

# APUNTES DE TERMODINÁMICA

Andres Soto Bubert - Roberto Acevedo Llanos – Gustavo Navarro Ahumada

2021

## Índice

Contenido	página
<b>I. Introducción a la termodinámica.</b>	<b>4</b>
I.1 Definiciones de sistema y medioambiente.	5
I.2 Paredes.	7
I.3 Equilibrio.	8
I.4 Procesos de transferencia de calor.	8
I.5 Propiedades Termodinámicas.	12
I.6 Variable intensiva – extensiva.	14
I.7 Temperatura.	15
I.8 Volumen.	22
I.9 Unidades de Masa.	23
Apéndice I tema I.9	24
Apéndice II tema I.9	26
<b>I.10 Estado y equilibrio.</b>	<b>28</b>
I.11 El mol.	29
<b>II. Gases ideales y reales.</b>	<b>30</b>
II.1 Gases ideales.	30
II.2 Ecuaciones de Estado.	31
II.3 Ecuaciones del virial.	32
II.4 Ecuación de Gas ideal.	33
II.5 Ecuación de Van der Waals de gas real.	34
II.6 Ecuación de Redlick-Kwong.	36
II.7 Ecuación de Soave y Peng-Robinson.	37
II.8 Ecuación de Benedict-Webb-Rubin	39
II.9 Otras ecuaciones para gases.	39
II.10 Constantes de Van der Waals para gases.	40
II.11 Ecuación de estado general de los gases.	45
II.12 Ecuación de estado reducida en el modelo de Van der Waals.	46
II.13 Coeficiente de Compresibilidad.	46
<b>III. Variación de la presión en un fluido incomprensible</b>	<b>47</b>
III.1 Presión absoluta y manométrica.	47
III.2 Prensa Hidráulica.	51
III.3 Paradoja de pascal.	51
<b>IV. Fases de sustancias puras.</b>	<b>58</b>
IV.1 Líquido subenfriado y líquido saturado.	59
IV.2 Vapor saturado y vapor sobrecalentado.	60
IV.3 Temperatura de saturación y presión de saturación.	60
IV.4 Evaporación.	61
IV.5 Introducción a los procesos termodinámicos.	62
IV.6 Fases termodinámicas del agua.	63
IV.7 Diagramas termodinámicos.	64

IV.7.1 Diagrama presión-temperatura.	64
IV.7.2 Diagrama de Cox.	65
IV.8 Diagrama temperatura-volumen específico.	66
IV.9 Diagrama de presión-volumen específico.	68
IV.10 Tabla de propiedades termodinámicas.	69
IV.10.1 Líquido y vapor saturados.	69
IV.10.2 Mezcla saturada líquido-vapor.	69
IV.10.3 Líquido comprimido.	70
IV.11 Cálculo de puntos críticos.	70
IV.12 Ecuaciones de Estado.	73
IV.12.1 Hilos Estirados.	77
<b>V. Formas de Energía.</b>	<b>78</b>
V.1 Trabajo.	78
V.2 Energía total de un sistema.	79
V.3 Concepto de trabajo.	80
V.4 Calor específico.	83
<b>VI. Primera ley de la termodinámica.</b>	<b>83</b>
VI.1 Procesos en un gas ideal o gas perfecto.	94
VI.1.1 Proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.	94
VI.1.2 Proceso reversible a presión constante (o V cte) en un gas perfecto.	95
VI.1.3 Proceso reversible, adiabático de un gas perfecto.	95
VI.1.4 Proceso Politrópico.	98
<b>VII. Flujo másico y volumétrico.</b>	<b>108</b>
VII.1 Principio de Conservación de la masa.	110
VII.2 Balance de energía en un volumen de control.	114
VII.3 Algunos dispositivos ingenieriles que se diseñan mediante cálculos en estado estacionario.	121
VII.3.1 Difusores y Toberas.	121
VII.3.2 Turbinas, compresores, ventiladores y bombas.	124
VII.3.3 Válvulas de estrangulamiento.	129
VII.3.4 Cámaras de mezclado.	130
VII.3.5 Intercambiadores de Calor.	131
<b>VIII. Segunda Ley de la Termodinámica.</b>	<b>136</b>
VIII.1 Introducción a la segunda ley.	136
VIII.1.1 Depósitos de Energía Térmica.	136
VIII.1.2 Máquinas térmicas.	136
VIII.1.3 Segunda Ley de la Termodinámica (enunciado de Kelvin Planck).	140
VIII.2 Refrigeradores y Bombas de Calor.	140
VIII.2.1 Refrigeradores.	140
VIII.2.2 Bombas de Calor.	142
VIII.2.3 Desempeño de refrigeradores, acondicionadores de aire y bombas de calor.	142

VIII.2.4 Enunciado de Clausius.	143
VIII.3 Reversibilidad de procesos.	144
VIII.3.1 Ciclo de Carnot.	146
VIII.3.2 Escala Termodinámica de temperatura.	146
VIII.3.3 La máquina térmica de Carnot.	147
VIII.3.4 Calidad de la energía.	148
VIII.3.5 Refrigerador y bomba de calor de Carnot.	148
VIII.4 Entropía.	149
VIII.4.1 Desigualdad de Clausius.	149
VIII.4.2 Principio de incremento de Entropía.	150
VIII.5 Cambio de entropía en sustancias puras.	152
VIII.6 Procesos isentrópicos.	155
VIII.7 Relaciones Tds.	159
VIII.8 Entropía en líquidos y sólidos.	160
<b>IX. Termodinámica Química.</b>	<b>163</b>
IX.1 Introducción.	163
IX.1.1 Concepto de Entalpía en reacciones química.	163
IX.1.2 Entalpías Estándar de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ).	164
IX.2 Diseño de plantas industriales usando operaciones unitarias que involucran transformaciones químicas de la materia en estado estacionario.	175
IX.2.1 Introducción.	176
IX.2.2 Conceptos de eficiencia y exceso.	177
Apéndice de capítulo IX. Ajuste y obtención de funciones $C_p(T)$ .	184
<b>X. Referencias.</b>	<b>187</b>

## Apuntes de Termodinámica aplicada a la minería.

### I.- Introducción a la Termodinámica. [1]

Es una ciencia macroscópica que trata de las relaciones mutuas entre las propiedades de equilibrio de un sistema, y de los cambios en las propiedades de equilibrio en los procesos.

Las moléculas, constituidas por núcleos y electrones no obedecen a la mecánica clásica; sus movimientos están gobernados por las leyes de la mecánica cuántica. La química cuántica es la aplicación de la mecánica cuántica a la estructura atómica, los enlaces moleculares y la espectroscopía.

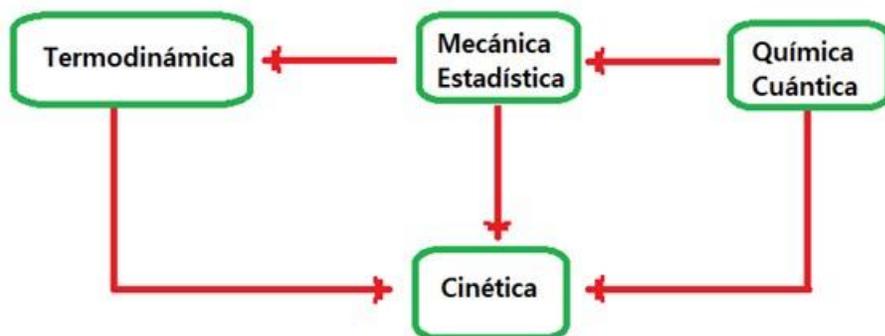
La termodinámica es la consecuencia de lo que ocurre en el micro mundo. Los niveles moleculares y el mundo macroscópico se relacionan mediante una rama de la ciencia que se llama mecánica estadística, que justifica las leyes de la termodinámica y permite calcular propiedades termodinámicas macroscópicas a partir de propiedades moleculares.

Existe una rama adicional, la cinética, que estudia la tasa de cambio en procesos tales como las reacciones químicas, la difusión y el flujo de carga de una célula electroquímica. Es una ciencia en evolución y evidentemente gobierna la dependencia del tiempo. La termodinámica por lo general estudia estados independientemente del tiempo que demora en evolucionar una especie de un estado a otro estado nuevo.

Estas cuatro ramas del conocimiento, termodinámica, mecánica estadística, química cuántica y cinética química constituyen la fisicoquímica, que estudia los principios que gobiernan las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos. Como se observa, un sistema químico puede estudiarse desde un punto de vista microscópico o bien macroscópico. La termodinámica estudia el problema macroscópico, propiedades de la materia de gran escala sin necesidad de una explicación a escala molecular.

Un diagrama que permite relacionar la fisicoquímica y sus ramas de conocimiento se muestra a continuación, en la figura 1, indicando las flecha el cómo tributan entre sí.

**Figura 1:** Fisicoquímica y sus ramas:



### **I.1- Definiciones de sistema y medioambiente.**

Se debe precisar algunas definiciones que son relevantes en el lenguaje que usaremos en termodinámica.

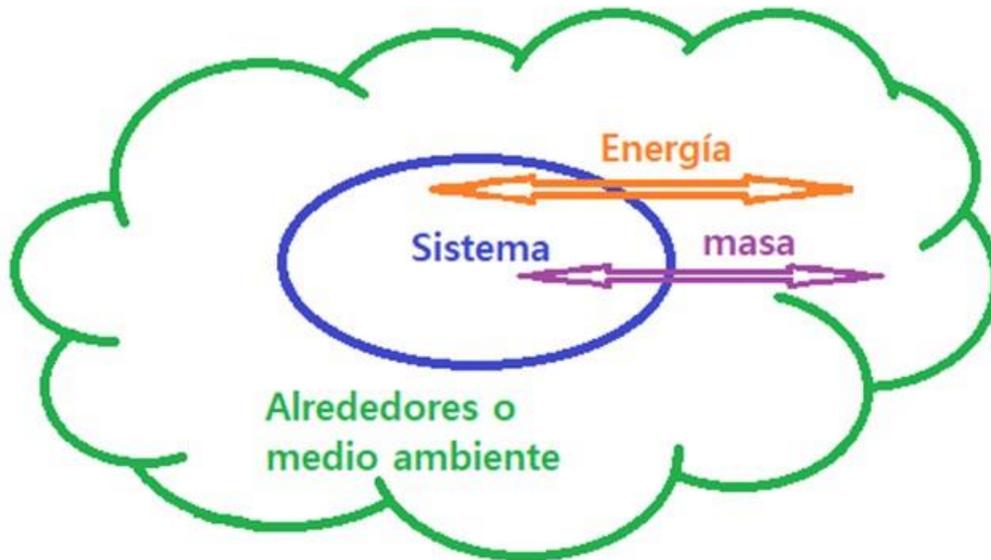
Sistema: La parte del universo objeto de estudio se llama sistema y la parte que pueda interactuar con éste se denomina medio ambiente o alrededores.

Un sistema puede ser abierto o cerrado.

Un sistema abierto es aquel en el que se puede transferir materia entre el sistema y el medio ambiente. En uno cerrado no es posible esa transferencia. Un sistema cerrado solo puede transferir energía con los alrededores, mientras que uno abierto transfiere masa y energía.

Se dice que un sistema es aislado, si no es posible que interactúe con los alrededores. Todo sistema aislado es cerrado. Ver figura 2.

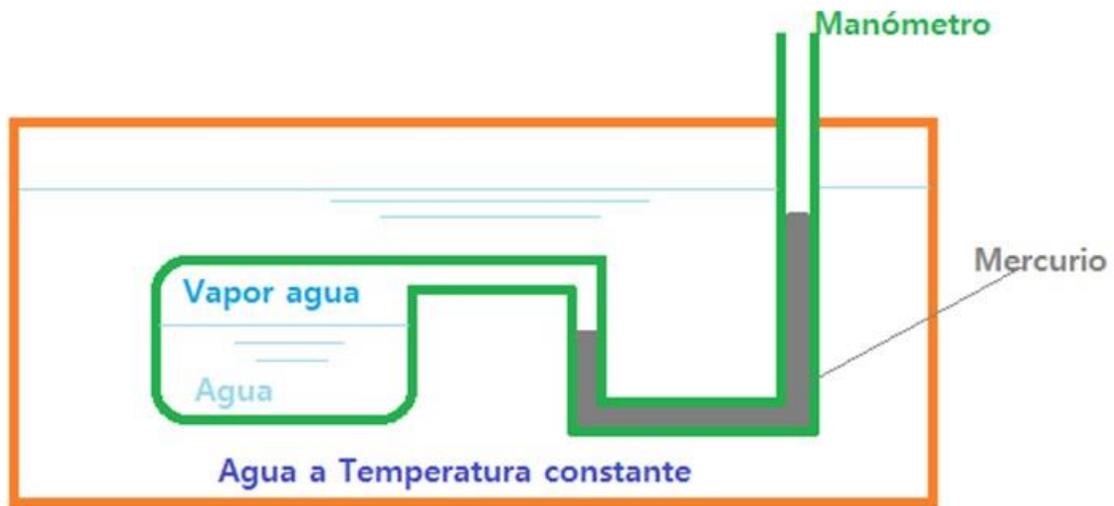
**Figura 2:** Sistema y alrededores.



**Ejemplo:**

Sea el sistema agua líquida confinada junto con vapor de agua en un recipiente. El sistema es cerrado ya que no entra ni sale materia, pero no aislado ya que puede enfriarse o calentarse por acción de un baño externo (medio ambiente). El sistema propuesto estudia la presión que ejerce el vapor de agua en función de la temperatura. La figura 3, describe este sistema.

**Figura 3:** Sistema que estudia la presión de vapor de agua en función de la temperatura.



## **I.2. Paredes.**

Un sistema puede separarse de su medio ambiente por varios tipos de paredes. Una pared puede ser rígida o móvil (pistón). También puede ser permeable o impermeable al paso de materia y/o energía.

Se considera adiabática si no conduce calor y no adiabática si lo logra. En la práctica no existen los materiales adiabáticos, es un concepto ideal, pero hay sustancias lo suficientemente aislantes térmicamente para ser considerados con un comportamiento cercano al caso ideal de adiabático.

De este modo, si dos sistemas están separados en contacto por una pared adiabática, y estos difieren en temperatura, esa diferencia se mantiene. Si la pared es conductora térmica, las temperaturas evolucionan y tienden a igualarse.

### I.3 Equilibrio.

La termodinámica de equilibrio trata de sistemas en equilibrio. Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas son constantes en el tiempo (no cambian).

Un sistema no aislado está en equilibrio si:

- a) Las propiedades del sistema son constantes en el tiempo.
- b) Cuando se elimina el contacto del sistema con el entorno.

Si se cumple (a) y no (b), se dice que el sistema está en estado estacionario.

Por ejemplo, si se tiene una varilla de metal en contacto por un extremo a 50°C y el otro extremo a 40°C, después de un largo tiempo, la barra cumple con la condición (a), teniendo probablemente un gradiente uniforme de temperatura a lo largo de la barra. Pero está en contacto con el entorno por lo que no satisface (b). Está en estado estacionario.

Si se desconecta de los extremos posiblemente la temperatura de toda la barra si es homogénea, evolucione al valor promedio, esto es 45°C, luego está en equilibrio.

Existen conceptos en termodinámica que deben precisarse. Uno de ellos es el **calor**. En general estos temas se estudian en libros de transferencia de calor específicos, pero intentaremos dar una aproximación resumida para fines de la comprensión de los conceptos que se harán referencia más adelante en termodinámica.

Se realiza a continuación una breve descripción de los mecanismos de transferencia de calor que permiten identificar como se manifiesta el calor e identificar **cuando la energía puede ser llamada calor**.

### I.4- Procesos de transferencia de calor [2]

Se relacionan a los procesos de intercambio de calor entre cuerpos calientes y fríos, llamados “fuente” (caliente) y “recibidor” (frío).

La energía térmica de un sistema se relaciona con la fase en que se encuentra la materia. Por ejemplo, si a un sólido se somete a temperatura se transforma a líquido y si a un líquido se somete a temperatura se transforma a gas si el proceso se realiza a una presión constante. Estas transformaciones acontecen mediante un cambio de fases que son cambios físicos en los cuales no existe transformación de la estructura molecular en términos de su composición química.

**Calor:** El calor se define como la energía cinética total de todos los átomos o moléculas de una sustancia.

**Temperatura:** La temperatura es una medida de la energía cinética promedio de los átomos y moléculas individuales de una sustancia. Cuando se agrega calor a una sustancia, sus átomos o moléculas se mueven más rápido y su temperatura se eleva, o viceversa. Cuando dos cuerpos que tienen distintas temperaturas se ponen en contacto entre sí, se produce una transferencia de calor desde el cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura.

Existen tres mecanismos de transferencia de calor que nos permiten además distinguir si la energía asociada al proceso en estudio es calor. Ellos son:

- a) Conducción de calor.
- b) Convección de calor.
- c) Radiación de calor.

**(a) Conducción de calor:**

Es la transferencia de calor a través de un material como por ejemplo una pared. El calor se trasfiere de una molécula a otra o de un átomo a otro por medio del contacto entre las partículas, en escala microscópica a través de la materia por actividad molecular, por el choque de unas moléculas con otras. Las partículas más energéticas le entregan energía a las menos energéticas, produciéndose un flujo de calor desde las temperaturas más altas a las más bajas.

Los mejores conductores de calor son los metales. Los objetos malos conductores como plásticos se llaman aislantes.

Por ejemplo, en una pared homogénea de área "A" y de espesor "x" la cantidad de calor trasferida está dada por, la ley de Fourier:

$$Q = k \cdot A \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right) \quad [Btu/hora]$$

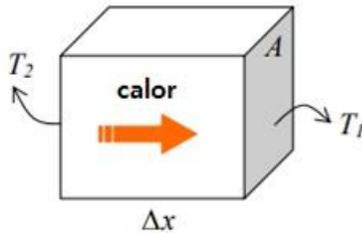
$$Q = \frac{dq}{dt} : \text{cantidad de flujo de calor}$$

$$\left(-\frac{dT}{dx}\right) : \text{gradiente de temperatura}$$

*k*: es una constante que se conoce como

*conductividad térmica y depende del material.*

**Figura 4:** Conducción de calor.



**Tabla 1:** Conductividades térmicas.

Metales, a 25°C		Gases, a 20°C		Otros materiales	
Sustancia	k (W/mK)	Sustancia	k (W/mK)	Sustancia	k (W/mK)
Aluminio	238	Aire	0.0234	Asbesto	0.08
Cobre	397	Helio	0.138	Concreto	0.8
Oro	314	Hidrógeno	0.172	Diamante	2300
Hierro	79.5	Nitrógeno	0.0234	Vidrio	0.84
Plomo	34.7	Oxígeno	0.0238	Hule	0.2
Plata	427			Madera	0.08 a 0.16
Latón	110			Corcho,	0.42
				Tejido humano	0.2
				Agua	0.56
				Hielo	2

La variación de temperatura es la responsable de que exista flujo de calor. A mayor diferencia, en general es mayor el flujo.

**(b) Convección de calor:**

Es la transferencia de calor entre partes calientes y frías de un fluido (gas o líquido) por medio de una mezcla. La mezcla se origina por diferencias de temperatura lo que induce a la mezcla. Cuando el movimiento del fluido es producto exclusivamente de las diferencias de temperatura en distintas zonas del fluido, lo que genera distintas densidades del fluido, se habla de “convección libre”. En el caso de que existan agentes mecánicos externas u otras fuerzas que produzcan el movimiento del fluido (viento, por ejemplo), se habla de convección forzada.

$$dQ = h \cdot A \cdot dT \quad (\text{ley de enfriamiento de Newton}).$$

Donde “h” se conoce como coeficiente de transferencia de calor.

**(c) Radiación de calor:**

Es la transferencia de energía radiante desde una fuente a un receptor. Parte de la energía radiante se absorbe por el receptor y una fracción de ella es reflejada por éste. Esta energía se transmite en el vacío absoluto y a diferencia de los mecanismos de transferencia de calor como son la conducción y la convección, no requiere de un medio material (partículas o átomos) para transmitirse. La explicación de esto radica en los modelos atómicos de Bohr en los conceptos de onda electromagnética.

La radiación térmica es energía emitida por la materia que se encuentra a una temperatura dada, se produce directamente desde la fuente hacia afuera en todas las direcciones.

Esta energía se explica por los cambios en las configuraciones electrónicas de los átomos o moléculas constitutivos y transportada por ondas electromagnéticas. Los fotones que son cuantos, de luz, viajan a la velocidad de la luz y no tienen masa. No se pueden mantener en reposo, generando rayos al realizar su trayectoria. La radiación electromagnética se propaga a través del espacio transportando energía de un lugar a otro:

La radiación se explica mediante la ley de Stefan:

$$\Delta Q = \sigma \cdot \epsilon \cdot A \cdot (T^4 - T_0^4)$$

*A: área*

*T: temperatura absoluta emisor*

*T<sub>0</sub>: temperatura absoluta receptor*

$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^2}$  se llama constante de Stefan-Boltzmann (Ludwing Boltzmann, austriaco, 1844-1906) y  $\epsilon$  es una propiedad radiativa de la superficie llamada emisividad, sus valores varían en el rango  $0 < \epsilon < 1$ , es una medida de la eficiencia con que la superficie emite energía radiante, depende del material.

### **I.5- Propiedades Termodinámicas.**

Para caracterizar un sistema en equilibrio deben especificarse algunas propiedades. La primer de ellas es la composición que suele expresarse como la masa de cada una de las especies químicas que están presentes en cada fase.

El volumen es una propiedad característica del sistema (V). La presión es otra importante variable termodinámica (P). Existen otras propiedades termodinámicas como son la temperatura, la energía interna y la entalpía, pero se definirán oportunamente.

Presión es un escalar y se define como la magnitud de la fuerza normal por unidad de área ejercida por el sistema sobre una pared que lo comunica con el medio ambiente u otro sistema.

$$P = \frac{F}{A}$$

Debe notarse que se usa la componente de la fuerza perpendicular a la superficie, por lo que definido de esta forma es un escalar está magnitud de la fuerza (una componente, donde carece de sentido expresarlo vectorialmente dado que solo interesa su magnitud), y el área es otro escalar, luego es la división de dos variables escalares.

Las unidades más comunes de presión son:

Pascal (Pa):  $1 Pa = 1 \frac{N}{m^2}$

Kilo Pascal (kPa):  $1 kPa = 10^3 Pa = 1000 Pa$

Mega Pascal (MPa):  $1 MPa = 10^6 Pa = 1000000 Pa$

Torricelli (Torr o mm Hg) : Es la presión ejercida a 0°C por una columna de mercurio de 1 mm de altura con  $g = 9,80665 \frac{m}{s^2}$

Atmósfera: (1atm) La unidad de presión denominada atmósfera equivale a la presión que ejerce la atmósfera terrestre al nivel del mar.

Psi (Pound-force/square inch) unidad inglesa. Se refiere a la medida de presión de aire por libra por pulgada cuadrada.

Un **Bar** es una **unidad de presión** muy utilizada en aire comprimido. Su equivalencia más inmediata es a la atmósfera o al kgf/cm<sup>2</sup>.

$$1 \text{ bar} = 100.000 Pa = 1,01972 \text{ kgf/cm}^2$$

### Conversiones de presión:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.033 \text{ kgf/cm}^2$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \text{ Bar}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 14.68 \text{ lbf/in}^2 = 14.68 \text{ Psi}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,986923 \text{ atm}$$

### I.6- Variable intensiva – extensiva.

Una propiedad termodinámica extensiva depende de la cantidad de materia (por ejemplo, la masa y el volumen). Aquellas propiedades termodinámicas que **no** dependen de la cantidad de materia se denominan intensivas (densidad, presión, temperatura).

Si cada propiedad intensiva es constante a lo largo de un sistema, el sistema es homogéneo. Cuando un sistema no es homogéneo puede contener varias partes o subsistemas que sí lo son, denominadas fases. El sistema se dice heterogéneo si tiene dos o más fases.

Si, por ejemplo, una variable extensiva como la masa, se divide por el volumen que también es intensiva, la variable que se define es intensiva. De este modo la densidad que se define como la masa por unidad de volumen del cuerpo, es intensiva.

Se definen como notación “s”, “l” y “g” respectivamente al estado sólido, a líquido y al gaseoso.

Si dos sistemas termodinámicos separados, tienen valores de cualquier propiedad termodinámica medida iguales, entonces se dice que los sistemas están en el mismo estado termodinámico.

Ahora bien, no se requiere medir todas las propiedades para establecer que se encuentran en el mismo estado termodinámico. Basta sólo definir para una sustancia pura dos propiedades termodinámicas intensivas para determinar el estado.

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado tendrá un valor particular para cada variable termodinámica, llamadas también funciones de estado. Los términos “variable termodinámica”, “propiedad termodinámica” y “función de estado” se usan como sinónimos.

Una función de estado depende del sistema y no de su historia (o sea, no le importa su trayectoria).

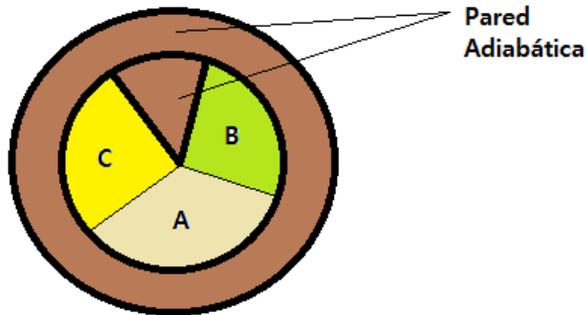
### **I.7- Temperatura.**

De una manera cualitativa, se puede describir la temperatura de un objeto como aquella determinada por la sensación de tibio o frío al estar en contacto con él.

Cuando dos objetos se colocan juntos (los físicos lo definen como **contacto térmico**), el objeto caliente se enfría mientras que el más frío se calienta hasta un punto en el cual no ocurren más cambios, y para los sentidos, ambos tienen el mismo grado de calor. Cuando el cambio térmico ha parado, se dice que los dos objetos (los físicos los definen más rigurosamente como sistemas) están en **equilibrio térmico**. Entonces se puede definir la temperatura de un sistema como aquella cantidad que es igual para ambos sistemas cuando ellos están en equilibrio térmico.

**Ley cero:** La ley cero de la termodinámica dice que, si un sistema “A” está en equilibrio térmico con otro “B” y además lo está con otro sistema “C”, entonces “B” está en equilibrio con “C”. Lo anterior es un hecho experimental que se observa en la figura 5:

**Figura 5:** Ley cero de la termodinámica.



Del mismo modo que los sistemas en equilibrio mecánico tienen una presión común para alcanzar su equilibrio (se igualan presiones), es razonable suponer que existe una propiedad que defina el equilibrio térmico. Dicha función es la temperatura que es una propiedad intensiva.

Si el experimento fuese hecho con más de dos sistemas, se encontraría que muchos sistemas pueden ser llevados a equilibrio térmico simultáneamente; el equilibrio térmico no depende del tipo de objeto usado. Siendo más preciso: **Si dos sistemas están separadamente en equilibrio térmico con un tercero, entonces ellos deben estar en equilibrio térmico entre sí**, y ellos tienen la misma temperatura sin tomar en cuenta el tipo de sistema que sean. o expresado anteriormente es llamado **Ley Cero de la Termodinámica** y puede ser escrita más formalmente como: **Si tres o más sistemas están en contacto térmico entre sí y todos en equilibrio al mismo tiempo, entonces cualquier par que se tome separadamente están en equilibrio entre sí.**

Uno de los tres sistemas puede ser calibrado como un instrumento para medir temperatura, definiendo así un **termómetro**. Cuando se calibra un termómetro, se pone en contacto con el sistema hasta que alcanza el equilibrio térmico, obteniendo así una medida cuantitativa de la temperatura del sistema.

Un termómetro es un instrumento que mide la temperatura de un sistema en forma cuantitativa. Una forma fácil de hacerlo es con una sustancia que tenga una propiedad que cambie de manera regular con la temperatura. La manera más "regular" es de forma lineal:

$$T(x) = ax + b$$

donde "T" es la temperatura y cambia con la propiedad "x" de la sustancia. Las constantes "a" y "b" dependen de la sustancia usada y deben ser evaluadas en dos puntos de temperatura específicos sobre la escala, por ejemplo, 32 para el punto congelamiento del agua y 212 para el punto de ebullición, que se usa en la escala Fahrenheit.

El mercurio es líquido dentro del rango de temperaturas de -38,9 C a 356,7 C. Como un líquido, el mercurio se expande cuando se calienta, esta expansión es lineal y puede ser calibrada con exactitud.

Gabriel Fahrenheit usó mercurio como líquido termométrico por primera vez. La expansión térmica del mercurio es amplia y suavemente uniforme, esto permite que no se adhiera a el vidrio, y permanece líquido ante un amplio rango de temperaturas. Su apariencia plateada hace que sea fácil de leer.

Fahrenheit midió el punto de ebullición del agua obteniendo 212. Después adjudicó el punto de congelamiento del agua a 32. Temperaturas medidas sobre esta escala son designadas como **grados Fahrenheit**.

Anders Celsius usó una escala en la cual, 0 representó el punto de congelamiento y 100 el punto de ebullición del agua. Temperaturas medidas sobre una escala centígrada, con el punto de congelamiento del agua como cero, son designadas como **grados Celsius**.

Para convertir de grado Centígrado a Fahrenheit se multiplica por 1.8 y se suma 32.

$$^{\circ}F = 1,8^{\circ}C + 32.$$

J.A. C. Charles, presentó que, para un mismo incremento de temperatura, todos los gases tienen el mismo aumento de volumen, con esto es posible establecer una escala de temperatura basada en un solo punto fijo en vez de dos, tal como en la Fahrenheit o Celsius.

Experimentos con termómetros de gas han divulgado que es muy pequeña la diferencia en la lectura de temperaturas utilizando diferentes gases. Así es posible, fijar una escala de temperatura que sea independiente del medio termométrico si este es un gas a baja presión. En este caso, todos los gases se comportan como un gas ideal y tienen una relación muy simple entre la presión, temperatura y volumen:

$$PV = T \text{ (constante).}$$

Esta temperatura es llamada **temperatura termodinámica** y es aceptada en la actualidad como medida fundamental de temperatura. Hay una definición natural del cero en esta escala; es el punto donde la presión del gas ideal se hace cero, por lo tanto, la temperatura es cero, la unidad de temperatura de esta escala fue llamada Kelvin, y su símbolo es K (no utiliza grados). La temperatura a la cual el hielo, agua líquido y vapor de agua coexisten en equilibrio tiene un valor de 273,16K

Para convertir de grados Celsius a Kelvin se suma 273,16:

$$K = ^\circ C + 273,16.$$

Como todas las propiedades físicas cambian con la temperatura, pueden usarse otras propiedades a parte del volumen para medir la temperatura. Así, en un **termómetro de resistencia** se mide la resistencia eléctrica de un hilo metálico para medir la temperatura. Mientras que un **termopar**, hace uso de la diferencia potencial entre dos metales distintos en contacto, cantidad que depende de la temperatura.

En general la temperatura se mide con termómetros de mercurio o alcohol. ¿Por qué no se usa agua? Esto se debe a que el agua se contrae entre 0°C y 4°C a 1 atmósfera de presión y se dilata sobre 4°C. Dado que los termómetros dependen de dicha dilatación para su lectura, el agua es un mal candidato a ser usando. El mercurio, en cambio, con temperaturas crecientes siempre se dilata.

El mercurio se expande al recibir calor y por ende se expande con la temperatura. Lo anterior permite establecer expresiones analíticas de modo de construir escalas que referencien una temperatura.

¿Cómo se construye una escala de temperatura?

Definiremos el coeficiente de dilatación isobárica ( $\beta$ ) que más adelante abordaremos en detalle:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

El mercurio, por ejemplo, en un termómetro está diseñado de tal manera, que se encuentra confinado en un tubo de sección constante de área "A". Luego, "V" que es el volumen, en forma diferencial puede reescribirse como:

$$\beta = \frac{1}{A \cdot l} \left( \frac{\partial(A \cdot l)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{A \cdot l} \left( \frac{A \cdot \partial(l)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{A \cdot l} \left( \frac{A \cdot \partial(l)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial(l)}{\partial T} \right)_P$$

Donde "l" es la longitud dada por el vector unitario " $\hat{x}$ ". Para una temperatura dada  $T_0$  la longitud del mercurio que se tiene es  $l_0$ .

La "P" que es subíndice en el paréntesis da cuenta que la presión es constante en el proceso en estudio. Esto es una notación para indicar que esa variable es invariante para el caso de estudio.

El termómetro evoluciona entre dos temperaturas, desde una inicial  $T_0$  a una final  $T_f$  desde la longitud "  $l_0$  " hasta "  $l_f$  ", ver figura 6.

$$l_0 + \Delta l = l_f$$

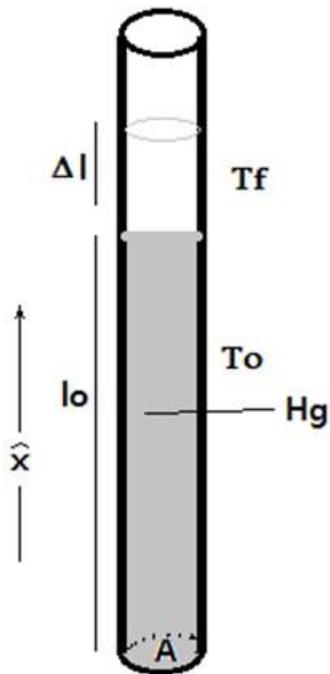
Usando:

$$\beta = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

Luego puede plantearse una ecuación diferencial simple de variables separables:

$$\int_{T_o}^{T_f} \beta dT = \int_{l_o}^{l_f} \frac{dl}{l}$$

**Figura 6:** Diseño de un Termómetro.



Resolviendo la ecuación diferencial simple se obtiene:

$$\beta(T_f - T_o) = \ln \left( \frac{l_f}{l_o} \right)$$

La función inversa al logaritmo natural es la exponencial, se tiene:

$$l_f = l_o \cdot e^{\beta(T_f - T_o)}$$

El coeficiente de dilación isobárico ( $\beta$ ) es un valor siempre pequeño, mucho menor que la unidad, del orden de  $10^{-6}$ .

Lo anterior permite realizar una aproximación matemática usando series. En este caso se utiliza la expansión en serie de Maclaurin, de modo que  $e^x \cong 1 + x$ , solo válido si  $x \ll 1$ .

De este modo se tiene finalmente que la respuesta de un termómetro puede aproximadamente y con buena precisión aproximarse a una respuesta lineal de la forma:

$$l_f = l_o(1 + \beta(T_f - T_o))$$

El resultado ofrece una escala lineal de medida, que puede usarse para medir temperaturas y que es la función analítica que usualmente se utiliza para diseñar termómetros.

Por ejemplo, para la escala Celsius, se elige el punto triple del agua cuyo valor es  $0,01^\circ\text{C}$  y una atmósfera de presión, que es un concepto físico de estado de la materia del agua en estado puro. Del mismo modo se conoce un segundo punto, su punto de ebullición a una presión de una atmósfera de presión que es a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Esto permite establecer la escala. Dicha escala no es la única y se pueden establecer otras escalas del mismo modo (dos puntos definen una recta).

En resumen, las escalas de medida se relacionan unas con otras de la siguiente forma:

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

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459,67$$

El **kelvin** (símbolo: K), antes llamado grado **Kelvin**, es la unidad de **temperatura** de la **escala** creada en 1848 por William Thomson, primer barón de **Kelvin**, sobre la base del grado Celsius, estableciendo el punto cero en el cero absoluto ( $-273,15^\circ\text{C}$ ) y conservando la misma dimensión.

Se denomina **Rankine** (símbolo R) a la **escala de temperatura** que se define midiendo en grados Fahrenheit sobre el cero absoluto, por lo que carece de valores negativos. Esta **escala** fue propuesta por el físico e ingeniero escocés William **Rankine** en 1859.

### I.8- Volumen.

El volumen es una medida extensiva dado que depende de la cantidad de materia. En matemáticas se interpreta como un objeto de tres dimensiones, con unidades como se expresa a continuación en la tabla 2. En el sistema internacional su unidad básica es el  $m^3$  mientras que en unidades inglesas se utiliza el *pie<sup>3</sup> o ft<sup>3</sup>*.

**Tabla 2:** Conversiones de volumen relacionadas al  $m^3$ .

<b>kilómetro cúbico</b>	<b>km<sup>3</sup></b>	<b>1 000 000 000 m<sup>3</sup></b>
decámetro cúbico	dam <sup>3</sup>	1 000 m <sup>3</sup>
metro cúbico	m <sup>3</sup>	1 m <sup>3</sup>
decímetro cúbico	dm <sup>3</sup>	0.001 m <sup>3</sup>
centímetro cúbico	cm <sup>3</sup>	0.000001 m <sup>3</sup>

#### Otras unidades de volumen:

El **galón** (símbolo **gal**) es una unidad de volumen que se emplea en los países anglosajones.

El **litro** (símbolos **L** o **l**) es una unidad de volumen del sistema métrico decimal, aceptada por el SI, igual a 1 decímetro cúbico (dm<sup>3</sup>), 1000 centímetros cúbicos (cm<sup>3</sup>) o 1/1000 metros cúbicos. Un decímetro cúbico (o litro) ocupa un volumen de 10 cm × 10 cm × 10 cm (véase la figura) y, por tanto, es igual a una milésima de un metro cúbico.

1 galón (GAL) equivale a 3,78541 Litros (L).

$$1 \text{ ft}^3 = 1728 \text{ in}^3 = 0,0283168 \text{ m}^3 = 28,3168 \text{ L}$$

$$1000 \text{ L} = 1 \text{ m}^3$$

### I.9- Unidades de Masa.

Como **masa** designamos la magnitud física con que medimos la cantidad de materia que contiene un cuerpo. Como tal, su unidad, según el Sistema Internacional de Unidades, es el kilogramo (kg). Tiene otra definición como medida de la inercia.

Sus unidades usuales son:

En Sistema internacional se usa el kilogramo. En sistema de unidades inglesas el slug.

#### Conversiones:

$$1 \text{ Kg} = 1000 \text{ g} = 2,204622 \text{ lb}$$

$$1 \text{ lb} = 16 \text{ oz} = 3,108095 \cdot 10^{-2} \text{ slug}$$

$$1 \text{ tonelada (t)} = 1000 \text{ kg}$$

$$1 \text{ slug} = 14,5939 \text{ kg}$$

La **masa molar**, como tal, es la masa de un mol de una sustancia, o, dicho de otro modo, es la propiedad física de un compuesto que expresa la relación constante entre la masa y la cantidad de sustancia que caracteriza toda muestra de sustancia. Se expresa en gramos por mol (g/mol).

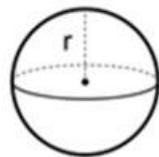
En **Química**, la **masa molecular** es aquella que indica la masa de una molécula de una sustancia. Como tal, se obtiene mediante la suma de todos los pesos atómicos involucrados en la fórmula molecular de un compuesto. Se mide en unidades de masa atómica o UMA (u), o unidades Dalton (Da), siendo ambas equivalentes.

### Apéndice 1 de Capítulo I:

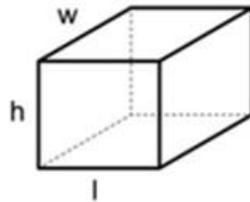
La matemática mediante el uso de integrales permite determinar el volumen y área de varias figuras geométricas que son de uso cotidiano.

A continuación, la figura 7 ilustra ejemplos de cálculo de volúmenes:

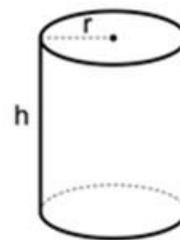
**Figura 7:** Figuras geométricas y su volumen.



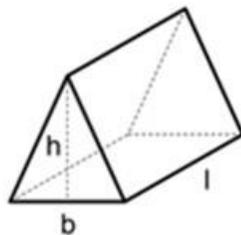
$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$



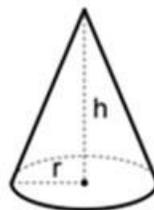
$$V = l \times w \times h$$



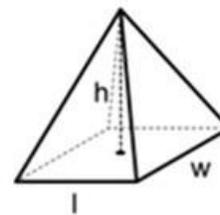
$$V = \pi r^2 h$$



$$V = \frac{b \times h \times l}{2}$$



$$V = \frac{\pi r^2 h}{3}$$



$$V = \frac{l \times w \times h}{3}$$

### ÁREAS:

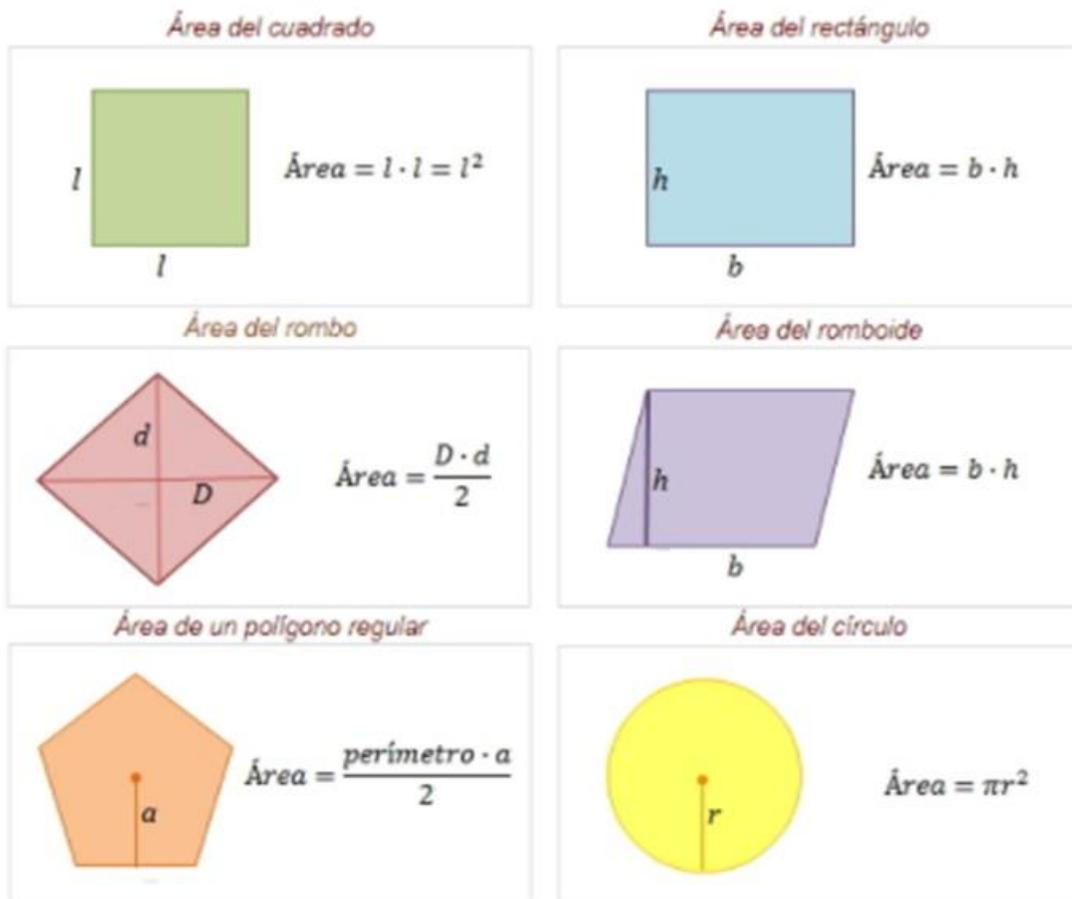
Del mismo modo que se miden volúmenes, se establecen áreas. Las unidades en sistema internacional se miden en  $m^2$  como unidad fundamental y en unidades inglesas se tiene el  $pie^2$ .

$$1m^2 = 10000cm^2 = 10,7639 ft^2 = 1550,0031in^2$$

$$1ha = 2,47104 acre = 0,01km^2 = 10000m^2$$

La figura 8 ilustra las ecuaciones que permiten obtener áreas de figuras geométricas de uso frecuente.

**Figura 8:** Áreas de figuras geométrica frecuentes.



## Apéndice 2 de Capítulo I.

El cálculo realizado en escalas termométricas transforma a una expresión exponencial en un término lineal. ¿Qué da derecho a hacer esto?

El fundamento está en la matemática y tiene relación con las Series de Taylor y las series de Maclaurin.

### Teorema de Taylor:

Si P es un polinomio de grado "n" o menor, y "a" es cualquier número real, se tiene que:

$$P(x) = \sum_{k=0}^n \frac{P^{(k)}(a)}{k!} (x - a)^k$$

Con mayor generalidad, si "f" es una función es posible representar la función mediante un polinomio de términos en torno al punto "a" que posee infinitos términos.

$$f(x) = \frac{f(a)(x - a)^0}{0!} + \frac{f'(a)(x - a)^1}{1!} + \frac{f''(a)(x - a)^2}{2!} + \frac{f'''(a)(x - a)^3}{3!} + \dots$$

Cuando "a" vale cero, esta serie se conocen como serie de Maclaurin.

Ahora veremos el caso de la serie de Maclaurin (en torno a cero) que tiene sentido cuando el valor de "x" es pequeño o sea  $x \ll 1$ :

$$f(x) = \frac{f(0)(x - 0)^0}{0!} + \frac{f'(0)(x - 0)^1}{1!} + \frac{f''(0)(x - 0)^2}{2!} + \frac{f'''(0)(x - 0)^3}{3!} + \dots$$

Que se simplifica a:

$$f(x) = \frac{f(0)}{1} + \frac{f'(0) * x}{1} + \frac{f''(0)(x)^2}{2!} + \frac{f'''(0)(x)^3}{3!} + \dots$$

De este modo si por ejemplo buscamos una representación de la función exponencial en torno a un valor muy pequeño,  $x \ll 1$ , se usa lo anterior y queda:

$$e(x) = e^0 + \frac{e'(0) * x}{1} + \frac{e''(0)(x)^2}{2!} + \frac{e'''(0)(x)^3}{3!} + \dots$$

$$e(x) = 1 + \frac{1 * x}{1} + \frac{1 * (x)^2}{2!} + \frac{1 * (x)^3}{3!} + \dots$$

Finalmente:

$$e(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots$$

Ahora, realizaremos cálculos para ver ejemplos de lo anterior:

Evaluaremos en  $x = 0,0001 = 10^{-4}$  lo que es un valor de x pequeño:

La exponencial de  $e^{0.0001} = 1,000100005$  si usamos la calculadora.

Si ahora usamos el polinomio obtenido para e(x) hasta la potencia cúbica da:

$$e(x) \cong 1 + 0.0001 + \frac{0.0001^2}{2} + \frac{0.0001^3}{6} = 1,000100005 \quad (\text{¡lo mismo que la calculadora!})$$

Ahora usemos la potencia cuadrada:

$$e(x) \cong 1 + 0.0001 + \frac{0.0001^2}{2} = 1,000100005$$

Vemos que sigue dando lo mismo por un tema de cifras significativas.

Usemos los dos primeros términos:

$e(x) \cong 1 + 0.0001 = 1,0001$  lo que tiene 4 decimales de precisión. Esta precisión es suficiente para las medidas físicas que se requieren para calibrar un termómetro y por ende usaremos como aproximación:

$e(x) \cong 1 + x$
--------------------

## I.10-Estado y equilibrio.

Se dice que dos sistemas termodinámicos separados, A y B, tienen el mismo **estado termodinámico** si cualquier propiedad termodinámica medida en el sistema A es igual a la del sistema B. La palabra estado representa la totalidad de las propiedades macroscópicas asociadas con un sistema.

La termodinámica de equilibrio trata de sistemas en **equilibrio**. Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas permanecen constantes en el tiempo.

Un sistema no aislado está en equilibrio si:

- las propiedades del sistema permanecen constantes a lo largo tiempo, y
- si se elimina el contacto del sistema con su medio ambiente, no hay cambio alguno en las propiedades del sistema;

Si cumple la primera condición, pero no la segunda, el sistema está en **estado estacionario**.

El estado de equilibrio termodinámico se caracteriza por la anulación por compensación de flujos de intercambio y la homogeneidad espacial de los parámetros que caracterizan el sistema que ya no dependen del tiempo.

Un estado de **no equilibrio** es un estado con intercambios netos de masa o energía y sus parámetros característicos dependen en general de la posición y del tiempo.

Un sistema termodinámico en un estado de equilibrio dado tendrá un valor particular para cada variable termodinámica. Estas variables termodinámicas se llaman también **funciones de estado**, puesto que sus valores son funciones del estado del sistema.

Ocurre una **transformación** en el sistema si, cambia al menos el valor de una variable de estado del sistema a lo largo del tiempo. Si el estado inicial es distinto del estado final, la transformación es **abierto**. Si los estados inicial y final son iguales, la transformación es

**cerrada**. Si el estado final es muy próximo al estado inicial, la transformación es **infinitesimal**.

Cualquier transformación puede realizarse por muy diversas maneras. El interés de la termodinámica se centra en los estados inicial y final de las transformaciones, independientemente del camino seguido. Eso es posible gracias a las funciones de estado.

Una transformación es **reversible** si se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si una transformación no cumple estas condiciones se llama **irreversible**. En la realidad, las transformaciones reversibles no existen.

### I.11- El mol

El **peso atómico "A"**, es la razón de la masa de un átomo de un elemento respecto a la masa de un patrón escogido; el patrón que se utiliza desde 1961 es 1/12 de la masa del isótopo  $^{12}\text{C}$ ; el peso atómico del  $^{12}\text{C}$  es, por tanto, exactamente 12. La razón de la masa de una molécula de una sustancia con respecto a 1/12 de la masa de  $^{12}\text{C}$ , se denomina **peso molecular M** de esa sustancia. Como los pesos atómicos y moleculares son masas relativas, son números adimensionales.

El número de átomos de  $^{12}\text{C}$  en exactamente 12 g. de  $^{12}\text{C}$  se llama **número de Avogadro  $N_0$** . Las medidas experimentales proporcionan un número de Avogadro igual a  $6,02 \times 10^{23}$ .

Un **mol** de una sustancia se define como la cantidad de ésta que contiene un número de Avogadro de entidades elementales, así un mol de agua contiene  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas de agua. La masa por mol de una sustancia pura se llama **masa molar M**. La masa molar de una sustancia viene dada por:  $M_i \equiv m_i/n_i$ , donde  $m_i$  es la masa de sustancia i en una muestra y  $n_i$ , el número de moles de i en la misma.

La **fracción molar  $x_i$** , de la especie i en el sistema se define como:  $x_i \equiv n_i/n_{tot}$ .

La suma de las fracciones molares de todos los componentes es igual a 1.

## II. Gases ideales y reales.

### II.1 Gases ideales.

Es un tipo particular de sistema que da una base para la termodinámica. Un **gas ideal** es aquel que se encuentra a una presión muy baja (o densidad baja) y a una temperatura suficientemente elevada. La mayoría de los gases a temperatura ambiente y a la presión atmosférica se comportan casi como gases ideales. Los gases ideales también proporcionan la base para definir una escala de temperatura más fundamental que la escala de mercurio líquido, como ya se vio anteriormente (Temperatura).

**Ley de Boyle (1661):** para una temperatura constante el volumen del gas es inversamente proporcional a la presión, esta ley se cumple también en los gases reales.

**Ley de Charles (1787):** para una presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura.

**Ley de Gay-Lussac (1802):** para un volumen constante, la presión de un gas es directamente proporcional a su temperatura.

Las tres leyes anteriores se pueden resumir en una ecuación:  **$P V = n R T$** , donde P es presión, V es el volumen, T es la temperatura expresada en K y R es una constante de proporcionalidad independiente del tipo de gas y se le denomina Constante universal de los gases ideales y n es el número de moles. El valor de R es:  $R = 8.31 \text{ Joules/mol} \cdot K = 0.0821 \text{ (litro} \cdot \text{atm)}/(\text{mol} \cdot K)$

A la ecuación  **$P V = n R T$**  se le denomina ecuación de estado para un gas ideal.

Se puede definir un gas ideal como aquel que obedece a la ecuación de estado, bajo todas las condiciones. En realidad, no existe un gas ideal, sin embargo, este concepto resulta muy útil debido al hecho de que los gases reales se comportan como ideales a bajas presiones.

Esta ecuación se puede describir como  **$P V = N k T$** , donde k es la **Constante de Boltzman**, que tiene un valor de:  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joules / K}$ . y N es el número de moléculas de un gas ( $N = nN_0$ ).

**Mezcla de gases ideales.** Hasta ahora se ha considerado sólo un gas ideal puro. **Dalton** encontró que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de presiones que cada gas ejercería si estuviera sólo en el recipiente, de acuerdo con esto  $P = \sum P_i$ , y la ecuación de estado queda como  $PV = n_{tot}RT$ , donde  $n_{tot} = \sum n_i$ .

La **presión parcial**  $P_i$  se define como:  $P_i = n_i RT/V$ .

## II.2 Ecuaciones de Estado.

Considerando un sistema homogéneo con una composición fija. Los experimentos muestran que el estado termodinámico y la temperatura de tales sistemas queda especificado una vez que las variables  $P$  y  $V$  se han especificado. En otras palabras,  $T$  es una función de  $P$  y  $V$ , por tanto,  $T = g(P, V)$ , donde  $g$  es una función que depende de la naturaleza del sistema. Si se elimina la restricción de la composición fija, el estado del sistema dependerá de su composición, de  $P$  y de  $V$ . Por lo tanto,  $T = f(P, V, n_1, n_2, \dots)$ , donde  $n_1, n_2, \dots$ , son los números de moles de las sustancias 1, 2, ... en el sistema homogéneo, y  $f$  es una función. Esta relación entre  $P$ ,  $V$ ,  $n_1, n_2, \dots$  y  $T$  se llama **ecuación de estado**. Si el sistema es heterogéneo, cada fase tendrá su propia ecuación de estado.

Para un sistema de fase compuesto por  $n$  moles de una única sustancia pura, la ecuación de estado se convierte en  $T = f(P, V, n)$ , donde la función  $f$  depende de la naturaleza del sistema; la función  $f$  difiere para el hielo o para el benceno líquido. Por su puesto, se puede resolver la ecuación de estado para la presión o para el volumen y obtener la ecuación alternativa. Las leyes de la termodinámica son generales y no pueden usarse para deducir ecuaciones de estado para sistemas particulares. Las ecuaciones de estado deben determinarse experimentalmente. También puede usarse la mecánica estadística para deducir ecuaciones de estado aproximadas.

Algunas ecuaciones de estado que se utilizan son:

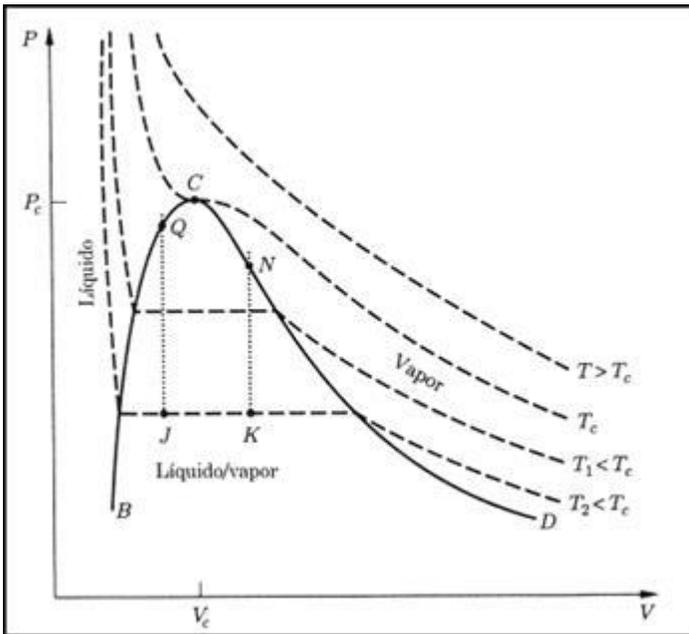
- Ecuaciones del virial
- Gas ideal
- Van der Waals
- Redlich-Kwong

- Soave y Peng-Robinson
- Benedict-Webb-Rubin
- Otras

### II.3 Ecuaciones del virial.

Para una isoterma como  $T_1$ , a partir de la figura anterior se nota que  $P$  aumenta a medida que  $V$  disminuye. Por lo tanto, el producto  $PV$  para un gas o vapor debe ser mucho más constante que cualquiera de sus miembros, por lo que debe ser más fácil representarlo.

**Figura 9:** Diagrama PV para las regiones líquido, líquido/vapor y vapor de un fluido puro.



Por ejemplo, el producto  $PV$  a lo largo de una isoterma puede expresarse por un desarrollo en serie de potencias en  $P$ :

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots \quad (1)$$

Si se establece  $b = aB'$ ,  $c = aC'$ , etc, la ecuación anterior se convierte en:

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots) \quad (2)$$

donde  $a, B', C'$ , etc son constantes para una temperatura y especie química dadas.

En principio, el miembro derecho de la ecuación anterior es una serie infinita. Sin embargo, en la práctica se emplea un número finito de términos. De hecho, los datos PVT muestran que a presiones bajas el truncamiento de la serie después de los dos primeros términos proporciona resultados satisfactorios. En general, entre más grande es el intervalo de presión considerado, el número de términos necesarios aumenta.

Con el establecimiento de una escala de temperaturas de gas ideal, la constante  $a$  de la ecuación (1) puede reemplazarse por  $RT$ . Por tanto, la ecuación (1) se convierte en:

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

donde el cociente adimensional  $PV/nRT$  recibe el nombre de factor de compresibilidad y se le da el símbolo  $Z$ . Este factor proporciona una idea de la discrepancia entre un gas perfecto y un gas real. Una expresión alternativa para  $Z$ , también de uso común, es

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3)$$

Las dos ecuaciones anteriores se conocen como desarrollos viriales, y los parámetros  $B', C', D', \dots$ , y  $B, C, D, \dots$ , reciben el nombre de coeficientes viriales.

#### **II.4 Ecuación de Gas ideal**

Puesto que los términos  $B/V, C/V^2, \dots$  del desarrollo virial (3) aparecen al tomar en cuenta las interacciones moleculares, los coeficientes viriales  $B, C, \dots$  serán cero si estas interacciones no existen. Con esto, el desarrollo virial se reduce a:

$$Z=1 \quad \text{o} \quad PV = nRT$$

De la regla de las fases se sabe que la energía interna de un gas real es una función de la presión y la temperatura. Esta dependencia con la presión aparece como resultado de las fuerzas entre las moléculas. Si estas fuerzas no existieran, entonces no se necesitaría energía alguna para alterar la distancia intermolecular promedio y, por consiguiente, no se

requeriría energía para originar cambios de volumen y presión en un gas a temperatura constante. Por tanto, se concluye que, en ausencia de interacciones moleculares, la energía interna del gas depende exclusivamente de la temperatura. Estas consideraciones conducen a la definición de un gas ideal como aquel cuyo comportamiento macroscópico está caracterizado por:

- La ecuación de estado

$$PV = nRT$$

- Una energía interna que es función sólo de la temperatura e que, como consecuencia tiene una capacidad calorífica  $C_v$  que también depende exclusivamente de la temperatura

### **II.5 Ecuación de Van der Waals de gas real.**

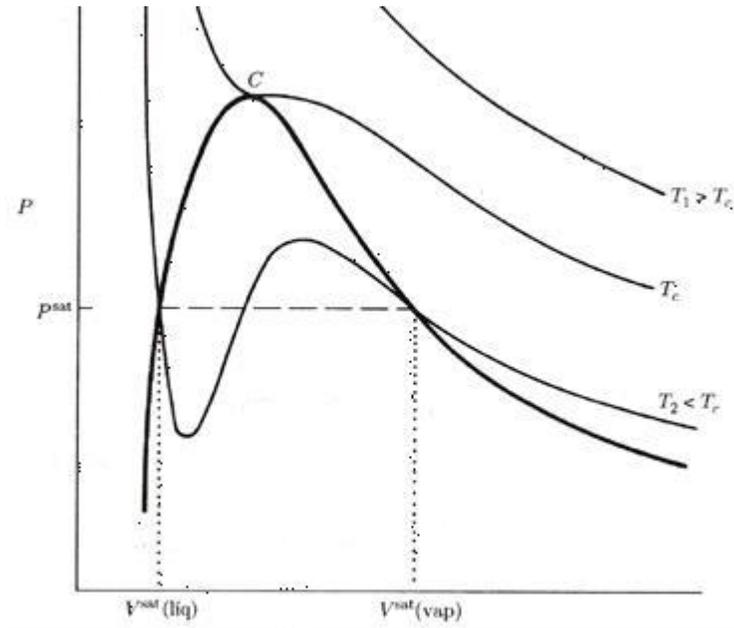
La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. Van der Waals en 1873:

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT$$

En esta ecuación,  $a$  y  $b$  son constantes positivas; cuando son cero, lo que se obtiene es la ecuación del gas ideal.

Dados los valores de  $a$  y  $b$  para un fluido en particular, puede calcularse  $P$  como una función de  $V$  para varios valores de  $T$ .

**Figura 10:** Isotermas en diagrama PV.



*isotermas de Van der Waals*

La figura 10 es un diagrama PV donde se muestran tres isotermas. La curva sobrepuesta representa los estados de líquido y vapor saturados. Para la isoterma  $T_1 > T_c$ , la presión es una función monótonamente decreciente con un volumen molar creciente. La isoterma crítica (que es la que está indicada con  $T_c$ ) contiene el punto de inflexión horizontal en C característico del punto crítico. Para la isoterma  $T_2 < T_c$ , la presión disminuye con rapidez en la región líquida con un aumento en V; después de cruzar la línea de líquido saturado, la curva pasa por un mínimo, aumenta hasta un máximo y luego disminuye, cruzando la línea de vapor saturado y continuando hacia la región de vapor. Las isotermas experimentales no exhiben esta transición suave de la región líquida a la de vapor; en su lugar, éstas contienen una línea horizontal dentro de la región de dos fases donde coexisten el líquido y el vapor saturados en distintas proporciones a la presión de vapor o saturación.

La ecuación de Van der Waals permite justificar los cambios de estado, cuya razón debe buscarse en la tendencia general de la naturaleza a las configuraciones de estado de energía mínima.

Las constantes en esta ecuación de estado pueden evaluarse mediante un ajuste de los datos PVT disponibles. Sin embargo, al tratarse de una ecuación cúbica sencilla, las estimaciones adecuadas provienen de las constantes críticas  $T_c$  y  $P_c$ . Puesto que la isoterma crítica exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico, entonces pueden imponerse las siguientes condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

donde el subíndice c denota el punto crítico.

La diferenciación de estas ecuaciones proporciona expresiones para ambas derivadas, las cuales pueden igualarse a cero para  $P=P_c$ ,  $T=T_c$  y  $V=V_c$ . Por otra parte, la ecuación de estado también puede escribirse para las condiciones críticas, obteniéndose tres ecuaciones de las cinco constantes  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ , a y b. Las expresiones que se obtienen son:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Aunque esta ecuación tal vez no proporcione los mejores valores posibles, ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse, debido a que a menudo se conocen las temperaturas y presiones críticas (en contraste con los datos PVT extensos) o pueden estimarse de manera confiable.

## **II.6 Ecuación de Redlich-Kwong.**

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{V(V + nb)\sqrt{T}}$$

Esta ecuación, al igual que otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de V que tienen un

significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante  $b$ . En el gráfico de Van der Waals se observa que cuando  $T > T_c$ , la solución de  $V$  para cualquier valor positivo de  $P$  proporciona sólo una raíz positiva real. Cuando  $T = T_c$ , esto también es cierto, excepto a la presión crítica, donde existen tres raíces, todas iguales a  $V_c$ . Para  $T < T_c$ , se tiene únicamente una raíz real positiva cuando la presión es alta, pero para un intervalo de presiones menores existen tres raíces reales positivas. En este caso, la raíz intermedia no tiene significado; la raíz más pequeña es un líquido o un volumen similar al de un líquido, y la raíz más grande es un vapor o un volumen parecido a un vapor. Los volúmenes de líquido y vapor saturado están dados por las raíces más pequeña y grande cuando  $P$  es la presión de saturación o de vapor.

Las constantes para esta ecuación de estado se obtienen de igual modo que para la ecuación de Van der Waals y sus valores son:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{5/2}}{P_c}$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

Al tratarse de una ecuación cúbica de estado, como la de Van der Waals, no proporciona los mejores valores posibles, pero ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse.

## **II.7 Ecuación de Soave y Peng-Robinson.**

Otras ecuaciones cúbicas bien conocidas son las de Soave y Peng-Robinson. Como la mayoría de las ecuaciones cúbicas de dos parámetros, estas pueden expresarse mediante la ecuación:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2 + ubnV + wb^2n^2}$$

Para las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson,  $u$  y  $w$  toman los valores de integración siguientes:

Soave:

$$u = 1$$

$$w = 0$$

Peng-Robinson:

$$u = 2$$

$$w = -1$$

Existen numerosas aproximaciones que se han usado para establecer los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  que aparecen en la de la ecuación. Una de ellas es elegir  $a$  y  $b$  para que las dos condiciones críticas se satisfagan.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$

Estas ecuaciones son sólo aplicables a sustancias puras. Tanto la ecuación de Soave como la de Peng-Robinson utilizan estas ecuaciones para hallar  $a$  y  $b$  en el punto crítico. Luego hacen el parámetro  $a$  función del factor acéntrico,  $\omega$  del que se trata a continuación y de la temperatura para reproducir las presiones de vapor de los hidrocarburos. Las expresiones de  $a$  y  $b$  que resultan de este procedimiento se muestran a continuación:

Soave:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c} (1 + f_w(1 - T_r^{1/2}))^2$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

$$f_w = 0,48 + 1,574w - 0,176w^2$$

Peng-Robinson:

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} (1 + f_w(1 - T_r^{1/2}))^2$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$$

$$f_w = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$$

## II.8 Ecuación de Benedict-Webb-Rubin.

A partir de la introducción de Redlich-Kwong se han propuesto varias ecuaciones cúbicas de estado. Todas ellas son casos especiales de la ecuación cúbica de estado genérica:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{\theta n^2 (V - n\eta)}{(V - nb)(V^2 + \delta nV + \varepsilon n^2)}$$

En ella  $b, \theta, \delta, \varepsilon, \eta$  son parámetros que en general dependen de la temperatura y, para mezclas, de la composición. Aunque esta ecuación parece muy flexible, tiene limitaciones inherentes debido a que es cúbica.

Las ecuaciones que tienen una exactitud global mayor son necesariamente más complejas, como lo ilustra la ecuación de Benedict-Webb-Rubin:

$$P = \frac{nRT}{V} + \left(\frac{n^2}{V^2}\right) \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) + \left(\frac{n}{V}\right)^3 (bRT - a) + \left(\frac{n}{V}\right)^6 a\alpha + \frac{cn^3}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma n^2}{V^2}\right) \exp\left(\frac{\gamma n^2}{V^2}\right)$$

donde  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$  son todas constantes para un fluido dado.

Se usa con éxito en amplios rangos de presión y temperatura. Las constantes para un buen número de sustancias están tabuladas. El éxito de la ecuación original ha originado numerosos estudios donde la propia ecuación o una modificación de la misma se ha generalizado para aplicarla en muchos tipos de compuestos. De hecho, la ecuación y sus modificaciones, a pesar de la complejidad que tienen, se emplean en las industrias del petróleo y del gas natural para hidrocarburos ligeros y algunos otros gases encontrados comúnmente.

## II.9 Otras ecuaciones para gases.

- Clausius:

$$\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V-b) = RT$$

- Berthelot (para presiones altas)

$$\left( P + \frac{a}{TV^3} \right) (V - b) = RT$$

- Dieterici (para altas presiones)

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \exp\left(\frac{-an}{RTV}\right)$$

- Todas las ecuaciones se pueden ajustar a la de Kammerling y Onnes, que es de la forma:

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right)$$

### **II.10 Constantes de Van der Waals para gases.**

El volumen de las partículas gaseosas se traduce en una corrección de la ecuación de gas ideal sobre el volumen, ya que en lugar de moverse en un volumen  $V$ , se encuentran restringidas a un volumen menor  $V - nb$ , donde  $nb$  es aproximadamente el volumen total ocupado por las partículas. Por otra parte, las interacciones atractivas entre partículas generan unión entre ellas, disminuyendo la presión del sistema. Dado que la presión depende de la frecuencia de las colisiones y del impulso de cada colisión, las fuerzas atractivas presentes, disminuyen ambos términos y de manera proporcional a la densidad

de las partículas. Esta proporción puede escribirse como  $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$  siendo "a" una constante

característica de cada gas. Se observa la importancia de las constantes "a" y "b" en la corrección de este modelo. Estas constantes están reportadas en la literatura para una gran cantidad de gases. A continuación, se presenta la tabla 3, que reporta estos datos para gases comunes, reportados para un modelo de Van der Waals de la forma:

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

**Tabla 3:** Constantes de Van der Waals. [3]

Sustancia	a $[barL^2/mol^2]$	b $[L/mol]$	Sustancia	a $[barL^2/mol^2]$	b $[L/mol]$
Ácido acético	17,71	0,1065	Sulfuro de Hidrógeno	4,544	0,0434
Acetona	16,02	0,1124	Isobutano	13,32	0,1164
Acetileno	4,516	0,0522	Krypton	5,193	0,0106
Amonio	4,225	0,0371	Metano	2,303	0,0431
Anilina	29,14	0,1486	Metanol	9,476	0,0659
Argón	1,355	0,0320	Metilamina	7,106	0,0588
Benceno	18,82	0,1193	Neon	0,208	0,0167
Bromine	9,75	0,0591	Neopentano	17,17	0,1411
Butano	13,89	0,1164	Oxido de nitrógeno	1,46	0,0289
1-Butanol	20,94	0,1326	Nitrógeno	1,370	0,0387
2-Butanona	19,97	0,1326	Dióxido de nitrógeno	5,36	0,0443
Dióxido de carbono	3,658	0,0429	Trifluoruro de nitrógeno	3,58	0,0545
Disulfuro de carbono	11,25	0,0726	<b>Nitrous oxide</b>	3,852	0,0444
Monóxido de carbono	1,472	0,0395	Octano	37,88	0,2374
Cloro	6,343	0,0542	1-Octanol	44,71	0,2442
Clorobenceno	25,80	0,1454	Oxigeno	1,382	0,0319
Cloroetano	11,66	0,0903	Ozono	3,570	0,0487
Clorometano	7,566	0,0648	Pentano	19,09	0,1449
Ciclohexano	21,92	0,1411	1-Pentanol	25,88	0,1588
Ciclopropano	8,34	0,0747	Fenol	22,93	0,1177

Decano	54,74	0,3043	Propano	9,39	0,0905
1- Decanol	59,51	0,3086	1-Propanol	16,26	0,1079
Dietil eter	17,46	0,1333	2-Propanol	15,82	0,1109
Dimetil eter	8,690	0,0774	Propeno	8,442	0,0824
Dodecano	69,38	0,3758	Pyridina	19,77	0,1137
1- Dodecanol	75,70	0,3750	Pyrrol	18,82	0,1049
Etano	5,580	0,0651	Silano	4,38	0,0579
Etanol	12,56	0,0871	Dióxido de sulfuro	6,865	0,0568
Etileno	4,612	0,0582	Hexafluoruro sulfuro	7,857	0,0879
Fluor	1,171	0,0290	Tetraclorometano	20,01	0,1281
Furano	12,74	0,0926	Tetraclorosilano	20,96	0,1470
Helio	0,0346	0,0238	Tetrafluoroetileno	6,954	0,0809
Heptano	31,06	0,2049	Tetrafluorometano	4,040	0,0633
1-Heptanol	38,17	0,2150	Tetrafluorosilano	5,259	0,0724
Hexano	24,84	0,1744	Tetrahidrofurano	16,39	0,1082
1-Hexanol	31,79	0,1856	Thiofeno	17,21	0,1058
Hidrazina	8,46	0,0462	Tolueno	24,86	0,1497
Hidrógeno	0,2452	0,0265	1,1,1-Tricloroetano	20,15	0,1317
Bromuro de Hidrógeno	4,500	0,0442	Triclorometano	15,34	0,1019

Cloruro de Hidrógeno	de	3,700	0,0406	Trifluorometano	5,378	0,0640
Cianuro de Hidrógeno	de	11,29	0,0881	Trimetilamina	13,37	0,1101
Fluoruro de Hidrógeno	de	9,565	0,0739	Agua	5,537	0,0305
Ioduro de Hidrógeno	de	6,309	0,0530	Xenon	4,192	0,0516

Los parámetros presentados anteriormente corresponden a gases puros. Para una mezcla de gases reales puede usarse la siguiente relación si se considera los gases "1" y "2":

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} + x_2^2 a_2$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2$$

donde  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de cada uno de los gases presentes.

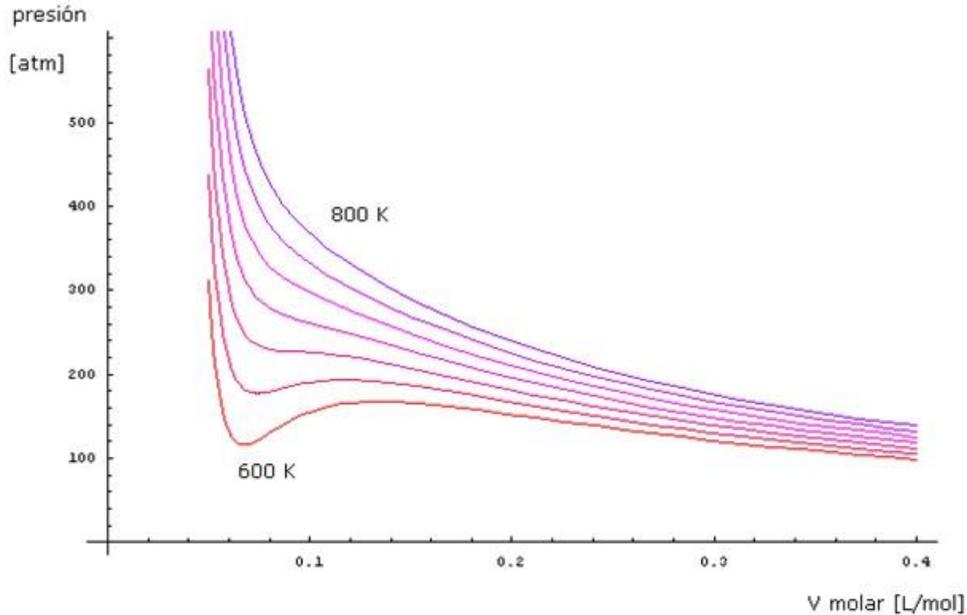
En caso de otros gases, no listados, puede obtenerse los parámetros a y b, a partir de los datos de T,P,V críticos usando las ecuaciones ya conocidas:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

A continuación, se presenta **la figura 11** de isotermas de vapor de agua para un volumen molar entre 0,05 - 0,4 litros y una temperatura entre 600 - 800 kelvin de 30 en 30 grados:

**Figura 11:** Isotermas para vapor de agua.



Supongamos que disponemos de 1 mol de gas de Van der Waals. En este caso, obtenemos que el volumen molar parcial  $\bar{V} = \frac{V}{1} = V$  (Debemos recordar que los gases ocupan todo el volumen disponible). Adicionalmente, en este modelo, tanto “a” como “b” (ver ecuación de estado), son magnitudes las cuales debemos estimar a partir de los datos experimentales. En términos generales se utilizan los valores medios de estas magnitudes, en rangos dados de temperatura y de presión.

Ejemplo:

$a = a(P, T) \rightarrow b = b(P, T)$ . Lo que realizamos normalmente, es fijar la presión (ejemplo: 1 atm) y evaluar los valores medios de “a” y de “b” en rangos dados de temperatura.

De ahora en adelante, en la ecuación de estado de Van der Waals, emplearemos los valores promedios (valores medios) de estas magnitudes. Bajo estas condiciones, los valores de estos parámetros se transforman en escalares (simplemente números) válidos a la presión y en el rango de temperaturas especificado.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow n = 1$$

$$\left(\frac{PV^2 + a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$(PV^2 + a)(V - b) = RTV^2$$

$$(PV^3 - bPV^2 + aV - ab) = RTV^2$$

$$PV^3 - (RT + bP)V^2 + aV - ab \approx 0$$

Sí fijamos la presión, entonces, obtenemos una ecuación cúbica en el volumen del gas de Van der Waals. De igual forma, sí desea mantener fija la presión y el volumen deberá resolver una ecuación cúbica para determinar (en este modelo) el número de moles de gas.

## II.11 Ecuación de estado general de los gases.

En términos generales, las ecuaciones de estado (producto de modelos y restricciones) no son lo suficientemente válidas para gases en todas las condiciones posibles.

Existe una ecuación de estado general con 12 parámetros a ser ajustados de los datos experimentales.

$$PV = RT + aP + bP^2 + cP^3 + dP^4 + \dots$$

En la expresión anterior, el mejor ajuste es posible (con grandes dificultades experimentales como teóricas), considerando la forma explícita de los parámetros señalados en la expresión anterior.

$$a = a_1 + a_2T^{-1} + a_3T^{-3}$$

$$b = b_1T^{-1} + b_2T^{-4} + b_3T^{-6}$$

$$c = c_1T^{-1} + c_2T^{-4} + c_3T^{-6}$$

$$d = d_1T^{-1} + d_2T^{-4} + d_3T^{-6}$$

## II.12 Ecuación de estado reducida en el modelo de Van der Waals.

Por razones utilitarias, es conveniente introducir la presión, volumen y temperatura reducida.

$$P = \pi P_c \rightarrow V = \phi V_c \rightarrow T = \theta T_c$$

Al remplazar en la ecuación de estado de Van der Waals, encontramos una expresión simple del tipo:

$$\left( \pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta$$

Donde:  $\pi$  es la presión reducida,  $\phi$  corresponde al volumen reducido y  $\theta$  es la temperatura reducida. Para todos los gases que satisfagan el modelo en estudio, se constata que se cumple la llamada **Ley de los Estados Correspondientes**. Esta indica lo siguiente "Sí dos o más gases, con igual composición están a iguales valores de presión y de volumen reducidos, entonces, dado que la expresión anterior (ecuación de estado reducida no depende de los valores de "a" como tampoco de "b") es posible inferir que los gases deben estar a la misma temperatura.

## II.13 Coeficiente de Compresibilidad.

Sabemos y lo hemos reiterado:  $\kappa = \frac{PV}{RT}$ . En el caso de un gas ideal es valor para un mol es exactamente igual a la unidad. ( $PV = RT$ ).

$$\text{Procedamos a dar un segundo paso: } \kappa = \frac{PV}{RT} = \frac{(\pi P_c)(\theta V_c)}{(\phi T_c)} = \left( \frac{P_c V_c}{T_c} \right) \left( \frac{\pi \theta}{\phi} \right)$$

(a) En el caso de un gas de Van der Waals:  $\left(\frac{P_c V_c}{T_c}\right) = \frac{3}{8}$ , con lo cual es posible escribir solo

para los gases que satisfacen este modelo:  $\kappa = \frac{PV}{RT} = \left(\frac{P_c V_c}{T_c}\right) \left(\frac{\pi\theta}{\phi}\right) = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi\theta}{\phi}\right)$

### **III. Variación de la presión en un fluido incomprensible.**

#### **III.1 Presión absoluta y manométrica.**

Se define la presión manométrica como la diferencia de las presiones absoluta y la atmosférica.

La presión más baja que existe es la del vacío perfecto, esto es, cuando un recipiente no tiene materia en su interior (átomos o moléculas).

Se suele usar como referencia a la presión atmosférica ( $P_{atm}$ ), pero no es la única referencia. Existe otra referencia, la presión Absoluta ( $P_{abs}$ ).

Una presión manométrica superior a la atmosférica siempre es positiva. Una presión manométrica inferior a la atmosférica es negativa. A estos valores negativos en ocasiones se le llama "vacío". La presión absoluta solo admite valores positivos.

$$P_{man} = P_{abs} - P_{atm}$$

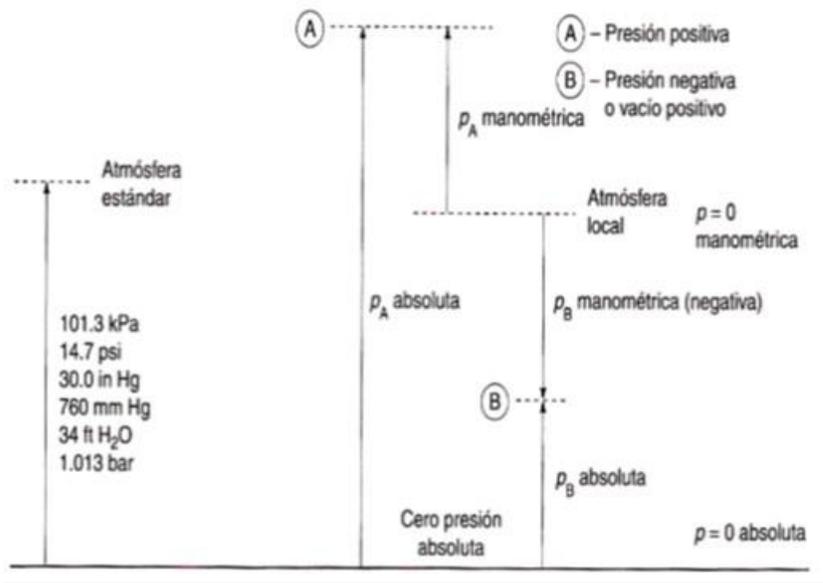
Esto puede ilustrarse mediante la figura 12.

La presión varía con la ubicación y clima. Por defecto se asume un valor de 101 KPa (abs) o 14,7 psia.

$$1 \text{ psi} = 1 \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2}$$

La unidad “psia” significa que está referida a la escala absoluta y “psig” significa que está referida a la escala manométrica.

**Figura 12:** Presiones absoluta, atmosférica y Vacío.



**Problema 1:**

Expresa una presión de 155 KPa (man) como presión absoluta. Suponga  $P_{atm} = 98 \text{ KPa (abs)}$

Solución:

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

$$P_{abs} = 155 \text{ KPa (man)} + 98 \text{ KPa (abs)} = 253 \text{ KPa (abs)}$$

Problema 2:

Expresar una presión de 10,9 psia como presión manométrica. La presión atmosférica es de 15 psia.

Solución:

$$P_{man} = 10,9 \text{ psia} - 15 \text{ psia} = -4,1 \text{ psig}$$

Se lee "4,1 psi de vacío".

Se ha demostrado anteriormente que la presión experimenta variaciones en la dirección vertical, además se ha mostrado que la presión depende de la densidad, así como de la aceleración de la gravedad y como la gravedad varía con la altura entonces afectará a la presión, se tiene:

$$dP = -\rho(z)gdz$$

Para propósitos ingenieriles se puede considerar a la aceleración de la gravedad como una constante. Adicionalmente, si el fluido es incompresible (líquidos), puede considerarse en primera aproximación que la densidad es constante. Integrando se tiene en este caso:

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{z_1}^{z_2} -\rho g dz$$

A partir de este resultado, se observa que un incremento en la elevación ( $dz$ , *positivo*) corresponde a una disminución en la presión ( $dp$ , *negativo*). Siendo  $p_1$  y  $p_2$  las presiones en los puntos  $z_1$  y  $z_2$ , respectivamente, la ecuación, al resolver se tiene:

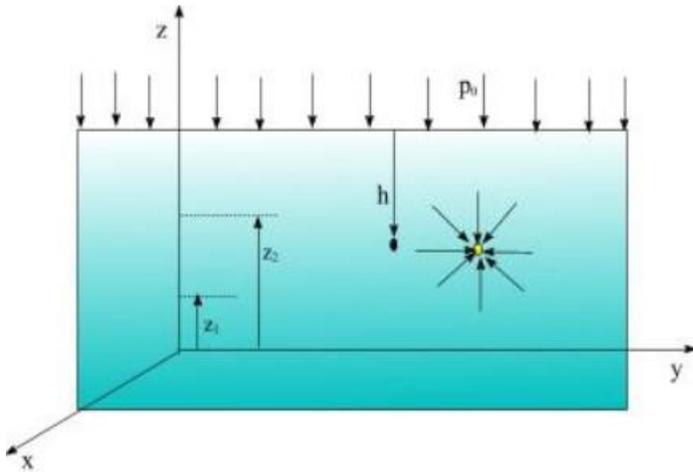
$$(p_2 - p_1) = -\rho g(z_2 - z_1)$$

Por otro lado, si el recipiente está abierto en la parte superior, o sea está abierto a la atmósfera, la presión a cualquier profundidad  $h = z_1 - z_2$  es:

$$P = P_0 + \rho gh$$

Donde  $P_0$  es la presión atmosférica,  $h$  es a profundidad medida a partir de la superficie libre. Ver figura 13.

**Figura 13:** Variación de presión con la profundidad.



**Principio de Pascal.** Debido a que la presión en un fluido sólo depende de la profundidad, cualquier incremento en la presión en la superficie se debe transmitir a cualquier punto en el fluido. Este efecto fue descubierto por primera vez por Blaise Pascal y se le conoce como *Principio de Pascal* y establece:

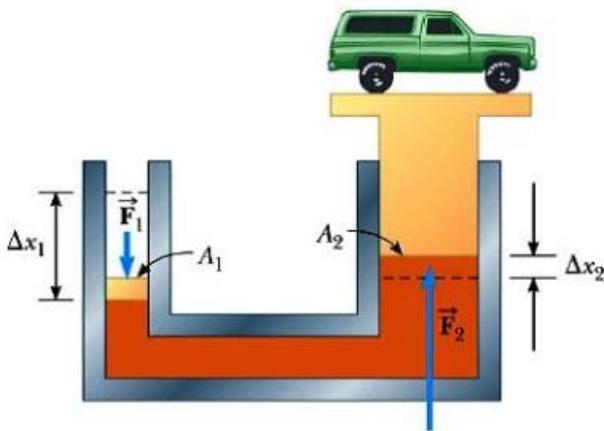
***“Un cambio en la presión aplicada a un fluido encerrado en un depósito se transmite íntegramente a cualquier punto del fluido y a las paredes del recipiente que lo contiene”***

### III.2 Prensa Hidráulica

Una de las aplicaciones más importantes del principio de pascal es la prensa hidráulica representada en la figura 14. Consiste en dos cilindros de diferentes diámetros  $d_1$  y  $d_2$  ( $d_1 \ll d_2$ ) interconectados y llenados con un fluido los que llevan émbolos de áreas  $A_1$  y  $A_2$ . Si al émbolo  $A_1$  se le aplica una fuerza  $F_1$  esta provocará una presión adicional en el fluido, presión que se transmite según la ley de pascal hasta el embolo de área  $A_2$  produciendo una fuerza  $F_2$  dada por:

$$P = \frac{F_1}{A_1} = \frac{F_2}{A_2}$$

**Figura 14:** presión hidráulica.



Puesto que  $d_1 \ll d_2$  entonces la fuerza  $F_2$  será mayor que  $F_1$ .

### **III.3- Paradoja de Pascal.**

En la figura 15 se muestra el agua en un recipiente formado por partes de diferentes formas. En una primera observación, pareciera que la presión en el recipiente mayor es más elevada y que como consecuencia de esta presión el agua deberá alcanzar mayor altura el recipiente más pequeño. Esto se conoce como *paradoja hidrostática*. La presión sólo depende de la

profundidad, por lo tanto, el líquido debe encontrarse a la misma altura en todas las partes del recipiente.

**Figura 15:** Paradoja de Pascal.



$$P_A = P_B = P_C = P_D$$

Lo anterior, da los fundamentos para resolver algunos problemas de interés, por ejemplo, los manómetros. Para esto es necesario definir algunos conceptos:

Hay que recordar que:

$$g = 9,81 \frac{m}{s^2}$$

$$g = 32,2 \frac{pie}{s^2}$$

Se define el **peso específico** como la cantidad de peso por unidad de volumen:  $\gamma = \rho * g =$

$$\frac{m * g}{V}$$

La **gravedad específica** es la razón de la densidad de una sustancia a la densidad del agua a 4°C. se denota por  $sg$ .

$$\gamma_w(4^\circ C) = 9,81 \frac{KN}{m^3}$$

$$\gamma_w(4^\circ C) = 62,4 \frac{lb}{pie^3}$$

$$\rho_w(4^\circ C) = 1000 \frac{Kg}{m^3} = 1,94 \frac{slug}{pie^3}$$

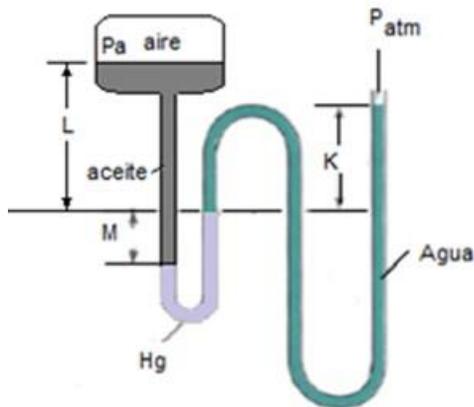
$$sg_{sust} = \frac{\rho_{sust}}{\rho_w(4^\circ C)} = \frac{\rho_{sust} * g}{\rho_w(4^\circ C) * g} = \frac{\gamma_{sust}}{\gamma_w(4^\circ C)}$$

$$\gamma_{sust} = \rho_{sust} * g = sg_{sust} * \rho_w(4^\circ C) * g = sg_{sust} * \gamma_w(4^\circ C)$$

### Problema 1

Determine una expresión para calcular el valor de la **presión manométrica** del aire al interior del estanque "Pa", si se conoce las dimensiones de las alturas verticales K, L y M y las densidades del mercurio (Hg), el Agua y el aceite. Ver figura 16. La presión atmosférica tiene valor  $P_{atm}$ .

Figura 16: Manómetro



### PROBLEMA 1: Solución

$$Pa + (M + L) * \rho_{aceite} * g = M * \rho_{Hg} * g + K * \rho_{H2O} * g + Patm$$

$$Pa = M * \rho_{Hg} * g + K * \rho_{H2O} * g - (M + L) * \rho_{aceite} * g + Patm$$

(absoluta) Sin Patm es manométrica:

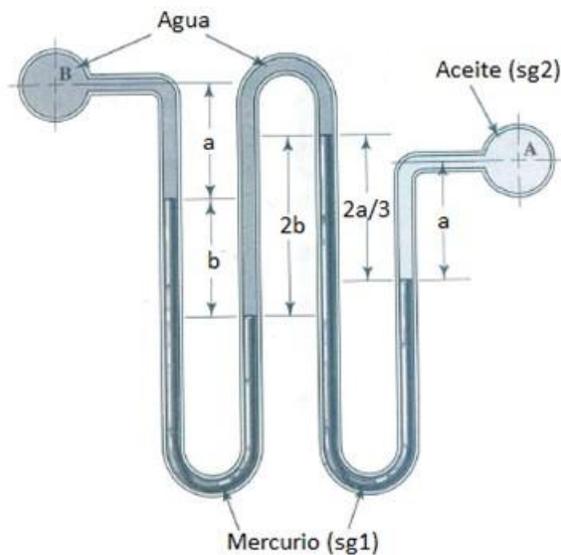
$$P_a = M * \rho_{Hg} * g + K * \rho_{H_2O} * g - (M + L) * \rho_{aceite} * g$$

### Problema 2:

La figura 17, presenta un fluido estático compuesto de Agua, aceite y mercurio. Se conocen las dimensiones a, b, c y los valores de sg1 y sg2. También es conocido  $\gamma_{agua}$ . El sistema está cerrado a la atmósfera.

Se desea determinar la diferencia PA – PB.

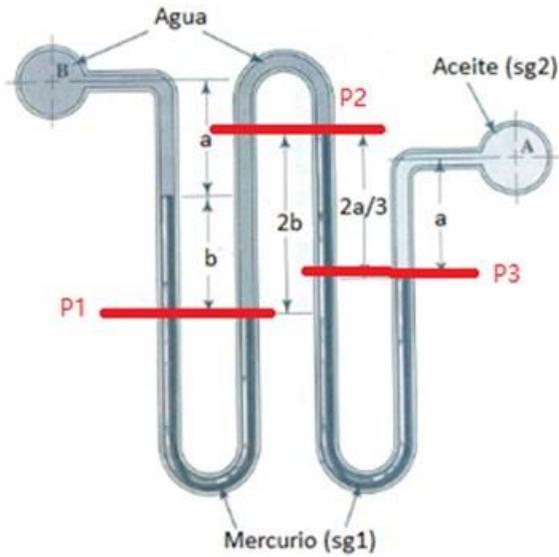
Figura 17: Manómetro, componentes y dimensiones.



### Solución Problema 2

Se definen niveles de presión P1, P2 y P3 como se ilustra en la figura 18 y se construyen ecuaciones que relacionan los datos:

**Figura 18:** solución gráfica indicando niveles de referencia en el manómetro.



$$P1 = b * sg_1 * \gamma_{agua} + a * \gamma_{agua} + P_B$$

$$P1 = 2b * \gamma_{agua} + P2$$

$$P3 = \frac{2a}{3} * sg_1 * \gamma_{agua} + P2$$

$$P3 = a * sg_2 * \gamma_{agua} + P_A$$

Luego en el sistema de ecuaciones reduce las variables auxiliares multiplicando convenientemente algunas de las ecuaciones por -1:

Sumando todas las ecuaciones, resulta:

$$-P1 + P1 - P3 + P3 = -b * sg_1 * \gamma_{agua} - a * \gamma_{agua} - P_B + 2b * \gamma_{agua} + P2$$

$$-\frac{2a}{3} * sg_1 * \gamma_{agua} - P2 + a * sg_2 * \gamma_{agua} + P_A$$

$$0 = -b * sg_1 * \gamma_{agua} - a * \gamma_{agua} - P_B + 2b * \gamma_{agua} - \frac{2a}{3} * sg_1 * \gamma_{agua} + a * sg_2 * \gamma_{agua} + P_A$$

Finalmente:

$$b * sg_1 * \gamma_{agua} + a * \gamma_{agua} - 2b * \gamma_{agua} + \frac{2a}{3} * sg_1 * \gamma_{agua} - a * sg_2 * \gamma_{agua} = P_A - P_B$$

**Problema 3:**

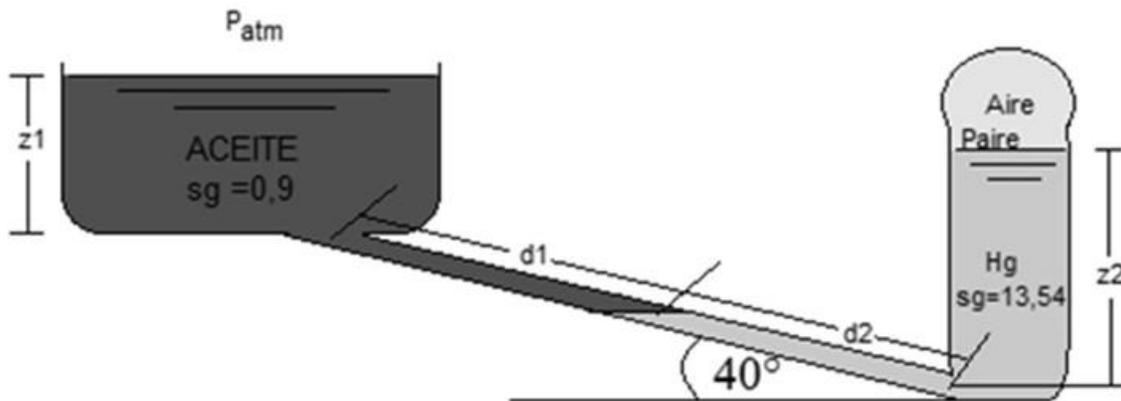
Se tiene un contenedor de aceite, abierto a la atmósfera, conectado por una tubería a otro contenedor lleno de mercurio, cuya superficie se contacta con un balón de aire a presión “P<sub>aire</sub>” igual a dos veces la presión atmosférica. En la tubería se observa la separación de ambos fluidos.

Determine el valor de la altura “z2” si se conocen las dimensiones y geometría del problema según indica la figura 19.

Dimensiones: z1 = 7 m; d1 = 5 m, d2 = 2 m

P atmosférica local = 101 KPa

Figura 19: Estanque del problema 3.



$$\gamma_{agua} = 9,81 \left[ \frac{KN}{m^3} \right]$$

Solución problema 3:

$$P_{atm} + \gamma_{aceite} (z1 + d1 * Sen[40^\circ]) + \gamma_{Hg} * d2 * Sen[40^\circ] = \gamma_{Hg} * z2 + P_{aire}$$

$$\frac{P_{atm} - P_{aire} + \gamma_{aceite} (z1 + d1 * Sen[40^\circ]) + \gamma_{Hg} * d2 * Sen[40^\circ]}{\gamma_{Hg}} = z2$$

$$\frac{P_{atm} - 2 P_{atm} + \gamma_{aceite} (z1 + d1 * Sen[40^\circ])}{\gamma_{Hg}} + d2 * Sen[40^\circ] = z2$$

$$\gamma_{aceite} = \gamma_{agua} * s\gamma_{aceite}$$

$$\gamma_{Hg} = \gamma_{agua} * s\gamma_{Hg}$$

$$\frac{P_{atm} - 2 P_{atm} + \gamma_{agua} * s\gamma_{aceite} (z1 + d1 * Sen[40^\circ])}{\gamma_{agua} * s\gamma_{Hg}} + d2 * Sen[40^\circ] = z2$$

$$\frac{P_{atm} - 2 P_{atm}}{\gamma_{agua} * s\gamma_{Hg}} + \frac{s\gamma_{aceite} (z1 + d1 * Sen[40^\circ])}{s\gamma_{Hg}} + d2 * Sen[40^\circ] = z2$$

$$\frac{- 101 \left[ \frac{KN}{m^2} \right]}{9,81 \left[ \frac{KN}{m^3} \right] * 13,54} + \frac{0,9 * ( 7m + 5m * Sen[40^\circ])}{13,54} + 2m * Sen[40^\circ] = z2$$

$$-0,76 m + 0.6789 m + 1,2855 m = z2$$

$$1,2044 m = z2$$

#### **IV. Fases de una sustancia pura.**

Una fase se identifica como un arreglo molecular distinto, homogéneo en su totalidad y separado de las demás fases por medio de superficies identificables. Por ejemplo, el agua y el hielo, estas son fácilmente identificables.

A nivel molecular, los enlaces moleculares del estado sólido son más fuertes que el estado líquido y este que el estado gaseoso.

En las moléculas del sólido existen pequeñas distancias intermoleculares, las fuerzas de atracción entre las moléculas son grandes y las mantienen fijas dentro del sólido.

En las moléculas del líquido es similar al estado sólido únicamente que las moléculas ya no mantienen posiciones fijas entre si y pueden rotar y trasladarse libremente. En un líquido las fuerzas intermoleculares son más débiles con relación a un sólido, pero son fuertes en comparación con los gases.

En la fase gaseosa las moléculas están bastante apartadas unas de otras y no hay un orden molecular. Las moléculas del gas se mueven al azar, en continuo choque entre sí y con las paredes del recipiente que las contienen. Las fuerzas moleculares son muy pequeñas, en particular en bajas densidades, y las colisiones son la única interacción entre las moléculas. Las moléculas en estado gaseoso tienen un nivel de energía bastante mayor que en la fase líquida o sólida, o sea que el gas debe liberar una gran cantidad de energía antes de que pueda congelarse o condensarse.

Una sustancia pura puede existir en diferentes fases dependiendo del proceso, por ejemplo, en la caldera existe agua líquida y vapor; un refrigerante en un condensador existe inicialmente como vapor, luego como líquido.

#### IV.1 Líquido subenfriado y líquido saturado.

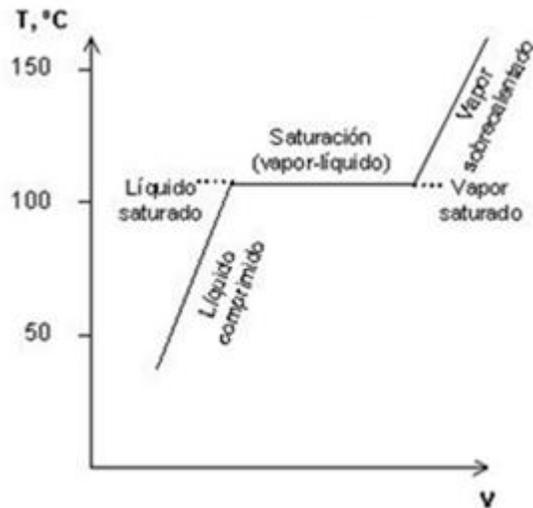
El agua adentro de un cilindro-pistón a 20°C y 1 atm. Existe como **líquido subenfriado o líquido comprimido**, lo que significa que no está a punto de evaporarse. Al transferir calor a este VC (volumen de control) el agua aumenta por ejemplo a 20°C por lo cual el agua líquida tendrá cierta expansión aumentando su volumen específico y el embolo se moverá ligeramente hacia arriba. Durante este proceso la presión del cilindro permanece constante en 1 atm. En este caso el agua sigue siendo líquido comprimido, pues no ha empezado a evaporarse.

Conforme se transfiere más calor, la temperatura aumentará hasta 100°C. En este punto el agua sigue siendo un líquido, pero cualquier aumento de calor (no temperatura) causará algo de evaporación en el líquido. Este líquido que está a punto de evaporarse se le llama **líquido saturado**.

#### IV.2 Vapor saturado y vapor sobrecalentado.

En el VC anterior, al iniciarse la ebullición, la temperatura se detendrá hasta que el líquido se evapora completamente; media vez la presión se mantenga constante. Si en este punto se pierde calor al exterior, se inicia una leve condensación del vapor. Un vapor a punto de condensarse se le llama **vapor saturado**. Media vez el proceso de evaporación se alcanza completamente existe una sola fase de vapor y al llegar a este punto, una adición de calor ocasionará un aumento de temperatura y del volumen específico. Si la temperatura la llevamos hasta 332 °C y si transferimos calor a los alrededores o se pierde calor, la temperatura descenderá, pero no necesariamente ocurrirá condensación; únicamente hasta que la temperatura baje a 100°C a 1 atm. De presión. Un vapor que no está a punto de condensarse se denomina **vapor sobrecalentado**. El proceso de cambio de fase a presión constante se representa en el diagrama T-V de la figura 20.

**Figura 20:** Diagrama T-V.



### **IV.3 Temperatura de saturación y presión de saturación.**

El término “el agua empieza a hervir a 100 °C”; es incorrecto; pues el agua hierve a 100°C a 1 atmósfera de presión. El agua en el VC anterior si inició el proceso de evaporación a 100°C; pero debido a que el émbolo mantuvo una presión constante de 1 atmósfera. Si la presión en el émbolo se elevara a 500 KPa, el agua empezaría a hervir a 151.9°C. La temperatura a la cual el agua empieza a hervir depende de la presión.

A cierta presión, la temperatura a la cual una sustancia pura cambia de fase se le llama **temperatura de saturación,  $T_{sat}$** .

A cierta temperatura, la presión a la cual una sustancia pura cambia de fase se le llama **presión de saturación,  $P_{sat}$** .

Las tablas de presión de saturación que muestran la presión de saturación a varias temperaturas o temperatura de saturación contra la presión se encuentran disponibles para cualquier sustancia pura y se denomina **curva de saturación de líquido-vapor**.

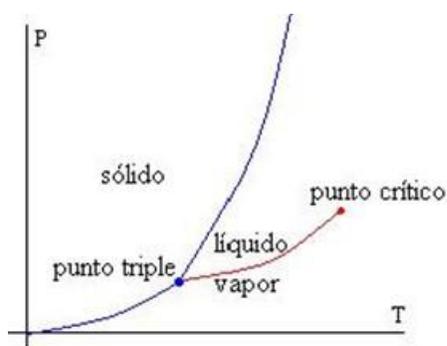
La cantidad de energía absorbida o generada durante un proceso de cambio de fase se denomina **calor latente**.

Específicamente, la cantidad de energía absorbida durante el proceso de fusión se llama **calor latente de fusión** y equivale a la energía liberada durante la congelación.

La cantidad de energía absorbida durante el proceso de vaporización se denomina **calor latente de vaporización**, y es equivalente a la cantidad de energía liberada durante la condensación.

El comportamiento de una sustancia pura respecto a sus diferentes fases – sólido-líquido-gaseoso – se representa en los diagramas de equilibrio P-T. Ver figura 21. Los principios básicos presentados en los procesos de cambio de fase líquido-vapor se aplican del mismo modo a los procesos de cambio de fase sólido-líquido-vapor.

**Figura 21:** Diagrama P-T.



#### **IV.4- Evaporación.**

Si se calienta un líquido se incrementa la energía cinética media de sus moléculas. Las moléculas cuya energía cinética es más elevada y que están cerca de la superficie del líquido escapan y darán lugar a la fase de vapor.

Si el líquido está contenido en un recipiente cerrado, algunas moléculas del vapor seguirán el camino inverso chocando con la superficie del líquido e incorporándose a la fase líquida. Se establece un equilibrio dinámico cuando el número de moléculas que se escapan del líquido sea igual (en valor medio) al número de moléculas que se incorporan al mismo. Decimos entonces, que tenemos vapor saturado a la temperatura  $T$ , y la presión parcial que ejercen las moléculas de vapor a esta temperatura se denomina presión de vapor  $P_v$ .

La presión de vapor de una sustancia depende solamente de la temperatura y no del volumen; esto es, un recipiente que contiene líquido y vapor en equilibrio a una

temperatura fija, la presión es independiente de las cantidades relativas de líquido y de vapor presentes.

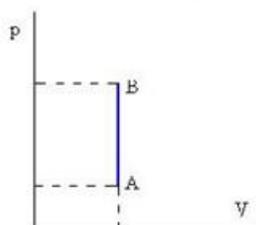
La temperatura de ebullición es aquella a la cual la presión de vapor es igual a la presión exterior. La presión de vapor del agua es igual a 1 atmósfera a la temperatura de 100°C.

#### **IV.5 Introducción a los procesos termodinámicos.**

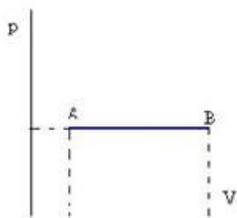
Dependiendo de la variable termodinámica que es constante, los procesos se definen de acuerdo con las siguientes posibilidades, como se ilustra en la figura 22.

**Figura 22:** Proceso termodinámicos.

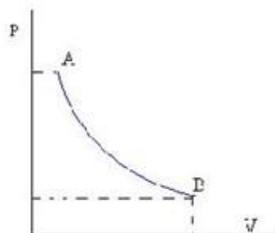
**Proceso a volumen constante (isócora)**



**Proceso a presión constante (isobara)**



**Proceso a temperatura constante (isoterma) o Proceso adiabático (aislado)**



#### **IV.6 Fases termodinámicas del agua.**

Normalmente, una sustancia experimenta un cambio de temperatura cuando absorbe o cede calor al ambiente que le rodea. Sin embargo, cuando una sustancia cambia de fase absorbe o cede calor sin que se produzca un cambio de su temperatura. El calor  $Q$  que es necesario aportar para que una masa  $m$  de cierta sustancia cambie de fase es igual a  $Q = mL$ ; donde  $L$  se denomina calor latente de la sustancia y depende del tipo de cambio de fase. Si no existe cambio de fase en el calentamiento o enfriamiento, la energía cedida o absorbida se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:  $Q = mcp\Delta T$ ; donde  $cp$  es el calor específico a presión constante.

Por ejemplo, para que el agua cambie de sólido (hielo) a líquido, a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  se necesitan  $334 \times 10^3$  J/kg. Para que cambie de líquido a vapor a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  se precisan  $2,260 \times 10^3$  J/kg.

Los cambios de estado se pueden explicar de forma cualitativa del siguiente modo:

En un sólido los átomos y moléculas ocupan las posiciones fijas de los nudos de una red cristalina. Un sólido tiene en ausencia de fuerzas externas un volumen fijo y una forma determinada.

Los átomos y moléculas vibran, alrededor de sus posiciones de equilibrio estable, cada vez con mayor amplitud a medida que se incrementa la temperatura. Llega un momento en el que vencen a las fuerzas de atracción que mantienen a los átomos en sus posiciones fijas y el sólido se convierte en líquido. Los átomos y moléculas siguen unidos por las fuerzas de atracción, pero pueden moverse unos respecto de los otros, lo que hace que los líquidos se adapten al recipiente que los contiene, pero mantengan un volumen constante.

Cuando se incrementa aún más la temperatura, se vencen las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los átomos y moléculas en el líquido. Las moléculas están alejadas unas de las otras, se pueden mover por todo el recipiente que las contiene y solamente interaccionan cuando están muy próximas entre sí, en el momento en el que chocan. Un gas adopta la forma del recipiente que lo contiene y tiende a ocupar todo el volumen disponible.

## **IV.7 Diagramas termodinámicos.**

### **IV.7.1 Diagrama presión-temperatura.**

Se le conoce también como diagrama de fases; ya que determina en qué condiciones prevalece cada una de las fases [líquida, sólida y vapor]. Para definir el estado de un gas o vapor se debe definir únicamente dos propiedades intensivas independientes [presión y temperatura, presión y calidad, temperatura y calidad, entalpía y calidad, entalpía y entropía, etc.].

En el diagrama de fases se puede observar el punto triple, que es aquel en el cual pueden coexistir los tres estados en equilibrio [sólido, líquido y vapor].

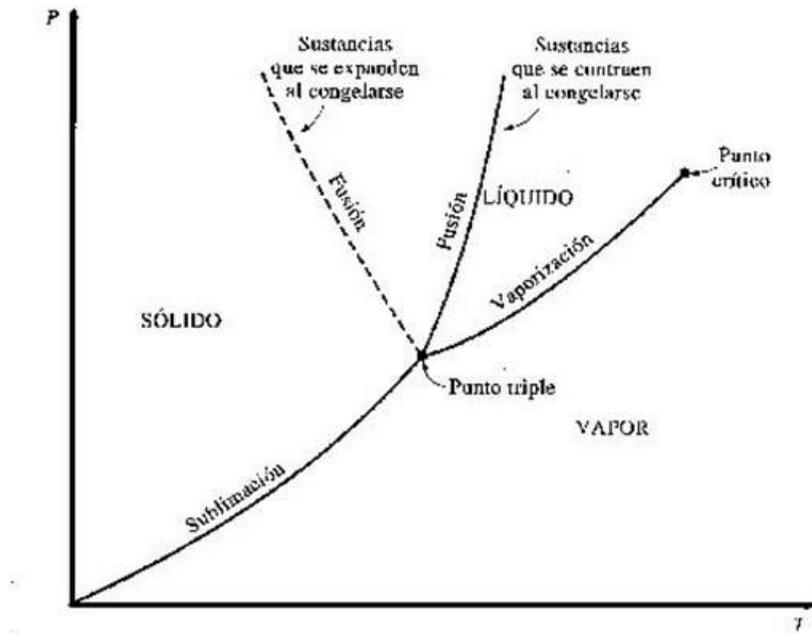
Se muestra también el punto o estado crítico, que es aquel en el cual arriba de él es imposible una transformación de fase.

La curva que separa la fase líquida de la fase vapor recibe el nombre de curva de evaporación. Esta curva tiene como extremo superior el punto crítico; se le llama también curva del punto de ebullición. La pendiente de la curva de evaporación es positiva para cualquier sustancia pura compresible, lo que significa que la temperatura a la cual el líquido alcanza la ebullición aumenta al incrementarse la presión.

La curva que separa la fase sólida de la líquida recibe el nombre de curva de fusión o curva de congelación; constituye el comportamiento: sólido-líquido. La pendiente de esta curva en el caso de una sustancia que se contrae durante la congelación es positiva. El agua se expande durante la congelación o sea que la pendiente de la curva es negativa, lo que significa que el punto de fusión del hielo disminuye conforme aumenta la presión.

La curva que separa la fase sólida de la fase gaseosa se llama curva de sublimación y constituye la proyección de la región sólido-vapor. La pendiente de esta curva es positiva para todas las sustancias simples compresibles. Un sólido se puede sublimar [cambio de estado gaseoso a vapor] solo cuando se encuentra a una presión y temperatura menores que la correspondiente al punto triple.

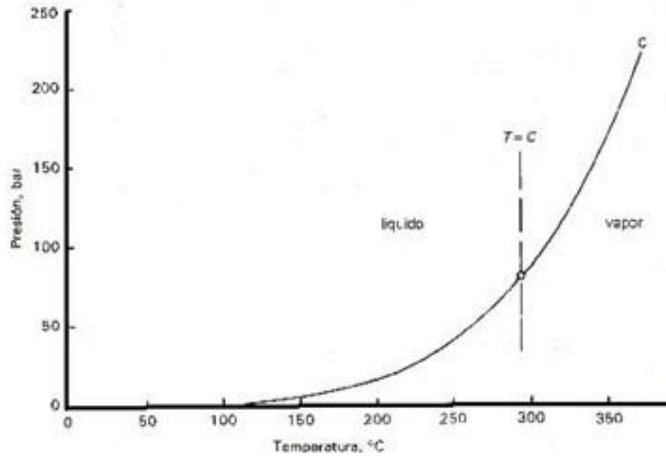
**Figura 23:** Diagrama P-T, cambios de estado.



#### **IV.7.2 Diagrama de Cox.**

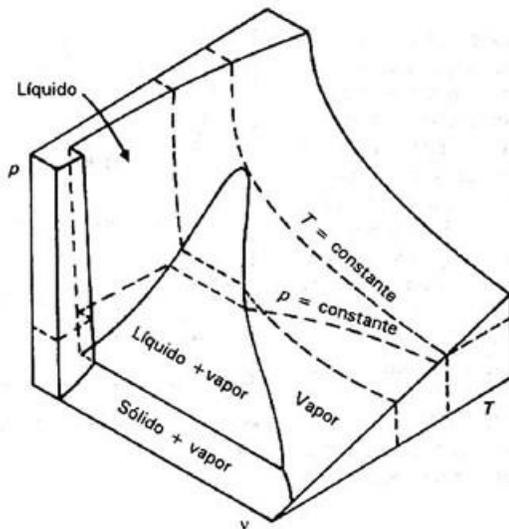
Una sustancia pura compresible en equilibrio, se define su estado conociendo únicamente una variable intensiva independiente; esta puede ser la presión o temperatura; a continuación, se presenta el diagrama p-T [Diagrama de Cox] que relaciona la presión de vapor con la temperatura. La presión de vapor [Presión de equilibrio], para cualquier sustancia pura compresible puede determinar también mediante la ecuación de Antoine. A continuación, se presenta el diagrama p-T correspondiente al vapor de agua, en la figura 24.

**Figura 24:** Diagrama P-T del agua.



La figura 25 representa esquema de superficies p-v-T para sustancias simples compresibles:

**Figura 25:** Diagrama 3D P,V,T

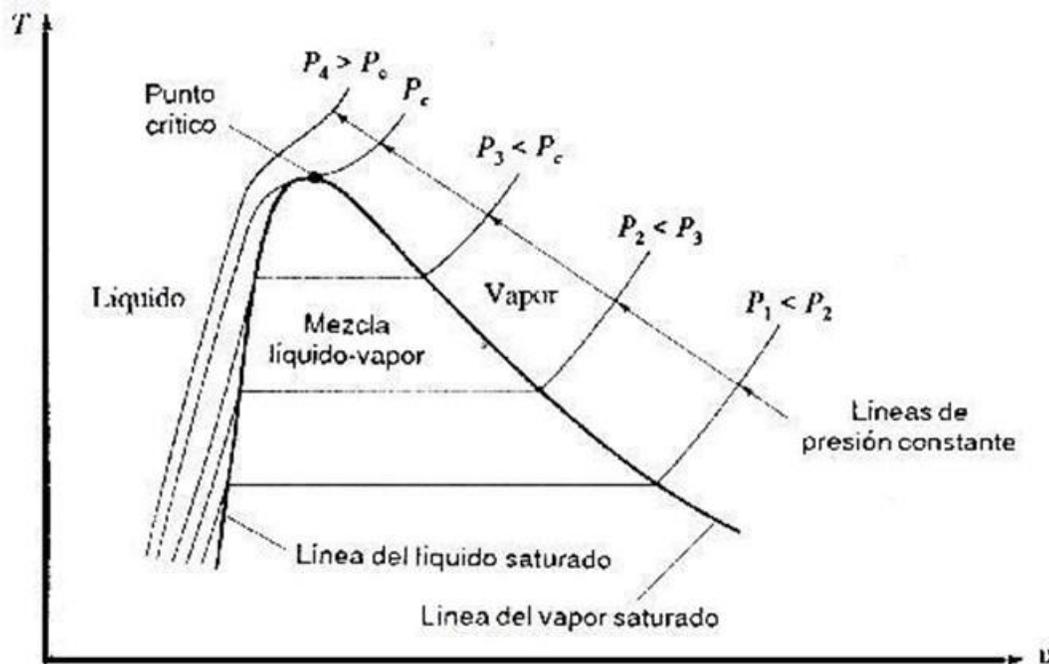


#### **IV.8 Diagrama temperatura-volumen específico.**

La gráfica de la figura 9, corresponde a un diagrama T-v donde se muestra la curva de saturación y las isóbaras. Al agregar calor a presión constante se convierte la sustancia de líquido saturado a vapor saturado a temperatura constante [Por ser un proceso de equilibrio: presión y temperatura constante].

Si la sustancia es un líquido subenfriado se observa que las isóbaras son muy cercanas entre sí, ante todo que en la realidad las isobaras del lado del líquido subenfriado son más cercanas; por esta razón un estado de líquido comprimido se puede aproximar a un estado de líquido saturado a la misma temperatura.

**Figura 26:** Diagrama T-v.



Debido a que la evaporación a presión constante se efectúa también a temperatura constante; existe cambio de volumen debido a la formación de la fase vapor. Si la sustancia [sistema], inicia el proceso de evaporación, la mayor parte es líquido y una pequeña porción es vapor; obteniéndose en ese punto del sistema un vapor con baja calidad [x = calidad, lb vapor/lb totales], si nuestro sistema se encuentra cerca de la curva de vapor saturado, se tendrá una porción bastante grande de vapor en relación con el líquido existente en ese punto [Tratándose de un vapor de alta calidad; lb vapor/lb totales]. Al llegar el sistema a la curva de vapor saturado, este corresponde a un vapor con calidad 1 [1 lb vapor/1 lb total] o calidad del 100% o sea únicamente vapor [Vapor seco].

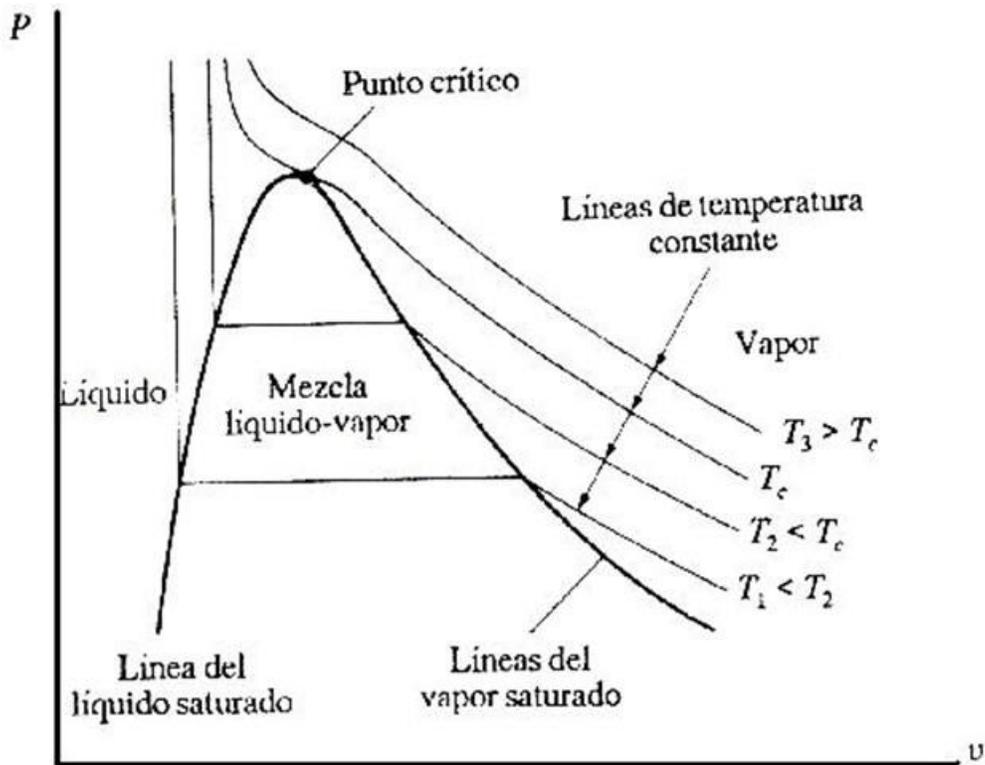
En el punto crítico, los volúmenes específicos adquieren el mismo valor. Se puede observar en el diagrama T-v que el cambio de volumen a temperatura constante, debido a un cambio

de presión, es mayor para un vapor que para un líquido; esto se debe a que el vapor es mucho más compresible que el líquido.

#### IV.9 Diagrama de presión-volumen específico.

La figura 27 corresponde a un diagrama p-v. En la región de equilibrio líquido-vapor que en la evaporación inicia como líquido saturado y termina como vapor saturado se realiza a presión y temperatura constante e incremento en el volumen específico; obteniéndose en la trayectoria de líquido saturado a vapor saturado; un sistema con una calidad determinada desde cero hasta uno o 100%. El comportamiento de este diagrama es similar al del diagrama anterior.

Figura 27: Diagrama P-v



#### IV.10 Tabla de propiedades termodinámicas.

Las relaciones entre las propiedades termodinámicas de las sustancias puras compresibles se representan por medio de tablas. Las relaciones termodinámicas de los vapores puros se representan en tablas de vapor saturado [Sistema en región de líquido saturado, mezcla vapor-líquido o vapor saturado] y tablas de vapor sobrecalentado [Sistema en región de sobrecalentamiento].

##### IV.10.1 Líquido y vapor saturados.

Representan estados de equilibrio como líquido y como vapor seco. El subíndice f se utiliza para líquido saturado y el subíndice g para vapor saturado. En el caso de una mezcla líquido vapor, la entalpía, volumen específico o entropía resultante [o sea el valor total del sistema en un estado específico entre el líquido y vapor saturados], se designará por el estado correspondiente al sistema; vgr: entalpía en estado 2 =  $h_2$ , volumen específico en estado 1 =  $v_1$ , etc. En estos puntos [Mezcla vapor-líquido en equilibrio], la diferencia se designa por el subíndice fg, vgr: la diferencia en el volumen específico se designa como  $v_{fg}$ , la diferencia entre los valores entálpicos se designa por  $h_{fg}$ . La entalpía de evaporación se designa como  $h_{fg}$ .

##### IV.10.2 Mezcla saturada líquido-vapor.

Durante el proceso de evaporación, la sustancia existe como líquido y como vapor en equilibrio, dependiendo de la cantidad de líquido y de vapor, **así será la calidad del vapor**, la cual se define como las libras [Kilogramos] de vapor por libras [Kilogramos] totales y puede expresarse en porcentaje o unitario.

$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{Total}}$$

Donde:  $m_{Total} = m_{líquido} + m_{vapor} = m_f + m_g$

En la región de equilibrio cambia la cantidad de líquido y de vapor; así como el volumen específico, la energía interna, la entalpía y la entropía, pero no la temperatura y la presión debido a que se tratan de condiciones de equilibrio. Si se considera una cámara que

contenga una mezcla saturada de líquido y vapor, se establece:  $v = v_f + v_g$ , con lo cual y las ecuaciones anteriores:

$$v = v_f + x(v_g - v_f)$$

Utilizando una abreviación en símbolos de:  $(v_g - v_f) = v_{fg}$  se obtiene

$$v = v_f + xv_{fg}$$

Mientras que la energía interna específica se expresa por:

$$u = u_f + xu_{fg}$$

y la entalpía específica:

$$h = h_f + xh_{fg}$$

#### **IV.10.3 Líquido comprimido.**

En la literatura no se dispone de muchos datos para líquido comprimido [Tabla propiedades del aire], como los líquidos prácticamente no son compresibles, se considera al líquido comprimido como un líquido saturado a la temperatura dada.

Un líquido comprimido puede ser caracterizado por:

Presiones superiores ( $P > P_{\text{saturación}}$  a T dada)

Temperaturas menores ( $T < T_{\text{saturación}}$  a P dada)

Volúmenes específicos menores ( $v < v_f$  a P o T dada)

Energías internas menores ( $u < u_f$  a P o T dada)

Entalpías menores ( $h < h_f$  a P o T dada)

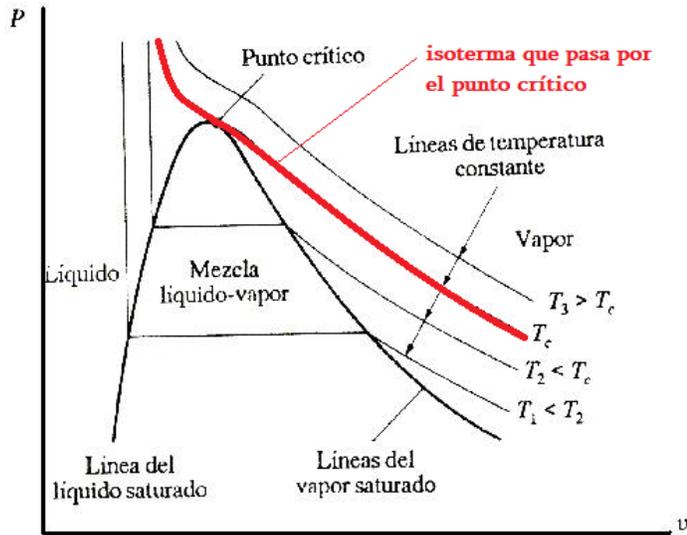
#### **IV.11 Cálculo de puntos críticos.**

Se desea determinar el punto crítico en el caso del gas de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{v}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad \text{donde } \bar{V} = \frac{V}{n}$$

A continuación, se calcula el punto crítico de un gas. Para esto se acomoda la expresión pensando en un diagrama P-V, donde la ecuación de estado da cuenta de las distintas isothermas como se observa en la figura 28.

**Figura 28:** Calculo de punto crítico en un gas.



En el punto crítico, se tiene una condición matemática de punto de inflexión.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Las condiciones de punto de inflexión son:

Sea  $\bar{V} = v$

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

Derivando se tiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (*)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} \quad (**)$$

Si se amplifica la ecuación (\*) por  $\left(\frac{2}{v-b}\right)$  se obtiene una igualdad entre \* y \*\* que puede aprovecharse para despejar el volumen crítico V:

$$\frac{RT}{(v-b)^2} \left(\frac{2}{v-b}\right) = \frac{2a}{v^3} \left(\frac{2}{v-b}\right)$$

Pero también de (\*\*)

$$\frac{2RT}{(v-b)^3} = \frac{6a}{v^4}$$

Luego

$$\frac{2a}{v^3} \left(\frac{2}{v-b}\right) = \frac{6a}{v^4}$$

$$2v = 3(v-b)$$

$$v_c = 3b$$

Se reemplaza  $V=3b$  en (\*) y se obtiene:

$$0 = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$T_c = \frac{2a(v-b)^2}{Rv^3} = \frac{2a(3b-b)^2}{R(3b)^3} = \frac{2a \cdot 4b^2}{R27b^3} = \frac{8a}{27Rb}$$

Se usan ambos resultados y se usan en la ecuación de estado, derivando la presión crítica:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$P = \frac{R \frac{8a}{27Rb}}{3b-b} - \frac{a}{(3b)^2}$$

$$P_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

#### IV.12 Ecuaciones de Estado.

En el transcurso de estos escritos se han revisado algunas ecuaciones de estado principalmente para gases. Se ha revisado la ecuación del gas ideal y de gases reales.

Una ecuación de estado es una relación funcional de las variables termodinámicas, como, por ejemplo:

$$T = f(P, V, n_1, n_2, \dots)$$

Si el sistema es heterogéneo, cada fase tendrá su propia ecuación de estado. La ecuación de gas ideal es una ecuación de estado ya que relaciona en forma analítica variables de estado.

Como hay varias variables, se suele hacer curvas de nivel dejando variables fijas (o constantes) de manera de facilitar la visualización en 2D.

Si la temperatura es constante las gráficas se llaman isotermas y los procesos en estudio se denominan isotérmicos. Si la presión es fija las gráficas se denominan isóbaras y los procesos isobáricos. En el caso de volumen constante se denomina a estas curvas isócoras y se habla de isocóricos.

El volumen se suele representar de forma intensiva dividiéndolo por masa o por mol. De esta forma se definen dos variables:

$$\text{Volumen molar: } \bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{\text{volumen}}{\text{moles}}$$

$$\text{Volumen específico } v = \frac{V}{m} = \frac{\text{volumen}}{\text{masa}} = \frac{1}{\text{densidad}}$$

Es evidente que no existe ecuación de estado si el sistema no se encuentra en equilibrio ya que dichos estados no pueden describirse en función de variables termodinámicas.

Se puede imaginar la ecuación de estado escrita de la forma:  $V = f(T, P)$ .

Podría haberse elegido otras funciones, por ejemplo:  $P = g(T, V)$  o  $T = h(V, P)$ .

Ya veremos que solo basta con una de estas tres funciones para poder definir el problema en estudio. Nos quedaremos con la primera función descrita.

$V = f(T, P)$ , luego por medio de diferenciación se establece:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Lo anterior se lee “variación de volumen respecto a temperatura a presión constante, por variación de presión más la variación de volumen respecto de la presión a temperatura constante por la variación de presión”.

Lo anterior puede entenderse como dos experimentos.

- a) Como varía el volumen respecto de la temperatura a temperatura constante.
- b) Como varia el volumen respecto de la presión a temperatura constante.

Se define el coeficiente medio de dilatación como la variación de volumen por unidad de volumen respecto de la variación de la temperatura.

Y el módulo de compresibilidad medio que es la variación de presión respecto de la variación de volumen por unidad de volumen.

Si se escribe de forma infinitesimal es posible definir:

El coeficiente de dilatación isobárico:  $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Así  $\beta = f(T, P)$  que en general tiene una dependencia de la temperatura que es más significativa que su dependencia de la presión.

Del mismo modo se define el módulo de compresibilidad isotérmica (B).

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

También es posible definir el coeficiente de compresibilidad (K) definido por:

$$K = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

En general B y K varían poco con T y P experimentalmente, por lo que muchas veces se asumen constantes.

A esta altura es necesario recordar algunos resultados que provienen de la matemática:

Es necesario recordar que si existe una función  $f(x, y, z)$  diferenciable, entonces se cumple:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Lo anterior puede utilizarse en nuestra función de estudio, para las variables P, T y V.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Pero  $B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  y  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Luego es muy fácil demostrar que:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \beta B$$

Usemos ahora una función  $P = g(T, V)$ :

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

Dado los resultados anteriores es fácil concluir:

$$dP = \beta B dT - \frac{B}{V} dV$$

Adicionalmente, si el volumen es constante  $dV = 0$

Y se tiene:

$$dP_V = \beta B dT$$

Tanto  $\beta$  como B, son constantes físicas cuyo valor es poco sensible a variaciones de temperatura.

El siguiente problema explica una aplicación de este resultado.

Problema:

Se mantiene a volumen constante una masa de mercurio a presión de 1 atmósfera y a temperatura de 0°C. Se eleva su temperatura posteriormente hasta 10°C. ¿Cuál es la presión final?

Se conoce:

$$\beta_{Hg} = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$B_{Hg} = 0,250 \cdot 10^{12} \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$$

Solución.

$$dP_V = \beta B dT$$

$$P_f - P_i = \beta B (T_f - T_i)$$

$$P_f - P_i = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 0,250 \cdot 10^{12} \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} \cdot (10 - 0)^\circ\text{C} = 4,525 \cdot 10^8 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} = 452,5 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$$

$$P_f - 1 \text{ atm} = 452,5 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} * \frac{1 \text{ atm}}{1,01 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}} = 448,02 \text{ atm}$$

$$P_f = 448.02 + 1 \text{ atm} = 449.02 \text{ atm}$$

Podemos ver a continuación otro ejemplo con la ecuación de estado de hilos estirados.

#### **IV.12.1 Hilos Estirados.**

Un hilo estirado en general se obtiene a presión constante, a la presión atmosférica y se considera adicionalmente que su variación volumétrica al esturarse es despreciable. En general para su descripción termodinámica se utilizan tres variables:

- 1) Tensión  $F$  (dinas)
- 2) Longitud  $L$  (cm)
- 3) Temperatura  $T$  (K)

Para un hilo a temperatura constante que no sobrepase el límite de elasticidad, se cumple la ley de Hooke:

$$F = cte(L - L_0)$$

donde  $L_0$  es la longitud de un hilo no sometido a tensión.

Haciendo el cálculo infinitesimal para la longitud se tiene:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T dF$$

Se define el coeficiente medio de dilatación lineal que es la variación de longitud por unidad de longitud sobre la variación de temperatura.

Del mismo modo, se define el módulo medio de Young que es el cambio de tensión por unidad de sección sobre el cambio de longitud por unidad de longitud.

Se define en forma infinitesimal dos constantes físicas. La primera es el coeficiente de dilatación lineal  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$$

Y el módulo de Young isotérmico ( $Y$ ) como sigue:

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

Donde "A" es la sección del hilo.

Usando la igualdad matemática ya vista:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

Se tiene entonces:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = - \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \text{ y finalmente es demostrable fácilmente que:}$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = -\alpha AY$$

De este modo, es posible usar las funciones de estado y proponer experimentos de forma "inteligente" del mismo modo que plantear constantes físicas de utilidad proponiendo modelos.

## **V. Formas de Energía.**

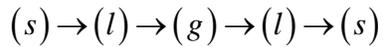
### **V.1 Trabajo.**

En general, es posible generalizar el concepto de trabajo mecánico:

$$dW_{1 \rightarrow 2} = d(PV) = PdV + VdP$$

- a) Los gases son muy sensible a las variaciones de volumen
- b) Los líquidos son muy sensible a las variaciones de presión.

Existen zonas en intervalos de temperatura que es preciso considerar:



El primer proceso:  $(s) \rightarrow (l) \rightarrow (g)$ . Las etapas:  $(s) \rightarrow (l)$  se conoce como fusión y la etapa  $(l) \rightarrow (g)$  es la vaporización (este proceso de vaporización consta de dos procesos físicos: evaporación y ebullición). Cuando nos movemos de izquierda a derecha, es decir:  $(s) \rightarrow (l) \rightarrow (g)$ , hablamos de procesos endotérmicos (es decir, es preciso suministrar energía para que estos ocurran). En cambio, los procesos inversos:  $(g) \rightarrow (l) \rightarrow (s)$  corresponde a procesos exotérmicos (liberación de calor).

a) Absorción de calor:  $+Q$

b) Liberación de calor:  $-Q$

El calor, asociado a procesos de izquierda a derecha y de derecha a izquierda, son tales que para sistemas aislados (reversibles), la energía interna total debe ser una constante.  $(+Q) + (-Q) = 0$ . Lo anterior refuerza la idea general que no es posible crear como tampoco aniquilar la energía total de un sistema. No olvidar que, en el caso de un sistema aislado, la energía total debe ser una constante.

## **V.2 Energía total de un sistema.**

Por notación se suele utilizar "U" para denotar a la energía interna que es la energía relacionada a los enlaces moleculares y los sistemas que conforman o bien a su constitución atómica.

La energía total de un sistema por lo tanto es:

$$E_{TOTAL} = U + E_{cinetica} + E_{potencial}$$

En general en sistemas cerrados un cambio de la energía total se asocia a su energía interna. Las únicas dos formas de interacción con un sistema cerrado que pueden afectar la energía del sistema son la transferencia de calor y el trabajo.

La energía mecánica es la forma de energía que se puede convertir en trabajo mecánico de modo directo mediante un dispositivo mecánico denominado turbina. Una bomba transfiere energía mecánica a un fluido al elevar la presión de éste y la turbina hace lo opuesto, extrayendo energía mecánica del fluido, disminuyendo su presión.

Existen distintos tipos de trabajo. El trabajo eléctrico, el trabajo flecha (revoluciones de motor), el trabajo de un resorte o el trabajo superficial (tensión superficial).

En general se define eficiencia de la energía como:

$$Eficiencia = \frac{Salida Deseada E^\circ}{Salida Requerida E^\circ}$$

Por ejemplo, para un calentador de agua se tiene:

$$eficiencia = \frac{E^\circ \text{ para lograr el agua caliente}}{E^\circ \text{ suministrada por la red electrica para funcionar el calentador}}$$

### **V.3 Concepto de trabajo.**

Es representado por una integral de línea (depende de la trayectoria que escojamos).

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{r} \text{ (en esta integral aparece un producto punto o escalar: } \vec{F} \cdot d\vec{r} = Fr \cos \alpha \text{ .)}$$

Sí los módulos de fuerza y desplazamiento son tales que se cumple: Ambos vectores presentan la misma dirección y sentido). La dirección es la curva sobre la cual se aloja el vector y el sentido lo entrega la flecha). En nuestro caso, los vectores que representan la fuerza y el desplazamiento tienen la misma dirección e igual sentido. En este caso el ángulo  $\alpha$  es cero grados y en consecuencia:  $\cos 0 = 1$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_C F dr$$

Se considera el trabajo sea de expansión o de compresión de un mol de gas en un recipiente térmico.

¿Qué tipo de proceso requiero considerar? Para estos efectos, se precisa algunos elementos adicionales.

a) Procesos reversibles: Se verifican a velocidades infinitesimalmente lentas (tan pequeña como se desee imaginar). Podemos agregar lo siguiente: En un proceso de esta naturaleza, todo cambio que surja en un punto dado y en un tiempo dado en el proceso directo, se revierte exactamente en el proceso inverso (en el mismo punto y tiempo). Un típico proceso reversible, es decir, que se verifique a una velocidad  $v \rightarrow 0$  es del tipo:  $A \Leftrightarrow B$

b) Procesos irreversibles: Se verifican a velocidad mesurables.

Caso de un gas simple. Deseamos evaluar el trabajo mecánico, bajo condiciones especiales; expansión y compresión reversible.

Sea la expansión:  $h + dh$  y la compresión:  $h - dh$ , donde  $dh$  corresponde a una cantidad infinitesimalmente pequeña.

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} F dr \rightarrow F = PA \rightarrow dr = dh \rightarrow F dr = P A dh = P (A dh) = P dV$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

**Caso más simple:** Proceso reversible a presión constante. (reversible e isobárico).

$$W_{1 \rightarrow 2} = P(V_2 - V_1) = P \Delta V_{1 \rightarrow 2}$$

Observaciones (precauciones): En términos generales, existen una variedad de modos físicos-matemáticos para modelar el comportamiento de un gas (esto se realiza a través de una ecuación de estado. La ecuación de estado se obtiene bajo condiciones de equilibrio estadístico).

El modelo más simple corresponde a un gas ideal: Nos vamos a adelantar en la materia y, les señalo que para  $n$ -moles de un gas ideal, la ecuación de estado es de la forma que se indica:  $PV = nRT$  (Para llegar a esta ecuación de estado, se han adoptado una cantidad significativa de aproximaciones).

$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$ , donde  $n$  indica el número de moles y  $R = N_0 K$  es la constante universal de los gases.  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$  es el número de Avogadro y  $K$  es la constante de Boltzmann.

Ejemplo práctico: Suponga la expansión de un mol de gas ideal en condiciones reversibles a una temperatura constante (reversible, isotérmico). Isotérmico: proceso que se verifica a una temperatura constante.

$$W_{1 \rightarrow 2} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

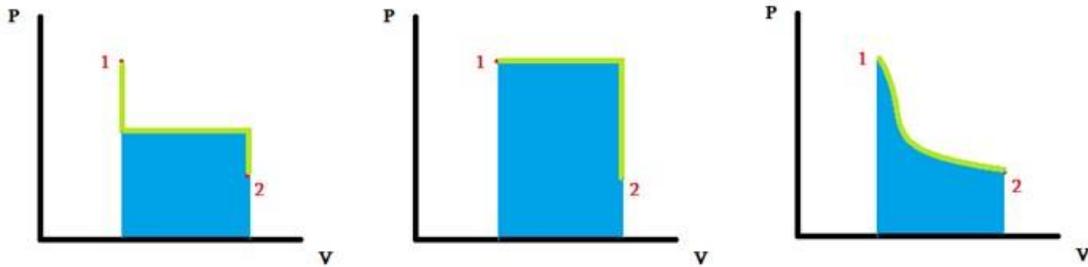
El trabajo es una integral de línea dado que depende de la trayectoria al igual que el calor.

$$W = - \int_1^2 P(T, V) dV$$

La figura 12 explica esta situación. Se ejemplifica que hay a lo menos tres formas distintas de evolucionar de 1 a 2. En los tres casos el área varía. El área es el trabajo. En la práctica hay infinitas formas de ir de 1 a 2, por lo que es una integral de línea y el trabajo depende de la trayectoria. En las funciones de estado esta dependencia de la trayectoria no existe y

solo interesa el punto inicial y el final. Calor se comporta del mismo modo que el trabajo, son integrales de línea.

**Figura 29:** Trabajo.



#### **V.4 Calor específico.**

Si se tiene las masas  $m_1$  y  $m_2$  asociadas a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y se satisface que  $T_2 > T_1$  de modo que la diferencia de temperatura promueve transferencia de calor entre los cuerpos hasta llegar a una temperatura de equilibrio  $T_f$ , se puede establecer entonces el siguiente balance:

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1) = Q$$

Donde  $c_1$  y  $c_2$  son los calores específicos de las sustancias "1" y "2" respectivamente. Estas definiciones serán ampliadas al tratar la primera ley de la termodinámica a continuación.

### **VI. Primera ley de la termodinámica.**

La primera ley de la termodinámica afirma que existe una función de estado extensiva E (energía total del sistema), tal que para cualquier proceso es un sistema cerrado se cumple:

$$\Delta E = Q + W$$

Donde  $Q$  es el calor cedido al sistema y  $W$  es el trabajo realizado sobre el sistema.

Dado que  $\Delta E = \Delta K + \Delta V + \Delta U$ ,

Donde  $\Delta E$  es la variación de la energía total del sistema,  $\Delta K$  es la variación de la energía cinética,  $\Delta V$  es la variación de la energía potencial y  $\Delta U$  es la variación de la energía interna.

Si las variaciones de energía cinética y potencial son nulas, o sea, el sistema es cerrado, en reposo y sin presencia de campos externos que lo perturben.

Notar que en las relaciones anteriores la energía total, la energía cinética, la energía potencial y la energía interna son funciones de estado dado que solo dependen del estado inicial y final, mientras que calor y trabajo en cambio son integrales de línea dado que dependen de la trayectoria.

Las funciones de estado pueden evaluarse con el punto inicial y final estableciendo un "delta", mientras que las integrales de línea requieren evaluarse usando integrales dado que dependen de la trayectoria.

Se introduce una función, llamada Entalpía (Contenido Calorífico).

$$dU = \partial Q - \partial W$$

$$\partial Q = dU + \partial W$$

Si  $W = PV$ ,

$$\partial Q = dU + \partial(PV)$$

Se define la Entalpía ( $H$ ) como una función de estado dado que  $U$ ,  $P$  y  $V$ :

$$H = U + PV$$

$H$  tiene unidades de energía.

Se define:

$$C_p = \frac{\partial Q_p}{\partial T} \text{ y } C_v = \frac{\partial Q_v}{\partial T} \text{ donde "Q" es el calor a\u00f1adido al sistema.}$$

En procesos reversibles infinitesimales se tiene  $dQ_p = dH$  y  $dQ_v = dU$  de este modo se puede definir las Capacidades Calor\u00edficas. Existen dos funciones, tales como capacidad calor\u00edfica de una sustancia a presi\u00f3n constante y capacidad calor\u00edfica de una sustancia a volumen constante.

$$a) C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \text{ Para un mol de sustancia.}$$

$$b) C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v \text{ Para un mol de sustancia.}$$

La definici\u00f3n anterior puede usarse mediante "moles" o "masa" dependiendo si hay cambios qu\u00edmicos y/o f\u00edsicos. En termodin\u00e1mica mec\u00e1nica la definici\u00f3n suele usarse.

Siempre  $C_p > 0$  y  $C_v > 0$ .

Lo anterior es v\u00e1lido en sistemas cerrados, en equilibrio, trabajo PV solamente.

**La capacidad calor\u00edfica  $C_{pr}$**  de un sistema cerrado en un proceso infinitesimal pr se define como:

$$C_{pr} = \frac{\partial q_{pr}}{\partial T}$$

donde  $dq_{pr}$  y  $dT$  son el calor transferido al sistema y la variaci\u00f3n de temperatura en el proceso. El sub\u00edndice pr indica que la capacidad calor\u00edfica depende de la naturaleza del proceso.

Anteriormente se hab\u00eda visto que para un proceso a presi\u00f3n constante  $dq_p = dH$  y que para un proceso a volumen constante  $dq_v = dU$ , entonces las relaciones para las capacidades calor\u00edficas a presi\u00f3n y volumen constantes pueden escribirse como:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ y } C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \text{ Esto es v\u00e1lido s\u00f3lo para procesos reversibles.}$$

donde  $dq_v$  y  $dT$  son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura en un proceso infinitesimal a volumen constante para el caso de  $dU$ .

Las definiciones anteriores son extensivas. Pueden definirse de forma intensiva de la forma:

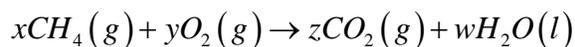
$H = m \cdot h$  donde "h" tiene unidades de energía por unidad de masa o energía por unidad de mol y "m" es masa.

Del mismo modo  $H = n \cdot h$  donde "h" se define "entalpía por unidad de moles" y "n" es el número de moles.

En el caso de n-moles, solo se debe multiplicar los términos a la derecha de las identidades anteriores por  $\frac{1}{n}$ , donde n corresponde al número de moles.

Las capacidades caloríficas a presión constante, es posible escribir para una sustancia pura de la forma:  $C_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \rightarrow n = 1(1 \text{ mol}) \rightarrow C_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \rightarrow dH_p = C_p dT$ .

**Ejemplo:** La reacción de combustión de metano (gas).



Los coeficientes estequiométricos  $x, y, z, w$  su rol es cerciorarse que se cumplan dos grandes principios: Conservación de la energía y de la masa.

Determinación de los coeficientes estequiométricos:

**Miembro de la izquierda:**

Moles de Carbono:  $x$

Moles de Hidrógeno:  $4x$

Moles de Oxígeno:  $2y$

**Miembro de la derecha:**

Moles de Carbono:  $z$

Moles de Oxígeno:  $2z + w$

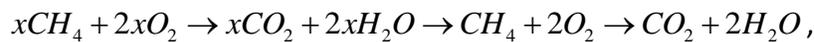
Moles de Hidrógeno:  $2w$

En consecuencia:  $x = z$

También:  $4x = 2w \rightarrow w = 2x$

De igual forma, con respecto de Oxígeno:  $2y = 2z + w$

Es decir, al dejar todo en término de  $x$ , se obtiene:



lo que corresponde a una ecuación química completamente balanceada (Se cumple el Principio de Conservación de las Masas).

**Observación:** Agua, cuando escribimos:  $H_2O$  (monómero, es decir, es la unidad fundamental. La relación de Hidrógeno a Oxígeno es 2 es a 1). En términos generales, empleamos en experimentos de laboratorio, el agua como solvente (solvente, es la componente de una solución en exceso, en consecuencia, el soluto es la componente en menor proporción). Lo señalado anteriormente, se cumple en el caso de soluciones (disoluciones) de dos componentes; solvente (disolvente) y el soluto.

Para hacer balances de energía y cálculos de energía en reacciones químicas se deben siempre determinar los coeficientes estequiométricos.

En la literatura, se proponen para la capacidad calorífica a presión constante, funciones de ajustes del tipo:

$C_p \approx \alpha + \beta T(K) + \gamma T^2(K) + \dots$  K es la temperatura en unidades Kelvin. La conversión

es:  $T(K) \approx T(^{\circ}C) + 273,16$

Es una práctica, emplear valores medios de las capacidades caloríficas en rangos de presión y de temperatura.

$$\text{Valores medios: } \bar{C}_p = \frac{\int_{P_1}^{P_2} \int_{T_1}^{T_2} C_p dP dT}{\Delta P \Delta T}$$

$$\text{Con: } \Delta P = (P_2 - P_1) \quad \text{y} \quad \Delta T = T_2 - T_1$$

### Apéndice.

Se asume por unidad de masa o mol.

Es posible tomar la diferencia de  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  y  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (*)$$

Entonces considerando que  $U = f_n(T, V)$  y que la presión es constante se tiene:

$$dU_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_p$$

La expresión anterior dividiendo por  $dT_p$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (**)$$

Luego reemplazando (\*\*) en (\*) se tiene:

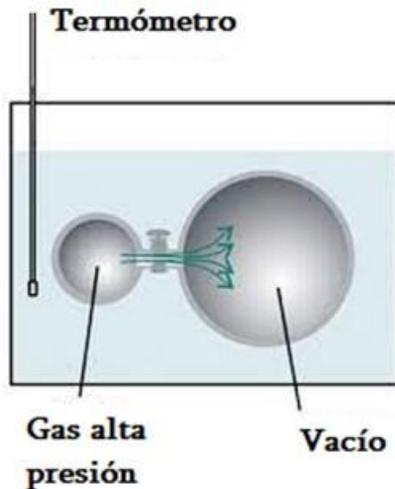
$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

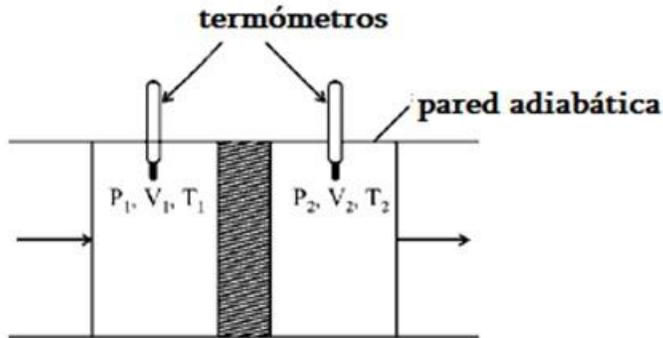
Otra definición importante en termodinámica es la definición del coeficiente de Joule " $\mu_J$ " y una segunda definición corresponde a el coeficiente de Joule-Thomson por medio de  $\mu_{JT}$ , que es una propiedad intensiva, función de dos variables intensivas (H y P). Ambos coeficientes son el resultado de experimentos realizados en el primer caso por Joule, quien separó por medio de una válvula dos balones en un sistema cerrado. En uno de los balones se tenía un gas a temperatura T, mientras que en el otro balón no había materia (vacío). Las paredes del recipiente eran adiabáticas. Se abre la válvula y se observa la conducta de las variables termodinámicas al realizar esta expansión, ver figura 30.

**Figura 30:** Experimento de Joule (1843)



Posteriormente, en trabajos con Lord Kelvin (William Thomson), se plantea un segundo experimento, donde nuevamente usando paredes adiabáticas y un tabique poroso rígido, separa dos recipientes provistos de pistones donde puede variar la presión modificando el volumen en ambos compartimientos provistos de gas. Así observan la variación de la temperatura si se mueven los pistones hasta tocar el tabique en ambos sentidos. La idea es estudiar la entalpía. Ver figura 31.

**Figura 31:** Experimento de Joule – Thomson (1853)



Este coeficiente en gases tiene valores pequeños, no nulos.

Usando funciones de estado es posible definir nuevos conceptos.

Se define el coeficiente de Joule  $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ , donde U es la energía interna. Adicionalmente se define el coeficiente de Joule-Thomson por medio de  $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ , donde H es la entalpía. Los calores específicos a presión y volumen constante se definen para un sistema cerrado, al equilibrio por:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \text{ y } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

Se demuestra a continuación que:

$$\text{a) } -\mu_J C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$\text{b) } -\mu_{JT} C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Solución.

- a) Sea  $U = U(T, V)$ , puede escribirse para una función de estado la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$$

Luego,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\mu_J C_V$$

b) Análogamente,  $H = H(P, T)$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P = -1$$

Finalmente,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\mu_{JT} C_P$$

En un gas perfecto (ideal), tanto  $\mu_{JT} = \mu_J = 0$

**En un gas perfecto se tiene, además:**

$$U = U(T) \quad y \quad H = U + PV$$

$$H = U + nRT$$

Pero en general se cumple:

$$C_p - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Que en el gas ideal se reduce a:

$$C_p - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Dado que  $PV = nRT$

$$C_p - C_V = nR$$

Si el gas es monoatómico y la temperatura es moderada, se sabe que  $U = \frac{3}{2}nRT$  y se utiliza:

$$C_V = \frac{3}{2}nR$$

$$C_P = \frac{5}{2}nR$$

### **En líquidos y sólidos:**

En el caso de líquidos y sólidos  $C_p = C_v = C$  ya que se consideran incompresibles a presiones moderadas.

En estos casos:

$$du = cdT = c(T)dT$$

$$\text{luego } \Delta u = \int_1^2 c(T)dT$$

En el caso de la entalpía, dado que  $h = u + Pv$ , luego:

$$dh = du + Pdv + vdP$$

A partir de ahora se hace la diferencia entre la propiedad intensiva o extensiva. En las unidades anteriores se asumía para un mol de materia o para un kilo de material.

Notar que “h”, “u”, “v” están definidas como unidades intensivas. Si se multiplican por la masa o los moles de sustancia se expresan en forma extensiva.

Así:

$$H = h * m, \quad U = u * m, \quad V = v * m, \quad \text{donde "m" es la masa.}$$

Si la sustancia es incompresible, el volumen se asume invariante y se tiene:

$$dh = du + vdP$$

$$\text{En sólidos } VdP \text{ se asume cero, } dh = du = \int_1^2 c(T)dT$$

Es posible evitar la integral definiendo para el cálculo el valor medio de “c”:

$$\text{Valores medios: } c_{prom} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c(T) dT}{T_2 - T_1}$$

Donde c(T) suele ser una serie de potencias con coeficientes conocidos y tabulados en libros de datos fisicoquímicos, por ejemplo, manuales CRC u otros:

$$c(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

En el caso de líquidos,

Si el proceso es presión constante (calentadores), se tiene:

$$dh = du = \int_1^2 c(T) dT \cong c_{prom}(T_2 - T_1)$$

Si el proceso es a temperatura constante (bombas de agua),  $dT = 0$ , así se usa:

$$dh = du + vdP = vdP$$

**Problema 1:** Se conoce la relación de Maxwell:  $dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$

Se define, el coeficiente de Joule-Thomson de la forma:  $\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$

Demuestre que en un gas ideal de la forma  $PV = nRT$ ,  $\mu_{JT} = 0$ .

Solución.

Se sabe que el coeficiente de Joule – Thomson es a H cte.

$$dH = 0 = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$-C_p dT = \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \text{con H Cte}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

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

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{TR}{P}$$

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = -\frac{1}{C_p} [V - V] = 0$$

## VI.1 Procesos en un gas ideal o gas perfecto.

### VI.1.1 Proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.

Dado que la temperatura es constante y bajo el supuesto que el sistema es cerrado, la energía interna "U" depende solo de la temperatura "T" por lo que  $\Delta U = 0$ .

Dado que la primera ley establece que  $\Delta U = q + W$ , luego se tiene que  $q = -W$

El trabajo es  $dW_{rev} = -PdV$ , pero dado que es un gas ideal se sabe que satisface la ecuación de estado:  $PV = nRT$

Luego,  $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = nRT(\ln V_1 - \ln V_2)$

$$W = -q = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Que se cumple para un proceso isotérmico, reversible si el gas es ideal.

Si  $V_2 > V_1$  entonces el trabajo es menor que cero y el calor mayor que cero.

### VI.1.2 Proceso reversible a presión constante (o V cte) en un gas perfecto.

Se tiene:  $dW_{rev} = -PdV$

Usando la ecuación de estado se calculan las temperaturas:

$$T = \frac{PV}{nR}$$

**Si el proceso es a Volumen constante, no hay trabajo, luego  $W=0$**

**Si el volumen es constante se tiene:  $dq_v = C_v dT$**

**Si el proceso es a Presión constante se tiene:  $W = -P \int dV$**

Además:  $dq_p = C_p dT$

También se tiene:  $C_p = C_v + R$

### VI.1.3 Proceso reversible, adiabático de un gas perfecto.

Se tiene que dado que es adiabático:  $dq = 0$

$$dW_{rev} = -PdV$$

$$dU = C_v dT$$

Usando la primera ley se tiene:  $dU = \partial q + \partial W$

$$C_v dT = -PdV \quad \text{pero } PV = nRT \quad \text{sea } \bar{C}_v = \frac{C_v}{n}$$

Luego:

$$C_v dT = -PdV$$

$$\bar{C}_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$\frac{\bar{C}_v dT}{T} = -\frac{nR}{V} dV \quad \text{integrando ambos términos:}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v dT}{T} = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{RT}{V} dV$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Si  $\bar{C}_v$  es constante se tiene:

$$\bar{C}_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R}{\bar{C}_v} \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}}$$

Se define  $\gamma_e = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$

En el gas ideal se sabe además que:  $\frac{PV}{T} = cte.$

O sea, si existen dos estados "1" y "2" se tiene:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}}$$

Luego:

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}}$$

$$P_1 V_1^{1+\frac{R}{C_v}} = P_2 V_2^{1+\frac{R}{C_v}} \quad \text{pero} \quad 1 + \frac{R}{C_v} = \frac{\overline{C_p} + R}{\overline{C_v}} = \frac{\overline{C_p}}{\overline{C_v}} = \gamma_e$$

Finalmente se tiene:

$$P_1 V_1^{\gamma_e} = P_2 V_2^{\gamma_e}$$

De este modo se concluye que:

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

Lo anterior es válido en un gas perfecto, que experimenta un proceso adiabático y reversible con  $\overline{C_v}$  constante.

Al ser el proceso adiabático,  $dU = \partial q + \partial W = \partial W$

$$dU = C_v dT$$

Luego,  $\Delta U = C_v(T_2 - T_1) = W$

Al expandirse un gas en forma adiabática la energía interna "U" debe disminuir ya que el gas hace trabajo en el entorno y como no existe transferencia de calor  $\partial q = 0$ , luego la temperatura disminuye.

#### VI.1.4- Proceso Politrópico.

Por ejemplo, los motores de combustión interna se pueden modelar con este tipo de modelo.

Se modelan de manera similar a los modelos adiabáticos pero el exponente es  $N \neq \gamma_e$ :

$$PV^N = \text{constante} \quad N > 1$$

$$\partial q = nC_v dT + \partial W$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - N} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - N}$$

$$\partial q = nC_v dT + \frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - N} = \frac{nC_v dT - NnC_v dT + nRdT}{1 - N} = \frac{n(C_v - NC_v + R)dT}{1 - N}$$

$$\begin{aligned} \partial q &= \frac{nC_v \left(1 - N + \frac{R}{C_v}\right) dT}{1 - N} = \frac{nC_v \left(\frac{C_v}{C_v} + \frac{R}{C_v} - N\right) dT}{1 - N} = \frac{nC_v \left(\frac{C_v + R}{C_v} - N\right) dT}{1 - N} \\ &= \frac{nC_v(\gamma_e - N) dT}{1 - N} \end{aligned}$$

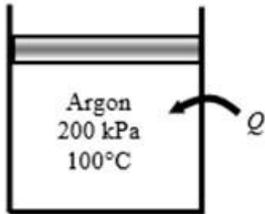
#### Problema 1

Se tiene un gas de Argón confinado en un cilindro de modo que efectúa un proceso isotérmico, por la adición de calor "Q", cuya magnitud es de 1500 kJ.

Se considera al Argón como un gas ideal, con  $R = 0,2081 \left[ \frac{kJ}{kgK} \right]$ . La temperatura inicial en el cilindro es de 100°C y su presión es de 200 kPa. El sistema evoluciona hasta una presión de 40 kPa. Determine la masa de Argón al interior del cilindro. El pistón no disipa energía al realizar trabajo reversible.

Nota: a) Use como ecuación de gas ideal:  $PV = mRT$ , con "m", masa del gas. b) Recuerde que  $Q - W = \Delta U$  (primera ley de la termodinámica, ver figura 32)

**Figura 32:** Argón confinado.



Solución:

$Q_{entrada} - W_{salida} = \Delta U = CvdT = 0$  , ya que es un proceso isotérmico y reversible.

Luego,  $Q_{entrada} = W_{salida} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$  , pero es un gas ideal, isotérmico, por lo que

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

$$Q_{entrada} = W_{salida} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT}{V} dV \quad \text{y además, } P_1V_1 = P_2V_2$$

$$Q_{entrada} = W_{salida} = mRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = mRTLn \left[ \frac{V_2}{V_1} \right] = mRTLn \left[ \frac{P_1}{P_2} \right]$$

$$\frac{Q_{entrada}}{RTLn \left[ \frac{P_1}{P_2} \right]} = m$$

$$m = \frac{1500kJ}{0,2081 \left[ \frac{kJ}{KgK} \right] * 373[K] * Ln \left[ \frac{200kPa}{40kPa} \right]}$$

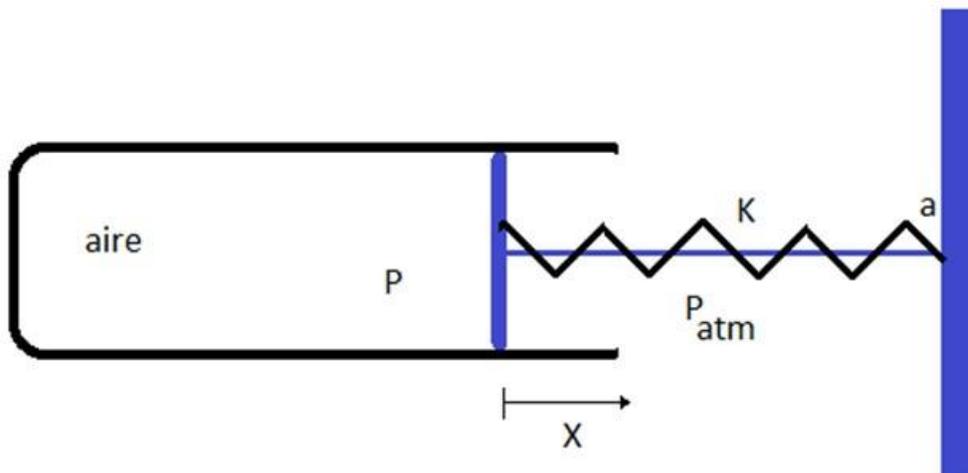
$m = 12,007 [Kg]$
-------------------

## Problema 2

El cilindro de la figura tiene un émbolo de área  $A$ , ligado a un punto fijo "a" mediante un resorte de constante  $K$ . El émbolo desliza sin roce y es de masa despreciable. En su interior contiene aire a presión atmosférica ( $P_{atm}$ ) y el resorte se encuentra en su largo natural, a una temperatura de " $T_i$ " ocupando un volumen de " $V_i$ ", todos valores conocidos. Considere el aire como un gas ideal. El peso molecular del gas es  $PM$  y considere  $R$  es la constante de los gases ideales, valor conocido. El sistema realiza trabajo, al recibir calor, de manera que la presión al interior del cilindro llega a un equilibrio a 3 atmósferas. Ver figura 33.

- Calcular el trabajo que debe entregarse al aire al interior del cilindro.
- Determine la temperatura del estado final que alcanza el sistema.
- Determine la masa del gas confinado en el cilindro.

Figura 33:



## Solución.

Un equilibrio de fuerzas establece el largo del resorte en su estado final. Se debe tener presente que en su estado inicial el resorte está en su largo natural y en estado final la presión interior alcanza 3 atmósferas en el cilindro:

$$AP - P_{atm}A - Kx = 0$$

$$AP_{final} - P_{atm}A - Kx_{final} = 0$$

Pero  $P_{final} = 3P_{atm}$

$$A3P_{atm} - P_{atm}A - Kx_{final} = 0$$

$$2P_{atm}A - Kx_{final} = 0$$

$$x_{final} = 2 * P_{atm} \frac{A}{K}$$

Se calcula el trabajo realizado por el pistón:

$$W = \int_{x_i}^{x_{final}} F(x) dx$$

La fuerza al interior del cilindro es una función de "x" del tipo:

$$F = AP_{atm} + Kx$$

Luego el trabajo se calcula:

$$W = \int_0^{x_{final}} (AP_{atm} + Kx) dx = P_{atm}Ax_{final} + K \frac{x_{final}^2}{2} = \frac{4P_{atm}^2 A^2}{K}$$

Dado que todo el trabajo de expansión puede entenderse debido al calor que se entrega al sistema, solo se debe calcular las temperaturas iniciales y finales del sistema usando gases ideales, de modo que:

$$T = \frac{PV}{nR}, \quad n = \frac{P_{atm}V_i}{RT_i}$$

Luego

$$T_{final} = \frac{3P_{atm} * (V_i + Ax_{final})}{R * \frac{P_{atm} V_i}{RT_i}} = 3T_i \frac{(V_i + Ax_{final})}{V_i}$$

La presión, volumen y temperatura iniciales se conocen por lo que se calcula "n":

$$n = \frac{P_i V_i}{T_i * R}$$

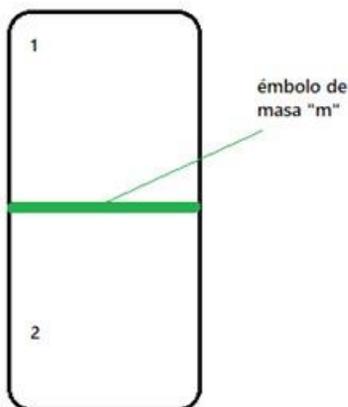
Finalmente, la masa de gas es  $m = \frac{n}{PM} = \frac{P_i * V_i}{T_i * R * PM}$

### **Problema 3.**

Un cilindro vertical cerrado por ambos extremos posee en su interior un émbolo de fácil movilidad. Ver figura 34. A ambos lados existe 1 mol de aire a Temperatura de 300K. El volumen superior es cuatro veces mayor que el inferior. ¿A qué temperatura la relación de volúmenes será tres veces?

Indicación: Suponga que el aire es un gas ideal.

**Figura 34:** cilindro vertical provisto de un émbolo.



**Solución:**

Se denota por “1” y “2” al aire en cada compartimiento. Existe un mol de aire en cada contenedor. Adicionalmente se denota por “i” la condición inicial y por “f” el estado final.

Luego se satisface que inicialmente los recipientes satisfacen:

$$P_{1i}V_{1i} = nRT_i$$

$$P_{2i}V_{2i} = nRT_i$$

Adicionalmente:

$$P_{1f}V_{1f} = nRT_f$$

$$P_{2f}V_{2f} = nRT_f$$

Si se considera el sistema en equilibrio mecánico en el émbolo  $\sum F = 0$ , pensando que el área del émbolo es el mismo para ambas caras y se denota por “A”. Si se desprecia el roce se tiene:

$$P_{1i}A + mg = P_{2i}A$$

$$P_{2i} - P_{1i} = \frac{mg}{A}$$

$$P_{2f} - P_{1f} = \frac{mg}{A}$$

Se tiene:

$$P_{2i} - P_{1i} = P_{2f} - P_{1f}$$

Usando gas ideal se tiene:

$$\frac{nRT_i}{V_{2i}} - \frac{nRT_i}{V_{1i}} = \frac{nRT_f}{V_{2f}} - \frac{nRT_f}{V_{1f}}$$

$$\frac{T_i}{V_{2i}} - \frac{T_i}{V_{1i}} = \frac{T_f}{V_{2f}} - \frac{T_f}{V_{1f}}$$

$$T_i \left( \frac{1}{V_{2i}} - \frac{1}{V_{1i}} \right) = T_f \left( \frac{1}{V_{2f}} - \frac{1}{V_{1f}} \right)$$

$$\frac{T_i}{V_{2i}} \left(1 - \frac{V_{2i}}{V_{1i}}\right) = \frac{T_f}{V_{2f}} \left(1 - \frac{V_{2f}}{V_{1f}}\right)$$

$$\frac{T_i}{V_{2i}} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{T_f}{V_{2f}} \left(1 - \frac{1}{3}\right)$$

$$\frac{V_{2f}}{V_{2i}} \left(\frac{3}{4}\right) = \frac{T_f}{T_i} \left(\frac{2}{3}\right)$$

$$\frac{V_{2f}}{V_{2i}} \left(\frac{9}{8}\right) T_i = T_f$$

Se requiere finalmente determinar:  $\frac{V_{2f}}{V_{2i}}$

El volumen total es:  $V_T = V_{1i} + V_{2i} = V_{1f} + V_{2f}$

Se calcula:  $\frac{V_T}{V_{2i}} = \frac{V_{1i} + V_{2i}}{V_{2i}} = 1 + \frac{V_{1i}}{V_{2i}} = 1 + 4 = 5$

$$\frac{V_T}{V_{2f}} = \frac{V_{1f} + V_{2f}}{V_{2f}} = 1 + \frac{V_{1f}}{V_{2f}} = 1 + 3 = 4$$

$$\frac{V_T}{V_{2i}} : \frac{V_T}{V_{2f}} = \frac{V_{2f}}{V_{2i}} = \frac{5}{4}$$

$$\frac{5}{4} \left(\frac{9}{8}\right) T_i = T_f$$

$$\left(\frac{45}{32}\right) T_i = T_f$$

**Problema 4.**

Una muestra de gas ideal de 0,1 mol se encuentra inicialmente a 2 atm de presión y a una temperatura de 30°C, se expande en forma reversible y adiabática hasta 25 l . Asuma que no hay cambios de fase.

Calcular:

- su presión final en atmósferas
- su temperatura final en kelvin

**Datos**

$$C_p = \frac{5}{2}R, \quad C_p - C_v = R, \quad R = 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{K mol}}$$

**Solución.**

$$(a) \text{ Calculo } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3} = 1,67$$

$$\text{Calculo volumen inicial } P_i V_i = 0,1 * R * T_i$$

$$V_i = \frac{0,082 (\text{atm l})/\text{Kmol} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot (273 + 30)\text{K}}{2 \text{ atm}} = 1,2423 \text{ l}$$

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

$$(2 \text{ atm}) \cdot V_i^{1,67} = P_2 \cdot 25^{1,67}$$

$$P_2 = 2 \text{ atm} \cdot \left( \frac{1,2423 \text{ l}}{25 \text{ l}} \right)^{1,67} = 0,01329 \text{ atm}$$

(b)

$$P_2 V_2 = 0,1 * R * T_2$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{0,1 * R} = \frac{0,01329 \text{ atm} \cdot 25 \text{ l}}{0,1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K mol}}} = 40,5 \text{ K}$$

### **Problema 5:**

Se tiene un recipiente cuya pared exterior está perfectamente aislada cuyo revestimiento principal es un material metálico de masa 100 gramos que contiene 260 *gramos* de agua, logrando un equilibrio térmico a 10°C. Luego se colocan dos bloques sólidos en el agua, uno que corresponde a una pieza de 41 gramos de cobre a 80°C y una segunda pieza de una piedra de masa 70 gramos a una temperatura de 100°C. La experiencia se realiza tan rápido que no hay pérdidas de calor apreciables al exterior que puedan considerarse. Todo el sistema evoluciona a una nueva temperatura de equilibrio cuya temperatura final es 21°C. Determine el calor específico de la muestra desconocida.

**Datos e calores específicos:**

$$C_{\text{agua líquida}} = 1 \left( \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right)$$

$$C_{\text{material metálico}} = 0,1333 \left( \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right)$$

$$C_{\text{cobre}} = 0,0917 \left( \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right)$$

### **Solución:**

Para resolver este problema puede considerarse las energías iniciales de cada sistema y las finales que se tienen en el estado de mezcla. Se requiere un balance de energía expresado por medio de los calores específicos:

$$m_{m.met} C_{m.met} T_{i.m.met} + m_{\text{agua}} C_{\text{agua}} T_{i.\text{agua}} + m_{Cu} C_{Cu} T_{i.Cu} + m_{\text{piedra}} C_{\text{piedra}} T_{i.\text{piedra}} \\ = (m_{m.met} C_{m.met} + m_{\text{agua}} C_{\text{agua}} + m_{Cu} C_{Cu} + m_{\text{piedra}} C_{\text{piedra}}) T_f$$

Luego:

$$m_{m.met} C_{m.met} (T_{i.m.met} - T_f) + m_{\text{agua}} C_{\text{agua}} (T_{i.\text{agua}} - T_f) + m_{Cu} C_{Cu} (T_{i.Cu} - T_f) \\ = m_{\text{piedra}} C_{\text{piedra}} (T_f - T_{i.\text{piedra}})$$

$$\frac{m_{m.met} C_{mat\ met} (T_{i.m.met} - T_f) + m_{\text{agua}} C_{\text{agua}} (T_{i.\text{agua}} - T_f) + m_{Cu} C_{Cu} (T_{i.Cu} - T_f)}{m_{\text{piedra}} (T_f - T_{i.\text{piedra}})} = C_{\text{piedra}}$$

Al reemplazar, se obtiene el resultado que fue parametrizado por el número de lista.

$$C_{\text{piedra}} = 0,503588 \left( \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right)$$

**Problema 6:**

Se calienta una sustancia pura a presión de 1 atmósfera, constante, desde una temperatura inicial  $50^{\circ}\text{C}$  hasta la temperatura final de  $300^{\circ}\text{C}$ .

Se sabe que su primer cambio de fase (fusión) ocurre a la temperatura de  $(-20)^{\circ}\text{C}$  cambio de fase (ebullición) a la temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ .

- Determine las calorías que requiere para elevar la temperatura de 10 kg de sustancia pura de esta sustancia, en el rango de temperatura establecida suponiendo que todo el calor se transmite a la sustancia sin pérdidas.
- Utilice ahora el calor que cálculo en (a) y suponga ahora que va a ser suministrado a una sustancia pura de 7000 g que aumenta su temperatura desde  $10^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$  sin cambios de fase. Determine el calor específico si en esta transferencia se pierde un 15% del calor suministrado.

**Datos a la presión de una atmósfera:**

El calor latente del cambio de ebullición es  $850 \text{ cal/g}$ .

El calor específico de la sustancia tiene un valor promedio de  $\overline{C_{\text{liquido}}} = 1 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)}$

El calor específico del gas a presión constante tiene un valor promedio (valido en el rango de temperatura en estudio de  $\overline{C_{P(\text{gas})}} = 500 \text{ cal/(g} \cdot \text{K)}$ .

**Solución:**

- La temperatura inicial está en zona de líquido:

$$Q = 10000 \text{ gr} \cdot \left( \overline{C_{\text{liquido}}} \cdot (90 - 50) + 850 + \overline{C_{P(\text{gas})}}(300 - 90) \right) \text{ cal}$$

$$Q = 10000 \text{ gr} \cdot (1 \cdot (90 - 50) + 850 + 500(300 - 90)) \text{ cal} = 1058900 \text{ Kcal}$$

- $0,85 * 1058900 = 7000 \text{ gr} \cdot C \cdot (90 - 10)$

$$C = \frac{0,85 * 1058900000}{7000 \cdot 80} = 1607,26 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}}$$

## VII. Flujo másico y volumétrico.

Es la magnitud que expresa la variación de la masa en el tiempo. Matemáticamente es la diferencial de la masa con respecto al tiempo. Se trata de algo frecuente en sistemas termodinámicos, pues muchos de ellos (tuberías, toberas, turbinas, compresores, difusores, etc.) actúan sobre un fluido que lo atraviesa. Su unidad es el [kg/s]

Se puede expresar el flujo másico como la densidad ( $\rho$ , que puede estar en función de la posición,  $\rho(r)$ ) por un diferencial de volumen

$$dm = \rho(r) \cdot dV$$

Este volumen a su vez se puede expresar como el producto de una superficie  $S$  (el ancho de la tubería entrante, normalmente), que también puede depender de la posición por un diferencial de longitud (la porción de dicha tubería cuyo contenido entra en el sistema por unidad de tiempo).

$$dm = \rho(r) \cdot S(r) \cdot dr$$

Normalmente se supone flujo unidimensional, es decir, con unas densidades y secciones constantes e independientes de la posición lo que permite reducirlo a la siguiente fórmula

$$\dot{m} = \rho(r) \cdot S \cdot v_m \quad \text{ó} \quad \dot{m} = \frac{S \cdot v_m}{v}$$

Donde:

$\dot{m}$  = flujo másico

$\rho(r)$  = densidad del fluido

$v_m$  = velocidad media del fluido normal a  $S$

$S$  = sección transversal normal a la dirección del flujo

$v$  = volumen específico a (T,P) determinado

El Volumen del fluido que fluye a través de una sección transversal por unidad de tiempo se conoce como flujo volumétrico  $\dot{V}$  y está dado por:

$$\dot{V} = \int_A v_m dA = v_m A$$

“A” debe entenderse como el área de la sección transversal a la dirección de flujo.

El Flujo másico y el flujo volumétrico están relacionados por:

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

Donde  $v$  es el volumen específico.

El flujo volumétrico (o caudal) tiene unidades de  $\left(\frac{m^3}{s}\right)$ .

En la expresión anterior se asume la densidad del fluido constante lo que significa que el fluido es incompresible. Esto es razonable en líquidos.

En el caso de tener diversos flujos de entrada y salida se consideran las sumas de estos. En un sistema en estado estacionario se puede deducir que la variación de masa ha de ser cero y por lo tanto se puede establecer:

$$\sum_{e=1}^x \dot{m}_e = \sum_{s=1}^y \dot{m}_s$$

Donde:

$x$  = número de entradas

$y$  = número de salidas

### VII.1 Principio de Conservación de la masa.

Este principio se expresa como: *la transferencia neta de masa o desde un sistema durante un proceso es igual al cambio neto (incremento o decremento) en la masa total del sistema durante tal proceso.* Esto es:

$$\left( \text{Masa total que entra al sistema} \right) - \left( \text{Masa total que sale del sistema} \right) = \left( \text{Cambio neto en la masa dentro del sistema} \right)$$

ó

$$m_{entra} - m_{sale} = \Delta m_{sistema}$$

También puede expresarse en forma de flujo másico como

$$\dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sale} = \frac{dm_{sistema}}{dt}$$

De este modo se habla de un fluido estacionario o sea  $\frac{dm_{sistema}}{dt} = 0$ . Esto significa que no existe acumulación o pérdida de masa en el sistema y por ende todo lo que entra debe ser igual a lo que sale del sistema.

La figura 35, establece un balance de masa en estado estacionario sin reacción química.

**Figura35:** Balance de masa de un sistema en estado estacionario que sufre transformaciones físicas.



**Ejemplo 1:**

Una manguera provista de una boquilla llena una cubeta de 10 galones de agua. El diámetro interior en la manguera es constante, de 2 cm, pero en la boquilla es de 0,8 cm. La cubeta se llena en 50 segundos.

**Determine:**

- a) Flujo másico y volumétrico en la manguera.
- b) Velocidad promedio de salida de agua.

**Solución:**

$$\begin{aligned} \text{a) } \dot{V} &= \frac{10 \text{ gal}}{50 \text{ s}} \cdot \frac{3,7854 \text{ litros}}{1 \text{ gal}} = 0,757 \frac{\text{l}}{\text{s}} \\ \dot{m} = \rho \dot{V} &= 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 0,757 \frac{\text{l}}{\text{s}} = 0,757 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \end{aligned}$$

- b) Las mangueras son cilíndricas por lo que se asume su sección transversal circular:

$$A_{\text{boquilla}} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (0,4 \text{ cm})^2 = 0,5027 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

La velocidad promedio del líquido que atraviesa la sección transversal de la boquilla es:

$$\vec{V}_{\text{boquilla}} = \frac{\dot{V}}{A_{\text{boquilla}}} = \frac{0,757 \frac{\text{l}}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}}}{0,5027 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 15,1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

La velocidad promedio del líquido que atraviesa la sección transversal de la manguera es:

$$\vec{V}_{\text{manguera}} = \frac{\dot{V}}{A_{\text{boquilla}}} = \frac{0,757 \frac{\text{l}}{\text{s}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}}}{\pi \cdot (0,01 \text{ m})^2} = 2,41 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

La velocidad del agua aumenta dada la reducción de sección en la boquilla.

¿Pasa lo mismo cuando un río disminuye la sección por ejemplo en una desembocadura?

En el caso de un río, se tiene un canal abierto por lo que no se interpreta de la misma forma.

### Ejemplo 2:

Se descarga agua desde un tacho cilíndrico de 3 pies de diámetro y 4 pies de alto, abierto a la atmósfera en la parte superior. Se saca un tapón en la parte inferior de diámetro 0,5 pulgadas. La velocidad promedio de salida del agua es  $\vec{v} = \sqrt{2gh}$ , donde “h” es una medida de la altura del agua en el recipiente, medida desde el fondo. Determine cuanto tarda en bajar el agua hasta 1 pies de altura medido desde el fondo del recipiente.

### Solución:

$$\dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sale} = \frac{dm_{vc}}{dt}$$

$$m_{vc} = \rho \cdot A_{recipiente} \cdot h$$

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \frac{\rho \cdot A_{recipiente} \cdot dh}{dt}$$

$$\dot{m}_{salida} = \rho \sqrt{2gh} \cdot A_{chorro}$$

$$\dot{m}_{entrada} = 0$$

$$-\dot{m}_{sale} = \frac{dm_{vc}}{dt}$$

$$-\rho \sqrt{2gh} \cdot A_{chorro} = \frac{\rho \cdot A_{recipiente} \cdot dh}{dt}$$

$$-\sqrt{2gh} \cdot A_{chorro} = \frac{A_{recipiente} \cdot dh}{dt}$$

$$A_{chorro} = \pi \frac{D_{chorro}^2}{4}$$

$$A_{\text{recipiente}} = \pi \frac{D_{\text{recipiente}}^2}{4}$$

$$-\sqrt{2gh} \cdot \pi \frac{D_{\text{chorro}}^2}{4} = \frac{\pi \frac{D_{\text{recipiente}}^2}{4} \cdot dh}{dt}$$

$$-\sqrt{2gh} \cdot D_{\text{chorro}}^2 = \frac{D_{\text{recipiente}}^2 \cdot dh}{dt}$$

Luego,

$$dt = -\frac{D_{\text{recipiente}}^2}{D_{\text{chorro}}^2} \cdot \frac{dh}{\sqrt{2gh}}$$

Que es una ecuación diferencial de variables separables:

$$\int_0^t dt = -\int_{4\text{pie}}^{1\text{pie}} \frac{D_{\text{recipiente}}^2}{D_{\text{chorro}}^2} \cdot \frac{dh}{\sqrt{2gh}} = -\frac{D_{\text{recipiente}}^2}{D_{\text{chorro}}^2} \cdot \int_{4\text{pie}}^{1\text{pie}} \frac{dh}{\sqrt{2gh}}$$

$$t = -\frac{D_{\text{recipiente}}^2}{D_{\text{chorro}}^2} \cdot \int_{4\text{pie}}^{1\text{pie}} \frac{dh}{\sqrt{2gh}} = -\frac{D_{\text{recipiente}}^2}{D_{\text{chorro}}^2} \left( \frac{2(\sqrt{1\text{pie}} - \sqrt{4\text{pie}})}{\sqrt{2g}} \right)$$

$$t = \frac{(3 * 12\text{pulg})^2}{(0.5\text{pulg})^2} \left( \frac{2(\sqrt{4\text{pie}} - \sqrt{1\text{pie}})}{\sqrt{2 * 32,2 \frac{\text{pie}}{\text{s}^2}}} \right) = 1291,96 \text{ s} = 21,53 \text{ minutos.}$$

Este problema es útil ya que permite calcular el tiempo de vaciado de un estanque. Notar que la diferencia de altura gobierna la velocidad de la descarga y por ende los tiempos de vaciado.

## VII.2 Balance de energía en un volumen de control.

El principio de conservación de la energía se expresa como sigue: *El cambio neto (incremento o disminución) en la energía total del sistema durante un proceso es igual a la diferencia entre la energía total que entra y la energía total que sale del sistema durante este proceso.* Esto es, durante un proceso,

$$\left( \begin{array}{c} \text{Energía total} \\ \text{que entra al sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Energía total} \\ \text{que sale del sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Cambio en la energía} \\ \text{total del sistema} \end{array} \right)$$

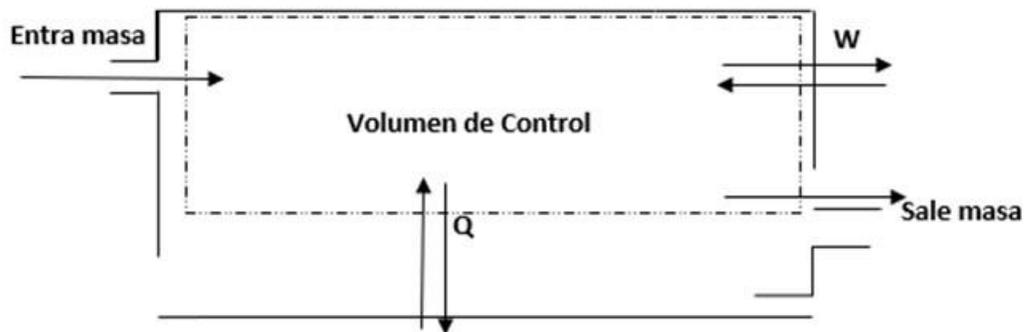
ó

$$E_{entra} - E_{sale} = \Delta E_{sistema}$$

Frecuentemente esta relación se denomina balance de energía y es aplicable a cualquier tipo de sistema que pasa por cualquier tipo de proceso.

La energía puede transferirse de diversas formas algunas de ellas son: calor, trabajo y masa, y la transferencia neta de una cantidad es igual a la diferencia entre las cantidades transferidas hacia adentro y hacia afuera en el volumen de control, ver figura 2.

**Figura 36:** Balance de energía.



Lo anterior lo podemos resumir por:

$$\begin{aligned} E_{entra} - E_{sale} &= (Q_{entra} - Q_{sale}) + (W_{entra} - W_{sale}) + (E_{masa,entra} - E_{masa,sale}) \\ &= \Delta E_{sistema} \end{aligned}$$

Las energías involucradas pueden ser de distinto tipo o naturaleza, en el caso de las energías mecánicas:

$$E = K + U_p + U_{int}$$

Donde:

$$K = \frac{1}{2}mv^2 . \quad \text{Energía Cinética.}$$

$$U_p = mgz . \quad \text{Energía potencial gravitatoria.}$$

$$U_e = mu . \quad \text{Energía Interna y en minúscula energía interna específica}$$

En los casos de evolución en el volumen de control tenemos:

$$E_{entrada} - E_{salida} = \Delta E_{sistema}$$

Donde

$E_{entrada} - E_{salida}$  : Se refiere a la transferencia neta de energía por calor, trabajo y masa

$\Delta E_{sistema}$ : Cambio en las energías internas, cinética, potencial, etc.

Un caso típico es con calor que entra y trabajo de salida:

$$Q_e - W_s = \Delta E_{sistema}$$

$$Q - W = \Delta U + \Delta K + \Delta E_p$$

Si  $K$  y  $E_p$  no varían con el tiempo, y considerando el trabajo producido por más de un método:

$$Q - W_{otro} - W_f = U_2 - U_1$$

Para empujar un elemento de fluido dentro de un volumen de control, se requiere una fuerza "F" que actúa a lo largo de una distancia "L", generando trabajo que denominaremos trabajo de flujo:

$$W_f = FL = PV \text{ (kJ)}$$

y que de expresarse en forma intensiva se puede expresar mediante:  $w_f = P \cdot v$  (kJ/kg)

donde “ $v$ ” es el volumen específico.

La energía total de un fluido estático está dada por:

$$e = u + ec + ep = u + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \quad (\text{kJ/kg})$$

La energía total de un fluido en movimiento adiciona el trabajo de flujo y se denota por  $\theta$ :

$$\theta = Pv + e = Pv + u + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz$$

Pero por usando la definición intensiva de entalpía:  $Pv + u = h$

Luego:

$$\theta = h + ec + ep = h + \frac{\vec{v}^2}{2} + gz \quad (\text{kJ/kg})$$

De este modo en general se trabaja con entalpías los fluidos en movimiento y no con trabajo de flujo, lo que hace sentido con la información de las tablas termodinámicas. Notar que los fluidos estáticos utilizan en cambio la energía interna también en su definición intensiva.

La energía total del fluido en movimiento está dada por:

$$E_T = m\theta$$

$$\dot{E}_T = \dot{m}\theta$$

donde  $\dot{m}$  es el flujo másico.

Ejemplo: Energía transportada por masa.

Sale vapor de agua de una olla de presión de 4 litros cuya presión de operación es 150 kPa- Se observa que la cantidad de líquido en la olla disminuye 0,6 litros en 40 minutos después que la olla alcanzara el estado estacionario en su operación. El área de la sección de salida es de  $8 \text{ mm}^2$  por la válvula de la tapa de la olla.

- Determinar el flujo másico del vapor y su velocidad de salida.
- Determinar la energía total y de flujo de vapor por unidad de masa.
- Determinar la tasa a la cual sale la energía de la olla con el vapor ( $E_{masa} = \dot{m}\theta$ )

Indicación: De la olla sale vapor de agua a presión conocida. El flujo es estacionario (en la válvula de escape). Se supone que en la olla hay saturación de modo que el vapor sale saturado.

Solución:

Las propiedades del líquido y vapor saturado se extraen de la tabla A-6 libro de Cengel, Termodinámica.

La presión es conocida:  $P = 150 \text{ kPa}$ .

Datos de tabla:

a)

$$v_f = 0.001053 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}; \quad v_g = 1.1594 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}; \quad u_g = 2519,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}; \quad h_g = 2693,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$m = \frac{\Delta V_{liq}}{v_f} = \frac{0.6 \text{ L}}{0.001053 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} = \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 0,57 \text{ kg}$$

$$\dot{m} = \frac{m}{\Delta t} = \frac{0,57 \text{ kg}}{40 \text{ min}} = 0,0142 \frac{\text{kg}}{\text{min}} = 2,37 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\vec{v} = \frac{\dot{m}}{\rho_g \cdot A_t} = \frac{\dot{m} \cdot v_g}{A_t} = \frac{2,37 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 1,1594 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}}{8 \cdot 10^{-6} \text{m}^2} = 34,3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

b)

$$e_{\text{flujo}} = Pv_g = h_g - u_g = 2693,1 - 2519,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\theta = h + ec + ep \cong h = 2693,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Se considero la energía cinética despreciable en el cálculo anterior. Podría ser calculada si se desea:

$$ec = \frac{\vec{v}^2}{2} = \frac{\left(34,3 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2}{2} = 0,588 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

c)

$$\dot{E} = \dot{m}\theta = 2,37 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 2693,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 0,638 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = 0,638 \text{ kW}$$

Retomando:

Cuando un fluido es estacionario se tiene:

$$\sum_{e=1}^x \dot{m}_e = \sum_{s=1}^y \dot{m}_s \quad (kg/s)$$

donde “x” representa todas las entradas del sistema e “y” representa todas las salidas.

Si solo hay una entrada al sistema y una salida, y este sistema está en estado estacionario, entonces podemos escribir:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \leftrightarrow \rho_1 \cdot \vec{v}_1 \cdot A_1 = \rho_2 \cdot \vec{v}_2 \cdot A_2 \leftrightarrow \rho_1 \dot{V}_1 = \rho_2 \dot{V}_2$$

Donde “1” es la entrada y “2” es la salida del volumen de control o sistema.

Del mismo modo puede representarse la energía total que entra al sistema y se iguala en estado estacionario a la que sale del sistema, en todas sus posibles formas:

Derivando respecto del tiempo:

$$\dot{E}_{entra} - \dot{E}_{sale} = \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (KW)$$

donde  $\frac{dE_{sistema}}{dt} = 0$  si el sistema es estacionario.

De esta forma es posible establecer la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}_{entrada} + \dot{W}_{entrada} + \sum_e \dot{m}_e \theta_e = \dot{Q}_{salida} + \dot{W}_{salida} + \sum_s \dot{m}_s \theta_s$$

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{entrada} + \dot{W}_{entrada} + \sum \dot{m}_e \left( \frac{1}{2} v_e^2 + g z_e + h_e \right) \\ = \dot{Q}_{salida} + \dot{W}_{salida} + \sum \dot{m}_s \left( \frac{1}{2} v_s^2 + g z_s + h_s \right)\end{aligned}$$

Donde “e” representa en la sumatoria cada una de las entradas al sistema y “s” representa en la sumatoria, cada una de las posibles salidas del sistema.

La expresión anterior puede expresarse en términos de la primera ley como una tasa de transferencia de calor ( $\dot{Q}$ ) y una potencia ( $\dot{W}$ ) netos, reescribiendo la ecuación anterior. Supondremos solo una entrada y una salida de modo que “1” es la entrada y “2” es la salida, entonces:

$$\dot{Q}_e - \dot{W}_s = \dot{m} \left[ (h_2 - h_1) + \frac{\overline{v_2^2} - \overline{v_1^2}}{2} + g(z_2 - z_1) \right]$$

$$\text{Si } \frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} = q \quad \text{y} \quad \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} = w$$

Entonces:

$$q - w = \left[ (h_2 - h_1) + \frac{\overline{v_2^2} - \overline{v_1^2}}{2} + g(z_2 - z_1) \right]$$

Que resulta ser su expresión en forma intensiva.

Si además la energía cinética y la energía potencial varían de manera despreciable, entonces:

$$q - w \cong (h_2 - h_1)$$

Debe recordarse que si el gas es ideal:  $(h_2 - h_1) = \overline{C_p} \Delta T$  donde  $C_p$  es el promedio integral y por lo tanto un escalar o una función en serie de potencias si depende de la temperatura. (lo que obligaría a calcular una integral).

Además:  $g(z_2 - z_1)$  en general se desprecia si las diferencias de alturas son pequeñas.

### VII.3 Algunos dispositivos ingenieriles que se diseñan mediante cálculos en estado estacionario.

#### VII.3.1 Difusores y Toberas.

Tobera: incrementa la velocidad de un fluido usando presión.

Difusor: Aumenta la presión de un fluido al desacelerarse.

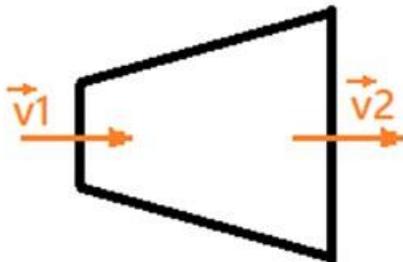
En ambos equipos las pérdidas por calor o sus ganancias son pequeñas y se desprecian dado que los tiempos de residencia del fluido en el volumen de control es pequeño. Tampoco se realiza trabajo y los cambios de energía potencial son muy pequeños y también se desprecian. Son equipos de alta velocidad por lo que la energía cinética no se anula.

**Problema 1.** Vapor en un difusor.

En un difusor de un motor (figura 37), en estado estacionario, se dice que está en régimen a  $10^{\circ}\text{C}$  y  $80\text{ kPa}$  con una velocidad de  $200\text{ m/s}$ . El área de entrada al difusor es de  $0,4\text{ m}^2$ . Su velocidad de salida es despreciable.

- Determinar el flujo másico del aire, considérela un gas ideal.
- Determinar la temperatura a la salida del difusor.

**Figura 37:** difusor,  $\vec{v}_2 \ll \vec{v}_1$ ,  $\Delta E_c = 0$ ,  $\Delta E_p = 0$



$$\text{Dato: } R = 0.287 \frac{\text{kPa}\cdot\text{m}^3}{\text{kg K}}; 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1000 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

**Solución:**

a) La masa que entra es igual a la que sale.  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$

Dado que es un gas ideal satisface:  $v_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{0.287 \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg K}} 283 \text{K}}{80 \text{kPa}} = 1,015 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$

Luego,  $\dot{m} = \frac{\vec{V}_1 \cdot A_1}{v_1} = \frac{200 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,4 \text{m}^2}{1,015 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}} = 78,8 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

b) La potencia de entrada es igual a la potencia de salida.

Se requiere la entalpía a 283 K ( $h_1$ ): se requiere tabla de Cengel A17.

$$h_1 = 283,14 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\dot{m} \left( h_1 + \frac{\vec{V}_1^2}{2} \right) = \dot{m} \left( h_2 + \frac{\vec{V}_2^2}{2} \right)$$

$$\left( h_1 + \frac{\vec{V}_1^2}{2} \right) = (h_2)$$

$$h_2 = 283,14 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \frac{\left( 200 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2}{2} \cdot \frac{1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{1000 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} = 303,14 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Al revisar la tabla A-17 de Cengel se obtiene la temperatura de salida:  $T_2 = 303 \text{ K}$

La temperatura sube en 20°C. de este modo, la energía cinética del gas al desacelerarse se traduce en un aumento de la energía interna (que se observa como aumento de temperatura).

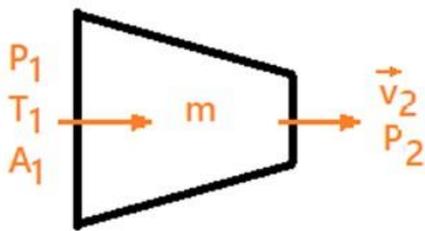
**Problema 2:** Vapor en una tobera.

En una tobera de área  $0,2 \text{ pie}^2$  (figura 38), entra vapor en estado estacionario de agua a  $250 \text{ psia}$  y  $700^\circ\text{F}$ . El flujo másico es de  $10 \text{ lbm/s}$ . El vapor sale a  $200 \text{ psia}$  y una velocidad promedio de  $900 \frac{\text{pie}}{\text{s}}$ . Las pérdidas de calor de la tobera por unidad de masa de vapor se estiman en  $1,2 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}}$

Determinar:

- La velocidad promedio de entrada del vapor.
- La temperatura de salida de vapor.

**Figura 38:** tobera del ejemplo 2.



- Se calcula el volumen específico y la entalpía en la entrada (1):

$$P_1 = 250 \text{ psia}; T_1 = 700^\circ\text{F}$$

Se utiliza la tabla A-6E en sistema inglés y se obtienen los datos:

$$v_1 = 2,6883 \frac{\text{pie}}{\text{lbm}}; h_1 = 1371,4 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

$$\dot{m} = \frac{\vec{V}_1 \cdot A_1}{v_1}$$

$$10 \frac{\text{lbm}}{\text{s}} = \frac{1}{2,6883 \frac{\text{pie}^3}{\text{lbm}}} \cdot \vec{V}_1 \cdot (0,2 \text{ pie}^2)$$

Despejando la velocidad de entrada se tiene:

$$\vec{V}_1 = 134,4 \frac{\text{pie}}{\text{s}}$$

b) Se expresa el balance de energía:

$$\dot{m} \left( h_1 + \frac{\overline{V}_1^2}{2} \right) = \dot{Q}_s + \dot{m} \left( h_2 + \frac{\overline{V}_2^2}{2} \right)$$

si se divide por el flujo másico, se tiene:

$$\left( h_1 + \frac{\overline{V}_1^2}{2} \right) = q + \left( h_2 + \frac{\overline{V}_2^2}{2} \right)$$

Despejando  $h_2$  se tiene:

$$h_2 = \left( h_1 - q - \frac{(\overline{V}_2^2 - \overline{V}_1^2)}{2} \right)$$

$$h_2 = (1371,4 - 1,2) \frac{Btu}{lbm} - \left[ \frac{\left( 900 \frac{pie}{s} \right)^2 - \left( 134,4 \frac{pie}{s} \right)^2}{2} \right] \cdot \frac{1 \frac{Btu}{lbm}}{25037 \frac{pie^2}{s^2}} = 1354,4 \frac{Btu}{lbm}$$

Con los datos de  $P_2 = 200 \text{ psia}$  y la entalpia recién calculada,  $P_2$  se obtiene la temperatura de la tabla A-6E del libro de Cengel. La temperatura es  $T_2 = 662^\circ F$ .

La temperatura disminuye en  $38^\circ F$ . Luego la energía interna se convierte en cinética.

### **VII.3.2 Turbinas, compresores, ventiladores y bombas.**

El fluido mueve los álabes de las turbinas que son dispositivos que rotan a gran velocidad captando principalmente diferencias de energía potencial lo que permite generación eléctrica. Así se obtiene energía en el tiempo o sea potencia. En general se asume transferencias de calor despreciables.

Los compresores, como su nombre lo indica, comprimen gas a a presiones altas e incrementan la presión de estos fluidos. El equipo análogo al compresor, son las bombas cuando el fluido es un líquido.

Un ventilador se usa para mover gases y su presión aumenta solo ligeramente. Estos tres últimos dispositivos requieren trabajo para su operación (compresores, bombas y ventiladores).

**Problema 3:** Compresor de aire mediante un compresor.

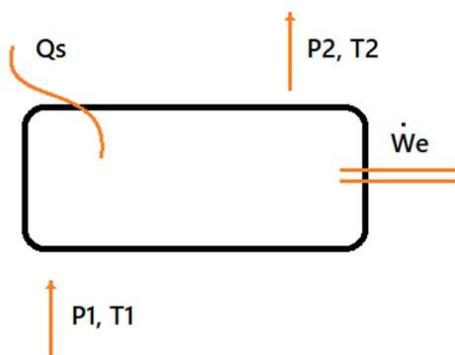
Se tiene aire a  $100\text{ KPa}$  y  $280\text{ K}$  y se comprime en régimen estacionario hasta  $600\text{ kPa}$  y  $400\text{ K}$ . Asuma que el gas es ideal.

El flujo másico de aire es  $0,02\text{ kg/s}$  y presenta una pérdida de calor de  $16\text{ kJ/kg}$  en el proceso. Las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables. Determinar la entrada de potencia al compresor.

Solución:

La masa que entra es igual a la que sale.  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ , también la potencia de entrada es igual que la de salida. Ver figura 39.

**Figura 39:** Datos problema 3



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

$$\dot{W}_e + \dot{m}h_1 = \dot{Q}_s + \dot{m}h_2$$

$$\dot{W}_e = \dot{Q}_s + \dot{m}h_2 - \dot{m}h_1$$

De la tabla A-17 de Cengel se obtiene:

$$h_1(280K) = 280,13 \text{ kJ/kg}$$

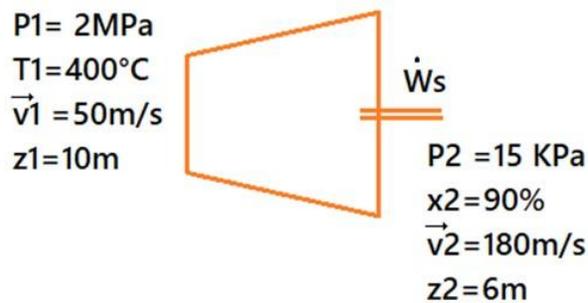
$$h_2(400K) = 400,98 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_e = \frac{0,02 \text{ kg}}{\text{s}} \cdot \frac{16 \text{ kJ}}{\text{kg}} + \frac{0,02 \text{ kg}}{\text{s}} \cdot (400,98 - 280,13) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 2,74 \text{ kW}$$

**Problema 4:** Turbina de vapor.

La salida de potencia de una turbina de vapor adiabática es de 5MW. Las condiciones de entrada y salida de vapor de agua son las siguientes según se indica en la figura 40:

**Figura 40:** datos problema 4.



- Comparar las magnitudes de variación de entalpía, energía cinética y energía potencial.
- Determinar el trabajo de salida por unidad de masa de vapor de agua que fluye por la turbina.
- Calcular el flujo másico que fluye por la turbina.

Conversiones:  $1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1000 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$

- La tabla A-6 requiere los datos  $P_1 = 2 \text{ MPa}$  y  $T_1 = 400^\circ\text{C}$ . Con estos datos se tiene una entalpía de entrada a la turbina de  $h_1 = 3248,4 \text{ kJ/kg}$ .

En la salida hay vapor húmedo. Se indica la calidad a la presión de 15kPa. Usando tablas termodinámicas en estas condiciones de presión se tiene:

$$h_2 = h_f + x_2 h_{f,g} = 225,94 + 0,92372,3 = 2361,01 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = 2361,01 - 3248,4 = -887,39 \frac{kJ}{kg}$$

La variación de energía cinética es de la forma:

$$\Delta E_c = \frac{\vec{v}_2^2 - \vec{v}_1^2}{2} = \frac{\left(180 \frac{m}{s}\right)^2 - \left(50 \frac{m}{s}\right)^2}{2} = 14,95 \frac{kJ}{kg}$$

$$\Delta E_p = g(z_2 - z_1) = 9,81 \frac{m}{s^2} \cdot (6 - 10)m = -0,04 \frac{kJ}{kg}$$

b)

$$\dot{m} \left( h_1 + \frac{\vec{V}_1^2}{2} + gz_1 \right) = \dot{w}_s + \dot{m} \left( h_2 + \frac{\vec{V}_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

$$\left( h_1 + \frac{\vec{V}_1^2}{2} + gz_1 \right) = \frac{\dot{w}_s}{\dot{m}} + \left( h_2 + \frac{\vec{V}_2^2}{2} + gz_2 \right)$$

$$\begin{aligned} w_s &= - \left[ (h_2 - h_1) + \frac{\vec{v}_2^2 - \vec{v}_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right] = -(887,39 + 14,95 - 0,04) \frac{kJ}{kg} \\ &= 872,48 \frac{kJ}{kg} \end{aligned}$$

c)

$$\dot{m} = \frac{\dot{w}_s}{w_s} = \frac{5000 \text{ kJ/s}}{872,48 \text{ kJ/kg}} = 5,73 \frac{kg}{s}$$

### VII.3.3 Válvulas de estrangulamiento.

Generan una caída de presión sin implicar trabajo, disminuyendo la temperatura. Se usa estrangulamiento en dispositivos de aire acondicionado y en equipos de refrigeración. En general se desprecia trabajo, calor, la variación de energía potencial y la variación de energía cinética.

En general se usa procesos isoentálpicos, o sea:  $h_2 \cong h_1 \text{ kJ/kg}$

**Problema 5:** Expansión del refrigerante 134a en un refrigerante.

Al tubo capilar de un refrigerador (es un tubo de sección muy pequeña), entra refrigerante 134a como líquido saturado a  $0,8 \text{ MPa}$ , el cual se estrangula a una presión de  $0,12 \text{ MPa}$ . Determinar la calidad del refrigerante en el estado final y la disminución de temperatura durante este proceso.

Solución:

Entrada: se sabe que el líquido está saturado y su presión es  $P_1 = 0,8 \text{ MPa}$ . Se usa la tabla A-12:

Se obtiene:  $T_1 = T_{sat} = 31,31^\circ\text{C}$  y  $h_1 = h_f = 95,47 \text{ kJ/kg}$ .

Salida: Se conoce la presión de  $P_2 = 0,12 \text{ MPa}$  y que el proceso es isoentálpico,  $h_2 = h_1$ . Se obtiene de la tabla los datos:  $h_f = 22,49 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ ,  $h_g = 236,97 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  y la temperatura de:  $T_{sat} = -22,32^\circ\text{C}$ .

Dado que  $h_f < h_2 < h_g$  se estima la calidad  $x_2 = \frac{h_2 - h_f}{h_{fg}} = \frac{95,47 - 22,49}{236,97 - 22,49} = 0,34$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = (-22,32 - 31,31) = -53,63^\circ\text{C}$$

### **VII.3.4 Cámaras de mezclado.**

Las cámaras de mezclado pueden ser recipientes llamados mezcladores (mixing) o simplemente cañerías o ductos. Los flujos de entrada y salida en estado estacionario están en balance, dado que no hay acumulación o pérdida de materia. En el caso que estén bien aisladas, las unidades no tienen pérdidas apreciables de calor y en general no involucran trabajo a menos que existan agitadores. Se asume en general variaciones de energía cinética y potencial despreciables.

### **Problema 6: (propuesto)**

Se tiene en un lavaplatos con dos corrientes de agua, una caliente y una fría. El agua caliente se encuentra a  $140^{\circ}F$  y el agua fría a  $50^{\circ}F$ . Se desea en estado estacionario obtener una mezcla de ambas corrientes, que proporcionen una temperatura de  $110^{\circ}F$ . Suponga que no existen pérdidas de calor en el sistema y que el mezclado se da a la presión de  $20 \text{ psia}$ .

Determine la relación másica de ambas corrientes.

### **Indicación:**

Debe realizar el balance de masa y el balance de energía del sistema. Existen dos flujos de masa de entrada que se igualan a un flujo de salida. La ecuación de diseño a utilizar es, por lo tanto:

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 = (\dot{m}_1 + \dot{m}_2) h_3$$

La temperatura de saturación del agua a  $20 \text{ psia}$  es  $227,92^{\circ}F$ , luego las tres corrientes existen como liquido comprimido y sus valores de entalpía son aproximables por la temperatura a  $h_f$ .

Al calcular y desarrollar el problema se obtiene que el flujo de agua caliente es el doble que el del agua fría.

### **VII.3.5 Intercambiadores de Calor.**

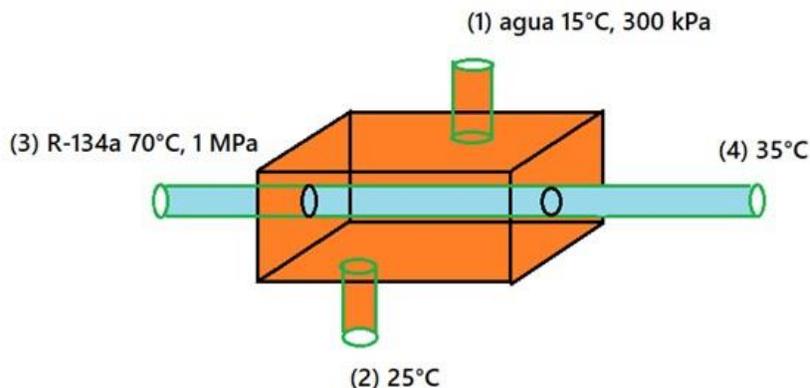
Son dispositivos en los cuales dos fluidos intercambian calor sin mezclarse. Hay variados tipos, los más comunes son de carcasa y tubo. Dado que la conducción de calor es el mecanismo de transferencia, se suele aumentar el área de transferencia de manera de aumentar la transferencia de calor, usando tubos conductores. En general la carcasa externa está bien aislada de modo de evitar pérdidas al ambiente.

**Problema 7:** Se tiene refrigerante 134a que se va a enfriar con agua en un condensador. El refrigerante entra al dispositivo con un flujo másico de  $6 \text{ kg/min}$  a  $1 \text{ MPa}$  y  $70^\circ\text{C}$  y sale a  $35^\circ\text{C}$ . El agua de enfriamiento entra a  $300 \text{ kPa}$  y  $15^\circ\text{C}$  y sale a  $25^\circ\text{C}$ , ver figura 41. Si no existen caídas de presión, determinar:

- a) Flujo másico del agua
- b) Tasa de transferencia de calor desde el refrigerante al agua.

**Solución.**

**Figura 41:** intercambiador de calor.



a) Balance de masa:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_w$$

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 = \dot{m}_R$$

Balance de energía:

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_3 h_3 = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_4 h_4$$

Luego:

$$\dot{m}_w (h_2 - h_1) = \dot{m}_R (h_3 - h_4)$$

De la Tabla A-4 se obtienen los datos de saturación del agua a 300 kPa ( $T^s=133,52^\circ\text{C}$ )

$$h_1 = h_f(15^\circ\text{C}) = 62,982 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$h_2 = h_f(25^\circ\text{C}) = 104,83 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

En el caso del refrigerante entra como vapor sobrecalentado y su salida es como liquido comprimido:

Con una presión de 1MPa y T3 de  $70^\circ\text{C}$  se tiene  $h_3 = 303,85 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  (Tabla A-13)

Con presión de 1 MPa y T4 de  $35^\circ\text{C}$  se tiene  $h_4 = h_f(35^\circ\text{C}) = 100,87 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  (Tabla A-11)

Luego:

$$\frac{\dot{m}_w (104,83 - 62,982) \text{kJ}}{\text{kg}} = \frac{6 \text{kg} \cdot (303,85 - 100,87) \text{kJ}}{\text{min} \cdot \text{kg}}$$

$$\dot{m}_w = 29,1 \frac{\text{kg}}{\text{min}}$$

b) Se establece el balance de energía:

$$\dot{Q}_{we} + \dot{m}_w h_1 = \dot{m}_w h_2$$

$$\dot{Q}_{we} = \dot{m}_w h_2 - \dot{m}_w h_1 = 29,1 \frac{kg}{min} (104,83 - 62,982) \frac{kJ}{kg} = 1218 \frac{kJ}{min}$$

### **Problema 8**

Suponga que tiene una máquina que opera en estado estacionario. El dispositivo posee tres entradas (1), (2) y (3) y una salida por donde fluye material. La máquina presenta una pérdida de calor de  $50 \frac{kJ}{kg}$  al operar en estado estacionario.

Por la entrada (1) se conoce la densidad de la sustancia que se procesa que es de  $1200 \frac{kg}{m^3}$ , se tiene además que la velocidad promedio del fluido que es de  $\frac{1}{2}$  m/s y la sección transversal tiene un área constante de tubería de  $0,08 m^2$ .

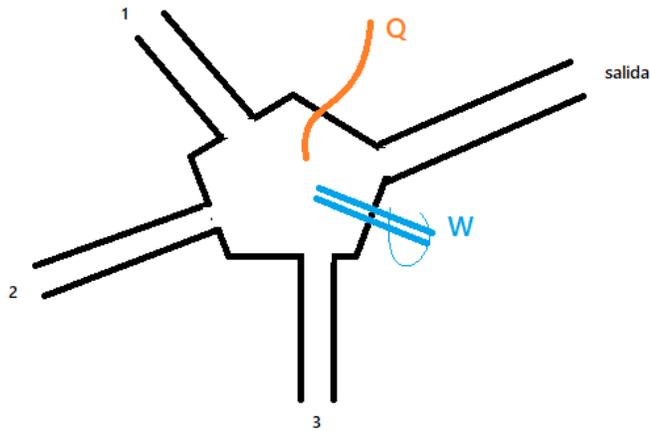
Por la unidad (2) se sabe que circulan  $95 \frac{kg}{s}$  del mismo líquido que en (1), pero a otra temperatura y presión.

Por la entrada (3) entra el material, pero en condiciones termodinámicas distintas a (1) y (2) de modo que se mide el volumen específico en  $0,0008 \frac{m^3}{kg}$ , una velocidad en la línea de  $0,1$  m/s y una sección de  $0,04 m^2$ . Ver figura 1.

Se conocen en la máquina las entalpías en las tres entradas y en la salida de modo que:

$$\begin{aligned} h_1 &= 300 \text{ kJ/kg} \\ h_2 &= 400 \text{ kJ/kg} \\ h_3 &= 600 \text{ kJ/kg} \\ h_{salida} &= 4750 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Figura problema 8: Máquina



Determine:

- Los flujos máxicos en las entradas (1) y (3) y el flujo máxico de salida en Kg/s
- Determinar la entrada de potencia a la máquina despreciando las diferencias de energía cinética y potencial en MW.

**Solución:**

**a) Se tiene:**

$$\dot{m}_1 = \rho_1 \cdot \vec{v}_1 \cdot A_1 = 1200 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{1}{2} \frac{m}{s} \cdot 0,08 m^2 = 48 kg/s$$

$$\dot{m}_3 = \frac{\vec{v}_3 \cdot A_3}{v_3} = \frac{0,1 m/s \cdot 0,04 m^2}{0,0008 \frac{m^3}{kg}} = 5 kg/s$$

$$ademas: \dot{m}_2 = 95 kg/s$$

Haciendo un balance de masa en estado estacionario:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3 = \dot{m}_{salida}$$

$$48 \frac{kg}{s} + 95 \frac{kg}{s} + \frac{5 kg}{s} = 148 \frac{kg}{s} = \dot{m}_3$$

**b) Se realiza el balance de energía:**

$$\dot{W}_e + \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3 = \dot{m}_{salida} (q + h_{salida})$$

$$\dot{W}_e = \dot{m}_{salida}(q + h_{salida}) - \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3$$

$$\dot{W}_e = \left[ 148 \frac{kg}{s} \cdot \left( (50) \frac{kJ}{kg} + (4750) \frac{kJ}{kg} \right) - \left( 48 \frac{kg}{s} \right) \cdot 300 \frac{kJ}{kg} - \left( 95 \frac{kg}{s} \right) \cdot 400 \frac{kJ}{kg} - 5kg/s \cdot 600 kJ/kg \right] \cdot \frac{1MW}{1000 \frac{kJ}{s}} = 655 \text{ MW}$$

## **VIII. Segunda Ley de la Termodinámica.**

### **VIII.1 Introducción a la segunda ley.**

Supóngase una taza de café que se enfría al ambiente o una resistencia eléctrica que calienta un gas. ¿Puede el proceso inverso ocurrir? En general esto no ocurre y estos procesos tienen un solo sentido. La segunda ley no se limita a identificar la dirección de los procesos, también da cuenta de la calidad. La primera ley establece cantidades de energía transferida pero no la calidad de ésta.

La segunda ley se usa también para establecer límites técnicos en el desempeño de sistemas de ingeniería como máquinas térmicas y de refrigeración. Define también el grado de perfección de un proceso termodinámico y el grado de término de una reacción química.

#### **VIII.1.1 Depósitos de Energía Térmica.**

Son cuerpos con capacidad de energía térmica grande de modo que, al absorber calor, no experimentan fluctuaciones térmicas. En la práctica, se considera un depósito de energía térmica a los lagos, océanos, ríos y el aire atmosférico.

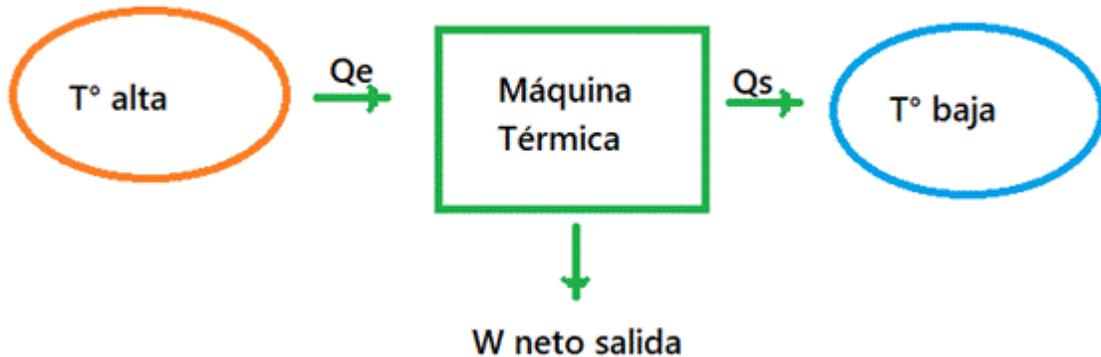
#### **VIII.1.2 Máquinas térmicas.**

El trabajo se puede convertir fácilmente en otras formas de energía, pero no siempre otras formas de energía pueden producir trabajo en forma espontánea. Por ejemplo, para producir calor en trabajo se requieren dispositivos especiales llamados máquinas térmicas.

En general, una máquina térmica cumple con:

- 1- Recibe calor de una fuente a alta temperatura.
- 2- Convierte parte de este calor en trabajo.
- 3- El resto del calor va a un sumidero de baja temperatura.
- 4- Operan en un ciclo.
- 5- Poseen un fluido de trabajo el cual transfiera calor.

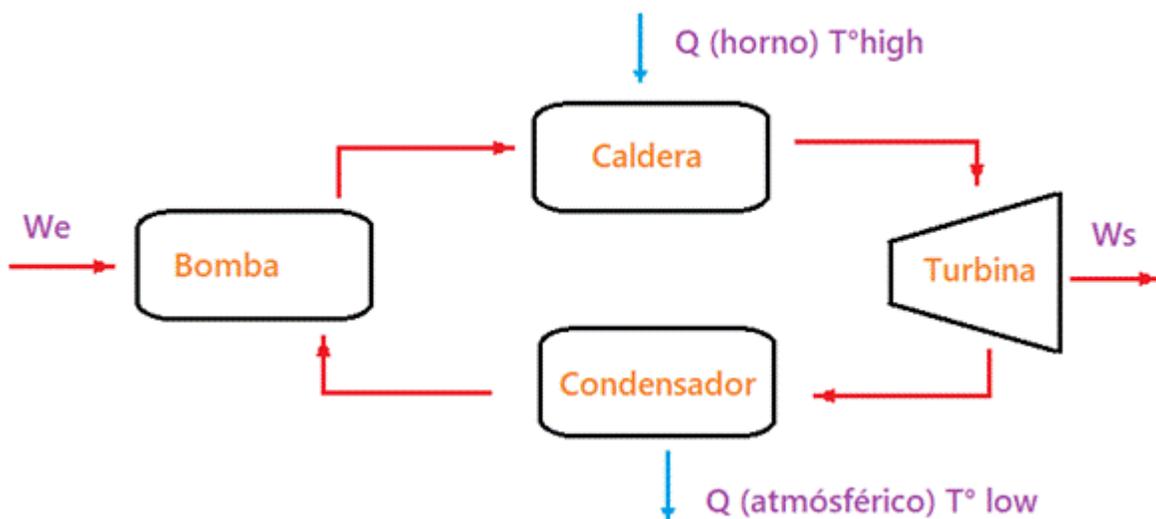
Figura 42: Máquina térmica.



Las primeras máquinas térmicas construidas, fueron dispositivos muy poco eficientes. Solo una pequeña fracción del calor absorbido de la fuente de la alta temperatura se podía convertir en trabajo útil. Aun al progresar los diseños de la ingeniería, una fracción apreciable del calor absorbido se sigue descargando en el escape de una máquina a baja temperatura, sin que pueda convertirse en energía mecánica, ver figura 42.

Supongamos un bosquejo simplificado de una central eléctrica de vapor, como se observa en la figura 43.

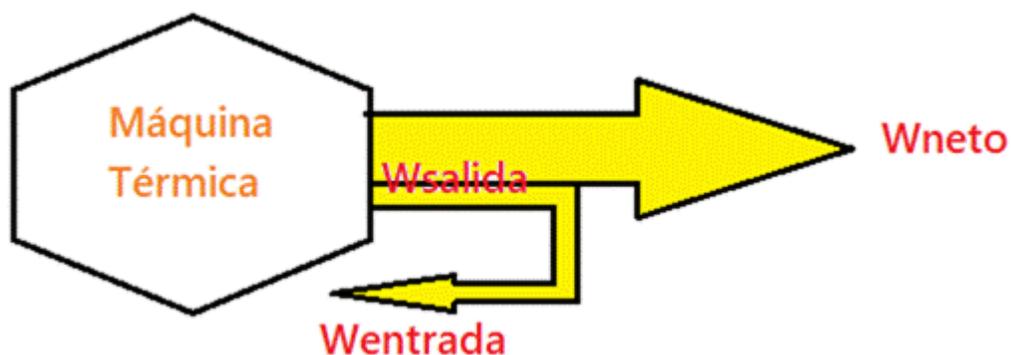
Figura 43: Central eléctrica de vapor.



Parte del trabajo de salida puede usarse como trabajo de entrada a la máquina térmica, por lo que es bueno distinguir entre el trabajo de salida y el trabajo neto de salida, ver [figura 44](#).

$$W_{neto} = W_{salida} - W_{entrada}$$

**Figura 44:** Trabajo neto de salida de una máquina térmica.



El sistema no tiene transferencia de masa por lo que la máquina es un sistema cerrado.

$$W_{neto} = Q_e - Q_s \quad (kJ)$$

El trabajo de salida nunca es cero. Luego  $W_{neto} < Q_e$  o sea, solo parte del calor alimentado se traduce en trabajo.

Esto define la eficiencia de la máquina térmica " $\eta_{TER}$ ":

$$\eta_{TER} = \frac{W_{neto \text{ de salida}}}{\text{Entrada de calor total}} = 1 - \frac{Q_{salida}}{Q_{entrada}} = 1 - \frac{Q_{low}}{Q_{high}}$$

Las máquinas térmicas tienen por objetivo convertir calor en trabajo, por lo que su interés es tener altos valores de  $\eta_{TER}$ .

Un motor de auto tiene una eficiencia aproximada del 25%. En motores diésel se llega a un 40% y en turbinas de centrales a gas se alcanza del orden de un 60%.

El sumidero de temperatura baja (low) asegura el cierre de ciclo, sin embargo, es también responsable de la pérdida de calor y de la caída de eficiencia del proceso (mientras más calor se pierda por esta salida).

### **Ejemplo 1:**

Se transfiere calor a una máquina térmica desde un horno a una tasa de  $80 MW$ . Si se purga a un río  $50 MW$ , determinar la potencia neta y la eficiencia de la máquina.

$$\dot{Q}_H = 80 MW$$

$$\dot{Q}_L = 50 MW$$

$$\dot{W}_{NETO} = 80 - 50 MW = 30 MW$$

$$\eta_{TER} = \frac{\dot{W}_{neto}}{\dot{Q}_H} = \frac{30 MW}{80 MW} = 0,375$$

Notar que la eficiencia es un adimensional.

### **Ejemplo 2:** Tasa de consumo de combustible de automóvil.

Un motor de auto de  $65 hp$  tiene una eficiencia térmica de 24%. Determine la tasa de consumo del automóvil si el combustible tiene un poder calórico de  $19000 Btu/lbm$ .

Supuesto: La salida de potencia del auto es constante.

**Solución:**

$$\dot{Q}_H = \frac{W \text{ salida neto}}{\eta_{TER}} = \frac{65 \text{ hp}}{0.24} \cdot \left( \frac{2545 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}}{1 \text{ hp}} \right) = 689270 \left( \frac{\text{Btu}}{\text{hr}} \right)$$

Para suministrar energía a esta tasa, la máquina debe quemar combustible:

$$\dot{m} = \frac{689270 \text{ Btu/hr}}{19000 \text{ Btu/lbm}} = 36,3 \text{ lbm/hr}$$

### **VIII.1.3. Segunda Ley de la Termodinámica (enunciado de Kelvin Planck).**

Kelvin (con Planck) enunció la segunda ley: ***“es imposible que un dispositivo que opera en un ciclo reciba calor de un solo depósito y produzca una cantidad neta de trabajo”***, es decir, la máquina térmica debe intercambiar calor con un sumidero de baja temperatura, así como una fuente de alta temperatura para operar. Dado lo anterior, ninguna máquina térmica puede tener rendimiento de 100%.

## **VIII.2 Refrigeradores y Bombas de Calor.**

### **VIII.2.1 Refrigeradores.**

Es natural que los procesos de transferencia de calor ocurran espontáneamente desde medios a alta temperatura hacia otros a baja temperatura.

La transferencia de calor de un medio a baja temperatura a otro con alta temperatura requiere de artefactos especiales, llamados refrigeradores, los cuales son dispositivos cíclicos. El fluido de trabajo en este caso se llama refrigerante.

El ciclo de refrigeración más frecuente es el ciclo de refrigeración por compresión por vapor, en el que intervienen cuatro componentes principales: un compresor, un condensador, una válvula de expansión y un evaporador. La **figura 45** explica el ciclo en un refrigerador.

Figura 45: Ciclo de un refrigerador.



La eficiencia de un refrigerador se expresa en términos del coeficiente de desempeño ( $COP_R$ ). El refrigerador hace trabajo neto de modo de remover calor.

Luego:

$$COP_R = \frac{Q_L}{W_{neto, entrada}} = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{W}_{neto, entrada}}$$

Dado que

$$W_{neto, entrada} = Q_H - Q_L$$

También se cumple:  $COP_R = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$

$COP_R$  puede ser mayor que la unidad. Por esto se elige la está notación y no se habla de eficiencia, dado que puede ser mayor que uno esta unidad.

### **VIII.2.2 Bombas de Calor.**

Otro dispositivo que transfiere calor desde un medio de baja temperatura a otro de alta temperatura es una bomba de calor. Opera en el mismo ciclo que un refrigerador, pero su objetivo es distinto. El objetivo de una bomba de calor es calentar un espacio a una temperatura deseada. Esto se logra absorbiendo calor de una fuente a baja temperatura.

La medida de desempeño de una bomba de calor es  $COP_{HP}$ .

$$COP_{HP} = \frac{\text{salida deseada}}{\text{entrada requerida}} = \frac{Q_H}{W_{Neto}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}$$

$$COP_{HP} = COP_R + 1$$

*Cuyo valor es siempre mayor que uno.*

Las bombas de calor, en general, no se usan si el exterior tiene aire muy frío y alcanza puntos de congelación por pérdidas de transferencia de calor en dispositivos y tuberías que disminuyen  $COP_{HP}$ . Las bombas de calor de fuente de aire alcanzan COP de valores cercanos a "3". Las bombas de calor geotérmicas (tuberías enterradas dos metros de profundidad aproximadamente), pueden alcanzar valores de COP de "6".

Los acondicionadores de aire son refrigeradores cuyo espacio refrigerado son habitaciones. El dispositivo absorbe calor de la habitación y lo descarga en el exterior.

### **VIII.2.3 Desempeño de refrigeradores, acondicionadores de aire y bombas de calor.**

El desempeño de acondicionadores de aire y bombas de calor se expresa por el índice de eficiencia energética (EER) o el índice estacional de eficiencia energética (SEER). LA EER es una medida instantánea y es una medida de la tasa de remoción de calor del espacio enfriado con respecto a una tasa de consumo de electricidad, cuando el equipo opera uniformemente. Tiene unidades BTU o Wh. La SEER es una medida estacional. Hay que recordar que  $1 Wh = 3,412 Btu$ .

Luego  $EER = 3,412 COP_R$

Los equipos en el mercado poseen SEER de 13-21 que corresponden a COP de 3,8 a 6,2. Los mejores equipos están provistos de unidades llamadas “inversores”, que son unidades motrices de velocidad variable, controladas por un microprocesador, operan compresores y ventiladores según las necesidades de enfriamiento o calefacción. Los COP de refrigeradores son entre 2,6 a 3,0 en zona de enfriar frutas y para zona de helados tiene valores de 1,0 a 1,2. Por ende un refrigerador puede tener distintos valores asociados a sus distintos compartimientos.

**Ejemplo:** El compartimiento de comida de un refrigerador, se mantiene a 4°C al extraer calor de éste a una tasa de 360 kJ/min. Si la entrada de potencia requerida al refrigerador es de 2 kW, determinar:

- Coeficiente de desempeño del refrigerador.
- Tasa de rechazo de calor hacia la habitación que aloja al refrigerador.

### Solución

$$a) COP_R = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{W}_{neto, entrada}} = \frac{360 \text{ kJ/min}}{2 \text{ kW}} \cdot \left( \frac{1 \text{ kW}}{60 \text{ kJ/min}} \right) = 3$$

$$b) \dot{Q}_H = \dot{Q}_L + \dot{W} = 360 \frac{\text{kJ}}{\text{min}} + 2 \text{ kW} \left( \frac{60 \text{ kJ/min}}{1 \text{ kW}} \right) = 480 \text{ kJ/min}$$

### VIII.2.4 Enunciado de Clausius.

“Es imposible construir un dispositivo que opere en un ciclo sin que produzca otro efecto que la transferencia de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura”. Por ejemplo, un compresor de un refrigerador requiere energía externa para operar.

Cualquier dispositivo que viola la primera y segunda ley de la termodinámica se llama máquina de movimiento perpetuo.

### **VIII.3 Reversibilidad de procesos.**

Un proceso reversible es aquel que puede ser invertido sin dejar ningún rastro en los alrededores. Esto solo es posible si el intercambio de calor y trabajo netos entre el sistema y los alrededores es cero.

En la naturaleza no hay procesos reversibles y son solo idealizaciones. Los procesos reversibles establecen límites teóricos de operación de equipos y por eso es relevante definirlos y estudiarlos. Por ende, introducen conceptos de eficiencia. Mientras mejor es el diseño de un equipo, menores son sus irreversibilidades y mayor es su eficiencia. Estas irreversibilidades son causadas por la fricción, expansión libre, mezclado de dos fluidos, deformación o choques inelásticos, reacciones químicas, transferencia de calor por diferencias térmicas finitas, resistencias eléctricas, etc.

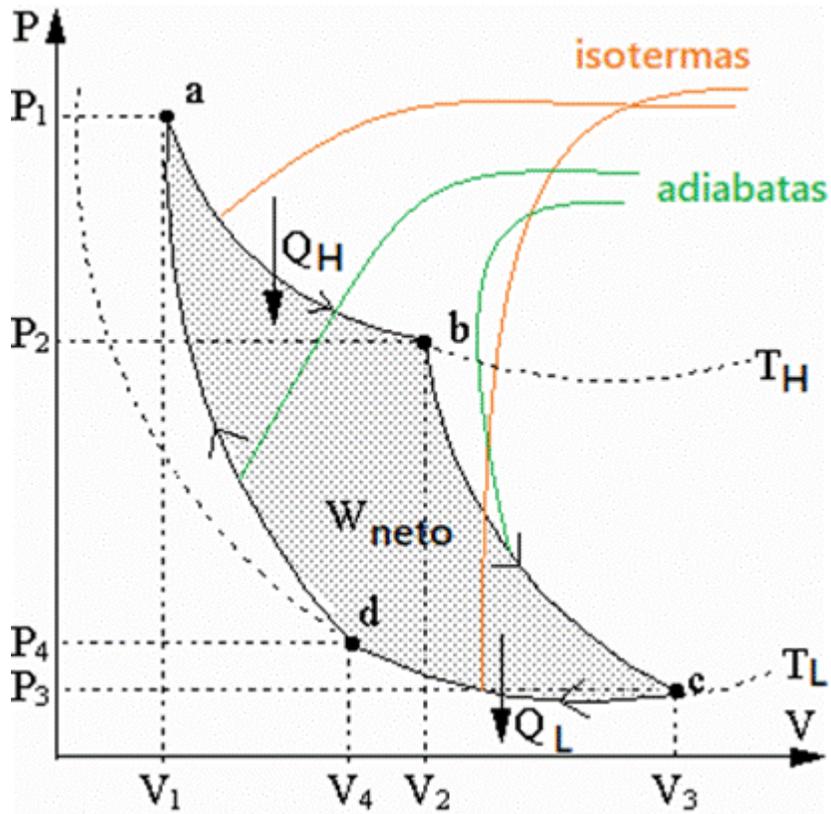
#### **VIII.3.1 Ciclo de Carnot.**

Se entiende que los ciclos más eficientes son aquellos que estén basados en ciclos reversibles (procesos reversibles). El ciclo reversible más conocido es el ciclo de Carnot, quien describió una máquina térmica en 1824. Su ciclo consiste en cuatro procesos reversibles, dos adiabáticos y que se lleva a cabo con flujo estacionario en un sistema cerrado, Ver [figura 46](#).

Sus etapas son:

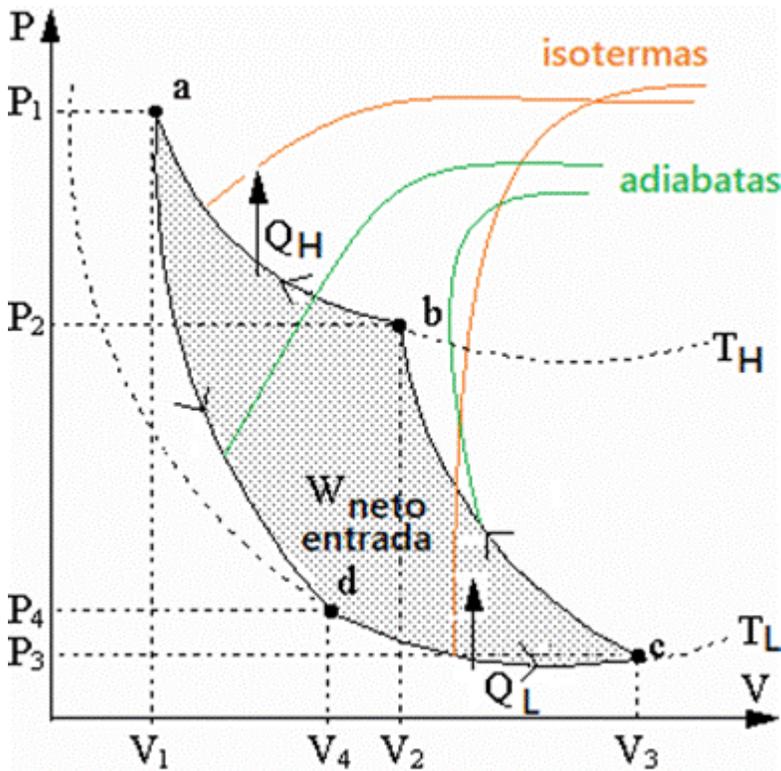
- a) Expansión isotérmica reversible (se transfiere calor al gas  $Q_H$  a  $T_H$ ).
- b) Expansión adiabática reversible (temperatura disminuye de  $T_H$  a  $T_L$ ).
- c) Compresión isotérmica reversible (a  $T_L$  se rechaza calor a  $Q_L$ ).
- d) Compresión adiabática reversible (temperatura sube de  $T_L$  a  $T_H$ ).

Figura 46: Ciclo de Carnot



Este ciclo es el más eficiente al operar entre dos límites de temperaturas especificadas. El trabajo neto es de salida en este caso. Puede definirse el ciclo de Carnot inverso, de modo que el trabajo es de entrada. Ver [figura 47](#).

**Figura 48:** Ciclo de Carnot inverso.



En este caso el calor se absorbe de un depósito a baja temperatura y se rechaza a uno a alta temperatura. Este ciclo inverso también se conoce como ciclo de refrigeración de Carnot.

Las eficiencias de las máquinas térmicas reversibles que operan entre los mismos dos depósitos son las mismas.

### **VIII.3.2 Escala Termodinámica de temperatura.**

Para una máquina térmica reversible que opera entre dos depósitos a temperatura  $T_H$  y  $T_L$ , puede expresarse la expresión de calores como:

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{\phi(T_H)}{\phi(T_L)}$$

Lord Kelvin propuso que  $\phi(T) = T$ , para definir una escala de temperatura termodinámica. Esta escala se conoce como la escala Kelvin, en función de temperaturas absolutas. La escala se mueve en el rango desde cero hasta infinito.

$$\left(\frac{Q_H}{Q_L}\right)_{REV} = \frac{T_H}{T_L}$$

Además:

$$T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$

### **VIII.3.3. La máquina térmica de Carnot.**

$$\eta_{TER} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Expresión que se conoce como eficiencia de Carnot, con  $T_H$  y  $T_L$ , temperaturas medidas en la escala absoluta.

Estos valores definen la máxima eficiencia que puede lograrse con una máquina térmica. Dicho de otra forma, es el límite teórico de la mejor máquina que pudiese crearse. Claramente nunca llega a "1" o al 100%.

### **VIII.3.4 Calidad de la energía.**

La energía tiene calidad, así como cantidad. La eficiencia indica la cantidad de calor que es convertible en trabajo. La tabla XX ilustra algunas temperaturas altas y bajas y la eficiencia que tendría cada caso.

Tabla 4: eficiencias de Carnot.

$T_H(K)$	$T_L(K)$	$\eta_{TER}(\%)$
925	303	67,2
800	303	62,1
500	303	39,4
350	303	13,4

La tabla 4 indica que una mayor fracción de energía térmica es convertible en trabajo. A más alta temperatura mayor es la calidad de la energía.

### **VIII.3.5 Refrigerador y bomba de calor de Carnot.**

Si se recuerdan las definiciones de eficiencias asociadas a bombas de calor y refrigeradores se tiene:

$$COP_R = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$$

$$COP_{R, REV} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$$

$$COP_{HP} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}$$

$$COP_{HP, REV} = \frac{1}{1 - \frac{T_L}{T_H}}$$

Estos son los valores más altos que puede tener un refrigerador o una bomba de calor, ósea su mas alta eficiencia.

## VIII.4 Entropía.

### VIII.4.1 Desigualdad de Clausius.

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

Donde  $\oint$  es la integral cíclica (integral sobre un ciclo completo). La expresión anterior es válida en casos reversibles e irreversibles.

Si ninguna irreversibilidad ocurre tanto dentro del sistema como en el dispositivo cíclico reversible, entonces el sistema es “internamente reversible”, luego, para este caso:

$$\oint \left( \frac{\partial Q}{T} \right)_{INT,REV} = 0$$

La desigualdad se cumple para los casos irreversibles.

Clausius en 1865 define una nueva función de estado termodinámico y la nombró **entropía**:

$$S = \left( \frac{\partial Q}{T} \right)_{INT,REV} \left[ \frac{kJ}{K} \right]$$

Propiedad extensiva (entropía total)

Se define también la entropía de masa “s” propiedad intensiva que se define por unidad de masa con unidades  $\left[ \frac{kJ}{kgK} \right]$ .

Se calcula la variación de entropía total como  $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\partial Q}{T} \right)_{INT,REV}$

La entropía se define en relación con una referencia.

La entropía al ser una función de estado no depende de la trayectoria. Solo si es internamente reversible puede ser positivo o negativo según la dirección de la transferencia de calor. La transferencia de calor hacia un sistema aumenta la entropía de este y la salida del calor la disminuye. La pérdida de calor es la única forma de disminuir la entropía de un sistema.

### VIII.4.2 Principio de incremento de Entropía.

Si se considera un ciclo formado por dos procesos:

1 → 2 arbitrario (reversible o irreversible)

2 → 1 internamente reversible

Dado que  $\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$  se escribe el ciclo de la forma:

$$\int_1^2 \left( \frac{\partial Q}{T} \right) + \int_2^1 \left( \frac{\partial Q}{T} \right)_{INT,REV} \leq 0$$

Luego:

$$\int_1^2 \left( \frac{\partial Q}{T} \right) + S_1 - S_2 \leq 0$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \left( \frac{dQ}{T} \right) \quad \text{luego } dS \geq \frac{\partial Q}{T}$$

La igualdad se cumple en el caso reversible y la desigualdad en el caso irreversible.

Esto indica que se crea entropía en procesos irreversibles y por lo tanto hay generación producto exclusivamente de las irreversibilidades presentes, le denominaremos  $S_{gen}$ .

De este modo se puede escribir:

$$\Delta S_{SIS} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} + S_{gen}$$

Donde  $S_{gen}$  es mayor o igual a cero, depende del proceso y no es una función de estado.

Para un sistema aislado  $\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0$ ,  $\partial Q = 0$ .

Lo mismo sucede en sistemas adiabáticos.

Luego, la entropía del proceso aislado siempre crece. En ausencia de transferencia de calor el incremento se explica por la presencia de irreversibilidades.

La entropía total de un sistema es igual a la suma de las entropías de las partes del sistema (extensiva).

$$S_{\text{generada}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \geq 0$$

Los procesos son más irreversibles mientras más entropía se genere.

Si se modela el universo como un sistema aislado, se concluye que su entropía siempre va en aumento.

La entropía generada  $S_{gen}$  puede tener como posibles valores:

$S_{gen} > 0$  si el proceso es irreversible.

$S_{gen} = 0$  si el proceso es reversible.

$S_{gen}$  nunca es menor que cero.

La naturaleza evoluciona sus variables hasta alcanzar un estado de equilibrio del sistema, lo que define una variación de entropía hasta un valor máximo. Los procesos solo pueden ocurrir en la dirección de aumento de entropía dado que  $S_{gen} \geq 0$ . La entropía no se conserva. Esto solo sucede en procesos reversibles.

Dado que la generación de entropía es una medida de irreversibilidades y el desempeño de las máquinas termodinámicas disminuye con dichas irreversibilidades y por esto puede usarse como medida cuantitativa del diseño del dispositivo.

**Ejemplo:** Generación de entropía durante procesos de transferencia de calor.

Una fuente de calor a 800 K pierde 2000 kJ de calor hacia un sumidero a (a) 500 K y (b) 750K.

Determinar qué proceso de transferencia de calor es más irreversible.

**Solución.**

$$a) \Delta S_{fuente} = \frac{Q_{fuente}}{T_{fuente}} = -\frac{2000 \text{ kJ}}{800 \text{ K}} = -2,5 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_{sumidero} = \frac{Q_{sumidero}}{T_{sumidero}} = \frac{2000 \text{ kJ}}{500 \text{ K}} = 4,0 \text{ kJ/K}$$

$$S_{gen} = \Delta S_{total} = \Delta S_{fuente} + \Delta S_{sumidero} = -2,5 + 4,0 = 1,5 \text{ kJ/K}$$

Como ambos depósitos han sufrido procesos internamente reversibles, la generación de entropía tiene lugar en la interfase.

b) Al repetir los cálculos con 750 K en el sumidero se tiene:

$$\Delta S_{sumidero} = \frac{Q_{sumidero}}{T_{sumidero}} = \frac{2000 \text{ kJ}}{750 \text{ K}} = 2,7 \text{ kJ/K}$$

$$S_{gen} = \Delta S_{total} = \Delta S_{fuente} + \Delta S_{sumidero} = -2,5 + 2,7 = 0,2 \text{ kJ/K}$$

Luego (b) es menos irreversible. Esto es lógico dado que  $\Delta T$  es menor por lo que la irreversibilidad es menor.

Nota: Si se pone una máquina de Carnot entre el sumidero y la fuente se tiene  $\Delta S_{total} = 0$ .

**VIII.5 Cambio de entropía en sustancias puras.**

Es posible el uso de tablas termodinámicas para obtener los valores de entropía en sustancias puras. El valor de referencia para tablas referidas a vapor de agua es  $S_f$  a  $0,01^\circ\text{C}$  se confiere el cero. En el refrigerante 134<sup>a</sup> el cero se asigna a  $-40^\circ\text{C}$ . La entropía se vuelve negativo bajo el valor de esta referencia.

Del mismo modo que se relacionan las variables extensivas a intensivas mediante la masa, la entropía puede ponderarse:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = m\Delta s = m(s_2 - s_1) \text{ kJ/K}$$

### Ejemplo.

Un recipiente rígido contiene inicialmente 5 kg de refrigerante 134<sup>a</sup> a 20°C y 140 kPa. La sustancia se enfría con agitación hasta que su presión disminuye a 100 kPa. Determinar el cambio de entropía del refrigerante durante el proceso. El volumen es constante.  $v_2 = v_1$

### Solución.

Se obtienen de tabla los estados (1) y (2).

Estado 1:  $P_1 = 140\text{kPa}$ ,  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  que permite obtener por tabla:

$$s_1 = 1,0624 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$v_1 = 0,16544 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Estado 2:

$$P_2 = 100\text{kPa},$$

$$v_1 = v_2 = 0,16544 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Observando tablas termodinámicas se tiene:

$$v_f = 0,0007259 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$v_g = 0,19254 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$v_f < v_2 < v_g$  a 100 kPa

$$x_2 = \frac{v_2 - v_f}{v_{fg}} = \frac{0,16544 - 0,0007259}{0,19254 - 0,0007259} = 0,859$$

$$s_2 = s_f + x_2 \cdot s_{fg} = 0,07188 + 0,859 \cdot 0,87995 = 0,8278 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$\text{Luego } \Delta S = m(s_2 - s_1) = 5\text{kg}(0,8278 - 1,0624) \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} = -1,173 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

El signo negativo significa que la entropía del sistema disminuye, pero esto no viola la segunda ley ya que  $S_{gen}$  es la cantidad que no puede ser negativa.

**Problema.**

Un dispositivo cilindro -émbolo contiene 3 lbm de agua líquida a 20 psia y 70°F. El agua se calienta a presión constante por adición de calor de 3450 Btu. Determinar el cambio de entropía del agua en el proceso.

**Solución.**

$$P_1 = P_2$$

**Estado 1:** Líquido comprimido se aproxima como líquido saturado a 70°F

$$P_1 = 20 \text{ psia}$$

$$T_1 = 70^\circ F$$

$$s_1 \approx s_f(70^\circ F) = 0,07459 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm} \cdot R}$$

$$h_1 \cong h_f(70^\circ F) = 38,08 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

$$E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}} = \Delta E_{\text{sistema}}$$

$$Q_e - W_b = \Delta U$$

$$Q_e = \Delta H = m(h_2 - h_1)$$

$$3450 \text{ Btu} = 3 \text{ lbm} \cdot (h_2 - 38,08) \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

$$h_2 = 1188,1 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

**Estado 2:**

$$P_2 = 20 \text{ psia}$$

$$h_2 = 1188,1 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

Se obtiene por tabla:

$$s_2 = 1,7761 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm R}}$$

(Tabla A-6E interpolación).

$$\text{Luego } \Delta S = m(s_2 - s_1) = 3\text{lbm} (1,7761 - 0,07459) \frac{\text{Btu}}{\text{lbm R}} = 5,105 \frac{\text{Btu}}{\text{R}}$$

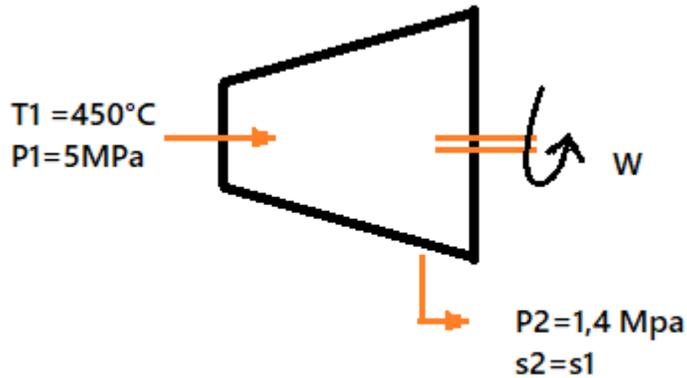
### **VIII.6 Procesos isentrópicos.**

En general las bombas, turbinas, toberas y difusores en el caso ideal, reversible son adiabáticas en su funcionamiento y pueden considerarse isentrópicas ( $S_1 = S_2$ )

### **Ejemplo:**

En una turbina adiabática entra vapor de agua a 5MPa y 450°C y sale a una presión de 1,4MPa. Determinar el trabajo de salida de la turbina por unidad de masa de vapor, si el proceso es reversible. Ver la **figura 49**.

**Figura 49:** Turbina.



**Solución.**

Se establece el balance de energía:

$$\dot{m}h_1 = \dot{w}_s + \dot{m}h_2$$

$$\dot{w}_s = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

(1) Dado  $P_1$  y  $T_1$ :

$$h_1 = 3317,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$s_1 = 6,821 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

(2) Dado  $P_2 = 1,4\text{MPa}$  y  $s_1 = s_2$

De tabla se obtiene:  $h_2 = 2967,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

$$w_s = h_1 - h_2 = 349,8 \text{ kJ/kg}$$

$$\partial Q_{INT,REV} = T ds$$

$$Q_{INT,rev} = \int_1^2 T dS \text{ (kJ)}$$

$$q_{INT,rev} = \int_1^2 T ds \quad \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$$

Si el proceso es isotérmico se tiene:

$$Q_{INT,rev} = \int_1^2 T_0 dS = T_0 \int_1^2 dS = T_0 \cdot \Delta S \text{ (kJ)}$$

$$q_{INT,rev} = \int_1^2 T_0 ds = T_0 \cdot \Delta s \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$$

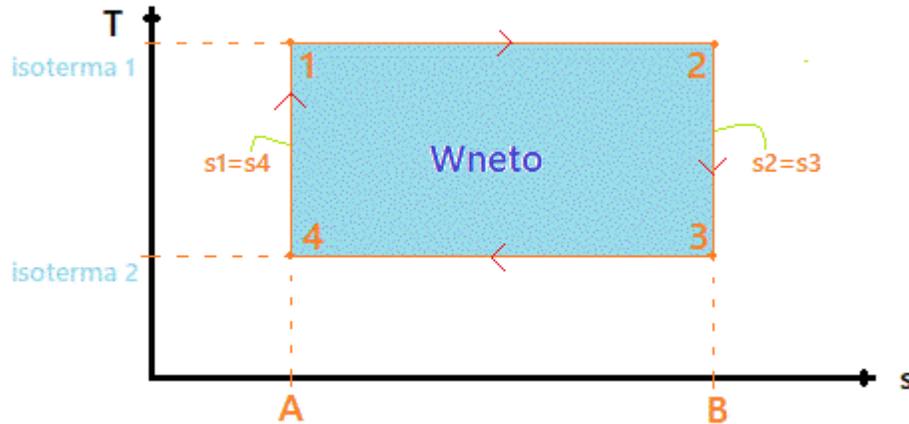
En un diagrama de Mollier es posible observar las irreversibilidades, por ejemplo, en una turbina adiabática, como se observa en la [figura 50](#). La variación de entalpía puede entenderse como energía disponible para realizar trabajo, mientras que la variación de entropía puede entenderse como energía asociada a pérdida por irreversibilidades.

[Figura 50](#): Diagrama de Mollier.



El ciclo de Carnot también puede expresarse mediante un diagrama T-s, dado que el proceso se lleva a cabo entre dos adiabatas (líneas isoentrópicas) y dos isotermas. De este modo se puede representar como se ilustra en la [figura 51](#).

Figura 51: Ciclo de Carnot T-s.



$$W_{neto} = Q_H - Q_L$$

$$\text{área } A12B = Q_H$$

$$\text{área } A43B = Q_L$$

### ¿Qué es la entropía?

La entropía puede entenderse como una medida del grado de desorden o aleatoriedad moleculares. Cuando un sistema está más desordenado, las posiciones de las moléculas son menos predecibles y la entropía aumenta- En fase sólida las moléculas se encuentran con mayor nivel de orden dada la estructura de enlaces iónicos, covalentes o metálicos presentes que unen las redes cristalinas o amorfas de modo que los átomos tienen un nivel de orden mayor que en un líquido, por ende, la entropía en un sólido es menor que en un líquido.

Desde un punto de vista microscópico un sistema microscópico puede estar en equilibrio, pero puede tener mucho movimiento molecular, por lo que no son sistemas estáticos. A cada estado de equilibrio macroscópico corresponden muchos posibles estados microscópicos o configuraciones moleculares. La entropía se relaciona con el número total de estados posibles del sistema y se le llama probabilidad termodinámica "p" y se expresa por la relación de Boltzmann como:

$$S = K \cdot \ln(p)$$

$$\text{con } K = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

que se conoce como constante de Boltzmann

O sea “S” aumenta si “p” aumenta (aleatoriedad molecular”. El desorden molecular siempre aumenta cuando acontece un proceso.

“La entropía de una sustancia pura cristalina a una temperatura absoluta de cero es cero” Las moléculas se inmovilizan al cero absoluto (orden molecular máximo y mínima energía). A mayores temperaturas oscilan en torno a posiciones de equilibrio. Esta declaración se conoce como la tercera ley de la termodinámica. La entropía respecto a esta referencia se conoce como entropía absoluta.

Al girar una hélice en un recipiente se crea un alto nivel de desorden molecular en el recipiente (energía desorganizada) y por la misma razón las moléculas no pueden mover la hélice de agitación una vez que esta se detiene. Solo una porción es recuperable usando una máquina térmica (turbina). Esto se debe a que el desorden molecular generado incrementó la entropía. La disminución de calidad de la energía siempre va acompañada de entropía en aumento.

Al enfriarse un café su entropía disminuye, pero el cuerpo de aire frío que recibe el calor del café (energía desorganizada), aumenta su entropía de modo que el sistema como un todo (café y sus alrededores) generan entropía  $S_{gen}$ , existiendo un aumento del desorden molecular.

### VIII.7 Relaciones Tds.

$$\partial Q_{INT,REV} = dU + \partial W_{INT,REV \text{ salida}}$$

$$\partial Q_{INT,REV} = TdS$$

$$\partial W = PdV$$

Luego:

$$TdS = dU + PdV \text{ (kJ)}$$

$$Tds = du + Pdv \left( \frac{kJ}{kg} \right)$$

Ecuación conocida como primera ecuación Tds o ecuación de Gibbs.

Si

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + Pdv + vdP$$

$$Tds = du + Pdv$$

Luego:

$$Tds = dh - vdP$$

Así,

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{vdP}{T}$$

Debe recordarse además que en gases ideales se satisface:

$$du = C_v dT$$

$$dh = C_p dT$$

$$Pv = RT$$

### VIII.8 Entropía en líquidos y sólidos.

Son sustancias incompresibles por lo que  $dv = 0$

Luego:

$$ds = \frac{du}{T} = \frac{cdT}{T}$$

Si "c" es constante, entonces:

$$s_2 - s_1 = c \int_1^2 \frac{dT}{T} = c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Si es isoentrópico

$$s_2 - s_1 = c \int_1^2 \frac{dT}{T} = c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0$$

Luego  $T_2 = T_1$

**Problema:**

El metano líquido se usa en criogenia. La  $T_{critica}$  del metano ( $CH_4$ ) es  $191\text{ K}$  ( $-82^\circ\text{C}$ ), por lo que debe estar bajo  $191\text{ K}$  para ser líquido. La tabla 7-1 (página 352 libro Cengel).

Determinar el cambio de entropía del metano líquido es un proceso desde  $110\text{ K}$  y  $1\text{ MPa}$  hasta  $120\text{ K}$  y  $5\text{ MPa}$ .

- a) Usando propiedades tabuladas.
- b) Considerando metano como incompresible. Determine el error cometido en este caso.

**Solución.**

- a) Estado 1:  $P_1 = 1\text{ MPa}$  y  $T_1 = 110\text{ K}$ :

$$s_1 = 4,875 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$C_{p1} = 3,471 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$\rho_1 = 425,8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

- b) Estado 2:  $P_2 = 5\text{ MPa}$  y  $T_2 = 120\text{ K}$ :

$$s_2 = 5,145 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$C_{p2} = 3,486 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$\rho_2 = 415,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Se observa una diferencia de densidad.

$$\Delta s = s_2 - s_1 = 5,145 - 4,875 = 0,270 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

b)

$$s_2 - s_1 = c \int_1^2 \frac{dT}{T} = c_{prom} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 3,4785 \frac{kJ}{kgK} \cdot \ln\left(\frac{120K}{110K}\right) = 0,303 \frac{kJ}{kgK}$$

$$c_{prom} = \frac{c_{p1} + c_{p2}}{2}$$

Luego se calcula el error en este cálculo de modo que:

$$error = \frac{|\Delta s_{real} - \Delta s_{ideal}|}{\Delta s_{real}} = 0,122 = 12,2\%$$

Que es el error de asumir el metano como un líquido incompresible.

## **IX. Termodinámica Química.**

### **IX.1 Introducción a la termodinámica química.**

El objetivo es calcular las energías asociadas a una reacción de manera directa e indirecta. De este modo es necesario calcular y distinguir los conceptos de termodinámica química como calores de reacción, calor de formación, entalpía, capacidad calorífica y calor latente.

Además, es necesario calcular las energías asociadas a una reacción de manera indirecta mediante la ley de Hess.

Los conceptos y cálculos que se incorporan en este tema son necesarios para poder establecer balances de energía en procesos industriales que presentan reacciones químicas en su operación.

Cuando se fabrica un bien no solo puede considerarse una función de costo la compra de las materias primas, sino que también es necesario determinar sus insumos. Uno de los insumos de interés es la energía usada en el proceso. Por ejemplo, puede usarse, gas o carbón para llevar a cabo una reacción química si se requiere altas temperaturas lo que se traduce en consumo de energía en caso de reacciones endergónicas.

Es importante conocer el consumo del combustible y por ende la cantidad de energía generada por mol o kilo de combustible quemado de modo de asegurar la reacción y de esta forma el proceso. Evidentemente esta información puede traducirse a costos y por lo tanto es relevante si se desea dimensionar una factibilidad técnica y económica de un proceso y dimensionar su diseño.

#### **IX.1.1 Concepto de Entalpía en reacciones química.**

Como ya se ha dicho, la entalpía es una función de estado y como tal exige para su evaluación que el sistema evolucione entre dos estados de equilibrio termodinámico, lo que significa que esos dos puntos deben ser invariantes (o estar en equilibrio o estado estacionario), al considerar sus tres formas de manera simultánea: equilibrio mecánico (presión constante), equilibrio térmico (temperatura constante) y equilibrio químico (composición constante). Las funciones de estado, como es el caso de las entalpías no dependen de la trayectoria y se evalúan solo observando las variables de operación de un estado de equilibrio inicial y el valor de las variables de operación finales. Por esta razón no interesa cómo evoluciona el sistema sino solamente los valores de equilibrio de las variables termodinámicas que definen los equilibrios termodinámicos iniciales y finales. Otras magnitudes energéticas como calor y trabajo dependen de la trayectoria y por ende no son funciones de estado. En este caso se habla de integrales de línea, casos en los que el proceso y su evolución determina su valor. El objetivo a este nivel es estudiar la operatoria de cálculos que son relevantes para los balances de energía que presenten reacciones químicas.

### IX.1.2 Entalpías Estándar de formación ( $\Delta H_f^0$ ).

Durante una reacción química hay ruptura de moléculas que dan lugar a la formación de nuevas estructuras lo que genera variaciones en la energía química ya que reactivos y productos al formar distintos enlaces en general almacenan distintas cantidades de energía en su formación de enlaces. Esto genera variaciones en un balance de energía. Despreciando otros términos, una reacción química involucra posiblemente un cambio de temperatura y presión (estado) y un cambio de composición química producto de la reacción. Para reacciones químicas se fija una referencia térmica en 25°C y una presión de una atmósfera y a esta condición se le llama "normal" o referencia estándar. El supra índice cero da cuenta de esta referencia. En el caso de entalpías de formación se usa ( $\Delta H_f^0$ ) para indicar esta referencia. La entalpía de formación es aquella energía de una sustancia en un estado especificado dada su composición y estructura química.

La Entalpía Estándar de Formación ( $\Delta H_f$ ) se mide con respecto a una referencia arbitraria que define un valor de entalpía definido como el cambio de calor que resulta cuando se forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos a una presión de una atmósfera y a una temperatura de 25°C.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero, en condiciones normales, lo que significa que es la fase que debe existir en las condiciones normales de presión y temperatura usándolas entonces como valores de referencia.

Los elementos estables en condiciones normales de elementos puros se les asigna referencia cero. Ejemplo de esto son  $O_{2(g)}$ ,  $N_{2(g)}$ ,  $C_{(grafito)}$ ,  $H_{2(g)}$ .

Dada la reacción:  $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Se define la entalpía de reacción como:

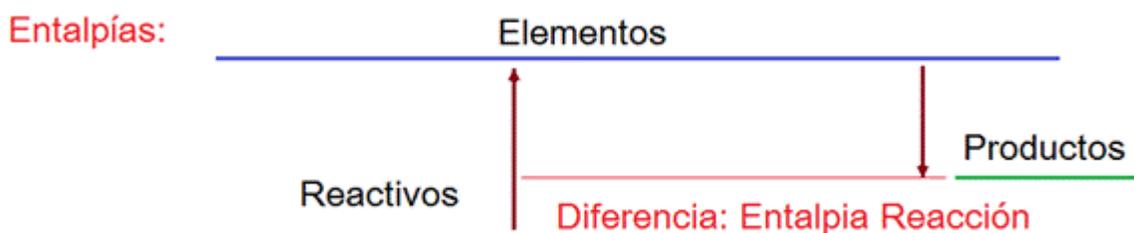
$$\Delta H_{reacción} = [c \cdot \Delta H_{fC} + d \cdot \Delta H_{fD}] - [a \cdot \Delta H_{fA} + b \cdot \Delta H_{fB}]$$

Y para el caso particular de estándar:

$$\Delta H_{reacción}^0 = [c \cdot \Delta H_{fC}^0 + d \cdot \Delta H_{fD}^0] - [a \cdot \Delta H_{fA}^0 + b \Delta H_{fB}^0]$$

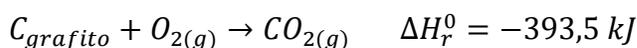
Ver figura1.

**Figura 1:** Entalpías de reacción.



**Ejemplo:**

Se sabe que la entalpía de reacción standard de dióxido de carbono, formando se a partir de carbono grafito y oxígeno molecular es  $-393,5$  kJ donde el signo menos indica que la reacción es exergónica (libera energía lo que es generalmente observado en las combustiones):



Se sabe de la reacción anterior que la especie carbono grafito y oxígeno molecular tienen entalpías estándar de formación idénticamente nulas, luego:

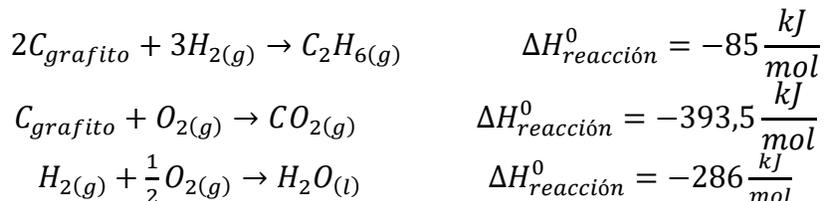
$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= -393,5 \text{ [kJ]} = [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{fCO_2}^0] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{fCgrafito}^0 + 1 \text{ mol} \Delta H_{fO_2}^0] = \\ &= \Delta H_{fCO_2}^0 - 0 = \Delta H_{fCO_2}^0 \end{aligned}$$

$$\text{Luego, } \Delta H_{fCO_2}^0 = -393,5 \text{ [kJ/mol]}$$

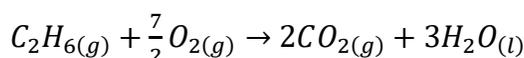
Luego se puede deducir de forma directa la entalpía de formación standard de algunas especies, si se conoce el valor de las entalpías de formación de otras especies (por ejemplo, sustancias puras). De este modo esos valores pueden ser tabulados generando una base de datos de valores de entalpías standard de formación.

Es posible calcular las entalpías de reacción usando la propiedad de función de estado de la entalpía, de modo que se puede estimar una variación de entalpía entre estados de equilibrios termodinámicos, tomando la diferencia entre las entalpías final e inicial asociada a esos estados en el equilibrio, que deriva en una ley de la termoquímica conocida como Ley de Hess. De este modo, varias reacciones químicas pueden asociarse entre sí de modo de inferir el valor de entalpía de reacción, de una nueva reacción, a partir de un sistema de reacciones químicas con valores conocidos de entalpías de reacción.

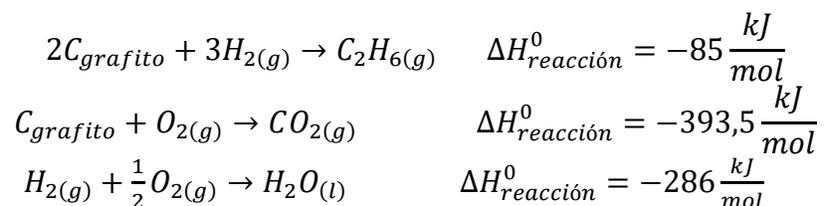
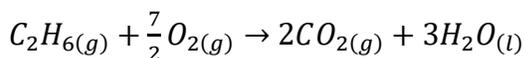
Suponga, a modo de ejemplo, conocidas las entalpías de reacción de las siguientes reacciones:



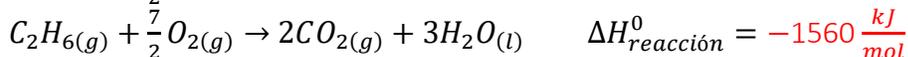
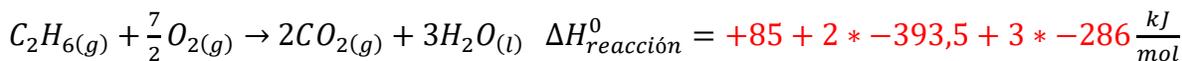
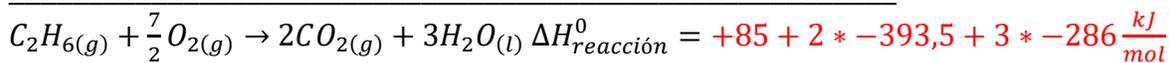
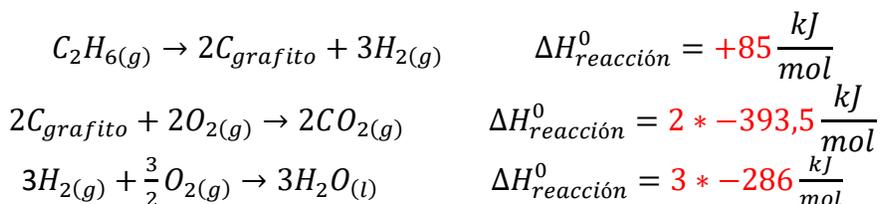
Supongamos que se desea obtener la entalpia de reacción estándar de la reacción de combustión:



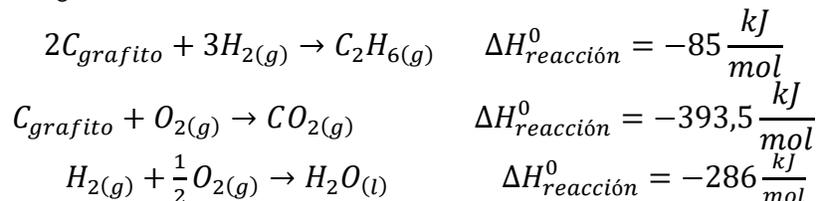
Se puede sumar las reacciones indicadas con anterioridad de modo de estimar el calor de reacción de esta última reacción.



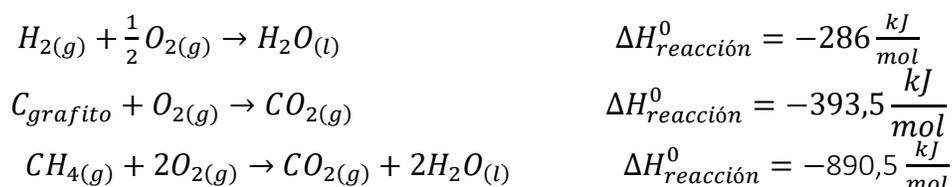
Reordenando términos y amplificando reacciones se tiene:



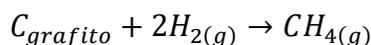
Problema propuesto 1: Calcule las entalpías estándar de formación de las especies presentes en las siguientes reacciones:



Problema propuesto 2: Calcule las entalpías estándar de la siguiente reacción:



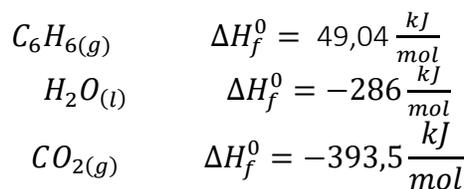
Usando la ley de Hess, estime la entalpia de reacción standard de la reacción:



Problema propuesto 3:

La quema de hidrocarburos siempre origina dióxido de carbono y agua como producto, si la reacción es ideal. Suponga benceno ( $C_6H_6$ ), el cual se quema en el aire para producir dióxido de carbono y agua líquida. Calcule el calor liberado (en kJ) por cada kilogramo del compuesto que reacciona con  $O_2$ .

Datos:



Peso atómico C: 12 g/mol    H: 1 g/mol

En el caso standard, se observa, que se pueden obtener las entalpías de formación y reacción de diversas especies y debe tenerse el cuidado de precisar la fase en que se lleva a cabo la reacción. Al ser standard se sabe que las condiciones de operación son 1 atm de presión y 25°C de temperatura. Las reacciones químicas no todas ocurren a 25°C. Hay muchos casos en que las materias primas ingresan a 25°C al reactor y luego se realizan a elevadas temperaturas de modo de desarrollar la reacción en condiciones y tiempo razonables. Esto

significa, que la entalpia debe necesariamente calcularse en esas condiciones termicas ya que es la energía que tendría la materia en esas nuevas condiciones de operación. El problema se realiza haciendo un simple balance de energía.

Sea:

$$\sum_{\text{todos los productos}} \text{Entalpias en la salida a la temperatura de salida} = \sum_R \text{entrada } (Te)$$

$$\sum_{\text{todos los reactivos}} \text{Entalpias en la entrada a las temperaturas de entrada} = \sum_P \text{salida } (Ts)$$

$$\sum_P H \text{ salida } (Ts) - \sum_R H \text{ entrada } (Te) = \text{Variación entalpia del proceso [kJ]}$$

Es necesario estimar como puede calcularse la variación de entalpía con la temperatura: En termodinámica, hay definiciones para esto de propiedades físicas. Se define la capacidad calorífica a presión constante como:

$$C_p \cong \left( \frac{dh}{dT} \right)_p \text{ Cuando el proceso es reversible y cuasi estático en su evolución.}$$

Además:

$$H = m \cdot h \text{ con "H" en unidades de kJ y "h" en unidades de kJ/materia.}$$

Se escribe por unidad de materia, ya que "m" es una unidad de materia ya sea kilogramos, gramos, moles. H, se conoce como propiedad extensiva ya que depende de la unidad de masa mientras que h es intensiva y no depende de la unidad de masa o se asume "masa unitaria". Estas definiciones aplican a los problemas anteriores y explican porque las entalpias se amplifican por un factor si la reacción química se amplificaba por dicho factor (coeficientes estequiométricos)

Luego:

$$dH = m C_p(T) dT$$

O bien:

$$dh = C_p(T) dT$$

Cp puede expresarse como un valor medio, constante conocido como  $\overline{C_p}$  que se obtiene realizando el promedio integral en un rango de temperaturas (T1 y T2) para la función analítica  $C_p(T)$ :

$$\overline{C_p} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{(T_2 - T_1)}$$

$C_p(T)$  se escribe en forma de serie de potencias usando correlaciones de ajuste que se encuentran reportadas en handbooks de datos. Por ejemplo, CRC. Ver apéndice 1, donde se da un par de ejemplos de funciones  $C_p(T)$  para especies de cobre.

$$\text{Luego } C_p(T) \cong a + bT + cT^2$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT = \overline{C_p} \Delta T$$

Si la temperatura  $T_1$  es  $25^\circ\text{C}$ , se asume standard, luego:

$$h(T_2) = h(25^\circ\text{C}) + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$h(T_2) = h_f^0 + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$h(T_2) = h_f^0 + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = h_f^0 + a(T_2 - 273,15\text{K}) + \frac{b}{2}(T_2^2 - 273,15^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - 273,15^3)$$

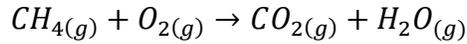
Luego, puede recalcularse una energía de formación standard a otra temperatura, sea mayor o menor que ésta. Del mismo modo puede calcularse un calor de reacción simplemente modificando las entalpías de los reactivos de entrada a la temperatura de esa entrada y la de los productos de salida a la temperatura de esa salida. La energía total siempre podrá estimarse a partir de datos de masa si  $C_p$  está referido a masas o mol si esta por unidad de mol, que es lo típico para cálculos que presentan reacciones químicas.

*En general:*

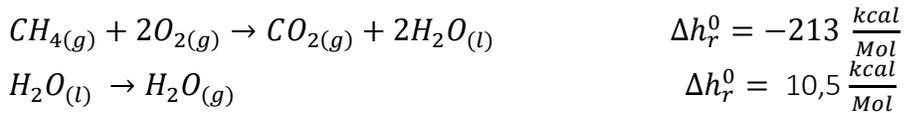
$$h(T_2) = h(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Problema 4:

Suponga que quema metano ( $\text{CH}_4(g)$ ), a presión constante, en forma ideal, usando aire alimentado estequiométricamente ( $79\% \text{N}_2$ ,  $21\% \text{O}_2$  molar), según la reacción **no equilibrada**:



Se desea calcular la máxima temperatura que pueden alcanzar los gases de salida que se producen en esta reacción asumiendo que el sistema está aislado con el entorno (es adiabático, dado que no hay transferencia de energía con el medio circundante) Se asume que los gases inicialmente entran al reactor a 25°C. Adicionalmente se asume que la reacción es completa y que todos los reactivos se transforman en productos y se consumen completamente.



Suponga también que conoce los valores de  $C_p$  de las especies  $N_{2(g)}$ ,  $CO_{2(g)}$  y  $H_2O_{(g)}$ , expresados en serie de potencias:

$$Cp[N_{2(g)}] \cong 6,5 + 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,08 \cdot 10^{-6} T^2 \left[ \frac{cal}{mol} \right]$$

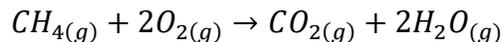
$$Cp[CO_{2(g)}] \cong 6,4 + 10,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,40 \cdot 10^{-6} T^2 \left[ \frac{cal}{mol} \right]$$

$$Cp [H_2O_{(g)}] \cong 7,2 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,26 \cdot 10^{-6} T^2 \left[ \frac{cal}{mol} \right]$$

Respuesta: 2256°C (temperatura de llama adiabática)

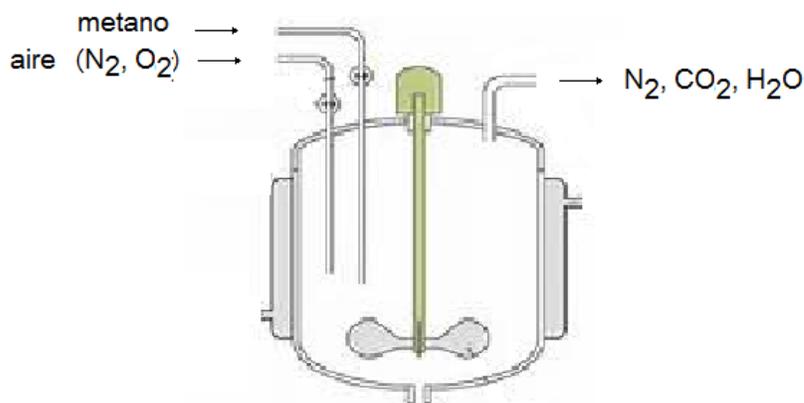
### Solución:

Se equilibra la reacción:



Dado que la quema es completa y la inyección de aire es estequiométrica se escribe un diagrama de bloques indicando los reactivos (moles de cada especie) y su temperatura de ingreso al reactor y la salida de productos (moles de cada especie) y su temperatura de salida. Claramente es la pregunta la temperatura de salida de los productos. Ver figura 2.

Figura 2: reactor  $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$



Supondremos que se quema 1 mol de metano. Usando la estequiometria, se traduce en que se requiere 2 moles de oxígeno molecular para producir 1 mol de dióxido de carbono y dos moles de agua. Notar que al reactor entra nitrógeno molecular el cual no reacciona, pero se calienta y sale del reactor.

Entalpía de entrada y moles:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ mol de } CH_{4(g)} \text{ a } 25^\circ C \\
 & 2 \text{ moles de } O_{2(g)} \text{ a } 25^\circ C \\
 & 2 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 7,52 \text{ moles de } N_{2(g)} \text{ a } 25^\circ C
 \end{aligned}$$

Entalpía de entrada en Kcal:

$$1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0(N_2)$$

Entalpía de salida y moles:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ mol de } CO_{2(g)} \text{ a } T_f \text{ } ^\circ C \\
 & 2 \text{ moles de } H_2O_{(g)} \text{ a } T_f \text{ } ^\circ C \\
 & 7,52 \text{ moles de } N_{2(g)} \text{ a } T_f \text{ } ^\circ C
 \end{aligned}$$

Entalpía de salida en Kcal:

$$1 \cdot \Delta h_{tf}(CO_2) + 2 \cdot \Delta h_{tf}(H_2O) + 7,52 \cdot \Delta h_{tf}(N_2)$$

Toda la energía producida por la reacción de combustión de metano se gasta en calentar los gases de combustión. Notar que en la salida no hay ningún reactivo presente dado que la reacción es completa. Solo se calienta el nitrógeno, el cual es una especie inerte en la reacción (no reacciona, pero está presente).

Luego, se sabe que la reacción es exotérmica dado que es una combustión.

$$\{1 \cdot \Delta h_{tf}(CO_2) + 2 \cdot \Delta h_{tf}(H_2O) + 7,52 \cdot \Delta h_{tf}(N_2)\} - \{1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0\} = 0$$

Obliga a considerar que todo el calor generado por la reacción se invierte en calentar las especies de salida.

$$\{1 \cdot \Delta h_{tf}(CO_2) + 2 \cdot \Delta h_{tf}(H_2O(g)) + 7,52 \cdot \Delta h_{tf}(N_2)\} - \{1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0\} = 0$$

$$\begin{aligned} & 1 \cdot \left[ \Delta h_f^0(CO_2) + \int_{298,15}^{tf} C_{p(CO_2)} dT \right] + 2 \cdot \left[ \Delta h_f^0(H_2O(g)) + \int_{298,15}^{tf} C_{p(H_2O(g))} dT \right] + 7,52 \cdot [\Delta h_f^0(N_2)] \\ & + \int_{298,15}^{tf} C_{p(N_2)} dT - \{1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0(N_2)\} = 0 \end{aligned}$$

Reordenando términos:

$$\begin{aligned} & \{1 \cdot \Delta h_f^0(CO_2) + 2 \cdot \Delta h_f^0(H_2O(g)) + 7,52 \cdot [\Delta h_f^0(N_2)]\} - \{1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0(N_2)\} = \\ & = - \left\{ 1 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(CO_2)} dT + 2 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(H_2O(g))} dT + 7,52 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(N_2)} dT \right\} \cdot \frac{Kcal}{1000cal} \end{aligned}$$

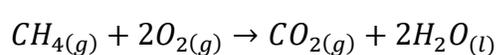
$$\{1 \cdot \Delta h_f^0(CO_2) + 2 \cdot \Delta h_f^0(H_2O(g)) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0(N_2)\} - \{1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2) + 7,52 \cdot \Delta h_f^0(N_2)\} =$$

$$= \{1 \cdot \Delta h_f^0(CO_2) + 2 \cdot \Delta h_f^0(H_2O(g))\} - \{1 \cdot \Delta h_f^0(CH_4) + 2 \cdot \Delta h_f^0(O_2)\} =$$

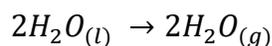
Entalpia standard de reacción.

que corresponde a la reacción:  $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

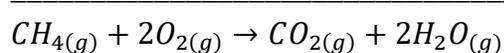
Que se calcula con las reacciones:



$$\Delta h_r^0 = -213 \frac{kcal}{Mol}$$



$$\Delta h_r^0 = 21 \frac{kcal}{Mol}$$



$$\Delta h_r^0 = 21 - 213 = -192 \frac{kcal}{Mol}$$

Luego:

$$-192 \text{ Kcal} = - \left\{ 1 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(\text{CO}_2)} dT + 2 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} dT + 7,52 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(\text{N}_2)} dT \right\} \text{ cal} \cdot \frac{\text{Kcal}}{1000 \text{ cal}}$$

$$192000 = \left\{ 1 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(\text{CO}_2)} dT + 2 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} dT + 7,52 \cdot \int_{298,15}^{tf} C_{p(\text{N}_2)} dT \right\}$$

Se sabe además:

$$C_p [\text{N}_2(\text{g})] \cong 6,5 + 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,08 \cdot 10^{-6} T^2 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

$$C_p [\text{CO}_2(\text{g})] \cong 6,4 + 10,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,40 \cdot 10^{-6} T^2 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

$$C_p [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] \cong 7,2 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,26 \cdot 10^{-6} T^2 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

Luego:

$$192000 = \left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot \int_{298,15}^{tf} 6,4 + 10,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,40 \cdot 10^{-6} T^2 dT + \\ + 2 \cdot \int_{298,15}^{tf} 7,2 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,26 \cdot 10^{-6} T^2 dT + \\ + 7,52 \cdot \int_{298,15}^{tf} 6,5 + 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,08 \cdot 10^{-6} T^2 dT \end{array} \right\}$$

$$192000 = \int_{298,15}^{tf} 69,68 + 25,50 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,2784 \cdot 10^{-6} T^2$$

Luego:

$$192000 = \int_{298,15}^{tf} (69,68 + 25,50 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,2784 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$192000 = 69,68 (Tf - 298,15) + \frac{25,50 \cdot 10^{-3}}{2} (Tf^2 - 298,15^2) - \frac{7,2784 \cdot 10^{-6}}{3} (Tf^3 - 298,15^3)$$

La pregunta se resuelve al despejar Tf:

Hay tres soluciones posibles ya que es un polinomio cúbico. Una de ellas es seguro un número real, ya que los números complejos van de a pares (complejo y su conjugado). En este caso particular, las tres soluciones son números reales:

$Tf1 = -4736.7 K$  (imposible dado que el valor mínimo es  $0 K$ , que corresponde al cero absoluto)

$Tf2 = 2475.76 K$  que corresponde a  $2202,6 ^\circ C$ , valor posible físicamente hablando. Notara que un sistema adiabático es una idealización, dado que siempre hay pérdidas.

$Tf3 = 7516.21 K$  que sería un valor posible matemáticamente hablando, pero no muy real del punto de vista físico. **La solución Tf2 se considera razonable.**

Si se observa la reacción del problema anterior para el agua:



Se describe en realidad un cambio físico ya que el reactivo y el producto es la molécula de agua cambiando de la fase líquida a la fase gas. En el problema se asocia una entalpía a la transformación.

Se sabe que, a la presión de 1 atmósfera, el cambio de fase del agua ocurre a  $0^\circ C$  (congelación) y a  $100^\circ C$  (ebullición). El cambio de fase en general no es gratuito y debe pagarse un costo en energía para realizarlo “llamado calor latente” o bien “entalpía de cambio de fase” que es una función de la temperatura su valor. Su valor corresponde a una entalpía usada como variable intensiva (h), que se representa por la letra griega  $\lambda$ .

Por ejemplo, calentar 1 kg agua desde  $-20^\circ C$  hasta  $130^\circ C$ , puede escribirse como:

$$\Delta H = 1 kg \left[ \int_{-20}^0 C_{pH_2O(s)} dT + \lambda_{H_2O(s-l)} + \int_0^{100} C_{pH_2O(l)} dT + \lambda_{H_2O(l-g)} + \int_{100}^{130} C_{pH_2O(g)} dT \right]$$

El cálculo anterior en el caso del agua suele estimarse usando tablas termodinámicas, lo que resulta menos tedioso.

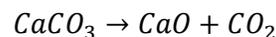
En resumen, las entalpías de formación de los compuestos se miden en condiciones estándar de presión y temperatura con respecto a sus elementos componentes elementales en su condición más estable termodinámica de existencia en la naturaleza en condiciones normales de temperatura y presión.

La energía de reacción de un sistema se puede calcular de manera directa a partir de entalpías de formación o indirecta aplicando la ley de Hess.

Siempre es posible calcular las entalpías de un compuesto o de una reacción a otras temperaturas, distintas del estándar. Esto se hace usando el concepto de capacidad calorífica a presión constante.

### **Problema propuesto:**

Para la producción de cal (CaO) a partir de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), se alimenta a un horno adiabático, una mezcla de carbón coke a 25°C y aire. El coke se combustiona con aire seco a 200°C que se inyecta al reactor generando una reacción completa e ideal del coke, generando calor que se usa por completo (adiabático) para la calcinación del carbonato de calcio de acuerdo con la reacción:

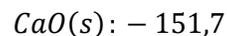
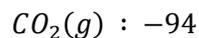
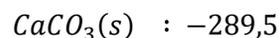


La cal sale del reactor a 550°C y los gases sales a 350°C. Dentro de la composición de gases de salida no hay oxígeno. Calcular la razón en peso de carbonato de calcio versus la de coke alimentado de modo de cumplir las condiciones anteriores.

### **Datos:**

Peso atómico en gramos/mol: C: 12 ; N:14; O:16; Ca:40.

Calores de formación a 25°C (standard) en kcal/mol



## **IX.2 Diseño de plantas industriales usando operaciones unitarias que involucran transformaciones químicas de la materia en estado estacionario.**

El objetivo es resolver problemas relacionados balances de masa y energía en procesos que involucran reacciones químicas.

- Definiciones de conversión, eficiencia y selectividad de una reacción.
- Resolución de problemas de balances de masa aplicando estequiometría.
- Aplicaciones de la termoquímica a la solución de problemas vinculados a procesos industriales.

### IX.2.1 Introducción.

Los procesos industriales en general requieren de suministros energéticos para funcionar, ya sea para operar máquinas y/o transformar materia, o como servicios generales (luz y electricidad, calefacción, refrigeración). Los materiales en general son más caros que la energía. En Chile, las necesidades energéticas van en aumento y se observa que los costos de energía también suelen tener esta tendencia. Aparecen nuevos conceptos en este sentido como la eficiencia energética de manera de darle un “buen uso”.

Dado lo anterior, es inteligente realizar cálculos sobre los requerimientos energéticos de una industria. En particular, en este módulo se estudiarán casos que se vinculen a estimaciones de producción y la energía requerida o liberada por presencia de reacciones químicas.

### Operaciones unitarias que involucran reacciones químicas:

Combustión, Calcinación, Fermentación, Neutralización, Sulfonación, Hidrólisis, Electrólisis, Nitración, Oxidación, Reducción, Alquilación, Fisión, Fusión, Hidrogenación, Explosión, Esterificación, Halogenación, Carboxilación, Cloración, Etc.

Se definió la capacidad calorífica a presión constante,  $C_p$ . Es bueno hacer su distinción con el calor específico. Mientras la capacidad calorífica se mide en unidades de  $\left[\frac{J}{mol K}\right]$ , el calor específico tiene unidades de  $\left[\frac{J}{gramos K}\right]$ . En los problemas ligados a cálculos de entalpía se usan ambas definiciones. En general los problemas que tienen reacción química suelen usar cálculos en moles, por lo que es común el uso de capacidades caloríficas.

Se define también  $C_v$ , como la capacidad calorífica a volumen constante, y se define en términos de Energía interna U, de la forma:

$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ , donde  $C_p$  y  $C_v$  son propiedades específicas de cada sustancia y están reportadas en libros especializados (Perry & Chilton, Manual del Ingeniero Químico o Handbook CRC de Físicoquímica)

Donde  $H=U+PV$  con V: volumen, P: presión, T: temperatura, H: entalpía y U: Energía interna.

Tanto  $C_v$  y  $C_p$  pueden expresarse como una serie de potencias en función de temperatura. Para líquidos y sólidos, dado que se consideran incompresibles es válido asumir que  $C_v = C_p = C$ .

Mientras que en gases ideales se asume  $C_p = C_v + R$ , con R: constante de los gases ideales.

Debe recordarse las definiciones y cálculos del tema I.3 relativos a termoquímica dado que serán aplicados en esta unidad.

Las reacciones químicas basan su lenguaje en la estequiometría. En la unidad I.1 se explicó algunas definiciones como exceso, reactivo limitante, equilibrio de reacciones químicas y conceptos ligados a la operatoria como peso atómico y molecular y moles.

Las reacciones químicas como se vió en la unidad I.2 dependen de colisiones efectivas para que ocurran y por ende no siempre se llevan a cabo por completo, ya sea porque no tuvieron el tiempo suficiente para asegurar este proceso o los suministros térmicos adecuados o el compromiso de estas variables. De hecho, es común que su transformación no sea completa y evidentemente esto afecta en forma notable al problema de producción de bienes materiales.

### **IX.2.2 Conceptos de eficiencia y exceso.**

Hay tres conceptos que ofrecen distinta información de los rendimientos productivos de una transformación química que definen la eficiencia de un proceso industrial. Ellas son:

Conversión ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{\text{moles o masa de reactivo limitante que reacciona}}{\text{moles o masa de reactivo limitante alimentado}},$$
$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Rendimiento ( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{\text{moles o masa de reactivo limitante consumido para producto deseado}}{\text{moles o masa de reactivo limitante alimentado}},$$
$$0 \leq \eta \leq \alpha$$

Selectividad ( $S$ ):

$$S = \frac{\eta}{\alpha} = \frac{\text{moles o masa de reactivo limitante consumido para producto deseado}}{\text{moles o masa de reactivo limitante que reacciona}},$$
$$0 \leq S \leq 1$$

Porcentaje de Exceso ( $O_2$ , en combustiones):

$$\% \text{ exceso } O_2 = \frac{\text{moles o masa de } O_2 \text{ alimentado} - \text{moles o masa de } O_2 \text{ estequiométrico}}{\text{moles o masa de } O_2 \text{ estequiométrico}} \cdot 100$$

$$O_2 \text{ alimentado} = O_2 \text{ estequiométrico} \cdot \left(1 + \frac{\% \text{ exceso } O_2}{100}\right)$$

Siempre el exceso se define para la reacción química que produce el producto principal. En una combustión, es aquella reacción que produce  $CO_2$ .

Una vez realizado los balances de masa del sistema, es posible realizar los balances de energía calculando la entalpía total de entrada y la entalpía total de salida del reactor. Estos valores deben estimarse a la temperatura de operación y la presión de cada una de las líneas de entrada y salida.

En general se usa la presión de una atmósfera (sistemas abiertos a la atmósfera) y la entalpía entonces se calcula usando la ley de Hess para cada especie.

El problema indica en su enunciado si el sistema se utiliza para calentar los gases de salida (ver temperatura de llama adiabática) o si se usa para calentar agua (tipo calefón o caldera) o como intercambiador de calor u otra aplicación. Puede ser el caso que se requiera energía (reacción endergónica) y en este caso se calcula la energía que requiere el sistema para funcionar. Este tipo de problemas tiene sentido en un contexto de problema y el sustento teórico ya se ha explicado en la unidad I.3 y en los balances generales de masa y energía, vistos en la unidad II.

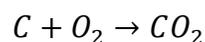
### Entalpía a temperatura de operación T2:

$$h(T2) = h_f^0 + \int_{25^\circ C}^{T2} C_p(T) dT$$

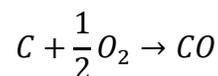
$$h(T2) = h_f^0 + \int_{25^\circ C}^{T2} (a + bT + cT^2) dT = h_f^0 + a(T2 - 273,15^\circ K) + \frac{b}{2}(T2^2 - 273,15^2) + \frac{c}{3}(T2^3 - 273,15^3)$$

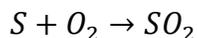
### Problema 1-

Se usan 4 kg de carbón para un asado cuya composición en peso es 96% C, 2% S y 2%  $H_2O$ . La reacción para producir el producto principal es:



Se verifican también las reacciones secundarias:





Se sabe que el carbono (C) reacciona en un 80% en peso por la reacción principal y un 20% por la reacción secundaria. En la salida se verifica la existencia de 150 gramos de C, sin embargo, no se encuentra azufre. Toda el agua se evapora en el proceso.

a) Determine la conversión y selectividad del proceso

b) Determine los gramos emitidos de CO y  $SO_2$

**P.A:** S: 32 gr/mol, O: 16 gr/mol, C: 12 gr/mol, H: 1 gr/mol.

### Solución:

Cantidad de reactivos:

$$\begin{aligned} C: & 4000 \cdot 0,96 \text{ gr} \\ S: & 4000 \cdot 0,02 \text{ gr} \\ H_2O: & 4000 \cdot 0,02 \text{ gr} \end{aligned}$$

Según reacción principal se consume C:

$$C: (4000 \cdot 0,96 - 150) \cdot 0,8 \text{ gr}$$

Según reacción secundaria se consume C:

$$C: (4000 \cdot 0,96 - 150) \cdot 0,2 \text{ gr}$$

En la salida hay 150 gr C pero no hay S. El agua se elimina como vapor.

Según reacción principal se consume C:

$$C: (4000 \cdot 0,96 - 150) \cdot 0,8 \text{ gr} = 2952 \text{ gr} \leftrightarrow \frac{2952 \text{ gr}}{12 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 246 \text{ moles C}$$

Según reacción secundaria se consume C:

$$C: (4000 \cdot 0,96 - 150) \cdot 0,2 \text{ gr} = 738 \text{ gr} \leftrightarrow \frac{738 \text{ gr}}{12 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 61,5 \text{ moles C}$$

Hay 150 gr de C que no se consumen.

$(4000 \cdot 0,96 - 150) \text{ gr} = 3690 \text{ gr}$  de C que se consumen.

El consumo de S:  $4000 \cdot 0,02 \text{ gr} = 80 \text{ gr} \leftrightarrow \frac{80 \text{ gr}}{32 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 2,5 \text{ moles S}$

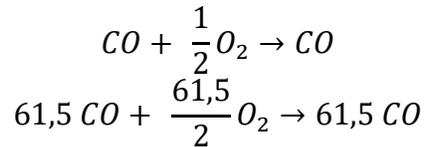
$$\alpha = \frac{\text{masa de reactivo limitante que reacciona}}{\text{masa de reactivo limitante alimentado}} = \frac{3690}{3840} = 0,96$$

$$\eta = \frac{\text{masa de reactivo limitante consumido para producto deseado}}{\text{masa de reactivo limitante alimentado}} = \frac{2952}{3840} = 0,77$$

$$S = \frac{\eta}{\alpha} = \frac{0,77}{0,96} = 0,8$$

Por determinar los gramos emitidos de CO:

La reacción es:

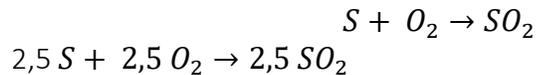


P.M. CO = (12 + 16) gr/mol = 28 gr/mol

Luego se producen  $61,5 \cdot 28 = 1722$  *gramos de CO*

Por determinar los gramos emitidos de SO<sub>2</sub>:

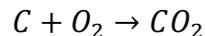
La reacción es:



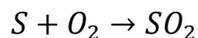
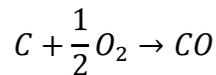
P.M. SO<sub>2</sub> = (32 + 16\*2) gr/mol = 64 gr/mol

Luego se producen  $2,5 \cdot 64 = 160$  *gramos de SO<sub>2</sub>*

**Problema 2 (propuesto).**- Se usan 4 kg de carbón para un asado cuya composición en peso es 96% C, 2% S y 2% H<sub>2</sub>O. La reacción para producir el producto principal es:



Se verifican también las reacciones secundarias:



Se sabe que el carbono (C) reacciona en un 80% en peso por la reacción principal y un 20% por la reacción secundaria. En la salida se verifica la existencia de 150 gramos de C, sin embargo, no se encuentra azufre. Toda el agua se evapora en el proceso.

- Determine la conversión y selectividad del proceso **(0,8 pts)**
- Determine los gramos emitidos de CO y SO<sub>2</sub> **(1,0 pts)**

**P.A:** S: 32 gr/mol, O: 16 gr/mol, C: 12 gr/mol, H: 1 gr/mol.

### Problema 3 (propuesto)

El análisis de un combustible reporta 74% molar de C y 12% en moles de cenizas (inertes). El resto de los componentes es desconocido. Se añade aire para la combustión, obteniéndose un gas de salida con composición molar siguiente: 12,4% CO<sub>2</sub>, 1,2% CO y 5,7% de O<sub>2</sub> y 80,7% de N<sub>2</sub>.

Existe una corriente que combustiona parte del oxígeno alimentado en una reacción paralela, con estos compuestos desconocidos de la alimentación, pero esa línea de salida no contiene nitrógeno. Esta línea impide hacer un balance de oxígeno y explica que solo se obtenga en la salida un 5,7% de O<sub>2</sub> molar.

- Calcule los kilogramos de combustible usado por cada 100 moles de aire (79% molar N<sub>2</sub> y 21% O<sub>2</sub>). Suponga que todo el carbono reacciona.
- Indique la selectividad del proceso si el producto de interés es el CO<sub>2</sub>.

### Problema 4 (propuesto):

Se tiene un reactor de combustión al cual se alimenta metano puro y aire. El aire (21% molar de gas oxígeno y 79% de gas nitrógeno) se alimenta en exceso de 40%. Las reacciones que se producen en el reactor generan gases de salida según se indica a continuación:

Las reacciones no equilibradas son:



El 75% molar del metano reacciona por reacción (1) y el 25% restante por reacción (2) asegurando reacción completa del gas. Todos los gases entran al reactor a 5°C y salen de el a 200°C. No hay pérdidas de calor en el sistema y opera en estado estacionario

Determine la cantidad de agua (moles) que puede calentar hasta de 25°C a 70°C utilizando todo el calor disponible de las reacciones anteriores, por cada 100 moles de metano alimentado.

#### Datos:

Pesos atómicos: C: 12 [gr/mol]; O: 16 [gr/mol]; N: 14 [gr/mol]; H: 1 [gr/mol]

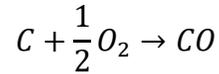
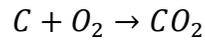
Se sabe que las entalpias de formación en [kcal/mol] a 25°C de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O(g) son respectivamente 0; 0; a; b; c y d

Del mismo modo se conocen los valores de las capacidades caloríficas en [cal/mol K] de estas especies:

O<sub>2</sub>: c<sub>1</sub>; N<sub>2</sub>: c<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>: c<sub>3</sub>; CO: c<sub>4</sub>; CO<sub>2</sub>: c<sub>5</sub>; H<sub>2</sub>O (l): c<sub>6</sub>; H<sub>2</sub>O(g): c<sub>7</sub>. El calor latente del agua a 100°C es "γ" en [kcal/mol]. El sistema opera a Presión de 1 atm.

### **Problema 5 (propuesto)-**

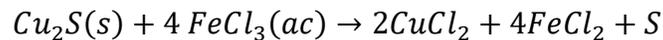
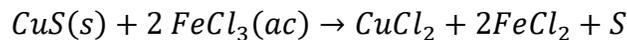
Se tiene un reactor en el cual existen dos reacciones paralelas para la quema de carbón:



Los componentes de entrada son por una línea aire (21% molar O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>) y Carbono puro. En la salida se detecta C, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO y O<sub>2</sub> sin precisar su composición porcentual molar. Se sabe que el proceso tiene una conversión de 70%, un exceso de oxígeno de 50% y un rendimiento de 60%. Para una base de 100 moles de salida, calcule la composición de salida molar porcentual y los flujos de todas las líneas del sistema.

### **Problema 6 (propuesto)**

Se tiene un reactor dos reacciones para explicar la lixiviación de sulfuros de cobre:



El reactor se alimenta de una corriente mineral a la temperatura de 60°C que contiene un 12% de CuS, un 16% Cu<sub>2</sub>S y el resto es ganga (desperdicio). Como agente lixivante se usa una solución acuosa al 1,5% molar de FeCl<sub>3</sub>, *el cual es el único soluto*. El flujo de solución lixivante es el doble del requerido estequiométricamente por las ambas reacciones. La conversión de la primera reacción es 60% y en el caso de la segunda reacción es 85%. Indique la entalpía generada o consumida en este proceso por cada 100 moles de mineral alimentado si el reactor opera a temperatura constante de 60°C.

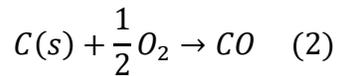
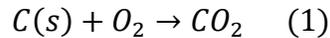
Datos problema 6:

Especie	Entalpía de Formación (Kcal/mol)	Cp [cal/mol K]
CuS(s)	-11,6	10,6 + 0,0026 T
Cu <sub>2</sub> S (s)	18,8	9,4 + 0,0312 T
H <sub>2</sub> O (l)	-68,3	18
FeCl <sub>3</sub>	-128,5	22
CuCl <sub>2</sub>	-31,4	31,3
FeCl <sub>2</sub>	-100	66,2
S	0	3,6 + 0,0064 T
ganga	-202,6	10,9 + 0,006 T

### Problema 7 (propuesto)

Se tiene un reactor en el cual se desconoce la cantidad de carbón que se debe quemar (en kmol/hr). Con este carbón se debe calentar a 250°C vapor de agua con flujo de 200 kg/hr que ingresan al sistema como un agua líquida a 15°C (todo el sistema opera a presión constante de 1 atm). Se conoce la composición del carbón el cual es en un 90% carbono y el resto son impurezas. El carbón ingresa al reactor a 15°C.

Las reacciones de combustión son las siguientes:



El reactor opera de forma que el 80% de la masa de carbón opera según (1), un 10% según (2) y un 10% no se quema y sale a la temperatura de los gases de salida.

El aire ingresa con un 50% de exceso a 15°C. Se sabe que los gases de salida están a una temperatura de 200°C

### Datos problema 7

Especie	Entalpía de Formación (Kcal/mol)	Cp [cal/mol K]
C	0	2,7 + 0,0026T
H <sub>2</sub> O (vap)	--	8,22
H <sub>2</sub> O (l)	-68,3	18
O <sub>2</sub>	0	8,3 + 0,00026T
N <sub>2</sub>	0	6,5 + 0,001T
CO <sub>2</sub>	-94,1	10,3 + 0,0027T
CO	-26,4	6,6 + 0,0012T
Impurezas	--	3,6 + 0,0064T

En resumen, los balances de masa con reacción química basan su cálculo en moles, usando la estequiometría. Deben manejarse las definiciones de reactivo limitante, exceso, conversión, rendimiento y selectividad de modo de poder enfrentar la resolución de los problemas de producción que se planteen.

Los balances de energía basan su cálculo en estimar entalpías totales de entrada y de salida de modo de poder establecer su diferencia. Dicha diferencia se utiliza en la aplicación que el problema que se plantea en forma particular estableciendo un balance de energía.

Las entalpías deben calcularse en el estado termodinámico de cada una de las especies en la entrada y la salida, lo que significa observar la temperatura de entrada y salida de cada una de las especies y el flujo de cada especie.

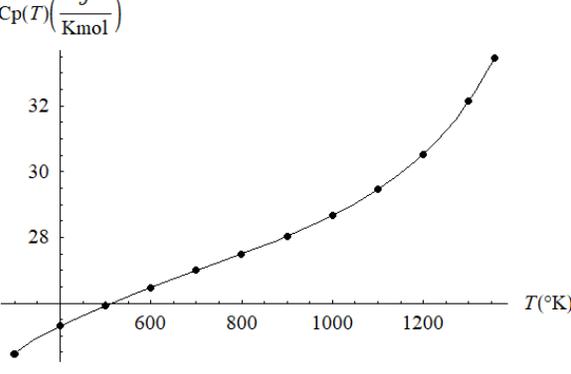
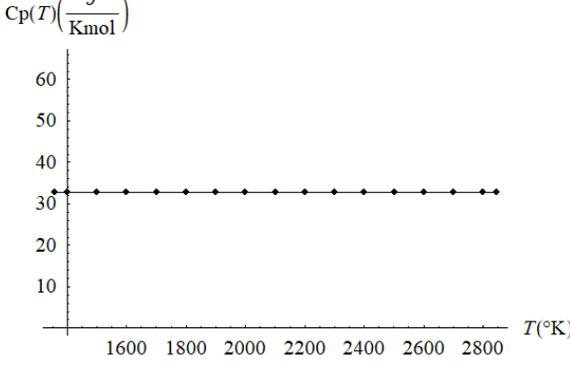
## Apéndice capítulo IX.

### Ajuste y obtención de funciones Cp(T).

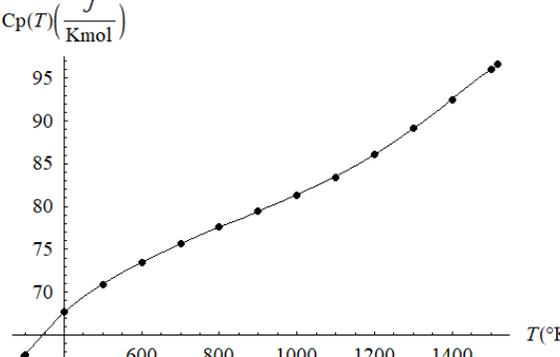
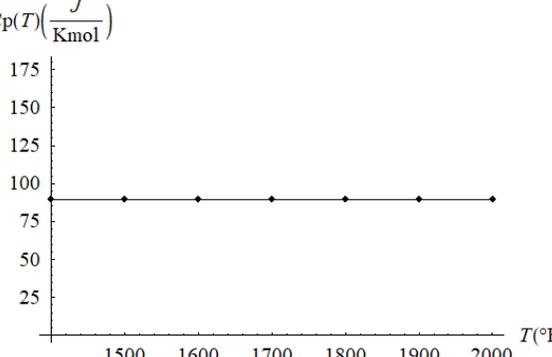
**Tabla 1:** Ecuaciones de Cp con respecto a la temperatura en °K, para las fases sólido y líquido de Cu<sub>2</sub>S.

<b>Cu<sub>2</sub>S en Sólido A</b>	<b>Cu<sub>2</sub>S en Sólido B</b>
<b>Rango de temperatura:</b> 298.15 a 376.00°K	<b>Rango de temperatura:</b> 376.00 a 720.00°K
$C_p(T) = 47.7558 + 0.0982673 * T - 1.62164 \times 10^{-6} * T^2$	$C_p(T) = 120.246 - 0.0627756 * T + 0.0000254581 * T^2$
<b>RMSE:</b> $1.07901 \times 10^{-11}$	<b>RMSE:</b> 0.00657834
<b>Cu<sub>2</sub>S en Sólido C</b>	<b>Cu<sub>2</sub>S en Líquido</b>
<b>Rango de temperatura:</b> 720.00 a 1400.00°K	<b>Rango de temperatura:</b> 1400.00 a 2000.00°K
$C_p(T) = 82.5006 + 0.00890147 * T - 0.0000194753 * T^2 + 1.36301 \times 10^{-8} * T^3 - 3.46607 \times 10^{-12} * T^4$	$C_p(T) = 89.663$
<b>RMSE:</b> 0.000937292	<b>RMSE:</b> 0

**Tabla 2:** Ecuaciones de Cp con respecto a la temperatura en °K, para las fases sólido y líquido de Cu.

Cu en Sólido	Cu en Líquido
<b>Rango de temperatura:</b> 298.15 a 1358.00°K	<b>Rango de temperatura:</b> 1358.00 a 2843.26°K
$C_p(T) = 11.8934 + 0.107575 * T - 0.00039503 * T^2 + 8.44873 \times 10^{-7} * T^3 - 1.07215 \times 10^{-9} * T^4 + 8.02658 \times 10^{-13} * T^5 - 3.28177 \times 10^{-16} * T^6 + 5.70221 \times 10^{-20} * T^7$	$C_p(T) = 32.844$
<b>RMSE:</b> 0.00733667	<b>RMSE:</b> 0
	

**Tabla 3:** Ecuaciones de Cp con respecto a la temperatura en °K, para las fases sólido y líquido de Cu<sub>2</sub>O.

<b>Cu<sub>2</sub>O en Sólido</b>	<b>Cu<sub>2</sub>O en Líquido</b>
<b>Rango de temperatura:</b> 298.15 a 1516.70°K	<b>Rango de temperatura:</b> 1516.70 a 2000.00°K
$C_p(T) = 20.6746 + 0.268799 * T$ $- 0.000648968 * T^2$ $+ 9.37499 \times 10^{-7} * T^3$ $- 7.85504 \times 10^{-10} * T^4$ $+ 3.54293 \times 10^{-13} * T^5$ $- 6.54498 \times 10^{-17} * T^6$	$C_p(T) = 99.914$
<b>RMSE:</b> 0.0557358	<b>RMSE:</b> 0
	

## **X. Referencias.**

- [1] Levine I. (1988) *Fisicoquímica*. (Tercera Edición) Mc Graw Hill
- [2] Kern D., (1995). *Procesos de Transferencia de calor*. Continental.
- [3] Lide D., et al, (2005) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cap 6, página 43.
- [4] Cengel Y.A., Boles M. A. (2011) *Termodinámica*. (Séptima ed.), Mc Graw Hill.
- [5] Zemansky M.W (1968) *Calor y Termodinámica*. Aguilar.
- [6] Mott, R. L. (2006) *Mecánica de Fluidos*. (Sexta ed.), Pearson Prentice Hall
- [7] Geankoplis C.J. (1998). *Procesos de Transporte y operaciones unitarias* (3ra ed.), CECSA, Capítulo 1, páginas 23-29.