

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO

08.82.46.

CNEA-AC 30/82

REPUBLICA ARGENTINA
 COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
 Dependiente de la Presidencia de la Nación

CENTRAL NUCLEAR EMBALSE

TERMODINAMICA

Nivel Técnico

Ed. Rubén J. GROSSO

Buenos Aires

1982

TERMODINAMICA

Es la ciencia que estudia las leyes de las transformaciones de la energía.

Sus fundamentos comienzan con el desarrollo de los motores térmicos donde era necesario estudiar las transformaciones de calor en trabajo. Más tarde amplió sus campos de aplicación a otras ramas de las ciencias como física y química.

La Termodinámica permite establecer en qué dirección transcurren las diversas transformaciones físicas y químicas en las sustancias o sistemas considerados y nos pone de manifiesto las relaciones que existen entre las distintas propiedades de esos sistemas estudiados.

La Termodinámica por sí sola, no nos puede brindar ningún dato acerca de las propiedades de una sustancia, pero si se conoce algún dato, los métodos termodinámicos permiten realizar deducciones de interés. Es así como la termodinámica desarrolla todos sus métodos en base a dos leyes (principios) totalmente empíricos, una de ellas caracteriza la parte cuantitativa de las transformaciones de la energía, y la otra la parte cualitativa (dirección). Tomando estos dos principios y siguiendo métodos rigurosos de deducción se puede llegar a todas las conclusiones principales de la termodinámica.

Con el propósito de ir conociendo los conceptos primarios de la termodinámica se introducirá en forma progresiva definiciones necesarias y se comenzará estudiando magnitudes y cantidades con sistemas de unidades afines con los entes observables que son base de la termodinámica. Se entiende por entes observables todos aquellos fenómenos que ocasionan una variación en un sistema aislado y que son posibles de ser observados y cuantificados.

SISTEMAS DE UNIDADES

Para medir magnitudes físicas se emplean dos sistemas de unidades: el absoluto y el gravitacional. El primero usa como unidades fundamentales la masa, la longitud y el tiempo. El segundo reemplaza la masa por la unidad de fuerza (peso).

Entre los primeros tenemos el C.G.S. cuyas iniciales corresponden al centímetro, al gramomasa y al segundo; y el M.K.S. que corresponde al metro al kilogramo masa y al segundo.

De estas unidades podemos derivar las unidades de fuerza y trabajo en ambos sistemas.

Por Newton $F = m \cdot a$

F = Fuerza

m = masa

a = aceleración

en C.G.S. $\text{dina} = 1\text{g} \times 1 \text{ cm/sg}^2$.

o sea en forma dimensional

$$(F) = M.L.T^{-2} = \text{gr.cm.sg}^{-2} = \text{dina}$$

Trabajo es fuerza por distancia

W = trabajo

$$(W) = (F \times d) = M.L.T^{-2}.L = M.L^2.T^{-2} \\ = \text{gr.cm}^2.\text{sg}^{-2} = \text{ergio}$$

En el M.K.S. se tiene como unidad de fuerza al Newton y de trabajo al Joule.

$$(F) = M.L.T^{-2} = \text{kg.m.sg}^{-2} = \text{newton} \\ 1 \text{ newton} = 1 \text{ kg. } 1 \text{ m/sg}^2$$

$$(W) = M.L^2.T^{-2} = \text{kg.m}^2.\text{sg}^{-2} = \text{joule} \\ 1 \text{ joule} = 1 \text{ kg. } 1 \text{ m}^2/\text{sg}^2$$

Dentro del sistema gravitacional usaremos el práctico o técnico. Sus unidades fundamentales son la de longitud, la de peso y la de tiempo, que corresponden al metro, al kilogramo fuerza y al segundo.

Se notará que en lugar de masa se utiliza peso. Ambos están relacionados por la aceleración de la gravedad (g).

$$P = m \cdot g \quad g = 9.80665 \text{ m/sg}^2$$

Así vemos que si sometemos un kilogramo masa a la aceleración de la gravedad, este kilogramo masa pesará un kilogramo fuerza.

Ahora bien, este kilogramo masa no es la unidad de masa de este sistema técnico. La unidad de masa será aquella cuando $P = g$ o sea que está dada por la masa de un cuerpo cuyo peso es igual a la aceleración de la gravedad en el lugar en que se encuentra.

Así tenemos:

$$(M) = \frac{\vec{k}_g}{\text{m/sg}^2} = \frac{\vec{\text{kg.sg}}^2}{\text{m}} = \text{UTM}$$

donde UTM es la unidad técnica de masa y por lo tanto será:

$$1 \vec{\text{kg}} = 1 \text{ UTM} \times 1 \text{ m/sg}^2$$

Nótese que a las unidades de fuerza se las designa o nota con una flecha en su parte superior.

La unidad derivada de trabajo es el kilográmetro.

$$(W) = F L = 1 \text{ kg} \times 1\text{m} = 1 \text{ kgm}$$

En termodinámica para un mejor uso de bibliografías, tablas y magnitudes, se usa un sistema mixto con denominación F.M.L.T, siendo sus unidades el kilogramo fuerza, el kilogramo masa, el metro y el segundo, para la fuerza la masa, la longitud y el tiempo respectivamente.

Reemplazando el kilogramo fuerza por el Newton pasamos al sistema M.K.S.

por definición $F = \text{masa} \times \text{aceleración}$

$$\text{en C.G.S.} \quad 1 \text{ Newton} = 1 \text{ kg} \times \text{m/sg}^2$$

$$\text{en técnico} \quad 1 \text{ kg} = 1 \text{ kg} \times \underbrace{g \times \text{m/sg}^2}$$

Unidad técnica de masa

dividiendo m.a.m.

$$\frac{1 \text{ kg}}{1 \text{ Newton}} = \frac{g}{1} = gc$$

donde gc es la relación entre kg y Newton y es una constante dimensional. Si la última expresión la multiplicamos por 1 metro y tenemos presente la definición de joule nos queda:

$$gc = 9.80665 \text{ joule/kgm}$$

ENERGIA - FORMAS DE ENERGIA

Es la capacidad que posee un cuerpo para poder realizar un trabajo.

Se presenta de diferentes formas, entre ellas tenemos la potencial la cinética y la calorífica.

Energía Potencial: Es la de un cuerpo o sistema en reposo que posibilita un trabajo respecto a un nivel dado (un cuerpo a cierta altura, un resorte estirado o comprimido, un embalse de agua, etc.).

Viene expresado por:

$$E_p = m.g.h = P.h \quad h = \text{altura}$$

$$\text{en M.K.S. será: } E_p = \text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{sg}^2} \cdot \text{m} = \text{Newton} \cdot \text{m} = \text{Joule}$$

para pasar a técnico será:

$$E_p = \frac{m \cdot g \cdot h}{gc} = \frac{\text{joule}}{\text{joule/kgm}} = \text{kgm}$$

dividiendo por la masa tenemos la Energía por unidad de masa.

$$\frac{E_p}{m} = \frac{\text{Joule}}{\text{joule/kgm} \times \text{kg}} = \frac{\text{kgm}}{\text{kg}}$$

En caso de actuar fuerzas elásticas, la energía potencial se calcula por medio de la siguiente integral:

$$E_p = \int_0^h F \cdot dh$$

Siendo F la fuerza instantánea aplicada y dh el desplazamiento producido por F.

Energía Cinética: Es la energía que posee un cuerpo en movimiento en virtud de su masa y de la velocidad de su desplazamiento (una bola de billar, un caudal de agua, un proyectil, etc.).

Se expresa por $E_c = 1/2 m \cdot V^2$ $V = \text{velocidad}$
 en M.K.S. $E_c = 1/2 \text{ kg} \cdot \left(\frac{\text{m}}{\text{sg}}\right)^2 = (\text{newton} \cdot \text{m}) = \text{joule}$

pasando a técnico será:

$$E_c = \frac{1/2 \text{kg} \cdot \left(\frac{\text{m}}{\text{sg}}\right)^2}{gc} = \frac{1}{2} \frac{mV^2}{gc} = \text{kgm}$$

La E_c por unidad de masa será:

$$E_c = \frac{V^2}{2 gc} = \frac{\text{kgm}}{\text{kg}}$$

TEMPERATURA

La temperatura caracteriza el estado térmico de un cuerpo. Nuestro sentido del tacto no da una indicación relativa de ese estado. Para una indicación exacta y repetitiva se utilizan sustancias termométricas que al variar dentro de un rango (escala) dan lugar a diferentes escalas. Entre ellas tenemos:

Escala centígrada o de Celsius: Asigna el cero grado al estado térmico correspondiente al hielo en fusión a la presión atmosférica normal y el valor de cien grados a la de los vapores de agua en ebullición a igual presión.

Escala Reamur: asigna los grados cero y ochenta respectivamente a los mismos estados anteriores. Así tenemos las siguientes equivalencias:

$$0^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{R} \qquad 100^{\circ}\text{C} = 80^{\circ}\text{R}$$

Escala Fahrenheit: asigna los grados 32 y 212 para los estados mencionados. Tenemos entonces:

$$0^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{R} = 32^{\circ}\text{F} \qquad 100^{\circ}\text{C} = 80^{\circ}\text{R} = 212^{\circ}\text{F}$$

Escala centígrada absoluta o Kelvin: asignando a los grados 273,16 y 373,16 los estados mencionados. Se tendrá entonces:

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,16$$

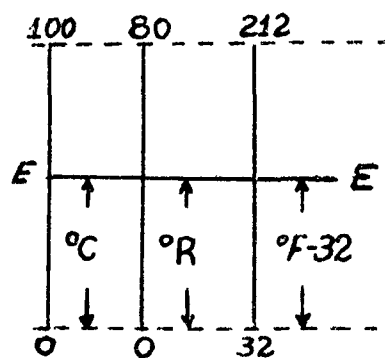
por lo que el punto cero de esta escala corresponde entonces a $-273,16^{\circ}\text{C}$ de la escala de Celsius.

Escala Fahrenheit absoluta o de Rankine: hace corresponder los grados 491,69 y 671,69. Se tiene entonces:

$^{\circ}\text{Fabs} = ^{\circ}\text{F} + 459,69$ donde 459,69 corresponde al cero absoluto en la escala Fahrenheit.

Conversión entre escalas de Temperaturas: para hallar una relación entre las diferentes escalas, fijamos un estado térmico, por ejemplo el estado E, y lo relacionamos a los puntos fijos de cada escala. Como se trata de un único estado térmico su valor es fijo e igual en las diferentes escalas. Esto nos permite relacionarlos entre sí. Así tenemos:

$$\frac{^{\circ}\text{C}}{100} = \frac{^{\circ}\text{R}}{80} = \frac{\text{F} - 32}{212 - 32} ; \quad \frac{^{\circ}\text{C}}{100} = \frac{^{\circ}\text{R}}{80} = \frac{\text{F} - 32}{180}$$



Tomando de a pares estas relaciones y operando matemáticamente se llega a expresiones aritméticas que nos permiten realizar las conversiones entre escalas de temperaturas.

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (\text{F} - 32)$$

$$^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} ^{\circ}\text{C} + 32$$

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{4} ^{\circ}\text{R}$$

$$^{\circ}\text{R} = \frac{4}{5} ^{\circ}\text{C}$$

$$^{\circ}\text{R} = \frac{4}{9} (\text{F}-32)$$

$$^{\circ}\text{F} = \frac{9}{4} \text{R} + 32$$

Entre la escala centígrada o de Celsius y la de Kelvin tenemos las siguientes relaciones.

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,16$$

$$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273,16$$

CALOR

El calor es una forma de la energía.

Al suministrar calor a un gas, se emplea parte en dilatarlo y parte en aumentar la energía interna. Este aumento de la energía interna corresponde para un gas perfecto a un aumento de la temperatura.

Al evaporar un líquido se le suministra calor, no obstante la temperatura y presión se mantienen constantes. Este calor se lo llama calor latente de vaporización y produce un aumento de volumen, ya que el vapor de agua saturado seco ocupa un volumen de 1725 dm^3 por kg, mientras que el agua líquida a igual presión ocupa 1 dm^3 por kg.

En termodinámica para medir esta forma de energía térmica (calor) se utiliza la unidad llamada caloría y un múltiplo de esta denominado kilocaloría.

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal.}$$

Para pasar de kgm a kcal tenemos la relación:

$$1 \text{ kcal} = 426,66 \text{ kgm}$$

$$\text{donde } A = \frac{1 \text{ kcal}}{426,66 \text{ kgm}} = 0,00234 \frac{\text{kcal}}{\text{kgm}}$$

siendo A el equivalente térmico de trabajo.

De esta manera las energías potenciales y cinéticas, nos quedarían expresadas como:

$$E_p = A \frac{m \cdot g \cdot h}{gc} \text{ en kcal}$$

$$E_p = A \frac{g \cdot h}{gc} \text{ en } \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \text{ (o sea por unidad de masa)}$$

$$E_c = A \frac{v^2 \cdot m}{2 gc} \text{ en kcal}$$

$$E_c = A \frac{v^2}{2gc} \text{ en } \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \text{ (también por unidad de masa)}$$

Se define a la kilocaloría como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado centígrado la temperatura de un kilogramo de agua a la presión atmosférica normal.

Una unidad muy usada de origen inglés es el Btu o British Thermal Unit y es la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado Fahrenheit una libra de agua.

$$1 \text{ Btu} = 0.252 \text{ kcal.}$$

PRESION

Es otra de las magnitudes a usar y la definimos como la fuerza ejercida por una sustancia (sólida, líquida o gaseosa) por unidad de superficie. Dicha fuerza se considera ejercida en forma perpendicular.

Conviene aclarar que la presión ejercida por una sustancia es su presión absoluta.

No se debe confundir con la sobrepresión o presión manométrica que es la diferencia entre la presión absoluta y la barométrica (presión ambiental).

Para medir la presión se utilizan varias unidades: el Pascal, el bar, el milímetro de la columna de mercurio y la atmósfera (1 kgr/cm^2).

El Pascal es la presión provocada por la fuerza de 1 (un) Newton distribuida uniformemente sobre una superficie de 1 (un) metro cuadrado.

Como $1 \text{ Newton} = 1 \text{ kg.m/sg}^2$ tenemos que:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg/m.sg}^2.$$

Además del Pascal se utilizan múltiples: el kilopascal (kPa) y el megapascal (MPa).

$$1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa} \qquad 1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$$

Las relaciones entre las distintas unidades se dan en tablas.

VOLUMEN ESPECIFICO

El volumen específico de una sustancia o cuerpo es el volumen que ocupa la unidad de masa de dicha sustancia.

Entre el volumen específico (v), la masa del cuerpo (M) y su volumen existe la relación:

$$v = \frac{V}{M} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \text{ ó } \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right)$$

DENSIDAD

La densidad (δ) resulta ser la inversa del volumen específico y es la masa que hay en la unidad de volumen.

$$\delta = \frac{M}{V} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \text{ o } \left(\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right)$$

PESO ESPECIFICO

Es el peso de sustancia que hay en la unidad de volumen de la misma.

$$\rho = \frac{P}{V} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \text{ o } \left(\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right) \quad (\text{peso específico})$$

De acuerdo a Newton la relación entre δ y ρ viene dada por:

$$\frac{\delta}{\rho} = \frac{M}{V} \frac{V}{P} = \frac{M}{M \cdot g} = \frac{1}{g}$$

$$\rho = \delta \cdot g$$

usando volumen específico (v) será $\rho = g/v$

PARAMETROS DE ESTADO

Una misma sustancia puede presentar diferentes estados (gaseoso, sólido o líquido) en distintas condiciones. Pero en condiciones invariables presenta un estado perfectamente definido. Así el agua a 400°C y presión atmosférica se presenta sólo en forma de vapor y en modo alguno como sólido o líquido. Estas características o condiciones que nos permiten definir en forma unívoca el estado de una sustancia se llaman parámetros de estado. Los parámetros de estado más convenientes y por lo tanto más usados son la temperatura, la presión absoluta y el volumen específico (o la densidad).

PROPIEDADES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

A las propiedades de una sustancia la podemos dividir en intensivas y extensivas.

Se llaman intensivas a las propiedades que no dependen de la cantidad de sustancia que hay en un sistema o volumen determinado. Ej. presión, temperatura, etc.

Las propiedades extensivas son las que dependen de la cantidad de sustancia. Ej. volumen.

Cuando una propiedad extensiva la hacemos específica o sea la referimos a la unidad de masa, pasa a ser una propiedad intensiva. Ej. volumen específico.

Vemos entonces que las propiedades intensivas son las que forman los parámetros de estado.

DIAGRAMAS DE ESTADO

Para toda sustancia, dos parámetros de estado fijan al tercero. Es decir que dados dos parámetros queda unívocamente fijado el tercero. Así tenemos que para las propiedades intensivas de temperatura y presión podemos definir:

$$T = \varphi(p, v)$$

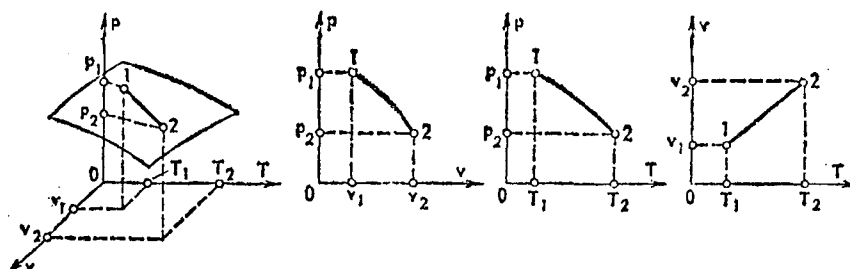
$$p = \psi(T, v)$$

$$v = \xi(p, T)$$

Esta relación entre los parámetros de estado puede escribirse en una ecuación de estado, $f(p, v, T) = 0$, y representarse en un sistema de coordenadas p , v y T en forma de una superficie termodinámica espacial.

Ahora bien, como se hace dificultoso trabajar en coordenadas espaciales, se suele usar sistemas coplanares, en los cuales se toman dos parámetros de estado cualesquiera, y el tercero se halla por la ecuación de estado o experimentalmente.

Estos diagramas o sistemas de coordenadas, suelen llamarse diagramas de estado.



NOTAS.

Cuarto estado de la materia: algunos autores suelen considerar al gas ionizado, llamado plasma, como el cuarto estado de la materia.

Magnitudes físicas. Su medición directa: magnitud física es todo ente, introducido para describir los fenómenos físicos, susceptible de definición cuantitativa, ésto es de medición.

Medir una magnitud física, significa encontrar su medida respecto a cierta magnitud física tomada como unidad de medida.

La medida se llama razón y es la relación entre la magnitud que se mide y la unidad de medida.

Ejemplo: el diámetro, $l = 70$ cm, de una rueda es una magnitud física, donde 70 es la medida de esta magnitud y el cm es la unidad.

TABLA 1
Conversión de escalas termométricas

t °C	R °R	F °F	t °C	R °R	F °F	t °C	R °R	F °F
-40	-32	-40	7	5,6	44,6	150	120	302
-39	-31,2	-38,2	8	6,4	46,4	175	140	347
-38	-30,4	-36,4	9	7,2	48,2	200	160	392
-37	-29,6	-34,6	10	8	50	225	180	437
-36	-28,8	-32,8	11	8,8	51,8	250	200	482
-35	-28	-31	12	9,6	53,6	275	220	527
-34	-27,2	-29,2	13	10,4	55,4	300	240	572
-33	-26,4	-27,4	14	11,2	57,2	325	260	617
-32	-25,6	-25,6	15	12	59	350	280	662
-31	-24,8	-23,8	16	12,8	60,8	375	300	707
-30	-24	-22	17	13,6	62,6	400	320	752
-29	-23,2	-20,2	18	14,4	64,4	425	340	797
-28	-22,4	-18,4	19	15,2	66,2	450	360	842
-27	-21,6	-16,6	20	16	68	475	380	887
-26	-20,8	-14,8	21	16,8	69,8	500	400	932
-25	-20	-13	22	17,6	71,6	525	420	977
-24	-19,2	-11,2	23	18,4	73,4	550	440	1 022
-23	-18,4	-9,4	24	19,2	75,2	575	460	1 067
-22	-17,6	-7,6	25	20	77	600	480	1 112
-21	-16,8	-5,8	26	20,8	78,8	625	500	1 157
-20	-16	-4	27	21,6	80,6	650	520	1 202
-19	-15,2	-2,2	28	22,4	82,4	675	540	1 247
-18	-14,4	-0,4	29	23,2	84,2	700	560	1 292
-17	-13,6	1,4	30	24	86	725	580	1 337
-16	-12,8	3,2	31	24,8	87,8	750	600	1 382
-15	-12	5	32	25,6	89,6	775	620	1 427
-14	-11,2	6,8	33	26,4	91,4	800	640	1 472
-13	-10,4	8,6	34	27,2	93,2	825	660	1 517
-12	-9,6	10,4	35	28	95	850	680	1 562
-11	-8,8	12,2	36	28,8	96,8	875	700	1 607
-10	-8	14	37	29,6	98,6	900	720	1 652
-9	-7,2	15,8	38	30,4	100,4	925	740	1 697
-8	-6,4	17,6	39	31,2	102,2	950	760	1 742
-7	-5,6	19,4	40	32	104	975	780	1 787
-6	-4,8	21,2	45	36	113	1 000	800	1 832
-5	-4	23	50	40	122	1 050	840	1 922
-4	-3,2	24,8	55	44	131	1 100	880	2 012
-3	-2,4	26,6	60	48	140	1 150	920	2 102
-2	-1,6	28,4	65	52	149	1 200	960	2 192
-1	-0,8	30,2	70	56	158	1 250	1 000	2 282
0	0	32	75	60	167	1 300	1 040	2 372
1	0,8	33,8	-80	64	176	1 350	1 080	2 462
2	1,6	35,6	85	68	185	1 400	1 120	2 552
3	2,4	37,4	90	72	194	1 450	1 160	2 642
4	3,2	39,2	95	76	203	1 500	1 200	2 732
5	4	41	100	80	212	1 550	1 240	2 822
6	4,8	42,8	125	100	257	1 600	1 280	2 912

Relaciones entre distintas escalas de temperatura

Nombres de las escalas	Escala de Celsius t , °C	Escala de Rankine T , °Ra	Escala de Fahrenheit t , °F	Escala de Réaumur t , °R
Escala de Celsius, °C	—	$\frac{5}{9} T \text{ °Ra} - 273,15$	$\frac{t \text{ °F} - 32}{1,8}$	$1,25 t \text{ °R}$
Escala de Rankine, °Ra	$1,8 (t \text{ °C} + 273,15)$	—	$t \text{ °F} + 459,67$	$1,8 (1,25 t \text{ °R} + 273,15)$
Escala de Fahrenheit t , °F	$1,8 t \text{ °C} + 32$	$t \text{ °Ra} - 459,67$	—	$\frac{9}{4} t \text{ °R}$
Escala de Réaumur, °R	$0,8 t \text{ °C}$	$0,8 \left(\frac{5}{9} T \text{ °Ra} - 273,15 \right)$	$\frac{4}{9} (t \text{ °F} - 32)$	—

Relaciones entre las distintas unidades de presión

Unidades	Pa	bar	kgf/cm²	mm Hg	mm H₂O
1 Pa	1	10^{-5}	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,5024 \cdot 10^{-3}$	0,102
1 bar	10^5	1	1,02	$7,5024 \cdot 10^2$	$1,02 \cdot 10^4$
1 kgf/cm²	$9,8067 \cdot 10^4$	0,98067	1	735	10^4
1 mm Hg	133	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	1	13,6
1 mm H₂O	9,8067	$9,8067 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$7,35 \cdot 10^{-2}$	1

Equivalencia entre la kilocaloria y la British Thermal Unit (Btu)

$$1 \text{ Btu} = 0,252 \text{ kcal}$$

Btu	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	0,252	0,504	0,756	1,008	1,260	1,512	1,764	2,016	2,268
10	2,52	2,772	3,024	3,276	3,528	3,780	4,032	4,284	4,536	4,788
20	5,04	5,292	5,544	5,796	6,048	6,300	6,552	6,804	7,056	7,308
30	7,56	7,812	8,064	8,316	8,568	8,820	9,072	9,324	9,576	9,828
40	10,08	10,332	10,584	10,836	11,088	11,340	11,592	11,844	12,096	12,348
50	12,60	12,852	13,104	13,356	13,608	13,860	14,112	14,364	14,616	14,868
60	15,12	15,372	15,624	15,876	16,128	16,380	16,632	16,884	17,136	17,388
70	17,64	17,892	18,144	18,396	18,648	18,900	19,152	19,404	19,656	19,908
80	20,16	20,412	20,664	20,916	21,168	21,420	21,672	21,924	22,176	22,428
90	22,68	22,932	23,184	23,436	23,688	23,940	24,192	24,444	24,696	24,948

PROBLEMAS

- 1 - Un cuerpo de una determinada masa está sometido a la acción de una fuerza gravitatoria de $62 \vec{kg}$. Calcular la masa de este cuerpo sabiendo que en el lugar en que se halla:
 - a) una masa de 20 kg. acusa un peso de $19,90 \vec{kg}$,
 - b) una masa de 20 kg está sometida a una fuerza gravitacional de $20,08 \vec{kg}$.

- 2 - Una masa de 50 kg. es colocada en una balanza de resortes y acusa un peso de $49,90 \vec{kg}$.
 - a) Determinar la aceleración de la gravedad en ese lugar,
 - b) Efectuar el mismo cálculo para un peso de $50,12 \vec{kg}$.

- 3 - Un cuerpo cuya masa vale 100 kg. está sobreelevado, con respecto a un nivel de comparación, de 5 metros. El valor de la aceleración de la gravedad local es de $9,79669 \text{ m/sg}^2$. Calcular su peso:
 - a) en newton,
 - b) en $\vec{kg}$ y su energía potencial,
 - c) en joules y
 - d) en kgm.Para el lugar elegido la relación g/g_c vale:
$$g/g_c = 0,99898 \frac{\text{m/sg}^2}{\text{newton}/\vec{kg}} \quad \text{o} \quad \frac{\text{m/sg}^2}{\text{joule/kgm}}$$

- 4 - Un cuerpo cuya masa vale 10 kg tiene una velocidad de 2 m/sg. Calcular su energía cinética,
 - a) en joules,
 - b) en kgm,
 - c) en kgm/kg.

- 5 - En un fluido refrigerante se colocan dos termómetros que marcan el mismo número de grados en distintas escalas:
 - a) los termómetros indican grados, centígrados y grados Fahrenheit,
 - b) ellos indican grados Reamur y grados Fahrenheit. Calcular para ambas situaciones la temperatura del fluido.

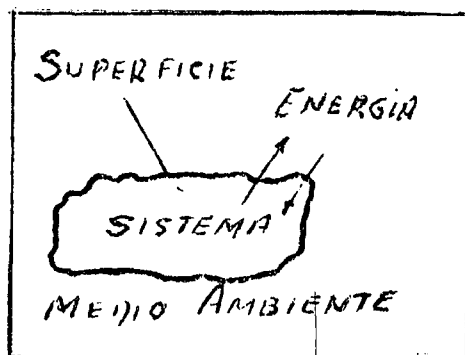
SISTEMAS- MEDIO AMBIENTE - CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS ABIERTOS,
CERRADOS, HOMOGENEOS, HETEROGENEOS- ESTADO DE UN SISTEMA. EQUILIBRIO-
TRANSFORMACIONES.

Llamaremos "sistema termodinámico" a un cuerpo o conjunto de cuerpos que están limitados por una envoltura o superficie ideal, y que además pueden interaccionar tanto entre sí como con los demás cuerpos que se hallan fuera de los límites de dicha envoltura, o sea que un sistema es / cualquier parte del universo material limitado en la forma expresada.

Llamaremos "medio ambiente" al resto del universo que se encuentra fuera de los límites o envolturas de uno o varios sistemas. También suele llamarse "medio exterior", "medio circundante" o "recipiente térmico".

Entre ambos medios, sistema y medio ambiente, pueden ocurrir intercambios de energía (mecánica, térmica), y la superficie de intercambio puede ser cualquiera, por lo que puede hacerse la elección de un sistema según convenga a los fines de estudio.

Se dice que un sistema es "aislado" cuando no cambia energía fuera de / sus límites.



Llamaremos "sistema cerrado" cuando al producirse cambios en el mismo, su masa se mantiene inalterable, es decir que la masa del sistema no cruza la envoltura o superficie límite.

En cambio llamaremos "sistema abierto" a aquel en que sí se produce un / flujo de masa a través de su envoltura.

Un sistema puede ser "homogéneo o heterogéneo". Será homogéneo cuando su composición interna es uniforme, por ejemplo un gas o mezcla de gases, un líquido puro o mezclas miscibles, un sólido puro, etc.

Será heterogéneo cuando existe más de una fase como ser vapor en presencia de un líquido.

Con el uso de ciertos parametros como bien pueden ser los parámetros de estado podemos definir el "estado de un sistema". Variando uno de estos parámetros cambia automáticamente el estado del sistema. Estas variaciones dan lugar a "transformaciones termodinámicas" o sea un conjunto de estados cambiantes, del sistema considerado.

Cuando estas variaciones de los parámetros no tienen lugar en un sistema se dice que dicho sistema presenta un "equilibrio termodinámico".

Todo sistema tiende con el tiempo a su propio equilibrio cuando las condiciones del medio ambiente no varían. Es más, si el sistema está perfectamente aislado sus condiciones no varían aún con cambios del medio ambiente.

Conviene distinguir los estados de equilibrio estable, inestable y relativamente estable.

"Equilibrio estable de un sistema" es aquel que apartado de su condición de equilibrio por cualquier acción exterior, retorna espontáneamente al mismo una vez que se suprime dicha acción exterior.

"Equilibrio inestable" es aquel que no vuelve a su estado original una vez suprimida la acción causante del cambio. Es decir en este caso el sistema pasa a un nuevo estado que es justamente el de equilibrio para ese sistema.

El estado de "equilibrio relativamente estable" es un estado en el cual el sistema puede estar durante muchísimo tiempo con la particularidad que pequeñas perturbaciones externas que provocan pequeñísimos cambios en el sistema no provocan el paso de este a otro estado. Anuladas las acciones exteriores el sistema retorna a su estado relativamente estable. Por otra parte una acción exterior más fuerte llevará al sistema a un estado de equilibrio estable.

Este estado de equilibrio suele llamarse también "estado metaestable".

Se comprueba entonces que para que un sistema se halle en equilibrio estable se deben cumplir tres condiciones a saber:

- a) un equilibrio químico que evite el cambio en la composición de ese estado;
- b) un equilibrio mecánico que evite los movimientos macroscópicos dentro del sistema o con el exterior;
- c) un equilibrio térmico para que la temperatura sea uniforme.

Las condiciones anteriores implican uniformidad de temperatura y presión en el sistema por lo que es posible usar estos parámetros para la definición del estado de ese sistema. Otras propiedades no podrán elegirse arbi

trariamente pues su valor quedará fijado por el estado del sistema y que podemos expresar en función de las variables elegidas como independientes (presión, temperatura).

O sea se verifica que: $x = f(p, t)$.

donde la propiedad x es función de p y t . Esta expresión de x constituye una "ecuación de estado" para ese sistema.

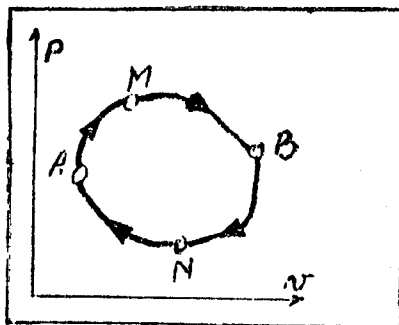
Volviendo a las transformaciones termodinámicas, estas pueden ser abiertas o cerradas, reversibles o irreversibles.

Se dice abierta cuando el sistema luego de la transformación presenta un estado final distinto al estado inicial.

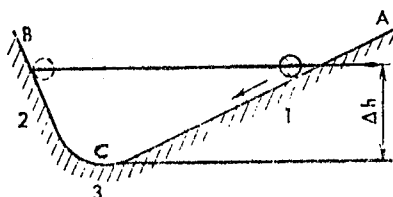
Si el estado final coincide con el inicial se dice que la transformación es cerrada y que el sistema a recorrido un ciclo.

Supongamos definir un sistema con dos parámetros, presión y volumen específico. Tenemos entonces, según figura, que AMB será una transformación abierta, mientras que si el sistema continúa del estado B al estado A por BNA, vuelve al estado inicial completando un ciclo por medio de una transformación cerrada.

Supongamos ahora dos estados del sistema por ejemplo el A y B. El sistema puede pasar del estado A al B y del B al A por el mismo camino, entonces una será el proceso directo y el otro el proceso inverso.



Ahora bien, si como resultado de una transformación en ambos sentidos el sistema retorna a su estado inicial, no provocando variaciones en el medio ambiente, diremos que dicha transformación es reversible. En estos casos la transformación inversa es como una imagen especular de la transformación directa. O sea, si en un sentido el sistema cede calor, en el otro toma exactamente la misma cantidad de calor.



En la figura se toma el ejemplo de una bola de billar desplazándose sobre planos inclinados. Si descartamos el rozamiento tanto de superficie como del aire, al soltar la bola desde un punto A (mayor energía potencial) esta oscilará indefinidamente desde el punto A al B de igual energía potencial. En el punto C tendrá la mayor energía cinética y en todos los puntos que tengan igual altura, el "estado" de la bola será el mismo. Tanto el camino directo como el inverso presentan los mismos estados.

Vemos entonces que para que suceda una transformación reversible debe / ser posible en cualquier punto de la transformación, cambiar en forma / infinitamente pequeña las condiciones del medio exterior para que se produzca el cambio de sentido. Por lo tanto en una transformación reversible debe existir, en cualquier estado y mientras se realiza la transformación, una serie continua de estados de equilibrio y por lo tanto se / realiza en una forma sumamente lenta.

Llamaremos irreversibles a las transformaciones en que al efectuarse en los sentidos directo e inverso, el sistema no retorna a su estado inicial. Se sabe por experiencia que todas las transformaciones espontáneas naturales son irreversibles, en la naturaleza no existen procesos reversibles. Todo proceso irreversible puede efectuarse en sentido contrario, retornando el sistema a su estado inicial, pero para que se cumpla este proceso inverso, el medio que rodea al sistema debe realizar un efecto compensador (efectuar trabajo o ceder calor) cambiando irreversiblemente su estado. Cabe destacar que iniciado un proceso espontáneo este continuará hasta llegar el sistema a establecer su propio equilibrio. Así si, en el ejemplo de la bola sobre planos inclinados, se tiene en cuenta las fuerzas de rozamientos llegará el momento en que la bola llegue a su equilibrio y se detenga.

Como conclusión de esto vemos que un sistema sólo puede efectuar trabajo cuando está apartado de su condición de equilibrio. Así un motor térmico entrega trabajo cuando se tiene por lo menos dos fuentes a diferentes temperaturas, como así también se produce el pasaje de corriente entre dos puntos cuando estos poseen diferente potencial eléctrico.

Todo proceso irreversible podemos hacer que se produzca a una velocidad extremadamente lenta, de tal forma que los infinitos pasos del proceso de / transformación se produzcan en estado de equilibrio. A este tipo de transformaciones próximas al equilibrio podemos llamarlas "cuasiestáticas".

Por último, diremos que toda transformación reversible es la más perfecta que pueda realizarse y a su vez permite el mejor aprovechamiento de la energía en juego, tal como veremos al tratar al segundo principio.

GASES IDEALES - ECUACION DE ESTADO

Se denomina "gas ideal o perfecto" a aquel que cumple con las leyes de Boyle-Mariotte y de Charles-Gay Lussac, y que se resumen en una sola expresión llamada "ecuación de estado", o de "Clapeyron".

Además estos gases cumplen con una tercera condición que establece que la energía de ellos depende solamente de su temperatura y es conocida como la "Ley de Joule".

El gas perfecto es una "ficción" cuyo campo de aplicación es válido dentro de ciertos límites y su estudio se realiza dentro de ciertas hipótesis que pueden o no concordar con el comportamiento de los gases en la realidad.

Para los gases ideales la teoría cinética postula que las moléculas del mismo están muy alejadas entre sí de tal forma que no existe atracción o repulsión entre ellas por lo que su energía es puramente energía cinética ya que no hay que efectuar ningún trabajo para variar su posición. O sea no hay que vencer ninguna atracción o repulsión por lo tanto su energía potencial será nula.

El movimiento y cambio de dirección de las moléculas de un gas ideal son producidos a expensas de la energía cinética y de los choques perfectamente elásticos entre ellas y contra las paredes del recipiente que las contiene. Estos choques son los causantes de la presión de la masa gaseosa.

Cuanto menor sea la densidad y la presión de un gas o sistema de gases, más se acercará su comportamiento al de los gases ideales. Esto es debido a que las moléculas de un gas tienen volumen propio. A todo esto surge una pregunta: ¿qué sentido tiene introducir el concepto de gas ideal?. En primer lugar, en la práctica nos encontramos con gases a presiones no elevadas y otros de baja densidad que nos permiten estudiarlos en forma más sencilla con las expresiones matemáticas de los gases ideales. En segundo lugar a los fines prácticos, se verá más adelante que una serie de magnitudes que caracterizan las propiedades de los gases, conviene considerarlas como la suma de las magnitudes correspondientes a los gases ideales, más una cierta corrección que tiene en cuenta el carácter no ideal del gas estudiado.

En el año 1662, R. Boyle, y en 1676, independientemente de él, E. Mariotte demostraron que a temperatura constante (transformación isotérmica) el producto de la presión del gas por su volumen permanece invariable, o sea en una transformación isotérmica de expansión o compresión de un gas será:

$$p \cdot V = \text{cte.} \quad (2.1)$$

expresada entre dos estados cualquiera será:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{cte.} \quad (2.2)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3)$$

la 2.3 nos expresa que a temperatura constante las presiones de una masa gaseosa son inversamente proporcionales a los volúmenes que ocupa.

Obsérvese que en realidad en 2.1 y 2.2 tendríamos que usar volúmenes específicos ($v = V/m$). Sucede que a la masa m podemos considerarla constante e introducirla dentro de la constante de las expresiones 2.1 y 2.2.

En 1802 J. Gay Lussac determinó que en un proceso donde se calienta un gas a presión constante (transformación isobárica) el volumen del mismo aumentará al elevarse su temperatura en forma proporcionalmente lineal y tiene la siguiente expresión:

$$V = V_0 (1 + \alpha \cdot t) \quad (2.4)$$

donde V_0 es volumen inicial, V es el volumen a la temperatura t y α es el coeficiente de dilatación cúbica del gas a presión constante, cuyo valor es $0,003661/^\circ\text{C}$ y es el mismo para todos los gases a presiones suficientemente bajas.

Expresando la 2.4 entre dos estados cualesquiera tendremos:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_2}{\frac{1}{\alpha} + t_1} \quad (2.5)$$

Si tomamos $t_1 = 0^\circ\text{C}$ y despejamos α de la 2.5 nos queda:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1 \cdot t_2} \quad (2.6)$$

o sea que α representa la variación del volumen por unidad de volumen inicial y por unidad de variación de temperatura.

El valor de $1/\alpha$ es igual a 273,16 por lo que la relación del segundo miembro en 2.5 es una relación de temperaturas absolutas, con lo cual podemos escribir:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.7)$$

Vemos también que si en la 2.4 multiplicamos y dividimos por α llegamos a:

$$V = V_0 \cdot \alpha \cdot T \quad (2.8)$$

que nos dice que a presión constante, los volúmenes que ocupa una masa de gas son proporcionales a sus temperaturas absolutas.

Ahora pasaremos a considerar el calentamiento de un gas en un recipiente de volumen constante (transformación isócara). Esta transformación se define también por la Ley de Gay Lussac y, lleva el mismo tipo de tratamiento anterior.

En este caso la proporcionalidad es entre la presión y la temperatura y / el factor de proporcionalidad es β cuyo valor es igual al de α y nos representa la variación de presión por unidad de presión y por unidad de variación de temperatura. A β se lo llama coeficiente de tensión del gas a volumen constante.

Matemáticamente procedemos como en la transformación isobárica y para este caso de transformación isócara tendremos:

$$p = p_0 (1 + \beta \cdot t) \quad (2.9)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1/\beta + t_2}{1/\beta + t_1} \quad (2.10)$$

para $t_1 = 0^\circ\text{C}$ tenemos $\beta = \frac{p_2 - p_1}{p_1 \cdot t_2} \quad (2.11)$

de 2.10 reemplazando $1/\beta$ por su valor será:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.12)$$

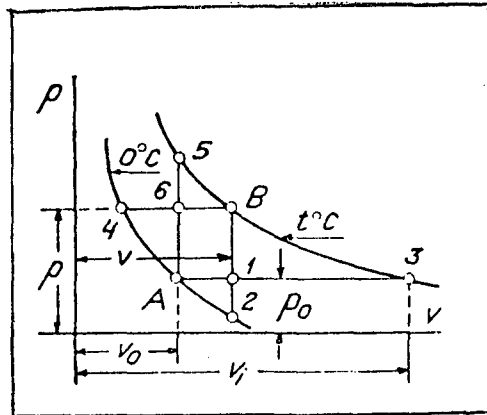
de 2.9 multiplicando y dividiendo por β llegamos a:

$$p = p_0 \cdot \beta \cdot T \quad (2.13)$$

por lo que a volúmenes constantes las presiones de una masa gaseosa son proporcionales a su temperatura absoluta.

Estudiadas las leyes de Boyle Mariotte y Gas Lussac nos interesa determinar una ecuación de estado que nos relacione la presión, temperatura y volumen en cada estado del sistema. Para ésto supongamos querer hacer una transformación del estado A al B según figura.

Tenemos seis posibilidades para ir de A hacia B que son: A1B, A2B, A3B, A4B, A5B, A6B. Cualquiera elección nos tiene que conducir a la ecuación de estado. Elegimos el camino A3B donde:



A) $p_0; v_0; 0^\circ\text{C}$ es el estado inicial.

3) $p_0; v_1; t^\circ\text{C}$ es el estado intermedio.

B) $p; v; t^\circ\text{C}$ es el estado final.

de A a 3 tenemos una transformación isobárica por lo que aplicando Gay Lussac será:

$$v_1 = v_0 (1 + \alpha \cdot t) \quad (2.14)$$

de 3 a B tenemos una isoterma por que aplicando Boyle Mariotte será:

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_1 \quad (2.15)$$

reemplazando en la 2.15 el valor de v_1 dado por la 2.14 y operando se tendrá:

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) \quad (2.16)$$

pasando a temperaturas absolutas será:

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot T \quad (2.17)$$

El producto $p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha$ tiene p_0 y α que son independientes del gas que evoluciona y v_0 que es dependiente de la naturaleza del gas. Entonces $p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha$ es variable para cada gas y se denomina constante termodinámica o "constante R" del gas ideal.

$$R = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \quad (2.18)$$

reemplazando en 2.17 se tiene:

$$p \cdot v = R \cdot T \quad (2.19)$$

que es la expresión de la ecuación de estado, o sea que en un estado cualquiera de un gas, el producto de su presión por el volumen específico es igual al producto de su temperatura absoluta por la constante R del gas en cuestión.

La 2.19 es aplicable para una masa m de gas recordando que $V = m \cdot v$ por lo que reemplazando en 2.19 se tiene:

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T \quad (2.20)$$

Para dos estados cualesquiera de una misma masa de gas podemos aplicar la 2.20 para cada estado y relacionándolas podemos llegar a:

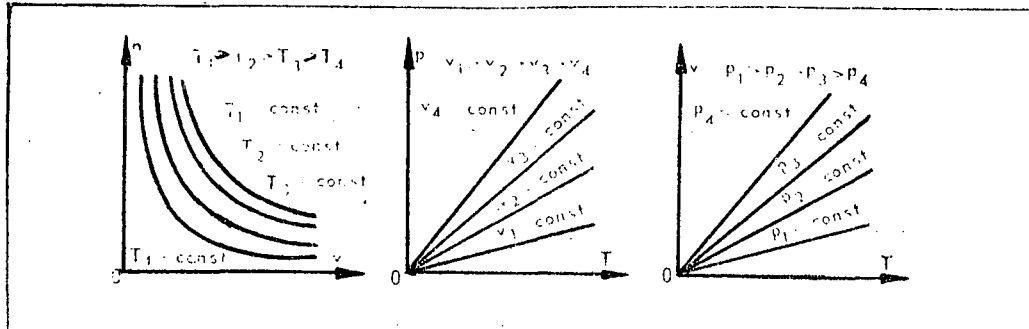
$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.21)$$

Si tenemos en cuenta las relaciones entre V , v , m y ρ (densidad) trabajando con la 2.21 llegamos a:

$$\frac{p_1 \rho_2}{p_2 \rho_1} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.22)$$

La unidad de R podemos deducirla de 2.18. Si en ella expresamos p en kg/m^2 , v en m^3/kg y T en $^\circ\text{K}$ resulta R en $\text{kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}$.

Veamos ahora que aspecto tienen en los diagramas p vs. v , p vs. T y v vs. T , las isotermas, las isócoras y las isóbaras de un gas ideal.



Para $T = \text{const.}$, $p v = \text{const}$ (ec. 2.19) por lo que la isoterma será una hipérbola equilátera que estará más arriba cuanto mayor sea T .

En un diagrama p vs. T la isócora, y en un v vs. T la isóbara, serán rectas que parten del origen cuya pendiente será menor cuanto mayor sean v y p respectivamente. Las pendientes serán R/v y R/p .

Obsérvese que en el cero absoluto ($T = 0^\circ\text{K}$) un gas enfriado a presión constante anula su volumen. Igualmente un gas enfriado a volumen constante en el cero absoluto anula su presión.

MEZCLA DE GASES. LEYES DE DALTON. COMPOSICION GRAVIMETRICA Y VOLUMETRICA DE UNA MEZCLA. PRESIONES PARCIALES.

En una mezcla de gases en la cual no hay reacciones químicas y la presión es relativamente baja se cumplen las Leyes de Dalton.

La primera dice: "La presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada componente".

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2.23)$$

La segunda define: "Cada gas se comporta del mismo modo que si los otros no estuvieran presentes, pudiendo considerarse que cada componente ocupa por sí solo el volumen total a la temperatura de la mezcla y está sometido

do a su presión parcial"

Es decir que si las masas de cada componente son $m_1, m_2, \dots, m_n$ aplicando esta Ley podemos escribir:

$$p_1 \cdot V_1 = m_1 \cdot R_1 \cdot T; \quad p_2 \cdot V_2 = m_2 \cdot R_2 \cdot T$$

$$p_3 \cdot V_3 = m_3 \cdot R_3 \cdot T; \quad p_n \cdot V_n = m_n \cdot R_n \cdot T$$

Vemos entonces que nos interesa conocer distintas propiedades de los gases en la mezcla.

Composición gravimétrica: establecemos los porcentajes en masa de cada componente. Como el peso es proporcional a la masa, los porcentajes en peso y en masa serán iguales. Tendremos:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_{i=1}^n m_i \quad (2.24)$$

y los porcentajes valdrán:

$$g_1 = \frac{m_1}{m}; \quad g_2 = \frac{m_2}{m}; \quad \dots; \quad g_n = \frac{m_n}{m} \quad (2.25)$$

si sumamos miembro a miembro estas igualdades se cumple:

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = 1 \quad (2.26)$$

Fracciones molares: podemos trabajar con mol (peso molecular expresado en gramos) en lugar de masa. Llamando n al número total de moles de mezcla se tendrá:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n = \sum_{i=1}^n n_i \quad (2.27)$$

Llamaremos fracción molar a la relación:

$$x_1 = \frac{n_1}{n}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n}; \quad \dots; \quad x_n = \frac{n_n}{n} \quad (2.28)$$

sumando m.a.m. se tendrá:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n = 1 \quad (2.29)$$

Composición volumétrica: si suponemos cada componente a la temperatura T y presión total p , se cumple que la suma de los volúmenes parciales es igual al volumen total.

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i \quad (2.30)$$

Llamaremos porcentaje en volumen a la relación:

$$r_1 = \frac{V_1}{V}; \quad r_2 = \frac{V_2}{V}; \quad \dots; \quad r_n = \frac{V_n}{V} \quad (2.31)$$

sabiendo que para n moles la ecuación de estado toma la forma: (ver notas al final de este capítulo).

$$p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T \quad (2.32)$$

donde $R_M = \frac{R}{M}$ (2.33)

siendo M la masa molecular, reemplazando en 2.31 y operando:

$$r_i = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i \cdot R_M \cdot T / p}{n \cdot R_M \cdot T / p} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.34)$$

se observa entonces que los "porcentajes en volumen de una mezcla de gases coinciden con las fracciones molares".

Presiones parciales: tomando la segunda ley de Dalton $p_n V_n = n_n R_M \cdot T$ y expresándola en número de moles podemos escribir:

$$\begin{aligned} p_1 \cdot V_1 &= n_1 \cdot R_M \cdot T & p_2 \cdot V_2 &= n_2 \cdot R_M \cdot T \\ \dots & & p_n \cdot V_n &= n_n \cdot R_M \cdot T \end{aligned} \quad (2.35)$$

sumando m.a.m. y considerando la primera ley de Dalton (2.23) y (2.27) / llegamos a:

$$p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T \quad (2.36)$$

que es la ecuación de estado para la mezcla.

Para cualquier componente i podemos escribir por la 2.35:

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R_M \cdot T \quad (2.37)$$

siendo p_i la presión parcial del componente i y n_i su número de moles.

Si ahora dividimos m.a.m. la 2.37 por la 2.36 tenemos:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.38)$$

por lo tanto $p_i = X_i \cdot p$ (2.39)

es decir "la presión parcial de un componente i en una mezcla de gases es igual a su fracción molar por la presión total de la mezcla".

Volúmenes Parciales: por la 2.32 podemos escribir para cada componente que:

$$\begin{aligned} p \cdot V_1 &= n_1 \cdot R_M \cdot T & p \cdot V_2 &= n_2 \cdot R_M \cdot T \\ \dots & & p \cdot V_n &= n_n \cdot R_M \cdot T \end{aligned} \quad (2.40)$$

Sumando m.a.m. y considerando 2.27 y 2.30 llegamos a:

$$p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T \quad (2.41)$$

que lógicamente es igual a 2.36. Para cualquier componente i llegamos la 2.40 a:

$$p \cdot V_i = n_i \cdot R_M \cdot T \quad (2.42)$$

dividiendo m.a.m. 2.42 por la 2.41 tenemos que:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.43)$$

$$\text{o bien } V_i = X_i V \quad (2.44)$$

o sea "el volumen parcial de cada gas en una mezcla, es igual a su fracción molar por el volumen total de dicha mezcla".

NOTAS.

LEY DE AVOGADRO.

En química se estudia que la molécula de una determinada sustancia posee una determinada masa molecular.

Se llama mol de una sustancia a la masa de la misma igual a su masa molecular.

Ej. O_2 (oxígeno) Masa molecular = 32.

$$1 \text{ Mol de } O_2 = 32 \text{ g.}$$

generalmente cuando el mol se expresa en gramos se habla de mol-gramo.

La ley de Avogadro dice que: "a igualdad de volúmenes, dos gases tienen el mismo número de moléculas y también de moles, siempre que se encuentren bajo las mismas condiciones de temperatura y presión".

Hablar de moléculas o moles para esta ley es indistinto pues el número de moléculas contenidas en un mol-gramo de una sustancia cualquiera viene dado por la constante de Avogadro o número de Avogadro.

$$N = 6.62 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol-gr} \quad (2.45)$$

O sea, si tenemos dos gases distintos a igual p y T, y se verifica que ocupan igual volumen, entonces ambos tienen el mismo número de moles:

$$n_1 = n_2 = n \quad (2.46)$$

si las masas moleculares M_1 y M_2 , las masas de estos gases serán: nM_1 y nM_2 respectivamente.

Si ahora tomamos masas iguales a las masas moleculares los volúmenes que ocuparán seguirán siendo iguales a igual T y p. por cuanto:

$$\frac{V_1}{n} = \frac{V_2}{n} \quad (2.47)$$

Por lo tanto dos masas gaseosas iguales a sus masas moleculares ocuparán el mismo volumen. Es decir que: "el mol de cualquier gas, en idénticas condiciones de temperatura y presión, ocupa el mismo volumen".

Llamamos "volumen molar" al que ocupa un mol de cualquier gas en condiciones normales de presión (1,0 at) y temperatura (0°C).

$$V_M = 22,414 \text{ m}^3 \quad (2.48)$$

tomando a las masas moleculares en moléculas kilogramo.

Vemos entonces que a la ecuación de estado podemos referirla a un mol de sustancia.

$$p \cdot V_M = \mu \cdot R \cdot T \quad (2.49)$$

si tomamos una masa igual a un mol el producto $\mu \cdot R$ será independiente del gas, ya que cualquier gas que tomemos ocupará el mismo volumen. La 2.49 la podemos escribir:

$$p \cdot V_M = R_M \cdot T \quad (2.50)$$

$$\text{para } n \text{ moles será } V = n \cdot V_M \quad (2.51)$$

$$\text{entonces queda } p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T \quad (2.52)$$

de la 2.49 y 2.50 resulta:

$$\mu \cdot R = R_M \quad (2.53)$$

donde R_M es la constante universal o molar del gas perfecto.

De la 2.53 podemos calcular R para cualquier gas:

$$R = \frac{R_M}{\mu} \quad (2.54)$$

A R_M podemos calcularlo de la 2.50 reemplazando por los valores normales.

$$R_M = \frac{10.332 \text{ kg/m}^2 \times 22,414 \text{ m}^3/\text{mol}}{273,16^\circ\text{K}} = \frac{847,83 \text{ kgm}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

MASA MOLECULAR DE UNA MEZCLA DE GASES. CONSTANTE R DE LA MEZCLA.

Expresando la masa en función del número de moles tendremos:

$$m = n \cdot \mu; m_1 = n_1 \mu_1; m_2 = n_2 \mu_2; \dots; m_n = n_n \mu_n \quad (2.55)$$

reemplazando en la 2.24 nos queda:

$$n \cdot \mu = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_n \mu_n$$

dividiendo por n tenemos:

$$\mu = \frac{n_1}{n} \mu_1 + \frac{n_2}{n} \mu_2 + \dots + \frac{n_n}{n} \mu_n$$

por 2.28:

$$\mu = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 + \dots + X_n \mu_n$$

$$\mu = \sum_{i=1}^n X_i \mu_i \quad (2.56)$$

Es decir "la masa molecular de una mezcla de gases es igual a la suma de los productos de sus fracciones molares por la masa molecular de cada componente.

Entonces R vendrá dado por la 2.54 usando ~~//~~ de la mezcla: $R = R_M$ ~~//~~.

NA.

PROBLEMAS

- 1 - Una cantidad de gas ocupa un volumen de $10,500 \text{ m}^3$ a la presión de 71 cm de Hg.
 - a) ¿Cuál será el volumen a la presión de 76 cm si la temperatura es la misma?.
 - b) Si la temperatura es de 30°C y el gas es hidrógeno, calcule la masa del gas que evoluciona:
R Hidrógeno: $420,8 \text{ kgm/kg}^\circ\text{K}$
- 2 - Un volumen de 1 m^3 de un gas se comprime isotérmicamente, reduciéndose a una quinta parte. La presión inicial es de 740 mm de Hg. Calcular la presión final en:
 - a) mm. de Hg. y
 - b) en kg/cm^2 .Suponiendo que el gas se trate de nitrógeno y que su masa es de 2 kg, calcular su temperatura en $^\circ\text{K}$ y en $^\circ\text{C}$. R Nitrógeno: $30,24 \text{ kgm/kg}^\circ\text{K}$.
- 3 - Un recipiente rígido e indeformable contiene un gas que está a 20°C y 1 kg/cm^2 . Se lleva a 200°C . Calcular la presión del gas sobre el recipiente.
Si la masa de gas es 2 kg. de aire calcule:
 - a) el volumen específico del aire,
 - b) al volumen del recipiente.
 - c) la densidad.
 - d) la densidad en condiciones normales. Raire: $29.26 \text{ kgm/kg}^\circ\text{K}$.
- 4 - Una masa de un gas ocupa un volumen de 12 m^3 a la presión de $0,964 \text{ kg/cm}^2$ y a 25°C . ¿Cuál será la presión si el gas se calienta a 150°C y aumenta su volumen a 15 m^3 ?.
Si el gas fuese metano calcule su masa.
R = $52,78 \text{ kgm/kg}^\circ\text{K}$.
Si ahora la masa fuese de 8,816 kg calcule R.
- 5 - Suponiendo un comportamiento perfecto del nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, determine:
 - a) la composición gravimétrica,
 - b) la composición volumétrica,
 - c) la masa molecular de la mezcla y la constante R.
 - d) la presión total de la mezcla,

- e) las presiones parciales de cada componente,
- f) los volúmenes parciales
- g) la densidad de la mezcla.

Si la temperatura a que se encuentran estos gases es de 50°C , en un recipiente de $0,8 \text{ m}^3$ de capacidad y sus masas son de $0,5 \text{ kg}$ de oxígeno, $0,1 \text{ kg}$ de hidrógeno y $0,3 \text{ kg}$ de nitrógeno.

- 6 - Determinar la constante R para una mezcla de gases de n componentes en función de la composición gravimétrica.

Convierta la composición gravimétrica de una mezcla en composición / volumétrica.

NA.

CAPITULO 3

TERMODINAMICA

PRINCIPIO CERO: TEMPERATURA - CALOR - TRABAJO.

En el primer capítulo nos hemos referido a las propiedades de temperatura y calor. A continuación analizaremos el trabajo realizado por un sistema cuando está sometido a diferentes tipos de transformaciones. De esta manera iremos llegando a la introducción del primer principio de la termodinámica.

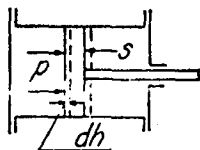
TRABAJO.

Un cuerpo o sustancia, o un sistema de ellos realizan un trabajo cuando se desplazan venciendo las resistencias o fuerzas exteriores que los contienen.

Analizaremos tres tipos de trabajos: el de un sistema cerrado, el trabajo de flujo y el trabajo de circulación.

- a) Trabajo de un sistema cerrado: supongamos un fluido encerrado en un cilindro en el cual se desplaza un émbolo. Supongamos un desplazamiento infinitesimal dh del émbolo, a presión constante y una sección S del área del cilindro. La fuerza que se ejerce al expandirse el gas será: $p.s$. El trabajo L viene entonces dado por:

$$dL = p.s.dh \quad (3.1)$$



A su vez el aumento de volumen dV viene dado por $dV = s.dh$, entonces tendremos en 3.1:

$$dL = p.dV \quad (3.2)$$

El trabajo total vendrá dado por:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p.dV \quad (3.3)$$

que es la expresión para un sistema cerrado que efectúa un proceso reversible. Decimos reversible pues hemos tomado desplazamientos infinitesimales por lo que en todo momento tenemos equilibrio entre el sistema y medio exterior.

Se observa que L es un parámetro extensivo pues depende de V que lo es, y su unidad será en kgm si p es en kg/m^2 y V en m^3 .

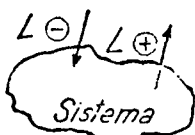
Este trabajo fue deducido para una expansión. En una compresión tendremos el mismo trabajo pero con signo invertido, siempre que se mantenga la reversibilidad. Entonces llamaremos trabajo positivo al realizado por el sistema contra el medio exterior (expansión) y llamaremos trabajo negativo al realizado contra el sistema (compresión).

Como L es un parámetro extensivo en algunos casos conviene referirlo a la unidad de masa usando para eso el volumen específico v . La 3.2 será entonces:

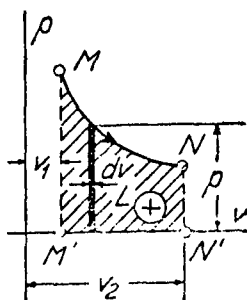
$$dL = p.dv \text{ en } \text{kgm/kg} \quad (3.4)$$

y la 3.4 será:

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p.dv \quad (3.5)$$



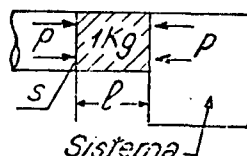
Podemos representar en un diagrama p vs. v la transformación del sistema. Tendremos entonces que para una expansión MN el área sombreada nos indica el trabajo infinitesimal, y el área rayada nos da el trabajo total de la transformación $M.N$. Esta área bajo la curva, depende de la ley de variación de la presión al realizar el proceso y que debe conocerse ya sea analítica o gráficamente. O sea el conocimiento de esta variación nos define la marcha del proceso entre el estado inicial y final, por lo que el trabajo realizado depende del camino recorrido. O sea el trabajo es una función de línea dependiendo del camino, en cambio una función de estado depende solamente de los estados inicial y final.



- b) Trabajo de flujo: es el trabajo realizado por el desplazamiento de una masa de fluido. Si consideramos la figura tenemos una masa de 1 kg. de fluido que ingresa al sistema; de sección S y longitud l .

Para su desplazamiento se requiere una fuerza constante igual a $p.s$. por lo que el trabajo será:

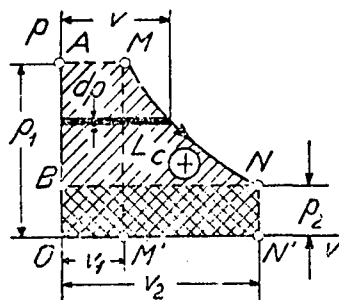
$$L = p.s.l \quad (3.6).$$



El volumen ocupado por la masa unitaria será v o sea volumen específico y vendrá dado por: $v = s.l$, entonces la 3.6 queda:

$$L = p.v \quad (3.7)$$

- c) Trabajo de circulación: se presenta en las máquinas térmicas que funcionan con fluido a flujo continuo (instalaciones de vapor y compresores). En ellas interesa no sólo el trabajo de la expansión o de la compresión en el cilindro sino también el de la unidad de masa que circula por él. Este trabajo de circulación será una sumatoria de tres trabajos dados por: el trabajo del sistema cerrado, el trabajo de flujo que suministra el fluido al entrar y el trabajo de flujo que la máquina entrega para expulsar el fluido.



$$L_c = \int_{v_1}^{v_2} p.dv + p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 \quad (3.8)$$

Por la figura vemos que:

$$p_1 \cdot v_1 + \int_{v_1}^{v_2} p.dv = \text{área } AMM'O + \text{área } MNN'M' = \text{área } AMNN'O$$

además $p_2 \cdot v_2 = \text{área } BNN'O$

reemplazando en 3.8 nos queda:

$$L_c = \text{área AMNB} = \int_{P_1}^{P_2} v \cdot dp \quad (3.9)$$

Según la figura el trabajo L_c de expansión es positivo y la integral en 3.9 es negativa pues p_2 es menor que p_1 . Para mantener la convención de signos es necesario hacer positiva a esa integral, por lo tanto será:

$$L_c = - \int_{P_1}^{P_2} v dp = \int_{P_2}^{P_1} v dp \quad (3.10)$$

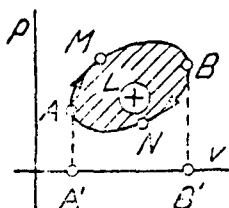
Observamos que se han cambiado los límites de integración, es decir se han invertido los ejes y esto es al sólo hecho de visualizar mejor el área de integración bajo la curva que nos interesa y que es el / área rayada.

CICLO REVERSIBLE - TRABAJO.

Supongamos tener una transformación cíclica reversible como se indica en la figura, es decir partimos del punto A, vamos hacia B y volvemos a A, en forma de incrementos diferenciales tal que en todo momento el sistema está en equilibrio produciendo un trabajo.

Este trabajo en la expansión AMB está representado por el área AMB-B'A'A' y es positivo, en la compresión BNA el trabajo es negativo y está dado por el área ANBB'A'. El trabajo total será:

$$L = \text{área AMBB'A'} - \text{área ANBB'A'} = \text{área AMBN}$$



En consecuencia "en un diagrama p vs. v el trabajo de un ciclo reversible viene dado por el área encerrada por la curva indicativa del ciclo efectuado".

Este trabajo es positivo cuando el ciclo se recorre en el sentido de las agujas del reloj (caso de la figura y de las máquinas térmicas) y será negativo en el sentido inverso (máquinas frigoríficas).

En las aplicaciones multiplicando el área por la presión y el volumen específico obtenemos el trabajo en kgm por kg masa.

$$L = \text{área} \times \text{presión} \times \text{volumen específico}$$

$$L = \text{cm}^2 \times \frac{\text{kg/m}^2}{\text{cm}} \times \frac{\text{m}^3/\text{kg}}{\text{cm}}$$

$$L = \text{kgm/kg}$$

Si tenemos una masa total de m kg, el trabajo será $m.L$ en kgm.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA.

Sistemas cerrados.

Un principio constituye una proposición evidente. No puede demostrarse / pues ello equivale a fundamentarlo en otra verdad, la cual sería el verdadero principio. Por eso un principio sólo se enuncia.

El primer principio de la termodinámica también llamado ley de conservación y transformación de la energía dice: " la energía no se crea ni se destruye, solamente pasa de una forma a otra en las diversas transformaciones físicas y químicas".

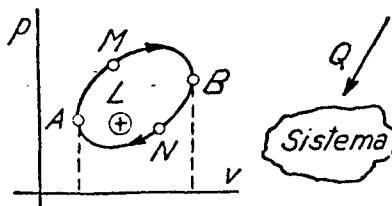
Así el calor puede ser transformado en trabajo mecánico, o recíprocamente y existe una relación constante entre la cantidad de calor desaparecida y el trabajo producido o viceversa.

Veremos estas transformaciones en diferentes sistemas.

a) Sistema cerrado que efectúa un ciclo:

Analizaremos un sistema que realiza una transformación cíclica y que sólo intercambia calor y trabajo con el medio exterior.

Tomemos el ejemplo de la figura que corresponde a una máquina térmica. El sistema parte de A, hace el recorrido AMBNA, volviendo a su primer estado. Entonces es evidente que si realizó un trabajo contra el medio exterior debe recibir de este medio otra forma de energía para volver al mismo estado. Esto exige que la energía recibida sea equivalente al trabajo realizado. Esta energía es en forma de calor, la llamamos Q y la expresamos en kcal.



Tendremos entonces:

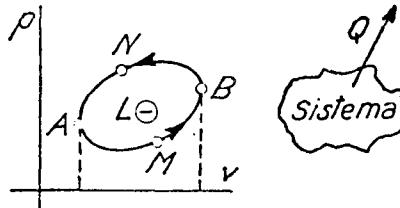
$$Q = A.L \quad (3.11)$$

donde A es un factor de proporcionalidad, llamado "equivalente térmico del trabajo" cuyo valor es de 0.0023438 kcal/kgm.

Si con el mismo criterio de estudio anterior, analizamos el ciclo fri-

gráfico de la figura, vemos que el sistema recibe trabajo al ejecutar el ciclo, por lo tanto como vuelve a su estado inicial, debe ceder / energía en forma de calor, verificándose nuevamente la expresión 3.11. Esta puede escribirse:

$$L = \frac{Q}{A} = E \cdot Q \quad (3.12)$$

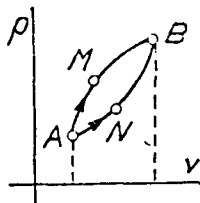


y el número E, inverso de A, se llama "equivalente mecánico del calor" cuyo valor es de 426,66 kgm/kcal.

b) Sistema cerrado que realiza una transformación abierta:

Supongamos tener una transformación que pasa del estado A al estado B en un sistema cerrado tal como se indica en la figura. La expresión / 3.11 puede escribirse:

$$Q - A \cdot L = 0 \quad (3.13)$$



válida para un ciclo reversible o irreversible. Pasando a integrales será:

$$\int_{\text{ciclo}} d(Q - A \cdot L) = 0 \quad (3.14)$$

Llamando U a la función $Q - A \cdot L$ será:

$$d(Q - a \cdot L) = dv \quad (3.15)$$

Reemplazando en 3.14 y considerando la transformación cerrada de la figura será:

$$\int_c dU = \int_{AMB} dU + \int_{BNA} dU = 0 \quad (3.16)$$

por una propiedad de integrales $\int_{BNA} dU = -\int_{ANB} dU$

reemplazando en 3.16

$$\int_{AMB} dU - \int_{ANB} dU = 0$$

que equivale a:

$$\int_{AMB} dU = \int_{ANB} dU \quad (3.17)$$

Esto nos dice que la variación de U es la misma yendo por cualquiera de ambos caminos, por lo que el valor que toma U depende de los estados inicial y final, y no del camino recorrido, por ende U es una función de estado y la expresión 3.17 puede escribirse:

$$\int_{AMB} dU = \int_{ANB} dU = U_B - U_A \quad (3.18)$$

o sea integrando 3.15 tendremos:

$$Q - A.L = U_B - U_A \quad (3.19)$$

y vemos que U tiene que tener las unidades de Q y de A.L., es decir que corresponde a una energía. Como depende del estado del sistema se llama "energía interna" y viene dado por la actividad molecular de las sustancias.

La expresión 3.19 puede escribirse:

$$\begin{aligned} Q &= U_B - U_A + A.L \\ Q &= \Delta U + A.L \end{aligned} \quad (3.20)$$

La 3.20 es la fórmula que nos expresa el primer principio de la termodinámica aplicado a una transformación abierta, y nos dice que un sistema al cambiar una cierta cantidad de calor Q con el medio exterior lo hace en tal forma que esa cantidad de calor es igual a la variación de su energía interna más el trabajo recibido o cedido.

Para un proceso elemental la 3.20 puede escribirse:

$$dQ = dU + A.dL \quad (3.21)$$

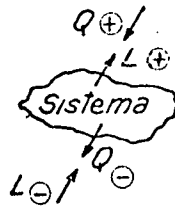
Debe observarse que mientras dU es una diferencial exacta que depende de los estados inicial y final, los términos de Q y dL son cantidades infinitesimales y que su integración depende del camino recorrido.

Por eso está mal hablar del calor contenido por un cuerpo o sistema ya que no depende de su estado.

El valor Q debe entenderse como una cantidad de calor cambiada por el cuerpo o sistema al modificar su estado.

En la 3.20 los valores de Q y A.L pueden ser positivos o negativos. Para eso tomamos la siguiente convención: el calor recibido por el sistema es positivo, y será negativo el cedido por el sistema al exterior.

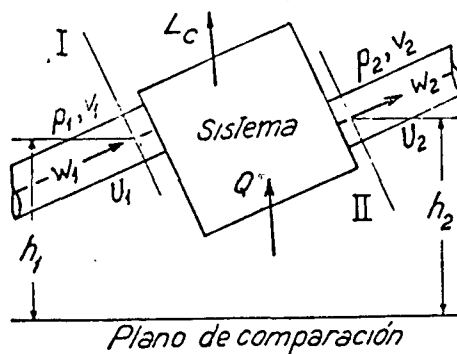
La convención para el trabajo se mantiene como fue definida al principio de éste capítulo. Vemos entonces que la variación de energía interna puede ser positiva o negativa o sea puede aumentar o disminuir.



Sistemas abiertos con movimiento permanente.

Llamaremos movimiento permanente o estacionario a aquel que no produce / acumulación ni pérdida de masa en un sistema. Si tomamos una cañería con sólo sus extremos abiertos al exterior, la cantidad de masa de fluido que entra será igual a la que sale en la unidad de tiempo. O sea la masa que circula, a veces llamada "gasto", es constante en la unidad de tiempo. Por lo tanto la energía existente en el sistema también será constante. O sea que la energía que se aporta es igual a la que sale. *

Analizaremos el caso de la figura.



En la Sección I tenemos energía interna U_1 ; energía cinética producida por la velocidad W_1 de entrada y está dada por $A W_1^2 / 2gc$ según se vió en Capítulo I al hablar de calor; energía potencial respecto a un plano de comparación cualquiera y expresada por $A h_1 g / gc$ (ídem capítulo I); y un trabajo de flujo que vale $A \cdot p \cdot v$.

En la Sección II tenemos las mismas energías y un trabajo de flujo realizado por el sistema.

El sistema cambia calor y trabajo. En la aplicación práctica se supone un signo para ambos y al efectuar los cálculos los signos coinciden si la suposición fue correcta. En caso contrario los signos serán invertidos. El trabajo en juego es un trabajo de circulación por lo tanto aplicando 3.20 tendremos:

$$\begin{aligned} Q + U_1 + A \frac{W_1^2}{2gc} + A \frac{g}{gc} h_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 &= \\ &= A \cdot L_c + U_2 + A \frac{W_2^2}{2gc} + A \frac{g}{gc} h_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2 \quad (3.22) \end{aligned}$$

vendrá dada en $kcal/kg$. Conviene recordar que g representa la aceleración

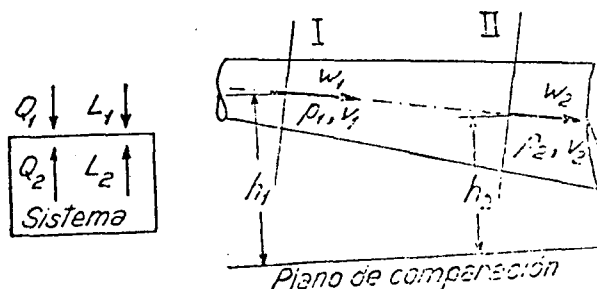
local de la gravedad, g_c el factor dimensional visto en el Capítulo I ($g_c = 9,806 \text{ joule/kgm}$) y que la relación g/g_c debe siempre aparecer para un correcto dimensionamiento. Prácticamente la relación puede tomarse igual a uno ($g/g_c=1$) pero hay que respetar las unidades de esta relación.

A veces resulta más práctico diferenciar las cantidades de calor y trabajo según se indica en la figura. Si comparamos con la figura anterior es evidente que:

$$Q = Q_1 - Q_2 \quad L_c = L_2 - L_1$$

reemplazando y agrupando en 3.22 nos queda:

$$\begin{aligned} Q_1 + AL_1 + U_1 + A \frac{W_1^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = \\ = Q_2 + AL_2 + U_2 + A \frac{W_2^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2 \quad (3.23) \end{aligned}$$



A continuación veremos algunos casos particulares de aplicación de estas fórmulas, 3.22 y 3.23.

a) Circulación de fluidos incompresibles por tuberías.

Tomemos el ejemplo de la figura*. En la sección I se conoce p_1, v_1, h_1, w_1 . Análogamente en la sección II se conoce p_2, v_2, h_2 y w_2 . Si ahora suponemos que la circulación del fluido se hace sin cambio de calor con el exterior, sin rozamientos y con un régimen hidráulico perfecto podemos asegurar que se cumple la igualdad $U_1 = U_2$. Si queremos aplicar la 3.22 tendremos $Q=0$ y $L_c=0$ pues no hay ni entrega ni recepción de trabajo.

$$A \frac{W_1^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = A \frac{W_2^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2 \quad \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right)$$

Si ahora dividimos por A ambos términos y tenemos en cuenta la incompresibilidad del fluido será $v_1=v_2=1/\rho$ y podemos escribir:

$$\frac{W_1^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} h_1 + \frac{p_1}{\rho} = \frac{W_2^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c} h_2 + \frac{p_2}{\rho} \quad \left(\frac{\text{kgm}}{\text{kg}} \right) \quad (3.24)*$$

Vemos la constancia de la suma de las energías potenciales y cinética a lo largo del conducto. Si además hay constancia de las velocidades medias y tomamos un sistema coherente de unidades, desaparece gc de 3.24, y podemos escribir para una sección del conducto

$$\frac{w^2}{2} + gh + \frac{p}{\rho} = \text{cte} \quad (3.25)$$

Si ahora dividimos por g y recordando que $\int \cdot g = \rho$ se llega a:

$$\frac{w^2}{2g} + h + \frac{p}{\rho} = \text{cte} \quad (\text{kgm/kg}) \quad (3.26)$$

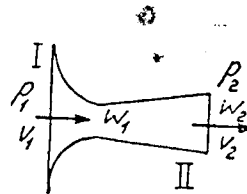
Esta expresión nos indica el teorema de Bernoulli que dice "cuando un fluido incompresible circula a través de un conducto en régimen estacionario la suma de las alturas representativa de la velocidad, la presión y la geométrica se mantiene constante en cualquier sección del conducto".

b) Generador de vapor.

Los gases producidos en una combustión entregan al agua una cantidad de calor Q. Se desprecian las variaciones de energía potencial y cinética frente a los valores mayores de otras formas de energías. No hay trabajo de circulación y si hay variación de energía interna y un trabajo de flujo al entrar el vapor y un trabajo de flujo contra el medio exterior al expulsarse el vapor.

Tendremos entonces que $L_c=0$; $w_1 \approx w_2$; $h_1 \approx h_2$ operando con 3.22 será:

$$Q + U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2$$



c) Tobera.

En una tobera un fluido entra con una determinada presión y baja velocidad (p_1, w_1). Al salir posee menor presión y mayor velocidad (p_2, w_2). Al fluido debido al cambio de presión debe considerársele elástico o compresible. Supongamos también que no hay cambio de calor con el medio exterior, $Q=0$.

También supongamos $L_c=0$ pues no hay entrega ni recepción de trabajo. Y supongamos por último que $h_1 \approx h_2$ es decir no hay energía potencial. / Aplicando estas suposiciones a 3.22 nos quedará:

$$U_1 + A \frac{W_1^2}{2gc} + A \cdot p_1 \cdot v_1 = U_2 + A \frac{W_2^2}{2gc} + A \cdot p_2 \cdot v_2$$

ENTALPIA.

Si observamos las expresiones matemáticas con las cuales venimos trabajando, veremos que ciertos términos aparecen casi permanentemente en ellas y que son de mucha importancia. Estos términos son la energía interna (U) y el trabajo de flujo (p.v).

A la suma de estos dos términos lo llamaremos "entalpia".

$$i = U + p \cdot v \text{ en kgm/kg} \quad (3.27)$$

$$i = U + A \cdot p \cdot v \text{ en kcal/kg} \quad (3.28)$$

Observamos que la entalpía está definida por parámetros de estado (U.p.v) por lo que la entalpía es una función de estado.

Entonces si tenemos una transformación termodinámica del estado 1 al 2, la variación de entalpía estará dada por

$$\Delta i = i_2 - i_1 \quad (3.29)$$

Tomemos la expresión que nos quedó para el generador de vapor y pongámosla en función de la entalpía:

$$\begin{aligned} Q + i_1 &= i_2 \\ Q &= i_2 - i_1 \quad (3.30) \end{aligned}$$

es decir que la cantidad de calor entregada al líquido se utiliza en aumentar su entalpía.

Si procedemos igual con la expresión para la tobera llegamos a:

$$A \frac{W_2^2 - W_1^2}{2gc} = i_1 - i_2 \quad (3.31)$$

Por lo tanto, en una tobera el fluido compresible incrementa su energía cinética a expensas de una disminución de entalpía.

Antiguamente a la entalpía se la definía como el "contenido calórico" de un sistema.

Veremos ahora algunas aplicaciones de la función entalpía en transformaciones termodinámicas.

a) Transformación abierta de un sistema cerrado:

Por el primer principio para esta transformación tenemos la ecuación 3.20:

$$Q = \Delta U + AL = U_2 - U_1 + A \cdot L$$

Si el proceso es reversible puede escribirse:

$$Q = U_2 - U_1 + A \int_{v_1}^{v_2} p \, dv$$

y si es a presión constante sacamos p fuera de la integral y resolviendo la ecuación se llega a:

$$Q_p = i_2 - i_1 \quad (3.32)$$

El subíndice p de Q nos está indicando que el proceso es a presión constante.

La 3.32 nos indica que en una transformación de este tipo la cantidad de calor que el sistema cambia con el exterior es igual a la variación de su entalpía entre los estados inicial y final.

Si Q_p es positivo, $\Delta i > 0$ e $i_2 > i_1$ y el sistema aumenta en entalpía. Si Q_p es negativo el sistema disminuye su entalpía.

b) Sistema abierto, en movimiento permanente y sin cambios apreciables de energía cinética y potencial:

Partimos de la expresión 3.22 anulando los términos de energía cinética y potencial y aplicando entalpía llegamos a:

$$Q = i_2 - i_1 + A.Lc$$

Si ahora suponemos que no hay transferencia de calor, $Q = 0$, tendremos que:

$$i_1 - i_2 = A.Lc \quad (3.33)$$

Cuando en una transformación $Q = 0$, o sea no hay transferencia de calor, decimos que estamos frente a un proceso "adiabático".

La 3.33 nos dice: que "en una transformación adiabática de un sistema abierto, reversible o no, y sin cambios de energía cinética y potencial, el trabajo de circulación realizado es igual a la disminución de entalpía".

Por los signos de la 3.33 vemos que si el sistema recibe trabajo, el mismo se usa para aumentar la entalpía del sistema.

Utilizando esta filosofía de razonamiento podemos llegar a deducir que sucede con la variación de entalpía, frente a otros tipos de transformaciones termodinámicas.

Ahora pasaremos a definir algunos conceptos utilizados en termodinámica.

CAPACIDAD CALORIFICA.

Se llama capacidad calorífica de una sustancia a la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado centígrado su temperatura.

Vemos entonces por esta definición que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva.

Calor específico.

Cuando referimos la capacidad calorífica a la unidad de masa estamos definiendo el calor específico.

Se nota entonces que el calor específico es una propiedad intensiva.

Si a este calor por unidad de masa que recibe el cuerpo lo llamamos "q" / tendremos:

$$q = \frac{Q}{m} \quad (3.34)$$

y como sabemos que existe una relación directa entre el calor cedido y el aumento de temperatura podemos escribir para un pequeño incremento de calor que:

$$dq = c dt \quad (3.35)$$

donde "c" es un coeficiente de proporcionalidad que llamamos "calor específico verdadero". Lo llamamos así porque como dt es pequeño se refiere a una determinada temperatura.

Si en cambio queremos producir un aumento más grande de temperatura o sea un Δt debemos conocer la variación de "c" con la temperatura que será diferente para cada tipo de sustancia.

Para evitarnos utilizar la función de variación y por ende la integral, definimos el "calor específico medio" que lo suponemos constante en el intervalo Δt .

Así tendremos operando en 3.35 por reemplazo de la 3.34 que:

$$dQ = m \cdot c \cdot dt$$

si usamos calor específico absoluto será:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt$$

Si ahora usamos calor específico medio, "cm", y se supone constante entre t_1 y t_2 , podemos escribir:

$$Q = m \cdot cm \cdot (t_2 - t_1) \quad (3.36)$$

La expresión del calor 3.36 es muy utilizada en termodinámica y en problemas de diseño donde está en juego intercambios de calor.

El calor específico tiene por unidades a kcal/kg °C ó kcal/kg °K. Es decir en el denominador puede aparecer cualquier escala de temperatura pues se trata de un intervalo o diferencias de temperaturas que en valor numérico siempre darán el mismo número independientemente de la escala usada.

De ahora en más usaremos el calor específico medio y lo llamaremos simplemente calor específico

El calor específico es función de la transformación es decir según las características del proceso, las cantidades de calor a entregar al sistema para elevar en un grado su temperatura serán distintas.

Por eso siempre se debe especificar el proceso de suministro de calor.

Los más utilizados en la práctica son los procesos de calentamiento a presión y a volumen constante, denominándose C_p y C_v a los calores específicos a presión constante y a volumen constante respectivamente. Es decir al trabajar con C_p o C_v nos estamos independizando del camino, y esto lo comprobamos porque al operar en forma matemática vemos que C_p y C_v nos quedan en función de la entalpía y de la energía interna respectivamente. De la 3.36 podemos escribir:

$$\frac{Q}{m(t_2 - t_1)} = C_m = \frac{q}{\Delta T}$$

Si ahora hacemos Δt lo suficientemente pequeño, llamamos como ya dijimos a C_m directamente calor específico "c" y colocamos un subíndice "v" para indicar que es un proceso a volumen constante podremos escribir:

$$C_v = \frac{q_v}{dT} \quad (3.37)$$

Escribiendo el primer principio como $Q = \Delta U + L$ donde L es un trabajo de volumen por expansión o compresión, tendremos para un proceso a volumen constante que $L = 0$ entonces $Q_v = \Delta U_v$. Si ahora volvemos a considerar un proceso infinitesimal podemos escribir $q_v = dU$ y reemplazando en 3.37 nos queda:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.38)$$

Esta expresión de C_v nos está indicando que "el calor específico a volumen constante es igual a la velocidad del incremento de la energía con la temperatura a volumen constante".

En el caso de presión constante podemos escribir:

$$C_p = \frac{q_p}{dT} \quad (3.39)$$

y por el primer principio teniendo en cuenta que ahora existe un trabajo de volumen a presión constante podemos escribir:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U_p + p \Delta V \\ Q_p &= U_2 - U_1 + p (V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1) \\ Q_p &= i_2 - i_1 = \Delta i_p \end{aligned}$$

entonces para una transformación infinitesimal podemos escribir a la (3.39) como:

$$C_p = \left(\frac{di}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p \quad (3.40)$$

expresión que nos dice que "el calor específico a presión constante es igual a la velocidad del incremento de la entalpía con la temperatura a presión constante.

NOTAS.

Las expresiones 3.22 y 3.23 se pueden expresar en función de la entalpía considerando la 3.28.

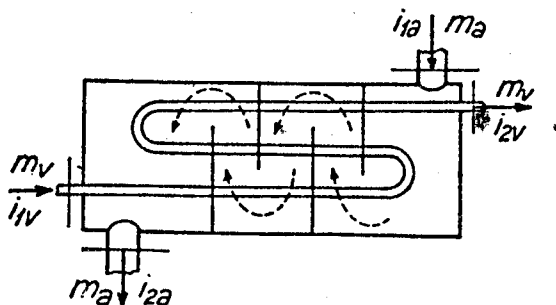
$$\begin{aligned} Q + i_1 + A \frac{W_1^2}{2gc} + A \frac{g}{gc} h_1 &= \\ &= A.Lc + i_2 + A \frac{W_2^2}{2gc} + A \frac{g}{gc} h_2 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Cuando se tiene que por un sistema circula más de una masa (ej. intercambiadores de calor) también pueden aplicarse las expresiones 3.22, 3.23 y 3.40 refiriéndolas a las masas en juego.

$$\begin{aligned} Q + \sum_{i=1}^n m_i i_{1i} + \frac{A}{2gc} \sum_{i=1}^n m_i W_{1i}^2 + A \frac{g}{gc} \sum_{i=1}^n m_i h_{1i} \\ = A.Lc + \sum_{i=1}^n m_i i_{2i} + \frac{A}{2gc} \sum_{i=1}^n m_i W_{2i}^2 + A \frac{g}{gc} \sum_{i=1}^n m_i h_{2i} \end{aligned} \quad (3.42)$$

El primer término de la igualdad representa la energía de entrada y el segundo término la de salida. Ambas son iguales por tratarse de un estado estacionario.

Para visualizar en un ejemplo supongamos tener el intercambiador de la figura.



En él conocemos las entalpías de entrada y salida para ambos líquidos y la masa de vapor entrante. Para conocer la masa de líquido refrigerante apli-

camcs la expresión 3.42 donde $Q = 0$ y $L_c = 0$ y se desprecia las variaciones de energías cinética y potencial.

$$m_a \cdot i_{1a} + m_v \cdot i_{1v} = m_a \cdot i_{2a} + m_v \cdot i_{2v}$$

Si operamos matemáticamente llegamos a:

$$\frac{m_a}{m_v} = \frac{i_{1v} - i_{2v}}{i_{2a} - i_{1a}}$$

POTENCIA.

Definiremos como potencia de un sistema en el cual existe un transporte de masa a: $N = C \times L$ donde C es caudal másico, L trabajo y N potencia.

Su unidad viene dada por energía en la unidad de tiempo o sea kgm/sg o bien en caballo vapor (C.V.).

Para la conversión de unidades ver Tabla:

Factores de conversión para las distintas unidades de energía

Unidad	kW-hora _{INT}	CV-hora	kcal _{NBS}	kcal _{INT}	kcal _{IS-C}	kgm	joule _{NBS}	joule _{INT}
kW-hora _{INT}	—	1,36	860,56	860	860,21	367 167	3 600 680	3 600 000
CV-hora	0,7354	—	632,8	632,4	632,6	270 000	2 647 800	2 647 290
kcal _{NBS}	0,0011620	0,001580	—	0,99934	0,99959	426,66	4 184,09	4 183,30
kcal _{INT}	0,0011628	0,001581	1,00066	—	1,00026	426,94	4 186,85	4 186,05
kcal _{IS-C}	0,0011625	0,001581	1,00041	0,99975	—	426,83	4 185,80	4 185,00
kilogrametro	$2,7236 \times 10^{-6}$	$3,704 \times 10^{-6}$	0,0023438	0,0023423	0,0023428	—	9,80665	9,80479
joule _{NBS}	$27,72 \times 10^{-8}$	$3,7767 \times 10^{-7}$	239×10^{-6}	$238,84 \times 10^{-6}$	$238,9 \times 10^{-6}$	0,101972	—	0,99981
joule _{INT}	$27,78 \times 10^{-8}$	$3,7774 \times 10^{-7}$	$239,05 \times 10^{-6}$	$238,89 \times 10^{-6}$	$238,95 \times 10^{-6}$	0,101991	1,00019	—

P R O B L E M A S

- 1 - En un sistema cerrado, un fluido realiza una expansión a la presión constante de 1 kg/cm^2 en forma reversible, aumentando su volumen desde $0,12$ a $0,30 \text{ m}^3$. La masa es de 3 kgs . Calcular:
 - a) El trabajo realizado, b) el trabajo por unidad de masa, c) el volumen específico inicial y final.

- 2 - En un compresor de aire se mide en el diagrama indicado de la compresión un trabajo $L = - 18620 \text{ kgm/kg}$. El aire entra a 1 kg/cm^2 con un volumen específico de $v_1 = 0,843 \text{ m}^3/\text{kg}$ y sale a 9 kg/cm^2 , con un volumen $v_2 = 0,134 \text{ m}^3/\text{kg}$. Dibujar el área indicativa del trabajo de circulación en un diagrama p vs. v con indicación y signo de los trabajos que se han sumado y restado para obtenerla. Calcular el trabajo de circulación.

- 3 - Analizar los cambios de energía que se producen entre un sistema cerrado y el medio exterior cuando un gas realiza una expansión en un cilindro en forma tal que su energía interna permanece constante. Idem / para una compresión.

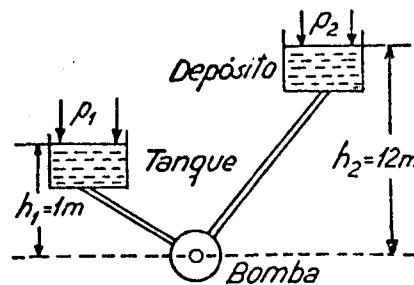
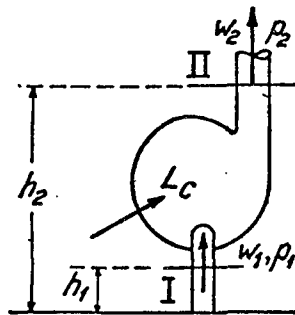
- 4 - Un gas es enfriado manteniendo la presión constante de 7 kg/cm^2 en un cilindro de 25 cm de diámetro. El émbolo recorre 60 cm y se transfieren 6 kcal del sistema al medio exterior durante este proceso. Suponiendo la transformación reversible, calcular la variación de energía interna.

- 5 - Un sistema cerrado efectúa tres transformaciones, primero cede 10 kcal y recibe un trabajo equivalente a 13 kcal ; segundo aumenta su energía interna en 7 kcal y recibe una cantidad de calor de 17 kcal del exterior y tercero disminuye su energía interna en 10 Kcal y recibe un trabajo de 5 Kcal . Calcular en Kcal:
 - a) la variación de energía interna en la primera transformación,
 - b) el trabajo de la segunda, c) el calor cambiado en la tercera,
 - d) los cambios de estas tres energías al efectuar las tres transformaciones, e) realizó el sistema un ciclo? por qué?.

Sugerencia: conviene realizar un cuadro comparativo:

	Q	ΔU	A.L
I			
II			
III			
TOTAL			

- 6 - En una tobera de una turbina de vapor entra el vapor de agua con una entalpía de 750 kcal/kg y sale con una entalpía de 610 kcal/kg. Despreciando la velocidad del vapor a la entrada calcular:
- la energía cinética del vapor a la salida en kgm/kg.
 - la velocidad de salida del vapor.
 - si la turbina del problema anterior tiene una potencia de 500 CV, calcular la cantidad de vapor que debe circular por hora.
- 7 - Calcular la cantidad de calor que es necesario suministrar a un depósito de 50 lts. de capacidad para aumentar su temperatura desde 15 a 65°C con la hipótesis que el calor es totalmente absorbido por la masa de agua. Sabiendo que 1 kcal = 0,001162 kW-hora. Calcular el gasto de energía eléctrica para suministrar dicho calor.
- 8 - Una bomba hidráulica trabaja con movimiento permanente elevando un líquido de densidad 1200 kg/m³ por una tubería desde un depósito situado a 1 mt. sobre el nivel de la bomba, a otro depósito situado a 12 mts. La presión en el depósito inferior es de 1 kg/cm² y en el superior es de 7 kg/cm². La masa a bombear es de 10 kg/seg. Suponiendo que no existen rozamientos, calcular la potencia teórica de la instalación de bombeo (en C.V.)



ENFOQUES CUALITATIVOS Y CUANTITATIVOS DE LA TERMODINAMICA

RENDIMIENTO TERMICO

El primer principio de la termodinámica como ya hemos dicho, caracteriza los procesos de transformación de energía desde el punto de vista cuantitativo. El segundo principio caracteriza la parte cualitativa de estos procesos.

El primer principio da todo lo necesario para hacer el balance energético de cualquier proceso. En cambio no da ningunas indicaciones con respecto a las posibilidades que se realice o no un proceso. Y, sin embargo, no todos los procesos pueden efectuarse en la realidad, y no todos pueden realizarse en una forma total.

Así se dice que es más fácil convertir trabajo en calor que calor en trabajo y se habla del calor como una energía desorganizada. Esto se comprobó mediante el uso de máquinas o motores térmicos que son dispositivos en los cuales se obtiene trabajo a expensas de una cantidad de calor entregada a un fluido del mismo.

Si nos guiáramos por el primer principio al entregarle a un sistema Q kilocalorías tendríamos que recibir del mismo igual cantidad de energía en forma de trabajo. Sin embargo en la práctica se observa que esto no sucede. De allí la necesidad de definir un "rendimiento térmico" que es la relación que existe entre el trabajo recibido y la cantidad de calor entregado.

Para un sistema en el cual tenemos un fluido que evoluciona (agente activo o de trabajo) la relación vendrá dada por el equivalente térmico del trabajo realizado por el fluido y la cantidad de calor suministrada.

$$\eta_T = \frac{A.L}{Q} \quad (4.1)$$

Idealmente para una máquina perfecta este cociente debe valer 1 ó sea 100% de rendimiento.

Sin embargo, ya a principios del siglo pasado se observó que esto no era así y se comprobaba que los trabajos obtenidos eran menores a los esperados.

Esto llevó a realizar investigaciones a los fines de perfeccionar el rendimiento de las máquinas y motores.

Fue el físico francés Carnot (1795 - 1832) el primero en resolver las correspondencias entre calor y trabajo, en los ciclos térmicos y más tarde confirmados con el enunciado del primer principio de la termodinámica.

Por tratarse de ciclos térmicos $\Delta U = 0$ y si a ese ciclo se le entregan Q_1 calorías y parte de esas calorías se transforma en trabajo, tendremos que este viene dado por $L = \Delta Q = Q_1 - Q_2$ y la expresión 3.1. podemos escribirlo:

$$\eta_T = A \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (4.2)$$

Vemos entonces que la energía utilizable de las calorías entregadas viene dada por

$$A.L = \eta_T \cdot Q_1 \quad (4.3)$$

Además observamos que en un sistema (máquina o motor) térmico para obtener un trabajo, deben existir dos fuentes a diferentes temperaturas. Una que cede calor al sistema y otra que recibe calor no utilizable. Por otro lado como el trabajo es una función que depende del camino, debemos elegir una transformación tal que en su mitad de recorrido del ciclo la curva del trabajo entregado esté por encima de la otra mitad del camino de regreso del ciclo (recordar diagramas termodinámicos).

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA - POSTULADOS

Conviene subrayar que el segundo principio de la termodinámica, a igual que el primero, se enunció basándose en hechos experimentales. Así, ya Carnot lo enunció diciendo: " Para poder obtener un trabajo mecánico del calor es necesario contar con dos fuentes de calor a distintas temperaturas".

Una de estas fuentes será la "caliente" que entrega calor al sistema y otra será la "fría" que es la que recibe calor del mismo. Otra forma de enunciar el 2do. principio fue así: "es imposible la transformación de la totalidad del calor entregado al fluido que evoluciona, en trabajo mecánico, mediante cualquier máquina térmica" Esto implica que η será siempre menor que la unidad.

En la figura A tenemos el ejemplo gráfico de estos dos enunciados. La fuente caliente cede una cantidad de calor Q_1 que parte es trans-

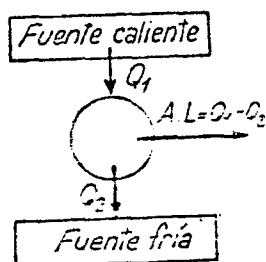


Fig. A

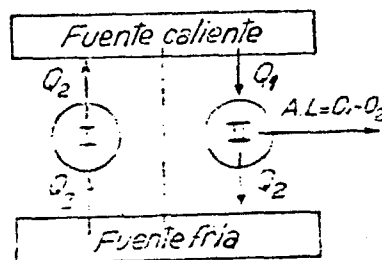


Fig. B

formada en trabajo y otra parte pasa a la fuente fría. La energía utilizable viene dada por la expresión 4.3. y la no utilizable será por supuesto $(1 - \eta) Q_1$.

Se supone que tanto la fuente caliente como la fría son de un contenido calórico tan enorme que no varían en absoluto su estado / cuando entregan o reciben calor.

Otro enunciado de este segundo principio fue dado por Clausius y dice "Es imposible transportar directa o indirectamente el calor de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, a menos que haya simultáneamente una destrucción de trabajo o transporte de calor de un cuerpo caliente a uno frío".

Este enunciado podemos verlo en la figura B donde tenemos dos máquinas térmicas que funcionan en sentido contrario. La I entrega calor de la fuente fría a la caliente sin otro cambio de energía o sea contradice a Clausius. La II entrega calor a la fuente fría y produce trabajo. Si hacemos funcionar el sistema en conjunto observamos que la fuente fría no funciona pues recibe Q_2 calorías y entrega Q_2 calorías o sea $\Delta Q = Q_2 - Q_2 = 0$, sin embargo se está produciendo un trabajo dado por $Q_1 - Q_2 = AL$. La "costa de una sola fuente. Esto contradice a Carnot por lo que este sistema no puede funcionar y se verifica entonces el enunciado propuesto por Clausius. Otro enunciado sería entonces: "Es imposible hacer funcionar una máquina térmica con una sola fuente de calor"

W. Thomson propuso el siguiente enunciado: "Es imposible obtener trabajo mecánico por medio de un agente material inanimado, de una masa cualquiera de materia, enfriándola a una temperatura inferior al más frío de los cuerpos que la rodean"

En una forma general todos estos enunciados pueden agruparse en uno que dice "todo proceso real es irreversible". Para que exista un trabajo debe existir un sistema en desequilibrio y volver a su estado de equilibrio en forma irreversible.

Conviene destacar una propiedad importante de los procesos térmicos: "todo trabajo puede convertirse totalmente en calor". En cuanto al calor vimos que una sola parte de él se convierte en trabajo.

Vemos entonces que el segundo principio propone limitaciones que se verifican en la práctica. Si así no fuera podríamos obtener trabajo de una sola fuente. Por ejemplo por enfriamiento del océano obtendríamos trabajo hasta la total eliminación de su contenido calórico. A una máquina que funcionara idealmente de esta forma, la llamamos "móvil perpetuo de segunda especie". Decimos de segunda especie pues contradice al segundo principio pero no al primero, pues el trabajo no se produce de la nada sino a expensas de una energía interna contenida en una fuente de calor que en este caso sería el océano.

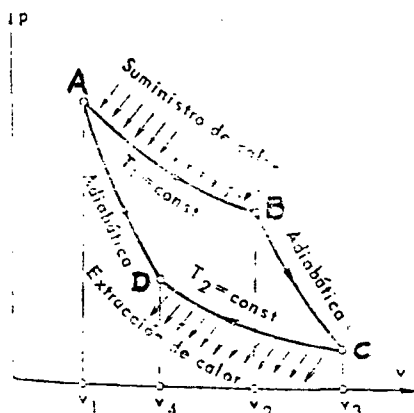
En este punto, también conviene destacar, que un "móvil perpetuo de primera especie", es aquel que contradice al primer principio y sería obtener idealmente una máquina que nos entregara un trabajo mayor que la cantidad de calor suministrada. Es decir obtener una máquina que nos entregue trabajo sin suministrarle calor del exterior.

CICLO DE CARNOT. TEOREMA DE CARNOT.

En 1824 Carnot realizó un trabajo sobre los motores térmicos estudiando el ciclo que éstos realizaban y sus rendimientos máximos. Para esto Carnot concibió un ciclo ideal constituido por cuatro transformaciones: dos adiabáticas y dos isotérmicas reversibles. Supongamos un gas dentro de un cilindro con pistón.

En el estado inicial, (A), se encuentra a T_1 , p_1 y v_1 . Se le suministra calor de una fuente caliente y se supone $T_{fc} > T_1$. El gas se expande realizando un trabajo (desplaza un pistón). Este proceso es isotérmico pues si bien el gas se enfría al expandirse, se compensa con el calor suministrado desde el exterior. En un cierto

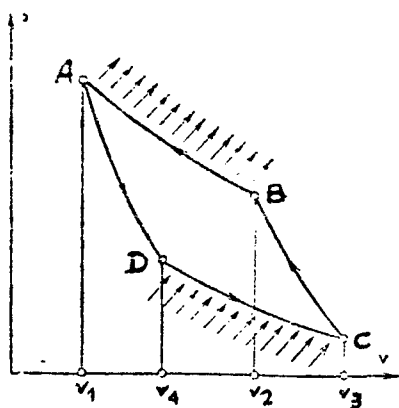
punto (B) se deja de suministrarle calor y la expansión prosigue adiabáticamente con disminución de temperatura ya que sólo recibe energía de su propia energía interna.



Cuando el gas alcanza un cierto estado (C), el proceso de expansión se termina. La temperatura en este estado es T_2 . En este momento comienza el retorno al estado inicial para lo cual se enfría el gas extrayéndole calor / que pasa a la fuente fría cuya / temperatura es $T_{f.f} < T_2$. Esta

extracción de calor se hace de tal forma que el proceso sea isotérmico. Cuando este proceso llega al punto D que se encuentra / en la misma curva adiabática que pasa por A, cesa la extracción de calor.

En adelante la compresión se realiza adiabáticamente, con aumento de temperatura, hasta que el gas vuelve a su estado inicial (A). El trabajo útil que este ciclo entrega viene dado por el área ABCD. Este ciclo es en realidad irreversible, pues existe una diferencia finita de temperaturas entre $T_{fc} - T_1$ y $T_{ff} - T_2$ y además existe rozamiento en las etapas de expansión y compresión. Si hacemos las diferencias de temperaturas extremadamente infinitesimales y evitamos el rozamiento, el ciclo se hace reversible.



Es decir podemos recorrer el ciclo en sentido inverso o sea ADCBA y si usamos la misma filosofía de razonamiento llegamos a determinar que // tanto el calor empleado como el trabajo que hay que entregar, tienen el mismo valor numérico absoluto (con signos opuestos) que en el caso anterior, siempre que se mantengan // las fuentes externas de calor a las mismas temperaturas.

Ahora vamos a calcular el rendimiento de cualquier máquina o sistema que cumple con el ciclo de Carnot.

Para esto vamos a suponer conocidas, las siguientes relaciones termodinámicas:

para una transformación isotérmica se cumple:

$$Q = A.R.T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.4)$$

para una transformación adiabática se cumple:

$$\frac{V_2^{(k-1)}}{V_1^{(k-1)}} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4.5)$$

$$\text{donde } k-1 = \frac{C_p}{C_v} - 1 \quad (4.6)$$

para un gas ideal en una transformación a $V = \text{cte.}$ (isócora) se cumple:

$$dU = C_v dT \quad (4.7)$$

y a presión constante se cumple:

$$dQ = C_p dT \quad (4.8)$$

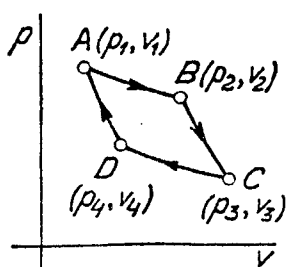
se cumple también

$$R = C_p - C_v \quad (4.9)$$

y siempre $C_p > C_v$.

En las notas dadas al final de este capítulo se explican las deducciones de estas expresiones.

Volviendo al ciclo de Carnot en su forma ideal y reversible, // vamos a obtener la mayor utilidad posible. El rendimiento vendrá expresado por la fórmula 4.2.



$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

y en este ciclo los cambios de calor se dan en las isotermas AB y CD y vienen dados por la expresión 4.4 por lo que tendremos:

$$Q_1 = AR T_1 \ln (V_2/V_1)$$

$$Q_2 = AR T_2 \ln (V_3/V_4)$$

por lo que reemplazando en el rendimiento nos queda:

$$\eta_t = \frac{T_1 \ln (V_2/V_1) - T_2 \ln (V_3/V_4)}{T_1 \ln (V_2/V_1)} \quad (4.10)$$

Obsérvese que como en el rendimiento se toman valores absolutos de Q, en la expresión de Q₂ tomamos la relación (V₃/V₄) / para que el logaritmo sea positivo así también lo es Q₂. Para la adiabática BC tendremos según (4.5):

$$\left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4.11)$$

y para la adiabática DA será:

$$\left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4.12)$$

se nota que en 4.11 y 4.12 las relaciones de temperaturas son iguales por lo que se puede escribir:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{entonces} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

por lo que efectuando el correspondiente reemplazo en 4.10 el rendimiento de un ciclo de Carnot vendrá dado por:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.13)$$

Este es el rendimiento para cualquier máquina térmica que trabaje de acuerdo al ciclo de Carnot. Será mayor cuanto mayor / sea la diferencia entre T₁ y T₂. Este rendimiento se hace igual a la unidad (100%) sólo en dos casos prácticamente imposibles: cuando T₁ = ∞ (infinito) y cuando T₂ = 0 (contradice a los /// postulados del segundo principio).

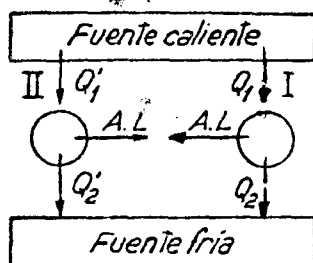
Se observará que en todo este análisis no se tuvo en cuenta el tipo de fluido por lo que el rendimiento es independiente del fluido usado.

Ahora vamos a demostrar que este rendimiento obtenido es el mayor que se puede lograr, y no puede ser superado por ninguna otra máquina térmica que funcione lógicamente entre las mismas temperaturas.

Tomemos dos máquinas, la reversible (I) de Carnot que toma Q_1 calorías de la fuente caliente y deposita Q_2 calorías en la fuente fría, y otra cualquiera (II) que cumple un determinado

ciclo pero que da el mismo trabajo que la reversible de Carnot tomando Q'_1 calorías y depositando Q'_2 en las respectivas mismas fuentes que para Carnot.

Como ambas entregan el mismo trabajo podemos escribir:



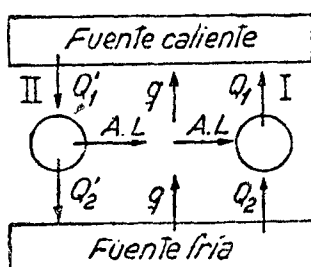
$$A.L = Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2 \quad (4.14)$$

y suponiendo que el rendimiento de la máquina II es mayor podemos escribir:

$$\frac{A.L}{Q'_1} > \frac{A.L}{Q_1}$$

para que esto se cumpla $Q_1 > Q'_1$ entonces por la 4.14 será $Q_2 > Q'_2$, es decir que si la máquina I tiene menor rendimiento, debe tomar más calor de la fuente caliente y depositar más calor en la fuente fría.

Para ver si esto es posible al ser la máquina de Carnot reversible la hacemos funcionar al revés recibiendo trabajo $A.L$ y transportando calor de la fuente fría a la caliente.



Ahora consideramos a las dos máquinas como un conjunto, donde no hay absorción ni realización de trabajo pues el que produce la máquina II se lo entrega a la I para realizar su ciclo inverso. En cambio las

cantidades de calor no se equilibrarían. Para esto hagamos el / siguiente análisis: llamemos "q" a las diferencias de calores / dada por la 4.14

$$Q_1 - Q'_1 = Q_2 - Q'_2 = q$$

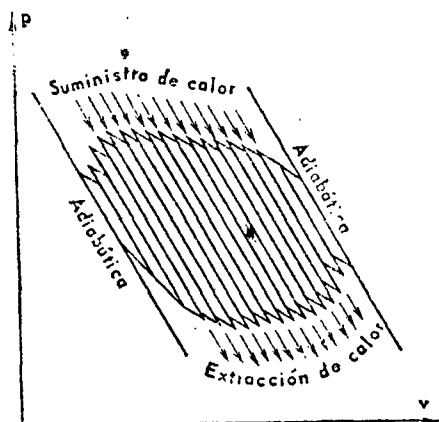
ahora como supusimos $Q_1 > Q'_1$ y $Q_2 > Q'_2$ la cantidad de calor / "q" pasa por sí sola de la fuente fría a la caliente contrarian- do el segundo principio y se ha llegado a este absurdo por supo- ner que $\eta_{TII} > \eta_{TI}$. Con esto vemos que el rendimiento de la má- quina de Carnot no puede ser superado.

Para que el sistema en conjunto funcione debe haber un remanente de calor que quede en la fuente fría y esto se consigue cuando / $\eta_{TII} < \eta_{TI}$.

Entonces vemos como dice el segundo principio que necesitamos / de una fuente fría para recibir el exceso de calor, ya que todo el calor entregado no puede convertirse en trabajo, salvo en un proceso reversible (caso ideal). Esta pérdida de energía que // ocurre en una transformación de calor en trabajo se conoce como "Degradación de la Energía".

Por último, referente al ciclo de Carnot, diremos que cualquier ciclo reversible de configuración arbitraria podemos estudiarlo

como un conjunto de ciclos de / Carnot elementales, constituidos por dos adiabáticas y dos iso- / termas. Así tendremos diferentes fuentes de calor con valores de temperaturas intermedias entre los valores extremos del ciclo de Carnot.



CICLO OTTO

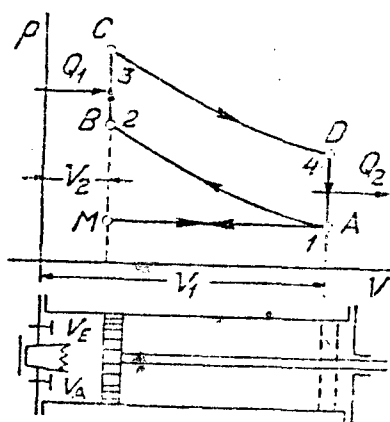
En los motores de combustión interna con émbolos el ciclo se de- sarrolla íntegramente en el cilindro del motor. El émbolo puede realizar el ciclo en cuatro o dos tiempos. Veremos el ciclo Otto del motor de cuatro tiempos.

El émbolo limita en el cilindro dos volúmenes, el mayor (V_1) //

llamado punto muerto exterior o superior, y el menor (V_2) llamado punto muerto interior o inferior.

El volumen mayor se denomina "cilindrada" del motor y a la relación de los volúmenes mayor a menor se llama "grado de compresión" ($\epsilon = V_1/V_2$).

Los cuatro tiempos del émbolo son: 1) admisión o aspiración de la carga. Se abre la válvula de aspiración y penetra la mezcla



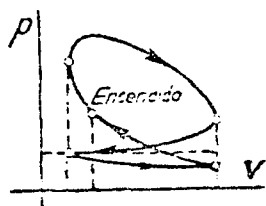
de combustible y aire comburentes. Trayectoria MA en el diagrama termodinámico.

El émbolo pasa de V_2 a V_1 . 2) compresión adiabática. Cierran las válvulas, el émbolo recibe trabajo que transmite a la mezcla combustible realizándose la compresión adiabática AB // disminuyendo el volumen y aumentando la presión. El volumen es ahora V_2 y constituye la cámara de combustión pues es /

el momento donde por encendido de una chispa eléctrica se produce la ignición de la mezcla efectuándose la explosión BC, / en la cual la T y p aumentan a volumen constante.

En este proceso el fluido recibe Q_1 kilocalorías de la fuente caliente por liberación de la energía química durante el proceso de combustión. 3) expansión adiabática. El émbolo se desplaza hasta el volumen máximo V_1 , etapa CD, se abre entonces / la válvula de escape y se produce una disminución brusca de la presión con el consiguiente enfriamiento a volumen constante / cediéndose Q_2 kilocalorías a la fuente fría, etapa DA. 4) expulsión o escape de los productos de combustión. El émbolo /// realiza la etapa AM expulsando los gases de combustión y retornando al punto inicial del ciclo.

En la práctica el diagrama termodinámico difiere del ideal pues



el encendido se produce antes / de llegar a V_2 para evitar un / golpe brusco y además para mejorar la lubricación de las /// partes móviles existen alrededor del cilindro camisas de refrigeración perdiéndose la adiabati-

cidad de las etapas AB y CD. En la figura se muestra un ciclo real.

El rendimiento térmico ideal se puede calcular teniendo presente las cantidades de calor en juego.

$$Q_1 = C_v (T_3 - T_2)$$

$$Q_2 = C_v (T_4 - T_1)$$

por 4.2

$$\eta_r = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

y nuevamente teniendo presente propiedades de las transformaciones adiabáticas se llega a:

$$\eta_{T.} = 1 - \frac{1}{\epsilon^{k-1}} \quad (4.15)$$

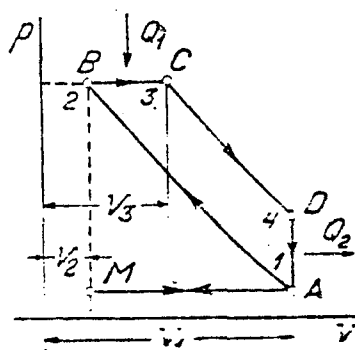
Este rendimiento será tanto mayor cuanto más grande sea el grado de compresión ϵ , pero un valor demasiado alto provocaría altas temperaturas y daría lugar a preigniciones. También el coeficiente k de la adiabática juega en el rendimiento y éste varía según el combustible usado. Las naftas especiales aguantan mayores temperaturas y poseen valores más altos de k .

CICLO DIESEL

Este ciclo permite reducir el consumo específico de combustible debido a que presenta grados de compresión mayores al del ciclo Otto (14 a 17 contra 6,5 a 8,5).

Esto se consigue porque la inyección del combustible se realiza con posterioridad a la compresión del aire sin peligro de preignición, con un aumento del rendimiento térmico. Se llega a presiones de compresión de 40 Kg/cm^2 contra 20 Kg/cm^2 del Otto.

El ciclo termodinámico de Diesel consta de cuatro etapas. Según



la figura tenemos: 1) con la // válvula de admisión abierta se produce la carga de aire por // desplazamiento del émbolo, etapa MA. 2) con las válvulas cerradas se comprime adiabática-

mente el aire alcanzando una temperatura de unos 800°C. En la posición del punto muerto interior, V2, comienza la inyección del combustible finamente pulverizado produciéndose la combustión BC por efecto de la alta temperatura del aire. Esta combustión se coordina con el movimiento del émbolo resultando / un proceso a presión constante. El sistema absorbe Q1 kilocalorías. 3) comienza la expansión adiabática CD de los productos de combustión, realizando el sistema trabajo a expensas de su energía interna hasta que el émbolo llega al punto muerto / exterior. Abre entonces la válvula de escape produciéndose el descenso de presión DA con el consiguiente enfriamiento a volumen constante, cediéndose Q2 kilocalorías. 4) el émbolo procede a la expulsión de los gases de combustión recorriendo la etapa AM y retornando al punto de partida..

A la relación entre los volúmenes al comienzo y al final de la combustión se la llama "grado de inyección" $\phi = V3/V2$. Las cantidades de calor que entran en juego teniendo presente los procesos a presión y a volumen constante son:

$$Q1 = c_p (T3 - T2) \quad Q2 = c_v (T4 - T1)$$

por 4.2 el rendimiento será:

$$\eta_T = 1 - \frac{Q2}{Q1} = 1 - \frac{c_v}{c_p} \cdot \frac{T4 - T1}{T3 - T2} = 1 - \frac{1}{k} \cdot \frac{T4 - T1}{T3 - T2}$$

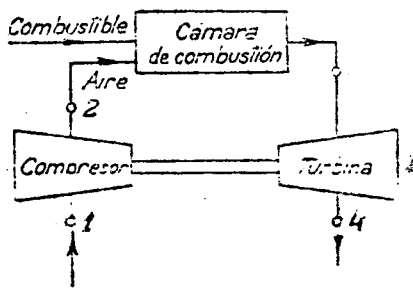
y nuevamente teniendo presente las relaciones de las transformaciones adiabáticas y a presión constante nos queda:

$$\eta_T = 1 - \frac{1}{\epsilon^{k-1}} \cdot \frac{\phi^k - 1}{k (\phi - 1)} \quad (4.16)$$

Analizando a esta expresión del rendimiento se ve que el mismo aumenta cuando aumenta el grado de compresión ϵ y cuando disminuye la relación de inyección ϕ .

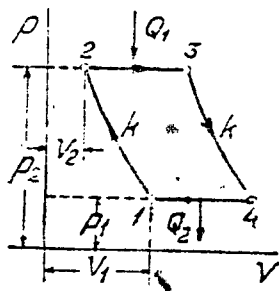
TURBINA DE GAS - CICLO DE JOULE A BRAYTON

El funcionamiento se esquematiza en la figura. En un compresor se realiza una compresión del aire que luego es inyectado a la cámara de combustión a presión constante, al mismo tiempo lo hace el combustible. Los gases de la combustión se expanden luego /



en la tobera de la turbina aumentando / su energía cinética pasando por los // álabes de la rueda móvil entregando // trabajo.

En el diagrama termodinámico 1-2 representa la compresión adiabática del aire en el compresor; 2-3 la combustión del sistema



aire combustible en la cámara de com-// bustión a presión constante; 3-4 la expansión adiabática en la turbina; 4-1 / nos indica el enfriamiento a presión // constante.

Para saber el rendimiento trabajamos con las cantidades de calor:

$$Q_1 = C_p (T_3 - T_2)$$

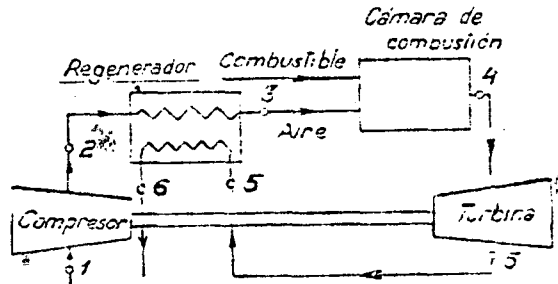
$$Q_2 = C_p (T_4 - T_1)$$

$$\eta_T = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Suponiendo un C_p medio específico y un mismo k para las adiabáticas y con los mismos criterios que los ciclos anteriores se / llega a:

$$\eta_T = 1 - \frac{1}{(P_2/P_1)^{(k-1)/k}} = 1 - \frac{1}{E^{k-1}} \quad (4.17)$$

Como todo rendimiento está dado por la relación de calores entregados y cedidos ($\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$), podemos aumentarlo disminuyendo el valor de Q_1 y esto lo conseguimos con un ciclo regenerativo. Por ejemplo en el caso de la turbina a gas se puede // utilizar el calor de los gases de combustión para calentar el / aire ya comprimido que ingresa a la cámara de combustión siempre que T_4 sea mayor que T_2 . Así se disminuye la cantidad de // calor a entregar (Q_1).



DIFERENTES TIPOS DE RENDIMIENTOS - POTENCIA

El rendimiento térmico ideal definido por 4.1 y 4.2 no es el / que verdaderamente se obtiene en la práctica.

El verdadero viene indicado por el diagrama termodinámico real y lo indicaremos con η_i llamándolo "rendimiento indicado".

$$\eta_i = \frac{A \text{ Li}}{Q_1}$$

donde Li es el trabajo indicado y viene dado por el área del / diagrama indicador.

Llamaremos "coeficiente de calidad del ciclo" a la relación // entre η_i y η_t .

$$c = \frac{\eta_i}{\eta_t} = \frac{A \cdot Li / Q_1}{A L / Q_1} = \frac{Li}{L} \quad (4.19)$$

y es igual a la relación entre el trabajo indicado y el ideal. En la realidad obtenemos un trabajo menor a Li pues tenemos // rozamientos en la transmisión. O sea Li lo obtenemos en el /// pistón pero no en el eje. Llamaremos "rendimiento mecánico" a la relación entre el trabajo efectivo, Le y el indicado, Li.

$$\eta_m = \frac{Le}{Li} \quad (4.20)$$

Si multiplicamos η_t por c y por η_m obtenemos una relación // entre el trabajo efectivo producido y la cantidad de calor consumido "rendimiento económico o total", η .

$$\eta = \frac{A \cdot Le}{Q_1} = \eta_t \cdot C \cdot \eta_m \quad (4.21)$$

Potencia es el trabajo en la unidad de tiempo, por lo que si referimos los trabajos Le y Li a la unidad de tiempo, es indiferente hablar de potencia o trabajo, y así podemos definir al rendimiento mecánico η_m como la relación entre la potencia efectiva y la indicada o sea:

$$\eta_m = \frac{Ne}{Ni} \quad (4.22)$$

Si en el caso de un motor llamamos μ el número de efectos del / pistón (o cilindro) y $\checkmark$ el número de vueltas del volante que // constituye un ciclo, el trabajo del volante valdrá $\mu Li / \checkmark$. Si ahora multiplicamos a este trabajo por el número de vueltas por minuto y lo dividimos por 60 (60sg./minuto) se obtiene la potencia indicada en Kgm/seg.

$$Ni = \frac{\mu \cdot Li \cdot \checkmark}{60 \checkmark} \quad (\text{kgm/seg.}) \quad (4.23)$$

En un ciclo Otto, a cuatro tiempos del pistón se produce un sólo efecto o ciclo ($\mu = 1$) y dos vueltas del volante ($\checkmark = 2$).

ENTROPIA

Si retomamos la expresión del rendimiento expresada en kilocalorías (Q) tendremos que viene dada por:

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.24)$$

para un ciclo de Carnot el rendimiento teórico viene expresado / por:

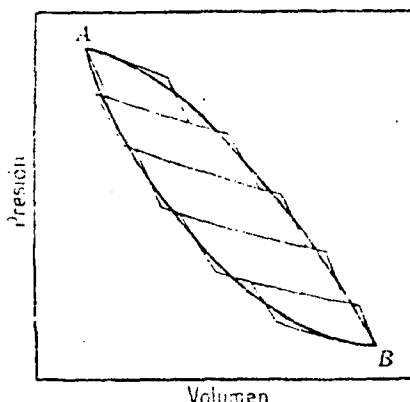
$$\eta_{tc} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.25)$$

igualando ambas expresiones o sea la 4.24 y 4.25 y operando matemáticamente se llega a:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (4.26)$$

Habíamos visto que cualquier ciclo térmico reversible puede suponerse como un conjunto de n -ésimos ciclos de Carnot (ver figura). Para cada ciclo de Carnot se cumple la ecuación 4.26 y como tenemos n -ésimos ciclos podemos escribir:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_i + 1}{T_i + 1} \right) = 0 \quad (4.27)$$



Al recorrer la curva cerrada / ABA (ciclo) por los sucesivos ciclos de Carnot, las isoter- / mas internas se irán anulando entre sí pues en cada ciclo // sucesivo se recorren en senti- do contrario. Eso es, se irán anulando los segundos términos de la sumatoria 4.27.

Nos quedan sólo los términos de las temperaturas extremas (Q_1/T inicial y Q_n/T final). Esto nos da un indicio acerca que la relación entre Q y T (Q/T) pueda llegar a ser un parámetro / de estado o sea que depende sólo del estado del sistema. Para determinar si es o no parámetro de estado, tomamos la su- / matoria 4.27 y la dividimos en dos partes, una para el camino / de A a B y otra para la vuelta de B a A.

$$\sum_{\text{ciclo } T} \frac{Q}{T} = \sum_{A \rightarrow B} \frac{Q}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{Q}{T} = 0 \quad (4.28)$$

Si ahora nosotros hacemos cumplir el camino de A a B por cual- quier otro camino reversible se seguirá cumpliendo el primer // término de 4.28 para cada uno de esos caminos elegidos y como / la segunda suma del segundo miembro de 4.28 será siempre la /// misma porque el camino $B \rightarrow A$ es siempre el mismo, se deduce pa- ra ser válida la igualdad, que el valor de la primera suma será siempre el mismo independientemente del camino recorrido siem- / pre que éste sea reversible.

Podemos entonces representar el valor de cada suma en términos de una función S que depende sólo del estado del sistema.

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{Q}{T} = S_B - S_A = \Delta S \quad (4.29)$$

expresión válida para cualquier proceso isotérmico reversible a la temperatura T.

Esta función o propiedad del sistema se denomina "entropía" /// (del griego: cambio).

Para un cambio apreciable en un sistema el aumento de entropía viene dado por la 4.29. Para un cambio infinitesimal viene dado por:

$$dS = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (4.29)$$

donde Q_{rev} es la cantidad infinitesimal de calor absorbido o // entregado a la temperatura T.

La entropía es una propiedad extensiva.

CAMBIO ENTROPICO EN UN PROCESO REVERSIBLE

En un ciclo completo el cambio de entropía será nulo ya que se vuelve al mismo estado termodinámico.

Esto es para el sistema. En cuanto al medio ambiente que es la fuente que entrega o recibe las pequeñas cantidades de calor, / también experimentará un cambio nulo de entropía siempre que el sistema realice un ciclo.

Para todo proceso reversible la suma de las entropías para el / sistema y medio ambiente será nula.

CAMBIO ENTROPICO EN UN PROCESO IRREVERSIBLE

Habíamos visto que en todo ciclo reversible se obtiene un rendimiento máximo. Así si recorremos el ciclo ABA en el cual uno de sus caminos por ejemplo el $A \rightarrow B$ lo hacemos en forma irre-//versible, tendremos un rendimiento menor al teórico reversible y podemos expresarlo como:

$$\frac{Q_1(irr) + Q_2(rev)}{Q_1(irr)} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

con esta desigualdad podemos operar igual que hicimos para llegar a la 4.26 y nos queda:

$$\frac{Q_1(irr)}{T_1} + \frac{Q_2(rev)}{T_2} < 0$$

si tenemos en cuenta la 4.29, el segundo término puede ponerse en función de las entropías y teniendo en cuenta el signo de Q_2 nos queda:

$$\frac{Q_1(\text{irr})}{T_1} - (S_B - S_A) \leq 0$$

sacando paréntesis e invirtiendo los signos podemos escribir:

$$S_B - S_A - \frac{Q_1(\text{irr})}{T} \geq 0$$

a lo que es igual:

$$S_B - S_A \geq \frac{Q_1(\text{irr})}{T}$$

Vemos entonces que el incremento de entropía (ΔS) es mayor que el término Q_1/T , que en este caso es la entropía cedida al sistema por la fuente o medio ambiente. En resumen podemos escribir para un proceso irreversible:

$$\begin{aligned} \text{Incremento de entropía del sistema:} &= S_B - S_A \\ \text{del medio ambiente} &= -\frac{Q_1(\text{irr})}{T} \end{aligned}$$

$$\text{final de entropía} = S_B - S_A - \frac{Q_1(\text{irr})}{T}$$

Vemos entonces que en cualquier proceso irreversible hay una ganancia de entropía considerando al sistema y medio ambiente como un todo.

Como todo proceso en la naturaleza es espontáneo (irreversible) la entropía del universo siempre aumenta.

CAMBIOS ENTROPICOS EN UN GAS IDEAL

Para un proceso isotérmico reversible de un gas ideal podemos escribir por el primer principio:

$$Q = dU + L$$

Si el trabajo es de expansión será $L = P dV$.

Como Q se transfiere reversible e isotérmicamente, dividiendo por T tendremos la entropía:

$$\frac{Q}{T} = dS = \frac{dU + P dV}{T} \quad (4.30)$$

para un gas ideal sabemos que: $dU = C_v dT$ y $P = RT/v$
reemplazando en 4.30:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (4.31)$$

suponiendo un cambio infinitesimal donde C_v es constante, integramos y nos queda:

$$S = C_v \ln T + R \ln v \quad (4.32)$$

para un cambio apreciable del sistema la variación de entropía por ser función de estado vendrá dada por:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.33)$$

Si en 4.32 reemplazamos $v = RT/P$ y recordando que $R = C_p - C_v$, podemos escribir:

$$S = C_p \ln T - R \ln P$$

para un determinado cambio será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.34)$$

Para una variación de temperatura a volumen constante de la 4.33 podemos escribir:

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.35)$$

mientras que a presión constante por la 4.34 será:

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.36)$$

para un proceso isotérmico será $T_1 = T_2$ y por 4.33 y 4.34 será:

$$\Delta S_t = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4.37)$$

En un proceso adiabático $Q = 0$ entonces $\Delta S = 0$ y nos queda por la 4.33

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = - R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.38)$$

y por la 4.34:

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4.39)$$

Por último podemos tener presente que en todas las expresiones deducidas podemos introducir a la constante k por medio de $k - 1 = (C_p - C_v)/C_v$ y $R = C_p - C_v$, por ejemplo la 4.33 / nos quedaría:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \left[\ln \frac{T_2}{T_1} + (k - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \quad (4.40)$$

RELACION ENTALPIA - ENTROPIA.

Definimos a la entalpía como $i = U + p.V$

diferenciando nos queda: $di = dU + Vdp + PdV$ (4.41)

teniendo presente la 4.30, vemos que si dividimos a la 4.44 por la temperatura nos queda;

$$\frac{di}{T} = \frac{dU + PdV}{T} + \frac{VdP}{T} = dS + \frac{VdP}{T}$$

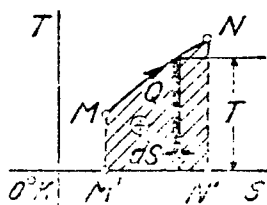
$$di = TdS + VdP \quad (4.41)$$

Para un proceso a presión constante tendremos:

$$di_p = TdS \quad (4.42)$$

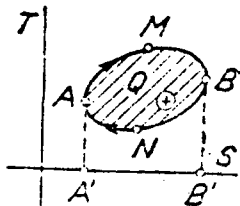
DIAGRAMAS ENTROPICOS.

En ingeniería se suele usar mucho los diagramas entrópicos en los cuales se representa la temperatura en ordenadas y la entropía en abscisas. De esta forma aparecerán en estos diagramas curvas que serán isócoras e isobaras.



Cualquier transformación reversible vendrá representada por una curva del tipo MN, ver figura, donde el área sombreada / representa el diferencial dado por la 4.29' y el área rayada / representa la 4.29 y nos da el intercambio de calor en juego.

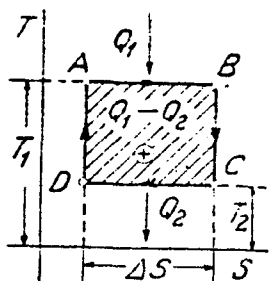
En las expresiones 4.29 y 4.29' vemos que cuando la entropía aumenta también lo hace el calor Q , o sea que el sistema recibe calor. Si la entropía disminuye, Q es negativo por lo que el sistema cede calor.



A igual que el trabajo, cuando se tiene en un diagrama entrópico la representación de un ciclo, la // cantidad de calor Q en juego vendrá representada por el área de la curva o ciclo. Este Q será posi- / tivo (a igual que la entropía) //

cuando se recorre el ciclo en el sentido de las agujas del / reloj. En el caso contrario Q y S serán negativos.

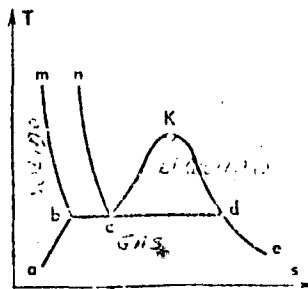
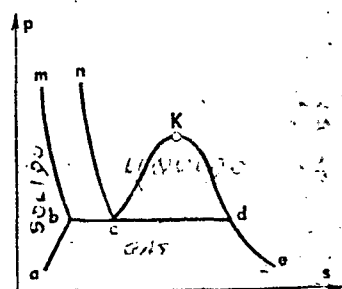
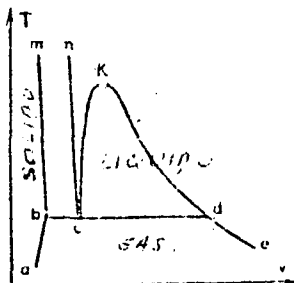
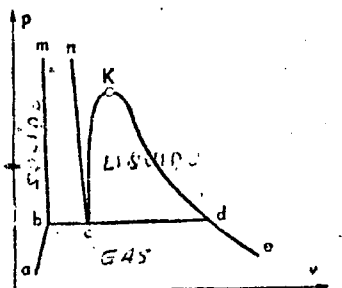
Recordar que la entropía siempre aumenta, pero esto sucede / porque siempre se considera el sistema más el medio ambiente. Cuando la entropía de uno disminuye, la del otro aumenta en una cantidad mayor. La representación de un ciclo formado por



dos isothermas y dos adiabáticas / producirá un área rectangular en el diagrama entrópico. Efectiva- / mente cuando Q es constante por / ser un proceso adiabático la en- / tropía será constante y vendrá // representada por una paralela a la ordenada. Cuando el proceso es // isotérmico será una paralela al /

eje de las abscisas. Será en ese momento cuando se produce / un intercambio de calor con el medio ambiente. La figura del ejemplo es un clásico ciclo de Carnot.

Este tipo de diagramas entrópicos suelen usarse mucho para / representar los estados de la materia. En las figuras siguientes se representan diagramas de fases:



en diferentes ejes con parámetros termodinámicos a modo de // ejemplo. Estos diagramas serán motivo de estudio cuando se // analice los distintos estados del agua y sus usos en las turbinas a vapor.

ENTROPIA Y DESORDEN - TERCER PRINCIPIO.

Un sentido físico de la entropía viene dado por el estudio de diferentes procesos que tienen lugar espontáneamente y que // van acompañados por un aumento final de entropía. En estos // procesos es observable (o muestran) que van acompañados con / un aumento en el desorden de su distribución. Por ejemplo en la difusión de un gas en otro significa que las moléculas de cada gas que estaban separados inicialmente en un cierto orden, han sido mezcladas al azar. Análogamente la conducción / espontánea de calor a lo largo de una barra de metal significa una distribución más desordenada de las energías cinéticas de las moléculas. Parece entonces lógico asociar la entropía al desorden. Esto nos permite tener una idea cualitativa de / un proceso además de la cuantitativa. O sea considerando el / grado de desorden podemos estimar que sucede con la entalpía. Por ejemplo un cambio estructural como ser la fusión de un // sólido para pasar a líquido, va acompañado de un aumento en / el desorden estructural lo que implica un aumento de entalpía. Estos fenómenos llevaron a M. Planck (1912) a sugerir un "tercer principio de la termodinámica" el cual dice que "toda sustancia tiene una entropía positiva finita, pero en el cero absoluto (0°K) de temperatura la entropía puede resultar cero y / así sucede en el caso de una sustancia cristalina perfecta". Esta conclusión es resistida por muchos autores a considerarla como un principio o ley, pues no conduce a nuevos conceptos, sino que sólo postula una limitación al valor de la entropía que surge como una consecuencia del segundo principio.

Como todo proceso en el universo es espontáneo y va acompañado de un aumento de entropía, nos lleva a la conclusión que en // un tiempo infinito el desorden del universo sería total y no / existiría posibilidad de realizar algún proceso. Se niega esta justificación diciéndose que la termodinámica no sabe qué sucede en el sistema exterior al universo. Y toma al universo / como un sistema cerrado pero no aislado.

NOTAS.

Transformación de un gas ideal a volumen constante:

por el primer principio $dQ = dU + pdV$

para el calor sabemos que: $dQ' = mcdT$

por unidad de masa será: $\frac{dQ'}{m} = cdT = dQ$

reemplazando en el primer principio será:

$$cdT = dU + pdV$$

a volumen constante: $dV = 0$

será entonces: $dU = C_v dT$

transformación de un gas ideal a presión constante: experimentalmente en un calorímetro se comprueba que:

$$dQ_p = C_p dT$$

además por el primer principio podemos escribir:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U_p + P \Delta V \\ &= U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ Q_p &= i_2 - i_1 \end{aligned}$$

transformación isotérmica de un gas ideal

$$dQ = dU + pdV$$

$$dQ = C_v dT + pdV$$

pero a temperatura constante $dT = 0$ y por ser un gas ideal

$P = RT/V$. Reemplazando:

$$dQ = RT \frac{dV}{V}$$

integrando

$$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

transformación adiabática de un gas ideal

$$dQ = dU + pdV$$

$dQ = 0$ por ser adiabática

$$0 = dU + pdV$$

$$-dU = pdV \quad (x)$$

y $dU = C_v dT$

$$p = RT/V$$

reemplazando en (x) será

$$-C_v dT = RT \frac{dV}{V}$$

$$\frac{-C_v}{R} \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} \quad (*)$$

como $R = C_p - C_v$ al término C_v/R lo podemos transformar en:

$$\frac{C_v}{R} = \frac{C}{C_p - C_v} = \frac{C_v}{C_p} - 1 = \frac{1}{k-1}$$

$$\text{entonces } \frac{R}{C_v} = k - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1$$

reemplazando en (*) nos queda:

$$(k-1) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\text{integrando } (k-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{por logaritmos } \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Fórmula de Mayer: apliquemos el primer principio a una transformación a presión constante.

$$dQ_p = C_v dT + p dV$$

por calorimetría $dQ_p = c_p dT$

$$C_p dT = C_v dT + p dV \quad (*)$$

como $p \cdot v = RT$ si diferenciamos a $p = \text{constante}$, será:

$$p dv = R dT$$

reemplazando el diferencial de temperatura (dT) en (*) será:

$$(C_p - C_v) dT = R dT$$

dividiendo ambos términos por dT y simplificando nos queda:

$$C_p - C_v = R$$

obsérvese que siempre $C_p > C_v$ pues $C_p = C_v + R$.

Transformaciones politrópicas: son aquellas que se efectúan manteniendo un valor del calor específico constante. La variación de temperatura es proporcional a la cantidad de calor suministrada o cedida por el fluido durante la transformación. Es decir que $C = dQ/dT$. Existen una serie de fórmulas que rigen estas transformaciones. Nosotros sólo daremos a conocer la tabla de estas variaciones politrópicas para los gases ideales que usaremos en algunos problemas.

Variaciones politrópicas de los gases perfectos

$\frac{P_1}{P_2}$	Si $n =$				Si $n =$			
	1,4 adiab.	1,3	1,2	1,1	1,4 adiab.	1,3	1,2	1,1
	$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/n} = \frac{V_2}{V_1}$ vale:				$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(n-1)/n} = \frac{T_1}{T_2}$ vale:			
1,1	1,070	1,076	1,033	1,090	1,023	1,022	1,016	1,009
1,2	1,139	1,151	1,154	1,180	1,053	1,043	1,031	1,017
1,3	1,206	1,224	1,244	1,269	1,078	1,062	1,045	1,024
1,4	1,271	1,295	1,323	1,358	1,101	1,081	1,058	1,031
1,5	1,336	1,366	1,401	1,445	1,123	1,098	1,070	1,033
1,6	1,399	1,436	1,479	1,533	1,144	1,115	1,081	1,044
1,7	1,461	1,504	1,557	1,620	1,164	1,130	1,092	1,050
1,8	1,522	1,571	1,633	1,706	1,183	1,145	1,103	1,055
1,9	1,581	1,638	1,706	1,791	1,201	1,160	1,113	1,060
2,0	1,641	1,705	1,782	1,879	1,219	1,174	1,123	1,065
2,5	1,924	2,023	2,145	2,300	1,299	1,235	1,165	1,087
3,0	2,193	2,330	2,498	2,745	1,369	1,289	1,201	1,105
3,5	2,449	2,624	2,842	3,126	1,431	1,336	1,232	1,121
4,0	2,692	2,907	3,177	3,505	1,487	1,378	1,260	1,134
4,5	2,926	3,178	3,500	3,925	1,526	1,415	1,285	1,147
5,0	3,156	3,449	3,824	4,320	1,583	1,449	1,307	1,157
5,5	3,378	3,712	4,142	4,710	1,627	1,482	1,328	1,167
6,0	3,598	3,970	4,447	5,100	1,668	1,512	1,348	1,177
6,5	3,809	4,213	4,760	5,483	1,707	1,540	1,366	1,186
7,0	4,012	4,467	5,058	5,861	1,742	1,566	1,383	1,194
7,5	4,217	4,710	5,360	6,250	1,778	1,591	1,399	1,201
8,0	4,415	4,950	5,650	6,620	1,811	1,616	1,414	1,208
8,5	4,612	5,187	5,950	6,997	1,843	1,639	1,429	1,215
9,0	4,800	5,420	6,240	7,370	1,873	1,660	1,442	1,221
9,5	4,993	5,651	6,528	7,742	1,903	1,681	1,455	1,227
10,0	5,188	5,885	6,820	8,120	1,931	1,701	1,468	1,233
11,0	5,544	6,325	7,376	8,845	1,984	1,739	1,491	1,244
12,0	5,900	6,763	7,931	9,574	2,034	1,774	1,513	1,253
13,0	6,247	7,193	8,478	10,30	2,081	1,807	1,533	1,263
14,0	6,587	7,614	9,018	11,01	2,126	1,839	1,549	1,271
15,0	6,919	8,030	9,551	11,73	2,168	1,868	1,570	1,279
16,0	7,246	8,438	10,08	12,44	2,208	1,896	1,587	1,287
17,0	7,566	8,841	10,60	13,14	2,247	1,923	1,604	1,294
18,0	7,882	9,238	11,12	13,84	2,284	1,948	1,619	1,301
19,0	8,192	9,631	11,63	14,54	2,319	1,973	1,633	1,307
20,0	8,498	10,02	12,14	15,23	2,354	1,996	1,648	1,313
21	8,803	10,40	12,64	15,93	2,387	2,019	1,661	1,319
22	9,097	10,78	13,14	16,61	2,418	2,041	1,674	1,324
23	9,390	11,15	13,64	17,30	2,449	2,062	1,688	1,330
24	9,680	11,53	14,13	17,97	2,479	2,082	1,698	1,335
25	9,967	11,89	14,62	18,65	2,508	2,102	1,710	1,340
26	10,25	12,26	15,10	19,34	2,537	2,121	1,721	1,345
27	10,52	12,62	15,58	20,01	2,564	2,140	1,732	1,349
28	10,81	12,98	16,07	20,68	2,591	2,158	1,743	1,354
29	11,08	13,33	16,54	21,36	2,617	2,175	1,753	1,358
30	11,35	13,68	17,02	22,02	2,643	2,192	1,763	1,362
31	11,62	14,03	17,49	22,69	2,667	2,209	1,773	1,366
32	11,89	14,38	17,96	23,35	2,692	2,225	1,782	1,370
33	12,15	14,69	18,43	24,01	2,715	2,241	1,792	1,374
34	12,41	15,06	18,89	24,68	2,739	2,256	1,800	1,378
35	12,67	15,41	19,35	25,34	2,761	2,272	1,809	1,382
36	12,93	15,74	19,81	25,99	2,784	2,287	1,817	1,385
37	13,19	16,07	20,26	26,65	2,806	2,301	1,826	1,389
38	13,44	16,41	20,72	27,30	2,827	2,315	1,834	1,392
39	13,69	16,74	21,18	27,95	2,848	2,329	1,842	1,395
40	13,94	17,07 *	21,63	28,60	2,869	2,343	1,850	1,398

PROBLEMAS.

1. Una caldera suministra 200.000 kilocalorías por hora a la temperatura de 170°C a una máquina perfecta de Carnot, en la que la temperatura de la fuente fría es de 20°C . Calcular el rendimiento térmico del ciclo, la potencia teórica en C.V y la cantidad de calor que cede a la fuente fría.
2. Una máquina frigorífica transporta 02 kilocalorías desde / una fuente fría a una caliente, recibiendo un trabajo. Suponiendo que debe producir 20.000 frigorías por hora y que la temperatura de la fuente caliente sea de 35°C , qué potencia ha de tener el motor que debe accionar la máquina y cuántas kilocalorías debe transportar el agua de refrigeración. Suponer una fuente fría de -10°C .
3. De acuerdo con la fórmula del rendimiento teórico de Carnot, demostrar que es imposible obtener temperaturas inferiores al cero absoluto.
4. En un ciclo Otto la temperatura al comienzo de la compresión es de 30°C y al final de 300°C .
Calcúlese la relación de compresión y el rendimiento térmico del ciclo suponiendo $k=1,4$ para las transformaciones adiabáticas que se realizan en el ciclo.
5. Un ciclo en una turbina a gas se realiza entrando el aire al compresor con una presión de $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ y una temperatura de 17°C y a la turbina con 800°C . Calcular: a) la temperatura intermedia del ciclo para lograr el máximo trabajo; b) el rendimiento térmico; c) la presión final en el compresor; d) si la potencia de esta máquina es de / 1800 C.V., determinar el consumo teórico de combustible si su poder calorífico vale 10.000 kcal/Kg.
6. En un motor se emplea un combustible cuyo poder calorífico es de 10.500 kcal/Kg. y se han determinado los siguientes / valores: rendimiento térmico del ciclo ideal, 36%; consumo de combustible, 240 gramos de Nafta por C.V. efectivo-hora; potencia indicada, 24CV y potencia efectiva 21CV. Hallar / los distintos rendimientos.

7. El vapor de mercurio a 357°C y 1 at de presión se calienta a 550°C y se incrementa su presión hasta 5 at. Calcúlese / el cambio de entropía en unidades convencionales.
8. Un inventor anuncia que con un nuevo ciclo desarrolla 5 CV mediante una entrega de calor de 4.500 kcal/hora. La más / alta temperatura del ciclo es de 1.400°C , mientras que la más baja es de 300°C . ¿Puede ser posible?

CAPITULO 5

TRANSICIONES DE FASE - FUSION - VAPORIZACION - SUBLIMACION - REGLA DE LAS FASES.

Toda parte homogénea de un sistema heterogéneo se denomina "fase". Cada fase está separada de las otras por una superficie de separación llamada "interfase". Las propiedades físicas y químicas cambian al pasar de una fase a otra. El sistema puede estar formado por una sola sustancia (hielo y agua) o por una mezcla de dos o más de ellas (sólidos mezclados o líquidos inmiscibles o sólidos y líquidos, etc.). Cuando está formado por una sola / sustancia pura en lugar de fases se habla de "estados de agregación" o sea los tres estados básicos, sólido, líquido y gaseoso. A veces una sustancia pura en un mismo estado puede presentar // diferentes fases como por ejemplo un sólido que solidifique en / diferentes estados cristalinos.

Se llama "transición o cambio de fase" al paso de una sustancia de una fase a otra que coexiste con la primera. Para una sustancia pura se habla de "cambio de estado".

Sabemos que una misma sustancia en dependencia de las condiciones externas de temperatura y presión puede hallarse en diferentes estados de agregación. Así, a la presión atmosférica el agua existe en estado líquido a las temperaturas de 0-100°C. Por debajo de los 0°C pasa a la fase sólida (hielo) y por encima de // los 100°C pasa al estado vapor.

Los cambios de estado van acompañados por una absorción o entrega de calor por parte del sistema según la transición realizada. Estas transiciones se efectúan siempre a temperatura constante, / la cual sólo depende de la presión exterior y por supuesto de la sustancia considerada. Según el cambio de estado realizado, se / habla de una determinada temperatura y de un determinado calor. Para una transición sólido-líquido se habla de "temperatura de / fusión" y de "calor latente de fusión", ocurriendo esta transi- / ción en el "punto de fusión".

Para una transición líquido-vapor se habla de una "temperatura / de ebullición" y de un "calor latente de vaporización" características del "punto de ebullición" para una presión determinada. Para una transición sólido-vapor se habla de una "temperatura de / sublimación" y de un "calor latente de sublimación", dados para un determinado "punto de sublimación".

Sabemos que las variables intensivas nos fijan el estado de un sistema. Según la composición del sistema y la transición efectuada se requiere de una o más variables intensivas. Para determinar el número de las variables intensivas necesarias, se hace uso de la llamada "regla de las fases". Esta regla llamada también de Gibbs relaciona la dependencia entre el número de variables intensivas independientes (llamadas grado de libertad) el número de componentes y el número de fases.

Esta regla se formula del modo siguiente:

$$\Phi = N - r + 2 \quad (5.1)$$

donde Φ = número de variables intensivas o grados de libertad.

N = número de componentes del sistema.

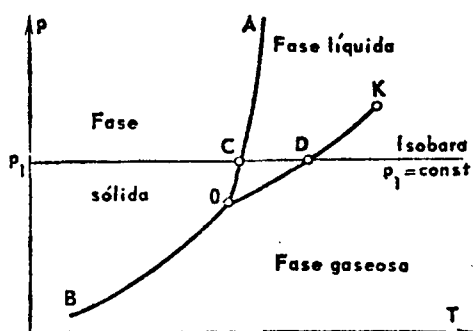
r = número de fases del sistema.

Para un solo componente o sustancia pura será $N=1$ y tomará la forma $\Phi = 3-r$. Si presenta una sola fase, por ejemplo vapor, será $r = 1$ y entonces $\Phi = 2$, por lo que fijando dos parámetros intensivos queda fijado el estado del sistema. Por ejemplo podemos fijar la temperatura y presión.

Si hubiese dos fases en equilibrio por ejemplo sólido-líquido (hielo y agua) será $r=2$ y entonces $\Phi = 1$, por lo que fijando un solo parámetro queda determinado el sistema, pues conociendo sólo un parámetro por ejemplo la temperatura, se pueden conocer otras magnitudes termodinámicas intensivas como ser la presión, entropía y entalpía por unidad de masa, etc., todas estas en el punto de equilibrio sólido-líquido.

Si el sistema fuera trifásico (sólido-líquido-vapor), será $N=3$ / entonces $\Phi = 0$ y esto significa que un sistema de un solo componente, sus tres fases sólo pueden estar presentes a una determinada presión y temperatura características para cada sustancia. Estas transiciones de fases se pueden graficar en diagramas P vs T obteniéndose curvas que nos indican los equilibrios entre las fases y que son características para cada sustancia. Por lo tanto disponiendo de un diagrama de fase podemos saber en qué estado se encuentra la sustancia con sólo conocer su temperatura y presión.

La figura nos muestra el diagrama de fases para el agua. A la



izquierda de la línea BOA tenemos el estado sólido, a la derecha de BOK el estado vapor y por encima de AOK el estado líquido. La línea BO es la curva de sublimación, la OA es la de fusión y la OK la de vaporización. El punto O es el estado en el cual sólo pueden existir las

tres fases y se conoce como punto triple. Recorriendo la isobara a P_1 en el sentido positivo de las temperaturas vemos como varía el sistema (agua) frente a un calentamiento. Así en el punto C estamos en el punto de fusión donde ocurre a temperatura constante la transición sólido-líquida y en el punto D ocurre la transformación líquido-vapor y es el punto de ebullición o vaporización. Ahora en más, el calentamiento puede proseguir siempre dentro de la fase vapor.

Observar que en el diagrama de fases P vs T los gráficos son curvas isotérmicas, es decir, toda transición de fases se realiza para una determinada presión a temperatura constante, recibiendo el sistema el calor necesario para la transformación, siendo este calor el calor latente y que depende de la masa de sustancia a transformar. Estos calores latentes se tabulan por unidad de masa para cada sustancia.

Una forma analítica de las curvas (pendientes) de fases viene dada por las fórmulas de Clapeyron.

ECUACION DE CLAPEYRON.

Todo sistema que presente una sustancia la cual realiza una transición de fase, será tomado como sistema cerrado, es decir no hay intercambio de masa con el medio exterior, sólo hay intercambio entre las fases. Además ambas fases están en equilibrio durante la transición por lo que presentan igual presión y temperatura. Por otro lado en toda transición se efectúa un trabajo de volumen (expansión o compresión). Teniendo presente estas consideraciones, Clapeyron dedujo una ecuación que nos relaciona la presión de equilibrio con la temperatura (pendiente) en

función de las entropías y los volúmenes específicos de ambas / fases

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5.2.)$$

La variación de entropía la expresamos por unidad de masa o de / mol por lo que entonces podemos usar directamente volumen o vo- / lumen molar. La 5.2 podrá escribirse:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5.3.)$$

Como la transición es a presión constante y sabemos que $T \cdot \Delta S_p = \Delta i_p$ (Capítulo 4, fórmula 4.42) podemos escribir la 5.3 como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta i}{T \Delta V} \quad (5.4.)$$

En este caso como a presión constante $\Delta i = Q_p$ (capítulo 3), el Q_p será directamente el calor latente de transición. Denominado con el signo λ a este calor latente podemos escribir:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot \Delta V} \quad (5.5.)$$

Esta expresión es conocida como "ecuación de Clapeyron. Si se / invierte esta ecuación observamos que nos expresa la variación de la temperatura con la presión.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\lambda} = \frac{T(V_B - V_A)}{\lambda} \quad (5.6.)$$

La 5.6. nos permite analizar cómo varía la temperatura de fusión o ebullición con relación a la presión utilizando los volúmenes de equilibrio y los calores latentes de fusión o ebullición res- / pectivamente.

VAPORIZACION.

Cuando se entrega calor a un líquido este aumenta su temperatura hasta un punto en que comienza a evaporarse formándose un vapor en presencia del líquido. Este vapor recibe el nombre de "vapor saturado" y la temperatura a la cual comienza a formarse el va- / por se llama "temperatura de saturación". Esta temperatura de-// pende además de la sustancia, de la presión exterior en que se /

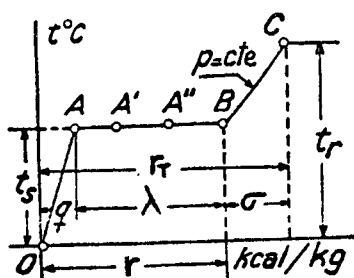
encuentra sometido al fluido o líquido. Esta relación entre temperatura y presión puede ser tabulada o graficada constatándose que la temperatura de saturación aumenta con el aumento de la presión exterior. Por ejemplo para el agua se tendrá:

para $p = 1 \text{ atm.}$	$t_s = 99,1^\circ\text{C}$
$p = 5 \text{ atm.}$	$t_s = 151,1^\circ\text{C}$
$p = 10 \text{ atm.}$	$t_s = 179,0^\circ\text{C}$
$p = 20 \text{ atm.}$	$t_s = 211,4^\circ\text{C}$

Una vez comenzada la vaporización, si se le sigue suministrando calor sin modificar la presión exterior, la vaporización continúa a temperatura constante que es la temperatura de saturación (t_s). A medida que transcurre este proceso el vapor pasa por diferentes estados en los cuales va perdiendo paulatinamente el líquido que lo acompaña, llamándose a este vapor "vapor saturado húmedo" que comunmente se llama "vapor húmedo". Cuando el vapor ha perdido todo el líquido o humedad se denomina "vapor saturado seco". Si llegado a este estado se sigue aportando calor la temperatura se eleva y se produce el llamado "vapor sobrecalentado". Conviene recordar que en todo este proceso el fluido aumenta su volumen en cantidades considerables. Así tenemos:

para $t_s = 32,6^\circ\text{C}$	$p = 0.05 \text{ atm.}$	$v = 28720 \text{ dm}^3/\text{Kg.}$
$t_s = 99,1^\circ\text{C}$	$p = 1. \text{ atm.}$	$v = 1725 \text{ dm}^3/\text{Kg.}$
$t_s = 179,0^\circ\text{C}$	$p = 10 \text{ atm.}$	$v = 198 \text{ dm}^3/\text{Kg.}$
$t_s = 211,4^\circ\text{C}$	$p = \text{ atm.}$	$v = 101 \text{ dm}^3/\text{Kg.}$

Se observa que el volumen es menor con el aumento de la presión. Si llevamos a un gráfico de T vs Q este proceso de vaporización tendremos un gráfico como el de la figura. En ella OA representa



el calentamiento del líquido / entre 0°C y t_s .

AB el proceso de vaporización / en el cual coexisten vapor y líquido.

BC representa un sobrecalentamiento del vapor de t_s a t_r a $p = \text{cte.}$

Al calor necesario para llevar el líquido de 0°C a t_s lo llamaremos "calor del líquido". Siempre nos estamos refiriendo a calores por unidad de masa de fluido. A este calor del líquido lo designamos " q " y será:

$$q = \int_0^{t_s} c \cdot dt = c \cdot t_s \text{ (kcal/kg)} \quad (5.7)$$

Al calor necesario para llevar al líquido de t_s a vapor saturado seco a t_s lo llamamos "calor latente de vaporización", y lo denominamos con " λ ".

Su unidad es Kcal/kg.

El "calor total de vaporización" es el necesario para llevar al fluido de 0°C a vapor saturado seco.

La designamos con " r " y viene dado por:

$$r = q + \lambda \quad (5.8)$$

Al "calor de sobrecalentamiento" lo llamamos " σ " y será el calor necesario para llevar al fluido de vapor saturado seco a t_s hasta una temperatura arbitraria mayor. Vendrá dado por:

$$\sigma = C_p (t_r - t_s) \text{ Kcal/kg} \quad (5.9)$$

Tendremos entonces que el calor necesario para una transición de 0°C hasta un vapor sobrecalentado a $t^{\circ}\text{C}$ será:

$$r_T = q + \lambda + \sigma = r + \sigma \quad (5.10)$$

Siendo " v_0 " el volumen específico del líquido " Δv_0 " el incremento de volumen de 0°C a t_s y " w " el aumento durante la vaporización tendremos que el volumen de vapor seco será:

$$v = v_0 + \Delta v_0 + w \quad (5.11)$$

Al entregarle calor al líquido de 0°C podemos considerar que parte de ese calor se usa en aumentar su energía interna y parte en realizar un trabajo de expansión. Por el primer principio tendremos:

$$q' = U' - U_0 + A \cdot p \Delta v_0 \quad (5.12)$$

pero a 0°C podemos considerar que $U_0 = 0$ y que los líquidos son prácticamente incomprensible por lo que $\Delta v_0 \approx 0$ y la 5.12 nos queda:

$$q = U' \quad (5.13)$$

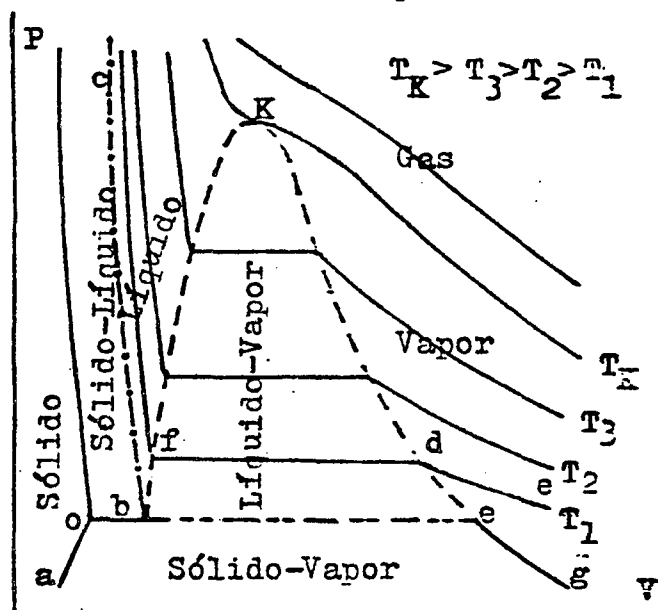
Recien para presiones superiores a las 100 Kg/cm^2 comienza a tener un relativo valor el término Δv_0 .

Análogamente para λ tendremos:

$$\lambda = U - U' + A.p.w \quad (5.14.)$$

DIAGRAMAS DE VAPORIZACION

Sabemos que un diagrama termodinámico está representado tridimensionalmente por la temperatura, presión y volumen. Como podemos definir el estado de un sistema compuesto por una sustancia pura con sólo dos de estos tres parámetros de estado, conviene representar a estos dos parámetros en diagramas comunes / quedando la tercera variable fijada como parámetro constante. Al principio de este capítulo se estudió un diagrama P vs. T // para una sustancia pura (agua) que sufría transiciones de estado. Si ahora llevamos ese diagrama a una representación P vs. V donde V es volumen específico o molar, tendremos un diagrama como el de la figura. En él,



las distintas isoterma nos indican las diferentes superficies de interfase para las distintas temperaturas. La curva "bc" nos indica la interfase líquido-sólido, la "fd" la interfase líquido-vapor y la "eq" la interfase vapor-sólido. Se observa que la parte plana donde coexisten líquido-vapor, se achica a medida /

que la temperatura crece. Esto es debido a que los volúmenes específicos del líquido y vapor se asemejan cada vez más a causa / de la disminución de la densidad por aumento de la temperatura. La temperatura a la cual desaparece la interfase líquido-vapor, es llamada "temperatura crítica", la presión correspondiente es la "presión crítica" y el estado es llamado "estado crítico". Vemos entonces que el punto crítico es el punto final de la línea de transición líquido-vapor que nace en el punto triple (observar diagrama P vs. T, curva OK). En el punto crítico se anula el calor de vaporización; ésto queda demostrado de la ecuación de Clapeyron donde el Δv se anula.

Observar que si existe un gas con una temperatura superior a la crítica no puede ser licuado por más aumento de presión a que se someta.

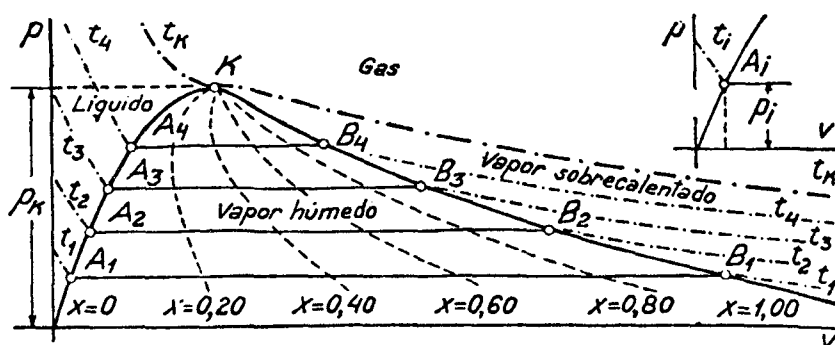
En el diagrama P vs. V el punto "f" corresponde al vapor saturado y el "d" al vapor saturado seco.

Para dar una diferencia entre vapor y gas, muchos autores se refieren a la temperatura crítica diciendo que por encima de esta temperatura cualquier sustancia se encuentra en estado / gaseoso.

El punto triple del gráfico P vs. T, está determinado por una línea en un gráfico P vs V. En el caso de nuestro diagrama // P vs V la línea viene dada por "aobeg" que es aquella que está en contacto con las tres fases.

Un diagrama más detallado de P vs V es como el de la figura.

En él no se representa la parte del sólido pues carece de interés.



Los puntos A1, A2, ... Ai que van de 0 a K nos // identifican a las / ts para cada presión. La curva OK representa el estado límite del líquido y se llama "curva límite inferior o curva de //

condensación". Si de cada punto Ai trazamos rectas a presión // constantes obtenemos el volumen de vapor saturado seco determinados por los puntos Bi que nos determinan la curva B1, B2...K, llamada "curva límite superior o de saturación". Las rectas horizontales, AiBi, nos representan el proceso de vaporización y son isobaras e isotérmicas. Las curvas de condensación y de saturación se unen en el punto crítico "K". Para el vapor de agua las constantes críticas son: $P_K = 225,65 \text{ Kg/cm}^2$; $t_K = 374,15^\circ\text{C}$. Vemos en / el gráfico que la curva de condensación, la de saturación y la de isoterma crítica nos limitan cuatro regiones que son la del líquido, la del vapor húmedo, la del vapor seco sobrecalentado y la del gas.

En el gráfico dentro de la zona de vapor húmedo aparecen curvas punteadas que indican títulos de vapor constantes. Un "título /

de vapor" es la relación entre la masa de vapor saturado seco (mv) en la mezcla y la masa total mr de dicha mezcla.

$$X = \frac{mv}{mt} = \frac{mv}{ml + mv} \quad (5.15.)$$

ya que $mt = m \text{ líquido} + m \text{ vapor}$.

El contenido líquido de la mezcla viene dado por:

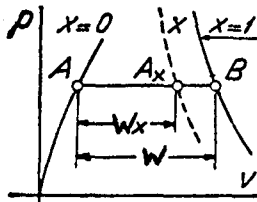
$$1 - X = \frac{ml}{mv + ml} \quad (5.16.)$$

La magnitud $(1-x)$ se llama "grado de humedad" o simplemente "humedad de la mezcla".

Obsérvese que $x = 1$ corresponde al vapor saturado seco y el $x = 0$ al líquido o vapor saturado. En el diagrama P vs T las curvas de título constantes se obtienen dividiendo las rectas horizontales de vapor húmedo en partes iguales y uniendo esas partes.

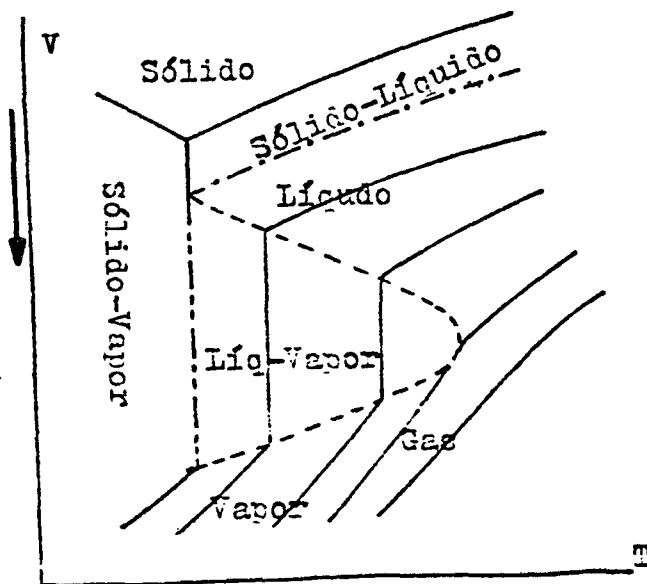
Algunos autores prefieren definir al título como la relación entre el aumento de volumen durante la vaporización y el aumento que correspondería al vapor saturado seco a la misma presión.

Si llamamos "Wx" al aumento durante la vaporización y "W" al del vapor saturado seco tendríamos:

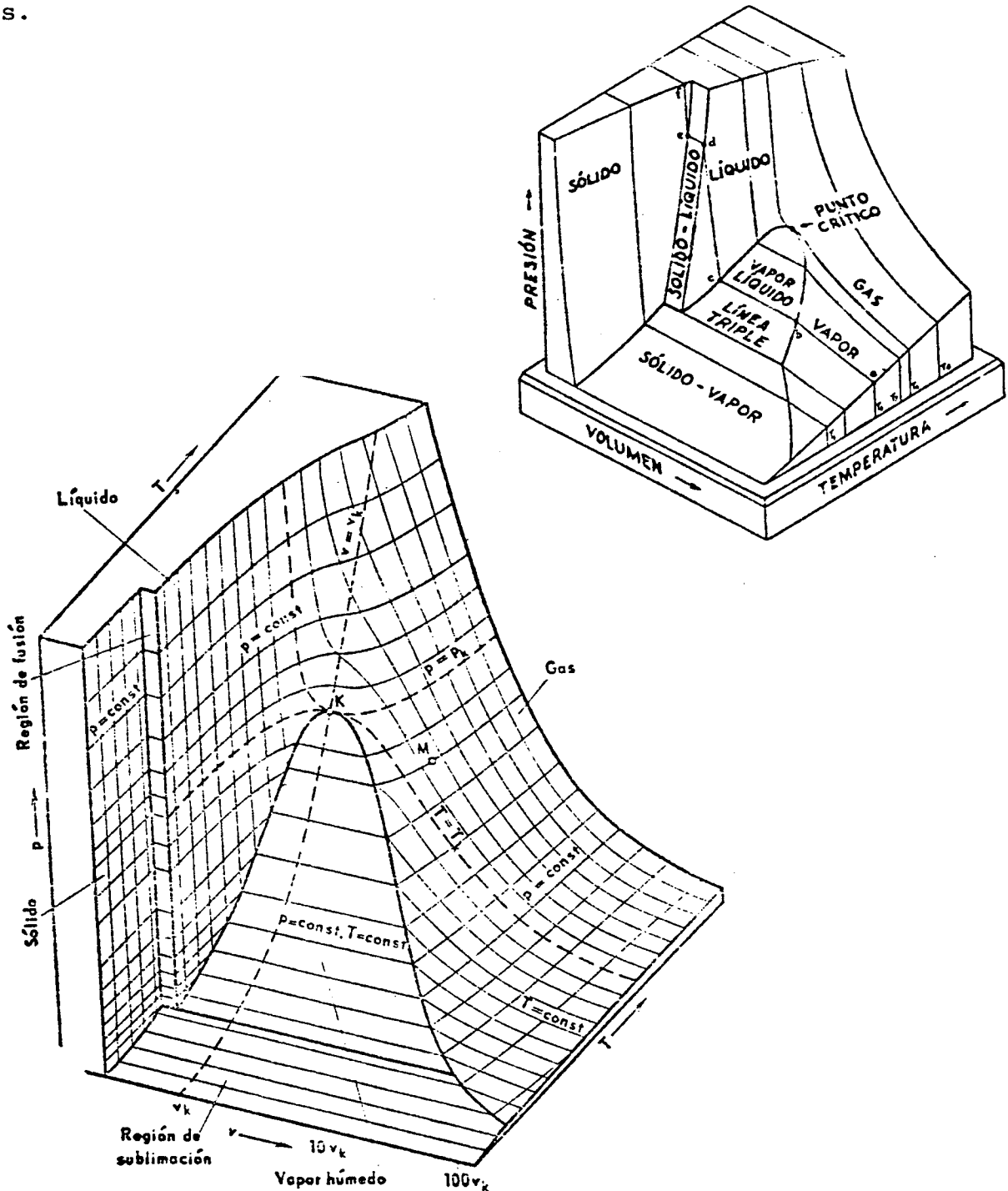


$$X = \frac{Wx}{W} = \frac{AAx}{AB} \quad (5.17.)$$

Esto se observa en la figura superior. Si llevamos los estados de transiciones a un gráfico de V vs T llegamos a obtener un diagrama como el de la figura inferior. Las diferentes líneas punteadas son las curvas de interfase para las diferentes transiciones. Observar que en este diagrama V vs T el volumen aumenta hacia abajo o sea hacia el centro de los ejes.

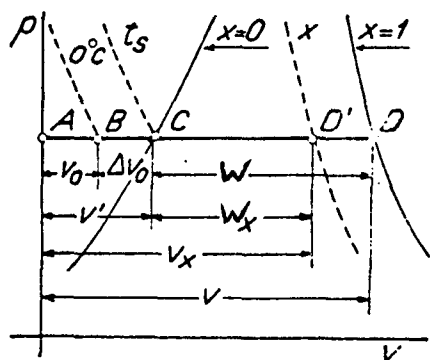


Al principio dijimos que un diagrama termodinámico es tridimensional (P, V, T). Para lograrlo debemos "juntar" los diagramas hasta ahora vistos de P vs T , V vs T y P vs V en uno solo. De esta forma se obtiene diagramas como los de las figuras siguientes.



Otro de los diagramas muy utilizados es el de entalpía-entropía, introducido por el alemán R. Mollier.

Antes de introducirnos en este diagrama veremos cómo trabajar con la entalpía en base a diagramas P vs V. Si tomamos el diagrama de la figura vemos que:



AB = V_0 Volumen del líquido a 0°C.
BC = ΔV_0 aumento de volumen del líquido al pasar de 0°C a t_s °C

CD' = Wx aumento de volumen al pasar del estado líquido al de vapor húmedo.

CD = W aumento de volumen al pasar de líquido a vapor saturado seco.

El volumen del líquido será: $v' = v_0 + \Delta v_0$ (5.18.)

y el del vapor saturado seco: $v = v_0 + \Delta v_0 + W$ (5.19.)

Como la entalpía viene dada por $\Delta i = \Delta U + A.p.v.$ para el estado líquido será:

$$i' = U' + A.p.v' = U' + A.p. (v_0 + \Delta v_0) \quad (5.20.)$$

Pues a 0°C tomamos $i'_0 = 0$ y $U'_0 = 0$ y el calor en juego será / $q = U' + A.p.\Delta v_0$, expresión ésta que si la comparamos con la / 5.20 vemos que sólo difiere en el segundo término y especialmente en los volúmenes y esta diferencia es muy pequeña salvo a presiones superiores a 200 Kg/cm². Por esta razón en las tablas los valores de "q" e "i" coinciden sensiblemente.

La entalpía del vapor saturado seco valdrá:

$$i = U + A.p.v = U + A.p. (V_0 + \Delta V_0 + w) \quad (5.21.)$$

Si ahora sumamos la 5.12. y la 5.14. tendremos que nos queda:

$$r = q + \Delta = U + A.p. (\Delta V_0 + w) \quad (5.22.)$$

Nuevamente se observa que los valores de "i" y "r" difieren // muy poco.

En resumen las entalpías para líquido y vapor seco serán:

$$\text{entalpía del líquido } i' = q + A.p.V_0 \quad (5.23.)$$

$$\text{entalpía del vapor seco } i = r + A.p.V_0 \quad (5.24.)$$

restando la 5.23. de la 5.24. y teniendo en cuenta la 5.8. nos queda:

$$i = i' + \lambda \quad (5.25.)$$

Es decir que "la entalpía del vapor saturado seco es igual a la entalpía del líquido más el calor de vaporización".

Como la entalpía es una función de estado, su uso en la práctica es preferible a cualquier tipo de calor.

Para el cálculo de la entalpía del vapor húmedo efectuamos el siguiente razonamiento: el volumen específico del vapor húmedo será:

$$V_x = V' + Wx$$

y por 5.17. $V_x = V' + W.X$ (5.26.)

pero $W = V - V'$ (ver gráfico) y nos queda reemplazando en 5.26.

$$V_x = V' + X (V - V') \quad (5.27.)$$

Esta expresión nos permite calcular el volumen del vapor húmedo en función del título.

De la 5.27. tenemos:

$$X = \frac{V_x - V'}{V - V'} \quad (5.28.)$$

Si desarrollamos la 5.27. llegamos a:

$$V_x = X.V + (1 - X) V' \quad (5.29.)$$

Esta expresión nos permite decir que en un kilogramo de un vapor húmedo hay X kilogramos de vapor saturado seco y (1-X) kilogramos de líquido.

Con este criterio la entalpía del vapor húmedo será:

$$i_x = i.x + i' (1-x) = i.x + i' - i'.x = i' + x (i - i') \quad (5.30.)$$

y teniendo presente la 5.25. nos queda:

$$i_x = i' + X.\lambda \quad (5.31.)$$

O sea que "la entalpía del vapor húmedo es igual a la entalpía del líquido más el producto del título de vapor por el calor / latente de vaporización". A modo de comentario el calor total de un vapor húmedo vendrá dado por:

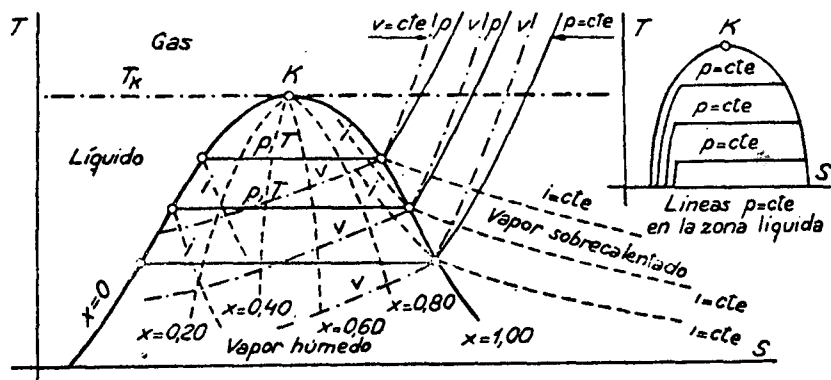
$$r_t = q + X.\lambda \quad (5.32.)$$

y la entalpía para un vapor sobre calentado valdrá:

$$i_r = i + C_p (t_r - t_s) \quad (5.33.)$$

Recordar que un vapor sobrecalentado tiene una temperatura superior a la de saturación pero a la misma presión que ésta. Un vapor sobrecalentado debe tratarse como un fluido real.

Antes del diagrama de entalpía-entropía (de Mollier) veremos / el diagrama T vs S dado en la figura. Vemos que en él aparecen



la isoterma crítica, la línea de condensación y la línea de saturación delimitando las cuatro áreas correspondientes a los / distintos estados líquidos, vapor húmedo, vapor sobrecalentado y gaseoso. En la zona de vapor húmedo aparecen las líneas de / título de vapor constante y las de presión que coinciden con / las de temperaturas por ser el proceso a presión y temperatura constante. También se observan en la zona de vapor húmedo las líneas de volumen y entalpía constantes que tienen pendientes opuestas. Fuera de la curva de saturación o sea en la zona de vapor sobrecalentado todas estas líneas cambian de pendiente. Conviene aclarar que la escala de temperatura es de temperatura absoluta y se toma como $S = 0$ a $273^\circ\text{K} = 0^\circ\text{C}$.

La entropía del líquido vale:

$$dS' = \frac{dQ}{T} = \frac{c \cdot dT}{T} \quad (5.34.)$$

$$\text{integrando: } S' = 2,303 C_m \log \frac{TS}{273} \quad (5.35.)$$

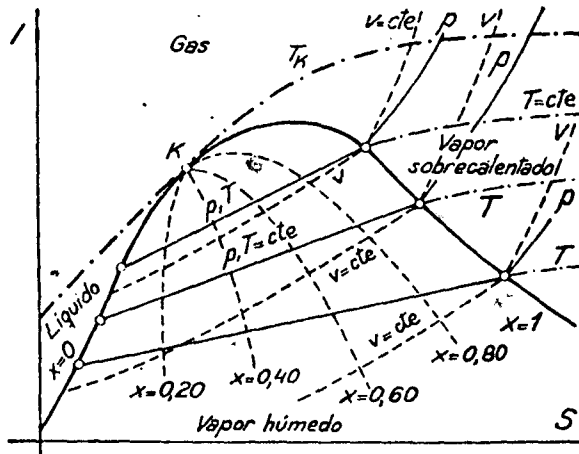
La entropía del vapor seco se calcula agregando a la del líquido la correspondiente al proceso de vaporización que por ser a temperatura constante valdrá λ/T y nos queda:

$$S = S' + \frac{\lambda}{T} \quad (5.36.)$$

La entropía del vapor húmedo es:

$$S_x = S' + \frac{x \cdot \lambda}{T} \quad (5.37.)$$

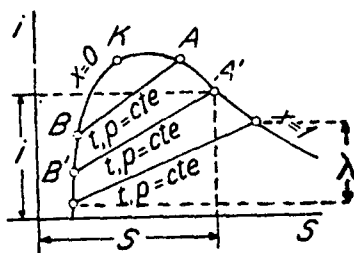
Veremos ahora el diagrama de Mollier en el cual se grafica entalpía vs entropía (i vs S). En el gráfico se observan las curvas límite inferior y superior o sea de condensación y saturación respectivamente, unidas en el punto crítico K. Esas dos curvas junto con la isoterma crítica limitan las áreas de los estados líquidos, gaseosos, vapor húmedo y vapor sobrecalentado. En el gráfico aparecen



linas límite inferior y superior o sea de condensación y saturación respectivamente, unidas en el punto crítico K. Esas dos curvas junto con la isoterma crítica limitan las áreas de los estados líquidos, gaseosos, vapor húmedo y vapor sobrecalentado. En el gráfico aparecen

líneas de presión y temperatura que coinciden en la zona de vapor húmedo por mantenerse ambos constantes en el proceso propio de evaporación. Las figuras de sus líneas se asemeja a un abanico ya que nacen muy próximas en la curva de condensación para abrirse hacia la curva de saturación. Al transponer esta última la línea de presión prosigue en forma continua, mientras que la de temperatura sufre un quiebre por cambio de su pendiente.

Dentro de la zona de vapor húmedo se cumple que:



$$dip = dQ_p \quad (5.38.)$$

$$ds = \frac{dQ}{T} \quad (5.39.)$$

Vemos que en un proceso a T constante a un incremento de entropía debe corresponder un incremento proporcional de entalpía. Dentro de esta zona el calor latente de vaporización vendrá dado por la diferencia en la ordenada de los valores dados por la intersección de la isoterma (isobara) considerada con las curvas de condensación y saturación.

Otra de las curvas que aparecen dentro de la zona de vapor húmedo son las de volumen específico constante que se trazan tomando

un valor arbitrario de V_x y luego se fija v y v' para una isoterma y se determina el punto con la intersección del título / de vapor correspondiente aplicando la 5.28. Estas curvas su-// fren un corte al transponer la curva de saturación, cambiando su pendiente.

También tenemos dentro de la zona de vapor húmedo las curvas / de título de vapor que se obtienen a igual que en los otros // diagramas, dividiendo en partes iguales las isothermas (isoba-// ras) y uniendo. Los diagramas de Mollier se construyen con mayor detalle, amplificando ciertas zonas, generalmente de altas temperaturas y presiones. También existen tablas que agrupan / todas las variables introducidas en este tipo de diagramas.

ECUACION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Si trabajamos a temperaturas no muy próximas al punto crítico el volumen del líquido (V') será pequeño en comparación con el de vapor (V) por lo que puede desprejarse y el término $v-v'$ de la ecuación de Clapeyron podrá reducirse y nos queda:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta i}{T_v} \quad (5.40.)$$

Además en regiones aún inferiores, la presión de vapor es relativamente pequeña, de manera que podemos aplicar la ecuación de estado para gases ideales y reemplazar $V_v = RT/P$ y nos queda:

$$\frac{1}{P} \frac{dp}{dt} = \frac{\Delta i}{RT^2} \quad (5.41.)$$

Esta ecuación es la llamada de Clausius-Clapeyron y surgió como una amplia discusión de la ecuación de Clapeyron por parte de Clausius.

Su integración nos lleva a:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta i}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta i}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (5.42.)$$

En este caso R sería la constante termodinámica pues hemos usado volumen específico. Si usáramos volumen molar R sería la // constante molar universal (1,98 Kcal./molgrado). Usando esta / constante y pasando a logaritmos decimales nos queda:

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta i}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (5.43.)$$

Esta expresión es muy usada para calcular presiones o temperaturas de ebullición y entalpías medias.

DIAGRAMAS ENTROPICOS - REPRESENTACION DE TRABAJO - ENERGIA INTERNA - ENTALPIA.

En el capítulo 4 se hizo mención a los diagramas entrópicos y se estudió la representación de ciclos. Veremos ahora cómo se trabaja en ellos con la energía interna y la entalpía.

Sea una transformación reversible MN a volumen constante como / se representa en la figura. El área bajo la curva nos indica el

calor que está en juego de acuerdo al primer principio

$$Q = U_2 - U_1 + A.L. \quad (5.44.)$$

Como es a volumen constante

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5.45.)$$

Vemos entonces que a volumen constante el área bajo la curva en un

diagrama T vs S nos indica la variación de energía interna. Este valor será positivo si la temperatura final es mayor que la inicial y negativo en caso contrario.

Supongamos una transformación cualquiera MN como la de la figura.

El área MNN'M' representa el /

valor de Q. Si ahora trazamos por

N la curva de volumen constante //

hasta encontrar la isotérmica inicial determinamos el punto R y la

nueva área RN-N'R' representa el /

valor de AU que es menor que Q. //

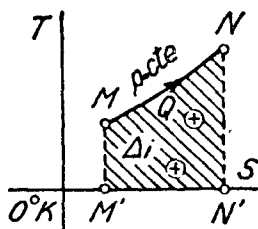
Por el primer principio:

$$Q = \Delta U + A.L$$

el trabajo realizado será $Q - \Delta U$ y como la transformación es reversible, el área representativa será:

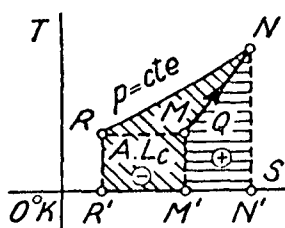
$$A.L = Q - \Delta U = MNRR'M'$$

El caso visto fue para un sistema cerrado. Si tenemos una transformación MN abierta en la cual no hay cambios apreciables de la energía cinética y potencial nos queda según ya vimos en el capítulo 3.



$$Q = \Delta i + A.Lc$$

y si es reversible a presión constante $A.Lc = 0$ y entonces la cantidad de calor se mide por la variación de entalpía. O sea que en este caso el área // bajo la curva nos indica la variación de entalpía. Para representar el trabajo $A.Lc$ de una transformación cualquiera reversible como la de // la figura tendremos:

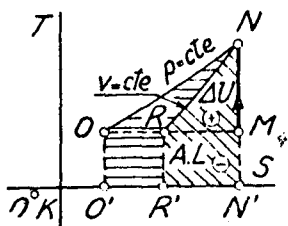


$$\text{Area } MNN'M = Q$$

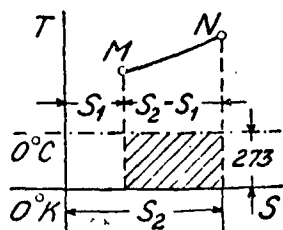
$$\text{Area } RNN'R' = i_2 - i_1$$

ambas positivas porque $T_2 > T_1$, por lo que $A.Lc = Q - (i_2 - i_1)$ y está representado por el área $RNMM'R'$ y será negativo pues $(i_2 - i_1) > Q$.

Para un proceso adiabático MN como el de la figura al trazar las curvas de volumen y presión constante / pasando por N nos queda el área $RNN'R'$ que nos indica la variación de energía interna ya que $\Delta U = A.L$ y el área $ONN'O'$ representa la variación de entalpía ya que $i_2 - i_1 = A.Lc$



Cuando se trabaja con un diagrama T vs S se debe tener en cuenta si el eje de las entropías está ubicado a $0^\circ K$ o a $0^\circ C$. En caso / de esto último, se debe agregar a cada área el término 273 // ($S_2 - S_1$) de acuerdo con el rectángulo sombreado de la figura.



GASES REALES

Cuando se trabaja con gases de alta densidad o a altas presiones o cerca de las condiciones críticas se observan desviaciones respecto al gas ideal o perfecto. En un gas real debe considerarse el volumen que las moléculas ocupan y la atracción entre ellas.

Para un gas ideal siempre se cumple:

$$\frac{P \cdot V_i}{R T} = 1 \quad (5.46.)$$

Para los gases reales tiene un valor diferente a la unidad pues difieren los volúmenes específico y será:

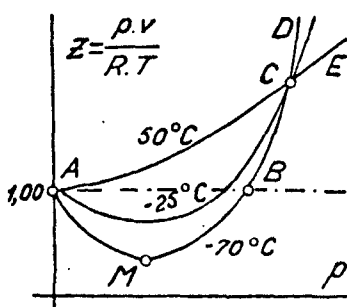
$$\frac{P V_r}{R T} = Z \quad (5.47.)$$

donde "Z" se llama "coeficiente de compresibilidad" y relacionando la 5.46. con 5.47., tenemos:

$$V_r = Z \cdot V_i \quad (5.48.)$$

Si $Z < 1$ entonces $V_r < V_i$ y quiere decir que a iguales condiciones el gas real será más compresible.

Se presentan gráficos de Z vs P para cada elemento donde se gra-



fica el comportamiento para distintas temperaturas (isotermas). En la figura de trazo AB.AC, será para un gas ideal. La curva AMBCD para -70°C presenta el trazo AMB donde $Z < 1$ o sea más compresible que el ideal. Para gases difíciles de licuar, la curva tendrá la forma

del tipo ACD.

Se propusieron varias ecuaciones para hacerlas aplicables a los gases reales, la primera de ellas fue la de Van der Waals que usa factores de corrección para la presión y el volumen. Su expresión es:

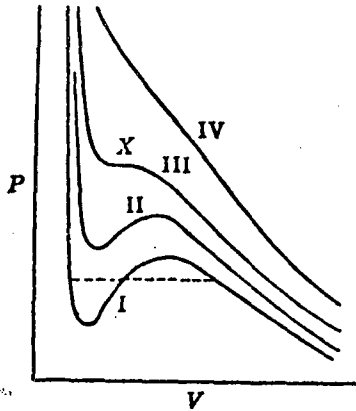
$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R.T. \quad (5.49.)$$

donde "a" y "b" son constantes para un gas dado.

La constante "a" depende de las fuerzas atractivas y "b" del volumen efectivo de las moléculas.

El punto débil de esta ecuación es que tanto "a" como "b" no son constantes con la temperatura, pero sin embargo se aproxima mucho a la realidad.

Una representación de esta ecuación de Van der Waals es como mues-



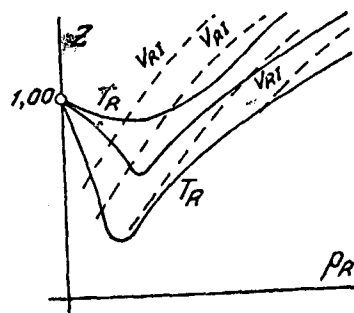
tra la figura. Se ve que para un cierto valor de la presión corresponden 3 valores del volumen. Esto es porque la resolución de 5.49. es cúbica en el volumen. En el punto crítico coinciden / los tres valores. Por encima se tienen dos valores imaginarios y uno solo real. Por debajo se tienen 3 valores reales y distintos (zona de licuefacción). Lo importante es llegar a tener un gráfico general independiente del gas en cuestión. Para ello se expresan la presión, volumen y temperatura en función de los parámetros críticos obteniéndose los llamados "parámetros reducidos" que dan lugar a la "ecuación de estado reducida".

$$P = p_c \cdot p_r \quad V = V_r \cdot V_c \quad T = T_r \cdot T_c \quad (5.50.)$$

y se llega a una expresión del tipo:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r \quad (5.51.)$$

Esto permite construir gráficos de compresibilidad de Z vs p_r teniendo como parámetros fijos a las isothermas e isócoras reducidas como se demuestra en la figura siguiente:

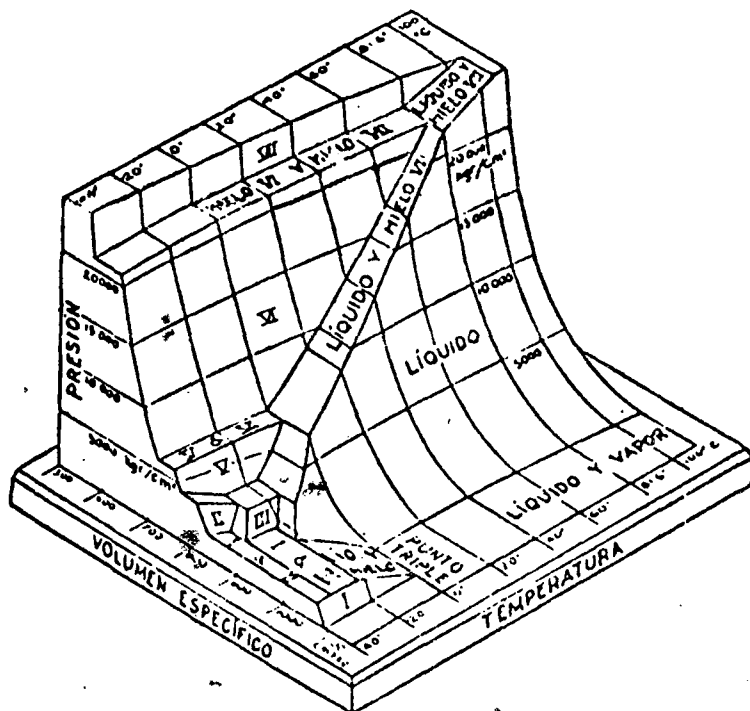
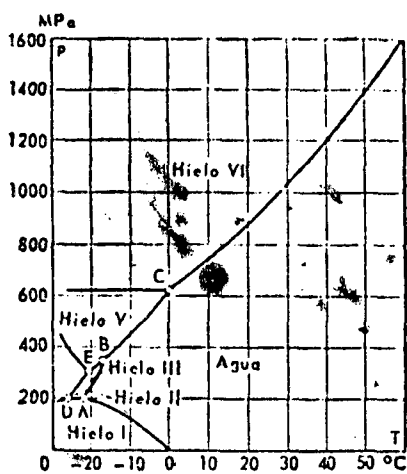


NOTAS

PUNTO TRIPLE EN SOLIDOS

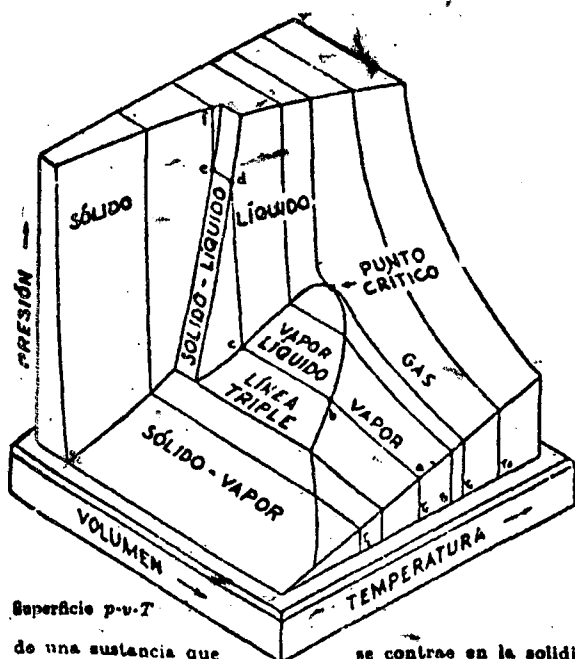
Ciertos sólidos presentan diferentes estados cristalinos o de solidificación originándose puntos triples en las regiones sólidas donde coexisten tres formas de estructuras sólidas diferentes. Esto sucede en el caso del agua, que en la fase sólida tiene seis / modificaciones cristalográficas diferentes, es decir hay seis tipos de hielo. En la práctica nos encontramos con una sola, pues /

las demás existen a presiones superiores a 200 MPa. Estas diferentes formas cristalinas se denominan "modificaciones alotrópicas" y difieren entre sí por presentar diferentes propiedades físicas (diferentes estructuras cristalinas, volúmenes específicos, calor específico, etc.)

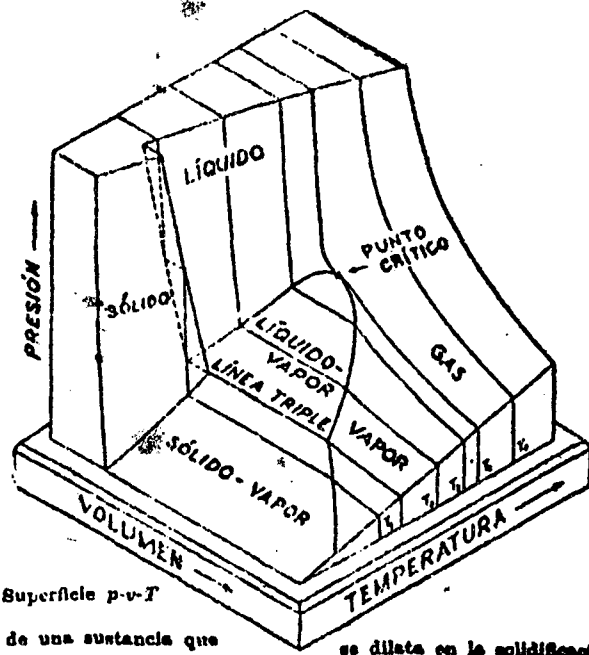


Superficie $p-v-T$ en la que se muestran varias formas de hielo.

Cada transformación presenta los mismos indicios que una transición común. Las sustancias al solidificarse se contraen o dilatan presentando diferente diagrama en la interfase sólido-líquido.



Superficie $p-v-T$ de una sustancia que se contrae en la solidificación.



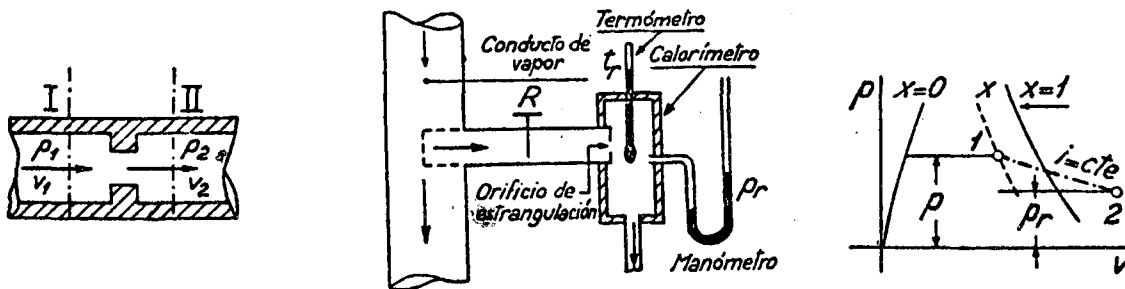
Superficie $p-v-T$ de una sustancia que se dilata en la solidificación.

GAS - VAPOR

Decimos que todo estado que se encuentra por encima del punto o isoterma crítica se encuentra en estado gaseoso. Por debajo de la isoterma crítica el estado correspondiente es el de vapor. Si observamos los gráficos vemos que podemos licuar un vapor sin / modificar la temperatura, en cambio para licuar un gas debemos bajar la temperatura por debajo de la crítica y luego proceder a la licuefacción.

DETERMINACION DEL TITULO DE VAPOR

Se utiliza un calorímetro de estrangulación cuyo principio es / producir la estrangulación en el flujo de vapor ocasionando un trabajo irreversible contra la menor presión sin cambio de calor con el medio exterior. Se establece entonces que las entalpías / son iguales o sea $i_1 = i_2$ (ver figuras).



Se conecta el calorímetro por medio de una cañería con válvula (R) y un estrangulamiento en su extremo. Al disminuir la presión y aumentar de volumen (en el calorímetro) pasa al estado de vapor sobrecalentado. Por otro lado se conoce la P en la cañería principal.

Antes de la estrangulación tenemos (vapor húmedo) por 5.31.

$$i_x = I'i + X \cdot \lambda_1 \quad (5.52.)$$

después de la estrangulación será: (5.53.)

$$i_r = i_2 + C_p (t_r - t_{s2})$$

Conocemos p y t por medio de tablas hallamos i_r y como en la /// transformación $i_r = i_x$ de la 5.52. y 5.53. será:

$$i' + X \cdot \lambda_1 = i_r$$

por lo tanto

$$x' = \frac{i_r - i'}{\lambda_1} \quad (5.54.)$$

VAPORES USADOS EN MAQUINAS REFRIGERANTES

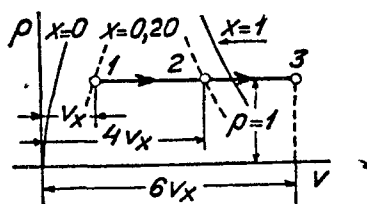
Se utilizan sustancias que se vaporizan a presiones corrientes y a bajas temperaturas. Las superficies en contacto con el fluido se enfrían cuando se produce la vaporización del mismo (absorbe calor).

Entre los fluidos usados tenemos el amoníaco (NH_3), el freón ($\text{Cl}_2 \text{ C F}_2$), el cloruro de metileno ($\text{CH}_2 \text{ Cl}_2$), anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido carbónico (CO_2).

El freón es el que se utiliza actualmente en el acondicionamiento de aire. No es inflamable, no tóxico, no corrosivo, inodoro, pero tiene un bajo calor latente comparado con el amoníaco. Este último es muy usado en los sistemas de refrigeración por compresión y también en los de absorción pues es muy soluble en agua a bajas temperaturas y muy insoluble en agua cuando la temperatura sube.

PROBLEMAS

1. Un vapor de agua húmedo de título 0,90 se halla a una temperatura de $119,6^\circ\text{C}$. Indicar con ayuda de las tablas de vapor, // (pág. 38), las constantes características.
2. Calcular la energía interna y el trabajo externo de 1 Kg. de líquido y de vapor de agua saturado seco a la presión de 3.5 Kg/cm^2 .
3. El volumen de 1 Kg de vapor de agua húmedo, de título $X = 0,20$ aumenta a la presión constante de 1 Kg/cm^2 de V_x a $4V_x$ (1ª parte). Determinar el segundo estado. Efectuar el mismo cálculo cuando el volumen pasa de V_x a $6V_x$, manteniendo la misma presión.

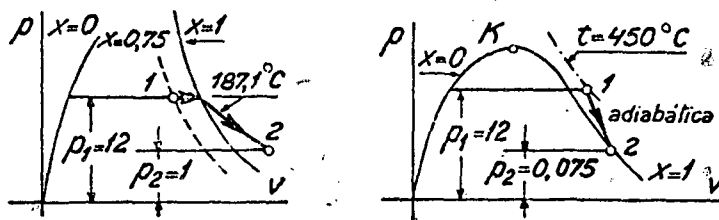


Calcular la cantidad de calor necesaria para producir la transición 1-2 y 1-3 de la figura.

4. Una caldera de 5m^3 contiene 2500Kg de agua y vapor saturado a la presión de 4Kg/cm^2 . La presión se eleva hasta 10Kg/cm^2 .

¿Qué cantidad de agua se ha vaporizado y qué cantidad de calor se ha suministrado?

5. En un recipiente rígido hay 1Kg. de vapor de agua húmedo y se suministra calor llegando al estado crítico. Determinar a) si la presión inicial vale $p_1 = 20 \text{ Kg/cm}^2$ ¿Cuál es el título y la temperatura?; b) si el título inicial es $x = 0,20$, establecer la presión.
6. Si conduce vapor de agua con un caudal de 12.000 Kg/hora, a lo largo de una tubería de 0.15m de diámetro y 60m. de largo, La caída de presión es de 1 Kg/cm^2 sobre un valor inicial de 8 Kg/cm^2 . La pérdida de calor al exterior es de 760Kcal/hora y por m^2 de tubería. Si el contenido inicial de humedad es de 1% hallar el contenido de humedad en el punto terminal. (contenido de humedad = título de vapor).
7. Un vapor de agua sobrecalentado se halla a la presión de 12 Kg/cm^2 y a 450°C expandiéndose adiabáticamente hasta 0.075 Kg/cm^2 alcanzando el estado de vapor saturado seco. Calcular el trabajo que se realiza y el consumo teórico de vapor si se desea obtener en la máquina o turbina de vapor una potencia / de 100CV.



8. Calcular para el calentamiento 2-3 del problema 3 cuál será / la cantidad de calor que debe suministrarse, el título ini-/ cial y la temperatura final.
9. Un Kg. de vapor de agua sobrecalentado a la presión de $p = 8 \text{ Kg/cm}^2$ y 320°C se expande mediante una adiabática, reversible hasta $p_f = 0,10 \text{ Kg/cm}^2$. Dibujar la transformación en un diagrama T-S y en uno i-s y con ayuda de uno de estos diagramas determinar el estado final y el trabajo de circulación durante la expansión.

10. El Kg de vapor sobrecalentado del problema 9 se expande mediante una adiabática irreversible, partiendo del mismo estado inicial y alcanzando un título $x = 0.95$ a la presión final de 0.10 Kg/cm^2 . Calcular con ayuda de un diagrama i-s: a) el trabajo de circulación; b) la disminución de la energía utilizable del sistema abierto al realizar esta transformación con respecto a un medio cuya presión es de 0.10 Kg/cm^2 y tiene una temperatura de 45.5°C ; c) el aumento de energía no utilizable. (ver diagrama al final de los problemas).
11. Un vapor húmedo de agua que se encuentra en un conducto a la presión de 10 Kg/cm^2 se estrangula, mediante un calorímetro / hasta los 2 Kg/cm^2 . La temperatura en el calorímetro es de 120°C . Calcular: a) el título de vapor; b) resolver también este problema usando un diagrama i-s.
12. Esquematizar en diagramas T-S a) una transformación reversible con expansión donde el fluido recibe calor con variación de energía interna negativa; b) una expansión abierta con variación negativa de entalpía y recepción de calor (positivo).

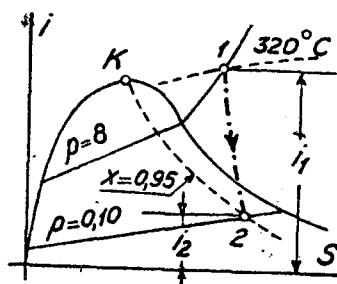
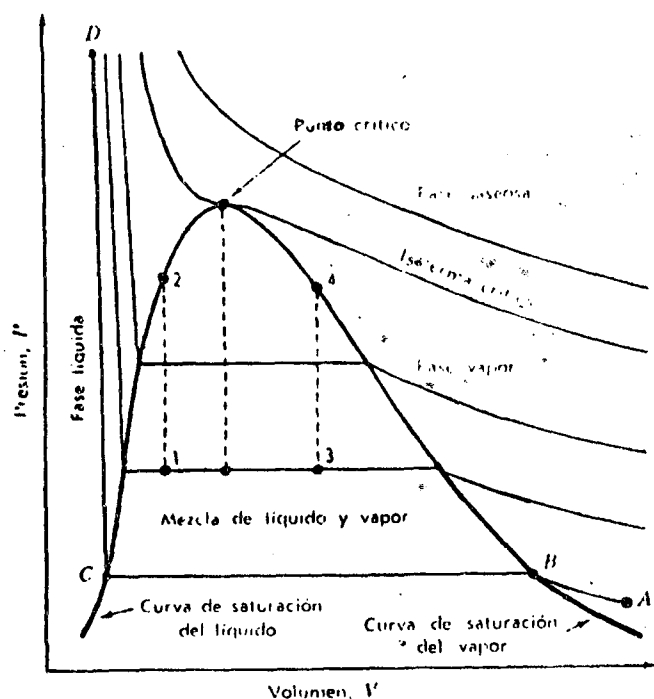


Figura del Probl.10

ANEXO

A continuación se anexan una serie de gráficos y tablas que serán de utilidad tanto para la resolución de los problemas como / para el conocimiento y manejo de los mismos.



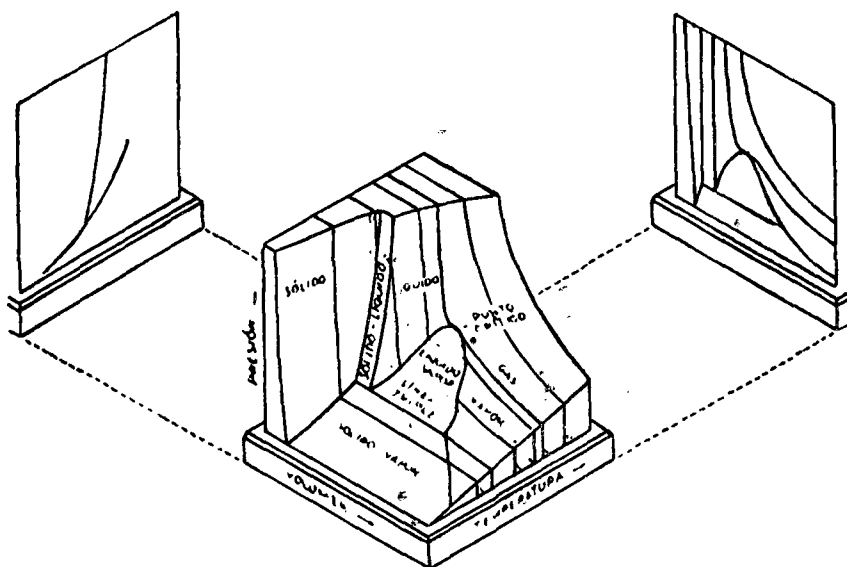
Isotermas de una sustancia pura sobre un diagrama PV.

CONSTANTES CRÍTICAS

Sustancia	p_c n/m ²	v_c m ³ /kilomol	T_c grados K
He	$2,3 \times 10^5$	0,002	5,25
H ₂	13	0,005	33,2
N ₂	34	0,000	120
O ₂	51	0,075	154
CO ₂	74	0,095	304
H ₂ O	221	0,057	647
Hg	3800	0,040	1900

VALORES DE PUNTOS TRIPLES

Sustancia	t (°C)	p (mm de mercurio)
O ₂	-218	2,0
N ₂	-210	96,4
A	-190	512
CO ₂	-56,6	3880
H ₂ O	+0,0098	4,579



Proyecciones de la superficie p-v-T sobre los planos p-T y p-v.

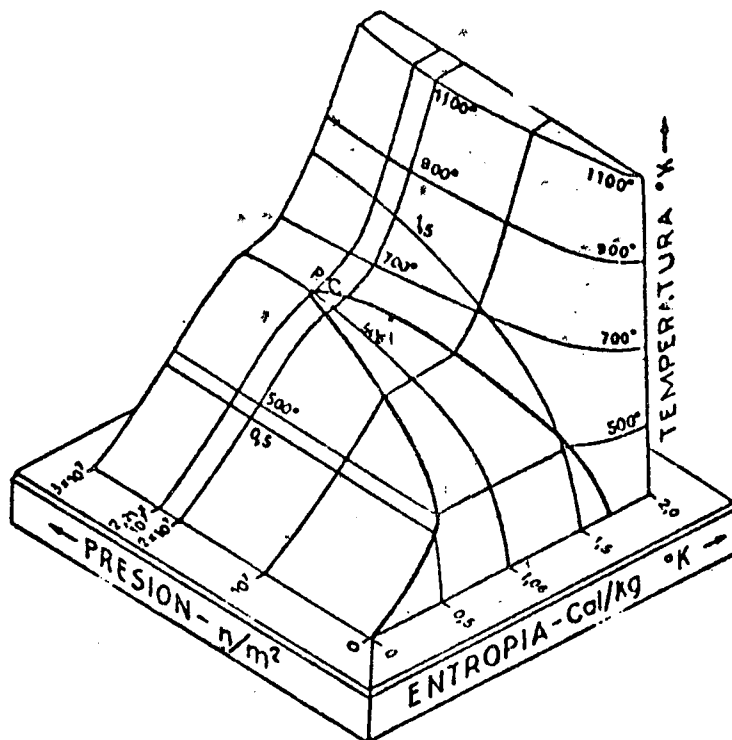


Diagrama p-T del agua.

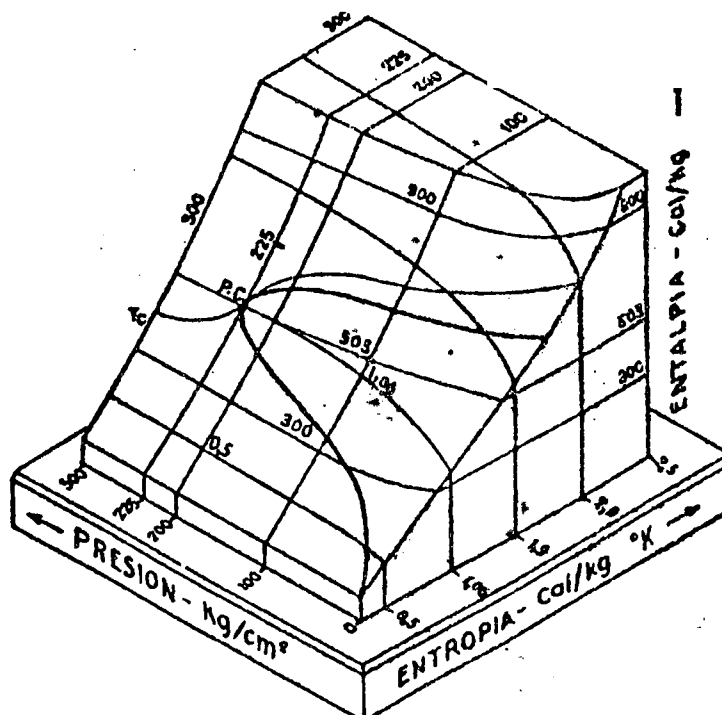


Diagrama h-s del agua.

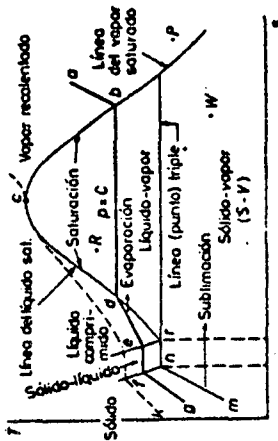


Diagrama $T-S$ con la fase sólida. Simplificado y deformado. La separación o diferencia entre las líneas de presión constante del área, o zona del líquido comprimido (y debajo) está muy exagerada (coeficiente de expansión o dilatación volumétrica positiva).

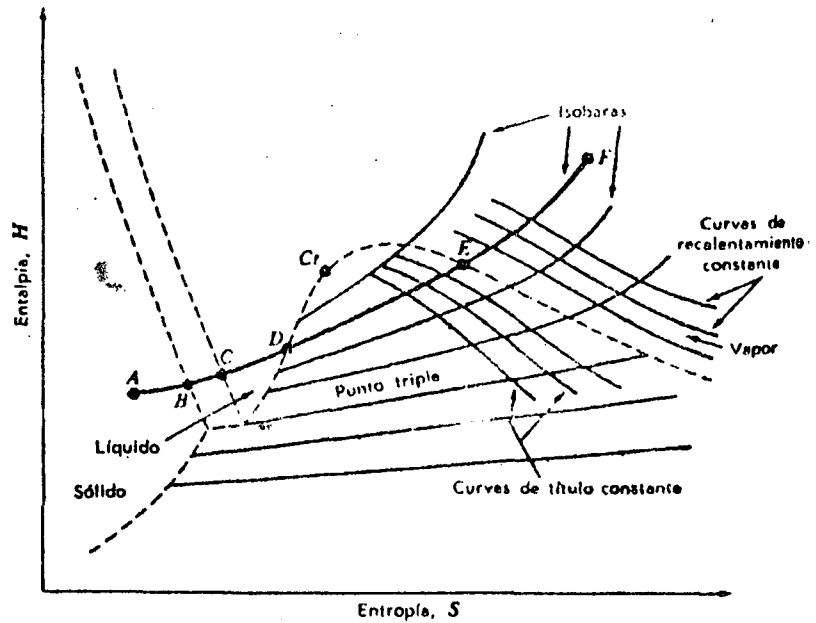
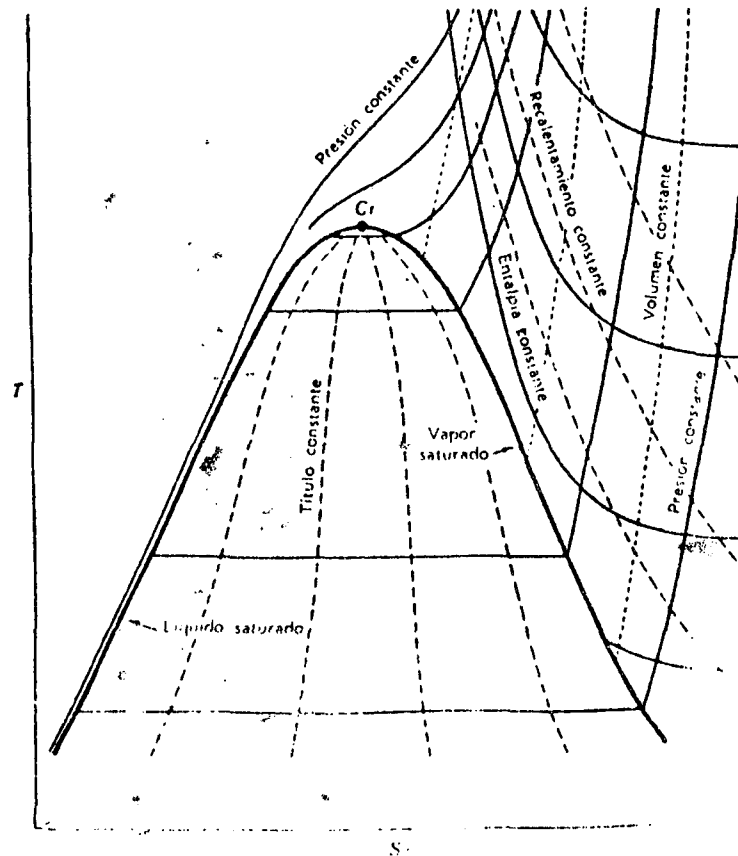


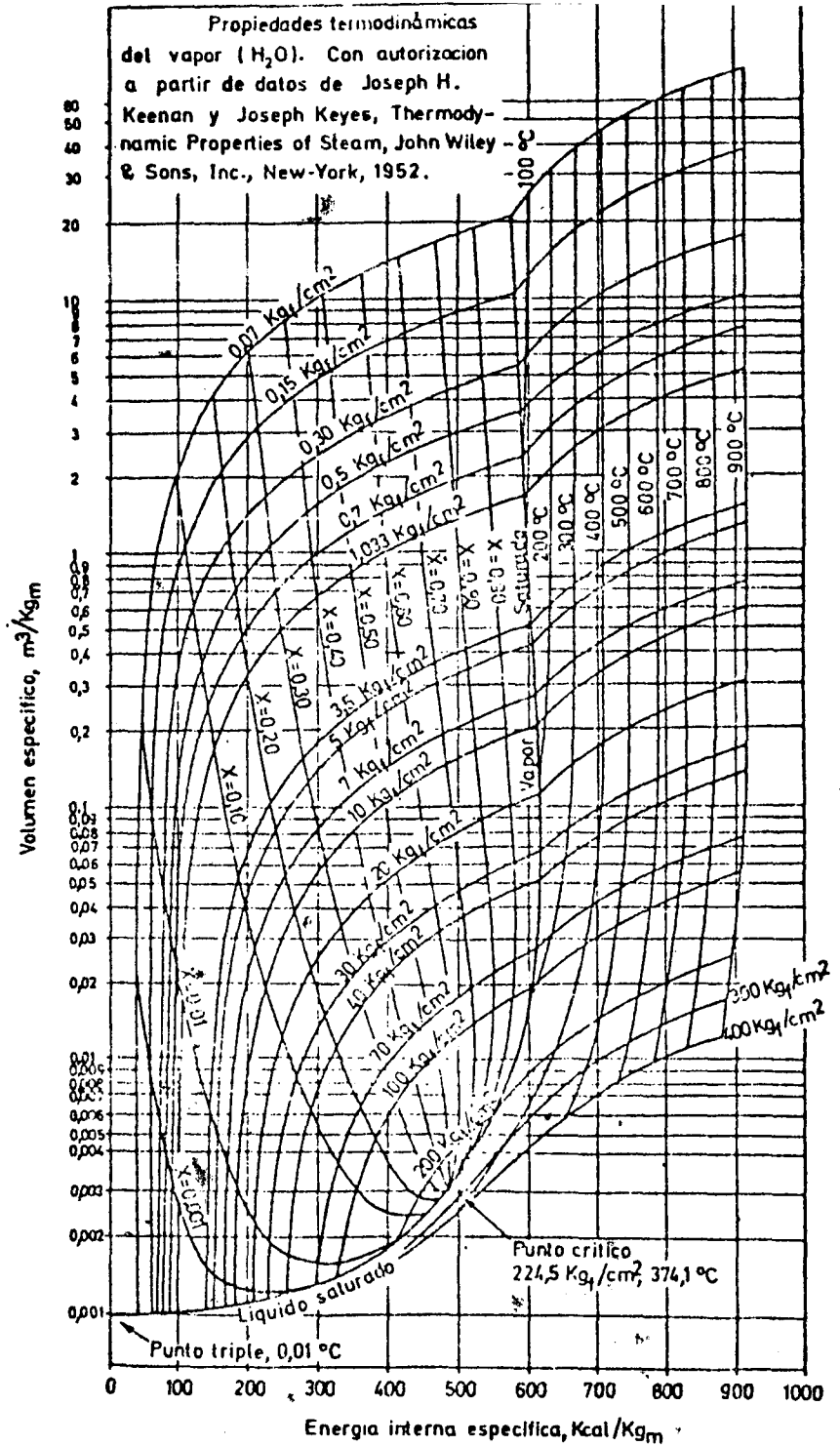
Diagrama de Mollier para el agua.



Esquema del diagrama TS para el agua, mostrando las regiones líquido, líquido-vapor y vapor.

VAPOR DE AGUA SOBREALENTADO

Pre- sión en kg/cm²	Tempe- ra- tura de satu- ración	Entalpía del vapor saturado	Entalpía de 1 kg de vapor sobrecalentado a t =						
			200° C	250° C	300° C	350° C	400° C	450° C	500° C
5	161,1	657,3	683,2	708,4	733,0	757,2	781,2	805,1	828,9
6	168,1	659,3	682,0	707,0	732,4	756,8	780,9	804,8	828,7
7	164,2	660,9	680,7	700,7	731,8	756,3	780,5	804,6	828,4
8	169,6	662,3	679,4	705,9	731,1	755,8	780,2	804,3	828,2
9	174,5	663,4	678,1	705,0	730,5	755,4	779,8	804,0	828,0
10	179,0	664,4	676,8	704,1	729,9	754,9	779,5	803,7	827,8



Vapor de agua. Constantes características

Presión p kg/cm ²	Temperatura de saturación t_s °C	Volumen específico		Densidad, vapor saturado y seco ρ kg/m ³	Entalpía		Calor de vaporización λ kcal/kg	Entropía		Calor del líquido q kcal/kg
		Líquido v' dm ³ /kg	Vapor saturado y seco v m ³ /kg		Líquido i' kcal/kg	Vapor saturado y seco i kcal/kg		Líquido s' kcal/kg · °K	Vapor saturado y seco s kcal/kg · °K	
0,010	6,7	1,000	131,6	0,007599	6,73	600,2	593,5	0,0243	2,1451	6,74
0,020	17,2	1,001	68,25	0,01465	17,25	604,9	587,6	0,0612	2,0851	17,26
0,030	23,7	1,003	46,52	0,02150	23,81	607,8	584,0	0,0835	2,0501	23,81
0,035	26,4	1,003	40,22	0,02486	26,39	608,9	582,5	0,0922	2,0369	26,38
0,040	28,6	1,004	35,46	0,02820	28,67	609,8	581,1	0,0998	2,0255	28,66
0,050	32,6	1,005	28,72	0,03482	32,57	611,5	578,9	0,1126	2,0065	32,56
0,075	40,0	1,008	19,69	0,05105	39,96	614,7	574,7	0,1365	1,9721	39,95
0,10	45,5	1,010	14,95	0,06689	45,45	617,0	571,6	0,1539	1,9480	45,43
0,15	53,6	1,014	10,20	0,09804	53,59	620,5	566,9	0,1791	1,9140	53,55
0,20	59,7	1,017	7,789	0,1284	59,65	623,1	563,4	0,1975	1,8902	59,61
0,25	64,6	1,020	6,318	0,1583	64,54	625,0	560,5	0,2121	1,8718	64,50
0,30	68,7	1,022	5,324	0,1878	68,66	626,8	558,1	0,2242	1,8568	68,60
0,40	75,4	1,026	4,066	0,2459	75,41	629,5	554,1	0,2438	1,8333	75,35
0,60	85,4	1,033	2,782	0,3595	85,47	633,5	548,0	0,2722	1,8004	85,41
0,80	98,0	1,038	2,125	0,4706	93,05	636,4	543,3	0,2931	1,7772	92,97
1,00	99,1	1,043	1,725	0,5797	99,19	638,8	539,6	0,3097	1,7593	99,1
1,50	110,8	1,052	1,181	0,8467	110,99	643,1	532,1	0,3409	1,7268	110,9
2,00	119,6	1,060	0,9018	1,109	119,94	646,3	526,4	0,3639	1,7039	119,9
2,50	126,8	1,067	0,7318	1,367	127,2	648,7	521,5	0,3822	1,6862	127,1
3,00	132,9	1,073	0,6169	1,621	133,4	650,7	517,3	0,3976	1,6717	133,3
3,50	138,2	1,078	0,5338	1,873	138,9	652,4	513,5	0,4109	1,6594	138,7
4,00	142,9	1,088	0,4709	2,124	143,7	653,9	510,2	0,4226	1,6488	143,5
4,50	147,2	1,087	0,4215	2,373	148,1	655,2	507,1	0,4331	1,6394	147,9
5,00	151,1	1,092	0,3817	2,620	152,1	656,3	504,2	0,4426	1,6309	151,9
6,00	158,1	1,100	0,3214	3,111	159,3	658,3	498,9	0,4594	1,6164	159,1
7,00	164,2	1,107	0,2778	3,600	165,7	659,9	494,2	0,4738	1,6039	165,4
8,00	169,6	1,114	0,2448	4,085	171,4	661,2	489,8	0,4868	1,5931	171,1
9,00	174,5	1,120	0,2189	4,568	176,5	662,3	485,8	0,4983	1,5834	176,2
10,0	179,0	1,126	0,1980	5,051	181,3	663,3	482,1	0,5088	1,5748	180,8
11,0	183,2	1,132	0,1808	5,531	185,7	664,1	478,4	0,5184	1,5670	185,2
12,0	187,1	1,137	0,1663	6,013	189,8	664,9	475,1	0,5273	1,5597	189,4
13,0	190,7	1,143	0,1540	6,494	193,6	665,6	472,0	0,5356	1,5530	193,2
14,0	194,1	1,148	0,1434	6,974	197,3	666,2	468,9	0,5434	1,5468	196,7
15,0	197,4	1,153	0,1342	7,452	200,7	666,7	465,9	0,5507	1,5410	200,3
16,0	200,4	1,157	0,1261	7,930	204,0	667,1	463,1	0,5577	1,5354	203,6
17,0	203,3	1,162	0,1189	8,410	207,2	667,5	460,3	0,5642	1,5302	206,7
18,0	206,1	1,166	0,1125	8,889	210,2	667,8	457,6	0,5705	1,5253	209,8
19,0	208,8	1,171	0,1067	9,372	213,1	668,2	455,1	0,5764	1,5206	212,6
20,0	211,4	1,175	0,1015	9,852	215,9	668,5	452,6	0,5822	1,5161	215,3
25,0	222,9	1,195	0,08150	12,27	228,6	669,3	440,7	0,6074	1,4961	228,0
30,0	232,8	1,214	0,06797	14,71	239,6	669,6	430,0	0,6295	1,4794	238,7
35,0	241,4	1,232	0,05819	17,18	249,5	669,5	420,0	0,6485	1,4647	248,5
40,0	249,2	1,249	0,05077	19,70	258,4	669,0	410,6	0,6654	1,4517	257,3
45,0	256,2	1,266	0,04495	22,25	266,6	668,4	401,8	0,6809	1,4397	265,4
50,0	262,7	1,282	0,04026	24,84	274,3	667,5	393,2	0,6950	1,4288	273,0
55,0	268,7	1,299	0,03639	27,48	281,5	666,6	385,1	0,7080	1,4186	280,1
60,0	274,3	1,315	0,03313	30,18	288,3	665,4	377,1	0,7203	1,4089	286,7
65,0	279,5	1,331	0,03036	32,94	294,8	664,0	369,2	0,7318	1,3998	293,3
70,0	284,5	1,347	0,02793	35,74	301,0	662,6	361,6	0,7428	1,3911	299,3
75,0	289,2	1,363	0,02589	38,63	307,0	661,0	354,0	0,7532	1,3827	305,1
80,0	293,6	1,379	0,02405	41,58	312,8	659,3	346,5	0,7631	1,3745	310,8
85,0	297,9	1,395	0,02243	44,58	318,4	657,6	339,2	0,7726	1,3666	316,3
90,0	301,9	1,412	0,02096	47,71	323,8	655,7	331,9	0,7818	1,3589	321,4
95,0	305,8	1,428	0,01965	50,89	329,1	653,8	324,7	0,7906	1,3514	326,4
100,0	309,5	1,445	0,01846	54,17	334,2	651,7	317,5	0,7992	1,3440	331,8
110,0	316,6	1,480	0,01638	61,05	344,2	647,2	303,0	0,8158	1,3294	341,5
120,0	323,2	1,517	0,01463	68,35	353,9	642,5	288,6	0,8315	1,3151	350,7
130,0	329,3	1,557	0,01313	76,16	363,4	637,2	273,8	0,8467	1,3012	359,7
140,0	335,1	1,600	0,01182	84,60	372,7	631,7	259,0	0,8614	1,2873	368,9
150,0	340,6	1,644	0,01066	93,81	381,9	625,6	243,7	0,8758	1,2728	378,6
160,0	345,7	1,693	0,009625	103,9	391,1	618,9	227,8	0,8901	1,2582	386,6
170,0	350,7	1,748	0,008681	115,2	400,4	611,5	211,1	0,9045	1,2422	395,8
180,0	355,3	1,812	0,007803	128,2	410,1	602,3	192,7	0,9192	1,2258	405,4
190,0	359,8	1,890	0,00697	143,5	420,4	593,0	172,6	0,9347	1,2080	415,8
200,0	364,1	1,987	0,00618	161,9	431,3	581,4	150,1	0,9514	1,1867	426,7
212,0	369,0	2,17	0,00517	193,2	447,6	562,2	114,6	0,9759	1,1545	442,8
224,0	373,6	2,67	0,00373	268	479	520,7	45,7	1,0240	1,0880	473,9

Constantes críticas: $p = 225,65 \text{ kg/cm}^2$, $t = 374,15^\circ \text{C}$, $v = 0,00326 \text{ m}^3/\text{kg}$, $i = 501,5 \text{ kcal/kg}$, $S = 1,058 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ \text{K}$.

Vapor de agua sobrecalentado

Presión p kg/cm ²	Temperatura en °C																	
	$t_v =$	100°	120°	150°	170°	200°	220°	260°	300°	320°	350°	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°
(t_s)	$v =$	17.53	18.47	19.89	20.33	22.24	23.66	25.07	26.96	27.90	29.31	31.67	34.02	36.38	38.73	41.08	43.44	45.79
0.10 (45.6)	$i =$	642.0	651.0	664.7	673.9	687.7	701.6	715.7	734.3	744.4	758.9	783.4	808.3	833.6	859.3	885.4	912.0	938.9
	$S =$	2.0186	2.0423	2.0758	2.0970	2.1273	2.1558	2.1830	2.2172	2.2337	2.2575	2.2953	2.3311	2.3654	2.3980	2.4293	2.4688	2.4873
0.400 (75.4)	$v =$	4.365	4.604	4.961	5.198	5.553	5.908	6.263	6.736	6.971	7.325	7.916	8.505	9.093	9.682	10.269	10.858	11.446
	$i =$	641.1	650.3	664.2	673.4	687.4	701.4	715.5	734.7	744.3	758.3	783.3	808.2	833.6	859.3	885.4	911.9	938.9
	$S =$	1.8646	1.8887	1.9226	1.9439	1.9742	2.0028	2.0300	2.0644	2.0807	2.1047	2.1425	2.1785	2.2128	2.2466	2.2765	2.3060	2.3346
0.700 (89.5)	$v =$	2.484	2.623	2.828	2.965	3.169	3.372	3.576	3.847	3.982	4.184	4.522	4.859	5.196	5.532	5.866	6.200	6.534
	$i =$	640.2	649.7	663.7	673.0	687.0	701.1	715.3	734.5	744.1	758.7	783.2	808.1	833.5	859.2	885.4	911.9	938.8
	$S =$	1.8012	1.8257	1.8598	1.8812	1.9118	1.9406	1.9679	2.0024	2.0189	2.0427	2.0806	2.1165	2.1508	2.1837	2.2138	2.2613	2.2899
1.00 (90.1)	$v =$	1.730	1.830	1.976	2.071	2.214	2.357	2.500	2.690	2.784	2.927	3.163	3.399	3.635	3.871	4.107	4.343	4.578
	$i =$	639.2	649.0	663.0	672.5	686.6	700.7	714.9	734.0	743.6	758.0	782.6	807.6	833.0	858.8	884.8	911.1	938.0
	$S =$	1.7603	1.7851	1.8194	1.8410	1.8717	1.9008	1.9284	1.9634	1.9800	2.0040	2.0421	2.0779	2.1119	2.1443	2.1749	2.2040	2.2325
1.50 (110.8)	$v =$		1.212	1.311	1.375	1.472	1.568	1.664	1.791	1.855	1.950	2.107	2.264	2.422	2.580	2.737	2.896	3.051
	$i =$		647.8	662.3	671.8	686.0	700.2	714.5	733.7	743.3	758.0	782.6	807.6	833.0	858.8	884.8	911.1	938.0
	$S =$		1.7381	1.7736	1.7955	1.8262	1.8555	1.8832	1.9182	1.9348	1.9588	1.9972	2.0330	2.0671	2.0995	2.1301	2.1592	2.1877
2.00 (119.6)	$v =$		0.9027	0.9795	1.023	1.101	1.173	1.245	1.341	1.359	1.461	1.579	1.697	1.815	1.935	2.052	2.172	2.288
	$i =$		646.5	661.5	671.2	685.4	699.7	714.1	733.4	743.1	757.9	782.6	807.6	833.0	858.8	884.8	911.1	937.9
	$S =$		1.7043	1.7401	1.7625	1.7937	1.8229	1.8509	1.8868	1.9027	1.9270	1.9652	2.0012	2.0353	2.0677	2.0983	2.1275	2.1560
2.50 (126.8)	$v =$			0.7802	0.8202	0.8790	0.9373	0.9953	1.071	1.111	1.168	1.262	1.357	1.453	1.547	1.642	1.737	1.831
	$i =$			660.6	670.4	684.8	699.2	713.7	733.0	742.8	757.6	782.4	807.5	832.9	858.7	884.7	911.0	937.8
	$S =$			1.7143	1.7368	1.7683	1.7978	1.8256	1.8609	1.8778	1.9021	1.9404	1.9764	2.0106	2.0429	2.0735	2.1028	2.1313
3.00 (132.9)	$v =$			0.6472	0.6810	0.7304	0.7793	0.8281	0.8923	0.9243	0.9722	1.052	1.131	1.210	1.289	1.368	1.446	1.525
	$i =$			659.7	669.6	684.2	698.7	713.2	732.7	742.5	757.4	782.2	807.3	832.7	858.5	884.5	910.8	937.7
	$S =$			1.6926	1.7156	1.7471	1.7769	1.8048	1.8402	1.8572	1.8817	1.9200	1.9561	1.9903	2.0228	2.0534	2.0827	2.1112
3.60 (139.2)	$v =$			0.5362	0.5650	0.6067	0.6479	0.6887	0.7425	0.7692	0.8092	0.8757	0.9419	1.0079	1.0738	1.1394	1.2052	1.2708
	$i =$			658.6	668.8	683.5	698.1	712.7	732.3	742.2	757.1	782.0	807.2	832.6	858.4	884.4	910.3	937.6
	$S =$			1.6705	1.6939	1.7263	1.7561	1.7844	1.8199	1.8358	1.8611	1.8998	1.9358	1.9700	2.0025	2.0331	2.0624	2.0909
4.00 (142.9)	$v =$			0.4806	0.5070	0.5448	0.5821	0.6190	0.6676	0.6917	0.7278	0.7875	0.8471	0.9066	0.9660	1.0252	1.0845	1.1435
	$i =$			657.9	668.2	683.0	697.7	712.4	732.1	742.0	756.9	781.8	807.1	832.5	858.4	884.4	910.7	937.6
	$S =$			1.6573	1.6815	1.7139	1.7439	1.7723	1.8079	1.8248	1.8494	1.8879	1.9241	1.9583	1.9908	2.0215	2.0509	2.0794
4.60 (148.0)	$v =$			0.4152	0.4387	0.4721	0.5049	0.5372	0.5796	0.6008	0.6323	0.6844	0.7364	0.7881	0.8397	0.8913	0.9428	0.9941
	$i =$			656	667.3	682.3	697.2	711.9	731.7	741.7	756.5	781.7	806.9	832.3	858.2	884.2	910.7	937.6
	$S =$			1.64	1.6645	1.6974	1.7277	1.7562	1.7921	1.8091	1.8337	1.8723	1.9085	1.9427	1.9753	2.0060	2.0354	2.0639
5.00 (151.1)	$v =$				0.4024	0.4334	0.4637	0.4935	0.5327	0.5521	0.5812	0.6294	0.6772	0.7248	0.7724	0.8198	0.8673	0.9144
	$i =$				666.6	681.7	696.6	711.5	731.4	741.4	756.4	781.5	806.7	832.1	858.0	884.1	910.6	937.5
	$S =$				1.6543	1.6875	1.7179	1.7467	1.7826	1.7996	1.8242	1.8630	1.8992	1.9335	1.9661	1.9968	2.0262	2.0547
6.00 (153.1)	$v =$				0.3326	0.3591	0.3848	0.4099	0.4428	0.4591	0.4834	0.5237	0.5637	0.6036	0.6432	0.6829	0.7224	0.7618
	$i =$				664.8	680.6	695.7	710.7	730.7	740.8	755.9	781.1	806.4	831.9	857.8	883.0	908.5	934.0
	$S =$				1.6311	1.6655	1.6965	1.7254	1.7615	1.7786	1.8035	1.8422	1.8787	1.9131	1.9457	1.9764	2.0058	2.0343
7.00 (164.2)	$v =$				0.2327	0.3059	0.3283	0.3501	0.3785	0.3926	0.4136	0.4483	0.4827	0.5169	0.5510	0.5851	0.6191	0.6528
	$i =$				663.2	679.4	694.7	709.9	730.1	740.2	755.3	780.6	806.1	831.7	857.6	883.8	909.3	934.8
	$S =$				1.6110	1.6467	1.6782	1.7075	1.7438	1.7609	1.7858	1.8250	1.8615	1.8959	1.9285	1.9594	1.9888	2.0173
8.00 (169.6)	$v =$				0.2450	0.2662	0.2860	0.3054	0.3305	0.3429	0.3613	0.3818	0.4219	0.4519	0.4819	0.5117	0.5416	0.5711
	$i =$				661.5	678.2	693.3	709.2	729.4	739.5	754.9	780.3	805.7	831.4	857.4	883.6	909.6	935.6
	$S =$				1.5918	1.6300	1.6621	1.6916	1.7282	1.7455	1.7705	1.8099	1.8464	1.8808	1.9135	1.9445	1.9741	2.0026
9.00 (174.5)	$v =$					0.2353	0.2531	0.2704	0.2930	0.3040	0.3205	0.3477	0.3747	0.4014	0.4280	0.4546	0.4811	0.5074
	$i =$					676.8	692.7	708.4	723.7	739.0	754.3	779.9	805.4	831.2	857.2	883.4	909.9	936.8
	$S =$					1.6147	1.6474	1.6776	1.7144	1.7318	1.7570	1.7963	1.8331	1.8677	1.9004	1.9314	1.9610	1.9895
10.00 (179.9)	$v =$					0.2103	0.2268	0.2426	0.2630	0.2731	0.2879	0.3126	0.3369	0.3609	0.3851	0.4088	0.4328	0.4565
	$i =$					675.4	691.9	707.6	723.0	738.4	753.8	779.5	805.1	830.9	856.9	883.2	909.8	936.8
	$S =$					1.6008	1.6344	1.6650	1.7019	1.7194	1.7448	1.7843	1.8211	1.8558	1.8885	1.9195	1.9492	1.9777
11.00 (183.2)	$v =$					0.1900	0.2051	0.2197	0.2386	0.2478	0.2613	0.2838	0.3059	0.3279	0.3499	0.3716	0.3934	0.4149
	$i =$					674.1	690.9	706.8	727.3	737.7	753.2	779.1	804.8	830.7	856.7	883.0	909.6	936.6
	$S =$					1.5883	1.6224	1.6530	1.6906	1.7083	1.7336	1.7735	1.8103	1.8450	1.8777	1.9087	1.9385	1.9671

v = volumen específico en m³/kg. i = entalpia en kcal/Kg. S = entropía en kcal/kg. °K.

Vapor de agua sobrecalentado

Presión		Temperatura en °C																
p kg/cm ²	t_s	200°	230°	260°	300°	320°	350°	370°	400°	420°	450°	470°	500°	520°	550°	600°	650°	700°
(t_s)	v	0,1728	0,1872	0,2007	0,2181	0,2265	0,2390	0,2474	0,2598	0,2679	0,2801	0,2882	0,3003	0,3084	0,3205	0,3405	0,3605	0,3801
12,0	i	672,9	690,0	705,9	726,7	737,1	752,8	763,1	778,7	788,9	804,5	814,9	830,5	840,9	856,5	882,8	909,4	936,5
(187,1)	S	1,5762	1,6112	1,6425	1,6802	1,6979	1,7235	1,7398	1,7633	1,7784	1,8005	1,8146	1,8351	1,8484	1,8679	1,8990	1,9288	1,9574
13,0	v	0,1584	0,1719	0,1846	0,2008	0,2086	0,2202	0,2280	0,2394	0,2470	0,2583	0,2658	0,2770	0,2845	0,2956	0,3141	0,3326	0,3501
(190,7)	i	671,5	689,0	705,1	726,0	736,5	752,2	762,7	778,2	788,6	804,2	814,6	830,2	840,6	856,3	882,7	909,4	936,5
	S	1,5608	1,6008	1,6323	1,6705	1,6883	1,7140	1,7305	1,7542	1,7693	1,7912	1,8064	1,8261	1,8395	1,8590	1,8901	1,9199	1,9487
14,0	v	0,1460	0,1588	0,1708	0,1859	0,1933	0,2041	0,2114	0,2220	0,2291	0,2396	0,2466	0,2570	0,2639	0,2744	0,2915	0,3087	0,3251
(194,1)	i	670,0	688,0	704,2	725,1	735,8	751,7	762,2	777,9	788,3	803,9	814,3	829,9	840,3	856,0	882,5	909,2	936,7
	S	1,5545	1,5911	1,6229	1,6612	1,6792	1,7052	1,7217	1,7454	1,7607	1,7827	1,7969	1,8177	1,8311	1,8506	1,8817	1,9115	1,9402
15,0	v	0,1352	0,1475	0,1587	0,1731	0,1800	0,1901	0,1970	0,2070	0,2136	0,2234	0,2299	0,2397	0,2462	0,2559	0,2720	0,2880	0,3039
(197,4)	i	668,4	686,9	703,4	724,7	735,2	751,2	761,8	777,5	787,9	803,5	813,9	829,6	840,0	855,8	882,3	909,0	936,1
	S	1,5445	1,5817	1,6140	1,6527	1,6709	1,6970	1,7137	1,7375	1,7528	1,7748	1,7890	1,8098	1,8232	1,8427	1,8739	1,9038	1,9325
16,0	v		0,1375	0,1482	0,1618	0,1683	0,1779	0,1843	0,1937	0,2000	0,2092	0,2154	0,2245	0,2306	0,2398	0,2548	0,2698	0,2848
(200,4)	i		685,3	702,3	724,0	734,7	750,7	761,3	777,1	787,5	803,2	813,6	829,4	839,8	855,6	882,1	908,9	936,0
	S		1,5730	1,6056	1,6447	1,6630	1,6893	1,7059	1,7299	1,7453	1,7673	1,7816	1,8024	1,8158	1,8353	1,8667	1,8966	1,9253
17,0	v		0,1287	0,1389	0,1519	0,1581	0,1671	0,1732	0,1821	0,1880	0,1967	0,2025	0,2112	0,2169	0,2255	0,2398	0,2540	0,2680
(203,3)	i		684,5	701,5	723,3	733,9	750,2	760,8	776,7	787,2	802,9	813,3	829,1	839,5	855,2	881,9	908,7	935,9
	S		1,5644	1,5977	1,6371	1,6555	1,6819	1,6987	1,7227	1,7380	1,7604	1,7747	1,7955	1,8090	1,8285	1,8599	1,8898	1,9185
18,0	v		0,1209	0,1307	0,1430	0,1490	0,1577	0,1633	0,1717	0,1773	0,1856	0,1911	0,1992	0,2047	0,2129	0,2264	0,2398	0,2529
(206,1)	i		683,3	700,6	722,8	733,6	749,7	760,3	776,2	786,7	802,5	812,9	828,8	839,3	855,4	881,7	908,5	935,7
	S		1,5563	1,5900	1,6298	1,6484	1,6750	1,6918	1,7160	1,7315	1,7538	1,7681	1,7889	1,8024	1,8220	1,8534	1,8833	1,9121
19,0	v		0,1139	0,1235	0,1352	0,1408	0,1491	0,1545	0,1625	0,1678	0,1757	0,1809	0,1885	0,1938	0,2016	0,2143	0,2271	0,2397
(208,8)	i		682,1	699,7	722,0	732,9	749,2	759,9	775,8	786,4	802,2	812,7	828,6	839,1	855,0	881,5	908,3	935,6
	S		1,5485	1,5826	1,6232	1,6418	1,6685	1,6858	1,7096	1,7251	1,7476	1,7619	1,7827	1,7962	1,8158	1,8478	1,8772	1,9060
20,0	v		0,1077	0,1168	0,1281	0,1334	0,1412	0,1465	0,1542	0,1592	0,1667	0,1717	0,1790	0,1840	0,1918	0,2035	0,2166	0,2276
(211,4)	i		681,0	698,9	721,3	732,4	748,8	759,4	775,5	786,1	801,9	812,4	828,3	838,8	854,7	881,3	908,2	935,5
	S		1,5409	1,5766	1,6166	1,6354	1,6621	1,6791	1,7035	1,7190	1,7414	1,7557	1,7767	1,7902	1,8100	1,8415	1,8715	1,9008
25,0	v		0,08364	0,09158	0,1010	0,1055	0,1120	0,1162	0,1225	0,1266	0,1328	0,1367	0,1426	0,1466	0,1527	0,1624	0,1722	0,1818
(222,9)	i		674,5	694,1	717,8	729,1	746,1	757,1	773,4	784,2	800,4	811,0	827,0	837,6	853,7	880,5	907,5	934,8
	S		1,5064	1,5443	1,5874	1,6071	1,6345	1,6518	1,6767	1,6924	1,7152	1,7297	1,7509	1,7646	1,7844	1,8160	1,8462	1,8752
30,0	v			0,07459	0,08294	0,08680	0,09239	0,09601	0,1013	0,1048	0,1101	0,1134	0,1185	0,1218	0,1269	0,1350	0,1432	0,1512
(232,8)	i			688,9	714,2	726,1	743,5	754,8	771,4	782,4	798,7	809,5	825,7	836,5	852,6	879,6	906,7	934,1
	S			1,5167	1,5624	1,5827	1,6112	1,6290	1,6542	1,6703	1,6934	1,7081	1,7295	1,7432	1,7632	1,7950	1,8254	1,8545
35,0	v			0,06234	0,06998	0,07344	0,07837	0,08156	0,08624	0,08927	0,09377	0,09673	0,1011	0,1039	0,1083	0,1154	0,1224	0,1294
(241,4)	i			683,8	710,5	722,8	740,7	752,3	769,3	780,4	797,0	808,0	824,4	835,3	851,5	878,7	905,9	933,4
	S			1,4919	1,5404	1,5615	1,5907	1,6091	1,6350	1,6513	1,6747	1,6896	1,7112	1,7251	1,7452	1,7772	1,8077	1,8374
40,0	v			0,05302	0,06022	0,06338	0,06782	0,07070	0,07490	0,07763	0,08162	0,08424	0,08816	0,09074	0,09457	0,1008	0,1071	0,1131
(249,2)	i			678,0	706,6	719,6	737,9	749,7	767,2	778,5	796,4	806,5	823,0	834,0	850,4	877,7	905,1	932,7
	S			1,4684	1,5201	1,5423	1,5729	1,5914	1,6177	1,6345	1,6583	1,6734	1,6953	1,7094	1,7296	1,7617	1,7924	1,8217
45,0	v			0,04567	0,05260	0,05556	0,05963	0,06226	0,06610	0,06856	0,07218	0,07455	0,07804	0,08036	0,08380	0,08943	0,09493	0,1000
(250,2)	i			671,6	702,5	716,0	735,0	747,3	765,1	776,6	793,7	804,9	821,7	832,8	849,3	876,8	904,3	932,0
	S			1,4458	1,5017	1,5250	1,5563	1,5755	1,6026	1,6194	1,6436	1,6588	1,6810	1,6952	1,7156	1,7480	1,7788	1,8087
50,0	v				0,04646	0,04927	0,05310	0,05552	0,05904	0,06130	0,06462	0,06679	0,06999	0,07208	0,07519	0,08029	0,08525	0,0902
(262,7)	i				698,4	712,5	732,2	744,7	762,9	774,7	792,0	803,4	820,3	831,5	848,2	875,8	903,4	931,3
	S				1,4842	1,5037	1,5412	1,5609	1,5885	1,6057	1,6302	1,6457	1,6681	1,6823	1,7029	1,7356	1,7666	1,796
55,0	v				0,04047	0,04318	0,04675	0,04900	0,05224	0,05431	0,05734	0,05929	0,06218	0,06407	0,06688	0,07147	0,07594	0,0803
(269,8)	i				692,3	708,2	728,7	741,6	760,4	772,3	789,9	801,5	818,7	830,0	846,8	874,6	902,4	930,1
	S				1,4642	1,4905	1,5246	1,5460	1,5730	1,5906	1,6156	1,6314	1,6539	1,6684	1,6893	1,7221	1,7533	1,7831
60,0	v				0,03711	0,03976	0,04324	0,04538	0,04845	0,05052	0,05327	0,05512	0,05785	0,05962	0,06227	0,06658	0,07078	0,0747
(274,3)	i				689,0	705,1	726,4	739,7	758,7	770,9	788,5	800,1	817,5	828,9	845,8	873,8	901,7	929,9
	S				1,4512	1,4788	1,5140	1,5349	1,5635	1,5813	1,6065	1,6225	1,6453	1,6593	1,6809	1,7138	1,7451	1,7756
65,0	v				0,03279	0,03538	0,03873	0,04076	0,04362	0,04545	0,04809	0,04981	0,05233	0,05396	0,05639	0,06034	0,06419	0,0677
(280,6)	i				683,1	700,3	722,9	736,7	756,0	768,3	786,5	798,3	815,9	827,4	844,5	872,7	900,9	929,2
	S				1,4324	1,4617	1,4989	1,5208	1,5501	1,5682	1,5939	1,6101	1,6332	1,6479	1,6692	1,7023	1,7338	1,7631

v = volumen específico en m³/kg, i = entalpía en kcal/kg, S = entropía en kcal/kg · °K.

Vapor de agua sobrecalentado

Presión		Temperatura en °C																	
ρ	$t_r =$	300°	320°	350°	370°	400°	420°	450°	470°	500°	520°	550°	570°	600°	620°	650°	670°	700°	
g/cm ³																			
(t_s)	$v =$																		
	$i =$																		
	$S =$																		
70.0 (234.5)	$v =$ $i =$ $S =$	0.03029 678.7 1.4195	0.03287 697.1 1.4510	0.03615 720.3 1.4893	0.03810 734.3 1.5116	0.04084 754.1 1.5417	0.04260 766.8 1.5602	0.04513 785.1 1.5860	0.04678 797.1 1.6024	0.04918 814.7 1.6257	0.05073 826.3 1.6404	0.05304 843.5 1.6617	0.05457 854.9 1.6754	0.05678 871.8 1.6951	0.05824 883.2 1.7079	0.06042 900.1 1.7267	0.06188 911.5 1.7390	0.06404 928.6 1.7569	
76 (290.1)	$v =$ $i =$ $S =$	0.02697 671.5 1.4003	0.02953 691.8 1.4345	0.03275 716.7 1.4757	0.03464 731.2 1.4988	0.03725 751.4 1.5293	0.03890 764.3 1.5482	0.04128 782.9 1.5749	0.04231 795.1 1.5915	0.04505 812.9 1.6150	0.04651 824.7 1.6299	0.04866 842.1 1.6514	0.05008 853.5 1.6653	0.05214 870.6 1.6851	0.05349 882.0 1.6980	0.05551 899.1 1.7169	0.05685 910.5 1.7292	0.05887 927.7 1.7471	
80 (293.6)	$v =$ $i =$ $S =$	0.02503 667.0 1.3875	0.02757 688.0 1.4239	0.03076 713.9 1.4665	0.03261 728.8 1.4902	0.03514 749.5 1.5217	0.03674 762.6 1.5408	0.03903 781.5 1.5676	0.04050 793.3 1.5844	0.04265 811.8 1.6082	0.04405 823.6 1.6233	0.04610 841.1 1.6449	0.04746 852.7 1.6588	0.04944 869.8 1.6788	0.05074 881.3 1.6917	0.05266 898.4 1.7107	0.05394 909.8 1.7230	0.05586 927.1 1.7411	
86 (298.7)	$v =$ $i =$ $S =$	0.02233 658.7 1.3677	0.02495 682.0 1.4075	0.02810 709.9 1.4534	0.02991 725.4 1.4782	0.03235 746.5 1.5108	0.03387 760.0 1.5300	0.03603 779.3 1.5574	0.03743 791.9 1.5746	0.03947 810.2 1.5986	0.04079 822.0 1.6139	0.04272 839.7 1.6357	0.04399 851.3 1.6496	0.04585 868.7 1.6698	0.04707 880.3 1.6829	0.04887 897.4 1.7019	0.05007 908.9 1.7144	0.05186 926.3 1.7325	
90 (301.9)	$v =$ $i =$ $S =$		0.02336 677.7 1.3968	0.02652 706.9 1.4446	0.02832 722.9 1.4702	0.03070 744.6 1.5031	0.03218 758.3 1.5230	0.03428 777.8 1.5508	0.03563 790.5 1.5682	0.03758 809.0 1.5925	0.03884 821.0 1.6078	0.04071 838.7 1.6298	0.04194 850.4 1.6439	0.04372 867.8 1.6642	0.04488 879.4 1.6778	0.04662 896.7 1.6964	0.04778 908.3 1.7089	0.04950 925.7 1.7270	
96 (306.6)	$v =$ $i =$ $S =$		0.02122 670.9 1.3800	0.02436 702.4 1.4317	0.02612 719.2 1.4586	0.02846 741.7 1.4925	0.02988 755.7 1.5130	0.03189 775.6 1.5415	0.03318 788.5 1.5591	0.03504 807.3 1.5837	0.03625 819.4 1.5992	0.03803 837.3 1.6213	0.03918 849.1 1.6356	0.04086 866.6 1.6560	0.04196 878.3 1.6692	0.04360 895.7 1.6885	0.04469 907.3 1.7010	0.04631 924.8 1.7191	
100 (309.5)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01988 666.0 1.3688	0.02307 699.0 1.4231	0.02481 716.5 1.4508	0.02709 739.8 1.4858	0.02848 754.1 1.5065	0.03046 774.4 1.5353	0.03171 787.3 1.5532	0.03352 806.1 1.5781	0.03469 818.2 1.5938	0.03641 836.3 1.6161	0.03752 848.1 1.6304	0.03916 865.8 1.6509	0.04022 877.5 1.6641	0.04181 895.0 1.6836	0.04285 906.7 1.6960	0.04440 924.3 1.7142	
110 (316.6)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01689 652.5 1.3388	0.02023 690.7 1.4017	0.02195 710.0 1.4324	0.02414 734.7 1.4695	0.02545 749.8 1.4912	0.02737 770.7 1.5209	0.02850 783.9 1.5392	0.03018 803.1 1.5647	0.03127 815.5 1.5807	0.03286 833.9 1.6033	0.03390 845.9 1.6179	0.03541 863.8 1.6387	0.03638 875.7 1.6521	0.03785 893.4 1.6716	0.03881 905.3 1.6842	0.04024 922.5 1.7025	
120 (323.2)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01780 681.5 1.3708	0.01951 703.0 1.4137	0.02166 729.5 1.4537	0.02292 745.5 1.4765	0.02470 766.9 1.5074	0.02582 780.4 1.5261	0.02740 800.1 1.5522	0.02842 812.8 1.5685	0.02991 831.5 1.5916	0.03087 843.7 1.6063	0.03229 861.8 1.6273	0.03321 873.8 1.6408	0.03456 891.7 1.6606	0.03544 903.7 1.6783	0.03677 921.6 1.6917		
130 (329.8)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01566 671.2 1.3570	0.01743 695.3 1.3950	0.01955 724.0 1.4386	0.02078 740.9 1.4626	0.02248 762.9 1.4944	0.02355 776.9 1.5137	0.02505 797.1 1.5406	0.02602 810.0 1.5572	0.02742 829.0 1.5807	0.02832 841.4 1.5955	0.02965 859.7 1.6168	0.03050 871.9 1.6305	0.03177 889.0 1.6503	0.03260 902.2 1.6632	0.03383 920.1 1.6818		
140 (335.1)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01374 660.3 1.3338	0.01558 687.0 1.3760	0.01772 718.2 1.4234	0.01893 736.1 1.4490	0.02057 758.9 1.4820	0.02159 773.3 1.5018	0.02303 794.1 1.5292	0.02394 807.3 1.5463	0.02527 826.6 1.5702	0.02613 839.1 1.5851	0.02738 857.7 1.6067	0.02818 870.0 1.6208	0.02938 888.4 1.6409	0.03016 900.6 1.6538	0.03131 918.7 1.6726		
150 (340.6)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01200 647.6 1.3083	0.01337 678.0 1.3567	0.01613 712.1 1.4083	0.01732 731.2 1.4364	0.01891 754.8 1.4698	0.01990 769.7 1.4905	0.02127 791.0 1.5188	0.02215 804.6 1.5361	0.02341 824.1 1.5604	0.02423 836.8 1.5757	0.02541 855.6 1.5976	0.02618 868.0 1.6117	0.02731 886.6 1.6319	0.02804 899.0 1.6460	0.02913 917.3 1.6639		
160 (345.7)	$v =$ $i =$ $S =$		0.01032 630.0 1.2780	0.01252 668.3 1.3367	0.01471 705.6 1.3937	0.01590 725.8 1.4234	0.01746 750.6 1.4582	0.01841 765.9 1.4795	0.01974 787.9 1.5086	0.02058 801.8 1.5262	0.02179 821.6 1.5508	0.02266 834.6 1.5664	0.02369 853.6 1.5886	0.02442 866.2 1.6029	0.02549 885.0 1.6234	0.02619 897.5 1.6367	0.02722 915.9 1.6557		
170 (350.7)	$v =$ $i =$ $S =$			0.01116 657.5 1.3160	0.01345 698.8 1.3794	0.01464 720.1 1.4102	0.01618 746.3 1.4470	0.01710 762.1 1.4689	0.01839 784.8 1.4987	0.01919 803.1 1.5168	0.02035 819.1 1.5419	0.02110 832.3 1.5577	0.02218 851.6 1.5802	0.02287 864.3 1.5946	0.02389 883.3 1.6153	0.02456 895.9 1.6287	0.02554 914.5 1.6479		
180 (355.3)	$v =$ $i =$ $S =$			0.00991 645.8 1.2941	0.01231 691.6 1.3641	0.01351 714.3 1.3970	0.01503 741.9 1.4359	0.01593 758.4 1.4585	0.01718 781.6 1.4891	0.01796 796.0 1.5075	0.01908 816.5 1.5332	0.01979 829.9 1.5491	0.02083 849.5 1.5720	0.02160 862.4 1.5865	0.02247 881.6 1.6075	0.02310 894.3 1.6211	0.02404 913.0 1.6404		
190 (359.8)	$v =$ $i =$ $S =$			0.00868 631.1 1.2675	0.01127 684.0 1.3485	0.01248 708.4 1.3840	0.01399 737.4 1.4249	0.01488 754.6 1.4484	0.01610 778.3 1.4799	0.01686 793.0 1.4988	0.01794 814.0 1.5250	0.01863 827.5 1.5410	0.01962 847.4 1.5641	0.02026 860.6 1.5788	0.02120 880.0 1.6001	0.02181 892.7 1.6138	0.02270 911.6 1.6333		
200 (364.1)	$v =$ $i =$ $S =$			0.00746 610.5 1.2320	0.01033 676.0 1.3327	0.01155 702.2 1.3710	0.01306 732.7 1.4140	0.01394 750.6 1.4385	0.01513 775.0 1.4709	0.01586 790.0 1.4903	0.01691 811.4 1.5168	0.01768 825.1 1.5333	0.01854 845.3 1.5567	0.01916 858.6 1.5716	0.02006 878.2 1.5930	0.02064 891.1 1.6067	0.02150 910.1 1.6265		
220 (372.1)	$v =$ $i =$ $S =$				0.00862 657.8 1.2985	0.00991 688.9 1.3448	0.01143 723.0 1.3931	0.01230 742.1 1.4192	0.01345 768.2 1.4536	0.01414 784.0 1.4739	0.01514 806.2 1.5018	0.01576 820.3 1.5188	0.01666 841.1 1.5428	0.01724 854.8 1.5581	0.01808 874.9 1.5798	0.01862 888.0 1.5937	0.01942 907.3 1.6138		

v = volumen específico en m³/kg. i = entalpía en kcal/kg. S = entropía en kcal/kg · °K.

Saturated Steam: Pressure Table*

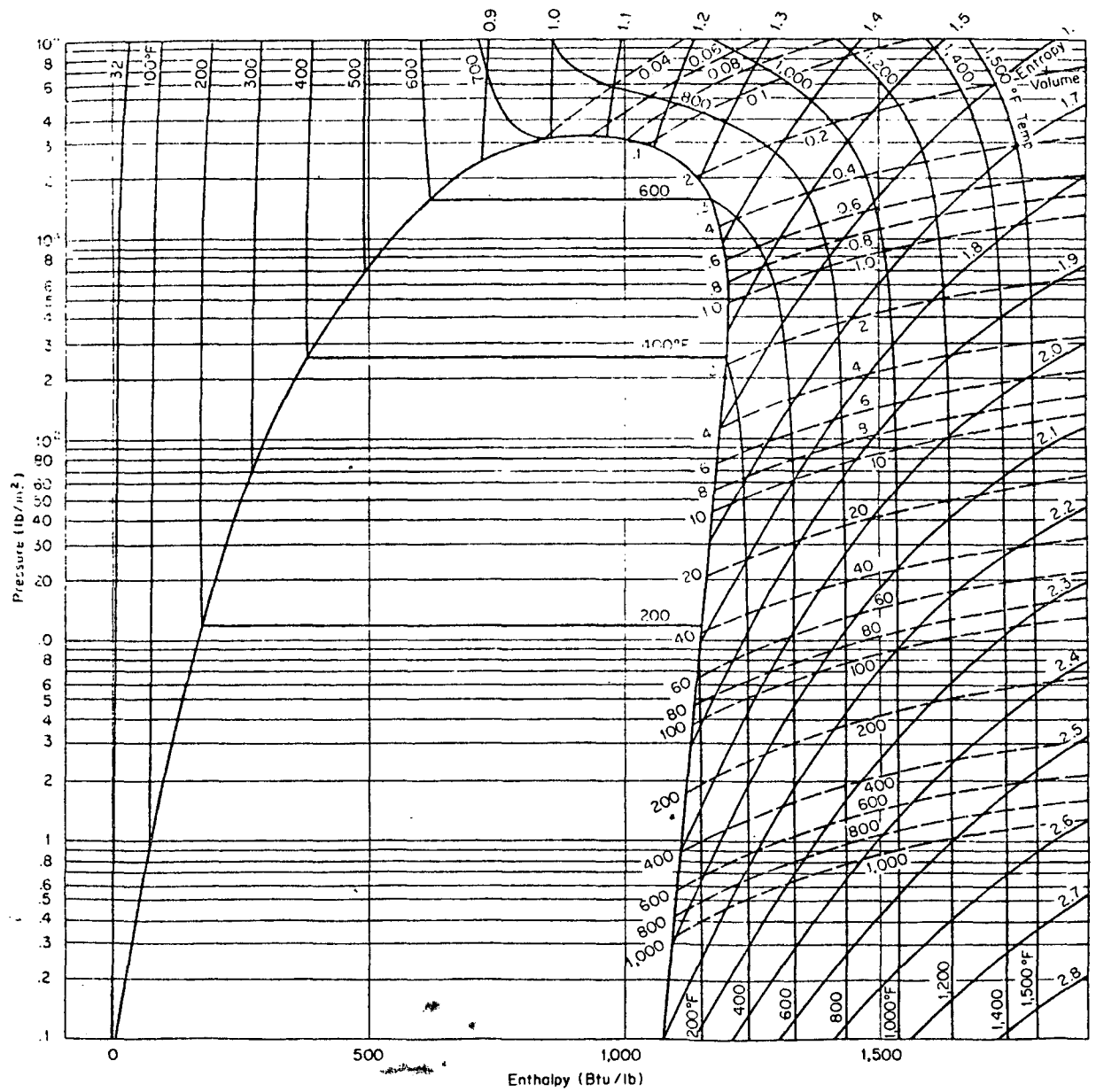
Pressure, lb./sq. in. abs.	Temp., °F.	Volume, cu. ft./lb.		Enthalpy, Btu./lb.		Entropy, Btu./(lb.°F.)	
		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
0.10	35.02	0.016020	2945.5	3.03	1076.8	0.0061	2.1766
0.20	53.16	0.016025	1526.3	21.22	1084.7	0.0122	2.1160
0.30	61.48	0.016040	1039.7	32.54	1089.7	0.0611	2.0809
0.40	72.87	0.016056	792.1	40.92	1093.3	0.0799	2.0562
0.60	85.22	0.016085	540.1	53.25	1098.7	0.1028	2.0215
0.80	94.38	0.016112	411.69	62.39	1102.6	0.1195	1.9970
1.0	101.74	0.016136	333.60	69.73	1105.8	0.1326	1.9781
2.0	126.97	0.016230	173.76	94.03	1116.2	0.1750	1.9200
3.0	141.47	0.016300	118.73	109.42	1122.6	0.2009	1.8864
4.0	152.96	0.016358	90.84	120.92	1127.3	0.2199	1.8626
6	170.05	0.016451	61.984	138.03	1134.2	0.2474	1.8294
8	182.86	0.016527	47.345	150.87	1139.3	0.2676	1.8060
10	193.21	0.016592	38.420	161.26	1143.3	0.2836	1.7879
20	227.96	0.016834	20.087	196.27	1156.3	0.3358	1.7320
30	250.34	0.017009	13.744	218.9	1164.1	0.3682	1.6995
40	267.25	0.017151	10.4965	236.1	1169.8	0.3921	1.6765
50	281.02	0.017274	8.5140	250.2	1174.1	0.4112	1.6586
60	292.71	0.017383	7.1736	262.2	1177.6	0.4273	1.6440
70	302.93	0.017482	6.2050	272.7	1180.6	0.4411	1.6316
80	312.04	0.017573	5.4711	282.1	1183.1	0.4534	1.6208
90	320.28	0.017659	4.8953	290.7	1185.3	0.4643	1.6113
100	327.82	0.017740	4.4310	298.5	1187.2	0.4743	1.6027
150	358.43	0.01809	3.0139	330.6	1194.1	0.5141	1.5695
200	381.80	0.01839	2.2873	355.5	1198.3	0.5438	1.5454
250	400.97	0.01865	1.84317	376.1	1201.1	0.5679	1.5264
300	417.35	0.01889	1.54274	394.0	1202.9	0.5882	1.5105
350	431.73	0.01912	1.32551	409.8	1204.0	0.6059	1.4968
400	444.60	0.01931	1.16095	424.2	1204.6	0.6217	1.4847
450	456.28	0.01954	1.03179	437.3	1204.8	0.6360	1.4738
500	467.01	0.01975	0.92762	449.5	1204.7	0.6490	1.4639
600	486.20	0.02013	0.76975	471.7	1203.7	0.6723	1.4461
700	503.08	0.02050	0.65556	491.6	1201.8	0.6928	1.4304
800	518.21	0.02087	0.56896	509.8	1199.4	0.7111	1.4163
900	531.95	0.02123	0.50091	526.7	1196.4	0.7279	1.4032
1000	544.58	0.02159	0.44596	542.6	1192.9	0.7434	1.3910
1200	567.19	0.02232	0.36245	571.9	1184.8	0.7714	1.3683
1400	587.07	0.02307	0.30178	598.8	1175.3	0.7966	1.3474
1600	601.87	0.02387	0.25545	624.2	1164.5	0.8199	1.3274
1800	621.02	0.02472	0.21861	648.5	1152.3	0.8417	1.3079
2000	635.80	0.02565	0.18831	672.1	1138.3	0.8625	1.2881
2200	649.45	0.02669	0.16272	695.5	1122.2	0.8828	1.2676
2400	662.11	0.02790	0.14076	719.0	1103.7	0.9031	1.2460
2600	673.91	0.02938	0.12110	744.5	1082.0	0.9247	1.2225
2800	684.96	0.03131	0.10305	770.7	1055.8	0.9468	1.1958
3000	695.33	0.03428	0.08500	801.8	1020.3	0.9728	1.1619
3100	700.28	0.03681	0.07452	821.0	993.3	0.9914	1.1373
3200	705.08	0.04172	0.05663	875.5	931.6	1.0351	1.0832
3208.2	705.17	0.05078	0.05078	906.0	906.0	1.0612	1.0612

*From 1967 A.S.M.E. Steam Tables. Copyright reserved. Reproduced by permission.

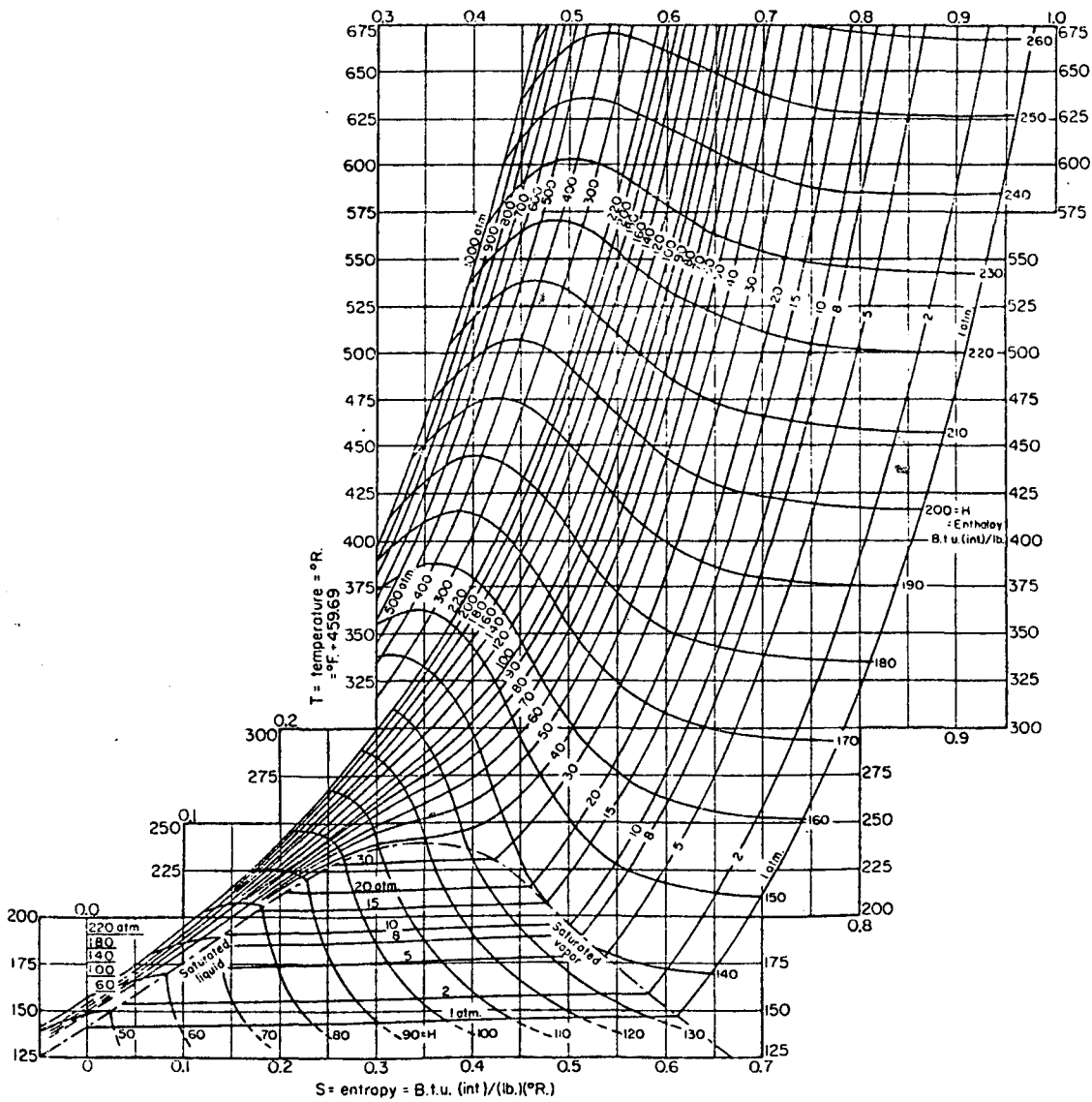
Saturated Steam: Temperature Table*

Temp., °F.	Pressure, lb./sq. in. abs.	Volume, cu. ft./lb.		Enthalpy, Btu./lb.		Entropy, Btu./(lb.°F.)	
		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
32.018	0.08865	0.016022	3302.4	0.000	1075.5	0.0000	2.1872
35	0.09991	0.016020	2948.1	3.002	1076.8	0.0061	2.1767
40	0.12163	0.016019	2445.8	8.027	1079.0	0.0162	2.1594
45	0.14744	0.016020	2037.8	13.044	1081.2	0.0262	2.1426
50	0.17796	0.016023	1701.8	18.054	1083.4	0.0361	2.1262
55	0.21392	0.016027	1432.0	23.059	1085.6	0.0458	2.1102
60	0.25611	0.016033	1207.6	28.060	1087.7	0.0555	2.0946
65	0.30545	0.016041	1022.1	33.057	1089.9	0.0651	2.0794
70	0.36292	0.016050	868.4	38.052	1092.1	0.0745	2.0645
75	0.42964	0.016060	740.3	43.045	1094.3	0.0839	2.0500
80	0.50683	0.016072	633.3	48.037	1096.4	0.0932	2.0359
85	0.59583	0.016085	543.6	53.027	1098.6	0.1024	2.0221
90	0.69813	0.016099	468.1	58.018	1100.8	0.1115	2.0086
95	0.81534	0.016114	404.4	63.008	1102.9	0.1206	1.9954
100	0.94294	0.016130	350.4	67.999	1105.1	0.1295	1.9825
110	1.2750	0.016165	265.39	77.98	1109.3	0.1472	1.9577
120	1.6927	0.016204	203.26	87.97	1113.6	0.1646	1.9339
130	2.2230	0.016247	157.33	97.96	1117.8	0.1817	1.9112
140	2.8892	0.016293	122.98	107.89	1122.0	0.1985	1.8895
150	3.7184	0.016343	97.07	117.95	1126.1	0.2150	1.8686
160	4.7414	0.016395	77.27	127.96	1130.2	0.2313	1.8487
170	5.9926	0.016451	62.06	137.97	1134.2	0.2473	1.8295
180	7.5110	0.016510	50.225	148.00	1138.2	0.2631	1.8111
190	9.340	0.016572	40.957	158.04	1142.1	0.2787	1.7934
200	11.526	0.016637	33.639	168.09	1146.0	0.2940	1.7764
210	14.123	0.016705	27.816	178.15	1149.7	0.3091	1.7600
212	14.696	0.016719	26.799	180.17	1150.5	0.3121	1.7568
220	17.186	0.016775	23.148	188.23	1153.4	0.3241	1.7412
230	20.779	0.016849	19.381	198.33	1157.1	0.3388	1.7290
240	24.968	0.016926	16.321	208.45	1160.6	0.3533	1.7142
250	29.825	0.017066	13.819	218.59	1164.0	0.3677	1.7000
260	35.427	0.017089	11.762	228.76	1167.4	0.3819	1.6862
270	41.856	0.017175	10.060	238.95	1170.6	0.3960	1.6729
280	49.200	0.017264	8.644	249.17	1173.8	0.4098	1.6599
290	57.550	0.01736	7.4903	259.4	1167.8	0.4236	1.6473
300	67.005	0.01745	6.4658	269.7	1179.7	0.4372	1.6351
320	89.613	0.01766	4.9138	290.4	1185.2	0.4640	1.6116
340	117.992	0.01787	3.7878	311.3	1190.1	0.4902	1.5892
360	153.01	0.01811	2.9573	332.3	1194.1	0.5161	1.5678
380	195.73	0.01836	2.3353	353.6	1198.0	0.5416	1.5473
400	247.26	0.01864	1.8630	375.1	1201.0	0.5667	1.5274
420	308.78	0.01894	1.4997	396.9	1203.1	0.5915	1.5080
440	381.54	0.01926	1.2169	419.0	1204.4	0.6161	1.4890
460	466.87	0.01961	0.99421	441.5	1204.8	0.6405	1.4704
480	566.15	0.02000	0.81717	464.5	1204.1	0.6648	1.4518
500	680.86	0.02043	0.67492	487.9	1202.2	0.6890	1.4333
520	812.53	0.02091	0.55956	512.0	1199.0	0.7133	1.4146
540	962.79	0.02146	0.46513	536.8	1194.3	0.7378	1.3951
560	1133.38	0.02207	0.38714	562.4	1187.7	0.7625	1.3757
580	1326.17	0.02279	0.32216	589.1	1179.0	0.7876	1.3550
600	1543.2	0.02364	0.26747	617.1	1167.7	0.8134	1.3330
620	1786.9	0.02466	0.22081	646.9	1153.2	0.8403	1.3092
640	2059.9	0.02595	0.18021	679.4	1133.7	0.8686	1.2821
660	2365.7	0.02768	0.14431	714.9	1107.0	0.8995	1.2498
680	2708.6	0.03037	0.11117	758.5	1068.5	0.9365	1.2086
700	3094.3	0.03362	0.07519	825.2	991.7	0.9924	1.1359
702	3135.5	0.03821	0.06997	835.0	979.7	1.0006	1.1210
704	3177.2	0.04408	0.06300	854.2	956.2	1.0169	1.1046
705.47	3208.2	0.05078	0.05078	906.0	906.0	1.0612	1.0612

*Extracted and condensed from 1967 A.S.M.E. Steam Tables. Copyright reserved. Reproduced by permission.



Enthalpy-log pressure diagram for water and steam. Drawn from the 1967 A.S.M.E. Steam Tables. Copyright 1967 by the American Society of Mechanical Engineers, reproduced by permission.



Temperature-entropy diagram for air. [Landshaum, Dadds, Stevens, et al., *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, 1(3), 303 (1955).
 Reproduced by permission of the authors and of the editor, *Am. Inst. Chem. Engrs.*]

Diagrama de Mollier del vapor de
agua (H_2O), según Joseph H. Keenan y J. Keyes.
Thermodynamics Properties of Steam. John
Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1936.

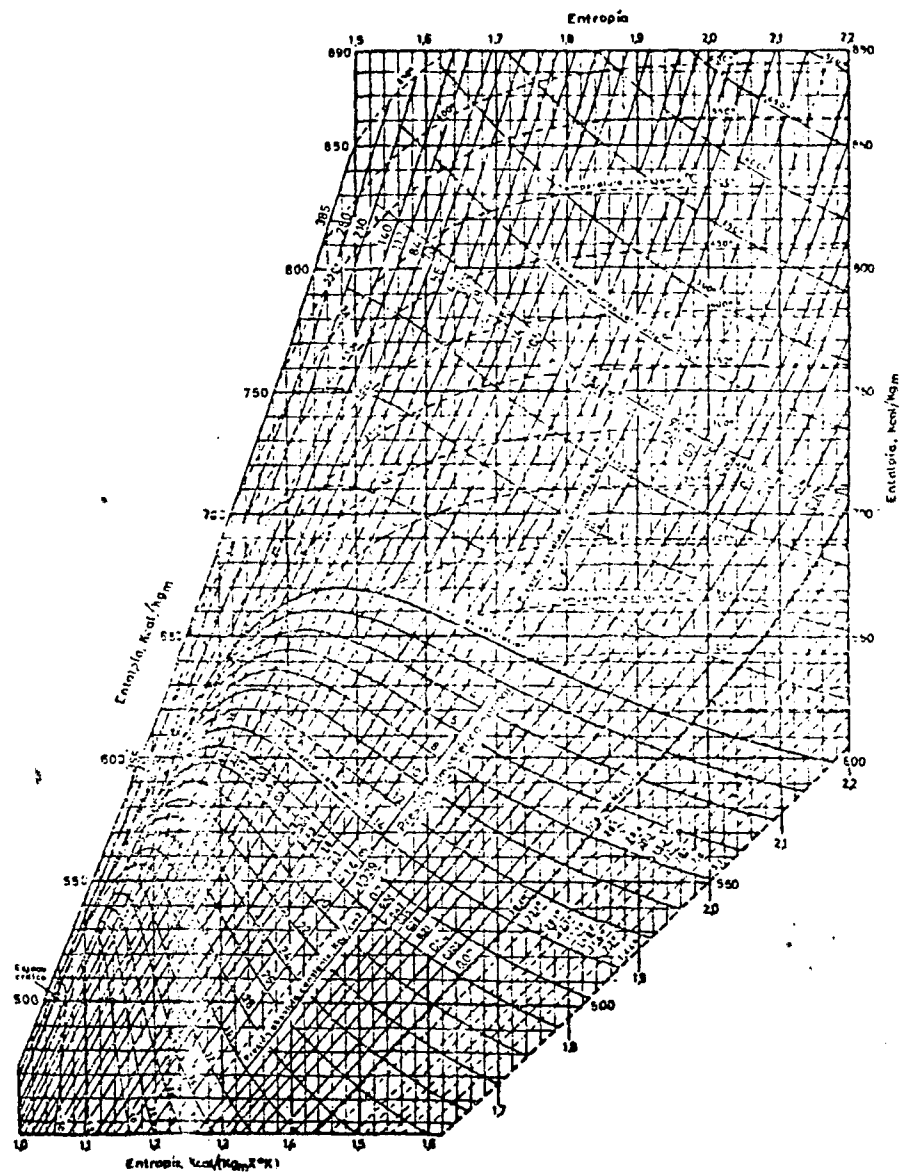
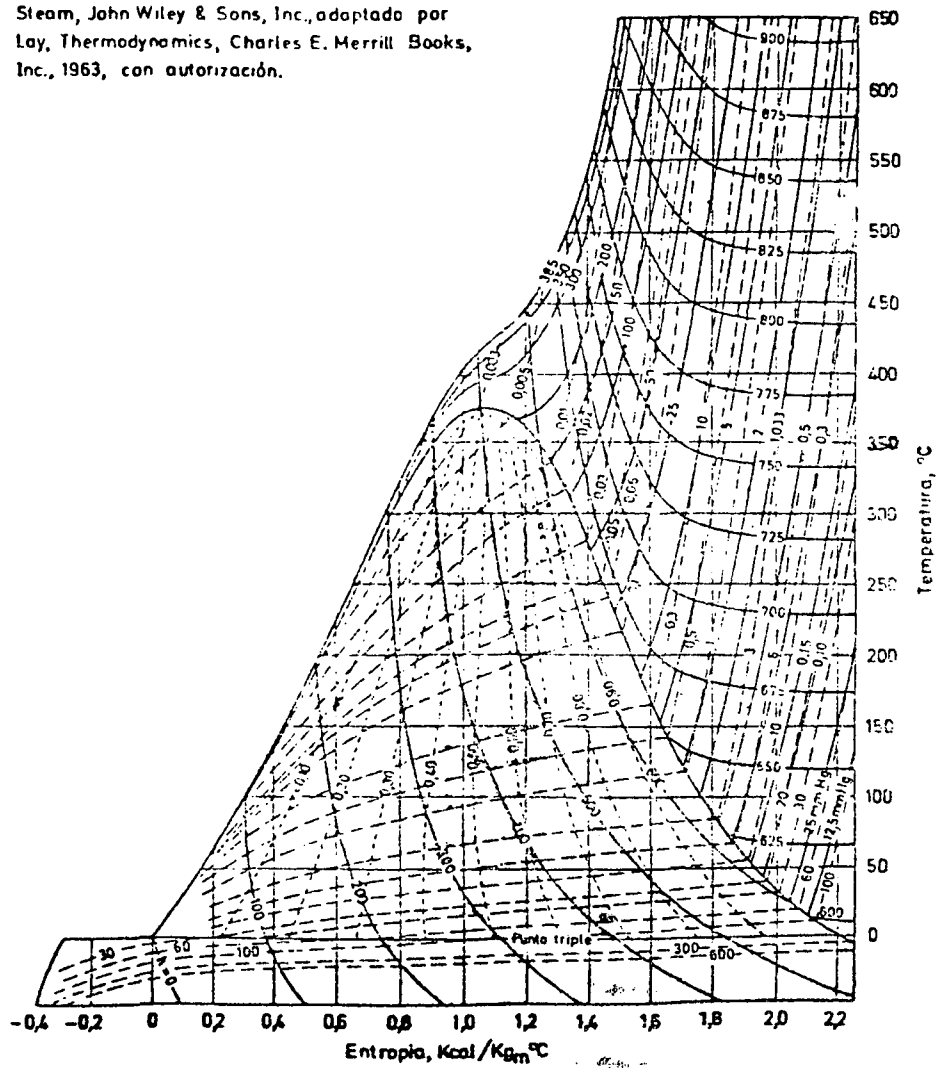
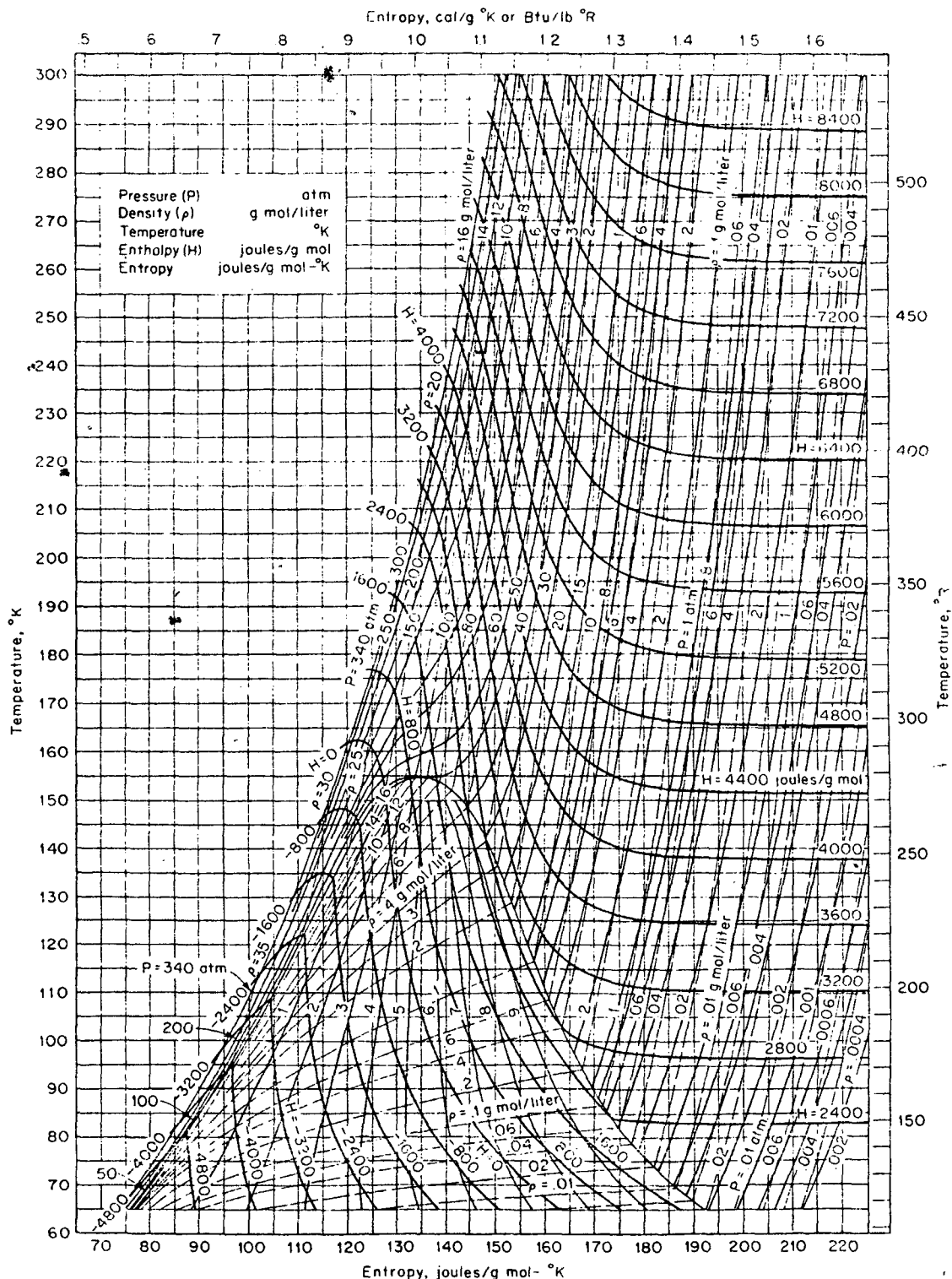
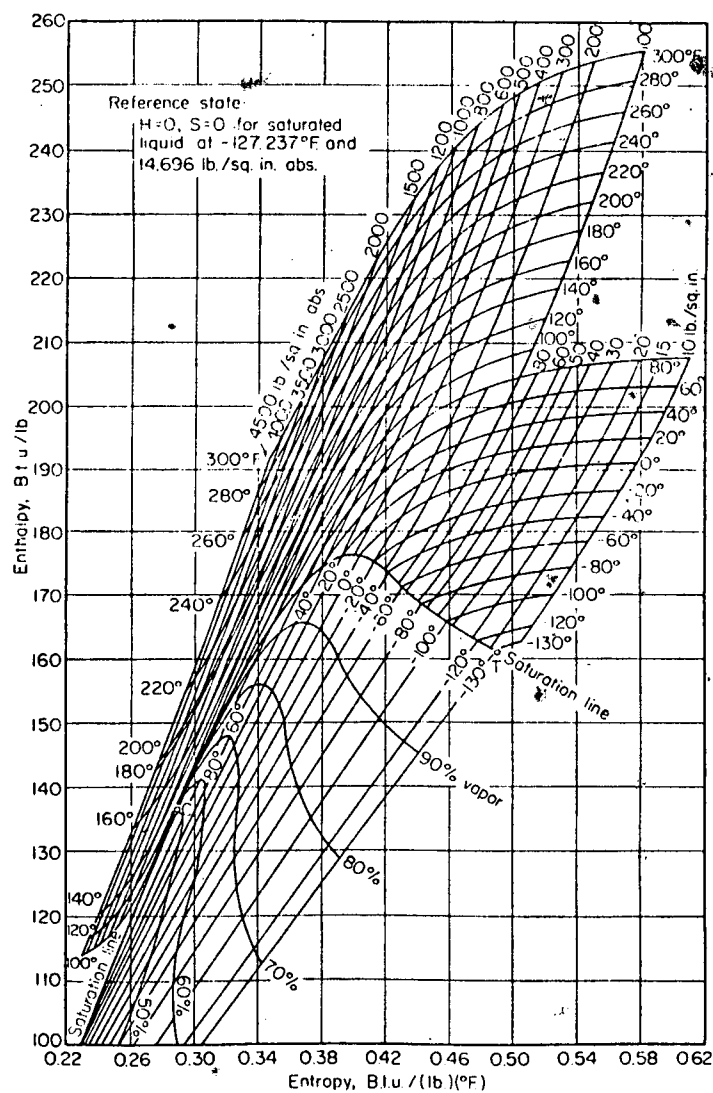


Diagrama Temperatura-entropía para
el vapor de agua. Tomado de Joseph H. Keenan
y Joseph Keyes, *Thermodynamic Properties of
Steam*, John Wiley & Sons, Inc., adaptado por
Lay, *Thermodynamics*, Charles E. Merrill Books,
Inc., 1963, con autorización.





Temperature-entropy chart for oxygen. Pressure P , atm.; density ρ , g. mol./l.; temperature, °K.; enthalpy H , J./g. mol.; entropy, J./g. mol.(°K.). N.B.S. chart D-56. Reproduced by permission. See also McCarty, N.A.S.A. CR 69250, 1965 (liquid-vapor mixtures to 725 lb./sq. in. abs.); N.A.S.A. Tech. Brief. 67-10440, Marshall SF Center, Huntsville; Mochizuki, Sawada, et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, 8, 488 (1969) (vapor-pressure behavior); two Vasserman books on air and its components (referenced under Air); Goodwin, *J. Research N.B.S.*, 73A, 487 (1969); Weber, *J. Research N.B.S.*, 74A, 93 (1970) (to 30 MN/sq. m., 300°K.); Stewart, Jacobsen, and Myers, *Eng. Expt. Sta. Univ. Idaho Final Rept.*, 1972 (properties to 600°R. and 5000 lb./sq. in. abs.); Tejada, Castillo, et al., *Hydroc. Proc.*, 45(3), 141 (1966) (enthalpy-log pressure diagram to 4500 lb./sq. in. abs., 1400°F.); Camar and Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases," Gulf, Houston, 1967. For ozone and oxygen-ozone mixtures see Streng, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 431 (1961); Birdsall, Jenkins, et al., *J. Chem. Phys.*, 23, 441 (1955).



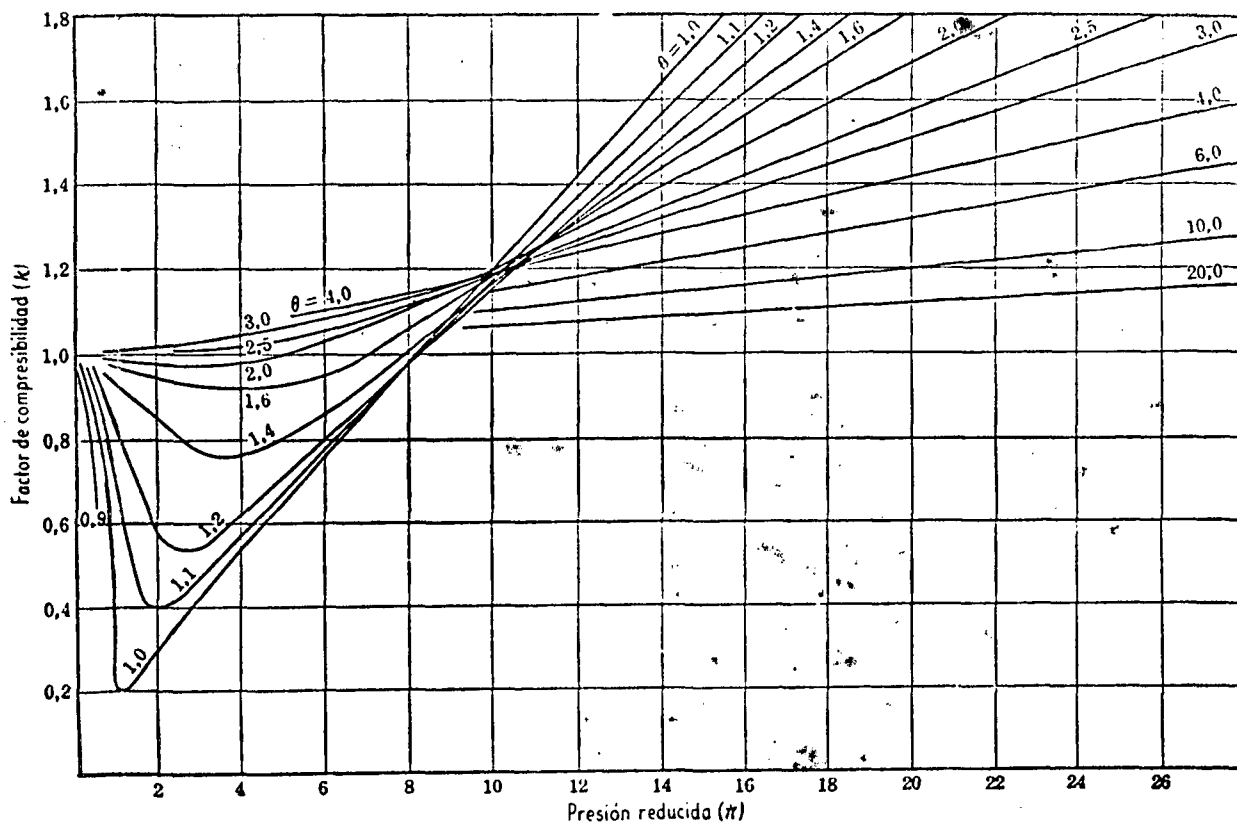
Mollier diagram for nitrous oxide. (Fig. 9, Univ. Texas Rept., Contract DAI-23-072 ORD 685, June, 1956, by Couch and Kobe. Reproduced by permission.) Some irregularity in the compressibility factors from 80 to 160 atm., 50° to 100°C. exists (Couch, private communication 1967). See Couch *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 229, 233 (1961) for P - V - T data. For a H -log P diagram, -125° to 50°F. , to 500 lb./sq. in. abs., see A.S.R.E. "Data Book," pp. 33, 85-86, 1955. See also Kobe and Pennington, *Petrol. Rechner*, **29**, 129 (1950).

•Constantes críticas y de van der Waals
 $a = 27 R^2 \cdot T_c^2 / 64 p_c$ y $b = R \cdot T_c / 8 p_c$

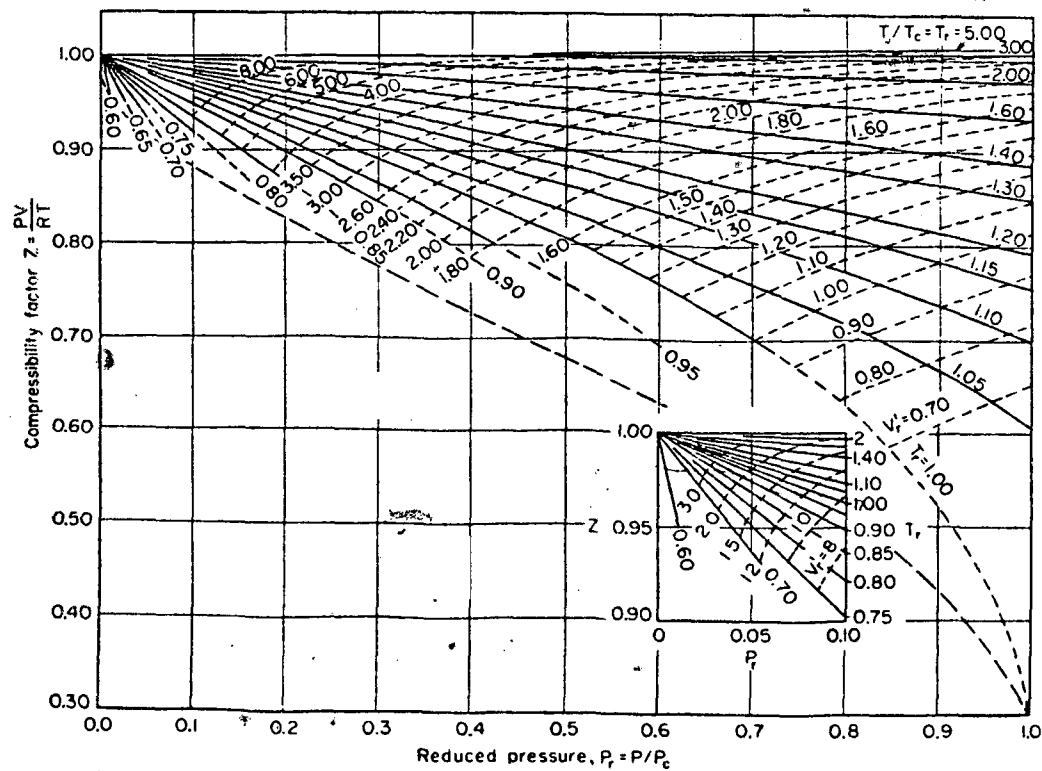
Sustancia	μ kg/mol	T_c °K	p_c kg/cm ²	v_c m ³ /mol	v_c m ³ /kg	$Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c}$	$\frac{a}{m^2 \cdot mol^2}$ kg' m ⁶	$\frac{a}{m^2 \cdot kg^2}$ kg' m ⁶	b m ³ /mol	b m ³ /kg
Acetileno (C ₂ H ₂)	26,038	309,5	63,6	0,113	0,00433	0,274	45 670	67,39	0,05157	0,001981
Acido sulfhídrico (SH ₂)	34,082	373,7	91,8	0,098	0,00288	0,284	46 130	39,73	0,04314	0,001266
Agua	18,016	647,3	225,65	0,0587	0,00326	0,241	56 310	17,35	0,03040	0,001687
Anhídrido carbónico (CO ₂)	44,011	304,2	75,3	0,094	0,00214	0,275	37 270	19,24	0,04281	0,000972
Anhídrido sulfuroso (SO ₂)	64,066	430,7	80,4	0,122	0,00190	0,269	69 970	17,05	0,05677	0,000886
Aire	28,967	132,41	38,5	0,09325	0,00322	0,320	13 810	16,46	0,03645	0,001258
Amoníaco (NH ₃)	17,032	405,4	115	0,0723	0,00436	0,242	43 340	14,40	0,04136	0,002194
Argón (A)	39,944	150,87	49,95	0,07456	0,00187	0,291	13 820	8,661	0,03201	0,000801
Benceno (C ₆ H ₆)	78,114	562,6	50,2	0,1260	0,00333	0,274	191 200	31,34	0,11877	0,001521
Butano (C ₄ H ₁₀)	58,124	425,17	38,72	0,255	0,00439	0,274	141 580	41,91	0,11637	0,002002
Etano (C ₂ H ₆)	30,070	305,43	49,8	0,148	0,00492	0,285	56 810	62,83	0,06500	0,002165
Etileno (C ₂ H ₄)	28,054	283,06	52,18	0,124	0,00442	0,270	46 560	59,17	0,05749	0,002046
Eptano (C ₇ H ₁₆)	100,205	540,17	27,9	0,426	0,00425	0,260	317 150	31,59	0,2052	0,002048
Freón 12 (CCl ₂ F ₂)	120,925	385,16	41,95	0,217	0,00179	0,279	107 240	7,334	0,09730	0,000804
Helio (He)	4,003	5,19	2,335	0,058	0,01449	0,308	349,8	21,83	0,02356	0,005885
Hidrógeno (H ₂)	2,016	33,24	13,222	0,065	0,03224	0,304	2 534	623,52	0,02664	0,01322
Isobutano (C ₄ H ₁₀)	58,124	408,14	37,2	0,263	0,00452	0,283	135 790	40,19	0,11527	0,002001
Metano (CH ₄)	16,043	190,7	47,3	0,099	0,00617	0,290	23 320	90,59	0,04273	0,002663
Nitrógeno (N ₂)	28,016	126,2	34,65	0,090	0,00321	0,291	13 940	17,76	0,03860	0,001378
Octano (C ₈ H ₁₈)	114,232	569,4	25,46	0,486	0,00425	0,256	386 170	29,59	0,2370	0,002075
Oxido de carbono (CO)	28,011	132,91	35,676	0,093	0,00332	0,294	15 020	19,14	0,03948	0,001409
Oxido nítrico (NO)	30,008	179,2	67,16	0,058	0,00193	0,256	14 500	16,10	0,02828	0,000942
Oxido nitroso (N ₂ O)	44,02	309,7	74,03	0,096	0,00218	0,271	39 280	20,27	0,04434	0,001007
Oxígeno (O ₂)	32	154,78	51,81	0,074	0,00231	0,292	14 020	13,69	0,03166	0,000989
Propano (C ₃ H ₈)	44,09	370,01	43,5	0,200	0,00454	0,277	95 440	49,10	0,09015	0,002045

Calor específico verdadero del agua, exenta de aire, a la presión constante
de 1 atm en kcal_{NBS}/kg · grado

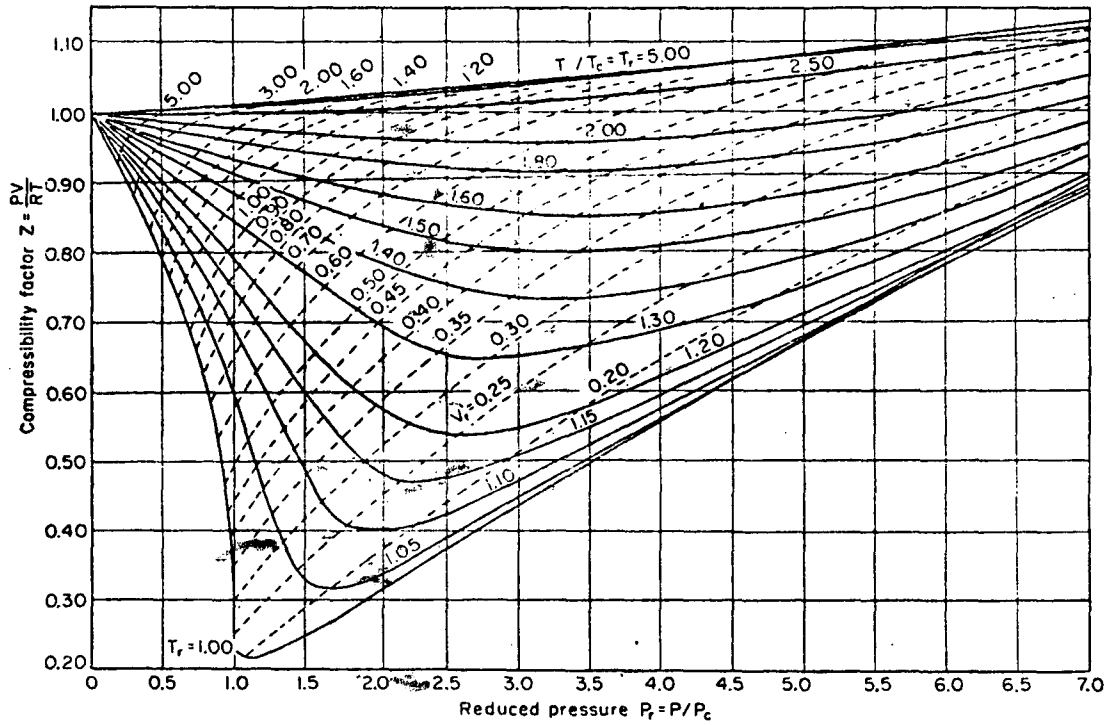
t °C	c	t °C	c
0	1,00803	55	0,99959
5	1,00433	60	1,00007
10	1,00194	65	1,00065
15	1,00041	70	1,00131
20	0,99947	75	1,00208
25	0,99892	80	1,00294
30	0,99866	85	1,00392
35	0,99859	90	1,00502
40	0,99869	95	1,00626
45	0,99890	100	1,00763
50	0,99919		



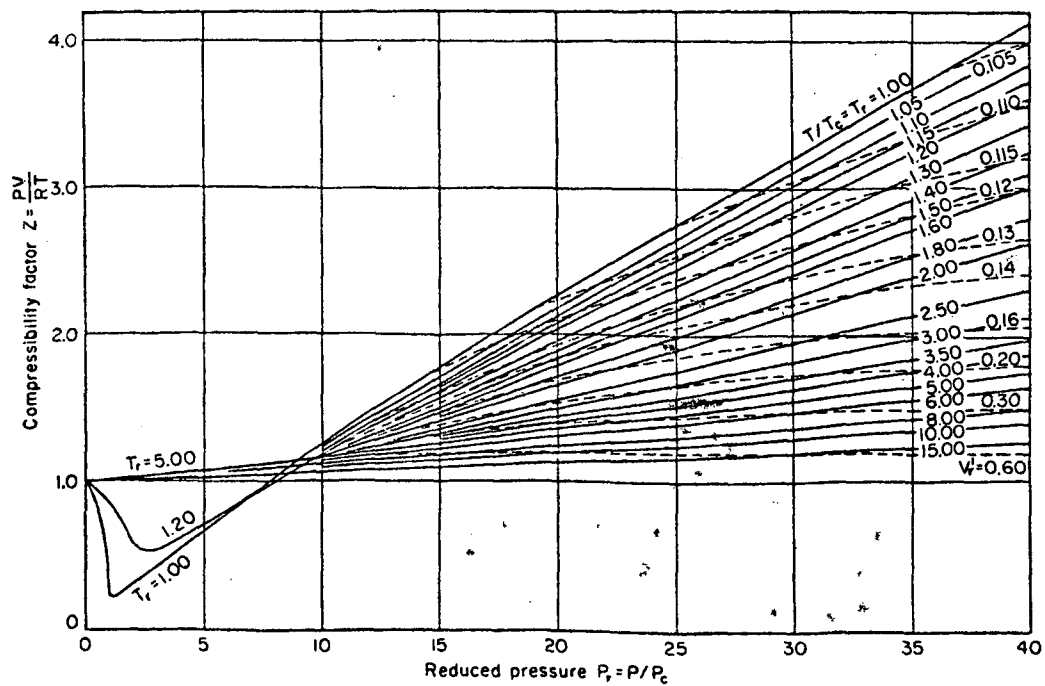
—Curvas de compresibilidad generalizadas.



Generalized compressibility charts.



Generalized compressibility charts.



Generalized compressibility charts.



DEPARTAMENTO

CAPACITACION

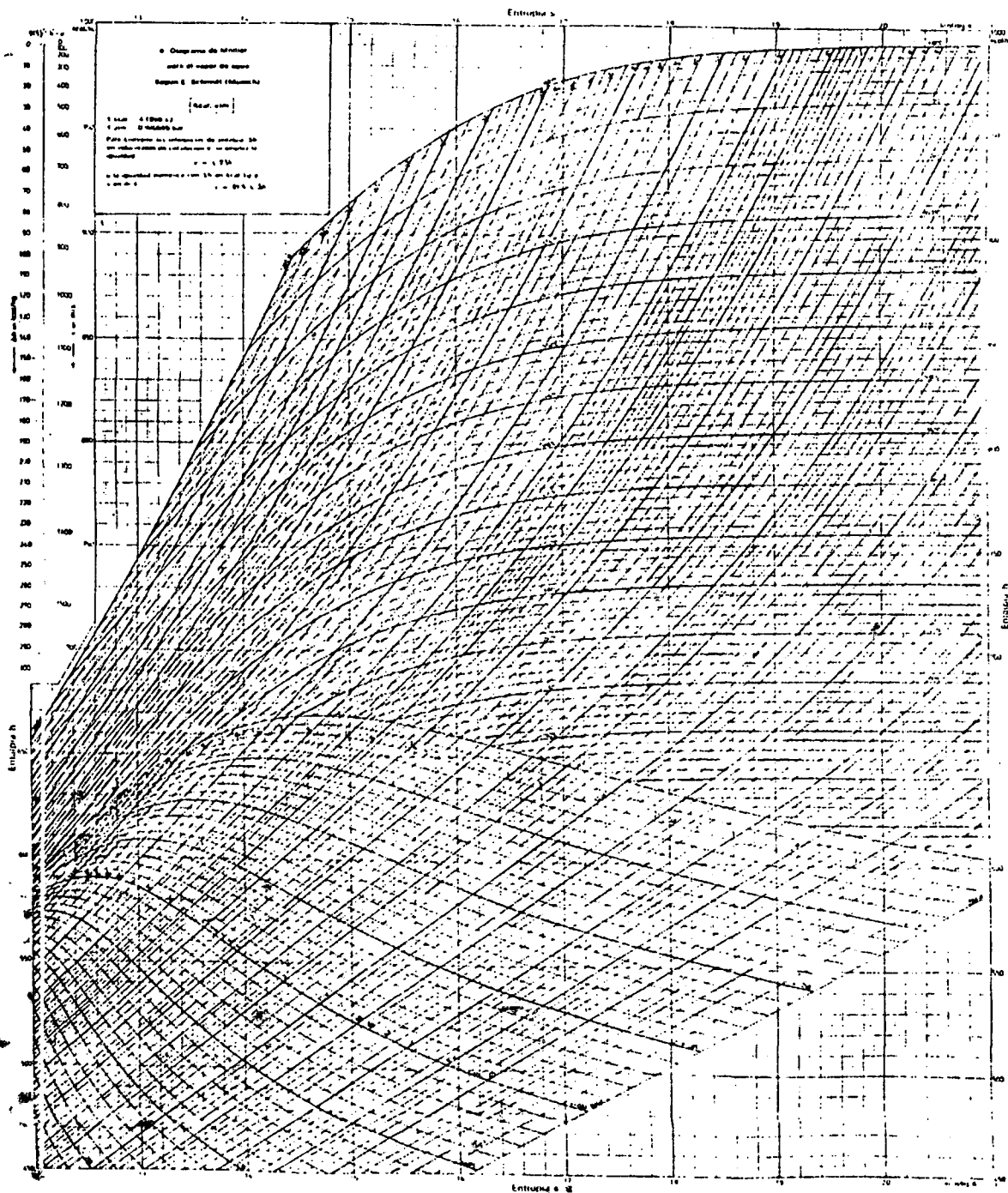
CURSO

IV Curso Iniciación
Centrales Nucleares

MATERIA

TERMODINAMICA

TEMARIO



REVISADO

PREPARADO POR

Lic. Rubén J. GROSSO

FECHA

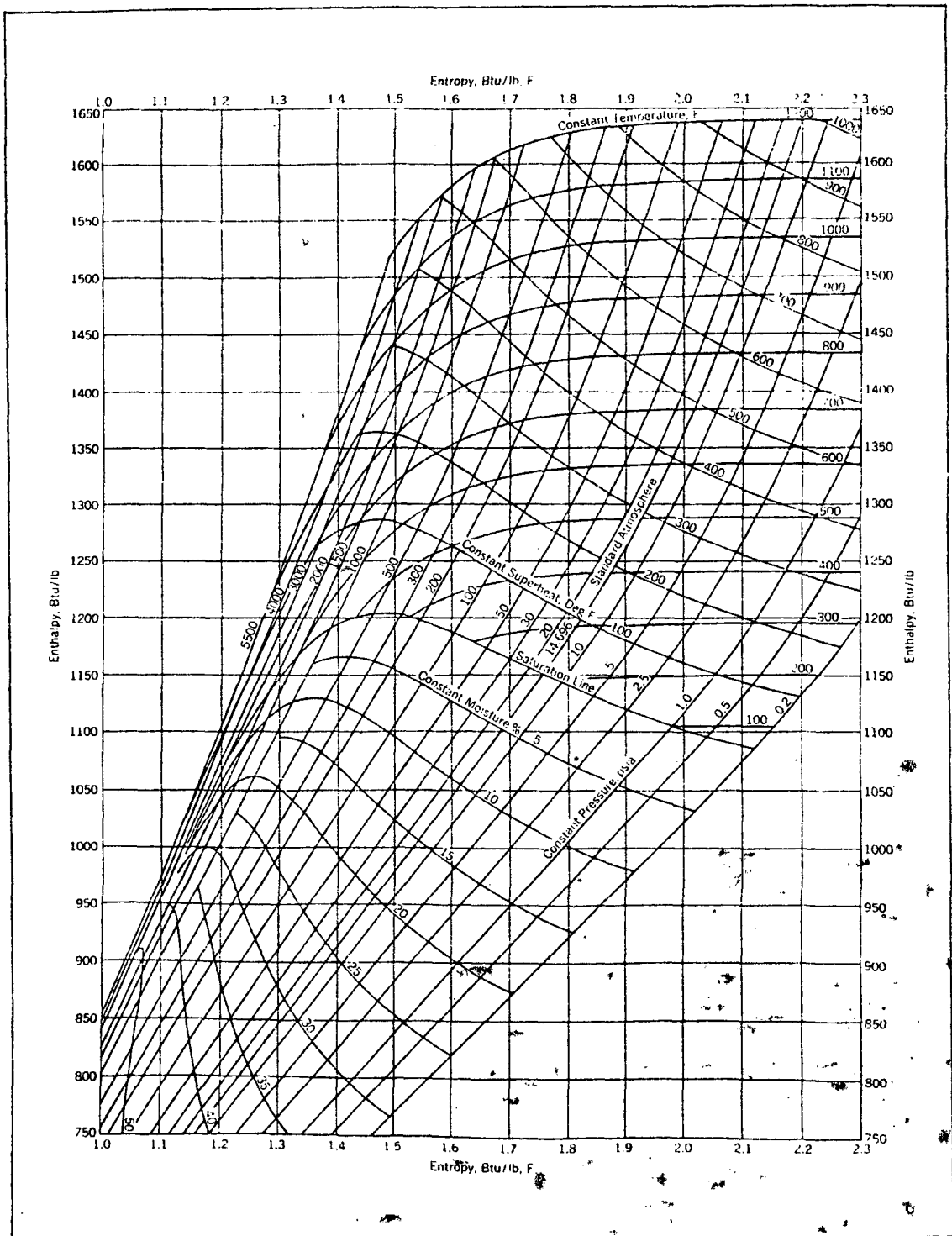
REV.

0

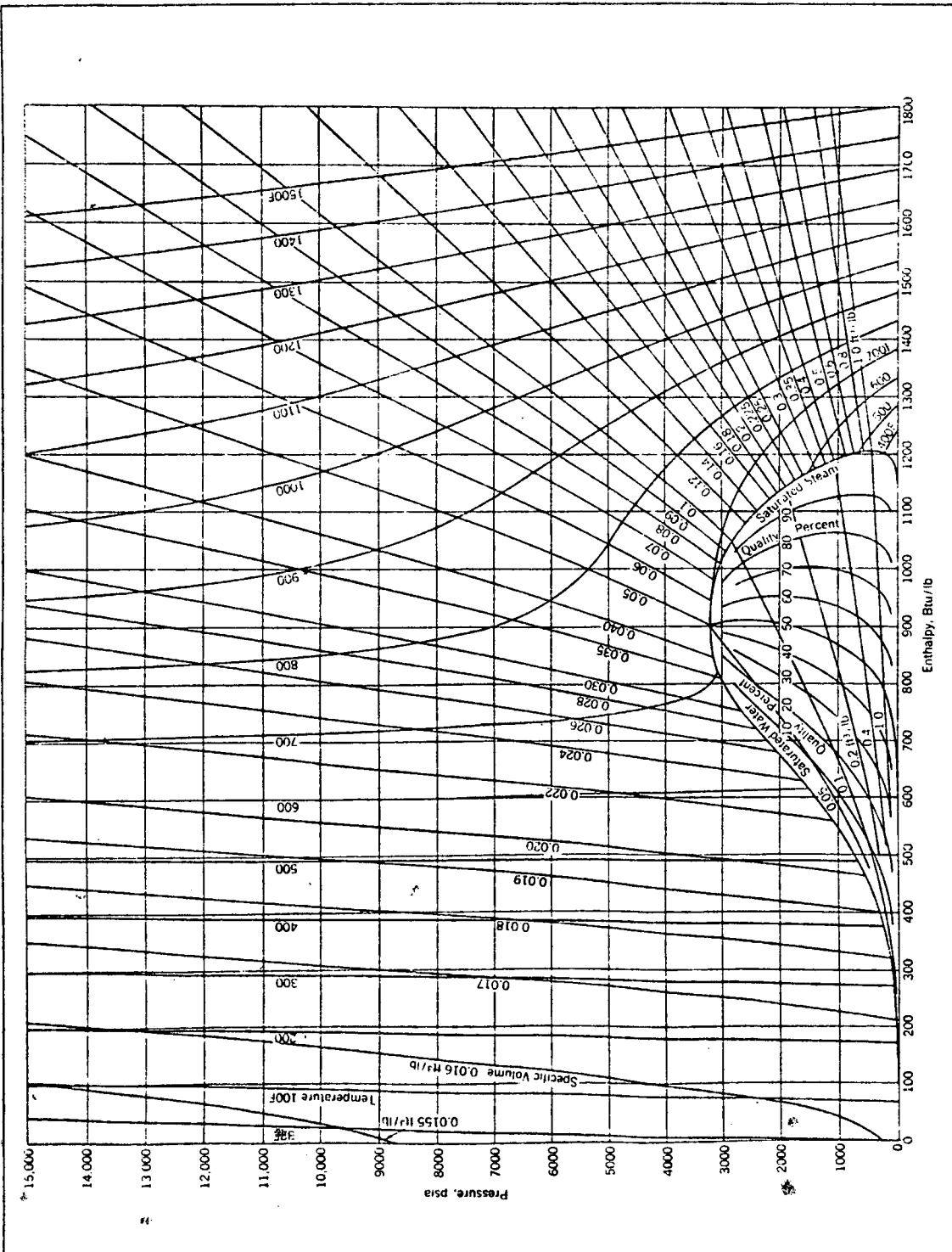
HOJA

DE

52



Mollier diagram (h-s) for steam.



~ Pressure-enthalpy chart.

TERMODINAMICA

CAPITULO 8

GENERACION DE ENERGIA

CICLOS DE VAPOR PRODUCTORES DE FUERZA

En este capítulo se estudiarán algunos ciclos productores de fuerza, a expensas de las variaciones en el cambio de estado sufridas por un agente de transformación. Las instalaciones termoenergéticas modernas prefieren emplear el vapor, como agente de transformación, por presentar una serie de particularidades y ventajas que las diferencian de aquellas instalaciones que usan agentes de transformación gaseosos.

Dentro de las sustancias activas, la más utilizada es el agua, pues es el más barato y disponible de los agentes de transformación usados y por encontrarse en estado líquido a la presión y temperatura ambientes.

En el desarrollo de este capítulo se formularán las condiciones específicas a que se debe someter el agente de transformación, para elevar la eficiencia de los ciclos de las instalaciones termoenergéticas.

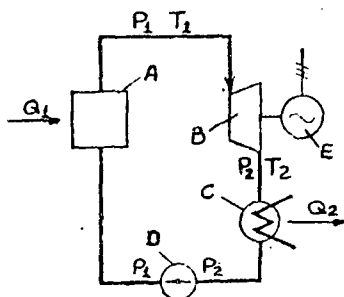
La mayor eficiencia se tendrá con un agente de transformación que describa un ciclo de Carnot ideal o perfecto pero, debido a la imposibilidad de llevar esta eficiencia a la práctica, se ha ideado un ciclo más apropiado al funcionamiento real denominado ciclo de Rankine.

Comenzaremos analizando un ciclo de vapor de Carnot para luego pasar al de Rankine y mejorarlo con el propósito de aumentar su rendimiento.

CICLO DE CARNOT

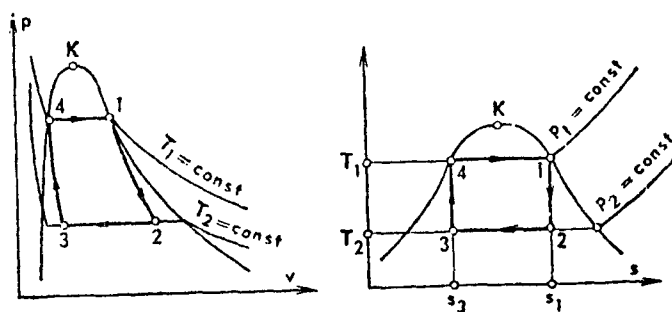
En el Capítulo 4 vimos que el ciclo de Carnot está formado por dos adiabáticas y dos isotermas. En la práctica, la realización de los procesos adiabáticos no ofrece grandes dificultades. En los procesos reales, debido a la irreversibilidad tanto de la expansión como de la compresión adiabática, existe una cierta desviación de la idealidad, pero no es tanto como para afectar en demasía al rendimiento. Los procesos isotérmicos, en cambio, presentan mayores dificultades en la realidad y, cuando se trabaja con vapor, una manera de disminuir esas dificultades es llevar a cabo la entrega o extracción de calor isotérmico o por vía isobárica. Al trabajar con vapor húmedo, o sea dentro de la zona bifásica, conseguimos que el proceso sea isobárico e isotérmico.

El esquema de instalación de un ciclo de Carnot se muestra en la figura. En la caldera de vapor (A) entra un vapor húmedo con un título x pequeño y, a expensas de un combustible que se quema, se le entrega calor a presión y temperatura constantes, aumentando su título hasta valores próximos a la unidad. De la caldera pasa a la turbina (B), donde se expande adiabáticamente adquiriendo energía cinética que entrega a los álabes de la turbina, donde la energía cinética pasa a ser de rotación y luego, en el generador (E) movido por la turbina, en energía eléctrica.



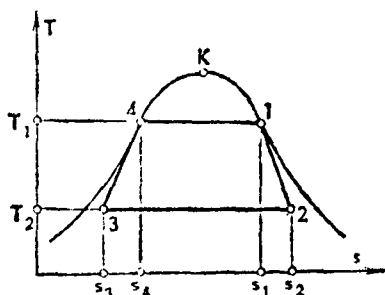
Al salir de la turbina el vapor húmedo disminuye su presión y su temperatura. De la turbina pasa al condensador (C) donde se le extrae calor a presión constante, aumentando su condensación y disminuyendo el título de vapor. Luego pasa al compresor (D) donde se lo comprime adiabáticamente hasta la presión inicial del proceso. Con esta presión llega a la caldera y se reinicia el ciclo.

En las figuras siguientes se representa el ciclo en diagramas PV y $T-S$.



El suministro de calor Q_1 , en la caldera o generador, se efectúa según la isobara - isoterma 4-1; el proceso de expansión en la turbina según la adiabática 1-2; la extracción de calor Q_2 según la isobara-isoterma 2-3 y la compresión de vapor según la adiabática 3-4. Observamos que en la expansión 1-2 disminuye el título de vapor y en la compresión 3-4 aumenta el contenido de humedad. La extracción de calor en el condensador debe hacerse hasta que la isoterma cruce a la adiabática que pasa por el punto 4. De esta forma siempre nos encontramos dentro de la región de vapor húmedo sin salir de los extremos de la campana (líneas de condensación y saturación).

El ciclo real representado en el diagrama T-S es tal como se muestra en la figura. Los incrementos de entropía $S_2 - S_1$ y $S_4 - S_3$ se deben a los rozamientos que se originan en la expansión y la compresión.



El rendimiento viene expresado por (Capítulo 4)

$$\eta_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (8.1)$$

Las temperaturas andan en el orden de los 350°C para T_1 y de los 25°C para T_2 . El rendimiento puede mejorarse aumentando el salto de temperatura, haciendo T_1 próximo a la temperatura crítica, pero esto no conviene en demasía pues se achicaría la isobara-isotérmica 4-1 y se agrandaría los tramos no isoentrópicos 1-2 y 3-4 que hacen descender el rendimiento térmico del ciclo.

Tampoco conviene descender mucho la temperatura inferior, pues sería malo el intercambio de calor en el condensador pues el salto térmico con el líquido refrigerante sería chico. En la práctica se consiguen rendimientos del orden del 52% para el ciclo en sí.

$$\eta_T = 1 - \frac{25 + 273,15}{350 + 273,15} = 0,52$$

Ahora bien, como el fluido es vapor húmedo la realización práctica tiene inconvenientes en partes de la turbina y compresores que hacen bajar el rendimiento interno de éstas máquinas (η_{ri}) y por consiguiente el rendimiento absoluto del ciclo (η)

$$\eta = \eta_T \cdot \eta_{ri} \quad (8.2)$$

Por otra parte el compresor para vapor húmedo a bajas presiones y grandes volúmenes específicos resulta ser un equipo grande e incómodo de explotar, en cuyo accionamiento se gasta excesiva energía.

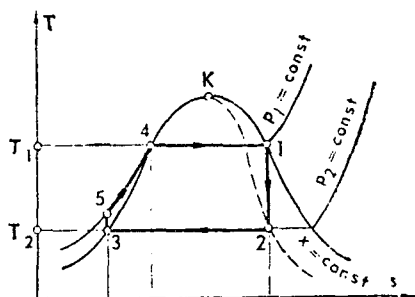
Estos inconvenientes pueden evitarse parcialmente si la extracción de calor del vapor húmedo en el condensador se realiza hasta la total condensación.

CICLO DE RANKINE

El ciclo de Rankine fue propuesto a mediados del siglo pasado por el ingeniero y físico escocés W. Rankine. Su principal diferencia con el ciclo de Carnot, es que en el condensador se extrae calor al vapor húmedo hasta su total condensación, es decir que el proceso 2 - 3 del diagrama de Carnot se prosigue hasta la curva de condensación, obteniéndose así agua en estado líquido. Esto permite cambiar el volumi

noso compresor del ciclo de Carnot por bomba compactas de estructuras simples y de poco consumo de energía. Con el agua en estado líquido, a comparación del vapor, tenemos un grado de compresibilidad y un volumen específico, mucho más chicos lo que nos permite el uso de bombas no solo para el traslado del fluido desde el condensador a la caldera, sino también elevar su presión.

El ciclo de Rankine representado en un diagrama T-S es como se muestra en la figu



ra. Observamos la condensación total del vapor siguiendo la isóbara 2-3. Luego se comprime por medio de la bomba hasta la presión P_1 . Este proceso es adiabático y viene representado por el segmento vertical 3-5. El punto 5 está situado sobre la isóbara de P_1 . Este segmento 3-5 es corto debido a que en la zona líquida las isobaras están muy próximas ya que a grandes aumentos de presión corresponden variaciones pequeñas de temperatura. La pequeñez de este segmento también nos indica que el trabajo que gasta la bomba en comprimir el agua es muy pequeño.

A partir del punto 5 se le suministra calor al agua en estado líquido hasta la temperatura de ebullición o saturación (punto 4) y luego durante la etapa 4-1 sigue el proceso de vaporización hasta obtener vapor seco. Todo el proceso de suministro de calor 5-1 se realiza a presión constante. Obtenido el vapor seco, éste pasa a la turbina, donde se produce la expansión, proceso 1-2. Luego entra al condensador y se cierra el ciclo.

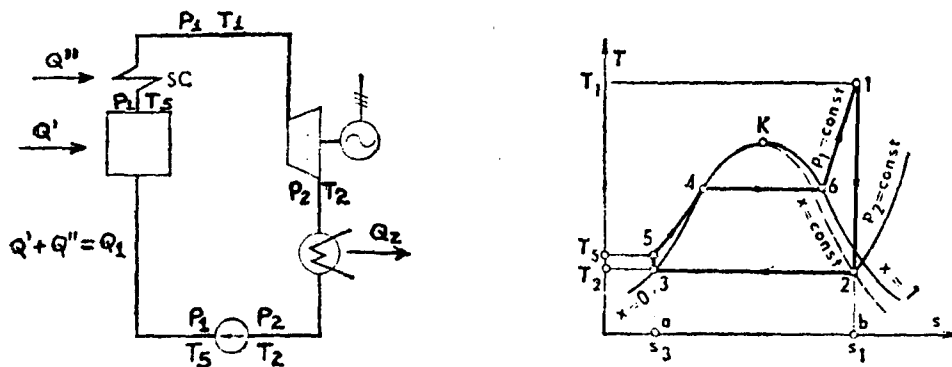
Desde el punto de vista térmico el rendimiento es menor en el ciclo de Rankine que en el de Carnot. Sin embargo, teniendo en cuenta las condiciones reales de realización del ciclo y que la influencia de la irreversibilidad del proceso de compresión del agua en el rendimiento total del ciclo es mucho menor que la de compresión del vapor húmedo, el rendimiento económico del ciclo de Rankine es más elevado que el correspondiente al de Carnot. Además el cambio del voluminoso compresor por la bomba compacta permite reducir los gastos de instalación y simplifica la explotación. En consecuencia los rendimientos absolutos intrínsecos de ambos ciclos son aproximadamente iguales.

CICLO DE RANKINE CON SOBRECALENTAMIENTO

Para aumentar el rendimiento térmico del ciclo de Rankine se recurre al sobrecalentamiento de vapor en un elemento especial de la caldera o generador de vapor llamado "sobrecalentador", donde el vapor se calienta hasta una temperatura superior a la de saturación a la presión P_1 dada. Esta temperatura de sobrecalentamiento está

limitada por los materiales de construcción y puntos de inflamación de los aceites lubricantes utilizados.

Un esquema de instalación y una representación en un diafragma T-S del ciclo de Rankine con sobrecalentamiento se muestran en las figuras.



En el esquema de instalación "SC" representa el sobrecalentador, en el cual se aprovechan los vapores más calientes de la combustión para elevar la temperatura del vapor seco y llevarlo a "sobrecalentado o recalentado" y a su vez permite una mayor utilidad de la energía de combustión.

En el diagrama T-S el proceso 6-1 representa el sobrecalentamiento a P_1 constante y el proceso 1-2 la expansión en la turbina. Comparando con el diagrama T-S para Rankine sin sobrecalentamiento, se observa que usando sobrecalentamiento el proceso de expansión termina en zonas de títulos de vapores mayores, lo que permite un mejor funcionamiento de la turbina, elevándose el rendimiento relativo interno de la turbina ($\eta_{r.i}$) y el rendimiento absoluto del ciclo (η).

La cantidad de calor entregada al agente de transformación (Q_1) está dada por el área "a-3-5-4-6-1-2-b", el calor que se extrae durante el ciclo (Q_2) se representa por "a-3-2-b" y el trabajo del ciclo por "3-5-4-6-1-2".

Como los procesos de suministro y extracción de calor son a presiones constantes, podemos escribir:

$$Q_1 = i_1 - i_5 \quad (8.3)$$

$$Q_2 = i_2 - i_3 \quad (8.4)$$

los subíndices son correspondientes con el diagrama T-S por lo que i_1 es la entalpía del vapor de agua sobrecalentado a la salida de la caldera (sobrecalentador) a P_1 y T_1 , i_5 es la entalpía del agua a la entrada de la caldera, es decir a la salida de la bomba P_1 y T_5 ; i_2 es la entalpía del vapor húmedo al salir de la turbina, es decir entrada al condensador a P_2 , T_2 y título x ; i_3 es la entalpía del agua a la salida del condensador a P_2 y T_2 . Conocidas las entalpías en juego, podemos calcular el rendimiento térmico.

La ecuación general del rendimiento

$$\eta_T = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (8.5)$$

aplicada al ciclo de Rankine será:

$$\eta_T = \frac{(i_1 - i_5) - (i_2 - i_3)}{(i_1 - i_5)} \quad (8.6)$$

ordenando los términos en la 8.6. podemos escribir:

$$\eta_T = \frac{(i_1 - i_2) - (i_5 - i_3)}{(i_1 - i_5)} \quad (8.7)$$

donde:

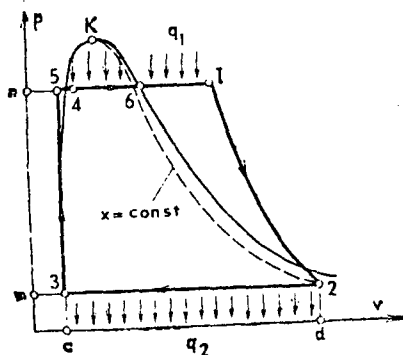
$(i_1 - i_2)$ = LT es el trabajo en la turbina, por ser la diferencia de entalpías disponible, que se transforma en energía cinética y después en trabajo en la turbina

$(i_5 - i_3)$ = LB es el trabajo técnico de la bomba.

LT - LB = LC es el trabajo producido en el ciclo.

Estos trabajos no tienen en cuenta las pérdidas por irreversibilidad.

Si llevamos la representación del ciclo de Rankine a un diagrama P - V con las mismas designaciones que en el T-S tendremos un diagrama como el de la figura,



la isobara 5-4-6-1 es a P_1 constante y con suministro de calor; 1-2 es la adiabática de expansión en la turbina; 2-3 es la isobara a P_2 constante con extracción de calor en el condensador; y 3-5 es la adiabática de compresión en la bomba (como el agua es poco compresible la adiabática coincide prácticamente con la isócora). El área c-5-1-2-d representa el trabajo de expansión; el área c-3-2-d el trabajo de compresión; y el área 3-5-1-2 el trabajo del ciclo.

En cuanto al trabajo en la turbina (LT) viene dado por el área n-1-2-m, el de la bomba (LB) por el área n-5-3-m; y el trabajo del ciclo (LT - LB) nuevamente por el área l-2-3-5.

El trabajo entregado a la bomba de alimentación a volumen constante es:

$$LB = (i_5 - i_3) = V_a (P_1 - P_2) \quad (8.8)$$

y la relación 8.7 podemos escribirla:

$$\eta_T = \frac{(i_1 - i_2) - V_a (P_1 - P_2)}{(i_1 - i_5)} \quad (8.9)$$

Como el ciclo de Rankine es un sistema circulante, para la transformación 3-5 podemos aplicar:

$$dQ = di + vdp$$

como dQ es nulo por ser 3-5 un proceso adiabático será:

$$(i_5 - i_3) - (p_5 - p_3) v_a = 0 \quad (8.10)$$

pero $p_5 = p_1$ y $p_3 = p_2$ por lo que reemplazando en 8.10 y distribuyendo será:

$$i_5 = i_3 + (p_1 - p_2) v_a \quad (8.11)$$

y reemplazando en 8.9 nos queda:

$$\eta_T = \frac{(i_1 - i_2) - v_a (p_1 - p_2)}{(i_1 - i_3) - (p_1 - p_2) v_a} \quad (8.12)$$

expresión que nos permite calcular η_T sin conocer el estado 5.

Las ecuaciones 8.7, 8.9 y 8.12 nos permiten, valiéndonos de diagramas o tablas termodinámicas del agua y su vapor, determinar el rendimiento térmico del ciclo de Rankine por los valores iniciales de entrada a turbina y de la presión de vapor en el condensador.

Si llevamos la representación del ciclo de Rankine a un diagrama $i-s$ tenemos un

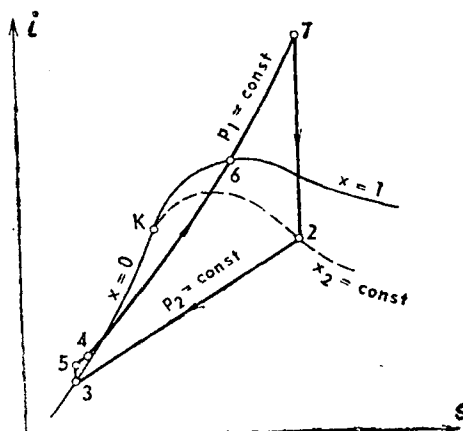
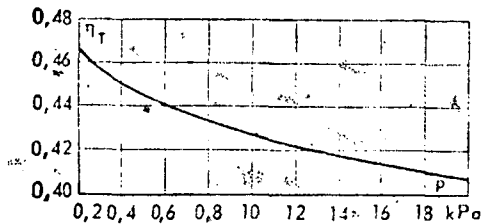


gráfico como el de la figura. En él la distancia según la ordenada entre 1-2 corresponde al trabajo de la turbina, la distancia entre 5-3 el trabajo que se gasta en la bomba, la distancia 1-5 al calor entregado Q_1 y entre los puntos 2-3 al calor extraído. Si despreciamos el trabajo de la bomba ($i_5 - i_3$) frente a la diferencia de entalpías que se gastan en la turbina ($i_1 - i_2$), es decir considerando $i_3 \approx i_5$, la expresión 8.7 puede escribirse en la forma siguiente:

$$\eta_T \approx \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3} \quad (8.13)$$

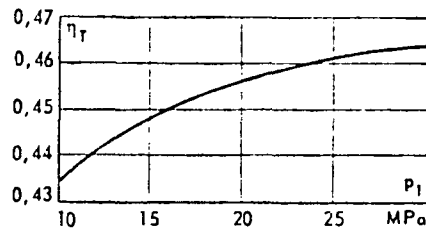
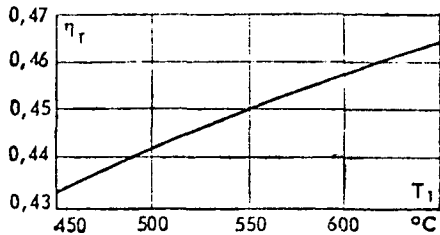
Esta expresión es perfectamente aceptable para las instalaciones de baja presión. En las instalaciones de alta presión no puede despreciarse el trabajo de la bomba. Una forma de aumentar el rendimiento del ciclo de Rankine a condiciones de igualdad de los parámetros iniciales (p_1 , T_1) es bajando la presión en el condensador. Como esto sucede en la región bifásica una disminución de la presión implica una menor temperatura favoreciendo el intervalo de temperatura entre fuente caliente y fría, aumentando el rendimiento. Ahora bien, esta baja de presión está limitada por dos causas, una es evitar un aumento en el volumen específico del vapor que

pasa de la turbina al condensador a causa de una mayor vaporización a menor presión, la otra es tener una apreciable diferencia de temperatura con el agua de enfriamiento para favorecer el delta del intercambio. Una variación del rendimiento en la presión puede observarse en la figura. En las instalaciones se fija la presión (P_2) de acuerdo a la temperatura del agua de enfriamiento.

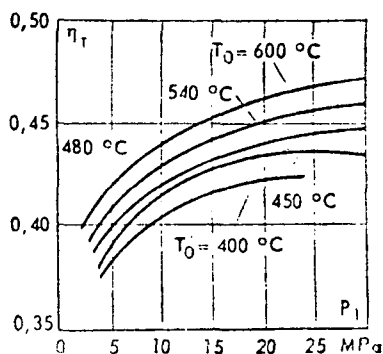


Otra forma de aumentar el rendimiento es aumentando los parámetros iniciales (P_1 - T_1). Un aumento de T_1 favorece el intervalo de temperatura entre fuentes caliente y fría; y un aumento de P_1 hace mayor el rendimiento porque aumenta T_1 (región bifásica). Pero si aumentamos P_1 a una misma temperatura de sobrecalentamiento habrá una mayor hume

dad en el vapor (condensación), disminuyendo el rendimiento interno de la turbina. Las variaciones del rendimiento con la presión y temperatura pueden observarse en las figuras siguientes:



De lo antedicho resulta evidente que ambos parámetros iniciales deben aumentarse al unísono. En la gráfica se muestra la variación del rendimiento con la presión



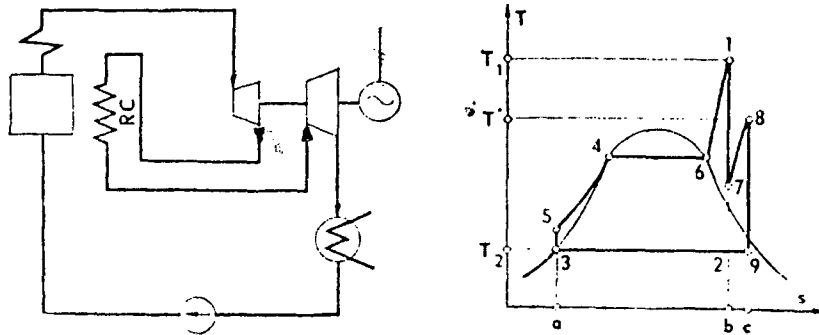
para diferentes isothermas. Los aumentos de temperatura y presión quedan limitados por las propiedades de los materiales de construcción de los componentes del ciclo y de los aceites lubricantes utilizados en el mismo. A veces cuando el combustible es barato no conviene elevar P_1 y T_1 porque se vuelve antieconómico ante el costo de los

materiales especiales a utilizar.

Otra forma de aumentar el rendimiento del ciclo de Rankine es utilizando "economizadores". Esto es un intercambiador de calor que precalienta el agua de ingreso a la caldera o generador de vapor utilizando los gases fríos de la combustión que salen por chimenea. Esta mejora se refiere directamente a la instalación lo grándose una disminución del consumo de combustible.

CICLOS CON RECALENTAMIENTO INTERMEDIO DEL VAPOR

Para una buena efectividad de la turbina el vapor que sale de ella lo debe hacer con un título superior a 0.86. Un procedimiento que permite cumplir este objetivo es el sobrecalentamiento del vapor, pero ya vimos que este proceso está limitado. Para obviar estas limitaciones se hacen sobrecalentamientos intermedios del vapor, es decir que una vez que el vapor se expandió hasta una dada presión P^* en la turbina ($P^* > P_2$), se lo extrae y se lo envía a un recalentador adicional donde la temperatura se eleva hasta T^* , volviendo a la turbina donde se expande hasta P_2 . En la práctica se hace volver el vapor de temperatura T^* a una segunda turbina (o grupos de turbinas) llamada "turbina de baja presión" consiguiendo de esta forma que el rendimiento en la "turbina principal o de alta presión" se mantenga superior a la de baja. Las figuras nos muestran un esquema de instalación y un gráfico T-S para este tipo de ciclo.



En el esquema de instalación designamos al recalentador por R.C. En el gráfico T-S vemos que a este ciclo podemos considerarlo formado por dos ciclos independientes: uno de Rankine 5-4-6-1-2-3 y otro adicional 2-7-8-9 (aquí 7-8 es la isobara P^*). La expresión para el rendimiento de este tipo de ciclo será:

$$\eta_T^{\text{rec}} = \frac{(i_1 - i_5) + (i_8 - i_7) - (i_9 - i_3)}{(i_1 - i_5) + (i_8 - i_7)} \quad (8.14)$$

ordenando podemos escribir:

$$\eta_T^{rec} = \frac{(i1 - i7) + (i8 - i9) - (i5 - i3)}{(i1 - i5) + (i8 - i7)} \quad (8.15)$$

Para el ciclo adicional tenemos:

$$\eta_T^{ad} = \frac{(i8 - i7) - (i9 - i2)}{(i8 - i7)} \quad (8.16)$$

ordenando:

$$\eta_T^{ad} = \frac{(i8 - i9) - (i7 - i2)}{(i8 - i7)} \quad (8.17)$$

y por supuesto para el normal de Rankine:

$$\eta_T^{nor} = \frac{(i1 - i5) - (i2 - i3)}{(i1 - i5)} = \frac{(i1 - i2) - (i5 - i3)}{(i1 - i5)} \quad (8.18)$$

Si $\eta_T^{ad} > \eta_T^{nor}$ el rendimiento térmico del ciclo con recalentamiento intermedio será mayor que el del ciclo de Rankine sin sobrecalentamiento $\eta_T^{rec.int} > \eta_T^{nor}$

Observar que el trabajo total es el de las dos expansiones menos el entregado a la bomba o sea

$$A.L = (i1 - i7) + (i8 - i9) - A.V'3 (P1 - P2) \quad (8.19)$$

y como la entalpía en el punto 5 viene dada por:

$$i5 = i3 + A.V'3 (p1 - P2) \quad (8.20)$$

podemos escribir al rendimiento del ciclo con recalentamiento como:

$$\eta_T^{rec} = \frac{(i1 - i7) + (i8 - i9) - A.V'3 (P1 - P2)}{(i1 - i3) - A.V'3 (P1 - P2) + (i8 - i9)} \quad (8.21)$$

De poder llevar económicamente la temperatura de recalentamiento hasta $T1$ el rendimiento térmico del ciclo adicional será con seguridad más elevado. Esto se ve en los gráficos siguientes de T-S y i-S donde el recalentamiento se hace hasta $T^* = T1$.

Con el vapor en el estado R efectuamos una primera extracción de m_R kg de vapor que en una cámara de mezcla (CM) produce el precalentamiento M-N del líquido.

Con una segunda extracción al estado Z, realizamos el precalentamiento K-L y con una tercera al estado Y calentamos al líquido según 5-4.

El ciclo se completa con 0-4 que corresponde al calentamiento del líquido en el economizador o en la caldera 4-6 que es la vaporización en el generador o caldera, 6-1 que es el sobrecalentamiento en el sobrecalentador, 1-R, Z-Y y Y-2 que son las expansiones en la turbina; 2-3 que es la condensación en el condensador y 3-5, J-K, L-M, N-O que son las compresiones en cada una de las bombas que se observan en el diagrama de instalación de la figura anterior.

Para el cálculo del rendimiento comenzaremos por determinar las masas de vapor m_R , m_Z y m_Y que se extraen. Si no hay pérdidas el equilibrio térmico en la CMI nos da:

$$(1 - m_R) (i_N - i_M) = m_R (i_R - i_N) \quad (8.22)$$

el primer término nos dice del calor recibido por el líquido y el segundo del calor cedido por el vapor. Ahora bien, a la entalpía en el punto M podemos expresarla como la entalpía en L más el trabajo de la bomba

$$i_M = i_L + A.V'L (P_N - P_L) \quad (8.23)$$

pero el trabajo de la bomba es pequeño y puede tomarse $i_M \approx i_L$ por lo que la 8.22 puede escribirse:

$$(1 - m_R) (i_N - i_L) = m_R (i_R - i_N) \quad (8.24)$$

despejando m_R nos queda

$$m_R = \frac{i_N - i_L}{i_R - i_L} \quad (8.25)$$

Para la cámara de mezcla II tenemos:

$$(1 - m_R - m_Z) (i_L - i_J) = m_Z (i_Z - i_L) \quad (8.26)$$

y despejando m_Z nos queda

$$m_Z = \frac{(1 - m_R) (i_L - i_J)}{(i_Z - i_J)} \quad (8.27)$$

En la cámara III podemos escribir

$$(1 - m_R - m_Z - m_Y) (i_J - i_3) = m_Y (i_Y - i_J) \quad (8.28)$$

de la que resulta

$$m_y = \frac{(1-m_R - m_Z) (i_J - i_3)}{(i_Y - i_3)} \quad (8.29)$$

Calculadas las masas podemos obtener el trabajo neto del ciclo sumando el trabajo de las cuatro expansiones y restando el suministrado por las bombas:

$$\begin{aligned} A.L \text{ neto} = & (i_1 - i_R) + (1-m_R) (i_R - i_Z) + (1-m_R-m_Z) (i_Z - i_Y) + \\ & + (1-m_R-m_Z-m_Y) (i_Y - i_3) - \sum_{i=1}^4 A.LB_i \end{aligned} \quad (8.30)$$

donde A.LB_i es el trabajo de cada bomba.

La cantidad de calor entregada por la fuente caliente vale:

$$Q_1 = (i_1 - i_0) = (i_1 - i_N) - A.V'N (P_4 - P_n) \quad (8.31)$$

Con la 8.30 y 8.31 podemos obtener el rendimiento de la expresión ya conocida

$$\eta_T = \frac{A.L_{\text{neto}}}{Q_1}$$

El trabajo de cada bomba (A.LB_i) viene expresado por:

$$A.LB_1 = A.V'_3 (p_j - P_3) (1-m_R-m_Z-m_Y) \quad (8.32)$$

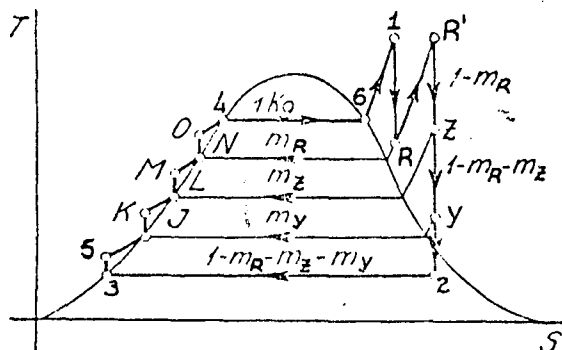
$$A.LB_2 = A.V'_j (P_1 - P_j) (1-m_R-m_Z) \quad (8.33)$$

$$A.LB_3 = A.V'_1 (P_n - P_1) (1-m_R) \quad (8.34)$$

$$A.LB_4 = A.V'_n (P_1 - P_n) \quad (8.35)$$

CICLO REGENERATIVO CON MULTIPLES EXTRACCIONES DE VAPOR Y DOS SOBRECALENTAMIENTOS

Este ciclo constituye un englobamiento de los ciclos anteriores. En este ciclo al llegar al estado R efectúa un sobrecalentamiento hasta la misma temperatura del estado 1 como se observa en la figura. Para el cálculo del rendimiento siguen siendo válidas las expresiones 8.25, 8.27, 8.29 y todas las referentes a los trabajos de las bombas. En la expresión para el trabajo neto 8.30, debemos tomar la entalpía del estado R' en lugar del R y en la 8.31 debemos agregar el calor entregado en el sobrecalentamiento y nos queda:



$$Q_1 = (i_1 - i_N) - A v' N (P_1 - P_N) + (i_R' - i_R) (1 - m_R) \quad (8.36)$$

Con estas modificaciones podemos calcular, el rendimiento con solo reemplazar en la expresión general

$$\eta_T = \frac{A \cdot L_{\text{neto}}}{Q_1}$$

PROBLEMAS

- 1 - Calcular el rendimiento y el consumo de una instalación que funciona de acuerdo a un ciclo de Rankine, sin sobrecalentamiento entre las presiones de 12 kg/cm^2 y 0.1 kg/cm^2 . ¿Cuál sería el rendimiento de un ciclo de Carnot que trabaja entre las mismas presiones? La potencia de la máquina es de 1000 CV. ¿Cuántas kilo-calorías horarias debe suministrar la caldera y extraer el condensador?.
- 2 - Supongamos que en el problema anterior se efectúa un sobrecalentamiento a la presión constante, de 12 kg/cm^2 hasta la temperatura de 370°C . Calcular para este nuevo ciclo: a) el estado a la salida de la turbina o sea el título de vapor; b) el trabajo realizado durante la expansión; c) el trabajo que debe entregarse a la bomba; d) el trabajo neto del ciclo; e) la cantidad total de calor suministrada (economizador caldera y sobrecalentador) al rendimiento térmico.
- 3 - En un ciclo de Rankine con sobrecalentamiento (dos) el vapor sale del primer sobrecalentador a 20 kg/cm^2 y 450°C . Se expande hasta aproximadamente la saturación seca con un máximo de humedad tolerable del 5%. Luego en el segundo sobrecalentador alcanza a presión constante alcanzando un estado de vapor saturado seco a la presión de 0.1 kg/cm^2 que corresponde al condensador. Determinar: a) Las entalpías a la entrada de la caldera, a la salida de la misma, a la salida del 1er. sobrecalentador, a la salida de la turbina y a la salida del condensador; b) las entropías a la salida del sobrecalentador (primero) y de la turbina; c) los estados al final de la primera expansión y salida del segundo sobrecalentador; d) el trabajo neto del ciclo; e) la cantidad de calor entregada; f) el rendimiento térmico del ciclo; g) el consumo de vapor para una potencia de 200 CV.

Tratar este problema en forma paralela con un diagrama entrópico o de Mollier.

- 4 - Se desea calcular un ciclo regenerativo con un sobrecalentamiento y tres extracciones de vapor entre las presiones de 30 y 0.1 $\vec{\text{kg}}/\text{cm}^2$. Las extracciones del vapor se efectúan a los 13; 4 y 1 $\vec{\text{kg}}/\text{cm}^2$, y el título final del vapor se limita a $X = 0.88$. Calcular a) la temperatura final del vapor sobrecalentado; b) las entalpías de cada estado; c) las masas de vapor que se extraen; d) el trabajo neto del ciclo; e) la cantidad de calor entregada al ciclo; f) el rendimiento térmico.
- 5 - Se genera vapor a 38,67 $\vec{\text{kg}}/\text{cm}^2$ y 399°C que se condensa a 32,2°C. Calcular los siguientes valores específicos (por kg de vapor): a) para un ciclo de Rankine que trabaja entre esos límites, trabajo, rendimiento y consumo específico de vapor (despreciar el trabajo de la bomba); b) calcular el trabajo ideal requerido por la bomba; c) masa de vapor que se requiere para producir 50.000 KW con este ciclo.