

ME-43A TERMOTECNIA

Capítulo 1. REPASO DE TERMODINÁMICA

1.1 DEFINICIONES

1.1.1 Termodinámica: *“La termodinámica es la ciencia que engloba el estudio de las propiedades de las sustancias así como la de todos los fenómenos que hacen intervenir el trabajo, el calor y la energía en general”.*

- Influencia de la temperatura;
- Transformación de la energía bajo otras formas (mecánica, térmica, química, eléctrica);
- Configuración y modo de funcionamiento de las máquinas térmicas.

➔ Además del principio general de conservación de la masa, la termodinámica se basa en cuatro principios fundamentales:

- Principio Cero, o concepto de equilibrio térmico;
- Primer Principio, o del carácter conservativo de la energía;
- Segundo Principio (de Carnot), o del concepto de irreversibilidad y de entropía;
- Tercer Principio (de Nernst), o de las propiedades de la materia entorno al cero absoluto.

➔ Dos maneras de abordar la Termodinámica:

- **Termodinámica Fenomenológica:** establecer leyes macroscópicas sobre un número reducido de principios (leyes empíricas) establecidas por observaciones experimentales. Determina propiedades específicas de los cuerpos.
- **Termodinámica Estadística:** basada en consideraciones moleculares y en el cálculo de probabilidades. Establece principios fundamentales y penetra más en la estructura de la materia con leyes naturales generales.

1.1.2 Sistema Termodinámico: “*Sistema Termodinámico es el conjunto de substancias situados al interior de una superficie cerrada que llamamos **frontera***”.

➔ La Frontera:

- Superficie geométrica imaginaria que puede coincidir con una superficie real (pared sólida por ejemplo) e indicada por un contorno cerrado en línea punteada.
- Indeformable o deformable.
- Indeformable: fija o móvil con relación a un referencial determinado.
- Deformable esa distinción deja de tener sentido.
- Frontera particular: superficie elemental que envuelve una partícula fluida; en general deformable. Esta permite consideraciones de propiedades locales de un fluido cuya evolución podemos seguir en una máquina.

➔ Interesa hacer balances de energías de las transferencias entre el sistema termodinámico y el medio exterior (lo que cruza la frontera). Las principales transferencias:

- *Transferencia-Trabajo* A , E (simplemente: Trabajo)
- *Transferencia-Calor*, Q (simplemente: Calor)
- *Transferencia-Masa*.

➔ **Sistema sin Trabajo:** no opera ninguna Transferencia-Trabajo;

➔ **Sistema con Trabajo:** opera alguna Transferencia-Trabajo

➔ **Sistema Adiabático:** no opera ninguna Transferencia-Calor;

➔ **Sistema no-Adiabático:** opera alguna Transferencia-Calor;

➔ **Sistema Cerrado:** no opera ninguna Transferencia-Masa;

➔ **Sistema Abierto:** opera alguna Transferencia-Masa;

➔ **Sistema Aislado:** no hay ni Transferencia-Trabajo, ni Transferencia-Calor, ni Transferencia-Masa.

Figura 1.1 Ejemplos de sistemas termodinámicos simples



Pared aislada

$\dot{A}, \dot{E}$ Potencia-Trabajo

Exponente $^+$: Recibido del Exterior.



Pared conductora

$\dot{Q}$ Potencia-Calor

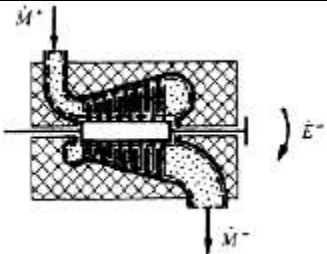
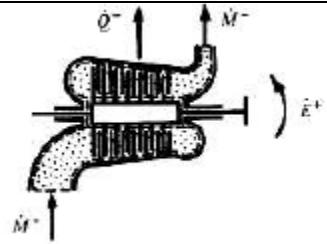
Exponente $^-$: Entregado al Exterior

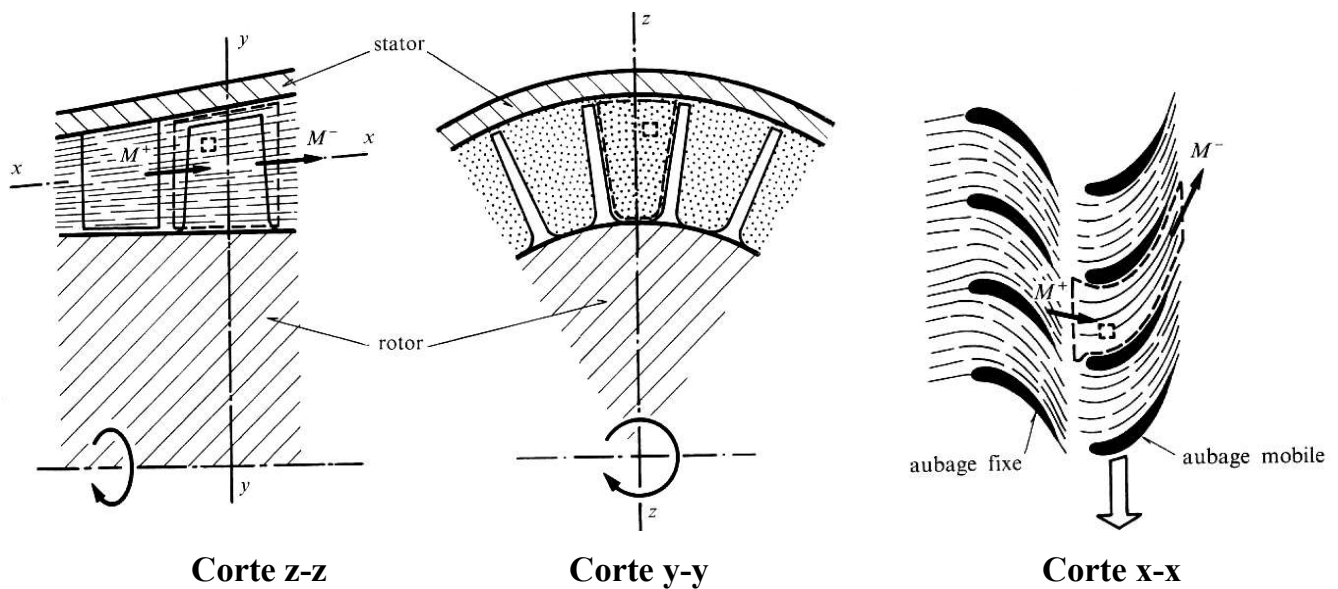


— — Frontera del sistema

$\dot{M}$ Flujo Másico

Caso	Representación Esquemática	Sistema Termodinámico	Transferencia	Ejemplo
(a)		Cerrado Adiabático Sin Trabajo	-- -- --	Recipiente cerrado Aislado Volumen fijo
(b)		Cerrado No-Adiabático Sin Trabajo	-- Calor --	Recipiente cerrado No-Aislado Volumen fijo
(c)		Cerrado Adiabático Con Trabajo	-- -- Trabajo	Recipiente cerrado Aislado Volumen variable
(d)		Cerrado No-Adiabático Con Trabajo	-- Calor Trabajo	Recipiente cerrado No-Aislado Volumen variable
(e)		Abierto Adiabático Sin Trabajo	Masa -- --	Tubo Aislado
(f)		Abierto Adiabático Sin Trabajo	Masa -- --	Transmisor de energía: calentador; recuperador...
(g)		Abierto No-Adiabático Sin Trabajo	Masa Calor --	Tubo No-Aislado: Tubo de caldera; de condensador...
(h)		Abierto Adiabático Con Trabajo	Masa -- Trabajo	Máquina a Vapor; Bomba alternativa
(i)		Abierto No-Adiabático Con Trabajo	Masa Calor Trabajo	Compresor a pistón Motores de Combustión Interna

(j)		Abierto Adiabático Con Trabajo	Masa -- Trabajo	Turbina a Vapor Turbina a Gas Turbina Hidráulica
(k)		Abierto Adiabático Con Trabajo	Masa Calor Trabajo	Turbocompresor Turbobomba



— — — : Frontera del sistema termodinámico limitado por un canal móvil del rotor de una turbomáquina.

[] : Frontera Particular.

Figura 1.2 Etapa o escalonamiento de una turbomáquina axial

➔ **Conviene Distinguir:**

- El trabajo y el calor son **fenómenos**: el trabajo es un fenómeno de naturaleza mecánico; el calor es un fenómeno de naturaleza térmico.
- Transferencia-Trabajo y Transferencia-Calor son **operaciones**. Ejemplo, Transferencia-Trabajo debe entenderse como “*operación de transferencia de energía que hace intervenir el fenómeno trabajo*”.
- Energía-Trabajo y Energía-Calor son **energías**. Por ejemplo, Energía-Trabajo debe entenderse como “energía puesta en juego durante una operación de Transferencia-Trabajo”.

1.1.3 Equilibrio Estable de un Sistema Termodinámico: *“Cuando todas las magnitudes que lo caracterizan vuelven de nuevo a su valor inicial, en un tiempo corto, una vez desaparecida la influencia que causa una pequeña perturbación del sistema”*

1.1.4 Estado Termodinámico de un sistema (estado de un sistema): *“El conjunto de propiedades que lo caracterizan, independientemente de la forma de la frontera”*

➔ Sistemas termodinámicos **homogéneos** y **heterogéneos**.

➔ Sistema termodinámico **homogéneo**: todos los constituyentes del sistema están en equilibrio térmico.

- **Sistema homogéneo simple:** constituido por una única sustancia química (oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, gas carbónico, vapor de agua, etc.)
- **Sistema homogéneo complejo:** compuesto de varias sustancias químicas (aire, gas de combustión)

➔ **Sistemas homogéneo simple y/o complejo:**

- **Monofásico:** líquido ó gas ó sólido;

- **Multifásico:** líquido en equilibrio con su vapor.

➔ Estado termodinámico de sistema **homogéneo simple monofásico en equilibrio** se describe por su:

- Composición química.
- Masa.
- Magnitudes llamadas **Funciones de Estado**.

➔ **Funciones de Estado:**

V : volumen	U : energía interna	F : energía libre
P : presión	H : entalpía	G : entalpía libre
T : temperatura	S : entropía	

Se elimina la masa M dividiendo por ésta las magnitudes que le son proporcionales. El estado termodinámico se describe así por composición química y por las funciones de estado:

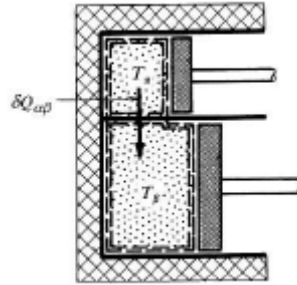
$v=V/M$: volumen másico	$u=U/M$: energía interna másica	$f=F/M$: energía libre másica
P : presión	$h=H/M$: entalpía másica	$g=G/M$: entalpía libre másica
T : temperatura	$s=S/M$: entropía másica	

➔ Sistema termodinámico **heterogéneo**: mucho más complejo y se clasifica en **dos categorías**:

- Sistema donde las propiedades físicas varían de manera **continua** en el espacio. Sistema considerado como compuesto de un número infinito de **sub-sistemas homogéneos** elementales. Su estado termodinámico definido por el conjunto de los sub-estados; cada uno de éstos define un estado termodinámico local. Ejemplo, columna de gas de gran altura sometida al campo gravitacional.

- Sistema donde las propiedades físicas varían de manera **discontinua** en el espacio. **Dos casos:**

- Sistema comporta un **número finito de discontinuidades** (número finito de sub-sistemas homogéneos). Ejemplo, figura siguiente:



- Sistema comporta un **número infinito de discontinuidades** (número infinito de sub-sistemas homogéneos, muy difícil de describir). Ejemplo, el flujo turbulento de un gas a través de un orificio.

1.1.5 Caracterización de las Funciones de Estado: “Se distinguen las funciones de estado *Extensivas* e *Intensivas*”

- ➔ Función de Estado **Extensiva**: cuando su valor para el sistema entero es igual a la suma de sus valores respectivos para las distintas partes que componen el sistema. Ejemplos: masa M ; volumen V ; energía interna U ; entalpía H ; entropía S ; energía libre F ; entalpía libre G .

Para un sistema heterogéneo se tiene:

$$\begin{aligned}
 M &= \sum_{\alpha} [M_{\alpha}] & V &= \sum_{\alpha} [V_{\alpha}] & U &= \sum_{\alpha} [U_{\alpha}] & H &= \sum_{\alpha} [H_{\alpha}] \\
 S &= \sum_{\alpha} [S_{\alpha}] & F &= \sum_{\alpha} [F_{\alpha}] & G &= \sum_{\alpha} [G_{\alpha}]
 \end{aligned}$$

- ➔ Donde α designa un sub-sistema cualquiera del sistema. La propiedad de extensividad es una suma en el espacio y no debe confundirse con una suma de mezcla especies. Las funciones de estado extensivas no se conservan necesariamente en una operación de mezcla.

- ➔ Función de Estado **Intensiva**: cuando su valor, para un estado determinado, es independiente de la masa. Ejemplos, presión P ; temperatura T ; y las funciones de estado másicas: v , u ; h ; s ; f ; g .
- ➔ En un sistema homogéneo, toda función de estado intensiva tiene el mismo valor en cada punto.
- ➔ En un sistema heterogéneo, al contrario, toda función de estado intensiva expresa una propiedad local o una magnitud promedio.
- ➔ Funciones de estado **Térmicas** y las funciones de **Caloríficas**:
 - Función de estado **Térmica**: cuando su determinación sólo exige mediciones de tipo mecánica y temperatura. Ejemplo, el volumen másico v , la presión P y la temperatura T .
 - Función de estado **Calorífica** cuando su determinación exige, **además**, mediciones de energía-calor. Ejemplo, las funciones de estado másicas u , h , f , g , s .

1.2 PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINAMICA

1.2.1 Equilibrio Térmico:

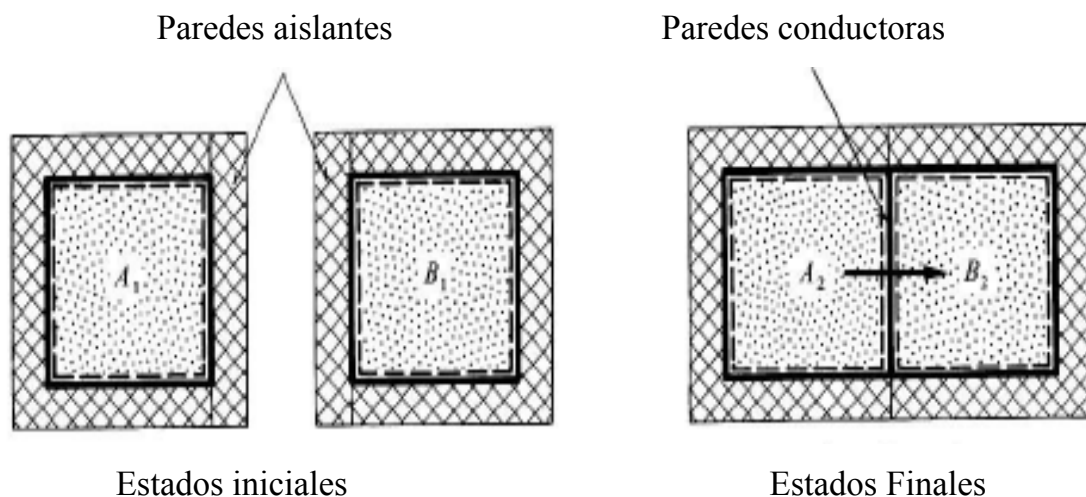


Figure. 1.3 Realización de equilibrio térmico entre dos sistemas termodinámicos.

➔ Observaciones:

- Sus estados iniciales A_1 y B_1 evolucionan hacia estados finales A_2 y B_2 bien definidos. Así, ambos sistemas termodinámicos A y B están en **Equilibrio Térmico**.
- La naturaleza de la pared conductora no tiene ninguna influencia sobre los estados A_2 y B_2 , sólo sobre el tiempo necesario para la obtención del equilibrio térmico.
- Los Estados finales A_2 y B_2 no son en general idéntico. Por ejemplo, el volumen másico v y la presión P no son los mismos.

1.2.2 Enunciado del Principio Cero: “Si dos sistemas termodinámicos A y B están en equilibrio térmico con un tercer C, esos mismos están en equilibrio térmico”.

- ➔ El Principio Cero es una ley empírica establecida solamente por observaciones experimentales.
- ➔ Pone en juego tres sistemas, como lo muestra esquemáticamente la Figura 1.4.

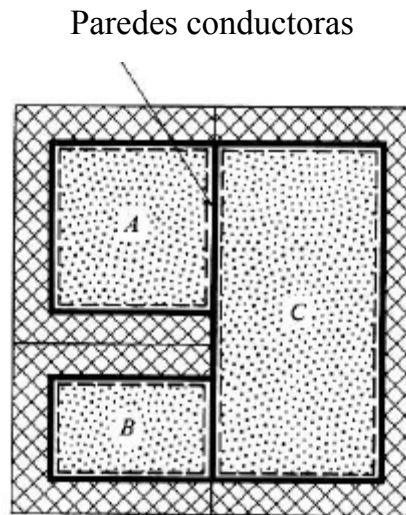


Figura 1.4 Sistemas termodinámicos en equilibrio térmico.

- ➔ Nos recuerda la ley matemática siguiente:

Si $A=C$ y $B=C$, entonces $A=B$ (¡aunque es sólo una coincidencia de forma!)

- ➔ Recordemos que los estados termodinámicos de dos sistemas en equilibrio térmico no son en general idénticos. Esta ley matemática no aplica para explicar el Principio Cero.

1.2.3 La temperatura: *“Esta magnitud, de símbolo T , es la única magnitud común a los tres sistemas A , B y C de la Figura 1.4”.*

- Todos los sistemas en equilibrio térmico tienen la misma temperatura;
- Los sistemas que no están en equilibrio térmico tienen temperaturas diferentes;
- Es posible distinguir entre la noción de temperatura y la medición de temperatura.

1.2.4 Paredes conductoras e aislantes:

- ➔ **Pared aislante (sentido térmico):** “pared que no conduce jamás al equilibrio térmico entre dos sistemas, cuan largo sea el tiempo de puesta en contacto entre esos dos sistemas”
- ➔ **Pared conductora (sentido térmico):** lo contrario.
- ➔ “Todo sistema limitado por una frontera que coincida con una **pared aislante** es un **Sistema Adiabático** y toda transformación de ese sistema es una **Transformación Adiabática**.
- ➔ En caso contrario, se habla de un **Sistema No-Adiabático** y de **Transformación No-Adiabática**.

1.3 PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

1.3.1 El Trabajo (W):

- ➔ **Trabajo lineal de una Fuerza:** “Producto escalar de esa Fuerza por el desplazamiento elemental de su punto de aplicación”
- ➔ **Trabajo de Torque (Par o cupla):** “Producto escalar de ese Torque por el desplazamiento elemental angular”.

1.3.2 Evolución de un sistema

- ➔ Experiencia: hacer pasar un sistema termodinámico adiabático y cerrado, de un estado 1 a un estado 2 $\Rightarrow$ Trabajo.
- ➔ Este Trabajo es independiente de:
 - La sucesión de los estados intermedios entre el estado inicial 1 y el estado final 2;
 - La clase de energía puesta en juego (mecánico, eléctrico u otro).

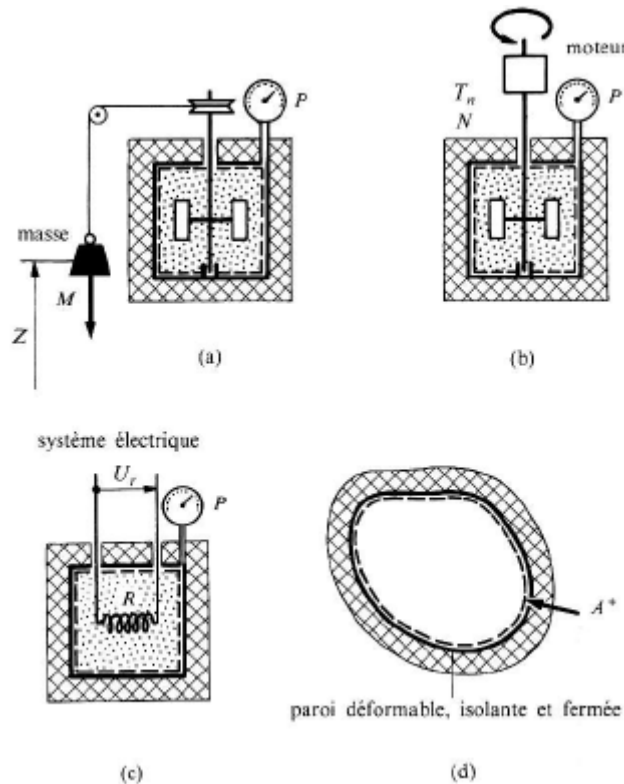


Figure 1.5 Transformación del estado termodinámico de un sistema adiabático por transferencia-trabajo con el medio externo: (a), (b) y (c) Sistemas Homogéneos; (d) Cualquier Sistema.

- ➔ Figura 1.5 (a) un dispositivo (experiencia de Joule, fricción despreciable). La energía mecánica se transmite al fluido en forma de energía cinética, luego es transformada en energía térmica por el mecanismo de la fricción viscosa de las partículas fluidas.

➔ La energía-trabajo **proporcionada por el exterior** al sistema es dada por la relación:

$$W_{\alpha}^{+} = -Mg(Z_2 - Z_1) \quad [\text{J}]$$

- Signo $^{+}$: implica que la energía es recibida por el sistema proveniente del exterior;
- Signo $-$: indica que la magnitud (trabajo) es “entregada” por el sistema al exterior;
- Evidentemente: $W^{+} = -W^{-}$

➔ Caso Figura 1.5 (b), la energía-trabajo proporcionada al sistema se expresa:

$$W_{\beta}^{+} = T_n N (t_2 - t_1) [\text{J}]$$

➔ Caso Figura 1.5 (c), la energía-trabajo proporcionada al sistema se expresa:

$$W_{\gamma}^{+} = \frac{U_r^2}{R} (t_2 - t_1) [\text{J}]$$

➔ Caso Figura 1.5 (d) la energía-trabajo proporcionada al W^{+} [J].

➔ En los primeros 3 casos el estado termodinámico está definido por volumen el V constante y la presión P (medida, manómetro). Estas experiencias muestran que:

$$W_{\alpha}^{+} = W_{\beta}^{+} = W_{\gamma}^{+} = W^{+} \quad [\text{J}]$$

1.3.3 Energía Interna (U): “Función que caracteriza el nivel energético de un sistema termodinámico y cuya variación se mide a través de la acción energía-trabajo adiabática entre el sistema y el medio exterior”

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W^{+} \quad [\text{J}] \quad (\text{Fluido en reposo})$$

1.3.4 Energía interna total (U_{cz}): “Función que, además de la energía interna, incluye la energía cinética tanto de translación ($M \frac{C^2}{2}$) como de rotación ($I \frac{\omega^2}{2}$) y la energía potencial gravitacional (MgZ) del sistema termodinámico adiabático”

$$\Delta U = U_{cz2} - U_{cz1} = (U_2 + M \frac{C_2^2}{2} + MgZ_2) - (U_1 + M \frac{C_1^2}{2} + MgZ_1) = W^{+} \quad [\text{J}]$$

(Fluido en movimiento)

1.3.5 Sobre-Energía Interna: “Como desde el punto de vista físico sólo las variaciones son observables, desde el punto de vista práctico es conveniente fijar una energía interna de referencia $U_0(P_0, T_0)$ ”

$$\hat{U} = U - U_0 \text{ [J]} \quad \text{y} \quad \hat{u} = u - u_0 \text{ [J/kg]}$$

1.3.6 Extensividad de la Energía Interna: Siendo la Energía Interna una función de estado **Extensiva**, i.e. la energía interna de un sistema heterogéneo es la suma de las energías internas de los sub-sistemas que lo conforman, lo mismo que la energía cinética y potencia, se desprende lo que sigue”:

$$U = \sum_{\alpha} [U_{\alpha}] \quad \quad U_{CZ} = \sum_{\alpha} [U_{CZ\alpha}] \quad \text{[J]}$$

1.3.7 Calor (Q): “Cuando se tiene un sistema No-adiabático como el de la Figura 1.6, la variación de Energía Interna del sistema no se explica sólo por la acción de la Energía-Trabajo (no se verifica la igualdad) ya que hay transferencia de energía a través de la pared conductora, llamada **Energía-Calor**”.

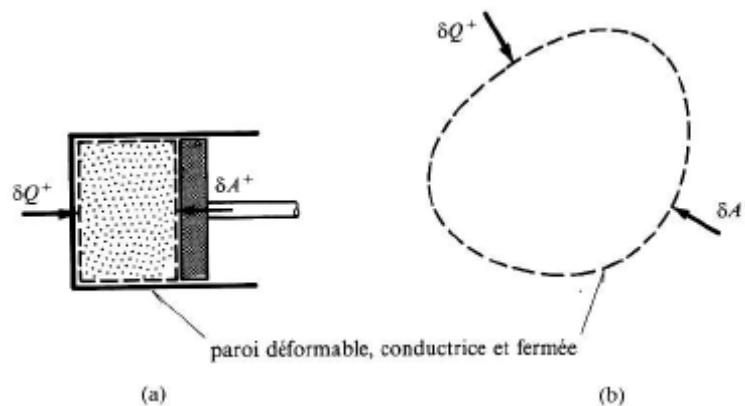


Figura 1.6 Transformación del estado termodinámico de un sistema cerrado, por transferencia-calor y transferencia-trabajo con el medio externo: (a) Sistema homogéneo; (b) Sistema Cualquiera.

➔ La **Energía-Calor** se mide o evalúa por la diferencia entre la variación de Energía interna y la Energía-Trabajo:

$$Q^+ = \Delta U_{CZ} - W^+$$

¡(signo + $\Rightarrow$ Magnitudes recibidas por el sistema desde el exterior)!

1.3.8 Enunciado del primer Principio de la Termodinámica (sistema cerrado): “El aumento de la Energía Interna Total de un sistema termodinámico **cerrado** es igual a la suma de la Energía-Trabajo y de la Energía-Calor recibidas por el sistema, desde el exterior”

$$\Delta U_{CZ} = W^+ + Q^+ \quad [\text{J}]$$

O bien en forma diferencial:

$$dU_{CZ} = \delta W^+ + \delta Q^+ \quad [\text{J}]$$

Nota: → El símbolo δ señala una **Forma Diferencial** y no una **Diferencial Total**. Ese símbolo se utiliza en aquellas magnitudes que dependen del recorrido de la integral de línea (estados intermedios).

→ El Trabajo y el calor son energías equivalentes.

→ De ahí que el Primer Principio se llama también Principio de equivalencia.

→ Es posible entonces transformar energía mecánica en energía térmica y viceversa.

→ Esas transformaciones se operan en Máquinas Térmicas, i.e. en instalaciones térmicas, descritas a través de ciclos.

→ Esas instalaciones son aplicaciones prácticas de la termodinámica.

1.3.9 Entalpía: “Función de estado derivada, que resulta de combinar las funciones de estado U, V, P ”.

$$H = U + PV \quad [\text{J}]$$

- Magnitud cómoda, considerada como un simple cambio de variables. Las magnitudes introducidas en su definición adquieren un aspecto concreto a medida que uno la utiliza.
- Másica:

$$h = u + Pv \quad [\text{J/kg}]$$

1.3.10 Entalpía Total: “De manera análoga a la energía interna se define la entalpía tota”:

$$H_{CZ} = H + M \frac{1}{2} C^2 + MgZ \quad [J]$$

$$H_{CZ} = U_{CZ} + PV \quad [J]$$

1.3.11 Sobre Entalpía: “El valor de la Entalpía de un sistema homogéneo es fija desde el momento que la Energía Interna es fija, luego podemos escoger la constante aditiva, PV en este caso. Desde el punto de vista práctico, conviene fijar arbitrariamente un estado termodinámico de referencia $H_0(T_0, P_0)$ o bien $h_0(T_0, P_0)$ y trabajar con la Sobre Entalpía”.

$$\hat{H} = H - H_0 \quad [J]$$

1.3.12 Extensividad de la Entalpía: “Siendo la Entalpía una ficción de estado extensiva, la Entalpía de un sistema homogéneo multifásico o de un sistema heterogéneo es, respectivamente, la suma de las diferentes fases o de los diferentes sub-sistemas (al igual que la energía Interna y potencial)”.

$$H = \sum_{\alpha} [H_{\alpha}] \qquad H_{CZ} = \sum_{\alpha} [H_{CZ\alpha}] \qquad [J]$$

1.3.13 Enunciado del Primer Principio en un Sistema Abierto:

➔ Hipótesis (en relación a la Figura 1.7):

- Las porciones de frontera correspondientes a las secciones fluidas están inmóviles;
- Las fuerzas debido a la viscosidad de las secciones fluidas son despreciables.

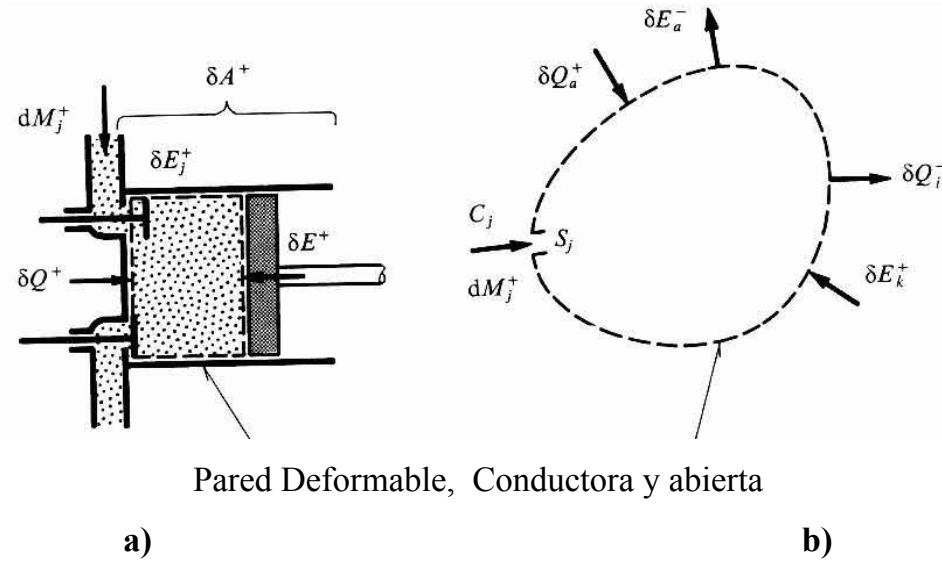


Figura 1.7 Transformación del estado termodinámico de un sistema por transferencia-calor, transferencia-trabajo y transferencia masa con el medio externo: (a) Sistema homogéneo; (b) Sistema cualquiera.

➔ Una operación de transferencia de masa elemental dM_j^+ que entra al sistema se acompaña de las operaciones siguientes:

- Transferencia de energía interna total ;
- Transferencia-Trabajo.

$$dU_{CZ} = u_{CZ} dM_j^+$$

El signo + significa que la masa entra al sistema

➔ La Transferencia-Trabajo debido a una fuerza F , que trabaja en la sección S_j de la frontera donde se efectúa la transferencia de masa, pone en juego la energía:

$$\delta W_j^+ = F_j C_j dt = P_j S_j C_j dt = P_j dV_j$$

Por otro lado el flujo másico se relaciona con la velocidad como:

$$\dot{M}_j^+ = \frac{dM_j^+}{dt} = \frac{\dot{V}_j^+}{v_j} = \frac{C_j S_j}{v_j}$$

➔ **La Energía-Trabajo Traspasada por la sección S_j :**

$$\delta W_j^+ = v_j P_j dM_j^+$$

➔ Cada vez que a través del sistema haya transferencia de masa se deberá distinguir:

- Energía-Trabajo Global W^+ , recibida por el sistema (secciones fluidas);
- Energía-Trabajo Técnico W_j^+ , recibido sólo a través de las partes móviles del sistema (pistones, álabes);
- Esencialmente es el Energía-Trabajo Técnico W_j^+ que interesa al ingeniero mecánico;
- El balance de trabajo se expresa entonces como:

$$\delta W = \delta W^+ + \delta W_j^+$$

- Así, el aumento de la Energía Interna Total de un sistema termodinámico **abierto** es igual a

$$dU_{CZ} = \delta W + \delta Q^+ + dU_{czj} = \delta W^+ + \delta W_j^+ + \delta Q^+ + dU_{czj}$$

- O bien:

$$dU_{CZ} = \delta W^+ + \delta Q^+ + (u_{czj} + v_j P_j) dM_j^+$$

- Y utilizando la definición de entalpía másica:

$$dU_{CZ} = \delta W^+ + \delta Q^+ + h_{czj} dM_j^+$$

→ Conviene distinguir:

- Las transferencias entre el sistema y la atmósfera $\delta W_a, \delta Q_a$;
- Las transferencias entre el sistema y otros sistemas $\delta W_k, \delta Q_j$.

$$dU_{CZ} = \sum_k (\delta W_k^+) + \delta W_a^+ + \sum_i (\delta Q^+) + \delta Q_a^+ + \sum_j (h_{czj} dM_j^+)$$

→ De manera general esta expresión puede expresarse en términos de potencia;

→ También puede incluirse otras formas de energía (eléctrica, química, etc.)

→ La expresión anterior puede expresarse también en forma integrada:

$$\Delta U_{CZ} = \sum_k (W_k^+) + W_a^+ + \sum_i (Q^+) + Q_a^+ + \sum_j \int h_{czj} dM_j^+$$

→ Caso particular: Sistema abierto, régimen permanente, frontera indeformable:

$$\sum_k (W_k^+) + W_a^+ + \sum_i (Q^+) + Q_a^+ + \sum_j \int h_{czj} dM_j^+ = 0$$

1.4 FUNCIONES O ECUACIONES DE ESTADO Y MAGNITUDES DE LINEA O RECORRIDO

1.4.1 Definiciones:

- El símbolo **d** indica que **se trata de una diferencial total**, que concierne las **funciones o ecuaciones de estado**. La principal propiedad es que la integral de esa diferencial no depende de la sucesión de estados intermedios, sino más bien de los estados inicial y final.
- El símbolo **δ** indica que se trata de una **forma diferencial**, que concierne las **magnitudes de línea o recorrido**. La principal propiedad es que la integral de esa diferencia depende de la sucesión de estados intermedios (el calor, el trabajo, por ejemplo)

- ➔ **Proceso:** Todo cambio de un sistema que lo lleva desde un estado de equilibrio a otro.
- ➔ **Camino o Recorrido:** la sucesión de estados intermedios por los que pasa un sistema durante un proceso.
- ➔ El calor Q y el trabajo W no son magnitudes que caractericen el estado del sistema; éstas son magnitudes de recorrido y no funciones o ecuaciones de estado (notar $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ o bien $\Delta W = W_2 - W_1$, no tiene ningún sentido!)
- ➔ Cuando un proceso ocurre de modo que el sistema permanece infinitesimalmente cerca de un estado de equilibrio (pequeña perturbación en un sistema estable), se dice **Proceso Quasi-Estático** o de **Quasi-Equilibrium**. Es un proceso muy lento que permite al sistema ajustarse internamente.
- ➔ En el caso contrario, un proceso rápido se dice **No Quasi-Estático** o bien **Non-Quasi-Equilibrium**

1.4.2 Comparación entre ecuaciones de estado y magnitudes de recorrido:

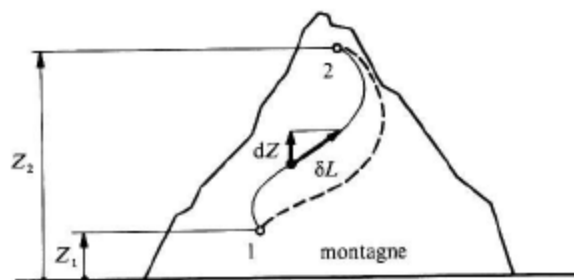


Figura 1.8 Aumento de la altura y longitud del recorrido entre dos puntos de la superficie de una montaña.

- ➔ La diferencia de altura entre los puntos 2 y 1 es:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1$$

- La magnitud Z que caracteriza la altura de algún punto de la superficie de la montaña es independiente de la sucesión de puntos intermedios entre 1 y 2, depende sólo de las alturas de los puntos 1 y 2: es una función o ecuación de estado.

➔ La longitud del camino que une los puntos 1 y 2 es:

$$\int_1^2 \delta L = L_1^2$$

- La magnitud L no caracteriza la situación de algún punto de la superficie de la montaña y depende de la sucesión de puntos intermedios entre 1 y 2: es una magnitud de recorrido (implica una transformación)

1.4.3 Consecuencias:

$$\oint dU = 0$$

$$\oint \delta Q = Q \neq 0 \quad \oint \delta W = W \neq 0$$

1.4.4 Observaciones importantes:

- Las frases “el trabajo contenido en el aire de un tanque de aire comprimido” o bien “el calor contenido en el agua del lago” **no tienen sentido**; en ambos casos se trata más bien de energía.
- La expresión “transmisión de calor”, muy recurrente en la literatura técnica, no es correcta, ya que supone que el calor es una función o ecuación de estado. Se debe usar más bien la expresión Transferencia-Calor, que quiere decir: “operación de transferencia de energía que hace intervenir el fenómeno calor”; esto aplica también para el Trabajo.

1.5 SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

1.5.1 Fenómenos Irreversibles y Reversibles:

- ➔ Si se considera las operaciones Transferencia-Trabajo, Transferencias de Masa y Transferencia-Calor entre un sistema termodinámico y el medio exterior, éstas pueden dar lugar a fenómenos **Irreversibles** o **Reversibles**.
- ➔ Se distinguen las operaciones: **mecánicas** (Transferencia-Trabajo o Transferencia de masa); y **térmicas** (Transferencia-Calor)

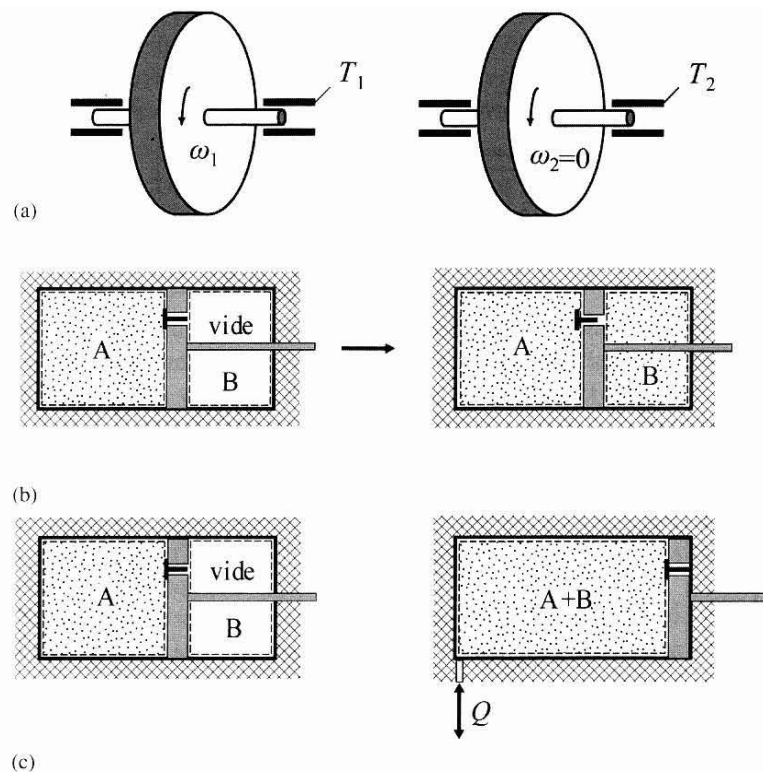


Figura 1.9 Operaciones mecánicas: (a) Frenado irreversible de un volante de inercia; (b) Distensión irreversible de un gas entre dos habitaciones (c) distensión reversible de un gas.

➔ Caso 1.9 (a):

- Inicialmente el volante es animado de una velocidad de rotación ω_1 y los apoyos están a T_1 , y por la fricción en los apoyos la energía cinética disminuye y la temperatura de los apoyos aumenta progresivamente hasta T_2 , cuando el volante deja de girar $\omega_2=0$.
- La energía cinética se transforma en energía térmica, transformación que se traduce en un aumento de la energía interna.

- Si el sistema Volante de inercia-Apoyos se considera adiabático, no hay modificación de la energía interna total del sistema, por lo que el Primer Principio no permite explicar la evolución natural de los fenómenos constatados.

➔ **Caso 1.9 (b):**

- El sistema es un cilindro cerrado equipado de un pistón que un volumen de gas a presión A y un volumen al vacío B. El pistón posee una válvula que permite conectar los dos volúmenes.
- La apertura brusca de la válvula (de trabajo despreciable) hace que el gas se precipite por la brecha, acelerándose y luego se frena, llenando completamente el volumen B.
- Si el sistema Cilindro-Volumen A y B es adiabático, la operación no se traduce por ninguna variación interna total, ni interna y la temperatura final es la misma que la inicial. El Primer Principio no permite ni explicar lo observado ni de caracterizar la pérdida de potencial energético.
- Las funciones o ecuaciones de estado que conocemos (hasta ahora) no permiten diferenciar los estados iniciales y finales.
- Esas dos transformaciones son **Irreversibles**: la energía interna recuperada por los apoyos del volante no puede usarse para reanimar el volante; las partículas de gas que ocupan los volúmenes A y B no pueden reagruparse espontáneamente en el volumen inicial A.

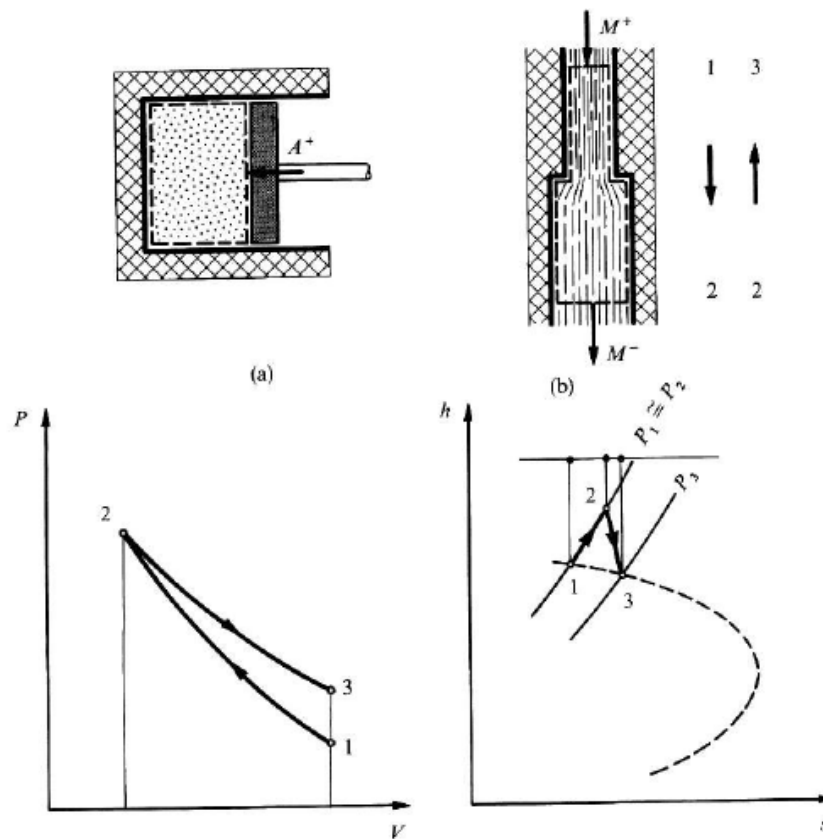


Figura 1.10 Transformaciones termodinámicas ligadas a operaciones mecánicas: (a) Transferencia-Trabajo; (b) Transferencia de Masa.

➔ **Caso 1.10 (a):**

- Una masa fluida contenida en un sistema cilindro-pistón (sistema cerrado), aislado térmicamente. Estado inicial **1**: pistón detenido y fluido en reposo.
- Si se aplica Energía-Trabajo entre el sistema y el medio exterior desplazando el pistón de una manera arbitraria, el experimenta una transformación termodinámica, i.e. todas sus funciones de estado evolucionan adaptándose a las sollicitaciones externas: el sistema tiende hacia un nuevo estado de equilibrio final **2**; la Energía-Trabajo recibida por el sistema es W^+ .
- Termodinámicamente, la **velocidad** con la cual efectuamos la operación juega un papel importante, ya que **la respuesta del sistema** a una perturbación exterior **no es instantánea**.

- **Velocidad Rápida:** el sistema vuelve al equilibrio en el punto **2**, un cierto tiempo después de la detención del pistón; la experiencia muestra que al hacer el proceso inverso, es imposible de obtener el estado inicial **1**, incluso aplicando Energía-Trabajo W^+ con signo contrario. Se dice pues **Irreversible**: la Operación Mecánica 1-2 de Transferencia-Trabajo; o bien la Compresión 1-2; o también la Transformación Termodinámica 1-2.
- **Velocidad Lenta:** el sistema experimenta desequilibrios menos importantes, haciendo posible llevar el fluido a un estado más cercano del estado **1**, mediante un trabajo W^+ más cercano también de W^+ . El fenómeno es menos irreversible.
- **Velocidad Infinitamente Lenta:** el sistema permanece en equilibrio en todo instante y es posible llevarlo al estado **1** aplicando una Energía-Trabajo trabajo $W^- = W^+$. Se dice pues **Reversible**: la operación mecánica 1-2 de Transferencia-Trabajo; o bien la Compresión 1-2; o también la transformación termodinámica 1-2.

➔ **Caso 1.10 (b):**

- Por un canal, provisto de un cambio de sección, aislado térmicamente y transfiriendo masa con el exterior (sistema abierto), circula un fluido en régimen permanente.
- El fluido entra al sistema con velocidad C_1 y estado inicial **1** y abandona el sistema con velocidad C_2 en un estado **2**, experimentando una Transformación Termodinámica 1-2.
- **Velocidad del Fluido Grande:** la experiencia muestra que es imposible llevar el fluido al estado inicial **1** haciéndolo circular en sentido contrario desde el estado **2**. Se dice pues **Irreversible**: la Operación Mecánica 1-2 de Transferencia de masa; o bien el Flujo fluido1-2; o también la Transformación Termodinámica 1-2.
- **Velocidad del Fluido Lenta:** El fenómeno es menos irreversible.
- **Velocidad del Fluido Infinitamente Lenta:** es posible llevar al fluido al estado **1**. Se dice pues **Reversible**: la operación mecánica 1-2 de Transferencia de masa; o bien el Flujo fluido1-2; o también la transformación termodinámica 1-2.

➔ **Observaciones:**

- La **Velocidad** en si **No** es una causa de **irreversibilidad**; la energía cinética es una forma de energía que puede transformarse en otro tipo de energía de manera reversible.
- La causa de la irreversibilidad es la **Fricción Viscosa**; fenómeno de transformación de energía mecánica → energía térmica debido a la viscosidad del fluido.
- Dos operaciones mecánicas pueden ser Reversibles: las *estáticamente reversibles*, donde las partículas están en reposo o con velocidades infinitamente bajas; las *dinámicamente reversibles*, a velocidades finitas pero sin fricción.

- *Una operación mecánica reversible es una sucesión de estados de equilibrio mecánico.*
- *Toda Transferencia-Trabajo o de Masa con disipación es una operación mecánica irreversible.*
- *Una Transferencia-Trabajo o de Masa tiende a una operación mecánica reversible sólo en el límite o en ausencia de disipación.*
- *La reversibilidad mecánica conduce a la noción de “calidad” de la energía.*
- *La disminución de la “calidad” de la energía debido a la fricción corresponde al concepto de disipación de la energía.*

➔ Operaciones Térmicas (Transferencia-Calor):

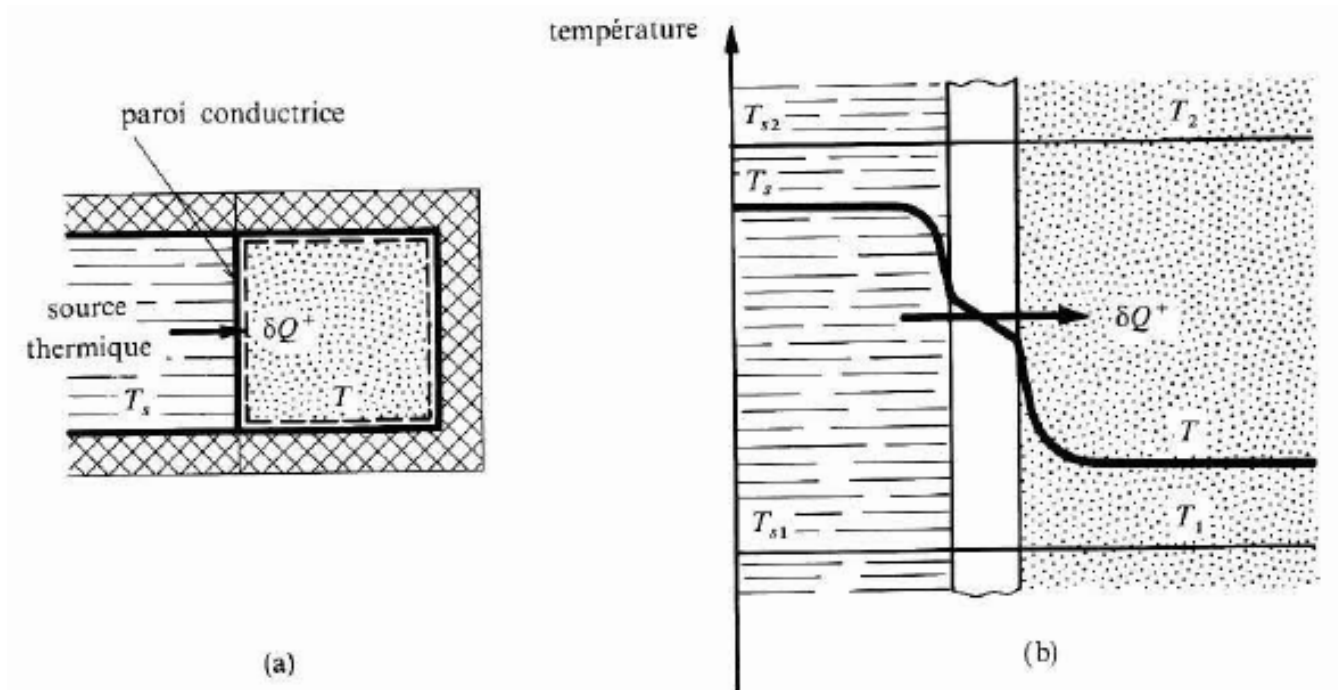


Figura 1.11 Operación térmica de Transferencia-Calor entre un sistema termodinámico y el medio exterior: (a) El Sistema; (b) Distribución de la temperatura en la pared y en torno a ella.

- ➔ El sistema es una masa fluida en contacto térmico con una fuente térmica separada por una pared conductora. En el estado inicial **1**, el fluido está en equilibrio térmico con la fuente ($T_I = T_{SI}$).
- ➔ Se modifica arbitrariamente la temperatura T_s de la fuente, de modo de operar una determinada Energía-Calor entre el sistema y el exterior. El sistema experimenta una transformación termodinámica.
- ➔ Se tiende hacia un nuevo equilibrio térmico en el estado final **2**; la Energía-Calor recibida por el sistema del exterior durante la operación es Q^+ .

- ➔ **Aumento brusco de temperatura T_s** , a partir del tiempo t_1 , el sistema se encuentra en desequilibrio a partir del tiempo $t_1 + \varepsilon$ y alcanza un nuevo equilibrio térmico en el estado final **2** a una temperatura T_2 , **mediando un cierto tiempo** después de detener el proceso de aumento de T_s (Fig 1.12 (a)), donde $T < T_s$.
- La **Energía-Calor δQ^+** pasa de un nivel energético caracterizado por T_s a uno más bajo, caracterizado por T .
 - La experiencia muestra que es imposible llevar a la fuente al mismo nivel energético suministrando δQ^+ en el sentido inverso. Es posible llevar el sistema al estado **1**, pero suministrando una calor $Q^- = Q^+$ y la fuente se encontrará a niveles energéticos más bajos.
 - Se dice pues **Irreversible**: la Operación Térmica 1-2 de Transferencia-Calor; o bien el Calentamiento 1-2.

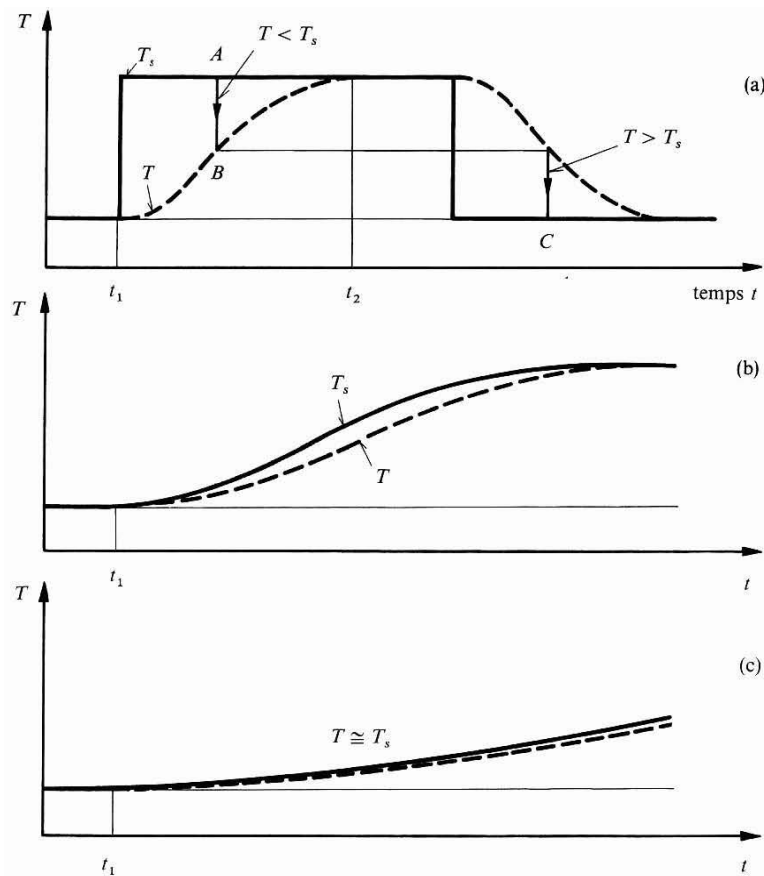


Figura 1.12 Influencia de la velocidad con que se varía T_s sobre la irreversibilidad de la operación térmica Transferencia-Calor.

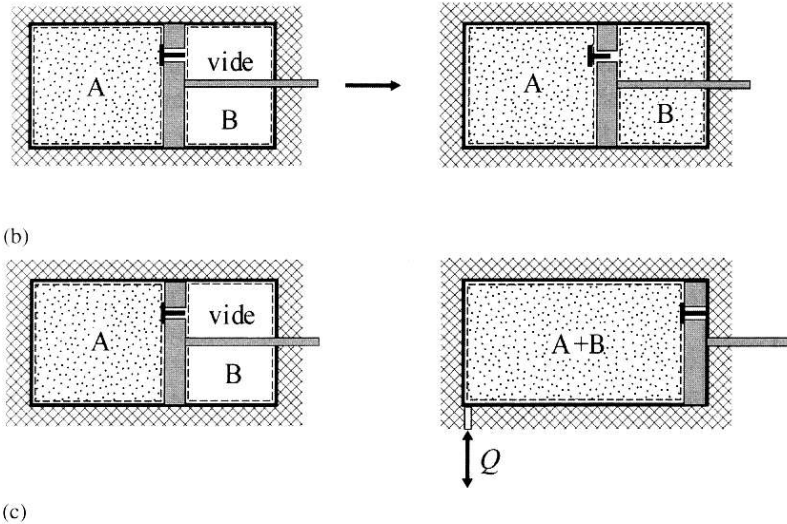
- ➔ **Aumento Lento de T_S :** el sistema experimenta desequilibrios cada vez menores; la temperatura T es cada vez más cercana de T_S (Fig 1.12 (b))
- Es posible suministrarle a la fuente Energías-Calor δQ^+ más cercanos de aquellos liberados por la fuente en la operación directa en el estado **1**.
 - La operación 1-2 será cada vez menos irreversible.
- ➔ **Aumento Infinitesimal de T_S :** el sistema permanece en equilibrio en todo instante.
- Se tiene en todo momento $T_S = T$
 - Es posible suministrarle a la fuente Energías-Calor Q^+ y llevarlo al mismo nivel energético de aquellos liberados por la fuente en la operación directa en el estado **1**.
 - La operación 1-2 será cada vez menos irreversible.
 - Se dice pues **Reversible**: la Operación Térmica 1-2 de Transferencia-Calor; o bien el Calentamiento 1-2.

- *Una operación térmica reversible es una sucesión de estados de equilibrio térmico.*
- *Toda Transferencia-Calor con caída de temperatura es una operación térmica irreversible.*
- *Una Transferencia-Calor tiende a una operación térmica reversible sólo en el límite donde la caída de temperatura es nula.*
- *La reversibilidad térmica conduce a la noción de “nivel” de la energía.*
- *La disminución del “nivel” de la energía se asocia con el concepto de desvalorización de la energía.*

- ➔ Hay otros fenómenos susceptibles de ser Irreversible o Reversibles:
- El Transporte de Masa (**Difusión**) por diferencia de concentración
 - La Reacción Química por diferencia de potencial químico.
 - Transporte de Carga Eléctrica (Conducción eléctrica) por diferencia voltaje, etc...

- ➔ De la Figura 1.9 (b), la apertura de la válvula y seguida de una estabilización del sistema adiabático, no introduce una variación de energía interna.
- ➔ Sin embargo, inicialmente teníamos una energía de presión que podríamos convertir en Energía-Trabajo, caso 1.9 (c).
- ➔ Si el gas es perfecto y sigue la ley $PV=MRT$, la Energía-Trabajo posible de obtener por una expansión reversible se escribe como:

$$W_1^2 = \int_1^2 F dL = \int_1^2 P S_p dL = \int_1^2 P dV = M \int_1^2 \frac{RT}{V} dV$$



- ➔ Aun cuando la expansión en (c) se realice sin Transferencia-Calor, la temperatura final (disminuye) no será la misma que para el caso (b). Para que la temperatura se conserve, es necesario aportar calor (Expansión Isoterma). De acuerdo al Primer Principio:

$$W_1^2 = Q_1^2 = MRT \ln \frac{V_2}{V_1} = MRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- ➔ El potencial de trabajo que se pierde en el caso (b) es la diferencia entre el trabajo por expansión isoterma y la Energía-Calor que podría convertirse en trabajo que. Este trabajo neto perdido en (b) es proporcional a:

$$\frac{Q_1^2}{T} = MR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

1.5.2 ENTROPIA:

➔ Función de estado extensiva (notada S), es decir que la entropía de un sistema multifásico o bien heterogéneo es la suma de las entropías respectivas de las diferentes fases o de los sub-sistemas:

$$S = \sum_{\alpha} [S_{\alpha}] \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

➔ La entropía de un sistema puede variar:

- Por operaciones externas (transferencia a través de la frontera);
- Por operaciones internas (creación de entropía).

➔ Se expresa como:

$$dS = \delta S^e + \delta S^i \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

- dS : variación de entropía del sistema (diferencial total ligada a una función de estado);
- δS^e : contribución de operaciones externas (forma diferencial ligada a una magnitud de recorrido);
- δS^i : contribución de operaciones internas (forma diferencial ligada también a una magnitud de recorrido), que corresponde a una creación de entropía.

➔ A su vez:

$$\delta S^e \equiv \delta S^q + \delta S^m \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

- δS^q : Transferencia-Calor entre el sistema y el medio exterior;
- δS^m : Transferencia de Masa entre el sistema y el medio exterior.

➔ Por otro lado:

$$\delta S^i \equiv \delta S^r + \delta S^t + \delta S^x \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

- δS^r : **Disipación interna** (fricción);
- δS^t : **Desvalorización interna** (caída de temperatura);
- δS^x : **Otras irreversibilidades internas** (difusión, reacción química, etc.).

1.5.3 Enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica: *“La variación de **Entropía** de un sistema termodinámico cualquiera, debido a operaciones internas, debe ser positiva o nula (creación de entropía).”*

➔ Esto se traduce por la desigualdad:

$$\delta S^i \geq 0 \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

- La desigualdad corresponde a las operaciones irreversibles.
- La igualdad corresponde a las operaciones reversibles.

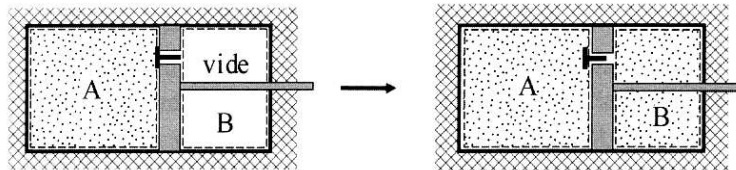
- ➔ Primer Principio → expresa el balance de las distintas formas de energía relativas a un sistema con respecto al medio exterior.
- ➔ Primer Principio → no tiene en cuenta la "calidad" (reversibilidad mecánica) ni el “nivel” (reversibilidad térmica).
- ➔ Primer Principio → considera todas las transformaciones como posibles.
- ➔ En la práctica no es equivalente proporcionar Energía-Trabajo o Energía-Calor.
- ➔ No es equivalente proporcionar Energía-Calor a alta o a baja temperatura.
- ➔ Segundo Principio → da cuenta de la diferencia de la “calidad” y del “nivel” de energía.
- ➔ Segundo Principio → define el sentido privilegiado en que las transformaciones pueden realizarse y precisar las condiciones de equilibrio del sistema.
- ➔ Segundo Principio → ley empírica establecida por observaciones experimentales.
- ➔ Segundo Principio → postulado que puede enunciarse de distintas maneras (Clausius, Kelvin-Planck, Carnot)
- ➔ Si se tiene en cuenta todas las posibilidades por las cuales se manifiesta la entropía, se tiene:

$$dS = \delta S^q + \delta S^m + \delta S^r + \delta S^t + \delta S^x$$

- ➔ Entropía es la magnitud termodinámica que permite caracterizar las irreversibilidades (evaluar pérdidas de Energía-Trabajo de procesos irreversibles).

- ➔ En el ejemplo de la figura, de la expansión irreversible, el aumento de entropía se escribe como:

$$\Delta S_1^2 = \frac{Q_1^2}{T} = MR \ln \frac{P_1}{P_2}$$



- ➔ De manera general, el aumento de entropía ligado a toda transformación Transferencia-Trabajo es proporcional a la Energía-Calor recibida e inversamente proporcional a la temperatura:

$$\delta S^q \equiv \frac{\delta Q^+}{T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

- δQ^+ : Energía-Calor recibida por el sistema desde el exterior
 - T : Función de estado intensiva dependiente de la temperatura del sistema, **Temperatura Termodinámica** (esencialmente >0)
- ➔ La desigualdad en el enunciado del Segundo Principio, la extensividad de S , permiten explicar experimentalmente lo que el Primer Principio no puede y confirmar formulaciones históricas del Segundo Principio.

Formulación de Clausius:

- *La transferencia-calor entre dos sistemas no puede operarse espontáneamente sino desde lo más caliente a lo más frío.*
- *La Transferencia-Calor es una fuente de irreversibilidad (creación de entropía), ésta es más importante cuanto más elevada es la diferencia de temperaturas vinculada a esta transferencia.*

Tabla sobre las características de los sistemas

Figure 1.17	Fluides	Opérations				
		externes (transferts)			internes	
		travail	chaleur	masse	dissipation	dévalorisation
(a)	non visqueux	avec	avec	sans	sans	sans
(b)	non visqueux	avec	sans	avec	sans	sans
(c)	visqueux	avec	sans	sans	avec	sans
(d)	non visqueux	avec	sans	sans	sans	avec
(e)	visqueux	avec	avec	avec	avec	avec
(f)	visqueux	avec	avec	avec	avec	avec
	$dS =$		δS^q	δS^m	δS^r	δS^f
	$dS =$		δS^e		δS^j	

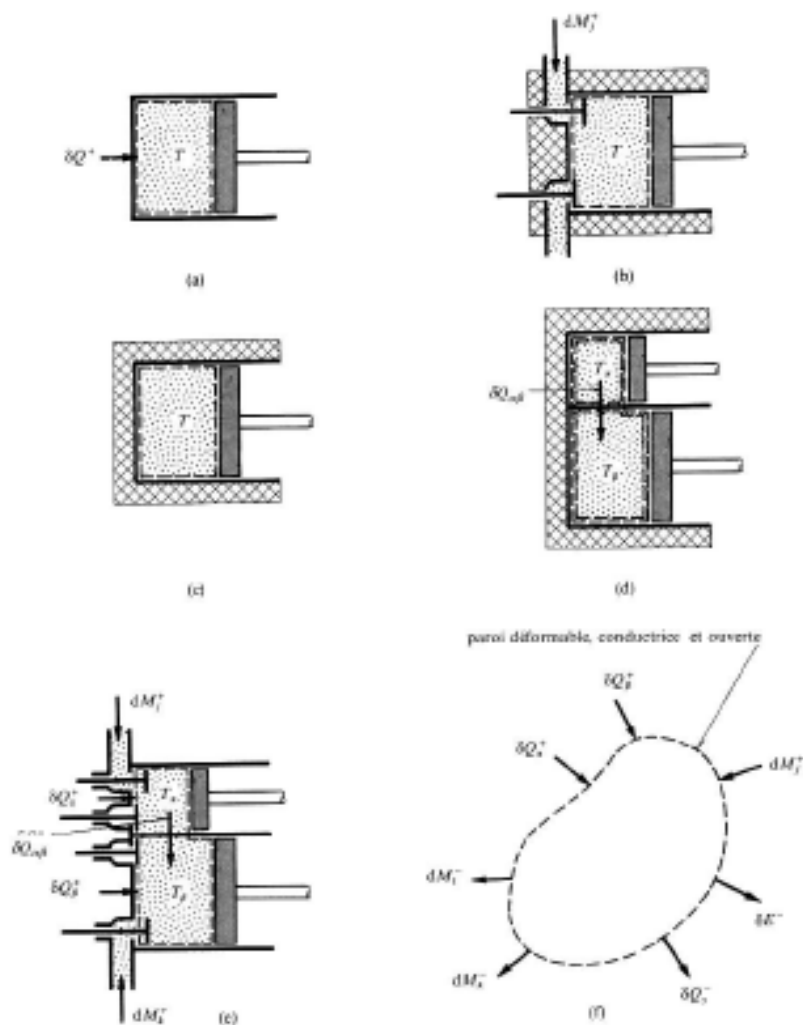


Figura 1.13 Sistemas termodinámicos típicos.

➔ Ejemplo de transferencia Energía-Calor, dispositivo cíclico δ de la Figura 1.14 (a):

- Reservorio de Energía Interna (α) a T_α transfiere energía térmica a otro reservorio de Energía (β) a T_β ;
- El dispositivo cíclico δ podría ser una barra aislada térmicamente (a excepción de sus extremos) susceptible de pivotar para entrar sucesivamente en contacto con cada uno de los dos reservorios;
- El dispositivo δ se carga de energía al entrar en contacto con el reservorio α gracias a una Transferencia-Calor $Q_{\alpha\delta}$.
- Después de pivotar, el dispositivo δ se descarga por Transferencia-Calor $Q_{\delta\beta}$, alcanzando la temperatura T_β .
- Pivotea de nuevo para contactar otra vez el reservorio α a T_α , reiniciando el ciclo,

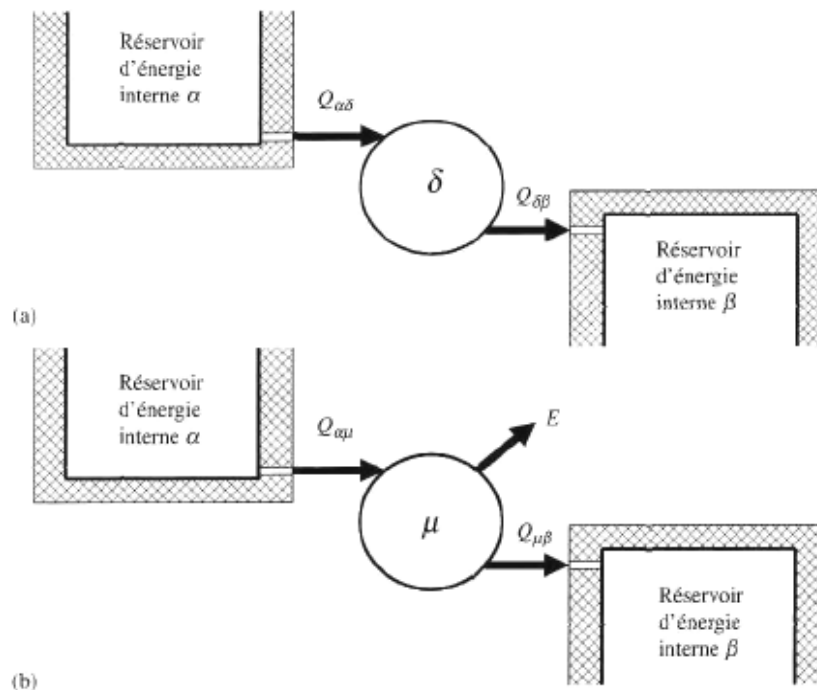


Figura 1.14 Dispositivo Cíclico de Transferencia: (a) Energía-Calor; (b) Motor.

➔ En virtud del Primer Principio:

- La Energía Interna y la Entropía del "dispositivo" vuelve a pasar indefinidamente por los mismos valores termodinámicos de un ciclo;
- La energía interna del sistema global (dispositivo + 2 reservorios), considerado adiabático, deben seguir siendo constantes todo el tiempo
- Sólo se transfiere las Transferencias-Calor $Q_{\alpha\delta}$ y $Q_{\delta\beta}$:

$$\oint dU_{\delta} = Q_{\alpha\delta} + Q_{\beta\delta} = 0$$

y además,

$$Q_{\alpha\delta} = -Q_{\beta\delta} = Q_{\alpha\beta}$$

➔ En virtud del Segundo Principio:

- La variación de Entropía debido a las operaciones internas del sistema global (dispositivo + 2 reservorios), no puede ser sino positiva o nula.
- El sistema puede descargarse de la Entropía sólo por operaciones de Transferencias-Calor con el exterior, pero el sistema es adiabático y cerrado.
- Como la entropía es una magnitud extensiva, la variación de entropía del sistema global es igual a la suma de las variaciones de entropía de cada uno de los tres subsistemas:

$$\text{Reservorio } \alpha : \int dS_{\alpha} = \frac{Q_{\delta\alpha}}{T_{\alpha}} = -\frac{Q_{\alpha\delta}}{T_{\alpha}} = -\frac{Q_{\alpha\beta}}{T_{\alpha}}$$

$$\text{Dispositivo } \delta : \int dS_{\delta} = 0$$

$$\text{Reservorio } \beta : \int dS_{\beta} = \frac{Q_{\delta\beta}}{T_{\beta}} = \frac{Q_{\alpha\beta}}{T_{\beta}}$$

➔ De ahí el Balance Global de Entropía:

$$\int dS = \int dS^i = \int dS_{\alpha} + \oint dS_{\delta} + \int dS_{\beta} = \frac{Q_{\alpha\beta}}{T_{\beta}} - \frac{Q_{\alpha\beta}}{T_{\alpha}} = \left(\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) Q_{\alpha\beta} \geq 0$$

➔ Si $Q_{\alpha\delta} \neq 0$, es imperativo que $T_{\alpha} \geq T_{\beta}$, verificando el enunciado de Clausius.

Formulación de Kelvin y Planck:

- *Es imposible construir un motor que funcione de manera cíclica, produciendo continuamente trabajo y transfiriendo Energía-Calor con sólo un reservorio de Energía Interna.*

➔ Ejemplo de Motor Cíclico μ de la Figura 1.14 (b):

- Se tiene las Transferencias-Calor $Q_{\alpha\mu}$ y $Q_{\mu\beta}$ y Energía-Trabajo E :

$$\oint dU_{\mu} = Q_{\alpha\mu} + E^{+} + Q_{\beta\mu} = 0$$

y además,

$$Q_{\alpha\mu} = Q_{\mu\beta} + E^{-}$$

➔ En virtud del Segundo Principio:

- Como la entropía es una magnitud extensiva, la variación de entropía del sistema global es igual a la suma de las variaciones de entropía de cada uno de los tres subsistemas:

$$\text{Reservorio } \alpha: \int dS_{\alpha} = \frac{Q_{\mu\alpha}}{T_{\alpha}} = -\frac{Q_{\alpha\mu}}{T_{\alpha}}$$

$$\text{Motor } \mu: \int dS_{\mu} = 0$$

$$\text{Reservorio } \beta: \int dS_{\beta} = \frac{Q_{\mu\beta}}{T_{\beta}}$$

➔ De ahí el Balance Global de Entropía:

$$\int dS = \int dS^i = \int dS_{\alpha} + \oint dS_{\mu} + \int dS_{\beta} = \frac{Q_{\mu\beta}}{T_{\beta}} - \frac{Q_{\alpha\mu}}{T_{\alpha}} \geq 0$$

Por lo tanto:

$$Q_{\mu\beta} \geq \frac{T_{\beta}}{T_{\alpha}} Q_{\alpha\mu},$$

O bien:

$$E^- \leq \left(\frac{T_\alpha}{T_\beta} - 1 \right) Q_{\mu\beta} = \left(1 - \frac{T_\beta}{T_\alpha} \right) Q_{\alpha\mu}$$

➔ Como $T_\alpha > T_\beta$, si se suprime el reservorio β , es decir anular $Q_{\mu\beta}$, la Energía-Trabajo

E^- suministrada por el motor no puede ser nula, confirmando la formulación de Kelvin-Planck.

Formulación de Carnot:

- *La Energía-Calor no puede, de manera continua, convertirse completamente en trabajo.*
- *El **Trabajo máximo** que puede suministrar una máquina reversible es independiente del fluido utilizado, depende sólo de las temperaturas de los reservorios de Energía Interna considerados.*

➔ Considerando el ejemplo de Motor Cíclico μ de la Figura 1.14 (b), la formulación de **Carnot** conduce a decir que el trabajo máximo de un **motor reversible** (sin creación de Entropía), se escribe:

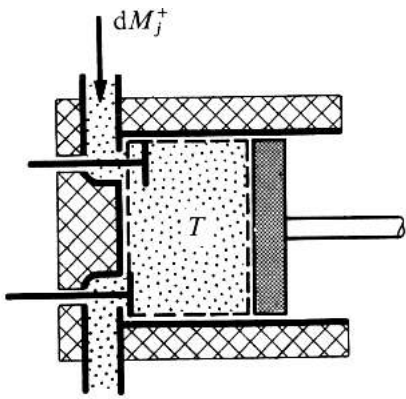
$$E_{\max}^- = \left(1 - \frac{T_\beta}{T_\alpha} \right) Q_{\alpha\mu}$$

➔ Se define el concepto de *desempeño* o de **Eficiencia**, corrientemente llamado **Rendimiento Térmico**:

$$\varepsilon_m^* = \frac{E_{\max}^-}{Q_{\alpha\mu}} = 1 - \frac{T_\beta}{T_\alpha}$$

➔ Balances de Entropía:

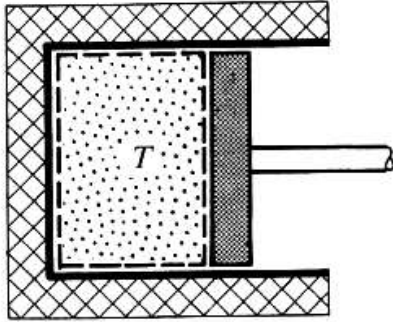
- Caso de la Figura siguiente en el que el **aumento de entropía** de un sistema homogéneo se debe a la **transferencia de masa** entre el medio exterior y el sistema;



$$\delta S^m = s_j dM_j^+$$

- dM_j^+ : elemento de masa de la sustancia **j** recibida por el sistema desde el exterior, i.e. atravesando la frontera del sistema, en [kg].
 - s_j : entropía másica del sistema [J/kg K].
- Aun excluyendo la reacción química (combustión por ejemplo) entre la masa ingresada y la masa del sistema, esta operación de introducción de masa se acompaña de un aumento de entropía dS debido a operaciones internas:
 - **Mezcla**, asimilable a una disipación interna, que causa el aumento dS^x .
 - **Desvalorización interna**, que causa el aumento dS^t (eventual).

- Caso de la Figura siguiente en el que el **aumento de entropía** de un sistema homogéneo se debe a la **disipación interna**, definida por:

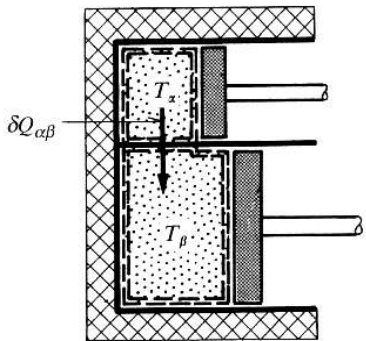


$$\delta S^r \equiv \frac{\delta R}{T} \geq 0$$

- δR : energía mecánica (trabajo de las fuerzas de fricción) transformada en Energía Térmica, siempre positiva (disipación interna)
 - T : temperatura termodinámica a la cual se opera la disipación interna.
- Caso de la Figura siguiente, constituido por dos sub-sistemas homogéneos distintos α y β , en el que el **aumento de entropía** debe a una **desvalorización interna**.

Consideraciones:

- La entropía es una función de estado extensiva.
- La Transferencia-Calor $\delta Q_{\alpha\beta}$.
- El sistema α da y el sistema β recibe. Así la variación de entropía en cada sistema es:



$$dS_{\alpha} = \delta S_{\alpha}^q = -\frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{T_{\alpha}} \quad dS_{\beta} = \delta S_{\beta}^q = \frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{T_{\beta}}$$

- En virtud de la propiedad extensiva el aumento global de entropía es:

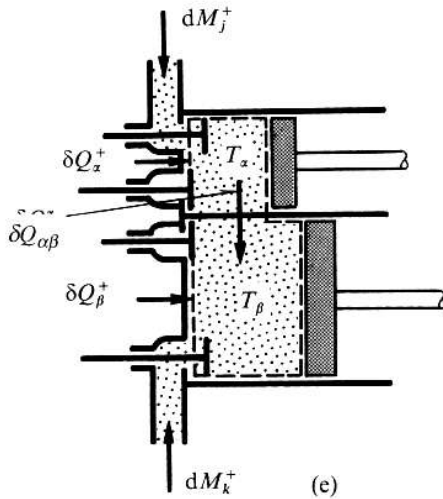
$$dS = \delta S^i = \delta S^t \geq 0$$

$$dS = dS_\alpha + dS_\beta = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha} \right) \delta Q_{\alpha\beta}$$

- Así, el incremento de entropía de un sistema global, debido a una **desvalorización interna**, es:

$$\delta S^t \equiv \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha} \right) \delta Q_{\alpha\beta} \geq 0$$

- Donde $\delta Q_{\alpha\beta}$ es la Energía-calor pasando desde el sistema **α** al sistema **β** ;
 - Y T_α , T_β son las temperaturas termodinámicas de **α** y **β** respectivamente.
- Caso de la Figura siguiente, constituido por 2 sub-sistemas homogéneos distintos **α** y **β** , que experimentan todas las operaciones de los casos anteriores, y que en virtud de la extensividad el **aumento de entropía** se expresa por las relaciones siguientes:



$$\delta S^q = \frac{\delta Q_\alpha^+}{T_\alpha} + \frac{\delta Q_\beta^+}{T_\beta}$$

$$\delta S^r = \frac{\delta R_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\delta R_\beta}{T_\beta}$$

$$\delta S^m = s_j dM_j^+ + s_k dM_k^+$$

$$\delta S^t = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha} \right) \delta Q_{\alpha\beta}$$

- Sin perder generalización, particularmente para cada uno de los sistemas α y β , cuando hay sólo disipación y desvalorización, escribiremos las desigualdades siguientes:

$$\delta R_{\alpha} \geq 0 \quad \delta R_{\beta} \geq 0$$

$$\left(\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) \delta Q_{\alpha\beta} \geq 0$$

- El caso particular ideal más extremo lo constituye el de un **Sistema Aislado** (adiabático y cerrado), para el cual tendremos:

$$\delta Q^+ = 0 \quad dM^+ = 0$$

$$\delta S^q = 0 \quad \delta S^m = 0 \quad \delta S^e = 0$$

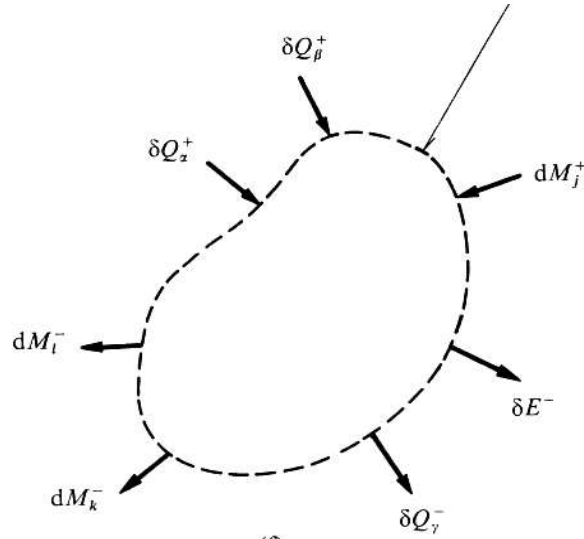
- Es decir que:

$$dS = \delta S^i \geq 0$$

- Mostrando en consecuencia que:

La entropía de un sistema termodinámico adiabático y cerrado no puede sino aumentar o permanecer constante

- Por último el Caso más general, constituido por un cierto número de sub-sistemas homogéneos, que experimentan todas las operaciones de los casos anteriores, y que en virtud de la extensividad el **aumento de entropía** se expresa por el **Balance de Entropía** siguiente:



$dS = \underbrace{\sum_{\alpha} \left[\frac{\delta Q_{\alpha}^{+}}{T_{\alpha}} \right]}_{\delta S^q} + \underbrace{\sum_j [s_j dM_j^{+}]}_{\delta S^m} + \underbrace{\sum_{\alpha} \left[\frac{\delta R_{\alpha}}{T_{\alpha}} \right]}_{\delta S^r} + \underbrace{\sum_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) \delta Q_{\alpha\beta} \right]}_{\delta S^t} + \underbrace{\sum_{\alpha} [\delta S_{\alpha}^x]}_{\delta S^x}$				
Aporte de Entropía δS^e por Transferencia-		Creación de entropía δS^i por		
-Calor	De Masa	Disipación	Desvalorización	Otros

- Dividiendo por **dt**, el balance queda expresado en términos de la **tasa de variación de entropía**:

$\frac{dS}{dt} = \underbrace{\sum_{\alpha} \left[\frac{\dot{Q}_{\alpha}^{+}}{T_{\alpha}} \right]}_{\dot{S}^q} + \underbrace{\sum_j [s_j \dot{M}_j^{+}]}_{\dot{S}^m} + \underbrace{\sum_{\alpha} \left[\frac{\dot{R}_{\alpha}}{T_{\alpha}} \right]}_{\dot{S}^r} + \underbrace{\sum_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) \dot{Q}_{\alpha\beta} \right]}_{\dot{S}^t} + \underbrace{\sum_{\alpha} [\dot{S}_{\alpha}^x]}_{\dot{S}^x}$				
--	--	--	--	--

Flujo v/s no-flujo

1.5.4 OBSERVACIONES IMPORTANTES

- El Segundo Principio de la Termodinámica se expresa de manera completa, no sólo por la desigualdad, sino que por todas las relaciones susceptibles de definir la entropía de un sistema.
- Contrariamente al Primer Principio de la Termodinámica, el segundo Principio no hace intervenir el Trabajo y el Calor de manera simétrica.
- El Segundo Principio de la Termodinámica precisa el sentido por el cual se modifican la “**Calidad**” y el “**Nivel**” de las transferencias de energía.
- De la relación $\delta R_\alpha \geq 0$, se desprende que la disipación es un fenómeno de transformación de **energía mecánica** en **energía térmica**, que corresponde a una **disminución de la “calidad”** de la transferencia de energía.
- De las relaciones $\delta R_\alpha \geq 0$ y $\delta R_\beta \geq 0$, que conducen a $\left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right)\delta Q_{\alpha\beta} \geq 0$, se muestra que:
 - Si $\delta Q_{\alpha\beta} > 0$, entonces $T_\alpha > T_\beta$..
 - Si $\delta Q_{\alpha\beta} < 0$, entonces $T_\alpha < T_\beta$..
 - Así, la **desvalorización** es siempre un fenómeno de Transferencia-Calor con caída de temperatura, que corresponde a una disminución del “**Nivel**” de la transferencia de energía: “*la Energía-Calor pasa siempre del cuerpo más caliente al más frío*”.
- Cuando un sistema adiabático y cerrado está en **equilibrio estable**, mecánica y térmicamente $\Rightarrow dS = 0$, lo que quiere decir:
 - L’entropía tiene un valor correspondiente a un **extremum**.
 - En virtud del 2º Principio, la entropía toma siempre el valor más elevado, compatible con las condiciones exteriores (volumen o presión impuesta). Este **extremum** es pues un **maximum**.

- La **entropía** (S) y la **temperatura termodinámica** (T) se introdujeron como magnitudes fundamentales.

- Matemáticamente, el paso de calor δQ^+ bajo una “forma diferencial” hacia una variación de entropía dS bajo una “diferencial total”, la magnitud $1/T$ aparece como un **factor integrante** de la forma diferencial de δQ^+ .
- Esta propiedad puede confirmarse a través del Ciclo de Carnot de la Figura 1.15:

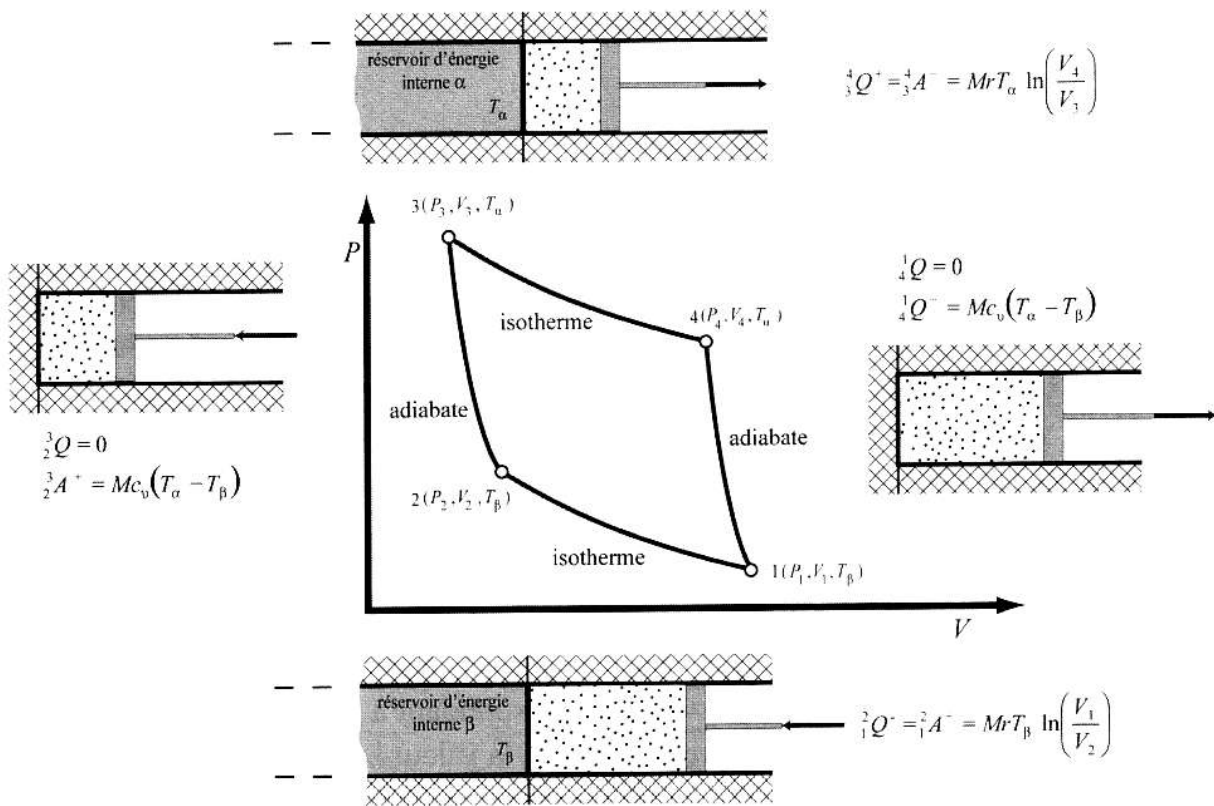


Figura 1.15 Ciclo de Carnot.

- Se constata en efecto que los trabajos respecto de las evoluciones adiabáticas (isentrópicas) 2-3 y 4-1 se anulan, y el trabajo global, para un gas perfecto, se expresa como:

$$W^- = MRT_\alpha \ln \frac{V_4}{V_3} - MRT_\beta \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- Además, las relaciones volumétricas de evoluciones isentrópicas entre dos isotermas dadas son iguales, es decir:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

- De ahí que:

$$\frac{Q_\alpha}{T_\alpha} = \frac{Q_\beta}{T_\beta} = MR \ln \frac{V_4}{V_3} = MR \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- De suerte que la integral relativa a todo el ciclo es:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q^+}{T} = \frac{Q_\alpha}{T_\alpha} - \frac{Q_\beta}{T_\beta} = 0$$

- Este resultado confirma el hecho que, en el caso de un ciclo de Carnot, la expresión $\delta Q^+ / T$ es una diferencial total, lo que justifica la existencia de la función o ecuación de estado **Entropía** (S).

1.5.5 Sobre Entropía.

- La **Entropía** (S) puede ser definida a partir de una constante aditiva. Es cómodo fijar arbitrariamente un estado de referencia caracterizado por $S_0(P_0, T_0)$ y trabajar con la **Sobre Entropía** $\hat{S}$ y la **Sobre Entropía másica** $\hat{s}$:

$$\hat{S} \equiv S - S_0$$

$$\hat{s} \equiv s - s_0$$

Capítulo 2. COMPRESION y EXPANSION DE FLUIDOS

2.1 Introducción

La energía puede ser usada de manera práctica (alguna máquina, por ejemplo) cuando es posible conocer cómo cambian las propiedades termodinámicas (V , U , H , S , etc.) de las sustancias, como los gases y líquidos, e imaginar procesos susceptibles de generar ciclos que representen el funcionamiento de una máquina. Estos ciclos se representarán por lo general a través de gráficos p - V y/o T - S .

- El área “bajo” las curvas p - V representadas por $\int p dV$ representarán el Trabajo (W) de un proceso reversible no-flujo.
- El área “bajo” las curvas T - S representadas por $\int T dS$ representarán el Calor (Q) de un proceso reversible.
- Para los proceso reversibles de gases ideales, para los cuales pueda suponerse calores específicos constantes, se tendrá:

$$\Delta U = M c_v (T_2 - T_1), \quad \text{y} \quad \Delta H = M c_p (T_2 - T_1)$$

- Para los proceso reversibles de gases ideales, para los cuales pueda suponerse calores específicos constantes, se tendrá:

$$\Delta S = M c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right), \text{ excepto para } T=\text{cte.}, \text{ y } c \text{ depende del proceso.}$$

$$Q = M c (T_2 - T_1), \text{ excepto para } T=\text{cte.}, \text{ y } c \text{ depende del proceso.}$$

- Valores positivos (>0) de Δu , Δh y ΔS representarán incrementos o aumentos de la función de estdo.
- El Calor Q : será positivo cuando ingresa al sistema termodinámico en estudio; será negativo cuando sale del sistema.
- El Trabajo W : será positivo cuando es suministrado por el sistema termodinámico en estudio; será negativo cuando el sistema lo recibe.

2.2 Procesos a Volumen constante

- Un tal proceso en el plano **p-V** se representa en la **Figura 2.1 (a)** por la línea vertical, la evolución 1-2 ($dV = 0$ o bien $dv = 0$), y se denomina **Isócoro** (o isométrico).
- En el plano **T-S**, **Figura 2.1 (b)**, tal evolución tendrá pendiente positiva hacia el lado derecho del gráfico; la energía (calor) fluye hacia el sistema. Si el proceso es internamente reversible, para el caso de un gas ideal, a partir de la ecuación de la diferencial de entropía másica :

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$$

Se obtiene:

$$\Delta s = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} \quad \text{or} \quad \Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{or} \quad s = c_v \ln T + C,$$

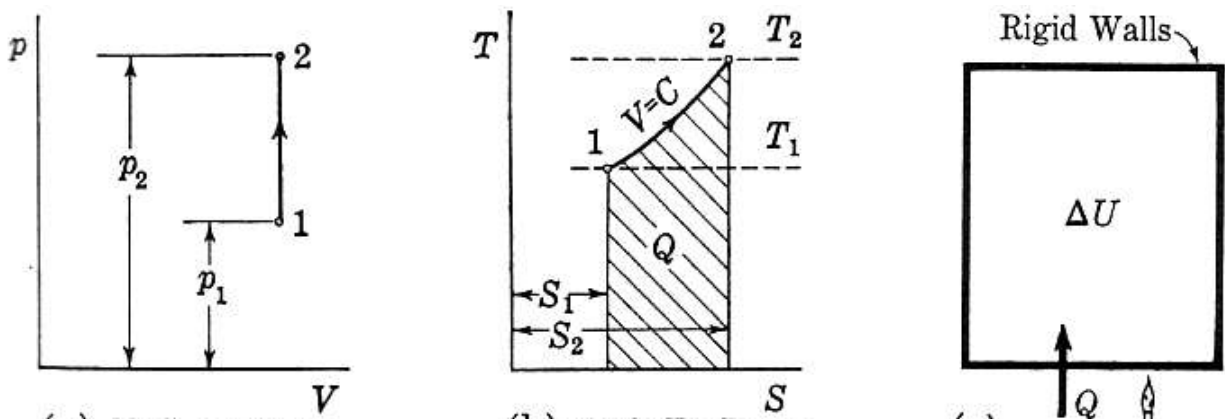


Figura 2.1 Proceso a volumen constante:(a) en el plano p-V; (b) en el plano T-S; (c) representación física.

- Para gases ideales, en un proceso *isócoro*, aplica la ley de Charles, tal que ($\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$).

- El Calor $Q = U_2 - U_1 = M \int c_v dT = M c_v (T_2 - T_1)$, ya que el proceso es reversible

$W = \int P dV$, y por el Primer Principio $Q = \Delta U + W$ se observa que $W = 0$, luego

$$Q = \Delta U.$$

- Para un proceso de flujo estable isócoro, tenemos por el Primer Principio:

$$Q = \Delta U + \Delta(pV) + \frac{1}{2}M\Delta C^2 + Mg\Delta Z + W$$

- Pero como $Q = \Delta U$:

$$W = -\left(\Delta(pV) + \frac{1}{2}M\Delta C^2 + Mg\Delta Z\right)$$

2.3 Procesos a Presión constante

- Un tal proceso en el plano **p-V** se representa en la **Figura 2.2 (a)** por la línea horizontal, la evolución 1-2 ($dp = 0$), y se denomina **Isóbaro**.
- Para gases ideales, en un proceso *isóbaro*, reversible o irreversible, flujo o no-flujo, aplica la ley de Charles ($\frac{V_2}{V_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}$).
- En el plano **T-S**, **Figura 2.2 (b)**, tal evolución tendrá igualmente pendiente positiva hacia el lado derecho del gráfico. El proceso es representado por la curva obtenida de la integral $dS = dQ/T$, que cuando c_p es constante:

$$S = M c_p \ln T + C$$

- La energía fluye hacia el sistema y el trabajo es suministrado por el sistema.

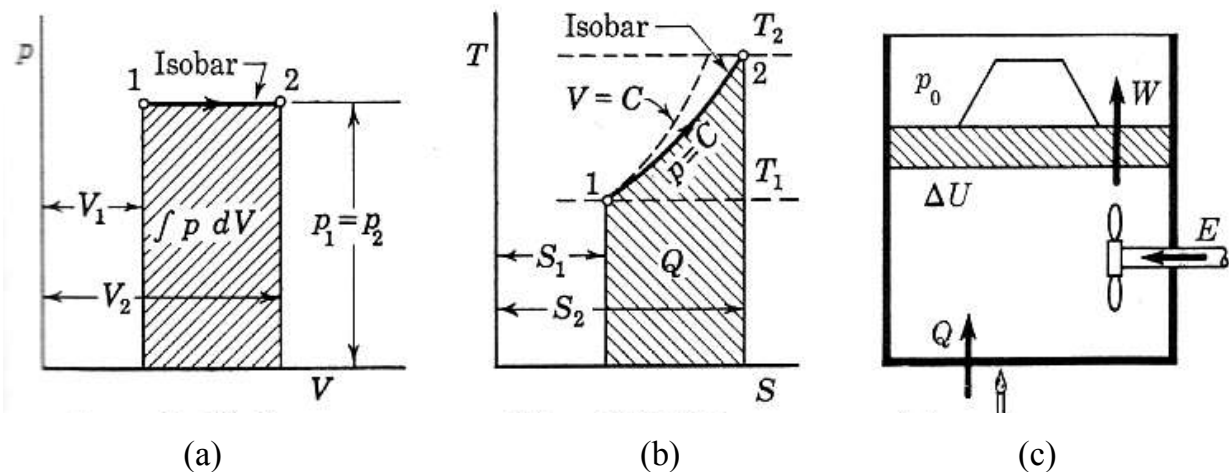


Figura 2.2 Proceso a presión constante:(a) en el plano p-V; (b) en el plano T-S;
(c) representación física.

- Es sólo una apariencia que ambos procesos, a volumen y a presión constante, sean similares. El área bajo la curva de la línea isobárica debe ser mayor que la isócora, porque $c_p > c_v$

→ El Trabajo (W, no flujo), cuando no hay otro tipo de energía entrando al sistema ($E=0$), para este proceso isobárico se escribe:

$$W = \int p dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1) = M R(T_2 - T_1)$$

Además, del Primer Principio en sistemas cerrados, durante un proceso reversible:

$$Q - \Delta U = W = \int p dV$$

→ **Para sistema abierto (flujo)** en régimen permanente (con $Mg\Delta Z=0$):

$$Q - \Delta U = \Delta(pV) + \Delta \frac{1}{2} MC^2 + W$$

- La variación de Energía Interna depende sólo de los estados de los puntos inicial y final del proceso, i.e. independiente del tipo de proceso que lleva el sistema desde el punto inicial al final, y no depende si es reversible o irreversible, No-Flujo o Flujo en régimen permanente.
- Si nos limitamos a proceso irreversibles, el calor suministrado durante el proceso es:

$$Q = M \int c dT$$

- Donde c depende de la naturaleza del proceso. Luego, en proceso a presión constante Q será el mismo, independientemente si es No-Flujo o Flujo en régimen permanente. De este modo:

$$\int p dV = \Delta(pV) + \Delta \frac{1}{2} MC^2 + W$$

- En este proceso a presión constante:

$$\Delta(pV) = \Delta(pV) + \Delta \frac{1}{2} MC^2 + W$$

- Luego:

$$W = -\Delta \frac{1}{2} MC^2$$

→ El calor Q para un proceso a presión constante internamente reversible es:

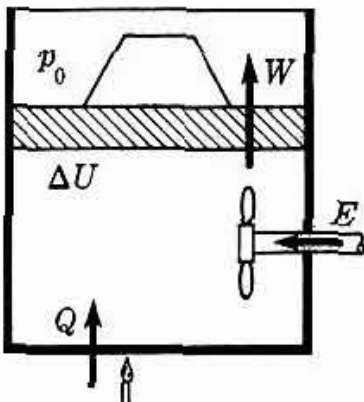
$$Q = M \int_1^2 c_p dT = (H_2 - H_1) \quad (\text{Fluido cualquiera})$$

$$Q = M \int_1^2 c_p dT = M c_p (T_2 - T_1) \quad (\text{Gas Ideal})$$

- Todo o una parte de la energía para pasar del estado 1 al estado 2 podría suministrarse como trabajo, en este caso el proceso es irreversible. Así las ecuaciones anteriores podrían tomarse para generar un proceso isobárico reversible. Dado que la - :

$$\Delta(pV) = \Delta(pV) + \Delta \frac{1}{2} MC^2 + W$$

- Luego:
- Toda o una parte de la energía para un cambio del estado del T_1 al T_2 se podría suministrar como trabajo, en este caso el proceso es irreversible. Puesto que la entalpía es una función de estado, su paso del estado 1 al estado 2 es el mismo, independientemente si la trayectoria es reversible o irreversible. Por lo tanto, si una parte del flujo de energía es trabajo que no puede recuperarse al 100%, el calor para un sistema no flujo se obtiene del balance de energía correspondiente al sistema de la Figura siguiente (con $Mg\Delta Z=0$):



$$Q + E = \Delta U + W$$

- Donde: E = trabajo irreversible y W = trabajo reversible.

➔ La ecuación general de energía (1° Principio) para un sistema flujo en régimen permanente (sin energía potencial: $Mg\Delta Z=0$):

$$Q = \Delta H + \frac{1}{2}M\Delta C^2 + W$$

- Si el proceso es isobárico reversible ($W = -\Delta \frac{1}{2}MC^2$), así $Q = \Delta H$.
- Si el proceso es isobárico irreversible: $W = 0$ (sin trabajo con el medio externo) y sólo muy pequeñas variaciones de energía cinética ($\Delta \frac{1}{2}MC^2 \approx 0$): $\Rightarrow Q = \Delta H$ (caso típico de los intercambiadores de calor); aun si hay cambios de presión, que corresponde a procesos reales:

$$Q = \Delta H \quad (\text{Cualquier fluido, régimen permanente})$$

$$Q = M c_p (T_2 - T_1) \quad (\text{Gases ideales, régimen permanente})$$

- Como conclusión la ecuación para un proceso isobárico reversible puede escribirse:

$$M c_p (T_2 - T_1) = M c_v (T_2 - T_1) + p \Delta V$$

2.4 Procesos a Isotérmicos (a temperatura constante)

- ➔ A menos que se diga otra cosa, se tratará siempre de un proceso isotérmico reversible. Dado que $T=Cte.$, pensamos inmediatamente en la ley de Boyle ($pV = Cte.$), o $p_1V_1 = p_2V_2 = Cte.$
- ➔ Las curvas p - V y T - S de este proceso, llamadas **isotermas**, se muestran en la Figura siguiente:

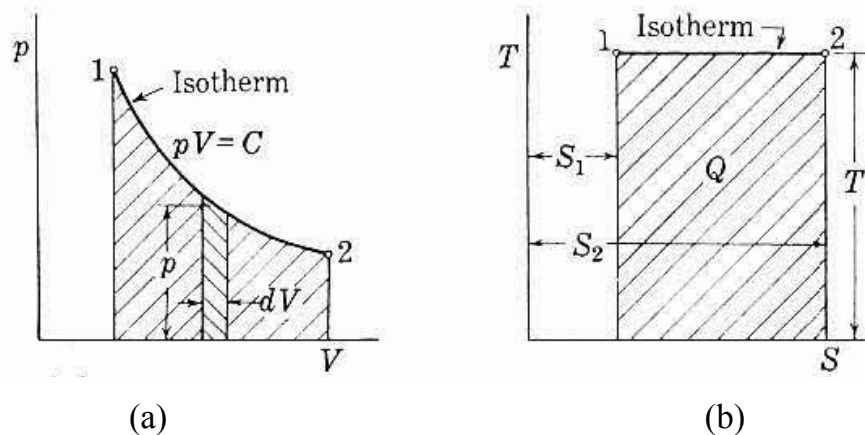


Figura 2.3 Proceso isotérmico reversible:(a) en el plano p - V ; (b) en el plano T - S .

➔ En ambos planos, p - V y T - S :

- Cada vez que el punto del estado se mueva hacia la derecha; se suministra Calor al sistema éste realiza Trabajo.
- Si el proceso es en la dirección opuesta, el punto del estado se mueve hacia la izquierda; el Calor sale del sistema y éste recibe Trabajo
- Es posible concebir de un proceso para el cual el punto del estado se mueva en un plano en la dirección opuesta del otro plano, pero no para un proceso isotérmico.

➔ Ya que para un gas ideal las funciones de estado U y H dependen esencialmente de la temperatura, se desprende entonces que $U = Cte$ y $H = Cte$; o bien que $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$.

➔ Diferenciando $pV = Cte$:

$$d(pV) = p dV + V dp = 0 \Rightarrow p dV = -V dp$$

- De este modo:

$$d(pV) = p dV + V dp = 0 \Rightarrow p dV = -V dp$$

y así

$$-\int_1^2 V dp = \int_1^2 p dV = \int_1^2 Cte \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = MRT_0 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- Como para un proceso reversible:

$$Q - \Delta U = \int p dV$$

- Y para un sistema abierto (flujo) en régimen permanente (con $Mg\Delta Z = 0$):

$$Q - \Delta U = \int d(pV) + \int d\left(\frac{1}{2}MC^2\right) + \int \delta W$$

$$\Rightarrow (Q - \Delta U) = \int p dV + \int V dP + \int d\left(\frac{1}{2}MC^2\right) + \int \delta W$$

$$0 = \int V dp + \int d\left(\frac{1}{2}MC^2\right) + \int \delta W \Rightarrow -\int V dp = \Delta\left(\frac{1}{2}MC^2\right) + W = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = MRT_0 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- Los estados 1 y 2 se encuentran en la frontera del sistema por donde la sustancia entra y sale.
- Puesto que se transfiere el calor pero la temperatura no cambia, el calor específico del proceso es infinito, $c = \infty$.
- Ya que $dT = 0$, tendríamos que $Q = c dT = \infty (0)$, es decir indeterminado, no obstante tener un valor finito. Por lo tanto, para encontrar Q , debemos utilizar la ecuación de energía (sujeto a $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$, porque $dT=0$)
- Recordemos que para un proceso reversible:

$$Q - \Delta U = \int p dV \quad \text{o bien} \quad Q = \Delta H - \int V dp$$

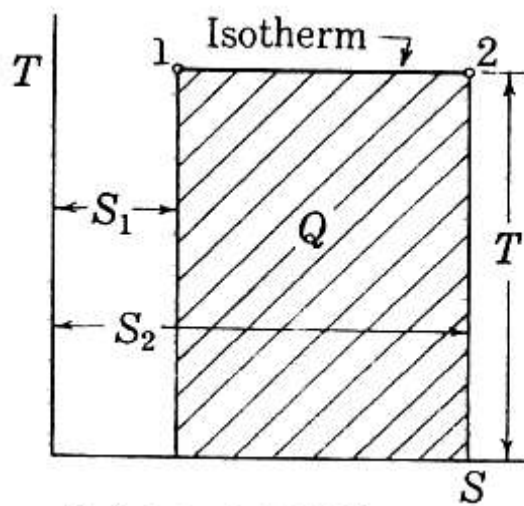
Así:

$$Q = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = MRT_0 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- La entropía se calcula entonces (proceso reversible $\Rightarrow$ Y signo igual, $dS=dQ/T$):

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T_0} = MR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- En el fondo $Q=T_0 \Delta S$, que corresponde al área achurada de la figura siguiente:



2.5 Procesos Isentrópicos

➔ Un **proceso adiabático** es uno en el cual no se transfiere ningún calor, $Q = 0$. Ahora bien, un **proceso isentrópico** se define como proceso adiabático reversible, es decir, es aquel a entropía constante y $Q=0$:

Proceso Isentrópico $\equiv$ Proceso Adiabático + Reversible

➔ Tratándose de un proceso reversible, entonces opera la igualdad, es decir:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

➔ Pero, por el Primer Principio, de un proceso reversible (no flujo):

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = 0 \quad (\text{Sustancia cualquiera})$$

$$\Rightarrow dS = \frac{M c_v dT}{T} + \frac{pdV}{T} = 0 \quad (\text{Gas ideal})$$

➔ Para el caso de un gas ideal, donde $pV = MRT$, al diferenciar esta expresión:

$$d(pV) = pdV + VdP = MRdT \quad \Rightarrow \quad dT = \frac{pdV + Vdp}{MR}$$

Luego:

$$dS = \frac{M c_v}{T} \left(\frac{pdV + Vdp}{MR} \right) + \frac{pdV}{T} = 0$$

$$\Rightarrow -pdV = \frac{c_v pdV + c_v Vdp}{R} \quad \text{Multiplicando } \times \frac{R}{pV}$$

$$\Rightarrow -\frac{RdV}{V} = \frac{c_v dV}{V} + \frac{c_v dp}{p} \quad \text{o bien} \quad -(R + c_v) \frac{dV}{V} = \frac{c_v dp}{p}$$

➔ Como $(R + c_v) = c_p$, y además, $k = \frac{c_p}{c_v}$:

$$-k \frac{dV}{V} = \frac{dp}{p} \Rightarrow -k \int_1^2 \frac{dV}{V} = \int_1^2 \frac{dp}{p} \Rightarrow \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^k = \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Tomando el antilogaritmo: $\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^k = \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow p_1 V_1^k = p_2 V_2^k$

➔ Como los estados 1 y 2 son arbitrarios a lo largo de una línea isentrópica, para gases ideales se tendrá:

$$pV^k = Cte. \Rightarrow pv^k = Cte.$$

➔ El proceso isentrópico se representa en los planos p - V (hipérbola equilátera) y T - S en la figura siguiente.

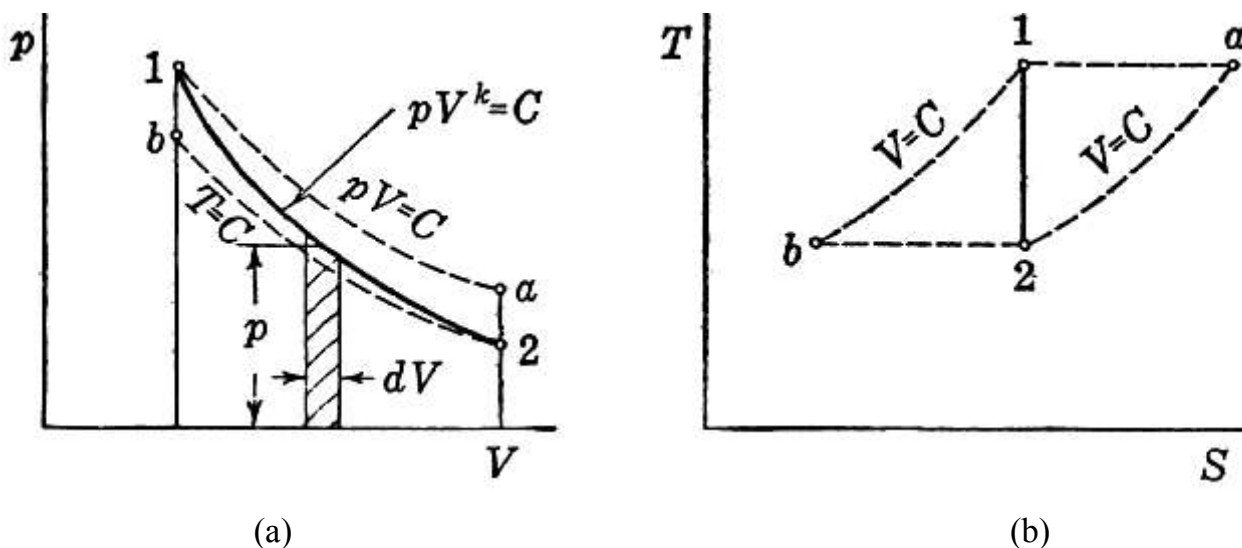


Figura 2.4 Proceso isentrópico: (a) Comparación con las evoluciones isotérmicas señaladas por las líneas punteadas 1 – a y b – 2; (b) En el plano T - S , es la línea vertical 1 – 2, que coincide con $Q=0$ y $S=Cte$.

➔ Las líneas 1 – b y a – 2 en el plano p - V , representan evoluciones a $V=Cte$.

➔ Combinando las ecuaciones que describen el proceso asintótico con la ecuación de estado de gases ideales ($\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$), es posible derivar las expresiones siguientes:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} \quad (V_1/V_2)^k = V_1 T_2 / (V_2 T_1)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-k} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1-k} \quad TV^{k-1} = C.$$

➔ Si sustituimos ahora $V_1/V_2 = (p_2/p_1)^{1/k}$, se deriva lo siguiente:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1/k} \right]^{k-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k} \quad \frac{T}{p^{(k-1)/k}} = C.$$

➔ Para el caso de gases ideales con calores específicos constantes, las expresiones $\int p dV$ y $-\int V dp$, permiten determinar Trabajo en procesos reversibles:

$$\int p dV = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^k} = \left[\frac{CV^{-k+1}}{-k+1} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{CV_2^{1-k} - CV_1^{1-k}}{1-k}.$$

➔ O bien, W para un proceso no-flujo isentrópico:

$$\int_1^2 p dV = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-k} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{J(1-k)} = w$$

- ➔ Esa integral puede llevarse a temperaturas usando $pV = M R T$. Para el caso de Flujo permanente isentrópico (con $Mg\Delta Z=0$) , donde $pV^k = Cte.$ o bien $V = Cte./ p^{1/k}$, se obtiene la ecuación siguiente:

$$-\int_1^2 V dp = -C \int_1^2 \frac{dp}{p^{1/k}} = \frac{k(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1 - k} = \Delta K + W.$$

- ➔ Examinemos el trabajo elemental Vdp de la Figura 2.5 siguiente en el que el sistema experimenta un **proceso reversible estacionario** (régimen permanente)::

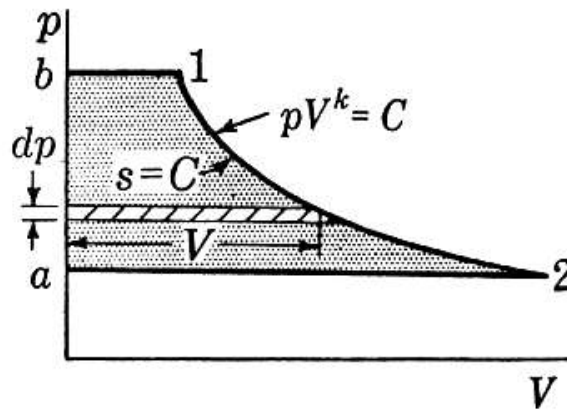


Figura 2.5 Proceso isentrópico: El área 1 – 2 – a – b , representa $\Delta K + W = Q - \Delta H$.

- Si se supone que no hay variación de energía cinética ($\Delta K = \Delta \frac{1}{2} MC^2 = 0$), la ecuación anterior expresará el Trabajo (desde o hacia) el medio externo que experimenta el sistema:

$$W = -\int_1^2 V dp = \frac{k(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1 - k}$$

- O bien, si se supone que no existe Trabajo ($W = 0$), en tal caso la expresión anterior dará cuenta de la variación de energía cinética medida en los puntos 1 y 2 de la frontera del sistema :

$$\Delta K = \Delta \frac{1}{2} MC^2 = -\int_1^2 V dp = \frac{k(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1 - k}$$

2.6 Procesos Adiabáticos. Reversibles e Irreversibles

- ➔ Los **procesos adiabáticos** ($Q = 0$) pueden ocurrir, para el caso extremo, cuando no se hace ningún trabajo, $W=0$ (proceso de estrangulación); es decir el extremo hipotético de un proceso isentrópico (reversible); es un caso para el cual la variación de energía cinética no es necesariamente nula ($\Delta K \neq 0$).

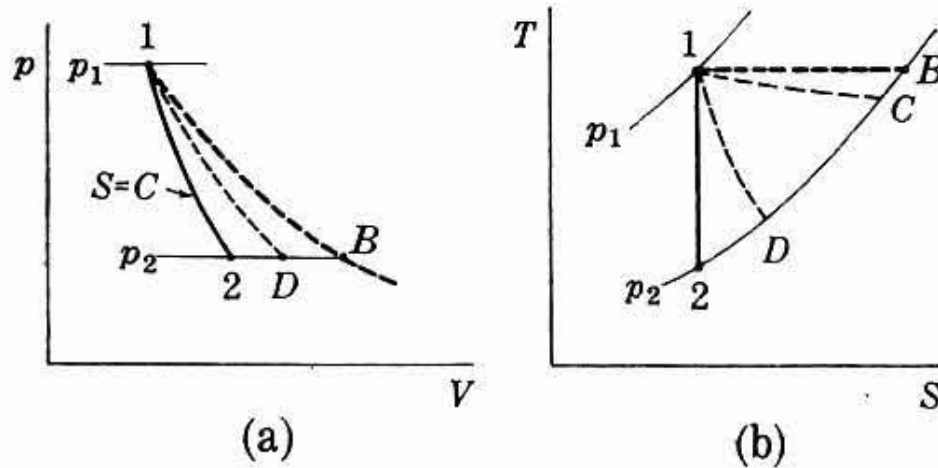


Figura 2.5 Proceso reversibles e irreversibles en los planos (a) p - V ; y (b) T - S .

- ➔ Ahora bien, para un gas ideal, el proceso de estrangulación, puede ser tan irreversible como uno adiabático puede serlo, ocurre a temperatura constante; representado por la evolución $(1 - B)$ en la Figura 2.6.-
- ➔ Hay **procesos adiabáticos reales** que pueden ser más $(1 - C)$ o menos $(1 - D)$ irreversibles (ejemplos, procesos a flujo constante en: turbinas de vapor; turbinas de gas; turbocompresores centrífugos).
- ➔ Estos procesos reales son internamente irreversibles debido a los efectos de la fricción; contra más pequeño son esos efectos, más cerca el punto final D se acercará al estado 2 en una línea isentrópica.
- ➔ Se señalará con primas ($'$) los valores reales y puntos reales; por ejemplo, W' = trabajo real realizado o trabajo interno.
- ➔ En ausencia de fricción: $W' \equiv W_b$ (W_b , Trabajo al freno).

➔ Si existe fricción $W' \neq W_b$:

- Si el sistema realiza trabajo sobre el medio externo: $|W'| > |W_b|$, donde $W' > 0$ y $W_b > 0$.
- Si el sistema recibe trabajo del medio externo: $|W'| < |W_b|$, donde $W' < 0$ y $W_b < 0$.

➔ El punto 2' será el punto final real cuando el punto ideal final correspondiente sea 2 (véase Figura 2.6).

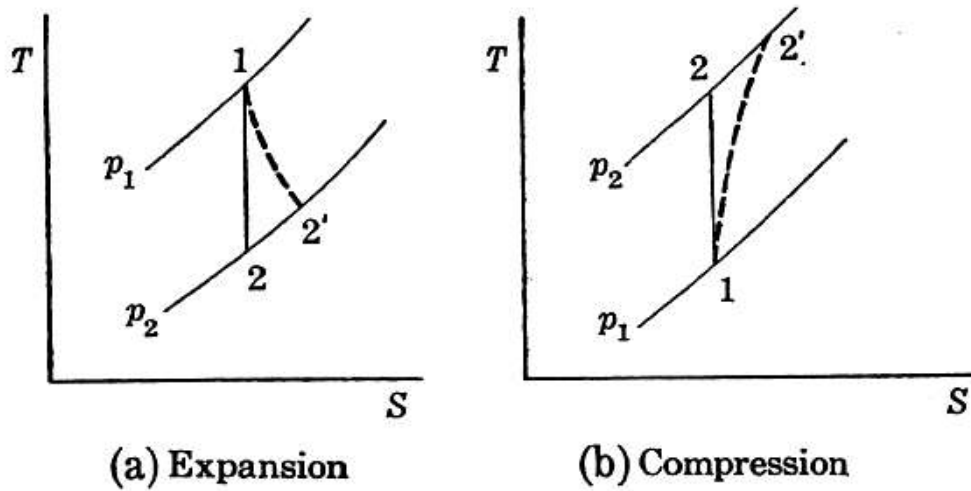


Figura 2.6 Proceso adiabáticos irreversibles (1 – 2') en el plano T-S.

➔ Las ecuaciones de energía básicas son aplicables a los procesos ideales y reales igualmente; así, los distintos casos para esas ecuaciones cuando $Q=0$:

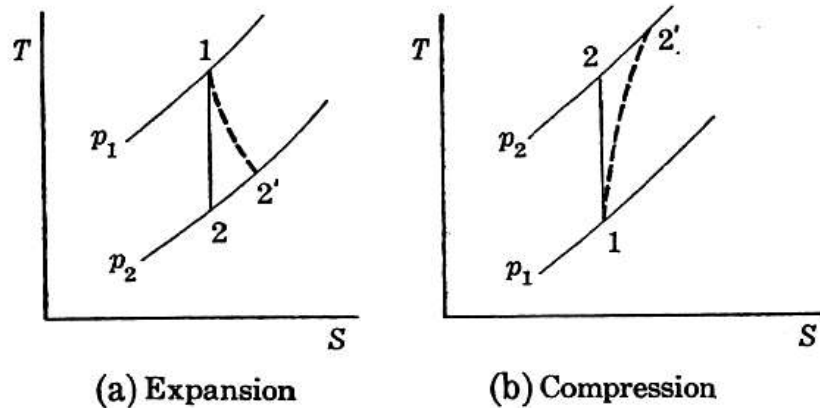
	<i>Reversible</i>	<i>Irreversible</i>
(n)	$W_n = -\Delta U = U_1 - U_2; dW_n = -du;$ [NONFLOW, ANY FLUID]	$W_n' = -\Delta U' = U_1 - U_{2'};$
(o)	$W_n = -w \int c_v dT$ $= wc_v(T_1 - T_2);$ [NONFLOW, IDEAL GAS]	$W_n' = -w \int c_v dT$ $= wc_v(T_1 - T_{2'});$
(p)	$W_{sf} = -\Delta H = H_1 - H_2; dW_{sf} = -dh;$ [STEADY FLOW, ANY FLUID, $\Delta K = 0$]	$W_{sf}' = -\Delta H' = H_1 - H_{2'};$
(q)	$W_{sf} = -w \int c_p dT$ $= wc_p(T_1 - T_2);$ [STEADY FLOW, IDEAL GAS, $\Delta K = 0$]	$W_{sf}' = -w \int c_p dT$ $= wc_p(T_1 - T_{2'});$
(r)	$\Delta K = K_2 - K_1 = -\Delta H; dK = -dh;$ [STEADY FLOW, ANY FLUID, $W = 0$]	$\Delta K' = K_{2'} - K_1 = -\Delta H';$
(s)	$\Delta K = wc_p(T_1 - T_2);$ [STEADY FLOW, IDEAL GAS, $W = 0$]	$\Delta K' = wc_p(T_1 - T_{2'});$

- ➔ Los calores específicos c_v y c_p , se suponen constante en las integraciones.
- ➔ Las diferenciales para U y H (extensivas o intensivas), se aplica a cualquier proceso adiabático no-flujo y flujo:

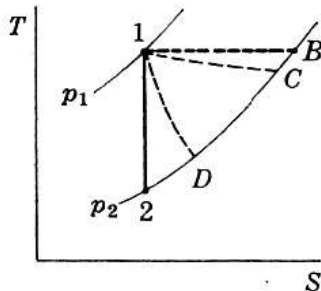
$$dU = TdS - pdV \quad (\text{extensiva}), \quad y \quad du = Tds - pdv \quad (\text{intensiva})$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{extensiva}), \quad y \quad dh = Tds + vdp \quad (\text{intensiva})$$

- ➔ El trabajo en un proceso adiabático no-flujo se realiza a expensas de la energía interna.
- ➔ Los **procesos adiabáticos irreversibles** ocurren siempre con el **aumento de entropía**:
 - Caso (a) de la Figura siguiente: expansión isentrópica de p_1 a p_2 (punto final 2), tendrá una expansión real al punto 2' (caso típico de expansiones en turbinas a vapor y gas).
 - Caso (b) de esa Figura: compresión de p_1 a p_2 (punto final 2), tendrá una compresión real al punto 2' (caso típico de compresión en turbocompresores).



- ➔ La variación de la entropía del proceso adiabático irreversible se puede evaluar a lo largo de cualquier trayectoria reversible que conecta los puntos.
- ➔ Es decir que, en virtud de la Figura siguiente, da igual evaluar ΔS desde $(1 \rightarrow B)$ que desde $(2 \rightarrow B)$, en una evolución a presión constante, es decir:



$$\Delta S_{1 \rightarrow B} = \Delta S_{2 \rightarrow B} = M c_p \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right), \quad \text{con } c_p = \text{cte}$$

➔ También, siguiendo la evolución isoterma ($1 \rightarrow B$): $\Delta S_{1 \rightarrow B} = M R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right).$

➔ **Cambios de estado irreversibles reales** pueden ocurrir y los puntos inicial y final se relacionan por las leyes del tipo (constante m) :

$$p_1 V_1^m = p_2 V_2^m$$

➔ Cuando el fluido es un gas ideal podremos usar siempre la ecuación de estado:

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$$

➔ Y análogamente a los proceso isentrópicos, es posible obtener:

$$p_1 V_1^m = p_2 V_2^m, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{m-1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(m-1)/m}$$

[IDEAL GAS]

➔ Estas ecuaciones son válidas para procesos irreversibles, sean o no **adiabáticos**, siempre que se trate de gases ideales ($pV = M \mathcal{R} T$).

➔ Conviene recordar que **en procesos irreversibles**:

- La integral $\int p dV$ **No** representa el **Trabajo** del proceso.
- La integral $\int T dS$ **No** es el **Calor**.

2.7 Relación de Expansión, Relación de Compresión, Relación de Presión

➔ Relación de Expansión ($r_e > 1$): en un proceso es el cuociente entre el volumen final y el volumen inicial (proceso de expansión isotérmico, por ejemplo)

➔ Relación de Compresión ($r_k > 1$): en un proceso es el cuociente entre el volumen inicial y el volumen final (proceso de compresión isentrópico, por ejemplo)

➔ Relación de Presión ($r_p > 1$): en un proceso es el cuociente entre la presión más elevada y la presión menos elevada del proceso (proceso isentrópico, por ejemplo)

2.8 Las Tablas de Gases

- ➔ Los calores específicos se suponen habitualmente constantes. Sin embargo, si la precisión es importante, el efecto de la variación del calor específico, con la temperatura por ejemplo, debe ser incluido.
- ➔ Para esto se puede usar: (1) correlaciones para c (Tabla I); (2) características tabuladas de valores de c en función de la temperatura; (2) valores medios conocidos para la gama de temperaturas implicada en la evolución o proceso, (Figura 2.7); (4) usar un diagrama de las características de la sustancia (Ejemplo, tabla de Mollier para el vapor).
- ➔ Es necesario tener cuidado con el uso de las unidades, con las conversiones entres los distintos sistemas de medidas y con la notación asociadas con éstas.

Tabla I Calor específico a presión constante a bajas presiones.

<i>Substance (Temp. range)</i>	<i>Mol. Wt.</i>	<i>Btu/lb-°R</i>	<i>Btu/mol-°R</i>
(a) Air (500–2700°R)	29	$c_p = 0.219 + 0.342T/10^4$ $- 0.293T^2/10^8$	$C_p = 6.36 + 9.92T/10^4$ $- 8.52T^2/10^8$
(b) SO ₂ , sul. diox. (540–3400°R)	64.06	$c_p = 0.1875 + 0.0944T/10^4$ $- 1.336 \times 10^4/T^2$	$C_p = 11.89 + 6.05T/10^4$ $- 85.6 \times 10^4/T^2$
(b) NH ₃ , ammonia (540–1800°R)	17.03	$c_p = 0.363 + 2.57T/10^4$ $- 1.319T^2/10^8$	$C_p = 6.19 + 43.8T/10^4$ $- 22.47T^2/10^8$
(c) H ₂ , hydrogen (540–4000°R)	2.016	$c_p = 2.857 + 2.867T/10^4$ $+ 9.92/T^{1/2}$	$C_p = 5.76 + 5.78T/10^4$ $+ 20/T^{1/2}$
(d) O ₂ , oxygen (540–5000°R)	32	$c_p = 0.36 - 5.375/T^{1/2}$ $+ 47.8/T$	$C_p = 11.515 - 172/T^{1/2}$ $+ 1530/T$
(d) N ₂ , nitrogen (540–9000°R)	28.016	$c_p = 0.338 - 123.8/T$ $+ 4.14 \times 10^4/T^2$	$C_p = 9.47 - 3470/T$ $+ 116 \times 10^4/T^2$
(d) CO, carb. mon. (540–9000°R)	28	$c_p = 0.338 - 117.5/T$ $+ 3.82 \times 10^4/T^2$	$C_p = 9.46 - 3290/T$ $+ 107 \times 10^4/T^2$
(d) H ₂ O, steam (540–5400°R)	18.016	$c_p = 1.102 - 33.1/T^{1/2}$ $+ 416/T$	$C_p = 19.86 - 597/T^{1/2}$ $+ 7500/T$
(d) CO ₂ , carb. diox. (540–6300°R)	44	$c_p = 0.368 - 148.4/T$ $+ 3.2 \times 10^4/T^2$	$C_p = 16.2 - 6530/T$ $+ 141 \times 10^4/T^2$
(e) CH ₄ , methane (540–2700°R)	16.03	$c_p = 0.211 + 6.25T/10^4$ $- 8.28T^2/10^8$	$C_p = 3.38 + 100.2T/10^4$ $- 132.7T^2/10^8$
(b) C ₂ H ₄ , ethylene (540–2700°R)	28.03	$c_p = 0.0965 + 5.78T/10^4$ $- 9.97T^2/10^8$	$C_p = 2.706 + 162T/10^4$ $- 279.6T^2/10^8$
(e) C ₂ H ₆ , ethane (540–2700°R)	30.05	$c_p = 0.0731 + 7.08T/10^4$ $- 11.3T^2/10^8$	$C_p = 2.195 + 212.7T/10^4$ $- 340T^2/10^8$
(e) C ₄ H ₁₀ , <i>n</i> -butane (540–2700°R)	58.08	$c_p = 0.075 + 6.94T/10^4$ $- 11.77T^2/10^8$	$C_p = 4.36 + 403T/10^4$ $- 683T^2/10^8$
(e) C ₃ H ₈ , propane (540–2700°R)	44.06	$c_p = 0.0512 + 7.27T/10^4$ $- 12.32T^2/10^8$	$C_p = 2.258 + 320T/10^4$ $- 543T^2/10^8$
(b) C ₂ H ₂ , acetylene (500–2300°R)	26.02	$c_p = 0.459 + 0.937T/10^4$ $- 2.89 \times 10^4/T^2$	$C_p = 11.94 + 24.37T/10^4$ $- 75.2 \times 10^4/T^2$
(d) C ₈ H ₁₈ , octane (400–1100°R)	114.06	$c_p = 0.0694 - 5.27T/10^4$	$C_p = 7.92 - 0.0601T$

➔ Las correlaciones empíricas de c_p [kJ/kg.K, o bien Btu/lb°R] y C_p [kJ/mol.K, o bien Btu/mol°R], hacen posible integrar:

$$Q = \int_1^2 c \, dT \quad \Delta s = \int_1^2 \frac{c \, dT}{T} \quad [\text{por/kg}]$$

$$Q = \int_1^2 C \, dT \quad \Delta s = \int_1^2 \frac{C \, dT}{T} \quad [\text{por/mol}]$$

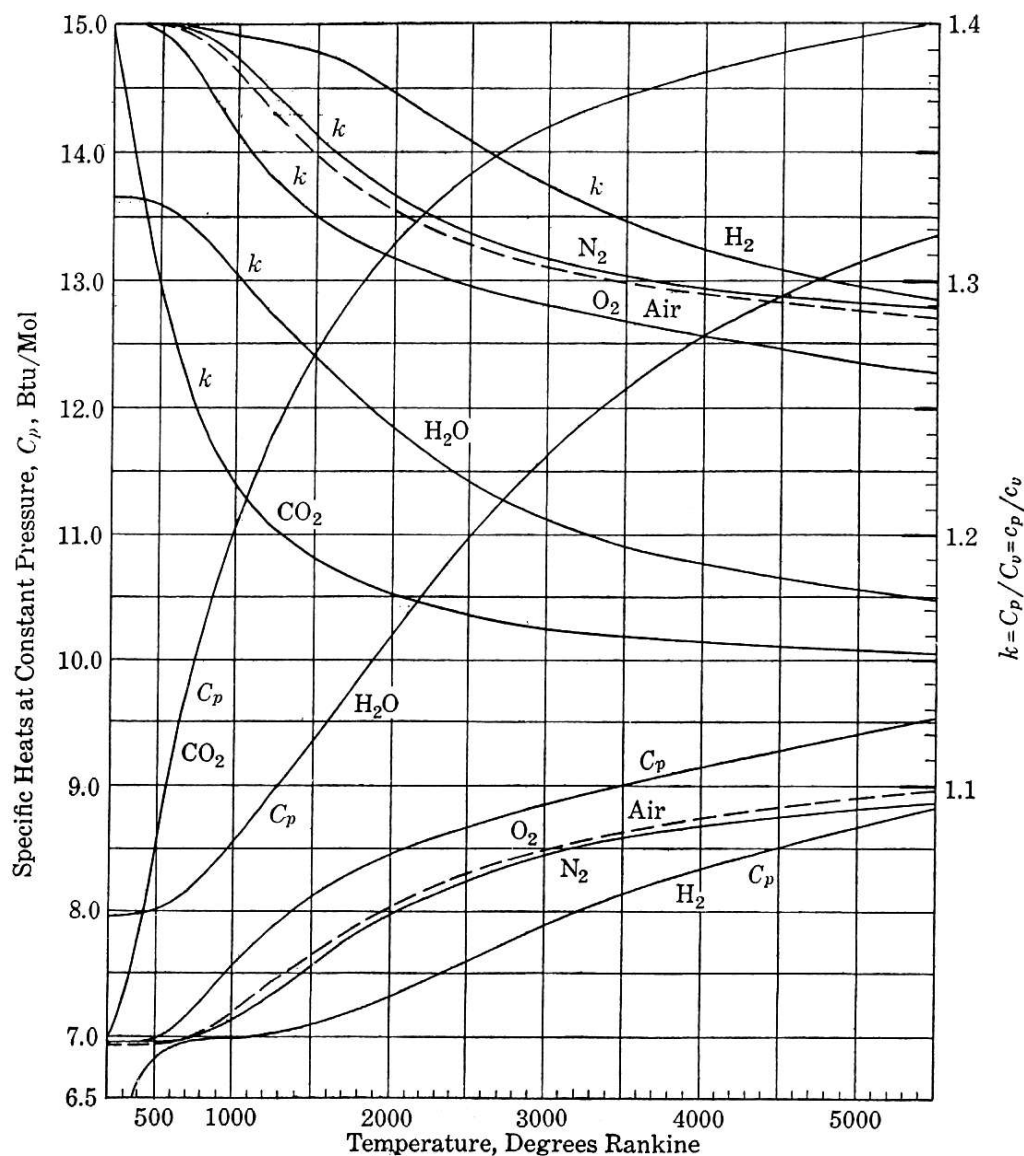


Figura 2.7 Calores específicos molares a presiones constante bajas; $C_p = C_v - 1.986$; $C_p/C_v = k$.

- ➔ Las entalpías y las energías internas másicas son valores pseudo-absolutos, en efecto se calculan a partir de la integración en temperatura del 0 absoluto a T:

$$h = \int_0^T c_p dT \quad \text{y por definición,} \quad u = (h - pv) = (h - RT)$$

- La integral $\int c_p dT$ entre los límites 1 y 2, es simplemente la diferencia de los valores leídos desde las tablas: $(h_2 - h_1)$.
- Todas las otras magnitudes contenidas en las tablas representan también funciones de punto de estado.

- ➔ Pensemos en particular en el símbolo ϕ y $\bar{\phi}$ (per/ kg y per/ mol respectivamente), llamada **Función Entropía**, definida como:

$$\phi = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} \quad [\text{per/kg}] \quad \bar{\phi} = \int_1^2 \frac{C_p dT}{T} \quad [\text{per/mol}]$$

- Luego, la variación de entropía Δs entre dos estados $1 \rightarrow 2$ está dada por:

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = \phi_2 - \phi_1 - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

- Los valores de $\bar{\phi}$ en las tablas, para sustancias puras, debe deben tomarse como entropías absolutas (estado de gas ideal a 1 atm).
- Para el caso de procesos a presión constante (isóbaros): $\Delta s = \Delta \phi$.
- Para el caso de procesos a entropía constante (isentrópicos):

$$\Delta s = 0 = \phi_2 - \phi_1 - R \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ o bien que } \phi = R \ln p_r$$

- Donde p_r es la presión relativa:

$$p_r = e^{\phi/R}$$

- Los valores de p_r de las tablas se obtienen de las ecuaciones pero modificados por un factor constante. Así, para un **proceso isentrópico** (solamente):

$$\left(\frac{p_2}{p_1} \right)_S = \frac{p_{r2}}{p_{r1}}$$

- Los valores del **volumen relativo** v_r se determina como:

$$v_r = \frac{RT}{p_r}$$

- Y por consiguiente:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1 p_2}{p_1 T_2} = \frac{T_1 p_{r2}}{T_2 p_{r1}} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{v_1}{v_2} \right)_S = \frac{v_{r1}}{v_{r2}}$$

2.9 Procesos Politrópicos

➔ Es un proceso internamente reversible, que sigue las leyes siguientes para cualquier fluido:

$$pV^n = C \quad \text{or} \quad p_1 V_1^n = p_2 V_2^n,$$

➔ Donde n es una constante. La ley $pV^n = Cte.$ es matemáticamente similar a $pV^k = Cte.$

En consecuencia se deducen las mismas relaciones:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-n} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(n-1)/n}. \quad [\text{IDEAL GAS}]$$

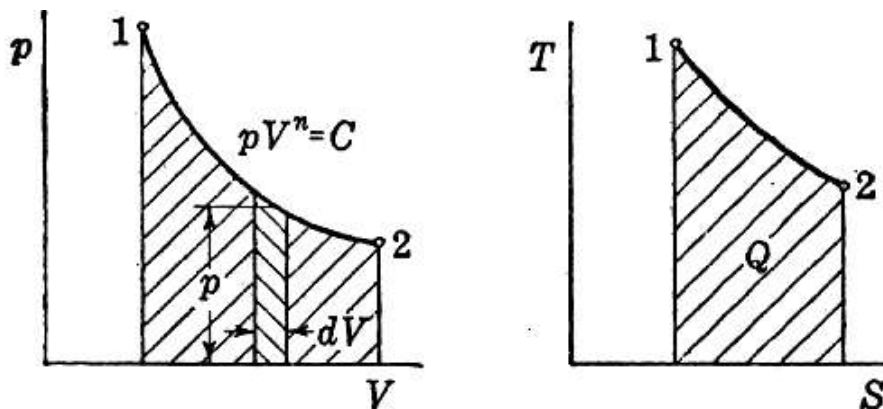


Figura 2.8 Proceso Politrópico reversible.

- ➔ Si un proceso se asume politrópico y se define el estado en dos puntos (ya sea por volúmenes y/o presión), el valor de la constante politrópica puede ser obtenida usando logaritmo:

$$n = \frac{\log (p_1/p_2)}{\log (V_2/V_1)}.$$

- ➔ En teoría, el exponente politrópico n puede tener cualquier valor $-\infty < n < +\infty$. Pero en la práctica, n para el proceso politrópico no es muy distinto de k .
- ➔ Las relaciones politrópicas para gas ideal pueden tratarse idénticamente que las isentrópicas, de modo que para la integral $\int p dV$ para el caso no-flujo se obtiene:

$$\int_1^2 p dV = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n} = \frac{M R(T_2 - T_1)}{1 - n} \quad (\text{W, no-flujo})$$

(Cualquier fluido) (Gas ideal)

- ➔ Del mismo modo que para el caso isentrópico, para el caso de un flujo estacionario reversible, la integral $-\int_V dp$ se expresará como:

$$-\int_1^2 V dp = \frac{n(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1 - n} = \Delta\left(\frac{1}{2} MC^2\right) + W$$

- ➔ De la ecuación anterior tendremos que la integral será igual a $\Delta\left(\frac{1}{2} MC^2\right)$ en el caso que $W = 0$, e igual a W si $\Delta\left(\frac{1}{2} MC^2\right) = 0$

- ➔ Es de mucha ayuda observar que:

$$-\int_V dp = n \int p dV$$

➔ Para cualquier sistema internamente reversible de masa constante, el calor se puede obtener de la ecuación: $\delta Q = dU + p dV$. Pero de la integral $\int p dV$ anterior, se deduce que:

$p dV = \frac{R dT}{1-n}$. Si se sustituye $M c_v dT = dU$, obtenemos:

$$\delta Q = M c_v dT + \frac{M R dT}{1-n} = \frac{M c_v + M R - M n c_v}{1-n} dT$$

➔ Como $c_p = (c_v + R)$, nuestra ecuación para el calor se escribe:

$$\delta Q = \frac{M (c_v + R) - M n c_v}{1-n} dT = \frac{M (c_p - n c_v)}{1-n} dT = M c_v \frac{k-n}{1-n} dT$$

$$\Rightarrow Q = M c_v \frac{k-n}{1-n} (T_2 - T_1)$$

➔ Como c_v y k varían (usualmente con la temperatura), la ecuación anterior es integrada y válida para valores constantes de c_v . Así, la cantidad de calor suministrada o recibida per grado de temperatura, por un sistema no flujo durante un tal procesos se llamará **calor específico de un proceso politrópico**. De ese modo, $\delta Q = M c_n dT$. Comparado con la forma diferencial anterior, obtenemos el “*calor específico politrópico*”:

$$c_n = c_v \left(\frac{k-n}{1-n} \right)$$

➔ Incluso para c_v constante, c_n puede tomar valores infinitos, ya que n puede tomara valores infinitos.

➔ Se observa que c_n es negativo cuando $k > n > 1$. Un calor específico c_n negativo significa que el calor sale del sistema aunque la temperatura aumente, o bien que el calor entra al sistema aunque la temperatura disminuya.

➔ Un proceso de fuga de Calor con aumento simultáneo de la temperatura ocurre de manera real en compresores. El trabajo realizado sobre el gas eleva la temperatura del gas

(almacenando energía interna), pero al mismo tiempo, para obtener una temperatura más baja al final de la compresión, el agua de enfriamiento que circula alrededor del cilindro se lleva una parte del Calor. El área bajo la curva en el gráfico T - S (Figura 2.8 y 2.9) representa Q .

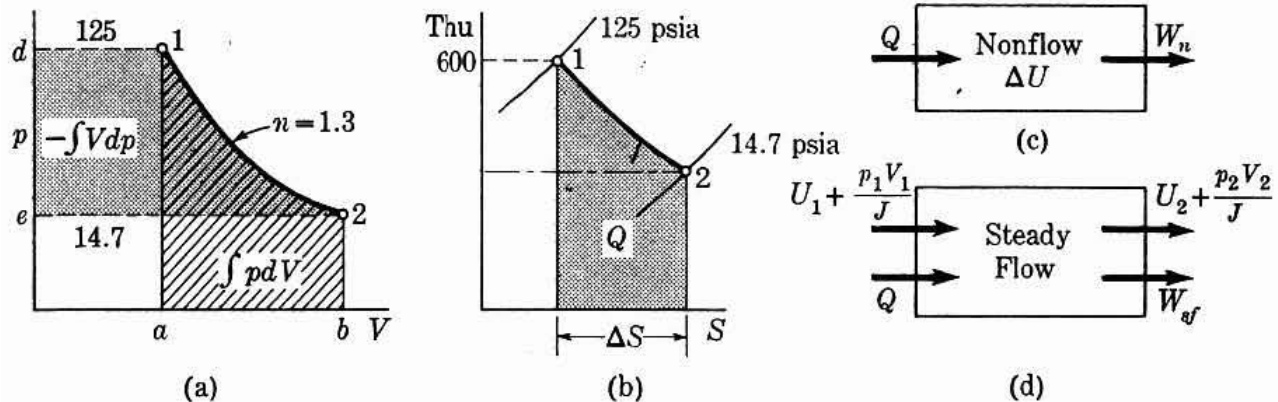


Figura 2.9

➔ Para obtener el Calor por medio de tablas de gases, lo lógico en el medio ingenieril es encontrar $\int p dV$ (o bien $-\int V dp$) y después utilizar las ecuaciones de energía apropiadas, tomando valores de U , H , etc., de las tablas. Es decir, conociendo el Trabajo, obtenemos el Calor como sigue:

$$Q = \Delta U + \int p dV \quad \text{o bien} \quad Q = \Delta H - \int V dp$$

➔ En algunos tipos de problemas, poco o nada de ayuda se puede obtener de las tablas. La variación de entropía de un proceso politrópico del ideal-gas se puede obtener a partir de:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = M \int_1^2 \frac{c_n dT}{T} = M c_n \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (c_n, \text{ constante})$$

➔ O, generalmente con más exactitud, de la ecuación siguiente y usando valores de tablas.

$$\Delta S = M c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - M R \ln \frac{p_2}{p_1} = M (\phi_2 - \phi_1) - M R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

2.10 Efecto de variar “n” en las ecuaciones politrópicas

➔ Los procesos politrópicos están todos incluidos por el hecho que muchas de las ecuaciones anteriores pueden ser obtenidas eligiendo valores apropiados de **n**. En efecto:

- $n=0 \Rightarrow pV^0 = Cte. \Rightarrow p = Cte. \Rightarrow$ **Proceso Isobáricos**. Si se sustituye $n=0$ en las ecuaciones politrópicas se obtendrán las expresiones de un proceso isobárico.
- $n=\infty \Rightarrow pV^n = Cte. \Rightarrow p^{1/n}V = p^{1/\infty}V = 1 \cdot V = Cte. \Rightarrow V = Cte. \Rightarrow$ **Procesos Isócoro**. Si se sustituye $n=\infty$ en las ecuaciones politrópicas se obtendrán las expresiones de un proceso isócoro.
- $n=k \Rightarrow pV^k = Cte. \Rightarrow$ **Procesos Isentrópico**. Si se sustituye $n=k$ en las ecuaciones politrópicas se obtendrán las expresiones de un proceso isentrópico.
- $n=1 \Rightarrow pV = Cte. \Rightarrow$ se obtiene ley de Boyle de **Procesos Isotérmicos**. Este proceso es la excepción, ya que $n=1$ conduce a la indeterminación en la mayoría de las ecuaciones politrópicas.

➔ Resulta útil dar un panorama completo de las diferentes curvas de los procesos termodinámicos en los gráficos **p-V** y **T-S** (Figura 2.10).

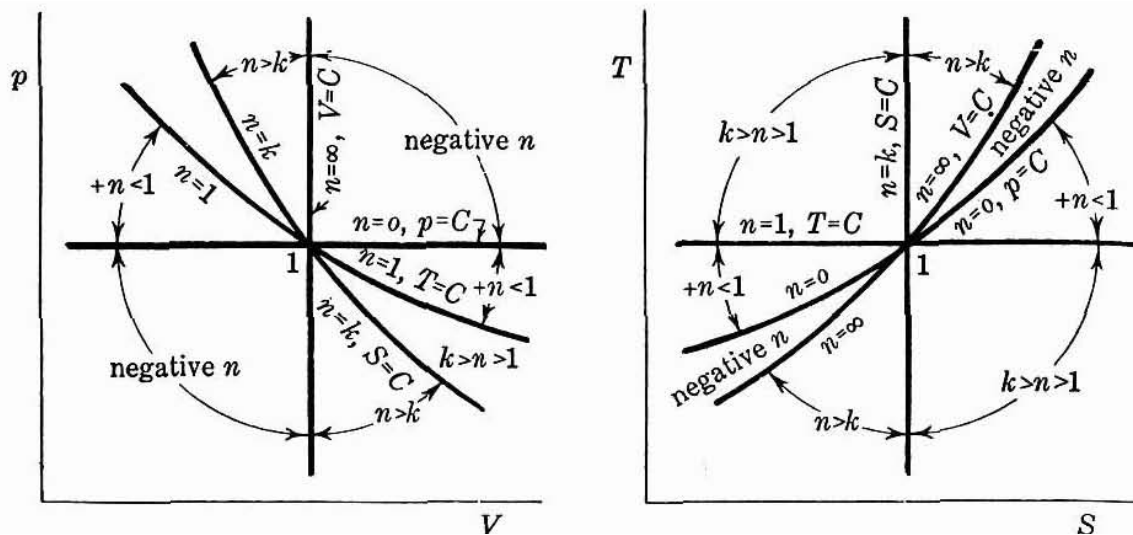


Figura 2.10 Efecto de variar **n**. Expansiones y compresiones parecen ocurrir en un punto común 1.