diferencia en los próximos apartados. Estos intercambios quedan especificados no sólo por su cuantía, sino por el sentido en que se producen, pudiendo ser aportaciones de energía del exterior al sistema, o en sentido contrario.

Por convenio, tomaremos como positivos los intercambios energéticos cuando aporten energía al sistema y negativo cuando sea el sistema quien ceda la energía al exterior. No todos los textos utilizan este criterio, algunos libros con orientación a la generación de energía, definen como positivo el trabajo si lo realiza el sistema (la máquina) y al calor como positivo cuando se entrega al sistema. Pero, en este caso se utiliza un criterio de signo para el intercambio energético que no es único, sino que es diferente para la realización de trabajo (positivo cuando reduce la energía del sistema) que para el intercambio de calor (positivo cuando aumenta la energía del sistema). Dada la equivalencia de ambos procesos (calor y trabajo) como modos de transferencia de energía, aquí se utilizará el convenio de asociar el signo positivo a la transferencia de energía hacia el sistema (independientemente de cómo se produce la transferencia de energía).

El intercambio de energía entre el sistema y el exterior se realiza a través de la superficie de separación del sistema con el exterior, pudiendo distinguirse dos tipos

- Trabajo, como resultado de la acción de una fuerza.
- Calor, energía transferida debido a una diferencia de temperatura o por procesos radiativos.

3.1.1 Trabajo

Una forma de transferir energía es mediante la realización de un trabajo.¹ El trabajo infinitesimal es el resultado de la acción de una fuerza \mathbf{F} que actúa sobre una distancia $d\mathbf{r}$; es decir

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = F dr \cos \theta = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad (3.1)$$

donde tanto \mathbf{F} como $d\mathbf{r}$ son magnitudes vectoriales, que pueden caracterizarse bien por una intensidad (su módulo; F y dr , respectivamente) y una dirección en el espacio para

¹ Denotaremos al trabajo con la letra W del inglés *work* (dejando la letra T para la temperatura) y utilizaremos la letra P para denotar un trabajo por unidad de tiempo (una potencia, del inglés *power*).

cada vector (siendo θ el ángulo que forman ambas direcciones al cortarse), o bien, cada vector puede caracterizarse por tres magnitudes escalares (números reales que pueden ser positivos o negativos) que corresponden a las proyecciones del vector sobre cada eje, tal que en coordenadas cartesianas

$$\mathbf{F} = F_x \mathbf{i} + F_y \mathbf{j} + F_z \mathbf{k} \quad ; \quad d\mathbf{r} = dx \mathbf{i} + dy \mathbf{j} + dz \mathbf{k} \quad (3.1.b)$$

siendo $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ los vectores unitarios según los ejes cartesianos, x, y, z respectivamente, verificándose que

$$F_x = \mathbf{F} \cdot \mathbf{i} \quad , \quad F_y = \mathbf{F} \cdot \mathbf{j} \quad , \quad F_z = \mathbf{F} \cdot \mathbf{k} \quad ; \quad dx = d\mathbf{r} \cdot \mathbf{i} \quad , \quad dy = d\mathbf{r} \cdot \mathbf{j} \quad , \quad dz = d\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}$$

$$F = \sqrt{F_x^2 + F_y^2 + F_z^2} \quad ; \quad dr = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2} \quad (3.1.c)$$

Con la notación δW para una pequeña cantidad de trabajo (en lugar de la diferencial matemática d) se refleja que el trabajo no es una propiedad del sistema y que; por tanto, dados dos procesos diferentes que conduzcan a un mismo cambio en la energía del sistema, el valor del intercambio de energía en forma de trabajo puede ser diferente en cada proceso; es decir, el trabajo no es una magnitud matemáticamente diferenciable, pues depende del camino. A lo largo de un proceso global, el trabajo total W realizado por la fuerza será

$$W = \int_{inicial}^{final} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

donde la integral se extiende desde la situación (estado) inicial a la situación (estado) final del proceso. La fuerza exterior \mathbf{F} que aparece en (3.1-2) puede ser una fuerza mecánica que produce un desplazamiento de la superficie que delimita al sistema o puede ser una fuerza de otro tipo, como es la fuerza sobre una carga eléctrica que se desplaza en un campo eléctrico o la fuerza sobre una partícula con momento magnético desplazándose en un campo magnético.

El trabajo no es una propiedad intrínseca del sistema o de un volumen de control, sino que es una forma de transferir energía entre el sistema y el exterior. A menudo interesa conocer no el trabajo total, sino el trabajo realizado por unidad de tiempo que se denomina potencia

$$P = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}}{\Delta t} = \mathbf{F} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (3.3)$$

siendo $d\mathbf{r}/dt$ la velocidad de desplazamiento del objeto ligado a la fuerza. Si es una fuerza mecánica $d\mathbf{r}/dt$ es la velocidad de desplazamiento de una parte del sistema o de la superficie que delimita el sistema, si es una fuerza eléctrica se trata de la velocidad de desplazamiento de las cargas eléctricas.

Convenio de signos. Debe tenerse especial cuidado con el signo del trabajo W en cada caso. Tal como se enunciará más adelante el principio de conservación de la energía, el signo de W debe ser positivo cuando se realiza sobre el sistema (contribuyendo a aumentar la energía del sistema) y negativo cuando es el sistema el que realiza el trabajo sobre el exterior (a expensas de la energía del sistema). Por otra parte, el signo de W , positivo o negativo, no condiciona por sí sólo que la energía del sistema aumente o disminuya (respectivamente), puesto que pueden intervenir otros intercambios energéticos en forma de calor que deben también ser considerados en la determinación del cambio en la energía de un sistema.

3.1.1.1 Trabajo de expansión y trabajo de compresión

Una de las formas de trabajo más comunes es el ligado al movimiento de la superficie que separa el sistema del exterior (o el volumen de control del resto en sistemas abiertos). Cuando por este movimiento se reduce el volumen disponible al sistema, decimos que se produce una compresión y el trabajo se realiza por el exterior sobre el sistema. Por otra parte, denotamos por expansión el proceso en que aumenta el volumen del sistema (o del volumen de control) y el trabajo resultante es negativo; el valor absoluto indica la magnitud del trabajo necesario para poder aumentar el volumen, mientras que el signo negativo refleja que el trabajo es realizado por el sistema sobre el exterior.

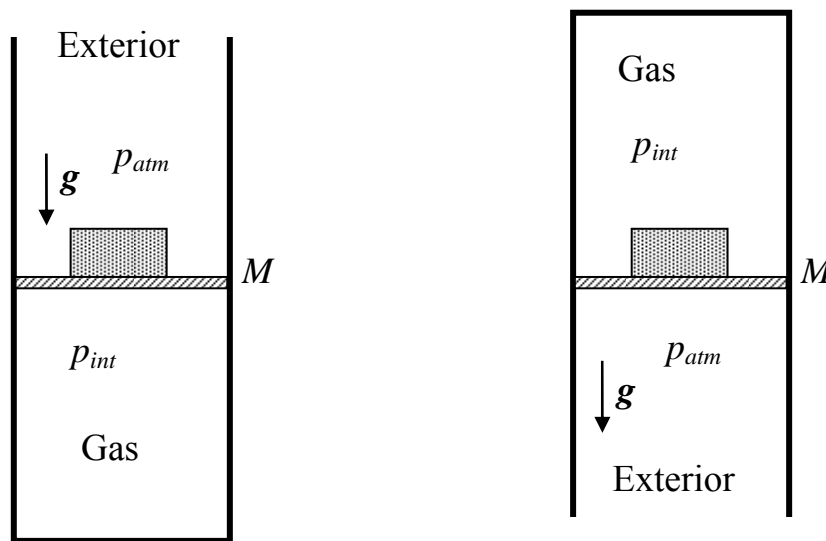


Figura 3.1. Presión y fuerzas sobre un gas encerrado en un recipiente con un pistón móvil y sustentando una masa. Izquierda (a), Derecha (b)

Para estudiar este trabajo mecánico, consideramos como sistema modelo: un gas (la discusión que sigue es general y podría igualmente aplicarse a un líquido) encerrado en un cilindro con un pistón móvil (véanse las dos figuras en 3.1), siendo A el área del pistón. El pistón está en reposo cuando se anula la resultante de todas las fuerzas que se ejercen sobre él. Analizando separadamente el pistón de la figura, sobre él actúa el peso del pistón y del objeto que soporta (denotaremos por $P = Mg$ a este peso total, siendo M la masa total, suma de las del pistón y del objeto sustentado), la presión de la atmósfera exterior (que genera una fuerza $F_{atm} = p_{atm} A$) dirigida hacia el interior del pistón y la fuerza debida a la presión ejercida por el gas sobre el pistón (generando una fuerza dirigida hacia el exterior e igual a $F_{int} = p_{int} A$). En el equilibrio, la suma de estas tres fuerzas debe ser nula para que el pistón permanezca en reposo.

Agrupando las fuerzas ejercidas por agentes exteriores al sistema (la debida a la presión atmosférica más el peso del pistón y de la masa soportada) como una presión exterior ejercida sobre el pistón, para el gas de la figura 3.1.a, esta presión exterior total está dada por

$$p_{ext} = p_{atm} + \frac{M g}{A} \quad (3.4)$$

mientras que para la configuración indicada en la figura 3.1.b, la presión exterior global es

$$p_{ext} = p_{atm} - \frac{M g}{A} \quad (3.5)$$

Las expresiones anteriores proporcionan la presión exterior efectiva sobre el gas, debido a todas las fuerzas que actúan sobre su contorno. En el equilibrio esta presión p_{ext} ejercida por todo el exterior del sistema sobre el pistón móvil (suma de las contribuciones de la presión atmosférica y del peso del pistón) es igual a la presión en el interior del gas p_{int} pero actúan en sentido contrario sobre el pistón (la presión p_{ext} dirigida hacia el gas y la presión p_{int} ejercida por el gas hacia el exterior del gas

$$p_{int} = p_{ext} \quad (3.6)$$

sólo cuando el pistón está en equilibrio.

Cuando se produce un desplazamiento dx de la posición del pistón (tomado dx positivo cuando produce un aumento positivo del volumen del gas), el trabajo mecánico para provocar este movimiento está dado por

$$\delta W = -p_{ext} A dx$$

Nótese que el signo menos se debe exclusivamente a nuestro criterio de signos, pues el trabajo será positivo (realizado sobre el sistema) cuando el volumen disminuya (dx sea negativo). En la geometría de las figuras anteriores, el producto $A dx$ es el cambio en el volumen del gas

$$dV = A dx$$

de manera que el trabajo ejercido por el exterior está dado por

$$\delta W = -p_{ext} dV$$

es decir, el trabajo realizado sobre el sistema produce un desplazamiento de la superficie que delimita el sistema y un cambio en el volumen ocupado por el gas. El trabajo total cuando el volumen varía desde un valor inicial V_i , a un volumen final V_f , será

$$W = -\int_{inicial}^{final} \delta W = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV \quad (3.7)$$

Para poder calcular el valor de esta integral se precisa conocer cómo varía la presión a lo largo del tiempo durante el proceso (esto es, cómo varía esta presión exterior según se va modificando el volumen del sistema), teniendo en cuenta que la presión que aparece en la relación anterior es la resultante por la acción de todas las fuerzas del exterior sobre el sistema.

Para que se produzca un desplazamiento del pistón en el cilindro que contiene el gas, se tiene que producir un cambio bien en la presión exterior total o en la presión interior del gas para que deje de verificarse la condición (3.6) de equilibrio entre presiones totales. Como ejemplos asociados a cambios en la presión exterior, podemos tomar dos situaciones límite, un cambio brusco en el valor de la presión exterior (que asociamos a una compresión muy rápida) y un cambio lento y paulatino de la presión exterior (una compresión muy lenta).

3.1.1.1.a Trabajo en una compresión lenta

Un ejemplo de compresión lenta sería la adición paulatina y lenta de pequeños granos de arena sobre el pistón de la figura 3.1a, hasta alcanzar una masa total de arena añadida igual a M_2 . En este caso, el pistón se desplaza muy lentamente y, en cada instante, la diferencia entre la presión interior en el gas y la presión exterior total (debida ahora a tres contribuciones; la presión de la atmósfera exterior, al peso del pistón y al peso de la arena añadida en cada instante) es prácticamente nula. Podemos así, simplificar este proceso de compresión lenta suponiendo que la separación de la condición de equilibrio de presiones (3.6) es tan pequeña que ambas coinciden (salvo diferencias infinitesimales) en cada instante. Así, en este caso, en la expresión (3.7) del trabajo realizado sobre el gas se puede poner la presión interior en el gas, en lugar de la presión exterior. Es decir,

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{int} dV \quad (3.8)$$

La diferencia entre las ecuaciones (3.7) y (3.8) reside en que en esta última todos los términos que aparecen en la ecuación son magnitudes del sistema, mientras que en la primera aparecen mezcladas propiedades del sistema (el volumen) con magnitudes externas (la presión total ejercida por el exterior).

3.1.1.1.b Trabajo en una compresión rápida

En el límite opuesto, denominamos una compresión rápida el proceso que se produce cuando de manera súbita, la presión exterior cambia del valor que mantenía el pistón en su posición inicial a otro valor distinto y se mantiene posteriormente constante en ese valor final. Un ejemplo característico de este límite es cuando se añade sobre el pistón de la figura 3.1 y de manera súbita una masa M_2 (un saco con la misma cantidad de arena que se consideraba en el ejemplo de la compresión lenta). La presión interior del gas no es capaz de mantener el pistón en su posición original y el pistón se desplaza disminuyendo el volumen del gas y aumentando la presión interior, hasta que se alcanza un nuevo valor de la presión interior (superior a la inicial) que es capaz de recuperar el equilibrio, es decir la presión interior aumenta hasta que se vuelve a verificar la relación (3.7). En este caso, durante todo el cambio del volumen la presión exterior se ha mantenido constante, de manera que en la ecuación (3.7) podemos sacar la presión fuera de la integral, resultando

$$W = p_{ext} (V_i - V_f) \quad (3.9)$$

un trabajo positivo para una compresión del sistema (cuando el volumen final V_f es menor que el volumen inicial V_i) y negativo en el caso contrario (en la expansión brusca del sistema al retirar súbitamente una masa que estuviera soportada por el pistón).

3.1.1.2 Trabajo de flujo

El trabajo de compresión está ligado a los cambios de volumen del sistema, pero no es la única forma de realizar trabajo sobre un sistema. Otra forma diferente de trabajo es el necesario para que un fluido entre o salga de un recinto, que denominaremos trabajo de flujo, debido a las presiones que actúan en las zonas de entrada y salida del recinto. Consideremos como ejemplo sencillo un fluido que se mueve en un conducto

(figura 3.2) y analizamos el fluido que entra y sale en un volumen de control (el punteado en la figura 3.2). En este volumen de control, las fuerzas debidas a la presión actúan perpendicularmente a las superficies que delimitan el volumen de control, y están siempre dirigidas hacia el interior del volumen (al considerar al resto como ambiente exterior). Nos fijamos en las áreas de entrada y salida al volumen de control que denotamos por secciones 1 y 2, respectivamente. Suponiendo que las presiones son uniformes en cada una de estas secciones, la fuerza en cada plano es simplemente el producto de la presión local por la superficie de la sección. Haciendo uso la relación (3.3), puede calcularse el trabajo realizado por unidad de tiempo (potencia) sobre el fluido que entra en el volumen a través de la sección 1. En esta sección, la velocidad del fluido tiene la misma dirección y sentido que las fuerzas de presión, de manera que

$$P_1 = p_1 A_1 v_1$$

donde para simplificar, consideramos que la velocidad del fluido v_1 es la misma en todos los puntos de la sección de entrada. Multiplicando y dividiendo por la densidad, y teniendo en cuenta que

$$J_{m,1} = \rho_1 A_1 v_1$$

es el flujo total de masa de fluido que entra en el volumen de control, a través de la sección 1, y que

$$v_{e,1} = \frac{1}{\rho_1}$$

es el volumen específico del fluido, podemos expresar el trabajo realizado por unidad de tiempo sobre el fluido que entra en el volumen de control como

$$P_1 = J_{m,1} p_1 v_{e,1} \quad (3.10)$$

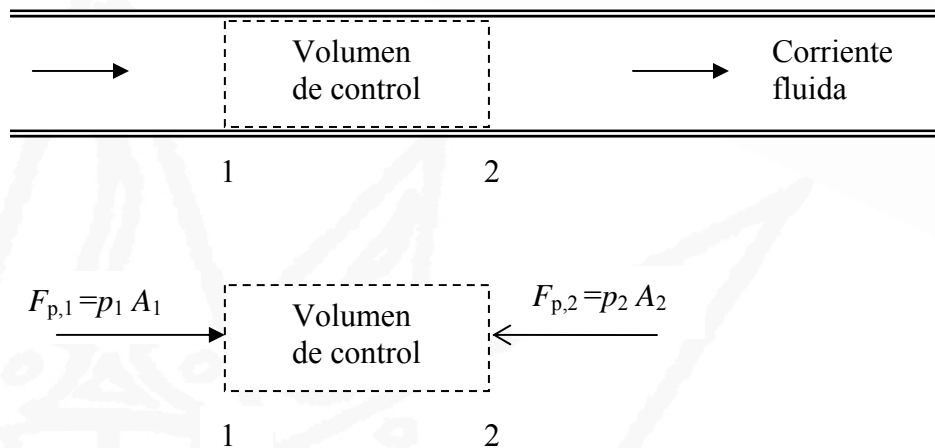


Figura 3.2. Fuerzas sobre un volumen de control fijo para un fluido en movimiento en un conducto

Este trabajo por unidad de tiempo es el realizado por el exterior sobre el volumen de control. Debe mencionarse que esta relación también se aplica si la velocidad del fluido no es uniforme en toda la sección siempre que la presión y el

volumen específico sean los mismos en todos los puntos de la sección 1, pues la relación (3.10) se verificaría por unidad de superficie en cada punto de la sección 1 con el flujo de masa por unidad de superficie $j_{m,1} = \rho_1 v_1$, e integrando sobre toda la sección saldrían fuera de la integral tanto la presión como el volumen específico, y la integral del flujo de masa por unidad de superficie daría el flujo de masa total $J_{m,1}$ que atraviesa la sección 1.

Aplicando este mismo razonamiento a la sección de salida 2, pero teniendo en cuenta que aquí la presión ejercida por el exterior p_2 está dirigida hacia el interior del volumen de control mientras que la velocidad del fluido es hacia el exterior, se obtiene el trabajo ejercido por unidad de tiempo sobre el fluido que sale del volumen de control

$$P_2 = -J_{m,2} p_2 v_{e,2} \quad (3.11)$$

Así, el trabajo de flujo está ligado a la existencia de un flujo de masa que cruza la superficie que delimita el volumen de control. Adelantándonos a la aplicación posterior del principio de conservación de energía, podemos indicar que en numerosas situaciones de interés práctico, nos interesará utilizar como magnitud característica no la energía interna de un sistema, sino su entalpía, que es igual a la energía interna más el producto de la presión por el volumen. Aplicado a la unidad de masa del fluido, la entalpía está dada por

$$h = u + p v_e$$

3.1.1.3 Trabajo viscoso

Un fluido ejerce diversas fuerzas sobre las superficies que le delimitan, siendo esta superficie bien la de un sólido o la de otro elemento de fluido adyacente. Caracterizamos una superficie infinitesimal (figura 3.3) mediante un vector dirigido según la normal a la superficie y de módulo igual al área de esta superficie, o lo que es lo mismo por el producto $\mathbf{n} dA$, siendo \mathbf{n} el vector unitario perpendicular a la superficie y dA el área de esa superficie infinitesimal.

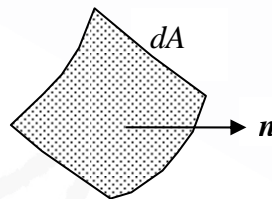


Figura 3.3. Elemento diferencial de área, caracterizado por el vector $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dA$

Sobre una superficie así caracterizada se ejercen fuerzas que tienen carácter vectorial. Cuando el fluido está en reposo, la única fuerza ejercida por el fluido se debe a la presión que causa una fuerza por unidad de superficie dirigida según la dirección normal y con sentido hacia el exterior del fluido. Pero cuando el fluido está en movimiento, aparecen otros términos que contribuyen a la fuerza ejercida por el fluido sobre una superficie. Un fluido en movimiento ejerce unas fuerzas viscosas, con una componente normal a la superficie que se añade a la presión y una componente

tangencial a la superficie. De modo que podemos escribir la fuerza sobre el elemento diferencial de superficie en la forma

$$d\mathbf{F}_{vis} = \mathbf{f}_{vis} dA$$

Siendo \mathbf{f}_{vis} la fuerza viscosa por unidad de superficie, que depende, en general, de la orientación de la superficie. En cualquier caso, el trabajo realizado por estas fuerzas viscosas por unidad de tiempo sobre la superficie dS es

$$dP = \mathbf{f}_{vis} \cdot \mathbf{v} dA \quad (3.12)$$

siendo \mathbf{v} la velocidad del fluido. Para determinar el trabajo total debido a las fuerzas viscosas sobre una superficie, hay que integrar la relación anterior sobre toda la superficie. En el caso en que tanto la fuerza viscosa como la velocidad del fluido sean constantes en toda la superficie, el trabajo viscoso por unidad de tiempo resulta

$$P_{vis} = (\mathbf{f}_{vis} \cdot \mathbf{v}) A$$

Las fuerzas viscosas se originan por las diferencias de velocidad entre regiones del fluido (esto es, por la presencia de gradientes de velocidad en el fluido). La relación anterior indica que la potencia consumida por las fuerzas viscosas depende tanto de la intensidad de estas fuerzas viscosas, como de la velocidad local del fluido y de la orientación relativa entre ambas.

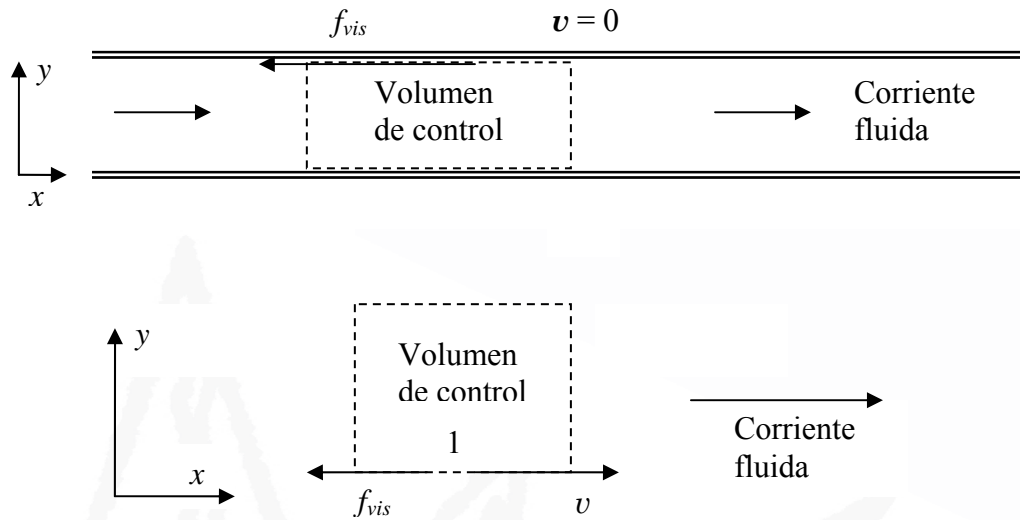


Figura 3.4 Fuerzas viscosas sobre un volumen de control en una corriente fluida. Arriba, sobre un volumen de control que está limitado por las superficies del conducto. Abajo, sobre un elemento de fluido lejos de las superficies del conducto.

El comportamiento dinámico más habitual en un fluido (aplicable al aire, al agua y a la mayoría de los líquidos más utilizados) corresponde a unas fuerzas viscosas proporcionales a los gradientes de velocidad, siendo la constante de proporcionalidad una propiedad característica del fluido en cuestión que se denomina viscosidad dinámica, η (existen hay otros fluidos de interés en los que no se cumple esta

proporcionalidad, como es el caso de los fluidos viscoelásticos, pero en lo que sigue nos limitaremos al comportamiento de fluidos newtonianos). Consideremos el caso de un fluido newtoniano moviéndose en un conducto, siendo la única componente de la velocidad no nula la dirigida a lo largo del conducto (figura 3.4). Tomemos la dirección x según el movimiento del fluido con la dirección y según la normal a la pared. La mecánica de fluidos establece que el fluido justo sobre la pared debe tener la misma velocidad que la pared (para evitar discontinuidades en las velocidades dentro del fluido que darían lugar a fuerzas viscosas de intensidad infinita). Cuando la pared está en reposo y el fluido en movimiento, se establece una distribución de velocidades en el fluido caracterizada porque la velocidad se anula en la pared, pero su derivada respecto a la dirección normal es distinta de cero. La fuerza viscosa tangencial sobre la pared es proporcional a esta derivada de la velocidad respecto a la normal

$$f_{vis,x} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (3.13)$$

siendo η la viscosidad cinemática, una propiedad característica de cada fluido. Pero como la velocidad sobre la pared es nula, el trabajo viscoso (3.12) sobre una pared en reposo es nulo. En cambio, si nos fijamos en un elemento de control en el interior del fluido (parte inferior de la figura 3.4), la fuerza tangencial sobre la superficie 1 está dada por (3.13), con el valor de la derivada de la velocidad calculado en los puntos de la superficie 1. Así, el trabajo viscoso por unidad de tiempo sobre la superficie 1 está dado por

$$P_{vis} = \left(\eta \frac{dv_x}{dy} \right) v_x A \quad (3.14)$$

que será una cantidad positiva cuando la componente de la velocidad v_x aumente en el fluido al alejarse de la superficie en cuestión (derivada positiva). Es decir, si las regiones exteriores al volumen de control (pero cercanas a la superficie) se mueven a velocidad mayor que el fluido en el volumen de control, las fuerzas viscosas producen un arrastre sobre el fluido en el volumen de control que intenta aumentar la velocidad del fluido en el volumen de control. La viscosidad provoca que las regiones rápidas en el fluido aceleren a las lentas y las lentas frenen a las rápidas, de modo que las fuerzas viscosas tienden a igualar las velocidades de las distintas regiones de un fluido.

Determinar las fuerzas viscosas para movimientos no tan simples de un fluido es una tarea compleja y queda fuera del temario un estudio detallado aquí, bastando con indicar algunas características generales. En la mayoría de las aplicaciones, pueden despreciarse las fuerzas viscosas (tanto las componentes normales como las tangenciales) cuando el fluido se mueve perpendicularmente a la superficie de control y utilizarse, para la fuerza por unidad de tiempo, expresiones del tipo (3.14) cuando el fluido se mueve paralelo a la superficie de control.

3.1.1.4 Trabajo de rotación en torno a un eje

En numerosas aplicaciones de interés, se transfiere energía a un sistema por medio de elementos de una máquina (aletas, álabes, rotores, vielas) que giran alrededor de un eje (existiendo elementos de estas características en turbinas, ventiladores, motores turbohélice o motores de combustión interna). La potencia (trabajo por unidad de tiempo) debida a la rotación de estos elementos alrededor del eje está dada por

$$P_{rot} = M_F \omega$$

siendo M_F el momento de las fuerzas (o torque) sobre los distintos elementos respecto al eje y ω la velocidad angular de rotación. Normalmente, la determinación del valor de M_F es complicada y no puede calcularse fácilmente la potencia de manera directa. Pero la potencia de la máquina es una magnitud que o bien se da por conocida, ligada a las características y régimen de funcionamiento de la máquina en cuestión o bien se podrá obtener haciendo un balance de energía, sin que nos preocupemos por los valores concretos de M_F o ω , sino sólo en la potencia suministrada o absorbida por los elementos que giran en la máquina.

3.1.1.5 Trabajo eléctrico

El flujo de una corriente eléctrica a través de una superficie del sistema (o del volumen de control) da lugar a una transferencia de energía al sistema (o al volumen de control). Las fuerzas eléctricas inducen movimientos de cargas (electrones o iones) y el producto de las fuerzas por los desplazamientos de las cargas da lugar a un trabajo en los términos descritos por la ecuación general (3.1). Cuando sobre un sistema cuya resistencia eléctrica es R_e se aplica una diferencia de potencial V_e entre los extremos del sistema, la intensidad de la corriente eléctrica i_e que atraviesa el sistema (de un extremo a otro) está dada por la ley de Ohm

$$V_e = i_e R_e \quad (3.15)$$

El trabajo eléctrico W_e está relacionado con este voltaje V_e (la diferencia de potencial eléctrico entre la región de entrada de la corriente y la región de salida) y la corriente eléctrica que atraviesa el sistema a lo largo del tiempo; tal que entre dos intervalos de tiempo, este trabajo eléctrico es

$$W_e = \int_{t_i}^{t_f} i_e V_e dt = \int_{t_i}^{t_f} i_e^2 R_e dt \quad (3.16)$$

Y la potencia de estas fuerzas eléctricas resulta ser

$$P_e = i_e V_e = i_e^2 R_e \quad (3.17)$$

una fórmula clásica del electromagnetismo.

Aplicemos estas relaciones a un circuito eléctrico alimentado por una batería. Si definimos como nuestro sistema a estudiar un volumen de control que contiene sólo la batería (con el resto del circuito constituyendo el exterior), la corriente eléctrica sale del sistema (la batería) hacia el exterior, desde el borne de mayor potencial al de menor potencial; es decir, la corriente eléctrica entra en el sistema por la zona de menor potencial, de modo que V_e es negativo. En definitiva, el trabajo eléctrico realizado sobre el sistema (la batería) es negativo; el trabajo para el movimiento de las cargas eléctricas es realizado por el sistema y por tanto tiene signo negativo. En cambio, si consideramos como sistema una resistencia del circuito (una bombilla o cualquier otro elemento que ofrezca resistencia al paso de la corriente), este elemento provoca una caída de potencial en el circuito en la dirección de la corriente y el trabajo eléctrico realizado por el paso de la corriente por la resistencia es positivo (en este caso, la relación (3.17) proporciona la potencia que consume o disipa la resistencia). Por último, si consideramos un volumen de control que engloba todo el circuito, incluyendo la batería, no existiría flujo

de cargas a través de la superficie que delimita el volumen de control y en un estudio de la transferencia de energía al circuito total, el trabajo eléctrico sería nulo, pues el trabajo siempre se considera como una transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores.

3.1.2 Calor

En el lenguaje de la vida diaria utilizamos la palabra calor en contraposición a frío, estando ambas ligadas a la temperatura de los objetos. En ciencia, el calor tiene un significado que no está ligado a una percepción sensorial y que conviene establecer de manera precisa sin ambigüedades². Así, definimos *calor* como la *energía transferida debido a una diferencia de temperatura o por procesos radiativos*. Por tanto, el calor no es una temperatura, ni una energía propia de los cuerpos, sino *una energía en tránsito* ligada a procesos físicos como transferencia de energía entre objetos a diferente temperatura, presencia de gradientes de temperatura en las superficies de separación de distintos sistemas (o volúmenes de control), o procesos de emisión o absorción de radiación. Un sistema no contiene calor (tampoco se puede decir que contenga trabajo), sino que debido a su temperatura, el sistema tiene la posibilidad de transferir energía en forma de calor cuando se pone en contacto térmico con otro sistema que se encuentra a menor temperatura. La temperatura de los sistemas en contacto térmico determina el sentido de la transferencia de calor, pues siempre cede energía en forma de calor el cuerpo a mayor temperatura y la recibe el cuerpo que se encuentra a temperatura inferior. Manteniendo el mismo criterio de signos que para el trabajo, definimos una transferencia de calor a un sistema como positiva cuando la energía es recibida por el sistema y una transferencia de calor negativa cuando el sistema cede esta energía.

Existen diferentes mecanismos físicos para la transferencia de calor:

- *Conducción*, transferencia de calor debida a la interacción a nivel molecular de cuerpos a diferente temperatura.
- *Convección*, transferencia de calor entre regiones de un fluido a distinta temperatura, debido al movimiento del fluido.
- *Radiación*, transferencia de energía por absorción o por emisión de energía electromagnética (fotones).

3.1.2.1 Transferencia de calor por conducción

La temperatura de un sistema se refleja a nivel microscópico en un movimiento de agitación térmica de las moléculas que constituyen el sistema. Esta agitación térmica corresponde a un movimiento desordenado de las moléculas (a diferencia del movimiento ordenado global que da lugar a un movimiento del centro de masas del cuerpo), de modo que medido este movimiento en un sistema de referencia en que el centro de masas del sistema está en reposo, la velocidad media debida a esta agitación térmica es nula. Pero, las moléculas no permanecen estáticas en posiciones relativas

² Esta confusión se da en castellano, pero no en otros idiomas. En inglés se utilizan dos vocablos diferentes, *hot* para calor de caliente y *heat* para un tipo de energía. En francés, también existen dos palabras diferentes, *chaud* y *chaleur*. En castellano, ambas palabras podrían traducirse como distintas acepciones de la palabra calor.

fijas sino que están en un continuo movimiento de agitación térmica. Para un sólido, las moléculas ocupan unas posiciones medias, pero están oscilando entorno a estas posiciones y la amplitud media de estas oscilaciones aumenta con la temperatura del cuerpo. De la misma manera las moléculas de un gas se mueven a gran velocidad colisionando entre ellas y con las paredes del recipiente. La velocidad media de las moléculas es nula (al promediar en masa sobre todas las moléculas y en un sistema de referencia en que el gas globalmente esté en reposo), pero la energía cinética media de traslación de las moléculas no es nula, sino que es directamente proporcional a la temperatura del gas. Análogamente, en un líquido las moléculas están en permanente movimiento, sin ocupar posiciones fijas sino con un movimiento que puede considerarse una mezcla del comportamiento de las moléculas de un sólido y de un gas; a tiempos cortos las moléculas permanecen oscilando alrededor de unas posiciones relativas con sus vecinas, pero estas posiciones relativas cambian a lo largo del tiempo, de modo que no siempre son las mismas moléculas las vecinas de otras. En cualquier caso, independientemente de la fase de un material (sólida, líquida o gaseosa) las moléculas se encuentran en permanente agitación y la intensidad de esta agitación (y por tanto, la energía asociada a la agitación) aumenta con la temperatura.

Cuando en un mismo cuerpo existen diferentes temperaturas en diferentes regiones, las interacciones a nivel molecular de las moléculas de una región con las de la otra tienden a igualar las temperaturas de ambas regiones. Este proceso de tendencia al equilibrio térmico conlleva una transferencia de energía en forma de calor desde las regiones calientes a las regiones frías del cuerpo. De la misma manera, cuando se ponen en contacto dos cuerpos que tienen una temperatura diferente (se introduce un objeto sólido frío en una bañera de agua a mayor temperatura, o se ponen en contacto dos sólidos a diferente temperatura) las moléculas en la superficie de cada objeto interactúan con las del otro, de modo que las moléculas del cuerpo a mayor temperatura tienden a aumentar la agitación térmica de las del cuerpo a menor temperatura; se produce así una transferencia de energía en forma de calor (a través de la superficie de contacto entre ambos cuerpos) desde el cuerpo a mayor temperatura al cuerpo más frío. Esta transferencia cesa cuando dejan de existir diferencias de temperatura entre regiones o entre cuerpos en contacto. Los sistemas en contacto tienden pues a un equilibrio térmico en el que sus temperaturas se igualan (principio cero de la termodinámica).

Esta forma de transferir energía en forma de calor se denomina *conducción*. Como se ha indicado, la conducción es debida a las interacciones moleculares que inducen una transferencia de energía en el sentido contrario al gradiente de temperatura. Cuando en un material en reposo existe una diferencia de temperatura a lo largo de una dirección x , el flujo de calor $J_{q,x}$ (la cantidad de calor que se transfiere a lo largo de esa dirección, por unidad de tiempo y unidad de superficie) está dado por *la ley que Fourier*

$$J_{q,x} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (3.18)$$

siendo λ una propiedad del material conocida como *conductividad térmica*. El calor transferido por unidad de tiempo a través de una superficie está dado por³

³ Utilizaremos la notación de un punto sobre una variable para indicar que se refiere al valor por unidad de tiempo. En este sentido, en los apartados anteriores donde utilizamos la notación W y P para trabajo y potencia, respectivamente, podemos identificar $P = \dot{W}$. No es tan habitual tratar de la potencia calorífica y por ello utilizamos la notación \dot{Q} , en este caso.

$$\dot{Q}_x = -\lambda A \frac{dT}{dx} \quad (3.19)$$

donde A es el área de la proyección de la superficie en la perpendicular al eje x . El punto sobre la Q en la relación anterior indica que es calor transferido por unidad de tiempo. El calor total transferido en un intervalo de tiempo se calcula integrando la relación anterior (3.19) entre los instantes inicial t_i y final t_f ,

$$Q_x = -\int_{t_i}^{t_f} \dot{Q}_x dt = -\int_{t_i}^{t_f} \lambda A \frac{dT}{dx} dt \quad (3.20)$$

En general, el flujo de energía es una magnitud vectorial, cuyo módulo indica la magnitud de la transferencia energética por unidad de superficie y unidad de tiempo y cuya dirección indica la dirección en que se produce la transferencia. Así, el flujo de calor por conducción está dado por

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T \quad (3.21)$$

El signo menos de esta relación indica que el flujo de energía es de sentido contrario al gradiente de temperatura ∇T (es decir, hacia donde disminuye T). En coordenadas cartesianas, el gradiente de temperaturas es un vector cuya componente en cada dirección coincide con la derivada de la temperatura según esa dirección; es decir,

$$\nabla T = \frac{\partial T}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{k} \quad (3.22)$$

con $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ los vectores unitarios según los ejes x, y, z respectivamente. De modo que el calor transferido por unidad de tiempo, a través de una superficie, está dado por

$$\dot{Q}_n = -\lambda \nabla T \cdot (\mathbf{A}\mathbf{n}) = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial n} \quad (3.23)$$

siendo A el área de la superficie y \mathbf{n} el vector unitario normal a la superficie. El producto escalar del gradiente de temperatura por la normal proporciona el valor de la derivada de la temperatura según la dirección normal a la superficie

$$\frac{\partial T}{\partial n} = \nabla T \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial T}{\partial x} n_x + \frac{\partial T}{\partial y} n_y + \frac{\partial T}{\partial z} n_z \quad (3.24)$$

donde n_x, n_y, n_z son las tres componentes del vector unitario normal a la superficie

$$\mathbf{n} = n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k} \quad (3.25)$$

Entre dos intervalos de tiempo, la cantidad total de calor que atraviesa la superficie está dada por (3.20); esto es

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} \dot{Q}_n dt = -\int_{t_i}^{t_f} \lambda A \frac{\partial T}{\partial n} dt \quad (3.26)$$

La transferencia de calor por diferencias de temperatura entre dos sistemas se realiza a través de los contornos (o las superficies de volúmenes de control), de modo que puede modularse la intensidad de la transferencia en forma de calor, modificando la superficie total de contacto entre los sistemas (a menor superficie de contacto menor transferencia de energía) o bien modificando las propiedades de las superficies de separación entre sistemas. Valores característicos de la conductividad térmica para algunos materiales se indican en las siguientes tablas.

Gas a 1 atm de presión y $T=300\text{ K}$	Conductividad térmica, λ
Helio, He	0,156 W/mK
Nitrógeno, N_2	0,026 W/mK
Oxígeno, O_2	0,027 W/mK
Hidrógeno, H_2	0,186 W/mK

Tabla 3.1. Conductividad térmica de algunos gases a 1 atmósfera de presión y 300 K.

Líquido	Conductividad térmica, λ
Agua pura	0,61 W/mK
Aceites	0,15 W/mK
Glicerina	0,29 W/mK
Mercurio	8,54 W/mK

Tabla 3.2. Conductividad térmica características de algunos líquidos a $T=300\text{K}$.

Sólido	Conductividad térmica, λ
Aluminio	237 W/mK
Cobre	400 W/mK
Oro	147 W/mK
Platino	72 W/mK
Carbono (amorfo)	1,6 W/mK
Carbono (diamante)	2300 W/mK

Tabla 3.3. Conductividad térmica de algunos sólidos

Sólido	Conductividad térmica, λ
Acero	$\approx 500\text{ W/mK}$
Arcilla	1,3 W/mK
Granito y mármol	$\approx 3\text{ W/mK}$
Algodón	$\approx 0,06\text{ W/mK}$
Vidrio común	1,4 W/mK
Maderas	$\approx 0,1\text{ W/mK}$
Piel humana	$\approx 0,4\text{ W/mK}$
Tejido adiposo humano	$\approx 0,2\text{ W/mK}$

Tabla 3.4. Conductividades térmicas características de algunos materiales compuestos

La disparidad de valores de la conductividad térmica de los materiales permite clasificarlos (desde el punto de vista de su capacidad para transferir energía en forma de calor a través de ellos) en

- *Materiales térmicamente aislantes*, aquellos cuya conductividad térmica es baja (gases, líquidos salvo el mercurio, arcilla, algodón, vidrio, la piel y el tejido adiposo humanos).
- *Materiales térmicamente conductores* (metales, acero, mercurio).

Los materiales térmicamente aislantes se utilizan para establecer superficies de contacto aislantes que dificulten el intercambio de energía en forma de calor entre los cuerpos a ambos lados de la superficie. En esta categoría se incluyen los materiales de construcción que se utilizan para el aislamiento en edificación. En el límite teórico (pues no hay ningún material que lo cumpla estrictamente) en que la conductividad térmica es nula, la superficie se denomina *adiabática* que significa que no permite el paso de calor a su través.

En el extremo opuesto, los materiales que son térmicamente buenos conductores permiten una intensa transferencia térmica a su través y tienden a igualar con rapidez la temperatura entre las distintas regiones del material. Por ello se utilizan cuando se quiere tener una buena transferencia térmica (utensilios de cocina, paredes de hornos domésticos, intercambiadores de calor industrial).

En múltiples aplicaciones se utilizan dispositivos que tienen una geometría cilíndrica (un cable a elevada temperatura, un tubo a distinta temperatura que el medio exterior) e interesa expresar el flujo de calor en coordenadas cilíndricas (figura 3.5). Cuando el problema tiene geometría cilíndrica y la temperatura sólo depende de la distancia a un eje, el flujo de calor en la dirección radial, que atraviesa un cilindro de radio r y longitud L , por unidad de tiempo está dado por

$$\dot{Q}_r = -\lambda 2\pi r L \frac{\partial T}{\partial r}$$

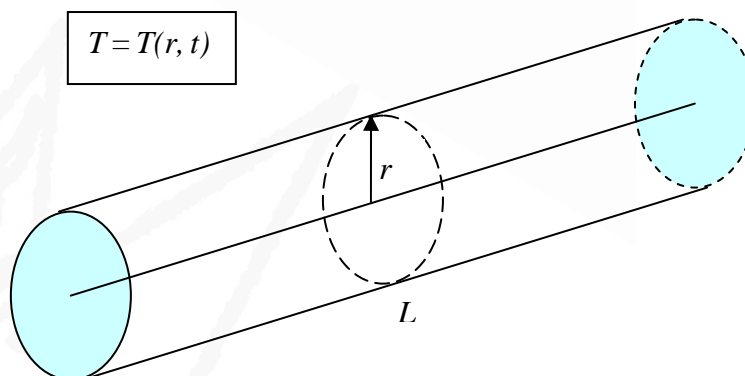


Figura 3.5 Geometría cilíndrica, que debe utilizarse cuando la única dependencia espacial de la temperatura es respecto a la distancia a un eje.

De la misma manera, en problemas con simetría esférica, cuando la temperatura depende únicamente de la distancia al origen (figura 3.6), la cantidad de calor que atraviesa una superficie esférica de radio r , por unidad de tiempo, es

$$\dot{Q}_r = -\lambda 4\pi r^2 \frac{\partial T}{\partial r}$$

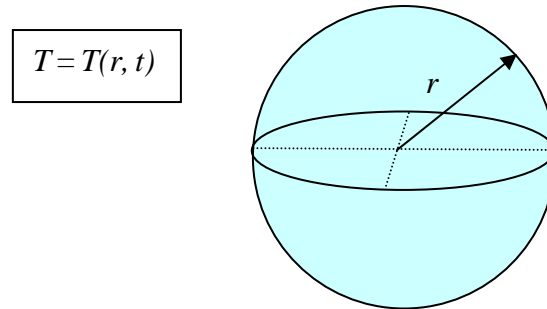


Figura 3.6 Geometría esférica, que debe utilizarse cuando la única dependencia espacial de la temperatura es respecto a la distancia a un punto central.

3.1.2.2. Transferencia de calor por convección

En el apartado anterior se ha analizado la transferencia de calor que se produce en un medio en reposo, pero cuando se tiene una corriente en un fluido (líquido o gas) cerca de una pared, la transferencia de calor a través de esa superficie es superior a la que se produce cuando el fluido está en reposo. Dentro del fluido, la transferencia de calor entre las cercanías de la superficie y otras regiones del fluido se ve favorecida por la corriente que, en media, arrastra las moléculas del fluido de una región a otra, transportando con ellas su energía con la que contribuyen a la energía media de la región que ocupan en cada instante. Este aumento en la *transferencia térmica por convección* dentro del fluido, respecto a la conducción térmica, favorece la transferencia de energía entre ambos medios y tiene diversas aplicaciones y consecuencias. Por este mismo motivo, la convección se utiliza para

- Refrigerar objetos inmersos en un fluido en movimiento. Por eso soplamos sobre la cuchara para enfriar la comida o colocamos un ventilador que envía una corriente de aire sobre el objeto a enfriar, por ejemplo la placa de un ordenador o algunos dispositivos electrónicos.
- Calentar con mayor rapidez a partir de un foco de calor. Por este motivo, colocamos un ventilador extractor de aire del interior de una chimenea cerrada con cassette en un salón, o disponemos de hornos eléctricos en casa con un ventilador interno que homogeniza la temperatura en el interior del horno, aumentando así la eficacia del proceso de calentamiento.

De la misma manera, la convección nos provoca la sensación de un frío más intenso cuando, en los días fríos de invierno, el viento sopla con cierta intensidad o en presencia de una ventisca en la montaña. O en los días de verano, nos refrescamos con una brisa o colocándonos frente a un ventilador.

Dependiendo de la causa que produce el movimiento del fluido, distinguimos entre dos tipos de convección

- *Convección forzada*, cuando el movimiento en el fluido está causado por una diferencia de presión impuesta externamente.
- *Convección natural*, cuando el movimiento del fluido está provocado por las diferencias de densidad inducidas por la misma diferencia de temperatura.

La convección forzada es habitual en numerosas aplicaciones prácticas (causada por ventiladores o extractores de aire), mientras que la convección natural es responsable en gran medida del viento y, por ende, de los fenómenos meteorológicos. El aire en la atmósfera se calienta en las regiones sobre la superficie terrestre donde se produce la mayor parte de la absorción de la energía radiante recibida desde el Sol. A consecuencia del calentamiento local, el gas se expande y disminuye en densidad respecto al aire a su alrededor. Esta diferencia de densidad crea una diferencia de presión que provoca el movimiento de masas de aire. Se crean así corrientes ascendentes de aire relativamente caliente más ligero y descendentes de aire frío más denso que son utilizadas por las aves para mantenerse más tiempo en vuelo sin necesidad de batir las alas. El mismo fenómeno de convección natural favorece el calentamiento de habitaciones por radiadores colocados en la parte inferior de la sala. El aire cerca del radiador se calienta, disminuye en densidad y asciende por flotación, creándose una recirculación del aire en la sala que facilita el intercambio térmico en su interior.

En la superficie de separación entre un fluido en movimiento y un sólido, la velocidad de ambos medios coincide. La velocidad relativa del fluido respecto al sólido se anula justo sobre la superficie. Así, la transferencia de energía en forma de calor entre el sólido y el fluido sigue estando dada por una ley de transferencia local por conducción del tipo (3.18). La energía transferida en forma de calor, por unidad de superficie y unidad de tiempo desde el sólido al fluido, está dada por

$$J_{q,n} = -\lambda_f \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{f, \text{superficie}} \quad (3.27)$$

donde λ_f es la conductividad térmica del fluido y la derivada de la temperatura respecto a la dirección normal a la superficie debe ser evaluada según (3.24), con el vector normal \mathbf{n} apuntando hacia el interior del fluido, con su valor en la parte del fluido y justo en la superficie de contacto entre el fluido y el sólido. El movimiento del fluido cerca de la pared provoca un aumento en el valor de este gradiente de temperatura normal a la superficie. Si el sólido se encuentra a mayor temperatura que el fluido, según se transmite energía en forma de calor, pasa esta energía del sólido al fluido *en* la pared y de allí al fluido *cerca de* la pared y éste en su movimiento la transporta (por convección) lejos de la superficie, aumentando la rapidez del intercambio de energía en forma de calor entre el sólido y el fluido. A la evacuación de energía desde la pared hacia el interior del fluido contribuyen, por un lado, la energía arrastrada (convectada) por el fluido y, por otro, la energía transferida por conducción térmica entre regiones del fluido.

La determinación del gradiente de temperatura en la superficie que interviene en (3.27) requiere resolver el campo de velocidades en el fluido, convirtiéndose en un problema de gran complejidad. En su lugar, se utilizan relaciones empíricas. La más utilizada es la relación basada en la *ley de enfriamiento de Newton*

$$\boxed{J_{q,n} = k(T_s - T_\infty)} \quad (3.28)$$

que establece que el calor transferido al fluido, por unidad de superficie y unidad de tiempo, es proporcional a la diferencia entre la temperatura de la superficie T_s y la temperatura característica del fluido lejos de la pared, T_∞ . La relación anterior, introduce un parámetro, k , el coeficiente de transferencia de calor, que no es una propiedad del fluido en cuestión, pues depende de factores como la forma de la superficie, del campo de velocidades en el fluido o de que el movimiento sea laminar o turbulento. De manera que la relación (3.28) puede verse básicamente como una definición de k . Se mide en unidades de energía por unidad de superficie, unidad de tiempo y unidad de grado ($\text{W/m}^2 \text{ K}$) y dependiendo de las características del movimiento fluido varía entre valores del orden de la unidad y las decenas de miles.

Una vez conocido el flujo de calor por unidad de superficie y unidad de tiempo, el calor total transferido al fluido se obtiene integrando sobre toda la superficie de contacto entre el fluido y el sólido (en la relación anterior T_s puede ser diferente en distintos puntos de la superficie) e integrando en el intervalo de tiempo (pudiendo tanto T_s como T_∞ ser dependientes del tiempo). Cuando los distintos parámetros son independientes de la posición sobre la superficie, el flujo total de calor por unidad de tiempo sobre una superficie de área A , resulta

$$\dot{Q}_n = kA(T_s - T_\infty) \quad (3.29)$$

Siendo A el área de la superficie de contacto entre el sólido y el fluido. Y el calor total transferido al fluido, en un intervalo de tiempo, está dado por

$$\boxed{Q = \int_{t_i}^{t_f} \dot{Q}_n dt = kA \int_{t_i}^{t_f} (T_s - T_\infty) dt} \quad (3.30)$$

3.1.2.3. Transferencia de calor por radiación

Además de los procesos de transferencia de calor por conducción y por convección que requieren un contacto físico entre dos medios a distinta temperatura, existe un tercer modo de transferencia de calor que no requiere este contacto directo: la transferencia por radiación que está causada por la emisión y absorción de ondas electromagnéticas (fotones).

Una descripción detallada de los fenómenos de emisión y absorción de radiación por la materia requiere un conocimiento de mecánica cuántica y de la interacción entre la radiación y la materia, que queda muy alejado de los estudios aquí planteados. Pero, para las situaciones de interés que se verán aquí, es suficiente con proporcionar unas pinceladas básicas que permitan entender el fenómeno y aplicar las leyes de radiación a ejemplos sencillos.

La radiación consiste de una superposición de ondas electromagnéticas. Una onda electromagnética simple está caracterizada por:

- La longitud de onda λ
- El periodo de las oscilaciones T
- La velocidad de propagación c

Aunque a menudo, en lugar de las dos primeras se utilizan

- El número de onda, $k=2\pi/\lambda$
- La frecuencia de la onda, $\nu=1/T$, o la frecuencia circular $\omega=2\pi/T=2\pi\nu$.

La velocidad de propagación es la velocidad de la luz en el medio en que se propaga la onda electromagnética. En una onda simple, se verifica la relación

$$c = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu = \frac{\omega}{k} \quad (3.31)$$

En el vacío la velocidad de las ondas electromagnéticas es

$$c_0 = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (3.32)$$

Estas ondas están constituidas por paquetes de energía indivisibles, los cuanta de energía o *fotones* que tienen cada uno una energía

$$e = h\nu = \hbar\omega \quad (3.33)$$

Siendo

$$h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (3.34)$$

h es la constante de Planck que tiene unidades de energía por tiempo.

Las ondas electromagnéticas están así caracterizadas por su longitud de onda λ que se mide en unidades de longitud, las unidades más utilizadas son

- *Micras* (μm), con 1 micra = millonésima de metro, $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$
- Nanómetro (nm), la mil millonésima de metro, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-3} \mu\text{m}$
- *Anstrong* (\AA), siendo $1 \text{\AA} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-4} \mu\text{m}$.

Las pequeñas longitudes de onda van desde los rayos cósmicos, rayos gamma y rayos X al ultravioleta (éstas con longitudes de onda del orden de la décima de micra), la luz visible corresponde al entorno entre las $0,4 \mu\text{m}$ ($= 400 \text{ nm} = 4000 \text{\AA}$) del color azul y las $0,8 \mu\text{m}$ ($= 800 \text{ nm} = 8000 \text{\AA}$) del rojo (siendo el blanco una superposición de distintas longitudes de onda en este rango) y las ondas de mayor longitud de onda pasan del infrarrojo (desde las $0,8 \mu\text{m}$ al mm), a las microondas (longitudes de onda del mm al metro), hasta las ondas de radio (longitudes de onda entre 1 m y 1 km).

La materia interacciona con la radiación, mediante procesos de absorción, emisión, reflexión y/o dispersión de la radiación. En lo que sigue trataremos sólo los procesos de absorción y emisión.

Los estudios sobre radiación de la materia comienzan con el concepto de un *cuerpo negro* que tiene las siguientes propiedades:

- 1) Absorbe toda la radiación que llega al cuerpo, en todas las longitudes de onda.
- 2) La radiación que emite depende de la temperatura del cuerpo de acuerdo a la ley de Stefan-Boltzmann; de manera que el flujo radiativo (energía radiada por unidad de superficie del cuerpo y unidad de tiempo) es

$$J_{\text{rad}} = \sigma T^4 \quad (3.34)$$

- 3) Esta radiación emitida está distribuida en todas las longitudes de onda, según la ley de Planck

$$J_{rad,\lambda} = \frac{2\pi\hbar c_0^2}{\lambda^5 \left(e^{\hbar c_0 / \lambda k_B T} - 1 \right)} \quad (3.35)$$

Integrando la relación (3.35) sobre todas las longitudes de onda, se obtiene la relación (3.34). En las relaciones anteriores, σ es la constante de Stefan-Boltzmann y k_B es la constante de Boltzmann

$$\sigma = 5,6705 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4 \quad k_B = 1,3805 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.36)$$

La energía radiada (3.34) tiene una fuerte dependencia con la temperatura del cuerpo (que debe indicarse siempre en Kelvin), de modo que cualquier cambio en la temperatura del cuerpo da lugar a variaciones importantes en la energía radiada. Para un cuerpo negro, si comparamos la energía que emite por radiación a temperatura ambiente (unos 300 K) a la energía radiada a 1000 K, da un factor de unas 124 veces superior para la temperatura más elevada.

El concepto de cuerpo negro es una idealización extrema que se utiliza como referencia para los demás cuerpos. La materia realmente no absorbe toda la energía radiante que le llega, sino que muestra una absorción diferente dependiendo de la longitud de onda. Algunas longitudes de onda son absorbidas en su totalidad y otras son reflejadas (en todo o en parte). La longitud de onda reflejada, dentro del espectro de la luz visible proporciona el color que observamos en el objeto en cuestión. Por ello, los objetos de color negro absorben todas las ondas electromagnéticas que corresponden al rango de la luz visible, los blancos reflejan todas las longitudes de onda, los grises reflejan parcialmente todas las longitudes de onda por igual y los coloreados tienen una reflexión preferencial de la longitud de onda de su color.

Igualmente, en los cuerpos reales, la distribución de energía radiada con la frecuencia no verifica la ley de Planck (3.35), sino que depende no sólo de la temperatura, sino también de la estructura y composición del cuerpo. Por tanto, la integral sobre todas las frecuencias de la energía radiada por un cuerpo tampoco cumple la ley de Stefan-Boltzmann (3.34). Definimos un *cuerpo gris* para la emisión de radiación cuando la energía radiada para cada longitud de onda es proporcional a la del cuerpo negro, siendo la constante de proporcionalidad una propiedad del material que denominamos *emisividad*, ε . Es decir, la energía radiada por un cuerpo gris, para cada longitud de onda, está dada por

$$J_{rad,\lambda}^{gris} = \varepsilon J_{rad,\lambda}^{negro} = \varepsilon \frac{2\pi\hbar c_0^2}{\lambda^5 \left(e^{\hbar c_0 / \lambda k_B T} - 1 \right)} \quad (3.37)$$

Siendo ε independiente de la longitud de onda. De modo que integrando sobre todas las longitudes de onda, se obtiene la energía total radiada por un cuerpo gris a temperatura T ,

$$J_{rad}^{gris} = \varepsilon J_{rad}^{negro} = \varepsilon \sigma T^4 \quad (3.38)$$

En definitiva, la energía emitida por unidad de tiempo por un cuerpo gris, cuando toda su superficie (de área A) se encuentra a la misma temperatura T , está dada por

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon A \sigma T^4 \quad (3.39)$$

En general, la emisividad de un material depende suavemente de la temperatura del cuerpo. En las tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se indican algunos valores característicos de la emisividad de distintos materiales.

Materiales de la superficie terrestre y de la piel	Emisividad, ε
Agua	0,96
Nieve (a $T=273$ K)	0,8 – 0,9
Rocas	0,88 – 0,95
Tierra	0,93 – 0,97
Vegetación	0,92 – 0,96
Piel humana	0,95

Tabla 3.5. Emisividad de materiales de la superficie terrestre y de la piel humana (salvo la nieve, en los demás casos a temperatura ambiente, $T=300$ K)

Materiales de construcción	Emisividad, ε
Asfalto	0,8 – 0,95
Hormigón	0,85 – 0,93
Ladrillo	0,9 – 0,96
Madera	0,8 – 0,9
Vidrio común	0,9 – 0,95

Tabla 3.6. Emisividad de materiales de construcción a temperatura ambiente, $T=300$ K

Material	Emisividad, ε
Aluminio pulido	0,04
Cromo pulido	0,01
Cobre pulido	0,03
Acero inoxidable pulido	0,17
Tungsteno (a $T=1000$ K)	0,1
Ladrillo de aluminio refractario (a $T=1000$ K)	0,33
Ladrillo de magnesio refractario (a $T=1000$ K)	0,36

Tabla 3.7. Emisividad de metales y materiales refractarios, (a temperatura ambiente $T=300$ K, salvo en los casos indicados)

La mayor parte de los materiales de la superficie terrestre (tabla 3.5) o de los utilizados en construcción (tabla 3.6) tienen emisividades muy próximas a la unidad, aplicándose a menudo a estos materiales la aproximación de cuerpo negro. En cambio, no sería ésta una buena aproximación para los metales (tabla 3.7) que tienen una emisividad baja. Los materiales con emisividad baja están también caracterizados por una elevada reflexión de la radiación incidente.

Por otra parte, el flujo de radiación incidente sobre un cuerpo se distribuye en dos términos (figura 3.7), una cantidad de radiación reflejada y el resto como radiación transmitida al interior

$$J_{rad,in} = J_{rad,ref} + J_{rad,trans} ; \quad J_{rad,ref} = \gamma J_{rad,in} ; \quad J_{rad,trans} = (1 - \gamma) J_{rad,in} \quad (3.40)$$

El *coeficiente de reflectividad* γ es la fracción de energía que se refleja (figura 3.7), mientras que el resto se trasmite al cuerpo. De esta energía que se transmite y propaga a través el cuerpo, el cuerpo va absorbiendo una cierta cantidad por unidad de volumen y unidad de tiempo, disminuyendo así la intensidad de la radiación según penetra en el cuerpo que recibe la radiación. Este proceso de absorción de la radiación transmitida al interior genera una aportación de energía al cuerpo en forma de calor, tal que la cantidad de energía absorbida por unidad de volumen y unidad de tiempo (y por tanto el calor aportado por la radiación, por unidad de volumen y unidad de tiempo) es proporcional a la cantidad de energía que entra en ese volumen por unidad de tiempo, denominándose *constante de absorción* α al factor de proporcionalidad (que tiene unidades de inverso de longitud). Es decir,

$$\dot{q}_{rad,abs}(\mathbf{r}, t) = \alpha J_{rad,trans}(\mathbf{r}, t) \quad (3.41)$$

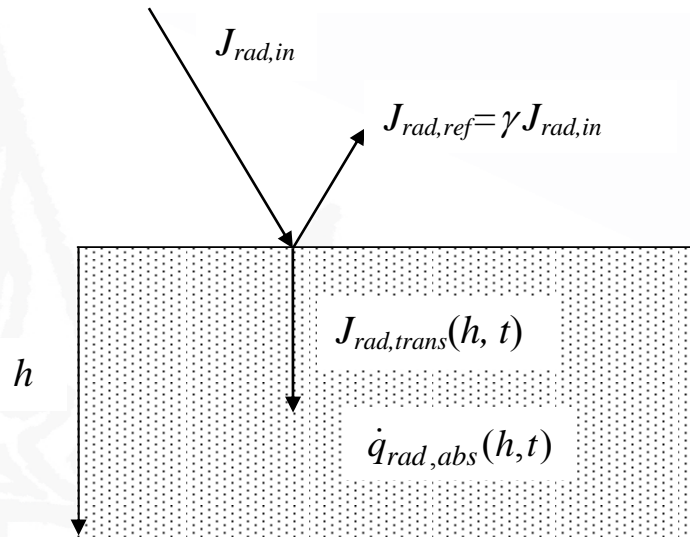


Figura 3.7 Esquema de la radiación incidente sobre un cuerpo, con las fracciones de radiación reflejada y fracción transmitida. La energía transmitida se absorbe paulatinamente en el volumen al propagarse a través del cuerpo.

Para un cuerpo uniforme (figura 3.7), esta absorción de energía en el volumen provoca que la intensidad de la radiación que se transmite a través del cuerpo decaiga exponencialmente con la distancia de penetración en el cuerpo, tal que

$$J_{rad,trans}(\mathbf{r}, t) = (1 - \gamma) J_{rad,in}(t) e^{-\alpha h} \quad (3.42)$$

siendo h la distancia de penetración (distancia a la superficie donde se recibe la radiación). Si el producto del coeficiente de absorción por el espesor del cuerpo es un número muy elevado, la radiación es absorbida en su totalidad en el cuerpo. Pero si este producto no es muy grande, la radiación transmitida atraviesa el objeto, llegando a la superficie opuesta donde de nuevo, parte de esta energía radiativa se refleja y el resto se transmite al cuerpo adyacente.

En general, los valores del coeficiente de reflectividad (γ) y del coeficiente de absorción (α) dependen de la composición del material y de la longitud de onda de la radiación. El límite de cuerpo negro para la absorción corresponde a un objeto que no refleja parte alguna de la radiación incidente y toda la energía incidente es absorbida en la misma superficie; esto es

$$\gamma = 0 \quad ; \quad \alpha \rightarrow \infty \quad \text{para un cuerpo negro} \quad (3.43)$$

Dado un cuerpo complejo, formado por diferentes materiales con distinto comportamiento respecto a la radiación incidente, se define el *albedo* (a) del cuerpo como la fracción de energía que llega al cuerpo y que es reflejada. Así, para un flujo de energía incidente $J_{rad,in}$, el flujo de energía reflejada está dado por

$$J_{rad,ref} = a J_{rad,in} \quad (3.44)$$

Este valor del albedo, depende de los coeficientes de reflexión de los distintos objetos y materiales que componen el cuerpo. Así, en el caso de la Tierra, respecto a la radiación procedente del Sol, reflejan la radiación incidente en la atmósfera sobre todo las nubes, partículas de aerosoles y gotas (en un porcentaje igual al 22,5 % de la radiación incidente del Sol) y también contribuye la superficie terrestre (agua de los mares, tierra, nieve) en un porcentaje total aproximado del 15% de la radiación que se transmite por la atmósfera y llega a la superficie terrestre. De modo que el albedo total de la Tierra respecto a la energía incidente del Sol es del orden del 30%.

En resumen, para estudiar el calor transmitido por radiación a un objeto, deben considerarse varias contribuciones

- La energía incidente que da lugar a distintas contribuciones:
 - una fracción de energía incidente reflejada, dada por (3.40).
 - una energía absorbida en el volumen del cuerpo (3.41).
 - el resto, como una energía transmitida a través del cuerpo.
- Además, las pérdidas por radiación, debidas a la energía emitida por radiación a la temperatura de la superficie del objeto, dada por (3.39).

NOTAS:

3.2 Leyes de la termodinámica. Procesos termodinámicos sencillos

3.2.1 Primer principio. Conservación de la energía

En el primer capítulo, se han establecido con detalle las distintas contribuciones a la energía de un sistema, con dos términos diferenciados: una energía global y una energía interna, asociada ésta última a los constituyentes microscópicos que forman el sistema (moléculas, átomos, etc). Además, se han discutido las distintas formas de transmitir energía entre sistemas. Se está, por tanto, en disposición de hacer uso del *primer principio de la termodinámica* que no es más que el principio de conservación de la energía: la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma de un tipo a otro de energía mediante procesos de transferencia energética (calor y trabajo).

Para sistemas cerrados que no intercambian masa con su entorno, el primer principio de la termodinámica establece que los cambios en la energía total de un sistema se deben a la transferencia de energía con sus alrededores. De modo que cuando se producen cambios infinitesimales en el sistema, la energía total del sistema cambia en la forma

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (3.45)$$

Donde en la variación de energía total del sistema, dE , deben tenerse en cuenta todos los términos en la energía del sistema (o si se quiere para simplificar, sólo los términos que sufren alguna modificación, para no arrastrar en las ecuaciones los términos que no varían y permanecen inalterados durante el proceso). De la misma manera, en el intercambio de energía en forma de trabajo con el exterior (δW) se deben incluir todas las formas de trabajo (de compresión/expansión, de flujo, viscoso, eléctrico, etc), e igualmente, en la transferencia de calor (δQ) deben incluirse todos los términos que intervengan en el proceso (conducción, convección, radiación). Con la notación dE se indica que la energía es una propiedad del sistema, de manera que los cambios de energía coinciden con la diferencia entre la energía del sistema en la situación final y la energía total del sistema en el estado inicial. En cambio, δW y δQ son magnitudes que representan una energía en tránsito, no característica del sistema sino del proceso por el que se transfiere esa energía. Matemáticamente, esta diferencia se corresponde con que la energía es una magnitud diferenciable (es una diferencial exacta), mientras que ni el trabajo W ni el calor intercambiado Q son magnitudes diferenciables, al depender del camino seguido.

Puesto que la relación (3.45) se verifica para cualquier pequeña modificación de la energía de un sistema cerrado, también puede utilizarse para relacionar las diferencias de energía entre dos estados bien diferenciados de un sistema cerrado (considerando que el estado final se alcanza, a partir del inicial, tras una consecución de cambios infinitesimales). Esto es

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} = W + Q \quad (3.46)$$

siendo W y Q los intercambios de energía en forma de calor y de trabajo durante el proceso de cambio del sistema desde el estado inicial al estado final.

En los siguientes apartados se consideran los sistemas más sencillos y algunos procesos arquetípicos, analizándose en cada caso la variación de energía del sistema en cuestión, así como el trabajo y calor intercambiado con los alrededores.

3.2.2 Segundo principio de la termodinámica. Tendencia al equilibrio

El primer principio es una expresión de la conservación de la energía, estableciendo la forma en que la energía de un sistema cambia por las interacciones con sus alrededores. Pero no indica el sentido de los intercambios de energía. El segundo principio de la termodinámica complementa esta conservación de energía y tiene utilidad para

- Establecer los límites de la eficiencia de ciclos y máquinas, permitiendo comparar de manera cuantitativa el comportamiento de máquinas reales con ciclos ideales o teóricos.
- Establecer la viabilidad de que se produzca un cambio espontáneo en un sistema y determinar las características de los estados de equilibrio.

Este segundo principio lleva a la definición de una propiedad de un sistema, la *entropía* y establece que en un estado de equilibrio se maximiza la suma de las entropías de todos los sistemas que pueden interactuar entre sí (el conjunto de sistemas que pueden intercambiar energía en forma de calor o trabajo entre ellos). Así, sólo son posibles aquellas transformaciones en los sistemas que lleven a un aumento de la entropía total y no son factibles, desde el punto de vista físico, los procesos que conlleven una disminución de la entropía (entendida como la suma de las correspondientes a todos los sistemas y no la entropía de uno de ellos en particular). Este segundo principio implica resultados tan obvios como que la energía en forma de calor fluye desde las regiones de mayor temperatura hacia las regiones a menor temperatura (pues así se aumenta la entropía); mientras que elimina la posibilidad de flujo de calor desde zonas frías a zonas calientes (pues disminuiría la entropía).

Las características de esta asignatura impiden entrar en detalle en las definiciones de entropía y en su determinación. Cuando se necesite se indicará la condición impuesta por este segundo principio sobre un sistema particular, pero sin proceder a su demostración teórica que puede encontrarse en textos generales de termodinámica.

Baste decir que el segundo principio que establece la maximización de la entropía en el equilibrio, puede formularse en términos sencillos para situaciones específicas; por ejemplo:

- Todo el trabajo puede convertirse en calor, pero no puede existir un proceso mediante el cual un sistema absorba calor y lo transforme continuamente en su totalidad en trabajo realizado sobre los alrededores.
- No puede existir un proceso cíclico (que tras una serie de procesos regrese a un sistema a la misma situación de partida) que consista en absorber calor de un foco y realizar un trabajo sobre los alrededores.

Así, la energía se conserva pudiendo transmitirse en forma de calor o de trabajo, pero estas dos formas de transmisión de energía no son equivalentes. El trabajo, en general, es una transferencia *ordenada* de energía con efectos a nivel global del sistema (cambio del volumen por ejemplo), mientras que el calor transfiere energía a un sistema

de manera *desordenada*, pasando esta energía a distribuirse desordenadamente entre los elementos microscópicos que constituyen el sistema (moléculas, átomos). Esta distribución microscópica impide que la energía pueda ser recuperada en su totalidad de manera ordenada, pues requeriría hacer actuar de manera organizada a los constituyentes microscópicos del sistema.

3.2.3 Propiedades intensivas y propiedades extensivas

Las propiedades y magnitudes características de un sistema pueden ser bien propiedades intensivas o bien propiedades extensivas. Denominamos *propiedades intensivas* aquellas que en un sistema uniforme no dependen de la cantidad de material que constituye el sistema. Es decir, son propiedades que podemos definir localmente en cada punto del sistema, a partir de las características del sistema en torno a ese punto; sin que se vean afectados estos valores locales de la propiedad por la extensión o tamaño que tenga el sistema. Ejemplos de propiedades intensivas son la temperatura o la presión.

Por otra parte, las *propiedades extensivas* del sistema no pueden definirse localmente, pues dependen de la cantidad de material que constituye el sistema. De hecho, en un sistema uniforme, los valores de estas magnitudes son proporcionales a la cantidad de materia que lo constituye. Ejemplos de magnitudes extensivas son el volumen total, la masa total, la energía interna del sistema. Para poder comparar los valores de estas magnitudes en sistemas similares pero de distinto tamaño, conviene definir la magnitud intensiva correspondiente dividiendo la propiedad extensiva bien por el volumen total, bien por el número total de moles, o bien por la masa total. Las magnitudes así definidas pasan a ser intensivas (magnitudes por unidad de volumen, por mol o por unidad de masa en los ejemplos anteriores) y pueden definirse localmente en cada punto del sistema, incluso si las propiedades del sistema varían de un punto a otro.

Así, en un sistema uniforme a partir de las magnitudes extensivas masa y volumen total, definimos la *densidad* ρ

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (3.47)$$

que es una magnitud intensiva. Habitualmente las demás magnitudes extensivas se refieren a la unidad de mol, convirtiéndose en magnitudes intensivas. Tal es el caso de la *energía interna molar* (u) o del *volumen molar* (v_e) que determinan la energía interna total y el volumen total de un sistema uniforme por

$$U = nu \quad V = n v_e \quad (3.48)$$

La ventaja de utilizar estas magnitudes intensivas aparece en sistemas no uniformes en los que las propiedades son distintas en distintas posiciones del espacio y también pueden depender del tiempo. En estos sistemas no uniformes, puede extenderse el concepto de *densidad* $\rho(\mathbf{r}, t)$ como la masa contenida en un pequeño entorno alrededor de un punto dividida por el volumen de ese entorno. También definimos el *número de moles por unidad de volumen* $v(\mathbf{r}, t)$ como el número de moles en una región alrededor de un punto dividido por el volumen de esa región. De la misma manera, definimos las propiedades locales *energía interna molar* $u(\mathbf{r}, t)$ y el *volumen específico molar* $v_e(\mathbf{r}, t)$ como la energía interna o el volumen de una pequeña región alrededor de un punto

divididas por el número de moles contenidos en ese volumen. Evidentemente, a partir de estas definiciones se verifica que

$$\boxed{\nu(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{v_e(\mathbf{r}, t)}} \quad (3.49)$$

En estos casos, de sistemas no uniformes, las propiedades extensivas se obtienen sumando los valores de las propiedades de las magnitudes intensivas sobre todo el espacio ocupado por el sistema. En sistemas continuos, esta suma se transforma en una integral de volumen. De manera que

$$M = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV \quad ; \quad U(t) = \int_V \nu(\mathbf{r}, t) u(\mathbf{r}, t) dV \quad (3.50)$$

Y evidentemente, se verifica que

$$V(t) = \int_V \nu(\mathbf{r}, t) v_e(\mathbf{r}, t) dV = \int_V dV \quad (3.51)$$

De la misma manera, para comparar los cambios que tienen lugar en dos sistemas similares, pero de distinto tamaño, definimos el trabajo realizado sobre el sistema por mol ($\delta w = \delta W/n$) y el intercambio de energía por mol ($\delta q = \delta Q/n$). De modo que cuando la energía global del sistema no juega un papel relevante y el sistema es uniforme, el primer principio de la termodinámica (3.45) podemos expresarlo en la forma

$$du = \delta w + \delta q \quad (3.52)$$

En cada pequeño cambio provocado por intercambios de energía del sistema con los alrededores. De manera que tras una sucesión de pequeños cambios, también se verifica que

$$\Delta u = w + q \quad (3.53)$$

siendo w y q los intercambios totales de energía en forma de trabajo y en forma de calor entre el sistema y los alrededores (por unidad de mol del sistema), en todo el proceso.

3.2.4 Sistemas modelos: Gas ideal, foco térmico, atmósfera

Para analizar los intercambios de energía entre sistemas o entre un sistema y los alrededores, se requiere conocer para cada sistema involucrado dos relaciones:

- La ecuación de estado (1.13) que para un sistema puro se reduce a $p = p(V, T)$ y que relaciona la presión con el volumen ocupado y la temperatura absoluta del sistema.
- La ecuación de estado térmica (1.14) que para un sistema puro proporciona la energía interna del sistema, en función del volumen y de la temperatura, $U = U(V, T)$.

En el caso de mezclas, además de V y T , hay que incluir las concentraciones de cada especie, c_i , como variables independientes.

Para ilustrar y entender los fundamentos de los intercambios energéticos se utilizan, a menudo, como sistemas algunos modelos que por su simplicidad permiten

realizar una evaluación detallada de estos intercambios de energía. Pero, debe guardarse en mente que estos sistemas son modelos simplificados que dejan de tener validez en algunos rangos de parámetros por lo que para utilizarlos en una situación práctica, primero, debe analizarse la validez de las aproximaciones que sustentan el modelo.

Como sistema prototipo, se utiliza frecuentemente el *modelo de gas ideal*, caracterizado por la ecuación de estado (1.20) que relaciona el volumen ocupado por el gas con la presión y la temperatura. Implícitamente, salvo mención en contrario, se utiliza conjuntamente con la condición de gas perfecto (1.31), de manera que su energía interna depende linealmente de la temperatura del gas. Es decir, como modelo simplificado de un gas podemos utilizar las relaciones de un *gas perfecto ideal*

$$pV = nRT \quad ; \quad U = nc_V(T - T_0) + U_0 \quad (3.54)$$

Estas relaciones pueden considerarse una buena primera aproximación para la mayoría de los gases en condiciones normales, dejando de tener validez a presiones elevadas (donde la mayor proximidad entre las moléculas del gas hace que la energía potencial de interacción entre ellas, U_p , deba ser tomada en cuenta). En algunos casos, la aproximación de calor específico constante debe relajarse y considerar que el calor específico depende de la temperatura, utilizando para la energía interna la ecuación (1.30).

Por otra parte, las relaciones del sistema con el ambiente exterior determinan los intercambios energéticos. En un buen número de aplicaciones, interesa mantener la temperatura del sistema constantemente fija en un determinado valor. Para ello se sumerge el sistema en un gran baño de agua o se rodea de tubos con un líquido circulando a una temperatura determinada. En estos casos, se utiliza el concepto del *foco térmico* que corresponde a un sistema con una muy elevada capacidad térmica, de manera que su temperatura no cambia al intercambiar energía en forma de calor con otros sistemas. Así, un sistema en contacto con un foco térmico alcanza el equilibrio cuando su temperatura se iguala con la del foco y si en los distintos procesos que sufre el sistema se le aporta energía a un ritmo lento comparado con el ritmo al que puede intercambiar calor con el foco, la temperatura del sistema se mantiene en todo instante igual a la del foco.

Otra situación habitual es la de un sistema afectado por la *atmósfera* circundante con la que puede intercambiar energía en forma de trabajo, como sería el caso de un gas encerrado en un cilindro con un pistón móvil que separa el volumen del gas de la atmósfera exterior (figura 3.1). En este caso, la presión en el interior del gas debe equilibrar la fuerza ejercida por el exterior sobre el disco móvil que cierra el cilindro. Cuando se aporta energía por otros medios al gas interior, debe ajustar su estado a una nueva configuración que corresponda al mismo valor de la presión (para seguir manteniendo en equilibrio al disco). De manera que para un sistema en contacto con la atmósfera como los indicados en la figura (3.1), la condición que debe cumplirse es que se mantenga una *presión constante* en el sistema.

Así, podemos establecer una analogía entre foco térmico y atmósfera, cada uno para un caso diferente. El primero (el foco térmico) intercambia energía en forma de calor con el sistema y le impone que su temperatura se mantenga constante. El segundo (la atmósfera) intercambia energía en forma de trabajo con el sistema y le obliga a mantener su presión constante.

Cuando el sistema (además de su posible contacto con una atmósfera o con un foco) también intercambia energía con otros sistemas (que denominamos el resto del

universo), debe tenerse en cuenta el ritmo de los intercambios de energía entre el sistema y el resto del universo, con respecto al ritmo de distribución de la energía en el interior del sistema o con el ritmo a que se producen los intercambios de energía con el foco o la atmósfera. Cuando el ritmo de aporte de energía por el resto es muy lento respecto a los otros dos (la redistribución en el sistema y el ritmo de intercambio con el foco o la atmósfera), las relaciones de equilibrio (ecuaciones 3.54 si se trata de un gas ideal) se verifican uniformemente en todo el sistema que se comporta de modo uniforme en todo él. Las magnitudes termodinámicas que caracterizan el sistema (temperatura, presión, densidad, composición, densidad de cargas,...) pueden depender del tiempo pero no de la posición espacial. En el caso de que dependan del tiempo, en la ecuación de estado y en expresión para la energía interna aparecen variables dependientes del tiempo, pero las relaciones siguen siendo válidas en cada instante. A un sistema que cumple estas condiciones se le denomina *reactor bien agitado*. Cuando se suministra energía a un sistema, este intercambio se realiza a través de la superficie del sistema, pero la energía debe distribuirse en todo el sistema y no quedarse en el contorno. Los procesos de transporte de energía dentro del sistema (conducción de calor) se realizan a escala molecular, pero pueden ser incrementados mediante un proceso externo de agitación. A agitaciones intensas, el sistema alcanza una situación homogénea en todo él. De ahí el nombre de reactor bien agitado. Este concepto puede ilustrarse con el ejemplo de un cubito de hielo añadido a un líquido, si no agitamos el líquido la temperatura es muy diferente entre las regiones del líquido en contacto con el hielo y las más alejadas. Mientras que si agitamos el líquido con una varilla, el intercambio de energía entre las regiones del líquido se realiza por convección en lugar de por conducción molecular. Cuando la agitación es intensa se mezclan con rapidez las regiones que han estado en contacto con el hielo con otras más alejadas y se puede conseguir una temperatura más uniforme en todo el líquido.

Pero en otras situaciones, el intercambio de energía del sistema con el resto puede ser muy rápido o intenso y el sistema no es capaz de ajustarse en cada instante al equilibrio con el foco o la atmósfera. En estas condiciones, las variables termodinámicas del sistema (temperatura, presión, densidad,...) tienen valores que dependen de la posición espacial y del tiempo, en general. Aún aquí, en la mayoría de los casos, puede hacerse uso de la *hipótesis de equilibrio local*, de modo que como ecuación de estado y como expresión para la energía interna (por unidad de volumen del sistema) pueden utilizarse *localmente* las mismas expresiones que para las situaciones de equilibrio, pero con los valores de las magnitudes (temperatura, presión, densidad) correspondientes a esa posición local del sistema, en cada instante.

En los siguientes apartados se analizan algunos procesos sencillos para aclarar estos conceptos.

3.2.5 Procesos isotermos. Sistema en contacto con un foco térmico

Consideremos un gas ideal encerrado en un cilindro cerrado por un pistón móvil. Los intercambios de energía del gas con el exterior dependerán de las condiciones impuestas externamente. Por ejemplo, supongamos el cilindro sumergido en un baño térmico con el que puede intercambiar energía en forma de calor. En esta configuración el equilibrio térmico entre el gas y el foco obliga a que la temperatura del gas se mantenga constantemente igual a la del foco. Y supongamos que el pistón que cierra el cilindro no permite la transferencia de energía en forma de calor con el resto del

universo que se encuentra en la otra cara del pistón. De manera que por esa superficie el sistema no puede intercambiar calor con el otro lado, pero si puede intercambiar energía en forma de trabajo desplazando la posición del pistón y cambiando el volumen ocupado por el gas, V .

Nos preguntamos por los cambios inducidos en el volumen del gas cuando se aporta al gas una cantidad de energía en forma de calor por otros medios (por ejemplo, mediante una corriente eléctrica que pasa por una resistencia inmersa en el gas o por absorción de una radiación externa). El volumen del gas puede cambiar por el aporte de esta energía desde el valor inicial V_i al volumen final V_f (figura 3.8).

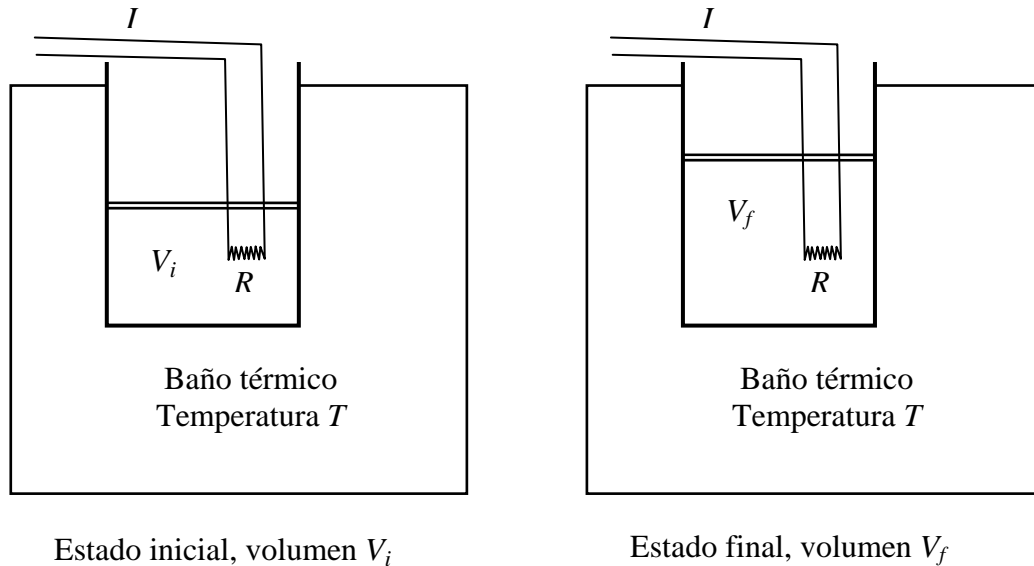


Figura 3.8 Gas en equilibrio con un baño térmico al que se le aporta energía por otros medios (calor mediante una resistencia y trabajo con el exterior), pasando de un volumen inicial V_i a un volumen final V_f .

Cuando el gas se encuentra en reposo, en los intercambios de energía sólo tenemos que tener en cuenta la energía interna, al no variar la energía global. Si además, el gas está en contacto con un foco térmico y el proceso es lento, su temperatura se mantiene constantemente igual a la del foco y, por ser un gas ideal, su energía interna indicada en (3.54) (que sólo depende de T) se mantiene constante. Si por el paso de la corriente por la resistencia eléctrica se disipa una cierta cantidad de energía que se trasfiere al gas en forma de calor Q_R , esta energía no cambia la energía interna del gas, sino que una parte se intercambia con el foco (Q_F) y el resto se utiliza para aumentar el volumen del gas, realizando un trabajo contra el exterior, W . El primer principio (3.46) establece que debe anularse la suma de todos los intercambios de energía entre el sistema y los demás participantes en el proceso (resistencia, foco, exterior). Se tiene así

$$U_f - U_i = n \int_{T_i}^{T_f} c_V dT = 0$$

$$Q + W = 0 \quad ; \quad Q = Q_R + Q_F \quad (3.55)$$

Siendo Q el calor neto transferido al sistema. Según el criterio de signos utilizado, los valores de Q y W son positivos cuando suponen un aporte de energía al sistema y negativos cuando corresponden a una cesión de energía por parte del sistema. La

relación anterior no permite determinar cuánta energía aportada por la resistencia (Q_R) pasa al foco (la que pasa al foco es $-Q_F$) y cuánta se utiliza para realizar el trabajo (W) requerido para aumentar el volumen del sistema.

(Nótese que en general, para poder determinar la cantidad de energía aportada al sistema en forma de calor Q_R que se cede al foco ($-Q_F$) y el resto que se utiliza para realizar un trabajo sobre el exterior, W , se requiere proceder a una análisis detallado de la distribución de temperaturas en el interior del gas en cada instante que en general no será uniforme, sino que será mayor en las cercanías de la resistencia que disipa calor e igual a la del foco en la superficie de la pared con el foco, generándose así un flujo de calor por conducción y convección en el gas desde la región cercana de la resistencia hacia las paredes. Pero sin necesidad de realizar este cálculo tan complejo, pueden analizarse globalmente los dos casos extremos).

1.- En un caso extremo (expansión isoterma cuasiestática), la energía Q_R se aporta de manera muy lenta (el proceso es cuasiestático) de modo que la temperatura en todo el gas no difiere sensiblemente de la del foco y además, el universo al otro lado del pistón *ajusta su presión a la que precise el gas que se mantiene a temperatura constante*. Como en todo instante el gas está en equilibrio, la presión exterior coincide con la presión interior (véase la figura 3.1) y se verifica la ecuación de estado

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (3.56)$$

En este caso, el trabajo W puede calcularse a partir de (3.8) (eliminamos el subíndice *int* cuando nos refiramos al gas en el cilindro). De manera que

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (3.57)$$

Los cambios que se producen en el sistema quedan esquematizados en una gráfica que muestre la evolución de la presión con la temperatura (un diagrama $p-T$), o bien la evolución de la temperatura con el volumen (diagrama $T-V$) o la presión con el volumen (diagrama $p-V$). Cualquiera de ellas es indicativa de los cambios en el gas, pues la evolución de la tercera variable (V , p o T , respectivamente en cada caso) se obtiene directamente de la ecuación de estado (3.56) una vez conocidas las dos que se representan en cada diagrama. En la figura 3.9 se muestran estos tres diagramas para la expansión isoterma de un gas ideal.

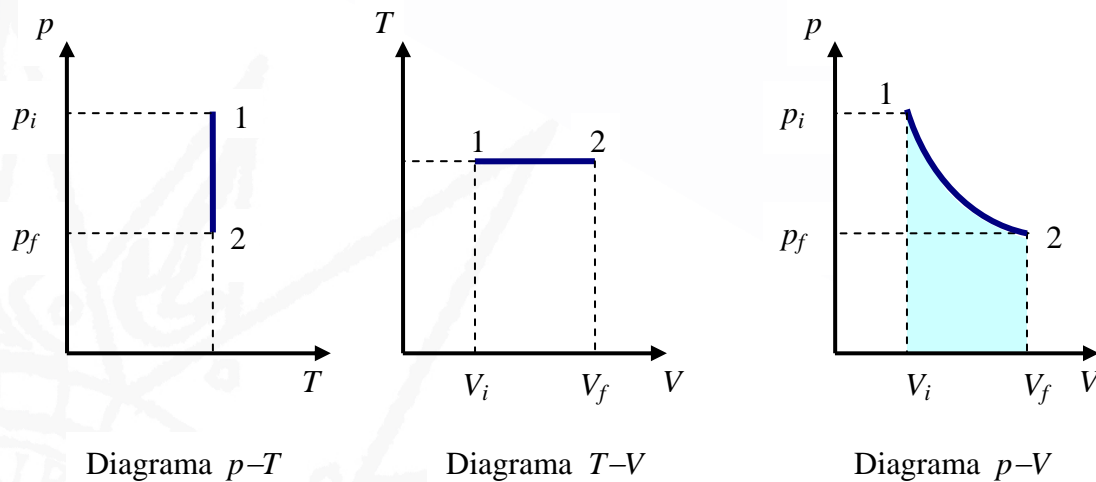


Figura 3.9. Diagramas para la expansión isoterma de un gas ideal, desde el estado inicial 1 al estado final 2.

En el diagrama $p-T$, la expansión isoterma queda representada por un segmento vertical a temperatura constante (la del foco) desde la presión inicial p_i , a la presión final p_f . Por otra parte, en el diagrama $T-V$, la expansión isoterma queda representada por un segmento horizontal a temperatura constante desde el volumen inicial V_i , al volumen final V_f . Por último, en el diagrama $p-V$, la expansión isoterma queda representada por un tramo de hipérbola, desde el volumen y presión iniciales V_i , p_i , hasta el volumen y presión finales V_f , p_f . El trabajo obtenido en (3.57) es el área bajo la curva descrita por el estado del gas en su evolución desde el estado inicial al final en el diagrama $p-V$ (el área de la región sombreada en el diagrama de la figura 3.9), por el criterio de signos utilizado, el trabajo es positivo si el volumen final es menor que el inicial (así sería negativo y de valor absoluto igual al área sombreada en el ejemplo indicado en la figura 3.9).

En definitiva, el calor neto aportado al sistema ha sido

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{en un proceso a } T \text{ constante} \quad (3.58)$$

Cuando Q es positivo, W es negativo (el sistema realiza el trabajo) y el volumen final es mayor que el inicial. La relación anterior nos proporciona el cambio en el volumen del gas en un proceso isoterma cuando se aporta al gas una energía Q en forma de calor desde el exterior (siendo este Q la suma de todos los intercambios de energía en forma de calor con los distintos sistemas en contacto térmico con el gas). Si Q es positivo el proceso es una expansión isoterma y si Q es negativo, se trata de una compresión isoterma del gas.

2.- Como extremo opuesto, podemos considerar que el exterior al otro lado del pistón es una *atmósfera* que se mantiene a *presión constante*. En este caso, el foco térmico obliga al gas en el cilindro a no variar su temperatura y la atmósfera exterior impone que la presión del gas no cambie en el proceso. Al tener que verificarse en el gas del cilindro la ecuación de estado (3.56), el volumen tampoco puede variar, y por tanto, el trabajo dado por (3.57) es nulo. Luego

$$V_f = V_i \quad ; \quad W = 0 \quad \text{en un proceso a } p \text{ y } T \text{ constantes} \quad (3.59)$$

El estado final del gas coincide con el inicial y en cualquiera de los diagramas indicados anteriormente, el sistema permanece constantemente en el mismo punto. De manera que de (3.54) se obtiene

$$Q_F = -Q_R$$

Todo el calor Q_R suministrado por la resistencia al gas es transferido por el gas al foco, actuando el gas en el cilindro simplemente como el medio para la transmisión de la energía desde la resistencia al foco. Q_R y Q_F tienen signos contrarios, Q_R positivo (cedido al foco) y Q_F negativo (cedido por el foco).

Así, en los dos casos extremos indicados, la energía comunicada al gas por la resistencia en forma de calor se utiliza para realizar un trabajo contra el exterior y transferir energía en forma de calor al foco (el primer caso), o se transfiere totalmente al foco (el segundo). Salvo en este último caso, la obtención de Q_F y W , requiere que de antemano se conozca la evolución de la presión en el gas para poder realizar la integral (3.8) que permite determinar W .

3.2.6 Sistemas a presión constante. Entalpía. Calor específico

Multitud de procesos se realizan en contacto con la atmósfera que actúa sobre el sistema ajustando su presión y manteniéndola constante durante el proceso. En estos casos, la determinación del trabajo realizado sobre el sistema es muy sencilla, resultando

$$\delta W = -p dV \quad ; \quad W = -p(V_f - V_i) \quad (3.60)$$

Por otra parte, el primer principio de la termodinámica, establece que

$$dU = \delta W + \delta Q = -p dV + \delta Q \quad (3.61)$$

Podemos definir una nueva propiedad del sistema, en la forma

$$\boxed{H = U + pV} \quad (3.62)$$

Las propiedades así definidas, añadiendo a la energía interna otros términos con unidades de energía (que se obtienen por combinación de propiedades características del estado de equilibrio del sistema) se denominan *potenciales termodinámicos*. En particular, esta función H definida añadiendo a la energía interna el producto de la presión por el volumen del sistema, se denomina *entalpía* del sistema. Como en sistemas en equilibrio U y V son propiedades extensivas (esto es, proporcionales al tamaño del sistema o a la cantidad de materia que constituye el sistema), podemos definir las magnitudes energía interna por mol u y entalpía molar h , tales que

$$U = nu \quad ; \quad H = nh$$

La entalpía se utiliza en lugar de la energía interna en los procesos *a presión constante*, puesto que en ellos se verifica que

$$\boxed{dH = d(U + pV) = dU + p dV = \delta Q \quad , \text{ a } p \text{ constante}} \quad (3.63)$$

El calor transmitido al sistema, a presión constante, coincide con el cambio en la entalpía del sistema.

La entalpía es un potencial termodinámico que depende de la presión y de la temperatura. A presión constante, la entalpía es una función creciente de la temperatura (esquemáticamente el valor de la entalpía de un sistema, a una presión dada, se representa en función de la temperatura del sistema en la figura 3.10). Cuando a un sistema a presión constante se le transfiere una energía en forma de calor Q , su entalpía cambia en esta misma magnitud ($\Delta H = Q$), de modo que el estado del sistema se desplaza en la gráfica de la figura 3.10, desde el valor de H en el estado inicial 1 al valor de la entalpía final, en el estado 2. Este cambio en entalpía conlleva un cambio en la temperatura del sistema ΔT , como se indica en la figura 3.10. La transferencia de energía en forma de calor al sistema coincide con el cambio en la entalpía del sistema. De manera que, a partir de la definición de calor específico a presión constante (1.18), se tiene

$$\boxed{c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \quad (3.64)$$

En la figura 3.10, la derivada que aparece en el segundo término de (3.64) es la pendiente de la curva para un determinado valor de T . Las relaciones anteriores tienen validez para todos los sistemas y en concreto, la relación (3.64), junto con la definición de entalpía (3.62) permite determinar el calor específico a presión constante de un

sistema. Habitualmente, el calor específico es una función creciente de la temperatura, de manera que la pendiente de la curva $H(T, a p \text{ constante})$ aumenta con la temperatura.

Además, cuando se aplica el segundo principio de la termodinámica a un sistema obligado a mantener su presión constante, la condición de entropía máxima se traduce en que *en equilibrio la entalpía del sistema a presión constante debe ser mínima*.

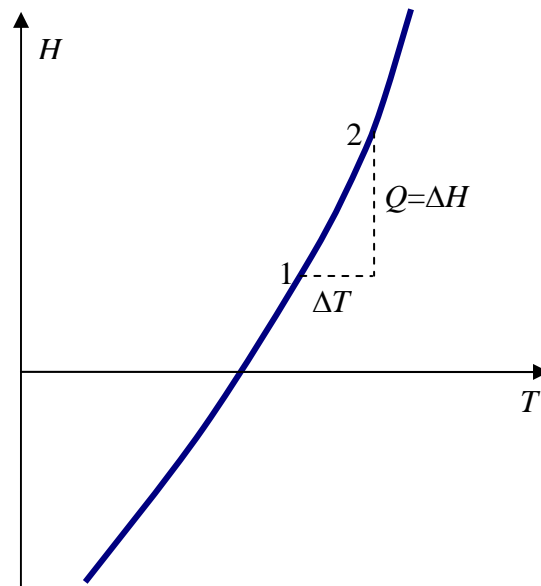


Figura 3.10 Entalpía a presión constante. El calor transferido a un sistema a presión constante produce un cambio en el estado del sistema del estado inicial 1 al estado final 2, con un cambio de entalpía igual al calor transferido y el consiguiente aumento de temperatura del sistema.

Gases ideales a presión constante

Para el caso de un gas ideal, en un proceso a presión constante, la relación entre los cambios de volumen y los cambios de temperatura se obtiene diferenciando la ecuación de estado a presión constante, resultando

$$p dV = n R dT \quad \text{en un proceso a } p \text{ constante}$$

De manera que, haciendo uso de (3.63) y (3.64), resulta

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{n c_V dT + p dV}{dT} \right)_p = \frac{c_V dT + R dT}{dT}$$

Es decir,

$$\boxed{c_p = c_V + R \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} \quad \text{para un gas ideal}} \quad (3.65)$$

3.2.7 Sistemas aislados térmicamente. Proceso adiabático

Otro caso extremo son los procesos que pueden ocurrir en sistemas aislados térmicamente. A estos procesos en los que no hay intercambio de calor con los alrededores ($Q=0$) se les denomina *procesos adiabáticos*. De nuevo, como modelo consideramos que el sistema es un gas ideal para poder tener una expresión sencilla de la energía interna del sistema en cada estado. Consideremos el ejemplo indicado en la figura 3.11, de un gas encerrado en un cilindro con un pistón móvil, con las paredes del cilindro y del pistón formadas por un material de conductividad térmica muy baja que podemos aproximar como nula, de manera que las paredes pueden soportar una diferencia de temperatura entre sus caras sin que se produzca una transferencia de calor a través de las paredes. En estas condiciones, no hay intercambio de calor entre el sistema dentro del cilindro (el gas) y el exterior, pero el gas puede intercambiar energía en forma de trabajo en estos procesos adiabáticos.

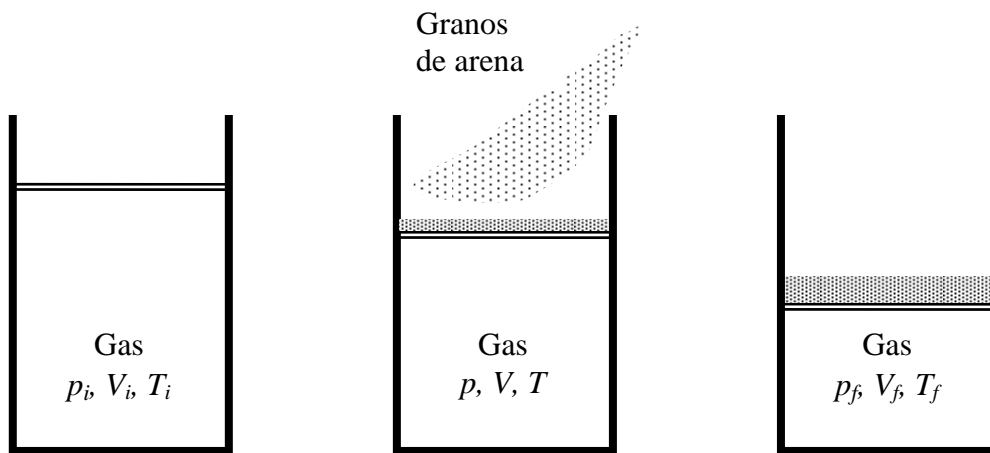


Figura 3.11 Compresión adiabática de un gas por aumento de la presión exterior

En la figura 3.11 se esquematiza un proceso adiabático de compresión cuasiestática (en que los cambios en la presión exterior son lentos y en todo momento el gas se encuentra en equilibrio con la presión exterior ejercida en ese instante). Inicialmente (figura de la izquierda), en el estado 1, el gas está en equilibrio con unos valores de volumen, temperatura y presión. Esta presión interior en el gas debe ser tal que compense las fuerzas externas sobre el pistón, de manera que cumple la relación (3.6). En un instante determinado (que tomamos como inicio de nuestro contador de tiempos) se comienzan a verter de manera lenta pequeños granos de arena sobre la tapa del cilindro. En un instante posterior (figura central) se tendrá una cierta cantidad de arena ya depositada sobre el pistón. Si la masa de cada grano de arena es relativamente pequeña y los granos se añaden a un ritmo lento, el movimiento del pistón es muy lento y puede considerarse que en cada instante la presión interior en el gas (p) se ajusta para equilibrar el pistón. Es decir, en cada instante se verifica (3.6 y 3.4); esto es

$$p = p_{ext}(t) = p_{atm} + \frac{M + m(t)}{A} g = p_i + \frac{m(t) g}{A} \quad (3.66)$$

Siendo p_{atm} la presión atmosférica exterior, M la masa del pistón y $m(t)$ la masa de arena depositada sobre la tapa hasta ese instante, A el área del pistón y g la aceleración de la

gravedad. La última igualdad se obtiene por la condición de equilibrio en el instante inicial (cuando $m=0$).

A consecuencia de estos cambios de presión, el volumen del gas varía y, en cada cambio infinitesimal en el volumen del gas, el trabajo realizado sobre el gas está dado por

$$\delta W = -p dV$$

Mientras que los cambios producidos en la energía interna del gas son

$$dU = n c_V dT$$

Como las paredes adiabáticas impiden el intercambio de energía en forma de calor con los alrededores, ambos términos deben coincidir en todo el proceso; es decir

$$n c_V dT = -p dV$$

a lo largo de un proceso adiabático lento en un gas ideal. Haciendo uso de la ecuación de estado y reagrupando términos, se obtiene

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

El término de la izquierda depende únicamente de T y el de la derecha depende únicamente de V , luego puede integrarse desde el estado inicial a cualquier estado intermedio, resultando

$$\ln \frac{T}{T_i} = -\frac{R}{c_V} \ln \frac{V}{V_i}$$

Es decir,

$$TV^{(\gamma-1)} = cte \quad \text{en un proceso adiabático de un gas ideal} \quad (3.67)$$

Siendo γ el coeficiente adiabático del gas, dado por (3.65) (nótese que γ es mayor que uno). Así, a lo largo de un proceso adiabático cuasiestático de un gas ideal, el producto de la temperatura por el volumen elevado a $(\gamma-1)$ se mantiene constantemente igual al valor que tenía al inicio del proceso. Haciendo uso de la ecuación de estado, escribiendo la temperatura en función de la presión y el volumen, también puede ponerse la relación anterior en términos de presión y volumen del gas

$$pV^\gamma = cte_2 \quad \text{en un proceso adiabático de un gas ideal} \quad (3.68)$$

O de presión y temperatura

$$\frac{p}{T^{\gamma/(\gamma-1)}} = cte_3 \quad \text{en un proceso adiabático de un gas ideal} \quad (3.69)$$

Siendo una constante distinta en cada caso (ecuaciones 3.67-69). Estos procesos adiabáticos, en diagramas $p-T$, $T-V$ y $p-V$ siguen trayectorias como las indicadas en la figura 3.12, donde se ha representado una compresión adiabática de un gas ideal (la expansión estaría dada simplemente por el proceso inverso desde el estado 2 al 1).

La figura 3.12 muestra que en una compresión adiabática lenta (cuasiestática) de un gas desde un estado inicial 1 hasta un estado final 2, la presión aumenta desde un valor inicial p_i a un valor final p_f y, en consecuencia, según (3.69) la temperatura también aumenta en el proceso, desde la temperatura inicial T_i a la final T_f . En cambio,

el volumen disminuye en la compresión. Los trazos que describen el proceso en los diagramas $p-T$, $T-V$ y $p-V$ de la figura 3.12 verifican las relaciones (3.69), (3.67) y (3.68), en cada caso. De nuevo, el trabajo realizado en el proceso coincide *en valor absoluto* con el área de la curva bajo la trayectoria del proceso en el diagrama $p-V$ (área sombreada de la figura 3.12). El signo del trabajo sobre el sistema es positivo (al disminuir V en la compresión), mientras que el trabajo sobre el gas sería negativo para una expansión adiabática.

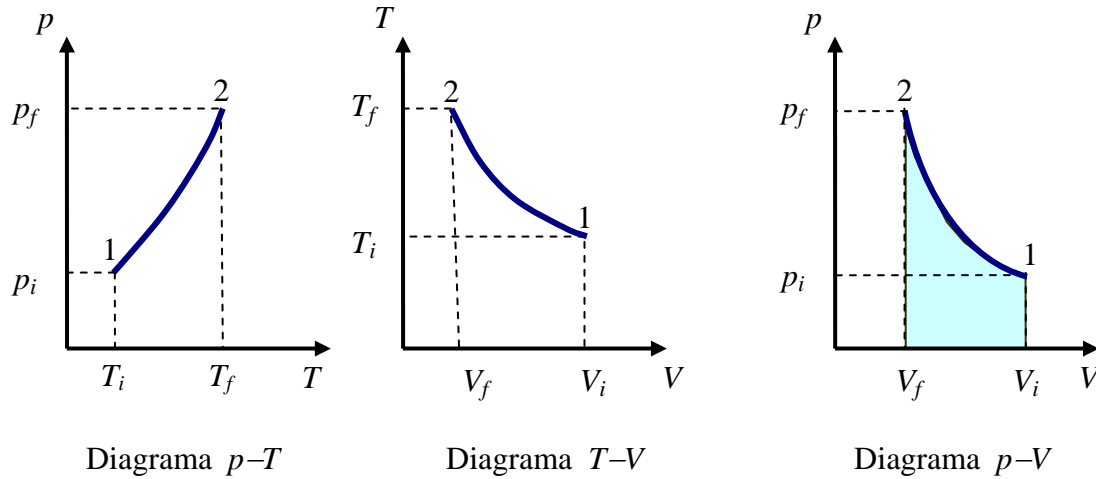


Figura 3.12. Diagramas para un proceso compresión adiabática cuasiestática de un gas ideal, desde el estado inicial 1 al estado final 2.

Para un proceso adiabático como el mostrado en el diagrama 3.11, se cumple la relación (3.68), con el valor de la constante dado por su valor en el punto 1 inicial, de manera que el trabajo realizado sobre el gas en el proceso está dado por

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma-1} \quad (3.70)$$

Haciendo uso de la relación (3.65) esta expresión puede ponerse en la forma

$$W = \frac{c_V}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = n c_V (T_2 - T_1) \quad (3.71)$$

La última relación se obtiene haciendo uso de la ecuación de estado de los gases ideales. También se podía haber obtenido directamente esta relación, sin necesidad de integrar para determinar el trabajo, aplicando directamente el primer principio de la termodinámica (3.45) a un gas ideal en un proceso adiabático, en que $Q=0$.

3.2.8 Procesos isotermos y procesos adiabáticos en un gas ideal

En la figura 3.13 se muestran dos diagramas $p-V$, uno para una compresión y otro para una expansión. En cada caso se representan en el mismo diagrama la trayectoria de un proceso isotermo (representada en la figura 3.9) conjuntamente con la

trayectoria del proceso adiabático (figura 3.12, de 1 a 2), partiendo del mismo estado inicial 1, y llegando al mismo volumen final, V_f . En el proceso isoterma, el producto pV se mantiene constante, mientras que en el adiabático se verifica la relación (3.68). Puesto que el coeficiente adiabático γ es mayor que la unidad (véase la relación 3.65), el cambio en presión es mayor en el proceso adiabático que en el isoterma para un mismo cambio de volumen. En todos los casos, el trabajo (en valor absoluto) coincide con el área bajo la trayectoria en el diagrama p - V , que en la figura 3.13 representamos por áreas rayadas.

Para una compresión (diagrama de la izquierda en la figura 3.13), partiendo del mismo estado inicial 1 y llegando al mismo volumen final V_f , la presión aumenta más rápidamente en el proceso adiabático que en el isoterma y el área bajo la curva es menor para el proceso isoterma (área rayada verticalmente) que para el adiabático, siendo la diferencia entre ambos el área de la superficie rayada horizontalmente. En ambos casos, al disminuir el volumen del gas, el trabajo realizado sobre el gas es positivo.

En cambio, para una expansión (diagrama de la derecha en la figura 3.13), igualmente partiendo de un mismo estado 1 y alcanzando un volumen final V_f (mayor en este caso que el volumen inicial V_i), al aumentar el volumen la presión disminuye en el proceso adiabático más rápidamente que en el isoterma y el área bajo la curva es menor para el proceso adiabático (área rayada horizontalmente) que para el proceso isoterma, siendo la diferencia entre ambos el área de la superficie rayada verticalmente. En cualquier caso, el trabajo realizado sobre el gas es negativo (pues su volumen aumenta), de modo que es el gas el que debe realizar un trabajo sobre sus alrededores para poder expandirse, siendo este trabajo realizado por el gas mayor en el proceso isoterma que en el adiabático.

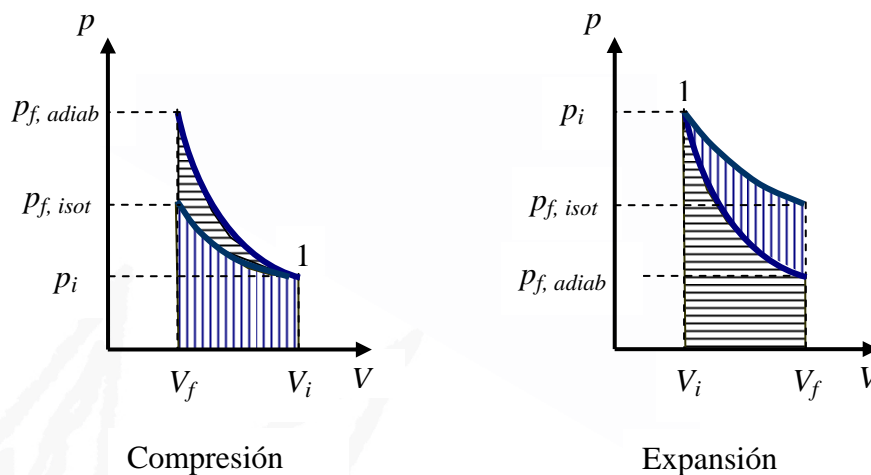


Figura 3.13. Comparación entre una compresión isoterma y una compresión adiabática para un gas ideal (izquierda) y entre una expansión isoterma y una adiabática (derecha).

3.2.9 Fases de una sustancia pura

Una sustancia pura puede presentar tres fases diferentes (sólido, líquido y vapor), dependiendo de las condiciones (presión y temperatura) que se le impongan externamente. En la figura 3.14 se muestra el diagrama de fases p - T de una sustancia pura; esto es, las regiones donde la sustancia está en fase sólida, líquida o gas, en una gráfica p - T . A temperaturas bajas y presiones elevadas, la sustancia se encuentra en fase sólida, mientras que a temperaturas elevadas y presiones bajas la sustancia se encuentra en fase de vapor. A valores intermedios existe una región donde la sustancia se encuentra en fase líquida. En cualquiera de los puntos dentro de las regiones \mathbb{S} , \mathbb{L} o \mathbb{G} , la sustancia se encuentra toda ella en la fase correspondiente a esa región. Por otra parte, las curvas que separan las regiones de diferentes fases son los únicos valores de presión-temperatura en que pueden coexistir en equilibrio varias fases de una misma sustancia. Así, en cualquier punto sobre la línea que separa la región sólida de la región vapor, la sustancia puede estar tanto en una fase sólida como en fase gaseosa y la cantidad de sustancia en cada fase depende del volumen permitido a la sustancia. De la misma manera, sobre la línea que separa las regiones del líquido y del sólido, coexisten ambas fases y la cantidad de sustancia en cada fase depende del volumen total. También sobre la curva que separa las fases líquida y gas (vapor) puede coexistir la sustancia en estas dos fases.

Las tres curvas de coexistencia coinciden en un único punto, el *punto triple* que corresponde a una presión y temperatura características de cada sustancia pura. Sólo para este valor de presión y temperatura pueden existir en equilibrio las tres fases, con la cantidad de sustancia en cada fase dependiendo del volumen total. La curva de coexistencia sólido-líquido empieza en el punto triple y, por su otro extremo, continua indefinidamente. Esta línea se inclina hacia la derecha (tiene pendiente positiva) para sustancias que se contraen al solidificarse y se inclina hacia la izquierda (pendiente negativa) cuando la sustancia se expande al solidificarse (el caso del agua pura).

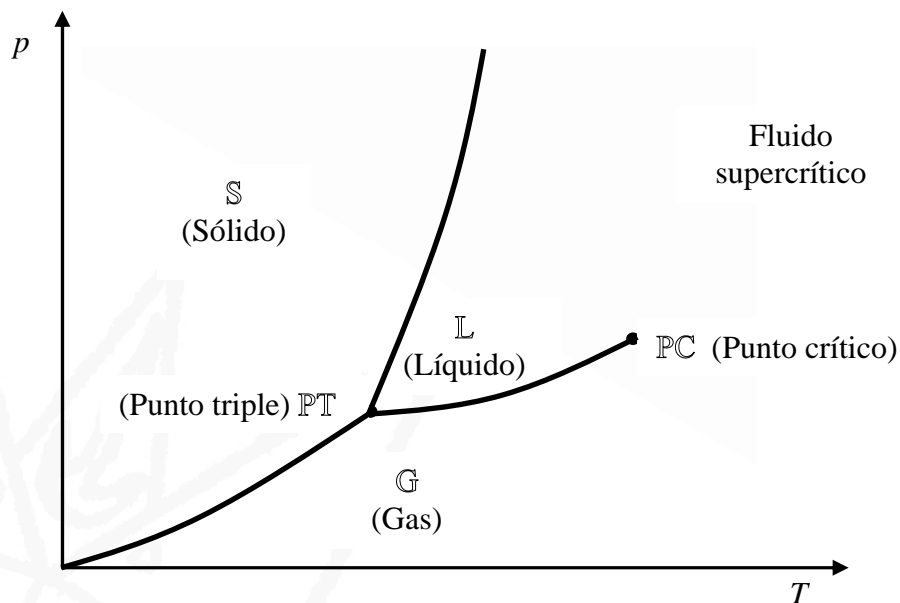


Figura 3.14. Diagrama p - T de una sustancia pura, mostrando las regiones donde la sustancia se encuentra en una sola fase (sólida, líquida o gas), las líneas de coexistencia de dos fases, el punto triple (coexistencia de las tres fases) y el punto crítico (final de la línea de coexistencia líquido-gas).

Por otra parte, la curva de coexistencia de líquido y gas empieza en el punto triple pero termina en un punto denominado *punto crítico* de la sustancia. Para presiones y temperaturas superiores a los valores correspondientes a este punto crítico, en lugar de una fase líquida y una fase gaseosa, existe una única fase fluida (no sólida) que para bajas presiones y/o altas temperaturas se comporta de manera análoga a un gas, mientras que para altas presiones y/o bajas temperaturas se comporta más bien como un líquido o un gas muy denso. Pero según aumenta la presión, a temperatura constante (o bien disminuye la temperatura a presión constante) no se produce en ningún momento un cambio de fases (no aparece una superficie de separación entre dos fases diferentes), sino que el comportamiento de la sustancia cambia paulatinamente variando su densidad sin que aparezcan discontinuidades. Al estado de la sustancia en esta región se le denomina fluido supercrítico. En este estado la densidad depende de la temperatura y presión, pero no pueden coexistir nunca dos fases fluidas (líquido y vapor) en equilibrio.

Las regiones correspondientes a cada fase y las isothermas de una sustancia pura presentan en un diagrama p - V el comportamiento cualitativo indicado en la figura 3.15.

Existen regiones en que la sustancia existe en una sola fase (S, L o G) y otras regiones de coexistencia de dos fases. El punto crítico está indicado por PC y el punto triple en este diagrama corresponde a toda la línea que separa la región S + G de las regiones S + L y L + G. En esta línea triple coexisten las tres fases en equilibrio y a lo largo de ella, al variar el volumen disponible sólo varía la cantidad relativa de sustancia en cada fase, pero se mantienen los mismos valores de presión y temperatura (es decir, todos los puntos de esta línea colapsan a un sólo punto triple en el diagrama p - T).

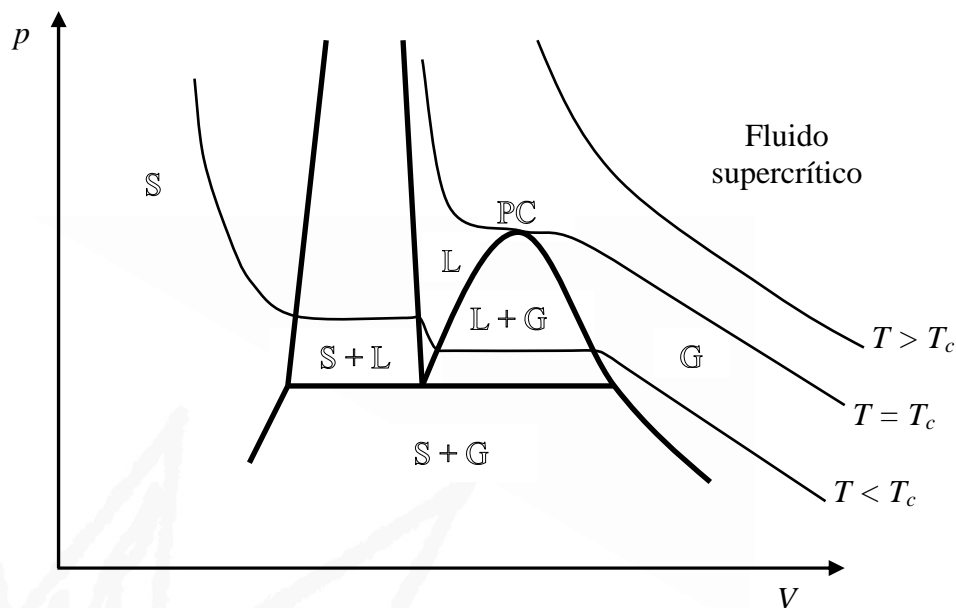


Figura 3.15. Diagrama p - V de una sustancia pura. Las líneas finas muestran isothermas de la sustancia y las líneas gruesas las líneas de separación entre regiones donde sólo puede estar en una fase (sólida, líquida o gas) y regiones de coexistencia de dos fases distintas.

Las isothermas presentan dos comportamientos cualitativamente diferentes. Para temperaturas bajas (isothermas $T < T_c$) cuando el volumen accesible a la sustancia es muy pequeño, ésta se encuentra en fase sólida (S). Un aumento en el volumen disponible, manteniendo constante la temperatura, conduce a una disminución de la presión (un desplazamiento vertical hacia abajo en el primer diagrama p - T) hasta que la isoterma

corta en un punto la curva de equilibrio sólido-líquido. Un aumento posterior en el volumen disponible introduce a la sustancia en la región de coexistencia de las fases sólida y líquida (región $\mathbb{S} + \mathbb{L}$ en el diagrama $p-V$). A lo largo de este tramo horizontal de la isoterma, la cantidad de material en cada una de las dos fases varía, desde el punto en que toda la sustancia está en fase sólida hasta que toda la sustancia está en fase líquida. Para ello la sustancia ha de absorber calor que se emplea íntegramente en el cambio de fase y en la realización de un trabajo frente a la presión externa por el cambio de volumen; sin que aumenten ni la presión ni la temperatura de la sustancia a lo largo de esta línea. Así, todo este tramo corresponde a un mismo punto en el diagrama $p-T$. Una vez que se sale de la región $\mathbb{S} + \mathbb{L}$, se pasa a la región de fase líquida (\mathbb{L}) y posteriormente se corta en un punto la curva de equilibrio del líquido con la fase gaseosa. Aparece un nuevo tramo horizontal de la isoterma en que sólo varía el volumen, pero se mantiene constante la presión (así, otra vez, este tramo corresponde a un único punto en el diagrama $p-T$). A lo largo del tramo varía la cantidad de material en cada fase, desde totalmente líquido hasta totalmente gas; una vez más, la sustancia ha de absorber calor que se emplea en el proceso de evaporación y en el trabajo ligado a la expansión, a temperatura y presión constantes. Cuando se sale de la región de coexistencia ($\mathbb{L} + \mathbb{G}$) la sustancia está en fase gaseosa (\mathbb{G}) para cualquier volumen superior. Por otra parte, para temperaturas superiores a la del punto crítico (isoterma $T > T_c$) la sustancia no realiza cambios de fase líquido-gas. El límite entre ambos comportamientos corresponde a la isoterma crítica (para $T = T_c$) que presenta un punto de inflexión en el punto crítico (\mathbb{PC}).

3.2.10 Cambios de fase a presión constante. Calor latente

A partir del diagrama de la figura 3.14, pueden analizarse los cambios de fase que se producen en una sustancia pura inicialmente sólida, cuando se transfiere calor a la sustancia, *manteniéndose la presión exterior constante*. En un diagrama $p-V$, los procesos a presión constante se representan por segmentos de recta horizontales.

Consideremos un proceso que está representado por el segmento horizontal mostrado en la figura 3.16, empezando en el punto 1 a la presión p_0 y temperatura T_1 y terminando en el punto final 2, a la misma presión p_0 y temperatura T_2 .

Consideramos n moles de la sustancia y el caso general en que el volumen molar de la sustancia aumenta con la temperatura, en cualquiera de las tres fases, y llamamos a estos volúmenes molares v_S , v_L y v_G , respectivamente. Cuando se comunica una cantidad de calor δQ a la sustancia, el primer principio de la termodinámica establece que parte de la energía comunicada se utiliza para aumentar la energía interna del sistema y el resto se utiliza para realizar el trabajo (frente al exterior que obliga a mantener constante la presión en el sistema) requerido para aumentar el volumen de la sustancia al aumentar la temperatura. Es decir

$$\delta Q = dU + p dV = dH \quad (3.72)$$

Verificándose esta relación a lo largo de todo el proceso representado por el segmento horizontal en la figura 3.16. La igualdad entre el calor suministrado al sistema y el cambio en la entalpía se debe a que el proceso se realiza a presión constante.

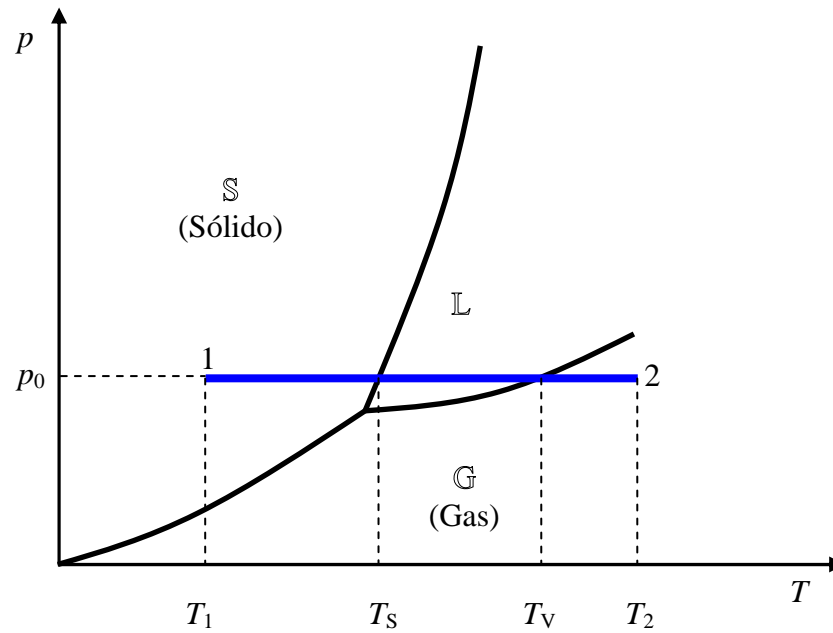


Figura 3.16. Proceso a presión constante p_0 en una sustancia pura, desde el estado inicial 1 al estado final 2, con cambios de fase.

Inicialmente, la sustancia se encuentra en fase sólida. Cuando se transfiere calor, aumenta su temperatura y por tanto, su volumen varía, de manera que la relación anterior puede ponerse en la forma

$$\delta Q = n du_S + n p \left(\frac{\partial v_S}{\partial T} \right) dT \quad (3.73)$$

Siendo u_S la energía molar de la fase sólida (función de la temperatura y el volumen molar) que incorpora todas las contribuciones a la energía interna molar (energía cinética, potencial de interacción entre las moléculas, etc). Según se aporta calor a la sustancia, el estado de la sustancia se desplaza desde el punto inicial 1, aumentando su temperatura (y su volumen), hasta alcanzar la temperatura de fusión del sólido que coincide con la temperatura de solidificación del líquido (T_S).

Se llega así a la línea de coexistencia de las fases sólida y líquida, con toda la sustancia en fase sólida. Una aportación adicional de calor lleva al cambio de fase una cierta cantidad de sustancia. Según se aporta calor, más y más sustancia se convierte de fase sólida a fase líquida, hasta un momento en que toda la sustancia se encuentra en fase líquida. Durante todo este intervalo del proceso, el estado de la sustancia sigue estando en el mismo punto del diagrama p - T (el punto sobre la línea de coexistencia de ambas fases a la presión p_0). El aporte de calor con la sustancia en ese punto se utiliza para el cambio de fase, de manera que

$$\boxed{\delta Q = dH = L_S dn_L} \quad (3.74)$$

siendo dn_L el aumento en el número de moles en fase líquida que se produce al aportar el calor δQ . L_S es la *calor latente molar* de la sustancia para la transformación de sólido a líquido. De manera que

$$\boxed{L_S = h_L - h_S} \quad (3.75)$$

El calor latente coincide con la diferencia entre las entalpías molares de las dos fases y es el calor necesario para transformar un mol de sustancia de fase sólida a fase líquida, a presión constante. Para transformar toda la sustancia desde la fase sólida a fase líquida a presión constante, se requiere, por tanto, aportar una energía en forma de calor dada por

$$Q_S = n L_S = n(h_L - h_S) \quad (3.76)$$

Esta energía en forma de calor es utilizada, tal como indica (3.72) en aumentar la energía interna de las moléculas y en realizar un trabajo para aumentar el volumen ocupado por el sistema. La energía interna tiene varias contribuciones, en este cambio de fase son relevantes la energía cinética de las moléculas y la energía potencial asociada a la interacción entre las moléculas. La interacción entre las moléculas es más intensa en fase sólida que en fase líquida, provocando que las moléculas queden ligadas unas a otras. Esta mayor interacción de las moléculas ligadas en el sólido corresponde con una energía potencial negativa y de valor absoluto mayor que la correspondiente a las moléculas en la fase líquida. De manera que la energía potencial de interacción entre las moléculas aumenta al pasar las moléculas de fase sólida a fase líquida, aunque se mantenga inalterada la energía cinética de las moléculas (pues la temperatura no varía). Es decir, al pasar de sólido a líquido la energía interna del sistema aumenta al aumentar la energía potencial de interacción entre las moléculas, aunque se mantenga constante la energía cinética. El calor latente se debe a dos contribuciones diferentes: este aumento en la energía potencial interna del sistema y el trabajo que debe realizarse para aumentar el volumen al pasar de una fase a otra. Así, siempre que coexistan las dos fases, la sustancia se mantiene en el mismo punto en el diagrama, pero su volumen total cambia según varía el número de moles en cada fase.

Una vez que toda la sustancia se encuentra en fase líquida, un aporte adicional de calor lleva a que el sistema se aparte de la línea de coexistencia. La sustancia se adentra en la región donde la única fase en equilibrio es la fase líquida y su temperatura aumenta según se añade calor. El calor suministrado al líquido verifica una relación similar a (3.73), pero ahora para la fase líquida

$$\delta Q = n du_L + n p \left(\frac{\partial v_L}{\partial T} \right) dT$$

Siendo u_L la energía interna molar de la sustancia en fase líquida (función de la temperatura y del volumen molar v_L). Aumenta así la temperatura del sistema hasta alcanzar la línea de coexistencia entre las fases líquida y gas (esto es, la temperatura de vaporización T_V).

Cuando el sistema alcanza la línea de coexistencia líquido-vapor, desde la fase líquida, toda la sustancia está en ese momento en fase líquida. Una aportación adicional de calor lleva al cambio de fase de una cierta cantidad de sustancia. Según se aporta calor, más y más sustancia se convierte de fase líquida a fase vapor (gas), hasta un momento en que toda la sustancia se encuentra en fase vapor. Durante todo este intervalo del proceso, el estado de la sustancia sigue estando en el mismo punto del diagrama p - T (el punto sobre la línea de coexistencia líquido-vapor a la presión p_0). El aporte de calor con la sustancia en ese punto se utiliza para el cambio de fase, de manera que

$$\boxed{\delta Q = dH = L_V dn_V} \quad (3.77)$$

siendo dn_V el aumento en el número de moles en fase vapor que se produce al aportar el calor δQ . L_V es el *calor latente de vaporización molar* de la sustancia para la transformación de líquido a vapor. De manera que

$$L_V = h_V - h_L \quad (3.78)$$

Al igual que para el cambio de fase sólido-líquido, en este caso de cambio líquido a vapor, el calor latente coincide con la diferencia entre las entalpías molares de las dos fases y es el calor necesario para transformar un mol de sustancia de fase líquido a fase vapor, a presión constante. Para transformar toda la sustancia desde la fase líquida a fase vapor a presión constante, se requiere, por tanto, aportar una energía en forma de calor dada por

$$Q_V = n L_V = n(h_V - h_L) \quad (3.79)$$

De nuevo, esta energía en forma de calor es utilizada, tal como indica (3.72) en aumentar la energía interna de las moléculas y en realizar un trabajo para aumentar el volumen ocupado por el sistema. La interacción entre las moléculas es más intensa en fase líquida que en fase vapor, donde esta interacción es débil. Esta mayor interacción de las moléculas en el líquido corresponde con una energía potencial negativa y de valor absoluto mayor que la correspondiente a las moléculas en la fase vapor. De manera que la energía potencial de interacción entre las moléculas aumenta al pasar las moléculas de fase líquida a fase vapor, aunque se mantenga inalterada la energía cinética de las moléculas (pues la temperatura no varía). Es decir, al pasar de líquido a vapor, la energía interna del sistema aumenta al aumentar la energía potencial de interacción entre las moléculas, aunque se mantenga constante la energía cinética. El calor latente se debe a dos contribuciones diferentes: este aumento en la energía potencial interna del sistema y el trabajo que debe realizarse para aumentar el volumen al pasar de una fase a otra. Así, siempre que coexistan las dos fases, la sustancia se mantiene en el mismo punto en el diagrama, pero su volumen total cambia según varía el número de moles en cada fase.

Una vez que toda la sustancia se transforma en fase vapor, los aportes adicionales de calor al sistema inducen un aumento de la temperatura del sistema, de modo que su estado se separa de la línea de coexistencia líquido-vapor y penetra en la región gas, donde el sistema se presenta de nuevo en una única fase, la fase gaseosa y la temperatura del gas aumenta cuando se le aporta energía en forma de calor.

NOTAS:



3.3 Equilibrio y potenciales químicos

Entalpía de una mezcla

Para procesos que se producen a presión constante (como son todos aquellos en contacto con la atmósfera) es útil hacer uso de la entalpía del sistema, potencial termodinámico definido para un sistema homogéneo en (3.62)

$$H = U + pV$$

Cuando el sistema consiste en una mezcla de k componentes, formada por n_1 moles de material 1, n_2 moles de material 2, y n_k moles de material k , la entalpía del sistema compuesto es la suma de las entalpías de cada componente

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_k = n_1 h_1 + n_2 h_2 + \dots + n_k h_k \quad (3.80)$$

Estando dada la entalpía de cada componente por

$$H_i = U_i + p_i V_i = n_i h_i = n_i (u_i + p_i v_{e,i}) \quad (3.81)$$

Siendo h_i la entalpía molar y p_i la presión parcial del componente- i de la mezcla, V_i el volumen permitido a este componente y $v_{e,i}$ el volumen molar de cada componente de la mezcla. En el caso de una mezcla de gases, la presión total es la suma de las presiones parciales ejercidas por cada componente del gas

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k$$

Y el volumen permitido al componente- i coincide con el volumen total del sistema.

$$V = V_1 = V_2 = \dots = V_k$$

Para mezclas no uniformes, el volumen ocupado por cada componente puede ser distinto si existen regiones del sistema que no están ocupadas por alguno de sus componentes (por ejemplo, un sistema formado por una capa de aceite sobre agua).

Entalpía estándar

El nivel cero de energía y, por tanto el de entalpía, se puede elegir arbitrariamente, variando el cero de energías potenciales. Cuando se está tratando con los cambios de energía o entalpía que se producen en un sistema formado por una única sustancia, o cuya composición no cambia durante los procesos, no tiene importancia donde se toma este nivel cero de energía, pues lo que importa son los cambios que se producen en la energía o en la entalpía del sistema y no su valor absoluto. Pero, en muchos procesos, se producen mezclas de sustancias diferentes o reacciones químicas que conllevan una modificación en la composición química del sistema. En este último caso, interviene el término U_{quim} en la energía interna, que se modifica durante el proceso y es de crucial importancia establecer el cero de las energías a partir de una referencia común para todos los materiales que intervienen en el proceso, que permita incluir adecuadamente la energía potencial contenida en los enlaces moleculares.

Así, para cualquier especie química, se define la *entalpía estándar molar* a una cierta temperatura T , como una suma de dos términos, la entalpía del estado de

referencia estándar o entalpía de formación, $\Delta h_f^0(T_{ref}, p_{ref})$, y el cambio de entalpía $\Delta h_s(T)$ desde el estado estándar hasta el estado a la temperatura T . Se utiliza como presión de referencia la presión atmosférica, $p_{ref}=p_{atm}$. En lo que sigue, tomaremos la presión siempre igual a la presión atmosférica y tendremos en consideración únicamente los cambios en la entalpía debidos a cambios en la temperatura. En estos casos, de presión constantemente igual a la atmosférica, la entalpía estándar molar $h(T)$ está dada por

$$h(T) = \Delta h_f^0(T_{ref} = 298,15 \text{ K}) + \Delta h_s(T) \quad (3.82)$$

(el superíndice 0 en la expresión anterior indica que se ha tomado como el estado de referencia en el estado estándar de temperatura 25 °C ($T=298,15 \text{ K}$) y presión atmosférica ($p=1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$). La entalpía de formación Δh_f^0 incorpora la energía asociada a los enlaces químicos entre los átomos que constituyen las moléculas. Además, se adopta el *convenio de que las entalpías de formación son nulas para los elementos químicos en el estado físico (sólido, líquido o gaseoso) en que se manifiestan en el estado estándar*. Por ejemplo, la forma estable del oxígeno o del nitrógeno en la naturaleza a la presión atmosférica y temperatura estándar, es la de gases diatómicos, mientras que el helio es un gas monoatómico y el carbono es un sólido. Por tanto

$$0 = \Delta h_{f,O_2}^0(\text{gas}) = \Delta h_{f,N_2}^0(\text{gas}) = \Delta h_{f,He}^0(\text{gas}) = \Delta h_{f,C}^0(\text{sólido})... \quad (3.83)$$

Para disponer de átomos de oxígeno en el estado estándar se requiere romper el (fuerte) enlace entre los dos átomos de oxígeno en la molécula. La energía necesaria para disociar esta molécula es muy elevada; teniendo un valor a la temperatura estándar de $4'9839 \times 10^5 \text{ J/mol de O}_2$). Cuando se rompe este enlace se forman dos átomos de O, de manera que la entalpía de formación del oxígeno atómico a temperatura estándar es la mitad de esta energía de disociación

$$\Delta h_{f,O}^0 = 2,49195 \times 10^5 \text{ J/mol de O atómico}$$

Así, la entalpía de formación de una sustancia se corresponde con la energía necesaria para romper los enlaces químicos de los elementos químicos en sus estados estándar y formar nuevos enlaces entre los elementos para formar las moléculas constituyentes de la sustancia en cuestión. Es una propiedad específica para cada tipo de moléculas y su valor, para la mayor parte de las sustancias de interés, está tabulado habiéndose obtenido su valor por medidas experimentales. Algunos valores se indican en las tablas 3.8 y 3.9.

Por otra parte, el cambio de entalpía $\Delta h_s(T)$ desde la temperatura estándar T_{ref} hasta la temperatura de interés, T , está dado por

$$\Delta h_s(T) = \int_{T_{ref}}^T c_p(T) dT \quad (3.84)$$

El calor específico molar a presión constante, c_p , es normalmente una función creciente de la temperatura T . Para un gas ideal es independiente de la temperatura. Para los casos en que c_p pueda considerarse independiente de la temperatura (o considerando un valor promedio en el rango de temperatura en cuestión), la relación anterior queda simplemente

$$\Delta h_s(T) = c_p(T - T_{ref}) \quad (3.85)$$

Que será la relación que utilizaremos habitualmente cuando se indique un valor del calor específico sin dependencia de la temperatura T .

En la tabla 3.8 se indican las entalpías de formación de diversas sustancias de importancia en combustión en unidades de kilojulio por mol (se utiliza muy habitualmente el kilojulio, en lugar del julio porque la entalpía del formación de muchas sustancias de interés tiene un valor de decenas o centenas de kilojulio). Por otra parte, y meramente a efectos ilustrativos, en la tabla 3.8 se indica el valor del calor específico a dos temperaturas diferentes. Se comprueba en la mayoría de los casos, el calor específico varía apreciablemente, de modo que la aproximación de un calor específico constante que conduce a (3.85) sólo puede utilizarse haciendo uso de un valor promedio en el rango de interés del calor específico.

Sustancia	Δh_f^0 (kJ/mol)	c_p (J/mol K) a dos temperaturas diferentes $T=200$ K y $T=5000$ K
Oxígeno, O_2	0	28 y 42
Oxígeno monoatómico, O	249,195	22
Grafito, C sólido	0	5 y 27
CO	-110,541	28 y 38
CO ₂	-393,546	32 y 64
Hidrógeno, H_2	0	28 y 41
Hidrógeno atómico, H	217,979	20,786 (constante)
OH	38,986	30 y 38
H ₂ O (vapor)	-241,8	32 y 60

Tabla 3.8 Entalpías de formación y valores del calor específico a dos temperaturas diferentes, para distintas sustancias de interés en combustión

Por el convenio utilizado, la entalpía de formación de los elementos en su estado natural en condiciones estándar (O_2 , H_2 , grafito) es nula. Mientras que la entalpía de formación es positiva para los compuestos que no se observan en equilibrio en condiciones estándar, (oxígeno e hidrógeno monoatómico, OH) pues para su formación se requiere un aporte adicional de energía. Por último, para los compuestos químicos (CO , CO_2 , H_2O) que en condiciones estándar son más estables que los elementos originales, la entalpía de formación es negativa, indicando que los enlaces químicos corresponden a una energía potencial de interacción entre los átomos en la molécula que es más negativa (más intensa) y los enlaces moleculares son más fuertes y estables.

De manera que puede disminuir la energía interna de un sistema y por tanto, extraerse energía de la energía interna química de una mezcla (de los enlaces moleculares) cuando se produce una reacción química que transforma las moléculas de la mezcla en otras agrupaciones moleculares que tengan una entalpía de formación menor. Esta disminución de la entalpía de formación es el origen energético de todos los métodos de obtención de energía mediante procesos de combustión (centrales térmicas,

calderas, motores de automóviles de combustión interna, etc.) de ahí la importancia del estudio de la combustión en la obtención de energía y sus implicaciones en el medioambiente. En la tabla 3.9 se indican las entalpías de formación de algunos combustibles habituales, gas metano (el principal componente del gas natural), propano y butano, además del octano que puede utilizarse como referencia para la gasolina de automoción.

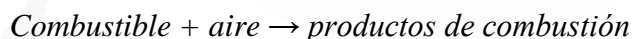
Combustible	Δh_f^0 (kJ/mol)
Metano CH ₄	-74,8
Propano, C ₃ H ₈	-103,8
Butano C ₄ H ₁₀	-124,7
Octano C ₈ H ₁₈	-208,5

Tabla 3.9 Entalpías de formación para algunos hidrocarburos

Reacciones químicas. El aire atmosférico

En una reacción química se produce un reagrupamiento de los átomos que constituyen las moléculas. A esta nueva agrupación de los átomos le corresponde una energía U_{quim} diferente de la correspondiente a las moléculas originales, de manera que se produce una redistribución de la energía entre los diferentes términos indicados en (1.34). En la mayor parte de los casos de interés, las reacciones químicas se producen en fase gaseosa, mediante la reacción del combustible con el oxígeno del aire (como la reacción de gas natural con oxígeno en una caldera o la de gasolina vaporizada en el interior del cilindro de un motor de combustión interna), aunque también existen procesos de combustión de una sustancia sólida reaccionando con un gas, tal es el caso de la combustión de carbón con el oxígeno del aire.

El aire atmosférico interviene en la mayoría de las reacciones químicas relacionadas con obtención de energía. De modo que esquemáticamente pueden describirse estos procesos de combustión como



Pero el aire atmosférico es una mezcla de diferentes gases, siendo el oxígeno el que interviene principalmente en los procesos de combustión. Salvo en entornos muy afectados por causas externas, tanto debido a causas naturales (por ejemplo, la cercanía de un volcán en erupción o la atmósfera sobre terrenos cenagosos húmedos) como a causas artificiales (ambientes industriales o ciudades muy contaminadas), la composición del aire es bastante uniforme en los primeros 100 km de altitud. Sólo varía el contenido en vapor de agua y en dióxido de carbono. El contenido de vapor de agua en la atmósfera, en porcentaje en volumen total, varía desde valores muy bajos, del orden de 0,1% en ambientes secos, hasta valores del orden de 10% en ambientes muy cálidos y húmedos. El contenido en CO₂ ha ido en aumento en los últimos años, debido a su generación en los procesos de combustión industrial, pero en porcentaje constituye una fracción muy reducida del aire en la atmósfera. En la tabla 3.10 se indica la composición aproximada del aire seco, con la masa molar aproximada de cada

constituyente y el porcentaje molar. Así de cada 100 moles de aire seco, unos 21 son de oxígeno. Como el porcentaje en oxígeno es el factor crucial en las reacciones químicas de oxidación, no es preciso en una primera estimación, mantener una composición detallada del aire en los procesos de combustión, de manera que se utiliza una composición aproximada del aire seco que se especifica en la tabla 3.11. Según esta composición aproximada (que será la que se deba utilizar en los ejercicios y problemas de este capítulo, salvo que se especifique una composición diferente), 100 moles de aire contienen 21 moles de O_2 (de masa molar 32 g/mol) y 79 moles de N_2 atmosférico (de masa molar equivalente igual a 28,174 g/mol). Nótese que al poder utilizarse la ecuación de estado de gases ideales para cada componente gaseoso del aire, el porcentaje molar coincide con el porcentaje en volumen de cada componente.

En las reacciones químicas que se analizarán en este capítulo se considera que el nitrógeno es un gas inerte que no interviene en la reacción química, jugando el papel de un diluyente cuya entalpía cambia por el cambio en la temperatura del gas. Pero, en realidad, debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en los procesos de combustión, la molécula de Nitrógeno se rompe y reacciona con el oxígeno, dando lugar a óxidos de nitrógeno que causan una contaminación importante, pues reaccionado con el vapor de agua en el aire, dan lugar a amoníaco y ácido nítrico que es arrastrado por el agua de lluvia y es uno de los causantes de la lluvia ácida. Pero, de momento, no tendremos en cuenta estos procesos y consideraremos al nitrógeno como un componente inerte del aire seco. Véase la nota insertada en la tabla 3.12.

Constituyente	Masa molar g/mol	Moles %
Nitrógeno, N_2	28,0135	78,08
Oxígeno, O_2	32	20,95
Argón, Ar	39,95	0,93
CO_2	44,1	0,036
Ne, He, CH_4 y otros		0,003

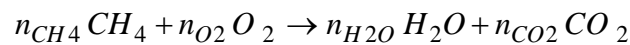
Tabla 3.10 Composición aproximada del aire seco atmosférico

Aire seco simplificado	Masa molar g/mol	Moles %
Nitrógeno atmosférico, N_2^*	28,174	79
Oxígeno, O_2	32	21
Aire	28,97	-

Tabla 3.11 Composición simplificada del aire seco atmosférico como una mezcla de nitrógeno equivalente y oxígeno

En su mayor parte el aire seco está compuesto por nitrógeno y oxígeno, de manera que a efectos prácticos, se suele utilizar una composición simplificada del aire como una mezcla binaria de oxígeno y el resto se asimila a un nitrógeno atmosférico equivalente con masa molar promediada entre los demás gases. Esta composición simplificada se indica en la tabla 3.11. Además, la atmósfera puede considerarse como una mezcla de gases ideales, donde la presión parcial de cada componente gaseoso de la atmósfera verifica la ecuación de un gas ideal con el número de moles por unidad de volumen de ese componente y también la verifica el gas atmosférico en su conjunto, siendo la presión total la suma de las presiones parciales y el número total de moles por unidad de volumen igual a la suma del número de moles por unidad de volumen de cada componente gaseoso de la atmósfera.

Una reacción química se suele representar como una única reacción global. Por ejemplo, para un estudio simplificado de la *combustión completa* del gas natural, se utiliza como esquema una reacción para el componente mayoritario (metano)



donde los coeficientes n_i indican el número de moles de cada compuesto que interviene o se produce en la reacción. Los valores de estos coeficientes de reacción son tales que por conservación, el número de átomos de cada elemento, a cada lado de la reacción, debe ser el mismo. El ajuste de la reacción consiste en calcular los valores de estos coeficientes para que se conserve el número de átomos de cada elemento y de manera que todos los coeficientes sean números enteros (aunque a veces, por extensión se pueden usar números fraccionarios sencillos, $1/2$, $1/3$,...). La conservación del número de átomos de carbono en la reacción anterior, impone la relación

$$n_{CH_4} = n_{CO_2}$$

mientras que la conservación del número de átomos de hidrógeno, y oxígeno, obliga a

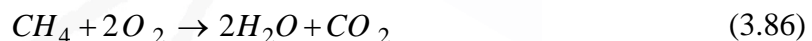
$$4n_{CH_4} = 2n_{H_2O}$$

$$2n_{O_2} = n_{H_2O} + 2n_{CO_2}$$

Estas tres ecuaciones forman un sistema algebraico de tres ecuaciones con cuatro incógnitas que permite calcular tres de ellas en función de una de ellas. La solución con los números enteros más pequeños es

$$n_{CO_2} = n_{CH_4} = 1 \quad ; \quad n_{H_2O} = n_{O_2} = 2$$

De manera que la reacción completa de metano (modelo utilizado para el gas natural) puede escribirse en la forma



Que indica que para consumir un mol de metano se requieren dos moles de oxígeno y la reacción genera dos moles de vapor de agua y un mol de dióxido de carbono.

Mezcla estequiométrica

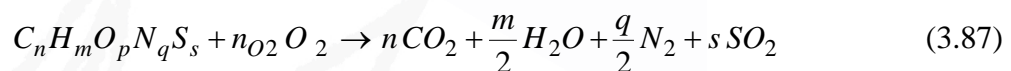
Se denomina mezcla de composición estequiométrica o simplemente *mezcla estequiométrica* a una mezcla de combustible y de oxígeno en exactamente las mismas proporciones que permiten una combustión completa del combustible sin que quede

oxígeno ni combustible sin reaccionar. Así, una mezcla estequiométrica de gas natural con oxígeno está formada por dos volúmenes de oxígeno por cada volumen de gas natural (dos moles de oxígeno por cada mol de gas natural). Una mezcla con una proporción de combustible menor a la estequiométrica se denomina *mezcla pobre* (en combustible, aunque sea rica en oxígeno) y se denomina *mezcla rica* a una mezcla con una proporción de combustible mayor que la requerida por la estequiometría. En el caso de mezclas pobres, el oxígeno en exceso queda como componente de los gases de combustión. Para mezclas ricas, la falta de oxígeno impide que la reacción se complete y provoca que los gases de combustión contengan combustible sin quemar o productos intermedios debidos a la combustión parcial del combustible.

Elemento	Producto
Carbono, C	CO ₂
Hidrógeno, H	H ₂ O
Nitrógeno, N	N ₂ (véase la nota ¹)
Azufre, S	SO ₂

Tabla 3.12 Producto de la reacción completa debido a cada elemento en la reacción con oxígeno de un combustible que contenga este elemento.

Cuando la cantidad de oxígeno en una mezcla es igual o superior a la estequiométrica, la reacción química da como resultado los productos con mayor grado de oxidación; es decir, en los productos de reacción los distintos elementos quedan formando las moléculas estables con mayor contenido de oxígeno. En la tabla 3.12 se indican los productos resultantes de la reacción química completa de un combustible que contenga cada uno de los elementos especificados en la tabla. Así, cuando el combustible contenga carbono, se genera CO₂ (y no CO). La mayoría de los combustibles fósiles están formados por carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno. De manera que la *combustión completa* de un compuesto de estos elementos, con una fórmula genérica dada por C_nH_mO_pN_qS_s, genera dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno gas (N₂), dióxido de azufre (SO₂) y vapor de agua (H₂O), pudiendo establecerse una reacción global en la forma



¹ A efectos del balance energético, para el estudio de las reacciones globales y de la determinación de la temperatura adiabática de combustión que se estudian en este apartado, no es preciso incluir aquí la formación de óxidos de nitrógeno (a partir del nitrógeno contenido en el combustible o del nitrógeno en el aire). Pero, como se verá más adelante, en estos procesos de combustión se generan además otros compuestos minoritarios; entre ellos distintos óxidos de nitrógeno, NO, NO₂ (o N₂O a temperaturas más bajas como las que se dan en lechos fluidizados) que se denotan de manera genérica como NO_x. Estos gases constituyen una pequeña fracción del total de los gases emitidos (por eso su contribución al balance es poco significativa), pero participan posteriormente en reacciones fotoquímicas que son en gran medida responsables de la contaminación en ciudades y de la formación de ozono troposférico, mientras que el N₂O es uno de los gases que contribuye al efecto invernadero.

Siendo n_{O_2} el número de moles de oxígeno molecular requeridos para la oxidación completa de un mol del combustible indicado. La conservación de oxígeno en la reacción (3.87) proporciona este valor, resultando

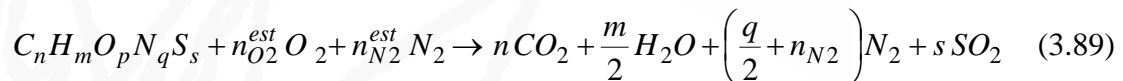
$$n_{O_2} = n + \frac{m}{4} + s - \frac{p}{2}$$

Las reacciones globales como la representada por (3.87) suponen una gran simplificación de la reacción química real. Así, un estudio detallado de la combustión de hidrógeno indica que realmente se producen diferentes reacciones químicas elementales, dando lugar a compuestos intermedios activados o radicales (átomos de hidrógeno y oxígeno, H, O, grupos OH y otros radicales y moléculas más complejas como vapor de agua oxigenada, H_2O_2), estos compuestos con orbitales atómicos sin saturar existen en la zona de reacción, pero si la reacción llega a su fin, reaccionan a su vez para dar como resultado final las moléculas más estables. Para disponer de información que permita controlar estas reacciones e incluso congelar las reacciones en un estado determinado, se precisa conocer las propiedades de cada una de estas reacciones elementales (energías de activación, velocidades de reacción). En cambio, para estudiar el proceso global de combustión y la energía liberada en el proceso de combustión, basta con hacer uso de una reacción global del tipo (3.87).

Tal como se indica en la nota de la tabla 3.10, se ha supuesto que el nitrógeno contenido en el combustible es un elemento reacciona con el oxígeno y, simplemente, se desprende como nitrógeno elemental en los gases de combustión. En realidad, a las altas temperaturas que suelen alcanzarse en las llamas se generan oxígeno y nitrógeno atómicos, que al recombinarse forman óxidos de nitrógeno en diversas proporciones, dependiendo en gran medida de las temperaturas locales. Por simplicidad, en este capítulo no tendremos en cuenta la formación de estos compuestos. Su importancia, como gases contaminantes, será discutida en el próximo capítulo.

Reacción estequiométrica en aire seco

La reacción global esquematizada en (3.87) tiene en cuenta únicamente el combustible y el oxígeno, pero la mayor parte de las reacciones químicas se producen no con oxígeno puro, sino con el oxígeno del aire. Para un estudio energético de los procesos de combustión en aire hay que tener en cuenta el nitrógeno en el aire. Una versión aproximada de estas reacciones puede realizarse tomando la composición del aire de la tabla 3.11. Así, la reacción de un combustible en aire con una cantidad estequiométrica de oxígeno en el aire, puede representarse de manera global en la forma



Siendo

$$n_{O_2}^{est} = n + \frac{m}{4} + s - \frac{p}{2} \quad ; \quad n_{N_2}^{est} = \frac{79}{21} n_{O_2}$$

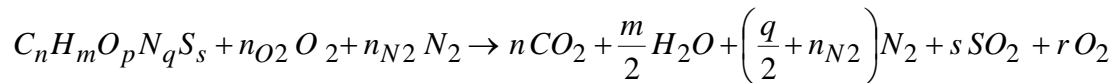
Estas relaciones, junto con (3.89) nos permiten determinar el número estequiométrico total de moles de aire seco necesario para producir la combustión completa de un mol del compuesto indicado

$$n_{aire}^{est} = n_{O_2} + n_{N_2} = \frac{100}{21} \left(n + \frac{m}{4} + s - \frac{p}{2} \right) \quad (3.90)$$

Este es el número mínimo de moles de aire requerido para producir la combustión completa de un mol del combustible indicado de manera genérica por la fórmula $C_nH_mO_pN_qS_s$.

Reacción con exceso de aire (mezclas pobres)

Cuando la combustión tiene lugar con exceso de aire (con un número de moles de aire por mol de combustible superior a la indicada en 3.90), el oxígeno en exceso sobre la cantidad estequiométrica no reacciona y debe añadirse como un componente más a la derecha de la reacción (como si fuera un producto de la reacción), de manera que el cambio global en la composición del gas debido a la reacción química puede esquematizarse como



con

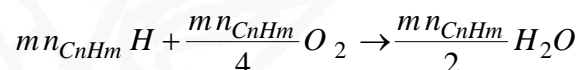
$$n_{O_2} = \frac{21}{100} n_{aire} \quad ; \quad n_{N_2} = \frac{79}{21} n_{O_2} = \frac{79}{100} n_{aire} \quad ; \quad r = n_{O_2} - n_{O_2}^{est} = \frac{21}{100} (n_{aire} - n_{aire}^{est}) \quad (3.91)$$

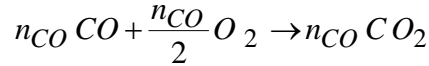
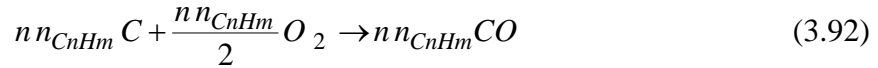
Con la cantidad de aire estequiométrico dada por (3.90). Para medir el exceso de oxígeno se suele utilizar el cociente $r/n_{O_2}^{est}$, expresado en porcentaje, que proporciona el exceso relativo de oxígeno respecto a su valor estequiométrico.

Reacción con defecto de aire (mezclas ricas)

En una mezcla rica en combustible existe un defecto de aire y hay más combustible del que puede reaccionar totalmente con la cantidad de oxígeno disponible. En este caso, de reacción incompleta, el resultado final depende de las reacciones elementales que subyacen tras la reacción global del combustible en el aire, de manera que estas reacciones elementales progresan y generan los compuestos intermedios hasta que se consume todo el oxígeno, no pudiendo tener lugar las reacciones subsecuentes que transforman posteriormente estos compuestos intermedios en los productos finales de la reacción. La composición del gas queda así congelada en el estado en que se detienen las reacciones elementales por falta de oxígeno.

Una versión simplificada de estas reacciones elementales para combustibles del tipo C_nH_m que contienen hidrógeno y carbono, consiste en considerar por separado el contenido en hidrógeno y en carbono del combustible y fijar un orden en el consumo de oxígeno. Tal que en una mezcla de $n_{C_nH_m}$ moles de este combustible con una cantidad de aire que contiene n_{O_2} moles de oxígeno diatómico, las reacciones se producen en el siguiente orden

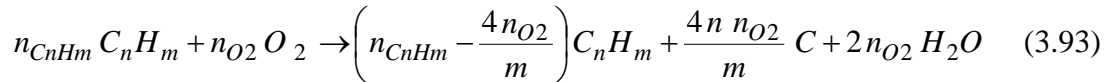




Es decir, en primer lugar los átomos de hidrógeno (de la molécula de combustible) reaccionan con el oxígeno para formar agua. Para consumir todo el hidrógeno se requieren $(m n_{CnHm}/4)$ moles de O_2 . Una vez completada la reacción de todo el hidrógeno, el carbono reacciona con el oxígeno remanente y formaría monóxido carbónico (CO). Por último, el CO reaccionaría con el oxígeno para dar CO_2 . Con defecto de oxígeno estas etapas se detendrían en el momento en que todo el oxígeno hubiera sido consumido.

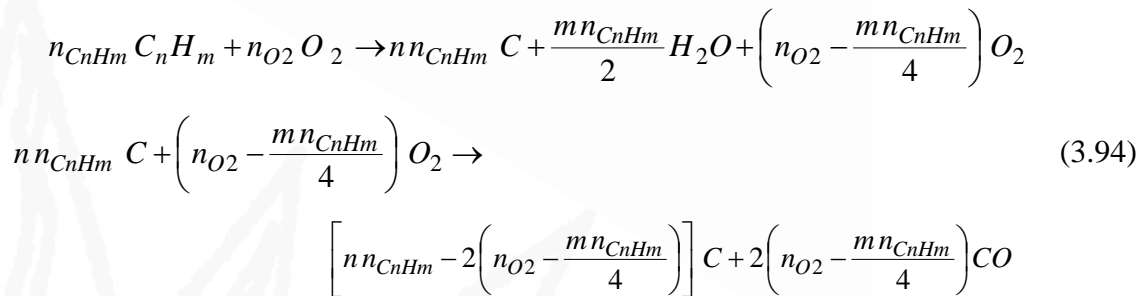
Normalmente, el defecto de oxígeno es pequeño y sólo la oxidación de CO en CO_2 queda por completar. De todas formas, a continuación, se hace un análisis exhaustivo de todos los casos posibles.

Si el número de moles de O_2 fuera menor que $(m n_{CnHm}/4)$ el necesario para completar la reacción de todo el hidrógeno, sólo reaccionarían los átomos de hidrógeno precisos para consumir el oxígeno. Es decir, en este caso la reacción del combustible con el defecto de oxígeno podría esquematizarse como

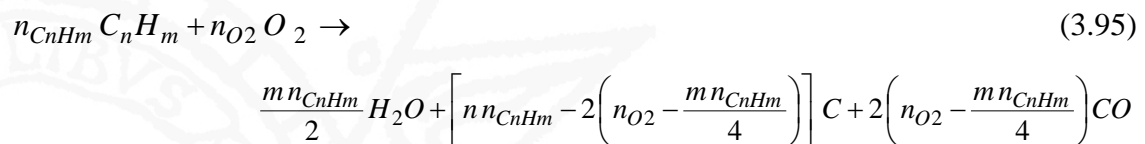


Consumiéndose así todo el oxígeno si n_{O_2} es menor que $m n_{CnHm}/4$.

En cambio, si n_{O_2} es mayor que $m n_{CnHm}/4$, la primera reacción en (3.92) se produce completa agotando todo el hidrógeno en el combustible y comienza a producirse la segunda reacción de (3.92). Si el oxígeno restante tras la reacción del hidrógeno no es suficiente para hacer que todo el carbono reaccione para dar CO, la reacción se congela sin que se complete la segunda reacción de (3.92) y el proceso global puede esquematizarse como

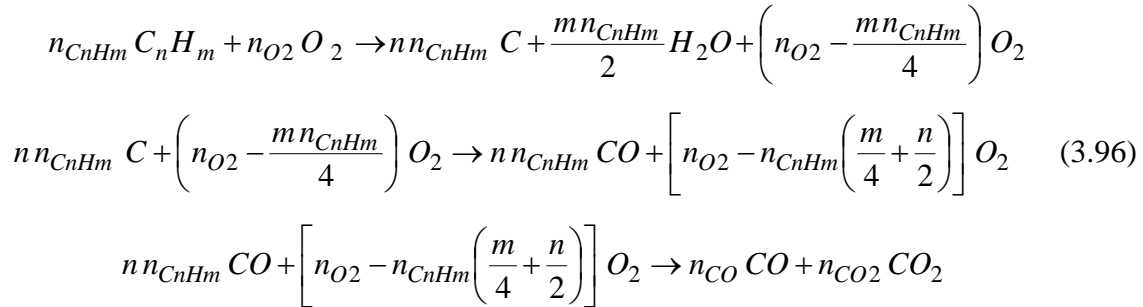


Si n_{O_2} es menor que el valor que anula el coeficiente delante del carbono en la segunda reacción de (3.94). El esquema de (3.94) indica que en la primera reacción todo el hidrógeno reacciona con oxígeno para dar vapor de agua y en la segunda el carbono en el combustible reacciona hasta consumir el resto de oxígeno. La suma de ambas reacciones corresponde con una reacción global equivalente

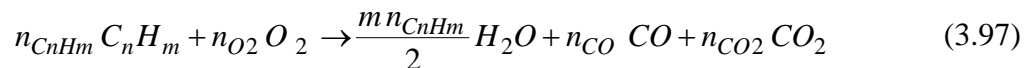


Consumiéndose según (3.95) todo el oxígeno sin que se complete la segunda reacción de (3.92).

Por otra parte, si el número de moles de oxígeno es superior y pueden completarse tanto la primera como la segunda reacción en (3.92), se inicia la tercera de las reacciones en que interviene el CO producido en la segunda reacción con el resto del oxígeno para producir CO₂ hasta que se consume todo el oxígeno. Es decir, en este caso, la reacción del combustible puede esquematizarse por tres etapas



Las tres reacciones (3.96) pueden sustituirse por una reacción global que consume todo el oxígeno disponible, cuando el número de moles de oxígeno es suficiente para llegar a completar las dos primeras etapas de (3.92), pero no la tercera etapa de (3.92). Esta reacción global puede esquematizarse en este caso como



Siendo

$$n_{CO_2} = 2 \left[n_{O_2} - n_{CnHm} \left(\frac{m}{4} + \frac{n}{2} \right) \right] ; \quad n_{CO} = n n_{CnHm} - 2 \left[n_{O_2} - n_{CnHm} \left(\frac{m}{4} + \frac{n}{2} \right) \right]$$

Cuando el número de moles de oxígeno n_{O_2} es tal que se anula el coeficiente n_{CO} indicado anteriormente, la mezcla no es rica sino estequiométrica y para valores superiores de n_{O_2} en la mezcla, esta mezcla es pobre en combustible.

Reacciones químicas a presión constante

La ventaja de utilizar la entalpía en procesos a presión constante reside en que para estos procesos

$$dH = \delta Q \quad \text{a } p \text{ constante}$$

Los cambios de entalpía coinciden con el intercambio de energía en forma de calor del sistema con los alrededores.

Tal es el caso estudiado en el capítulo anterior de cambios de fase a presión constante, donde el calor latente específico para provocar el cambio de fase de un mol de la sustancia a presión constante coincide con la diferencia en la entalpía molar de ambas fases (relaciones 3.75 y 3.78).

También en las reacciones químicas que ocurren a presión constante el uso de la entalpía de la mezcla es de gran utilidad, pues *cundo no se produce intercambio de energía en forma de calor con el exterior, la relación anterior obliga a que la entalpía total se mantenga constante*. Es decir,

$$H_{\text{reac}}(T_{\text{inicial}}) = H_{\text{prod}}(T_{\text{final}}) \quad (3.98)$$

cuando la reacción se produce a *presión constante y en condiciones adiabáticas*.

La relación (3.98) es la aplicación del primer principio de la termodinámica a un proceso isobárico y adiabático y es de gran utilidad práctica en combustión. Establece la igualdad de la entalpía de dos sistemas de composición diferente y a temperaturas diferentes. Antes de la reacción química, el sistema es una mezcla reactiva formada por los reactantes y las sustancias inertes que no intervienen en la reacción química, encontrándose a una cierta temperatura inicial T_{inicial} y teniendo la mezcla reactiva una entalpía total $H_{\text{reac}}(T_{\text{inicial}})$. Después de la reacción, la mezcla está formada por los productos de la reacción y los elementos inertes que se mantienen inalterados; la mezcla se encuentra a una temperatura final T_{final} y su entalpía total es $H_{\text{prod}}(T_{\text{final}})$. Una vez que se conoce la reacción química global que ha tenido lugar, se puede determinar la composición química de la mezcla tras la reacción. Posteriormente, a partir de las entalpías de formación y calores molares a presión constante se determina por (3.80) la entalpía total antes de la reacción $H_{\text{reac}}(T_{\text{inicial}})$ y la entalpía total después de la reacción $H_{\text{prod}}(T_{\text{final}})$. La igualdad entre ambas entalpías permite determinar la temperatura final, T_{final} que es la *temperatura adiabática de combustión*.

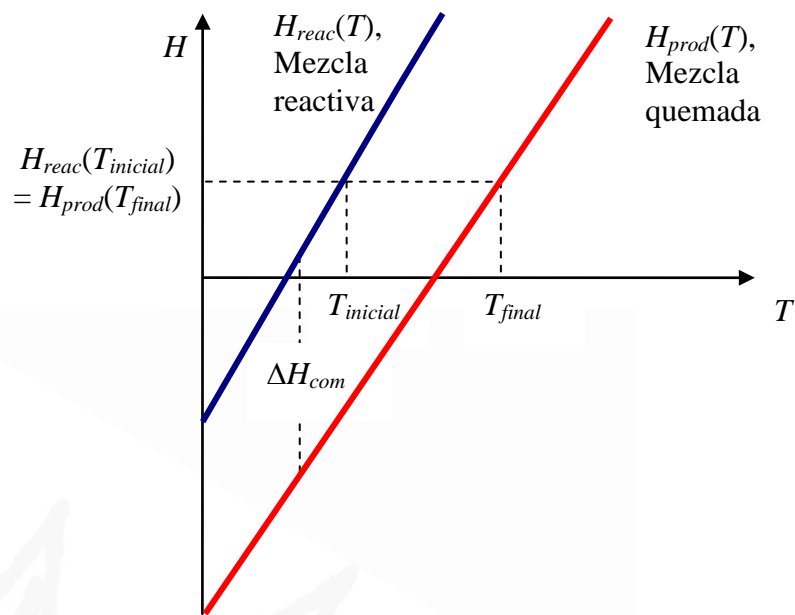


Figura 3.17 Entalpía de la mezcla reactiva H_{reac} y de la mezcla quemada H_{prod} . La diferencia entre ambas a una temperatura dada es la entalpía de combustión, $\Delta H_{\text{com}}(T)$.

Una gráfica de la entalpía de la mezcla reactiva H_{reac} (compuesta por sustancias inertes y los reactantes) y de la mezcla quemada H_{prod} (con las mismas sustancias inertes y los productos de la combustión), se esquematiza en la figura 3.17. La entalpía total en cada mezcla está dada por (3.80) siendo las n_i los moles de cada componente de la mezcla y h_i la entalpía molar de dicho componente. Para cada componente de la mezcla,

la entalpía molar h_i está dada por la relación (3.82), siendo Δh_f^0 la entalpía de formación de esa sustancia y $\Delta h_s(T)$ el cambio de entalpía de un mol de este componente, desde el estado estándar hasta la temperatura de la mezcla, que está dado por (3.84) (que cuando c_p puede considerarse constante, se simplifica a 3.85). Así, puesto que c_p es siempre positivo, la entalpía de cada componente (y por tanto, la entalpía total de una mezcla) aumenta con la temperatura. Para una reacción química exotérmica, a una temperatura dada, la entalpía de la mezcla quemada H_{prod} es menor que la entalpía de la mezcla reactiva H_{reac} . Partiendo de una mezcla reactiva que se encuentra a una temperatura inicial $T_{inicial}$, cuando la reacción química se produce a presión constante y en condiciones adiabáticas (sin intercambio de calor con los alrededores), la entalpía total se mantiene constante. Para que la entalpía de la mezcla quemada sea igual a la entalpía de la mezcla reactiva, la temperatura debe aumentar hasta alcanzar la temperatura adiabática de combustión T_{final} , tal como se indica en la figura 3.17.

Entalpía de combustión

La entalpía de combustión se define como la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactantes

$$\Delta H_{comb}(T) = H_{prod}(T) - H_{reac}(T) \quad (3.99)$$

En el esquema de la figura 3.17 $\Delta H_{com}(T)$ es la distancia vertical entre la curva de entalpía de la mezcla quemada y la entalpía de la mezcla reactiva. Es una magnitud que depende de la temperatura, aunque habitualmente se utiliza el término de entalpía de combustión para denotar la diferencia de entalpía entre los productos y los reactantes en condiciones estándar ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$).

Combustible	Fórmula química	Masa molecular g/mol	Entalpía de combustión específica, Δh kJ/mol
Metano	CH ₄	16,04	-802
Etano	C ₂ H ₆	30,07	-1428
Eteno	C ₂ H ₄	28,05	-1323
Acetileno	C ₂ H ₂	26,04	-1256
Octano	C ₈ H ₁₈	114,23	-5116

Tabla 3.13 Propiedades de algunos combustibles. Los valores de las entalpías de combustión suponen que todos los compuestos están en fase gas.

A efectos prácticos, se suele utilizar la entalpía de combustión por mol de combustible (tabla 3.13) o la entalpía de combustión por unidad de masa de combustible

$$\Delta h_{comb,masa} = \frac{\Delta H_{comb}}{M_{fuel}} \quad (3.100)$$

que nos proporciona la energía química disponible en un combustible, por unidad de masa del combustible, un factor determinante en multitud de aplicaciones (cohetes, aviones) donde el consumo de energía en el proceso está ligado a la masa total del objeto que debe desplazarse.

Temperatura adiabática de combustión

Por simplicidad se considera en este apartado que las mezclas están formadas por especies que tienen un calor específico c_p independiente de la temperatura. La extensión para tener en cuenta la dependencia de c_p con la temperatura es sencilla, pero conlleva a unas expresiones más farragosas y a un cálculo bastante más complejo, al tener que evaluar integrales del tipo (3.84).

Dada una mezcla reactiva formada por j componentes (r especies reactivas más i especies inertes, tal que $j = r + i$), la entalpía total de la mezcla reactiva es

$$H_{reac}(T) = \sum_{k=1}^j n_k h_k(T)$$

Estando la suma extendida sobre las j componentes de la mezcla (especies inertes y especies reactivas). La suma anterior puede separarse en dos contribuciones, una debida a las especies reactivas y otra a las inertes

$$H_{reac}(T) = H_r(T) + H_i(T)$$

con

$$H_r(T) = \sum_{s_r=1}^r n_{s_r} h_{s_r}(T) \quad ; \quad H_i(T) = \sum_{s_i=1}^i n_{s_i} h_{s_i}(T)$$

Por otra parte, cada una de las entalpías molares se puede expresar en la forma indicada por (3.82). Teniendo en cuenta (3.85), se puede escribir la entalpía debida a las especies reactivas en la mezcla

$$H_r(T) = \sum_{s_r=1}^r n_{s_r} \Delta h_{f,s_r}^0 + \sum_{s_r=1}^r n_{s_r} c_{p,s_r} (T - T_0)$$

Y la entalpía debida a las especies inertes

$$H_i(T) = \sum_{s_i=1}^i n_{s_i} \Delta h_{f,s_i}^0 + \sum_{s_i=1}^i n_{s_i} c_{p,s_i} (T - T_0)$$

Siendo T_0 la temperatura de referencia ($T_0 = 298,15$ K). En ambas expresiones el primer sumando es una constante asociable a la entalpía estándar de una mezcla compuesta por las especies sobre las que se extiende la suma, mientras que el segundo término incorpora la dependencia de la entalpía con la temperatura.

Como resultado de la reacción química, las especies reactivas se transforman en p especies productos, mientras que las especies inertes no se modifican (ni cambia el número de moles de cada especie inerte), de modo que la entalpía de la mezcla quemada compuesta por los productos y las especies inertes, puede escribirse como

$$H_{prod}(T) = H_p(T) + H_i(T)$$

siendo

$$H_p(T) = \sum_{s_p=1}^p n_{s_p} \Delta h_{f,s_p}^0 + \sum_{s_p=1}^p n_{s_p} c_{p,s_p} (T - T_0)$$

Estando dada la entalpía de las especies inertes $H_i(T)$ por la misma expresión que para la mezcla reactiva.

La entalpía de combustión, está dada por

$$\Delta H_{comb}(T) = H_p(T) - H_r(T)$$

Es decir, en el valor de la entalpía de combustión no aparecen las especies inertes, al tener la misma contribución en la entalpía de la mezcla reactiva que en la de la mezcla quemada (cuando se considera la misma temperatura en ambas). Nótese que en una combustión los reactantes tienen una entalpía mayor que los productos a la misma temperatura (véase la Figura 3.17), de manera que la entalpía de combustión es una cantidad negativa. Esta entalpía de combustión puede ponerse como

$$\Delta H_{comb}(T) = \Delta H_{comb}(T_0) + \sum_{s_p=1}^p n_{s_p} c_{p,s_p} (T - T_0) - \sum_{s_r=1}^r n_{s_r} c_{p,s_r} (T - T_0)$$

donde el primer término $\Delta H_{com}(T_0)$ es la diferencia entre la entalpía de formación de los productos y la entalpía de formación de los reactantes.

Para reacciones químicas a presión constante y en condiciones adiabáticas, la conservación de la entalpía total (3.98) implica que

$$H_r(T_{inicial}) + H_i(T_{inicial}) = H_p(T_{final}) + H_i(T_{final})$$

Sustrayendo de ambos miembros $H_p(T_{inicial})$ y reagrupando términos, resulta

$$\sum_{s_p=1}^p n_{s_p} c_{p,s_p} (T_{final} - T_{inicial}) + \sum_{s_i=1}^i n_{s_i} c_{p,s_i} (T_{final} - T_{inicial}) = -\Delta H_{com}(T_{inicial}) \quad (3.101)$$

Esta relación permite determinar la *temperatura adiabática de combustión*. Despejando T_{final} resulta

$$T_{final} = T_{inicial} + \frac{-\Delta H_{com}(T_{inicial})}{\sum_{s_p=1}^p n_{s_p} c_{p,s_p} + \sum_{s_i=1}^i n_{s_i} c_{p,s_i}}$$

Definiendo el calor específico medio de la mezcla de gases como

$$\bar{c}_p = \frac{\sum_{s_p=1}^p n_{s_p} c_{p,s_p} + \sum_{s_i=1}^i n_{s_i} c_{p,s_i}}{n}$$

donde

$$n = \sum_{s_p=1}^p n_{s_p} + \sum_{s_i=1}^i n_{s_i}$$

es el número total de moles en la mezcla. La expresión (3.102) para la temperatura adiabática de combustión puede escribirse como

$$T_{final} = T_{inicial} + \frac{-\Delta H_{com}(T_{inicial})}{n\bar{c}_p} \quad (3.102)$$

Nótese que la suma de los dos términos en el miembro de la izquierda de la relación (3.101) coincide con la diferencia de entalpía de la mezcla quemada (productos e inertes) entre la temperatura inicial antes del proceso de combustión y la temperatura final tras la combustión, de manera que

$$H_{prod}(T_{final}) - H_{prod}(T_{inicial}) = -\Delta H_{com}(T_{inicial})$$

Si nos olvidamos del proceso reactivo y se considera la mezcla final (de productos e inertes) a la temperatura inicial y que se transfiere una cantidad de energía en forma de calor Q a esta mezcla, mantenida a presión constante, el primer principio de la termodinámica aplicado a este proceso conduce a

$$H_{prod}(T_{final}) - H_{prod}(T_{inicial}) = Q \quad (3.103)$$

La analogía entre la ecuación (3.101) para una reacción a presión constante con la relación (3.103) para una adición de calor a un sistema a presión constante lleva a denominar a $Q = -\Delta H_{com}(T_{inicial})$ como el *calor desprendido en la reacción*. Debe tenerse en cuenta que el calor de reacción no es una energía aportada desde el exterior del sistema, sino que procede de la energía química del sistema U_{quim} que ha sido liberada en la reacción química. Parte de esta energía se ha utilizado para realizar un trabajo frente al exterior y aumentar el volumen del sistema y el resto ha sido utilizado para aumentar otros términos de la energía interna del sistema (y de ahí el aumento de temperatura). En conjunto la energía interna total del sistema disminuye en la combustión, pues ha realizado un trabajo de expansión frente a la presión exterior para aumentar su volumen y no ha intercambiado energía en forma de calor con el exterior; luego en el intercambio total de energía con sus alrededores, el sistema ha perdido energía. Se ha utilizado la energía química para realizar este trabajo y aumentar otros términos de la energía interna.

3.4 Ciclos termodinámicos. Máquinas térmicas

3.4.1. Procesos y ciclos

Un sistema puede realizar procesos en los que intercambia energía en forma de trabajo o transfiere calor con el exterior. Podemos considerar cuatro procesos elementales y enlazarlos sucesivamente (figura 3.18):

1. Un proceso adiabático ($Q_1=0$) de compresión que lleva al sistema de un estado A a un estado B, y en el que se realiza un trabajo sobre el sistema, W_1 (en virtud del criterio de signos utilizado, este trabajo es positivo).
2. Un proceso a volumen constante ($W_2=0$) con adición de calor Q_2 (positivo) al sistema que lleva al sistema del estado B al estado C.
3. Un proceso adiabático ($Q_3=0$) de expansión en que el sistema realiza un trabajo sobre el exterior, W_3 (negativo) y cambia de C a D.
4. Un proceso a volumen constante ($W_4=0$) con cesión de calor Q_4 (negativo) del sistema a los alrededores, transformando el estado del sistema de D a E.

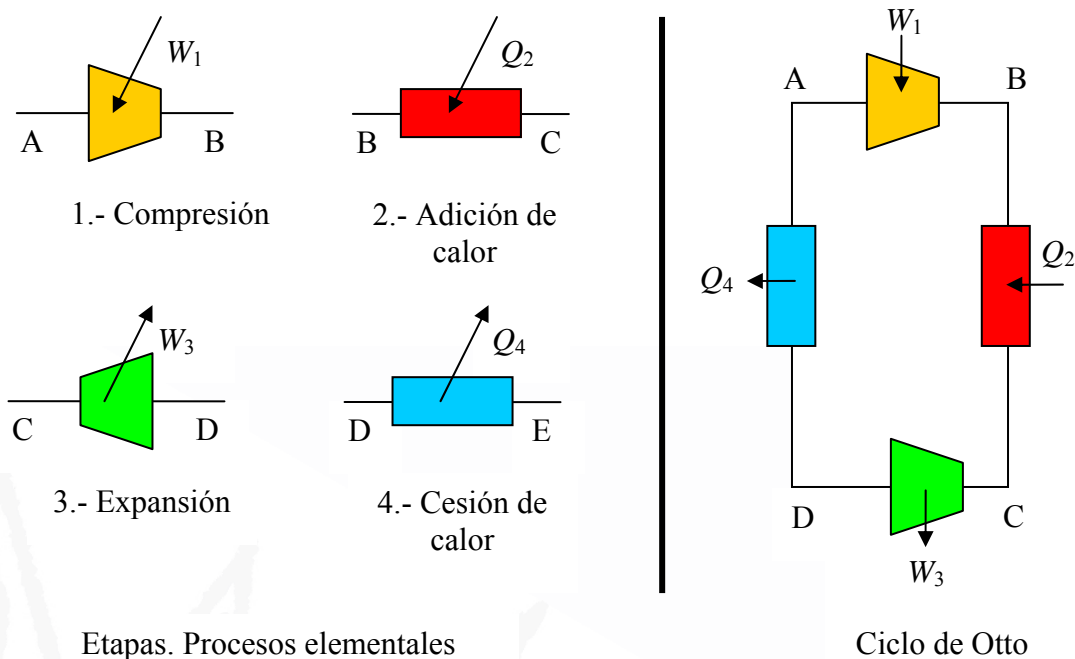


Figura 3.18 Procesos termodinámicos elementales y ciclo termodinámico construido enlazando estos procesos en etapas.

Cuando un sistema realiza varios procesos diferentes, uno tras otro, a cada proceso se le denomina una etapa. Un ciclo es una consecución de diversas etapas, cuando el estado final E se hace coincidir con el estado de partida A (véase el esquema del ciclo a la derecha de la figura 3.18). Las etapas indicadas (dos procesos adiabáticos intercalados con dos procesos a volumen constante) forman el conocido como ciclo de Otto.

Globalmente, puesto que el sistema regresa al mismo estado inicial, la energía interna del inicio (con el sistema en el estado A) coincide con la energía interna del sistema en el estado final (de nuevo, el mismo estado A), y por tanto, el primer principio de la termodinámica establece que

$$W_1 + Q_2 + W_3 + Q_4 = 0$$

En el ciclo, debe anularse la suma de todos los intercambios de energía del sistema con los demás elementos que participan en las distintas etapas del ciclo.

La realización de ciclos con aportes de calor que dan como resultado un trabajo neto realizado por el sistema constituye la base de una máquina térmica. En estos casos, definimos *el trabajo realizado por la máquina como el trabajo neto realizado por el sistema contra el exterior*; esto es, para el ciclo de Otto considerado

$$W_{ext} = -W_1 - W_3$$

el trabajo neto realizado sobre el sistema, pero cambiado de signo. Para una máquina, el trabajo W_{ext} así definido es positivo, debiendo coincidir con la suma de los aportes netos de calor al sistema

$$W_{ext} = Q_{sist} = Q_2 + Q_4$$

Para el estudio de máquinas térmicas es de gran utilidad hacer uso de un diagrama p - V donde se represente la evolución del estado del sistema a lo largo del ciclo. La figura 3.19 muestra el diagrama p - V de un ciclo de Otto con las flechas sobre cada tramo indicando el sentido del ciclo.

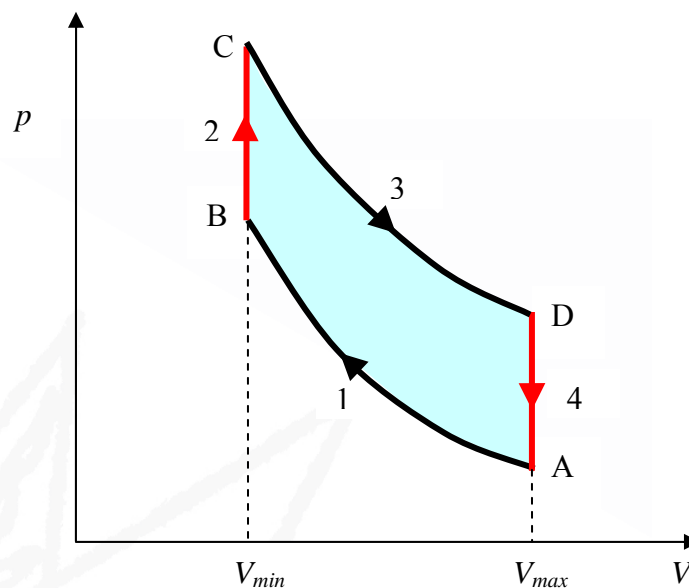


Figura 3.19 Diagrama p - V para el ciclo de Otto.

En la etapa 1, el trabajo realizado para comprimir adiabáticamente el sistema desde el volumen inicial, V_{max} , al volumen final V_{min} , ha sido

$$W_1 = - \int_{V_{max}}^{V_{min}} p dV$$

Una cantidad positiva que coincide con el área comprendida entre la curva 1 y el eje V , entre los valores V_{max} y V_{min} (véase la figura 3.12 para la compresión adiabática de un gas ideal). Por otra parte, el trabajo realizado sobre el sistema en la expansión adiabática de la etapa, 3 ha sido

$$W_3 = - \int_{V_{min}}^{V_{max}} p dV$$

En este caso, una cantidad negativa (al aumentar el volumen del sistema) pero que en valor absoluto coincide con el área comprendida entre la curva 3 y el eje V , entre los valores V_{max} y V_{min} . Al ser una adiabática a mayor presión para el mismo volumen que la adiabática de la etapa 1, en valor absoluto W_3 es mayor que W_1 . De manera que el trabajo neto realizado por el sistema sobre el exterior en el ciclo

$$W_{ext} = -W_1 - W_3$$

es una cantidad positiva y su valor coincide con la diferencia entre las dos áreas; esto es, el trabajo realizado por la máquina, en cada ciclo, coincide con el área de la superficie cerrada formada por el ciclo en el diagrama $p-V$ (área marcada en la figura 3.19).

La máquina térmica funciona porque se añade una cantidad de calor Q_2 al sistema en la etapa 2 de calentamiento a volumen constante (V_{min}). Este calor recibido es la energía recibida. Con esta energía, el sistema realiza el trabajo exterior W_{ext} y, para volver a su estado inicial, tiene que ceder el calor Q_4 enfriándose a volumen constante (V_{max}) hasta recuperar la presión inicial y su misma energía inicial. *La fuente energética del ciclo es, por tanto, la etapa 2*, donde se aporta la energía térmica al sistema. Se define el *rendimiento* (o *eficiencia*) de un ciclo termodinámico, η , como el cociente entre la energía útil y la requerida para que funcione la máquina, en el caso de una máquina térmica el *rendimiento térmico* es el trabajo neto realizado sobre el exterior, dividido por el calor aportado por la fuente energética

$$\eta = \frac{W_{ext}}{Q_{fuente}} \quad (3.103)$$

una cantidad positiva y menor que la unidad. Cuanto mayor sea este rendimiento térmico, mejor es el funcionamiento energético de la máquina en cuestión, pues se hace relativamente menor el término Q_4 que representa la energía perdida en el proceso; la energía que el sistema debe soltar para recuperar su estado inicial y poder empezar un nuevo ciclo. En el ciclo de Otto, $W_{ext} = -W_1 - W_3$, y $Q_{fuente} = Q_2$. Debe destacarse que el segundo principio de la termodinámica (página 3.25) establece que no puede existir un proceso cíclico que consista simplemente en transformar calor en trabajo; luego la energía no utilizada (Q_4 en este caso) es siempre positiva y, en una máquina térmica, η es estrictamente menor que la unidad.

Aunque se ha utilizado el ciclo de Otto para definir estas propiedades (W_{ext} , Q_{fuente} , η), los mismos conceptos pueden ser utilizados en cualquier proceso cíclico. Cualquier proceso cíclico lleva al sistema a recuperar su mismo estado inicial al terminar el ciclo, de modo que la evolución del sistema sigue una trayectoria cerrada en un diagrama $p-V$. El trabajo realizado por el sistema sobre el exterior en un ciclo es

$$W_{ext} = \oint p dV \quad (3.104)$$

la integral de $p dV$ en la trayectoria cerrada del ciclo en el diagrama $p-V$. El signo delante de la integral es positivo, pues se refiere al trabajo obtenido de la máquina en el ciclo; es decir, el realizado por el sistema sobre el exterior. Para que el resultado de la integral sea positivo, la trayectoria del ciclo en el diagrama $p-V$ debe tener el sentido de las agujas del reloj (véase la figura 3.19).

En parte del ciclo se recibe energía en forma de calor desde una fuente exterior, Q_{fuente} y en alguna otra parte del ciclo, el sistema debe ceder energía en forma de calor Q_{cedido} . De manera que tomando todas las cantidades como positivas, la conservación de la energía impone que

$$Q_{fuente} = W_{ext} + Q_{cedido} \quad (3.105)$$

La energía recibida coincide con la energía cedida por el sistema, y el rendimiento térmico del ciclo resulta ser

$$\eta = \frac{W_{ext}}{Q_{fuente}} = 1 - \frac{Q_{cedido}}{Q_{fuente}} \quad (3.106)$$

En los siguientes apartados se analizarán algunos de los ciclos más simples que constituyen la base del funcionamiento de la mayoría de las máquinas térmicas. Por otra parte, para mostrar unos cálculos sencillos, se tomará como sistema un gas ideal con propiedades (c_p , c_v) constantes. La extensión de los cálculos a sistemas con propiedades dependientes de la temperatura o con ecuaciones de estado más complejas sería directa, sin complicaciones conceptuales, aunque conllevaría el cálculo de integrales (3.104) que pueden llevar a expresiones analíticas difíciles de manejar o incluso no tener una solución analítica, requiriéndose el uso de cálculos numéricos o soluciones aproximadas.

En algunos casos, se indicarán las diferencias entre el ciclo idealizado estudiado y la máquina térmica real que puede ajustarse a este ciclo.

3.4.2. Ciclo de Otto

Desde el punto de vista energético, el ciclo de Otto es el más sencillo de todos, pues está constituido por cuatro etapas diferentes y en cada etapa sólo hay un tipo de intercambio de energía entre el sistema y los demás elementos que puedan intervenir en el ciclo. Tal como se ha indicado en el apartado anterior (figuras 3.18 y 3.19) está formado por dos procesos adiabáticos intercalados con dos procesos isócoros (a volumen constante), trabajando entre un volumen máximo y un volumen mínimo del sistema. El ciclo de Otto esquematiza el funcionamiento de un motor de gasolina, con las siguientes etapas.

1. El movimiento del pistón en el interior del cilindro comprime la mezcla del aire con el combustible, desde el volumen inicial V_{max} al volumen final V_{min} . Durante esta etapa no se produce intercambio de energía en forma de calor ($Q_1=0$) y la compresión realiza un trabajo sobre el sistema, W_1 (en virtud del criterio de signos utilizado, este trabajo es positivo).

2. Cuando la mezcla está comprimida, la bujía produce una descarga eléctrica que inicia la combustión de la mezcla reactiva. La energía asociada con la chispa de la bujía es muy pequeña, su finalidad es provocar la ignición (el inicio de la reacción), pero puede despreciarse para el cálculo de los intercambios energéticos. La reacción química se realiza en un tiempo corto y el volumen del gas no cambia, prácticamente, desde que se inicia hasta que consume todo el combustible. De modo que el proceso es a volumen constante. Además, tal como se ha indicado previamente, al relacionar (3.101) con (3.102), el proceso de combustión es equivalente a la transferencia de energía en forma de calor a la mezcla quemada, estando el calor transferido a la mezcla quemada relacionado con la entalpía de combustión de la mezcla reactiva. En resumen, esta etapa puede asimilarse al proceso a volumen constante ($W_2=0$) que aporta la energía en forma de calor Q_{fuente} (positivo) para el funcionamiento de la máquina.
3. El aumento de presión, debido al aumento de temperatura de la mezcla quemada impulsa el retroceso del pistón. El gas se expande sin intercambio de calor con el exterior ($Q_3=0$) hasta ocupar todo el volumen del cilindro, V_{max} .
4. Se tiene que cerrar el ciclo, pero no basta con enfriar el gas pues su composición ha cambiado, no recuperándose con un mero enfriamiento la composición inicial. Además, el gas no puede ser utilizado en un segundo ciclo, ya se ha consumido su energía química y no puede ser utilizado de nuevo, debe ser reemplazado por una nueva mezcla de aire con gasolina. Así, se deja escapar el gas quemado a alta temperatura escapando a la atmósfera y se introduce una nueva mezcla a temperatura ambiente. Este cambio de gases quemados a alta temperatura por gases reactivos fríos es equivalente a un enfriamiento del gas contenido en el cilindro.

El motor, por tanto, no es un auténtico ciclo, la gasolina se consume y los gases quemados se expulsan, debiendo ser sustituidos por una nueva mezcla reactiva. Pero, cada etapa del funcionamiento del motor puede analizarse como la etapa equivalente del ciclo de Otto. La eficiencia (rendimiento térmico) del motor está dada por la del ciclo de Otto equivalente, pues sigue siendo la fracción de energía puesta en juego (el calor desprendido en la reacción) que se utiliza para transformarse en trabajo neto (el trabajo realizado para impulsar hacia atrás el pistón, menos el trabajo que realiza el pistón para comprimir el gas). Y este trabajo neto es la energía mecánica que trasmite la máquina en cada ciclo.

Volviendo al ciclo de Otto ideal, mostrado en la figura 3.19, veamos el valor de los intercambios energéticos en cada etapa considerando que el gas se comporta como ideal. En la primera etapa de A a B, el trabajo de compresión adiabática se calcula como en (3.70) y puede escribirse en la forma

$$W_1 = \frac{p_A V_{max}}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

Como $\gamma = c_p/c_v = 1 + R/c_v$, γ es mayor que la unidad y W_1 es positivo, puesto que el volumen ha disminuido, $V_{max} > V_{min}$. Al final de esta etapa 1, la presión y la temperatura del gas están relacionadas con los valores iniciales por (3.68) y (3.67)

$$p_B = p_A \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^\gamma \quad ; \quad T_B = T_A \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^{\gamma-1}$$

En la segunda etapa, de B a C, se transfiere al sistema una energía en forma de calor Q_2 para aumentar la presión del gas desde el valor p_B al valor p_C , a volumen constante V_{\min} . De manera que

$$W_2 = 0 \quad ; \quad E_C - E_B = Q_2 \quad ; \quad Q_2 = n c_V (T_C - T_B) = \frac{c_V}{R} (p_C - p_B) V_{\min}$$

Esta última relación permite determinar la presión al final de la etapa, en función del calor recibido

$$p_C = p_B + \frac{RQ}{c_V V_{\min}} = p_A \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^\gamma + \frac{RQ}{c_V V_{\min}}$$

En la tercera etapa, de C a D, el trabajo realizado sobre el gas en la expansión adiabática se calcula, de nuevo como en (3.70) y puede escribirse en la forma

$$W_3 = \frac{p_C V_{\min}}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = - \frac{p_D V_{\max}}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

Al final de esta etapa 3, la presión del gas en D está relacionada con la presión en C por (3.68) y (3.67), de modo que

$$p_D = p_C \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^\gamma = p_A + \frac{RQ}{c_V V_{\min}} \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^\gamma$$

En la cuarta etapa se recuperan las condiciones iniciales, mediante una cesión de calor del sistema hacia el exterior que reduce su temperatura y presión, manteniéndose el volumen constante.

El trabajo neto realizado por el sistema sobre el exterior, en el ciclo, ha sido

$$W_{ext} = -W_1 - W_3 = \frac{(p_D - p_A) V_{\max}}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

Que teniendo en cuenta las relaciones obtenidas anteriormente, puede escribirse como

$$W_{ext} = Q_2 \left[1 - \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^{\gamma-1} \right]$$

En definitiva, el rendimiento térmico (eficiencia) del ciclo de Otto es

$$\boxed{\eta = \frac{W_{ext}}{Q_{fuente}} = \frac{W_{ext}}{Q_2} = 1 - \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^{\gamma-1}}$$

menor que la unidad. Si se considera el aire como un gas ideal diatómico, pues en su mayor parte está formado por nitrógeno, N_2 , los calores específicos y el coeficiente adiabático son

$$c_{V,diatomico} = \frac{5R}{2} \quad ; \quad c_{p,diatomico} = \frac{7R}{2} \quad ; \quad \gamma_{diatomico} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1,4$$

Así, la eficiencia (rendimiento térmico) de una máquina térmica que funciona siguiendo un ciclo Otto depende sólo de la relación de compresión (cociente entre el volumen máximo y el volumen mínimo) y del coeficiente adiabático del gas. Esta relación de compresión es la característica de funcionamiento de un motor de combustión interna, basado en este ciclo, con estos volúmenes máximo y mínimo permitidos a la mezcla reactiva al desplazarse el pistón en el interior del cilindro. Es fácil comprobar que la temperatura máxima se alcanza en el punto C, mientras que el estado A corresponde a la temperatura mínima durante el ciclo

$$T_{\max} = T_C \quad ; \quad T_{\min} = T_A$$

Y haciendo uso de la relación entre la temperatura y el volumen (3.67) en el proceso adiabático de la etapa 3, se obtiene

$$\left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_D}{T_C} = \frac{T_D}{T_{\max}} > \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

En definitiva, para el rendimiento térmico del ciclo, se tiene

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{T_D}{T_C} < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

De modo que, dada una temperatura mínima T_A , fijada por la temperatura de entrada de la mezcla reactiva en el cilindro (normalmente la temperatura ambiente), un aumento de la relación de compresión para mejorar el rendimiento del motor conlleva a un aumento de la temperatura máxima que se alcanza en el ciclo. Los materiales del motor están sometidos a fuertes diferencias de temperatura durante el funcionamiento que causan dilataciones y compresiones del material. Estos cambios de volumen, inducidos por cambios de temperatura, provocan tensiones en los sólidos tanto más intensas cuanto mayores sean las diferencias de temperatura. La resistencia del material a estas tensiones condiciona la durabilidad del motor y por ende el valor máximo de la relación de compresión en el ciclo. En los motores de automóviles la relación de compresión es del orden de 8 ($V_{\max}/V_{\min}=8$) y la eficiencia de un motor real es siempre menor que la del ciclo ideal, debido a otras pérdidas térmicas no consideradas en el ciclo modelo (pues los procesos de cambios de presión que son adiabáticos en el modelo ideal llevan asociados unas pérdidas térmicas ineludibles en el motor real), de modo que la eficiencia máxima de un motor con esa relación de compresión es del orden de 0,43. Es decir, el motor de un automóvil es una máquina que transforma un máximo del 43% de la energía química del combustible en energía mecánica.

En un motor de cuatro tiempos (admisión, compresión, expansión y escape), estas cuatro fases no corresponden a las cuatro etapas del ciclo Otto. Para completar los cuatro tiempos, el pistón realiza dos oscilaciones completas en el cilindro.

1.1 Estado A del ciclo. El pistón se encuentra en la parte más atrasada con el volumen máximo y lleno de mezcla reactiva de aire con gasolina vaporizada. Empieza la etapa 1 del ciclo de Otto y el pistón comprime la mezcla hasta el volumen mínimo (estado B), aumentando la presión y la temperatura de la mezcla. Así, el tiempo de compresión del motor coincide con la etapa 1 del ciclo de Otto

1.2 Etapa 2 del ciclo de Otto. Poco antes de terminar la fase 1.1 la chispa de la bujía provoca la ignición de la mezcla. La reacción química progresa muy rápidamente de manera que durante la combustión el pistón se mueve muy poco y el volumen se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso de combustión. La presión aumenta debido al aumento de temperatura en el gas. Esta etapa se produce muy rápidamente y corresponde a una fase intermedia entre la compresión y la expansión del motor.

1.3 El aumento de presión en el gas empuja al pistón en su retroceso y se comunica a otros elementos del motor la energía en forma de trabajo precisa para el funcionamiento del motor. Tiempo de expansión del motor que coincide con la etapa 3 del ciclo de Otto. El pistón retrocede hasta dejar el máximo volumen permitido. El conjunto de estas tres fases 1.1, 1.2 y 1.3 se realiza mientras el pistón realiza una oscilación completa volviendo el pistón tras la fase 1.3, a la posición que tenía al inicio de la fase 1.1

2.1 Así, al final de la fase 1.3, en el cilindro, el pistón se encuentra en su posición más baja y en su interior se encuentra un gas quemado ya utilizado y que debe ser expulsado de la cámara. El pistón empuja el gas en su avance y se abre la válvula de escape por donde se expulsa el aire quemado al sistema de escape. Esta fase corresponde con el tiempo de escape del motor de cuatro tiempos. Cuando el pistón alcanza su posición más elevada y el volumen ha quedado reducido al mínimo se ha expulsado el gas quemado. Se cierra la válvula de escape.

2.2 Cuando el pistón comienza a retroceder, se abre la válvula de admisión para permitir la entrada de una nueva cantidad de aire del exterior y se inyecta la gasolina (en los motores actuales, la inyección de gasolina se produce en una zona anterior, antes de la entrada del motor y en el motor entra ya una mezcla reactiva de aire y gasolina). La mezcla entra en el cilindro según retrocede el pistón y aumenta el volumen permitido. Poco antes de alcanzar el volumen máximo, se cierra la válvula de admisión, completándose así el tiempo de admisión del motor, de manera que al llegar el pistón a la posición más baja, se recupera la situación del inicio de la fase 1.1. De nuevo, el conjunto de estas tres fases 2.1, 2.2 y 2.3 tiene lugar mientras el pistón realiza una oscilación completa. Estas tres fases y esta oscilación completa del pistón sirven para renovar la mezcla y, en el ciclo de Otto equivalente, corresponden las tres fases a la etapa 4 para recuperar el estado inicial tras la realización del trabajo.

En definitiva, en el transcurso de las fases indicadas, el pistón completa dos oscilaciones, la primera con los tiempos de compresión y expansión del motor (con el proceso de combustión entre medias de ambos tiempos del motor) y la segunda con los tiempos de expulsión y admisión. Sólo en una de cada dos oscilaciones se produce la combustión, necesitándose una segunda para recuperar el estado inicial, expulsando el gas quemado e introduciendo un nuevo gas reactivo.

3.4.3. Ciclo de Carnot

El ciclo termodinámico más conocido es el de Carnot que se diferencia del ciclo de Otto porque, en lugar de las dos etapas a volumen constantes, se tienen dos etapas a temperatura constante. Es decir, las etapas del ciclo de Carnot son (figura 3.20):

1. Un proceso adiabático ($Q_1=0$) de compresión que lleva al sistema de un estado A a un estado B, y en el que se realiza un trabajo sobre el sistema, W_1 (trabajo positivo sobre el sistema).
2. El sistema se pone en contacto con un foco a temperatura elevada que transfiere calor al sistema Q_2 (positivo) a temperatura constante, a la vez que el sistema realiza un trabajo sobre el exterior W_2 (negativo al ser realizado por el sistema) para mantener su temperatura constante. El estado del sistema evoluciona desde B a un estado C.
3. Un proceso adiabático ($Q_3=0$) de expansión en que el sistema realiza un trabajo sobre el exterior, W_3 (negativo) y cambia el estado del sistema de C a D.
4. El sistema se pone en contacto con un foco frío que recibe calor del sistema Q_4 (negativo) a temperatura constante, a la vez que sobre el sistema se realiza un trabajo desde el exterior W_4 (positivo al ser realizado sobre el sistema) para mantener su temperatura constante. El estado del sistema evoluciona desde el estado D a regresar al estado inicial A.

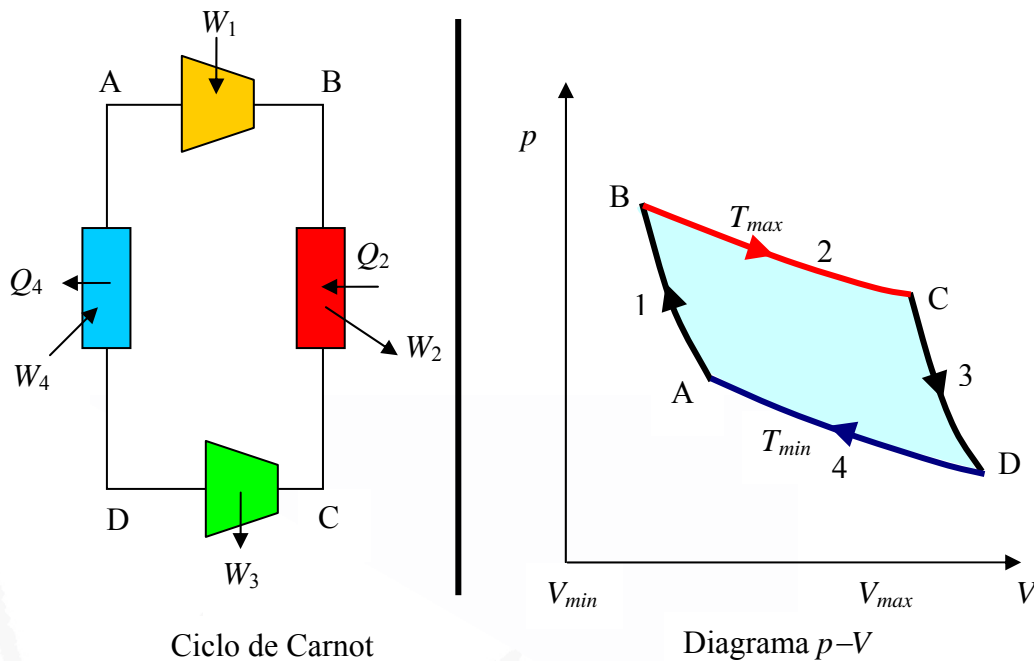


Figura 3.20 Procesos termodinámicos y diagrama $p-V$ en un ciclo de Carnot.

El ciclo de Carnot está caracterizado por las temperaturas máximas y mínimas de funcionamiento, correspondientes a las temperaturas de los focos caliente y frío de las etapas 2 y 4, respectivamente.

$$T_{\min} = T_A = T_D \quad ; \quad T_{\max} = T_B = T_C$$

La etapa 1 es análoga a la etapa 1 del ciclo de Otto. En esta primera etapa de A a B, el trabajo de compresión adiabática se calcula como en (3.70) y puede escribirse en la forma

$$W_1 = n c_V (T_B - T_A) = n c_V (T_{\max} - T_{\min})$$

W_1 es positivo, puesto que el volumen ha disminuido, $V_B > V_A$. Al final de esta etapa 1, la presión y el volumen del gas están relacionados con los valores iniciales y las temperaturas por (3.69) y (3.67)

$$p_B = p_A \left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} ; \quad V_B = V_A \left(\frac{T_{\min}}{T_{\max}} \right)^{1/(\gamma-1)}$$

La presión aumenta y el volumen disminuye en esta etapa.

En la segunda etapa, de B a C, se transfiere al sistema a temperatura constante desde un foco caliente una energía en forma de calor Q_2 , el producto pV se mantiene constante y la presión disminuye según aumenta el volumen, realizándose un trabajo W_2 sobre el exterior (negativo al ser realizado por el sistema). Al ser el proceso isoterma, el trabajo W_2 puede calcularse según se indica en (3.57). De manera que

$$E_C - E_B = 0 ; \quad Q_2 = -W_2 = n R T_{\max} \ln \frac{V_C}{V_B} > 0$$

Esta última relación permite determinar la presión y el volumen al final de la etapa, en función del calor transmitido desde el foco caliente.

$$p_C = p_B \exp \left(-\frac{Q_2}{n R T_{\max}} \right) \quad V_C = V_B \exp \left(\frac{Q_2}{n R T_{\max}} \right)$$

En la tercera etapa, de C a D, el trabajo realizado sobre el gas en la expansión adiabática se calcula, de nuevo como en (3.70) y puede escribirse en la forma

$$W_3 = n c_V (T_D - T_C) = -n c_V (T_{\max} - T_{\min})$$

En la cuarta etapa se recuperan las condiciones iniciales, mediante una cesión de calor del sistema hacia un foco frío a temperatura constante T_{\min} que reduce el volumen y aumenta la presión (pues su producto debe mantenerse constante). En esta etapa los intercambios de energía han sido

$$E_A - E_D = 0 ; \quad Q_4 = -W_4 = n R T_{\min} \ln \frac{V_A}{V_D} < 0$$

Es fácil ver que

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C}$$

De modo que

$$W_1 = -W_3 = n c_V (T_{\max} - T_{\min}) ; \quad W_2 = -n R T_{\max} \ln \frac{V_C}{V_B} ; \quad W_4 = -W_2 \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

Por tanto, el trabajo neto realizado por el sistema sobre el exterior, en el ciclo, ha sido

$$W_{\text{ext}} = -W_1 - W_2 - W_3 - W_4 = n R (T_{\max} - T_{\min}) \ln \frac{V_C}{V_B}$$

En definitiva, el rendimiento del ciclo de Carnot es

$$\eta = \frac{W_{ext}}{Q_{fuente}} = \frac{W_{ext}}{Q_2} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

El segundo principio de la termodinámica aplicado a un ciclo indicaría que el máximo rendimiento posible (la máxima transformación del calor recibido desde una fuente en trabajo realizado sobre el exterior) está dado por la expresión anterior, en función de las temperaturas extremas de funcionamiento del ciclo. De modo que el ciclo de Carnot es el que proporciona el mayor rendimiento térmico posible.

La relación anterior muestra que las únicas condiciones en que puede obtenerse un rendimiento del cien por cien son aquellas en que la temperatura máxima tiende a infinito, o cuando la temperatura mínima se acerca al cero absoluto de temperaturas. Ninguna de estas dos condiciones puede alcanzarse realmente, de modo que cualquier máquina térmica funciona con un rendimiento térmico menor a la unidad. La mejora en el rendimiento de las máquinas térmicas actuales se ha alcanzado aumentando la temperatura a la que absorben el calor. Un rango habitual de funcionamiento para una máquina de vapor puede ser la temperatura ambiente como foco frío ($T_{min}=300K$) y una temperatura de unos 2000 K para el foco caliente, dando un factor de conversión de calor en trabajo exterior del orden del 35%.

El *ciclo con vapor de agua* es tal vez el ciclo térmico más ampliamente usado, siendo un componente esencial de la mayoría de las instalaciones de generación eléctrica en el mundo. El ciclo está constituido por distintos elementos. En una caldera (etapa 2) se suministra calor para transformar el líquido en vapor, el vapor se expande adiabáticamente en una turbina de vapor (etapa 3) donde se produce el trabajo (a la turbina se acopla un generador eléctrico que transforma la energía cinética en energía eléctrica, pero este generador es un agente externo, desde el punto de vista del ciclo térmico). El vapor que abandona la caldera entra en un condensador (etapa 4) donde pierde energía en forma de calor y el vapor se condensa en líquido. El líquido pasa a una bomba (etapa 1) en donde la presión se eleva para introducir el líquido de nuevo en la caldera a alta presión. Estas son las etapas de un ciclo de Carnot con cambio de fase (de líquido a vapor en la caldera y de vapor a líquido en el condensador). Pero, dificultades de tipo práctico, impiden que la elevación de presión en la etapa 1 se lleve a cabo adiabáticamente con la fase líquida, pues requeriría comprimir el líquido a presiones enormes y la maquinaria de bombeo para realizar esta compresión sería altamente impráctica o costosa. Por otra parte, no llegar a enfriar el vapor en el condensador hasta alcanzar la fase líquida y llevar el vapor de agua directamente a la bomba no es una solución práctica, pues supone manejar una mezcla húmeda de gran volumen. En su lugar, la etapa 1 se sustituye por una compresión del líquido con adición de calor para facilitar el aumento de presión del líquido hasta su entrada en la caldera. Este ciclo modificado con la etapa 1 no adiabática, sino de realización de trabajo sobre el sistema suministrándole calor a la vez, se denomina *ciclo de Rankine* y tiene una eficiencia algo inferior al de Carnot, pues no todo el calor suministrado al sistema se transfiere a la temperatura máxima. Con este ciclo de Rankine funcionan centrales térmicas de carbón, gasoil o gas natural, donde el calor suministrado en la caldera (etapa 2) se obtiene de la combustión del combustible en aire. En la línea de escape de los gases calientes del proceso de combustión se introducen los tubos de conducción de agua, calentando los gases quemados al agua en estos intercambiadores de calor, sin mezclarse con el vapor de agua. De la misma manera en una central nuclear, la energía desprendida en la reacción nuclear se transfiere al agua que fluye en intercambiadores de calor, sin entrar en contacto con el agua ni el combustible ni los productos de la reacción nuclear. Para

reducir los riesgos de escapes radiactivos, suele diseñarse un ciclo primario que recibe el calor directamente de la energía nuclear desprendida y un ciclo secundario de vapor de agua que recibe el calor del fluido en el ciclo primario. El vapor de este ciclo secundario es el que mueve la turbina de vapor conectada al generador eléctrico.

3.4.4. Ciclo diésel

Un motor diesel funciona de manera levemente diferente a uno de gasolina, según una variante del ciclo Otto en la que se sustituye la etapa 2 de combustión (equivalente a una adición de calor desde el exterior) a volumen constante, por una etapa de combustión a presión constante. El esquema de funcionamiento se muestra en la figura 3.21.

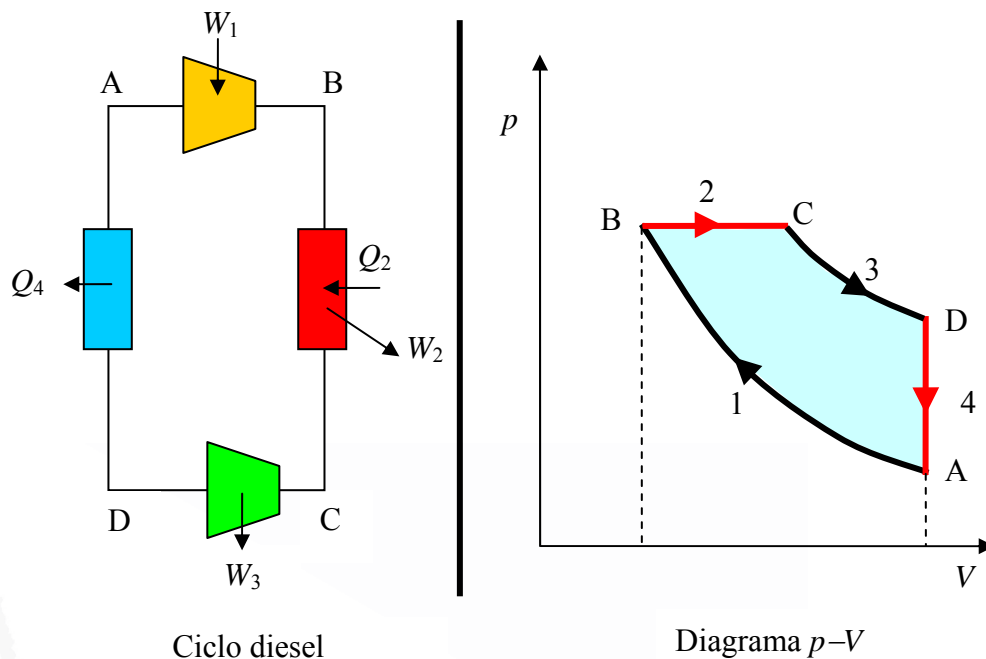


Figura 3.21 Procesos termodinámicos elementales y diagrama p - V de un ciclo diésel.

3.4.5. Ciclo Stirling

Un motor Stirling está formado por dos isothermas y dos isócoras (procesos a volumen constante). El esquema de funcionamiento se muestra en la figura 3.22.

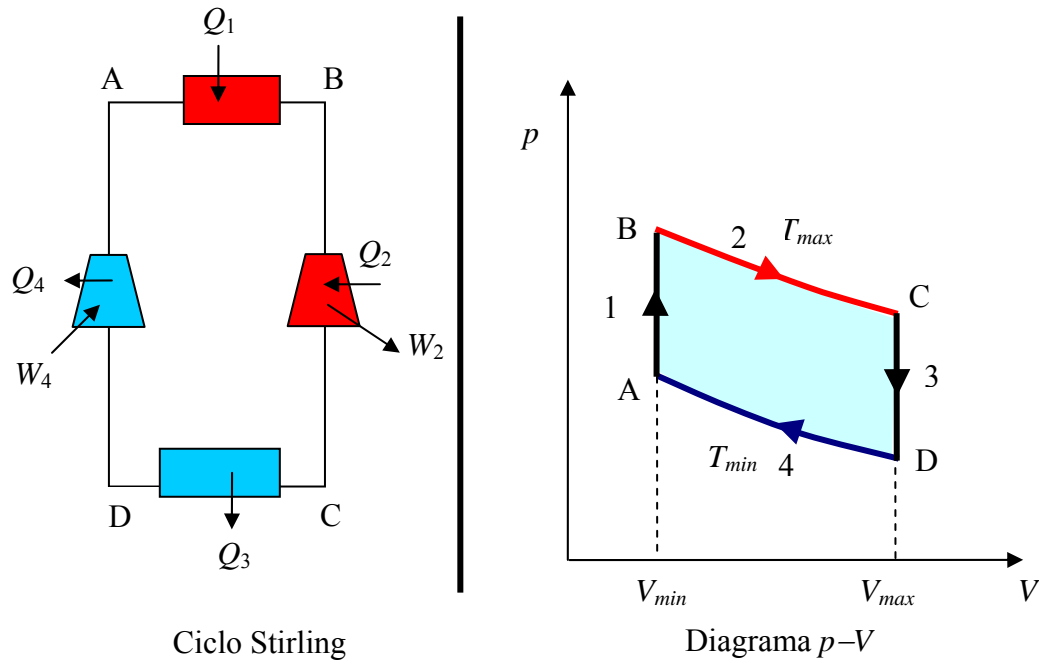


Figura 3.22 Procesos termodinámicos elementales y diagrama p-V de un ciclo Stirling.

3.4.6. Ciclo Brayton

Un ciclo Brayton está formado por dos procesos adiabáticos con dos isobáricos intercalados. Este es el ciclo en el que se basan las turbinas de gas. El esquema de funcionamiento se muestra en la figura 3.23.

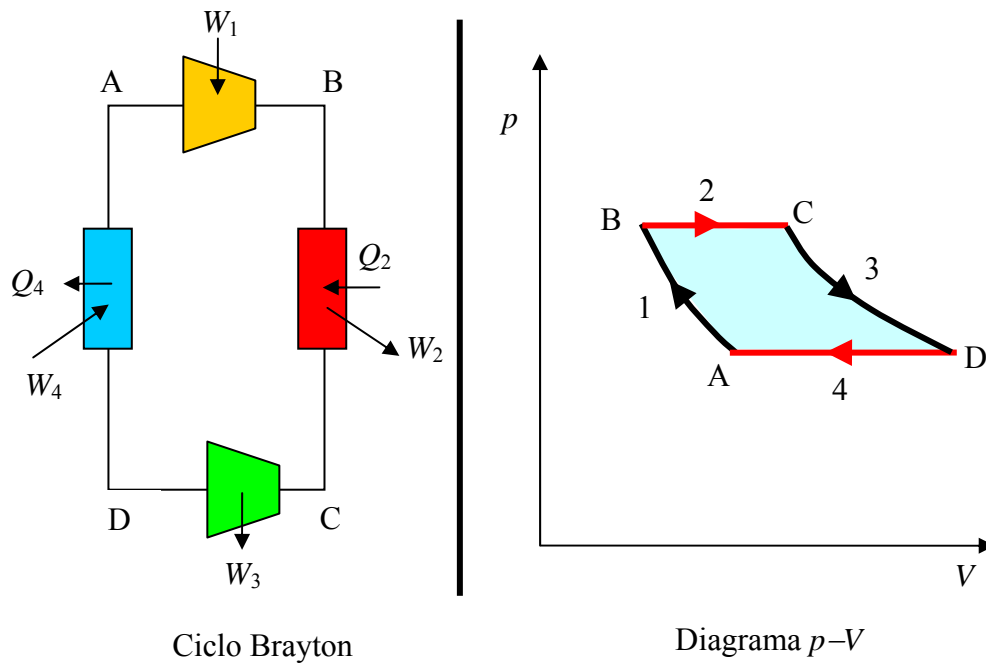


Figura 3.23 Procesos termodinámicos elementales y diagrama p - V de un ciclo Brayton.

3.4.7. Resumen de máquinas térmicas

Los ciclos anteriores tienen como etapas básicas un calentamiento del sistema recibiendo calor Q_{fuente} (cuando se encuentra el sistema en la región de temperaturas más altas), un enfriamiento con transferencia de calor $Q_{perdido}$ (en las etapas en que el sistema se encuentra en las regiones de temperaturas más bajas) y otros procesos que dan en conjunto la realización de un trabajo neto sobre el exterior W_{ext} . Esquemáticamente una máquina térmica puede representarse por la figura 3.24. La máquina recibe calor a alta temperatura, realiza un trabajo y cede calor a baja temperatura.

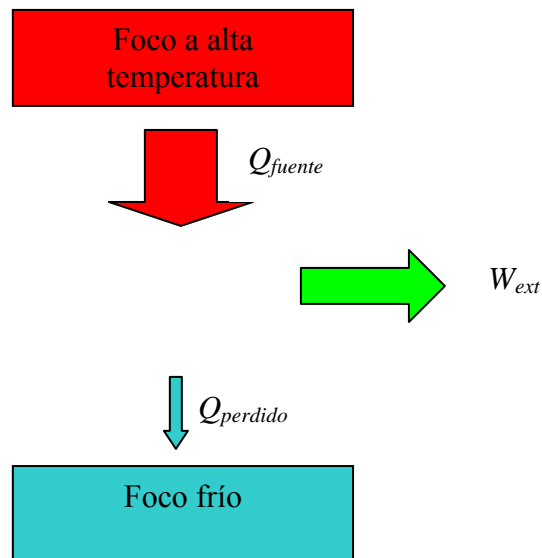


Figura 3.24 Intercambios de energía en una máquina térmica.

Tomando cada una de estas energías en valor absoluto, el comportamiento cíclico lleva a la igualdad

$$Q_{fuente} = W_{ext} + Q_{perdido}$$

Indicando que la fuente de energía es el calor suministrado a la máquina y que esta energía se transforma sólo parcialmente en trabajo, debiendo una parte perderse en el proceso de transformación de energía. El rendimiento de la máquina (eficiencia) es la fracción de energía consumida que se utiliza y para una máquina térmica se corresponde con la fracción de calor aportado al sistema que se transforma en trabajo,

$$\eta = \frac{W_{ext}}{Q_{fuente}}$$

Y la máxima eficiencia que se puede conseguir está relacionada con el cociente entre la temperatura máxima T_{max} y la temperatura mínima T_{min} alcanzadas durante el ciclo

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

Este es el rendimiento térmico que se alcanza en un ciclo de Carnot, pero en cualquier otro ciclo, la eficiencia es menor que la indicada en la relación anterior.

3.4.8. Bombas de calor y refrigeradores

En otras aplicaciones, se requiere invertir los intercambios de energía durante el ciclo esquematizados en la figura 3.24, tal que la máquina recibe un trabajo neto W_{in} desde el exterior, recibe energía en forma de calor de un foco frío y transfiere energía en forma de calor a un foco caliente (figura 3.25).

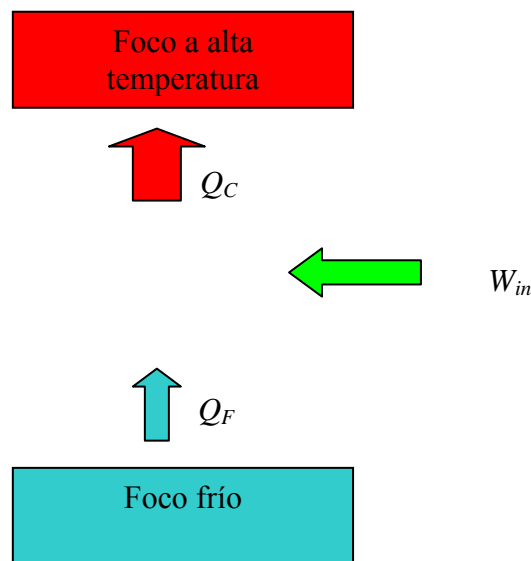


Figura 3.25 Intercambios de energía en una máquina térmica inversa (bomba de calor o refrigerador).

Tomando cada una de estas energías en valor absoluto, el comportamiento cíclico lleva a la igualdad

$$Q_C = W_{in} + Q_F$$

Siendo Q_C el calor transferido al foco caliente y Q_F el calor extraído del foco frío.

Una de estas máquinas es una *bomba de calor* de los sistemas de aire acondicionado para calentar un recinto en días fríos. La bomba de calor transfiere calor al recinto y recibe calor del exterior, aún cuando el exterior está más frío que el recinto a acondicionar. Para poder realizar esta función, la máquina consume energía eléctrica, pues en otros procesos debe recibir un trabajo neto desde los componentes del equipo de aire acondicionado. Se define el *rendimiento de una bomba de calor* β como el cociente entre la energía útil y la requerida para poder realizar el ciclo. La energía útil en una bomba de calor es el calor transferido al recinto caliente, Q_C y la fuente energética es el trabajo realizado por el exterior, W_{in} , así

$$\beta_{bomba\ de\ calor} = \frac{Q_C}{W_{in}} = 1 + \frac{Q_F}{W_{in}}$$

Una cantidad superior a la unidad. Si se utiliza un ciclo de Carnot inverso (con las flechas de evolución del estado del sistema en el diagrama p - V en sentido contrario a las indicadas en la figura 3.20; esto es, en el sentido contrario al giro de las agujas de un reloj con lo que el trabajo sobre el sistema es positivo), el *rendimiento de una bomba de calor* basado en este ciclo de Carnot inverso sería

$$\beta_{bomba\ de\ calor,\ Carnot} = \frac{T_{max}/T_{min}}{T_{max}/T_{min} - 1}$$

Por otra parte, un *refrigerador* es una máquina que extrae energía en forma de calor de un recinto frío y entrega energía en forma de calor a un recinto más caliente, para ello requiere la aportación de un trabajo desde el exterior. El motor del refrigerador enfría el interior y calienta la habitación donde se encuentra, aún cuando el interior esté más frío que la habitación. La energía útil en el refrigerador es el calor retirado del foco frío, Q_F y la fuente energética es el trabajo realizado por el exterior, W_{in} , así el *rendimiento de un refrigerador* es

$$\beta_{refrigerador} = \frac{Q_F}{W_{in}}$$

Para un refrigerador basado en un ciclo de Carnot inverso, el rendimiento sería

$$\beta_{refrigerador,\ Carnot} = \frac{1}{T_{max}/T_{min} - 1}$$

3.4.9. Máquinas reales

Los distintos ciclos termodinámicos aquí analizados constituyen la base del funcionamiento de motores y máquinas reales, pero en estas máquinas reales se requieren para su funcionamiento otras etapas (e inevitablemente ocurren otros procesos) que conllevan gastos energéticos que no han sido considerados en los anteriores ciclos ideales. Por ejemplo, el consumo de energía requerido para la inyección del combustible, las pérdidas térmicas inevitables durante las etapas que en los ciclos ideales se han considerado adiabáticas, la existencia de partes móviles que consumen energía por rozamiento (transformándola en calor que debe ser evacuado para evitar el deterioro de los materiales). En definitiva, los rendimientos anteriores de ciclos ideales son los máximos que pueden obtenerse en una máquina real basada en el ciclo en cuestión que representa teóricamente las condiciones ideales de operación de la máquina.

En este sentido, se define la *eficiencia relativa* (o *factor de utilización*) de una máquina real como el cociente entre la energía útil proporcionada por la máquina dividida por la energía útil que se obtendría en el ciclo ideal. Para una máquina térmica, la eficiencia relativa está dada por el cociente entre el trabajo real proporcionado por la máquina y el trabajo realizado sobre el exterior durante el ciclo equivalente ideal

$$\eta_{relativa} = \frac{W_{real}}{W_{ext}}$$

Siendo un factor que varía entre cero y uno, tendiendo como valor límite la unidad que corresponde al límite reversible de la máquina ideal sin pérdidas energéticas. Los avances en el diseño de máquinas y la utilización de nuevos materiales van dirigidos a aumentar el valor de esta eficiencia relativa, reduciendo el consumo mediante la minimización de las pérdidas energéticas.

Análogamente, también para una bomba de calor real o para un refrigerador, la eficiencia relativa es el trabajo que necesitaría el ciclo ideal dividido por el trabajo realmente consumido por la máquina; esto es

$$\eta_{relativa} = \frac{W_{in}}{W_{real}}$$

Siendo igualmente un factor menor que la unidad.

Los rendimientos ideales calculados en los ciclos teóricos establecen los máximos alcanzables por la máquina. En la figura 3.26 se indica el rendimiento ideal máximo para cada tipo de máquina, en función de las temperaturas máxima y mínima que se alcanzan durante el ciclo. En una máquina ideal, el rendimiento efectivo es siempre menor que el representado en la figura, debido a la eficiencia relativa que tiene en cuenta el consumo energético asociado a todos los procesos no ideales que ocurren durante el funcionamiento de la máquina.

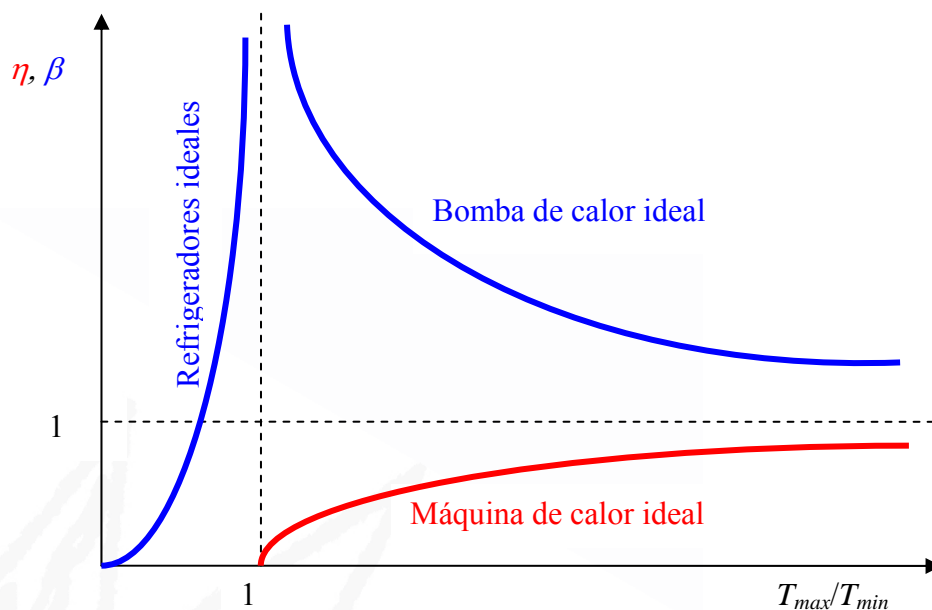


Figura 3.26 Rendimiento de máquinas ideales.