

Prefacio

Sobre el objetivo

Querido lector, pienso que la sublime misión del Profesor de Universidad es buscar, transmitir y preservar el conocimiento (la ciencia), o en otras palabras, investigar, dar clase y publicar. Además de la publicación de artículos de vanguardia en la investigación de las fronteras de la ciencia, conviene satisfacer las necesidades de la retaguardia científica mediante publicaciones docentes e incluso divulgativas que faciliten la comprensión de lo ya investigado.

El propósito de esta obra es transmitir a los alumnos de nivel universitario¹, lo más eficientemente posible, las enseñanzas (teorías desarrolladas y fenómenos detectados) que el progreso científico ha ido generando en las diversas ramas de la Termodinámica básica y aplicada, con el fin de conseguir que el alumno aprenda (sepa cosas), comprenda (encuentre explicaciones) y sepa utilizar (obtenga provecho de la capacidad de predicción) las herramientas que proporciona esta ciencia. Se habrá conseguido este propósito si el alumno es capaz de resolver problemas como los que se proponen al final de los capítulos (lo cual se verificará en los exámenes).

El objetivo de la ciencia es llegar a formular matemáticamente los condicionantes que aparecen en la Naturaleza, mediante leyes que permitan predecir el comportamiento futuro, con el fin de saber disponer las condiciones iniciales y de contorno que favorezcan la consecución de los resultados deseados (en ingeniería, medicina, biología, etc). Se ha de tratar de distinguir la teoría científica (contrastable con el experimento) de las opiniones personales sobre modelos de utilidad y consumo, donde los aspectos socio-políticos son preponderantes: p.e., conveniencia de la energía nuclear para generar electricidad, contaminación ambiental admisible, tarifación energética, bondad relativa de diferentes medios de transporte, etc.

La Termodinámica es la ciencia que estudia los efectos térmicos. La Termodinámica básica se ocupa de los fundamentos (macroscópicos y microestadísticos), de los conceptos propios (temperatura, energía, entropía, exergía), de las relaciones formales entre las variables en el estado de equilibrio, de las generalidades del equilibrio fisicoquímico, de los límites en la eficiencia de máquinas y procesos térmicos, de las relaciones entre coeficientes de transporte, etc. La Termodinámica aplicada se ocupa de resolver los problemas térmicos de otras disciplinas: producción de trabajo, de calor, de frío, de propulsión, tratamientos térmicos, procesos de separación de mezclas, control térmico de reactores químicos (y nucleares), de equipo electrónico de vehículos (terrestres, marítimos, aeronáuticos y astronáuticos), etc.

1. He intentado que esta obra sirva en los tres ciclos universitarios, en los cuales he impartido enseñanzas de Termodinámica básica y aplicada; para el primer ciclo se debe centrar la atención en los primeros capítulos, en el segundo en los capítulos intermedios, y en el tercer ciclo en los últimos.

Sobre las aplicaciones

A lo largo de esta obra he tratado de poner el énfasis en las aplicaciones ingenieriles. Desde un principio, la ingeniería estuvo ligada a las máquinas mecánicas (la palanca y la rueda), que aunque multiplicaron la fuerza animal, eran meros transmisores de la reducida potencia que éstos desarrollaban: unos 100 W el hombre y menos de 1000 W los animales de tiro. Se necesitó la llegada de las máquinas térmicas a finales del siglo XVIII para liberar realmente al hombre del esfuerzo físico y procurarle una fuente de energía potente y manejable: unos 100 kW en un automóvil, y unos 100 MW en los grandes barcos y aviones. La importancia de estos motores termodinámicos ha sido y es de tal orden que, hasta hace algunos años, el núcleo de las enseñanzas de Termodinámica para ingenieros lo constituía el estudio de los motores térmicos (porque ello dio origen a la Termodinámica, no porque ésta haya sido fundamental para el desarrollo de aquéllos).

En este sentido, piénsese que, dejando aparte la utilización natural de energía (por ejemplo de la energía solar para crecer las cosechas) y ciñéndonos a la utilización técnica, de los diez millones de megavatios² que actualmente integran el consumo mundial medio de energía³, más de la mitad es consumida en motores térmicos para la producción de trabajo, bien sea en grandes centrales de generación de energía eléctrica, bien sea en pequeños y medianos equipos de propulsión de vehículos para el transporte terrestre, aéreo y marítimo.

Pero si además de la producción de trabajo consideramos la producción de calor para calefacción y uso en procesos industriales, resulta que el 95% del consumo mundial de energía es de origen térmico, lo que da una idea clara de la importancia capital del estudio de la Termodinámica y sus aplicaciones en todas las ramas de la ingeniería, y en particular en la del transporte, que comprende por sí sola más de 25% del consumo mundial. Y dentro de los procesos térmicos merece mención especial la combustión de materia fósil (carbón, petróleo y gas) que en 1975 suministraba el 95% del consumo mundial, en 1985 el 90% y se prevé que incluso en 1995 sobrepase todavía el 80%.

Aunque al comparar toda la producción mundial de energía con el flujo solar recibido en la Tierra resulta un cociente de sólo una diezmilésima y pudiera parecer que la energía, como el aire, no es un bien económico, nada más lejos de la realidad: la energía aprovechable es escasa y por eso cuesta cara, y su uso conlleva graves problemas de deterioro del medio ambiente, y, todavía hoy, el coeficiente medio de aprovechamiento (energía deseada / energía consumida) no llega al 50%. Y aunque la energía solar es tan abundante, tiene poca utilidad técnica porque no está concentrada: apenas proporciona 100 W/m² de media anual, en comparación a los 100 kW/m² típicos de flujo en los modernos generadores térmicos, y además es difícilmente almacenable, lo contrario que los combustibles, que han sido siempre la fuente primaria de energía técnica (hasta el siglo XVII la madera, en el XVIII y XIX el carbón, y en el XX el petróleo).

2. No se ha seguido en esta obra la recomendación de usar el nombre internacional de las unidades del Sistema Internacional, sino que se usan los nombres nacionalizados (vatio en lugar de watt, julio en lugar de joule, etc).

3. Aquí y en otras partes donde se dan valores de consumo energético, se utilizan variables de potencia (energía por unidad de tiempo), pero creo que no hay riesgo de confusión.

Pese a los enormes esfuerzos desarrollados en los últimos años para potenciar el aprovechamiento de la energía solar, está claro que en las próximas décadas la humanidad seguirá actuando como lo describió Julio Verne en *La vuelta al mundo en 80 días*: "... echando a la caldera del motor trozos de la propia nave para ganar la carrera." Una consecuencia ineludible de este funcionamiento transitorio es que la fuente acaba por agotarse y, lo que últimamente ha salido a relucir, el sumidero (la biosfera) acaba llenándose de residuos letales. Aún así, no se conoce otra fuente de energía primaria mejor que los combustibles, así que, como se van agotando las reservas fósiles conocidas, habrá que buscar más, pasar a extraer otros combustibles naturales aunque sean más pobres y resulten más caros, e incluso llegar a fabricarlos artificialmente a partir de otras materias primas.

Pero la importancia de la Termodinámica aplicada en la ingeniería no se reduce a los aspectos energéticos y en particular de producción de potencia⁴ y de calor. La influencia del ambiente térmico es también del máximo interés: exposición de personas y materiales a temperaturas extremas, efectos térmicos sobre los materiales estructurales y de relleno, acondicionamiento de grandes espacios habitables, materiales perecederos, etc. Por ejemplo, el equipamiento de un gran vehículo de transporte (avión, buque, camión) incluye la planta de potencia donde la energía química del combustible fósil es liberada en forma de energía térmica, con la que se genera la energía mecánica o eléctrica necesaria para la propulsión, el guiado, la iluminación, calefacción, refrigeración, aire acondicionado, operación de los instrumentos eléctricos y electrónicos de ayudas a la navegación, entretenimiento, manejo de la carga, etc.

Por todo ello, es lógico que el estudio de las aplicaciones termodinámicas ocupe un lugar importante en el curriculum del ingeniero, y para que la enseñanza sea lo más eficiente posible, en mi opinión el énfasis debe estar puesto en el dominio de las teorías generales y los principios que guían las aplicaciones, y no en la descripción de los diferentes sistemas prácticos que en cada caso particular se vienen utilizando en la actualidad, y mucho menos en la descripción de su desarrollo histórico (pese a su indudable interés cultural y epistemológico).

A mi modo de ver, el ingeniero se dedica a resolver problemas con ayuda de su experiencia y de ciertas herramientas: teorías científicas (modelos predictivos), manuales empíricos (experiencias concretas), ordenadores y laboratorios de ensayo. La bondad de las soluciones que da se puede medir por la eficiencia de la máquina o el proceso que diseña, por la fiabilidad/incertidumbre de la solución que aporta, por los efectos secundarios asociados (p.e. contaminación), por la sencillez del modelo y herramientas utilizadas, e incluso por la belleza artística de su creación.

La ingeniería termodinámica enseña a establecer balances energéticos y exergéticos que son imprescindibles para el análisis de rendimientos y eficiencias de los procesos industriales, enseña a controlar la transformación de las energías primarias en otras de mayor provecho; enseña a diferenciar los fenómenos elásticos (reversibles) de los plásticos (irreversibles), que tanto condicionan la utilización y resistencia última de los materiales, y a analizar los efectos

4. No he tratado de ser purista en el lenguaje, y así, p.e., se utilizan indistintamente "trabajo" y "potencia", "calor" y "potencia térmica".

térmicos sobre las estructuras. La Mecánica de fluidos no se puede entender sin una base termodinámica profunda, y si esto es ya verdad en la hidráulica elemental, no digamos en el caso de los movimientos disipativos. La Termodinámica enseña cómo se distribuyen los diferentes componentes en los sistemas compuestos, lo cual es de enorme interés en toda la industria de transformación, en los estudios de dispersión de contaminantes, aguas residuales, etc.

Las aplicaciones termodinámicas son importantes en la ingeniería del transporte, no sólo en el proyecto de las plantas de potencia de los vehículos, sino para el cálculo de los esfuerzos térmicos que se imponen sobre la carga. Y si queda patente que el dominio de la Termodinámica es una necesidad para el ingeniero de hoy día, con mucha más razón ha de serlo para el ingeniero de mañana, obligado a desenvolverse en un mundo de recursos energéticos caros, escasos y contaminantes. En la crisis de 1973 el precio del barril de petróleo pasó de \$3 a \$9, y en la de 1979 de \$9 a \$33. Pese al alivio que supuso la baja de los precios del petróleo en 1986, situándose a unos \$18 el barril, la crisis de 1990, en la que se llegó a superar los \$40 por barril, mostró la remanente debilidad del mercado energético mundial. En cualquier caso, no cabe la menor duda de que el coste real de extracción ha de ir en aumento al ir agotándose los yacimientos más rentables, independientemente de las mayores o menores fluctuaciones impuestas por los condicionantes políticos (oligopolios, guerras, reservas estratégicas, etc). Los planes de ahorro energético inicialmente adoptados (apagar las luces y las máquinas durante los periodos muertos, disminuir la temperatura de calefacción de edificios públicos, imponer restricciones al consumo privado de combustibles, reducir el período lectivo en centros de enseñanza, reducir la jornada laboral, etc.) se ha visto que no pueden resolver el problema, por lo que es necesario recurrir a una utilización más racional de la energía y una mejora en los procesos térmicos.

Y si ya hemos empezado a habituarnos a las crisis energéticas, las crisis ecológicas que se avecinan (escasez de agua potable, infecciones respiratorias y gastrointestinales, plagas agrícolas, cambios climáticos, etc.) plantean un panorama aún más sombrío si cabe, a cuya solución la Termodinámica ha de contribuir sustancialmente.

Sobre el método

Creo que la eficiencia en la enseñanza de la Termodinámica se puede aumentar mucho al apoyarse en los conocimientos fisico-químicos y matemáticos previos del alumno, pues como el aprendizaje humano es de tipo relacional, se ahorra mucho esfuerzo si se basa uno en todo lo que ya sabe el alumno y no se vuelve a partir de cero. Por ejemplo, en mis clases, y en la redacción de esta obra, he supuesto siempre que el alumno ya conoce la ecuación de estado de los gases ideales, y desde el primer momento es capaz de establecer balances energéticos sencillos.

En cuanto al interesante tema de la importancia relativa que en la enseñanza de la Termodinámica para ingenieros debe darse a los conceptos básicos y a las aplicaciones prácticas, mi experiencia es la siguiente:

- La ciencia básica sirve para toda la vida (los conceptos cambian muy lentamente) y las aplicaciones cambian constantemente y son particulares para cada tipo de industria, por lo que no es rentable invertir mucho esfuerzo a nivel universitario, sino dejarlo para la formación dentro de la empresa (pese al obvio deseo de ésta de que la Universidad le suministre ingenieros listos para realizar un trabajo rentable de inmediato).
- Hay aplicaciones que son de uso tan general que pueden considerarse como ciencia básica, como la transmisión de calor, la combustión o los ciclos de las máquinas térmicas, y que por tanto deben ser considerados aquí, pero el problema es hasta dónde llegar en su exposición en un curso, o en una obra de Termodinámica básica y aplicada, pues ya se sabe que cada una de estas partes suele ser una asignatura independiente, y en su estudio se usan textos diferentes.
- El ordenador, la gran herramienta del ingeniero de hoy en día, sólo sirve para resolver al usuario los tipos de problemas que ya resolvió el ingeniero que los programó, así que, si se quiere avanzar, hay que aprender uno mismo a resolver sus propios problemas. Incluso aunque el problema sea muy parecido. Pese a su aparente infalibilidad, hay que desconfiar en principio del ordenador si el trabajo no es rutinario, y verificar siempre si los resultados tienen sentido o no.
- Las demostraciones prácticas en el laboratorio deben ser lo más sencillas posible para evitar que los fenómenos básicos queden enmascarados por un sin fin de efectos adyacentes. La simple medida, con diferentes termómetros, de la temperatura de ebullición del agua en un vaso abierto, enseñará al estudiante a no poner tantas cifras significativas como acostumbra en sus cálculos teóricos.

En mi experiencia de los pasados catorce años enseñando Termodinámica para ingenieros, he puesto siempre el énfasis en la resolución de problemas realistas y no de ejercicios académicos. El método que recomiendo para la resolución de los problemas de Termodinámica es el siguiente:

1. Hacer esquemas gráficos simplificados de la configuración inicial y final (geometría, equipos) y de la evolución esperada en un diagrama termodinámico.
2. Definición del sistema o sistemas a estudiar, su estructura, sus estados iniciales y finales y sus interacciones másicas, mecánicas y energéticas.
3. Definición del modelo termodinámico de las propiedades de las sustancias involucradas.
4. Planteamiento matemático: análisis de incógnitas, ecuaciones (de balance, de estado y de camino) y datos.
5. Resolución algebraica, preferiblemente en variables adimensionales.
6. Aplicación numérica, preferiblemente con alguna estimación de la incertidumbre correspondiente.
7. Verificación de resultados, comprobación de hipótesis asumidas y extracción de conclusiones.

Este último punto, a menudo olvidado durante la formación académica, corresponde al control de calidad que debe acompañar a todo trabajo de ingeniería.

Pese a todos los esfuerzos que tanto el profesorado como el alumnado ponen en el empeño, es un hecho innegable que la Termodinámica resulta difícil de comprender. Tal vez se trata de una cuestión de tiempo: p.e., el concepto de inercia dinámica, que enseña entre otras cosas que un móvil continuaría su movimiento en ausencia de fuerzas externas, lleva enseñándose 300 años y aún así causa perplejidad al no iniciado; tal vez el concepto de entropía resulte tan difícil porque sólo lleva enseñándose 100 años.

Sobre el contenido

Aun a riesgo de resultar simplista, se puede decir que la enseñanza de la Termodinámica básica queda reducida a la explicación de la energía (particularmente la energía interna), la entropía (y las variables de equilibrio asociadas: temperatura y potenciales químicos), la exergía (límites energéticos) y los potenciales termodinámicos (relaciones entre las variables de equilibrio). Con esta idea he dedicado los cuatro primeros capítulos, uno a cada uno de estos conceptos.

En el Cap. 1, tras una introducción de las ideas de sistema (su frontera, su estructura, su estado y su evolución), se analiza el principio de conservación de la energía, el llamado Primer Principio de la Termodinámica, aunque aquí no se pone el énfasis en la conservación de la energía sino en el concepto de energía interna, su fundamentación microscópica y su mensurabilidad macroscópica. El trabajo termodinámico se introduce como variable primaria extraída de la Mecánica, pero que en Termodinámica sólo se refiere a la energía mecánica (o equivalente) transvasada a través de una frontera impermeable. La energía se define como el trabajo adiabático necesario para pasar de un estado a otro, lo cual permite su medida inequívoca, y el calor como la energía no mecánica (ni equivalente) transvasada a través de una frontera permeable. En este primer capítulo se introduce la expresión de la energía interna térmica para sistemas llamados caloríficamente perfectos, $\Delta U = mc_v \Delta T$, de una manera *ad hoc*, sin justificarla, suponiendo que al lector le es ya familiar por sus conocimientos previos, o es capaz de asumirla hasta que se justifique adecuadamente en el Cap.4. También se analiza el caso de sistemas con fronteras deslizantes, que pueden resultar “resbaladizos” si no se tratan con cuidado.

En el Cap. 2 se empieza analizando la influencia de las escalas de espacio y tiempo en la Termodinámica, lo que da lugar al estado de equilibrio termodinámico cuando el tiempo de relajación es inferior al de observación. Las ideas de estado de equilibrio, adiabaticidad, aislamiento, etc., sólo tienen sentido con respecto a estas escalas. Inmediatamente después se aborda ya el estudio de la entropía y de las consecuencias del equilibrio termodinámico (el llamado Segundo Principio de la Termodinámica), marcando una diferencia notable con la mayoría de los libros de Termodinámica para ingenieros, en los que la entropía no aparece expuesta hasta la segunda mitad de la obra. La manera en que he introducido la entropía (a partir de la teoría de la información y las probabilidades) no es novedosa, pues ya desde 1958 (Tribus) hay algunos autores que utilizan este procedimiento, aunque, desgraciadamente (para mi modo de ver) sigue siendo poco frecuente. Tras deducir las consecuencias del

equilibrio termodinámico (la temperatura de las partes de un sistema en equilibrio ha de ser uniforme, los potenciales químicos de las especies conservativas han de ser iguales en todas sus partes si no hay campos externos de fuerzas, y, como consecuencia de esta última, la presión de las partes de un sistema en equilibrio ha de ser uniforme si no hay campos externos de fuerzas), se demuestra que la variación de entropía entre dos estados de equilibrio de un sistema se puede calcular como $\Delta S = \int dQ/T|_{rev}$, es decir, a lo largo de una evolución ideal en la que no haya generación de entropía, y se deducen expresiones integradas explícitas para la variación de entropía de sustancias caloríficamente perfectas. Se define también la generación de entropía en un sistema, S_{gen} , como el exceso de la variación de entropía del sistema una vez descontada la que fluye por la frontera.

En el Cap. 3, bajo el nombre de exergía se analizan de modo general los límites energéticos que dan lugar a uno de los objetivos clave de la Termodinámica: la optimización de los procesos para que proporcionen el máximo rendimiento. Se demuestra con carácter general que el trabajo límite (el mínimo necesario o, cambiado de signo, el máximo obtenible) para pasar de un estado a otro es aquél que no genera entropía en el universo. Se define el trabajo útil como la parte del trabajo total que fluye a través de la frontera y no es intercambiada con la atmósfera (que se considera como trabajo inútil), y se calcula el trabajo útil mínimo para un proceso en presencia de la atmósfera. Se define la exergía, en realidad su variación entre dos estados, como el trabajo útil mínimo para pasar de uno a otro, y la irreversibilidad como la diferencia entre el trabajo útil real y el trabajo útil límite. Se calcula la exergía de diversas configuraciones con fuentes térmicas, y los procesos cíclicos de un fluido de trabajo entre fuentes térmicas. También se estudia el efecto de la velocidad finita de la transmisión de calor en la potencia obtenible de un motor térmico y se deduce el rendimiento de máxima potencia.

En el Cap. 4 se desarrolla el formalismo matemático de la Termodinámica, definiendo muchas variables de estado y estableciendo las relaciones que existen entre ellas (expresiones de dv , dh y ds en función de dT y dp , relación entre c_p y c_v , etc). Como consecuencia de estas relaciones, se analiza cuáles son los datos mínimos que necesita la Termodinámica para conocer el comportamiento macroscópico de la materia, considerando los diversos modos en que éstos pueden presentarse (ecuaciones algebraicas, modelo de estados correspondientes, gráficos, etc). Como modelos simplificados más interesantes se detallan los de gases y líquidos perfectos, el desarrollo del virial y, por razones didácticas, el de van der Waals y el de los estados correspondientes.

El Cap. 5 es muy especial porque con él empiezan las aplicaciones de la Termodinámica y sin embargo no se trata de una aplicación concreta, sino del estudio de la formulación Termodinámica (energética y exergética) aplicada a un sistema que queda definido por un volumen de control, y no por una masa de control como era el caso básico. Tras un estudio de los problemas transitorios de presurización y despresurización de depósitos, el análisis se centra en los volúmenes de control en régimen estacionario para el estudio de los procesos en válvulas, cambiadores de calor, compresores y expansores. No creo exagerar si digo que algunas de las ecuaciones que en este capítulo aparecen son las más usadas tanto en el análisis como en el diseño de procesos térmicos. Sin embargo, la parte final donde se estudia el movimiento compresible en conductos tiene un carácter secundario y se ha dispuesto ahí

porque resulta una continuación lógica y no creo que merezca un capítulo aparte, como viene en algunas obras de Termodinámica aplicada donde el cálculo de toberas se expone con más detalle.

En el Cap. 6 se estudian los cambios de fase desde un punto de vista termodinámico y no meramente fenomenológico, como continuación natural (tras el paréntesis del Cap. 5) de las consecuencias de la pérdida de estabilidad de los sistemas homogéneos, analizadas en el Cap. 4, y se describen otros cambios de fase para ilustrar la generalidad de estas transiciones en el estado de equilibrio de la materia. Se estudian la región de estados metaestables, la de estados inestables (se deduce la regla de Maxwell de la presión de vapor) y se analiza la compresión y expansión en sistemas bifásicos. Finalmente se tratan problemas relacionados con la aparición y desaparición de la fase minoritaria, y en particular los efectos de tensión superficial. Como novedad respecto a la mayoría de los libros de Termodinámica para ingenieros, se añade aquí un estudio de la Termodinámica de interfases.

En el Cap. 7 se estudian las mezclas, tanto las homogéneas como las heterogéneas, pues en realidad lo que más interesa es el estudio de estas últimas, ya que las mezclas homogéneas si no cambian de composición se estudian como sistemas puros, y si cambian es porque están en contacto con otras fases (mezcla heterogénea) o el sistema es reactivo (lo que se estudia en el capítulo 9). Se justifica el porqué de la conveniencia de usar variables molares en vez de másicas para el estudio de mezclas y sistemas reactivos, y se introducen las variables molares parciales para cuantificar el comportamiento de las mezclas reales, y en particular se analiza el potencial químico, sobre el que se basa todo el estudio del equilibrio de mezclas (y de mezclas reactivas). Se definen las mezclas ideales y las desviaciones de esa idealización. El fenómeno más importante en las mezclas ideales es la aparición de la entropía de mezclado, la cual se deduce por métodos estadísticos y se utiliza para el estudio teórico de la separación de mezclas ideales, calculando el coste energético mínimo requerido. Se presentan diagramas de fases de mezclas heterogéneas y se deduce la regla de las fases y algunas propiedades coligativas. Se deduce la expresión explícita para el cálculo de la composición de equilibrio de las mezclas ideales líquido-vapor, y al final se analiza el efecto de un gas no condensable sobre el equilibrio multifásico de una sustancia pura, como tema de enlace con la teoría del aire húmedo que se desarrolla a continuación.

El Cap. 8 se dedica al estudio monográfico de una mezcla de gran importancia, la del aire con el agua, que da lugar a la Termodinámica del aire húmedo. Se definen las variables que cuantifican el estado de equilibrio del aire húmedo y se deducen las relaciones entre ellas, presentando el diagrama psicrométrico. A continuación, y tras unas disquisiciones generales sobre el control ambiental, se estudian sus aplicaciones a la humidificación, al secado y al enfriamiento, analizando en particular las torres húmedas. El capítulo se completa con un sucinto estudio de la Termodinámica de la atmósfera terrestre.

En el Cap. 9 se estudian de un modo general los sistemas reactantes desde el punto de vista energético y exergético del equilibrio termodinámico, dejando la aplicación más importante: la combustión, para un capítulo propio. Se empieza recordando la nomenclatura y los tipos de reacciones, introduciendo el grado de reacción ξ como la variable que mide el estado químico (a presión y temperatura dadas), y la afinidad A como la fuerza que hace avanzar el

grado de reacción. Luego se analizan las variaciones de energía, entropía y exergía en los procesos reactivos, surgiendo la necesidad de tabular la entalpía de formación de cada compuesto químico de interés y la entropía absoluta y exergía de cada compuesto o elemento de interés, todo ello en unas condiciones estándar. Finalmente, se deduce la condición de viabilidad de una reacción, la composición de equilibrio y los coeficientes de estabilidad.

En el Cap. 10 se presenta la llamada Termodinámica de los procesos irreversibles o del no-equilibrio, y que yo prefiero denominar de la evolución, aunque entiendo que tampoco queda clara la diferencia entre considerar sólo el proceso (irreversible) global entre dos estados de equilibrio (Termodinámica del equilibrio), y considerar el proceso detallado del transporte local (Termodinámica de la evolución). En combinación con esta última también he incluido algunos temas de la Teoría Cinética de los Gases, pues, aunque estas materias no suelen venir tratadas en los libros de Termodinámica para ingenieros, me parece que son muy importantes para una formación más sólida del alumno, sea de ingeniería o de facultad. Tras definir las fuerzas y los flujos, se deduce su contribución a la producción de entropía, se presentan varias relaciones fenomenológicas de transporte que relacionan las fuerzas y los flujos, y las relaciones de reciprocidad en los acoplamientos disipativos. Se analiza el estado de evolución estacionaria y la aparición de estructuras disipativas lejos del equilibrio. Como ejemplo de acoplamiento entre procesos disipativos se analizan los fenómenos termoeléctricos y se razonan sus aplicaciones prácticas. Finalmente, se aborda el estudio microscópico de la teoría cinética de gases ideales, deduciendo la distribución de velocidades microscópicas y los coeficientes de transporte.

Dentro de las materias clásicas de la Termodinámica de la evolución están el transporte de energía térmica, el transporte de especies o difusión másica, y el transporte de cantidad de movimiento. Respecto a este último, los efectos térmicos de la disipación viscosa suelen ser de escaso interés, y lo más importante suele ser el trabajo que se necesita aportar para mantener el movimiento (la pérdida de presión total). La transferencia de calor y masa se analiza con detalle en los capítulos siguientes, así como la producción de especies (al tratar los Procesos de combustión). El transporte de carga eléctrica y los acoplamientos posibles entre todos estos flujos primarios (la termodifusión y la termoelectricidad p.e., se tratan también en el Cap. 10).

En el Cap. 11, Difusión térmica y másica, se hace una introducción a los modos tradicionales de analizar la transmisión de calor y la transferencia de masa. Se estudia la ley de Fourier y la conductividad térmica de diversos materiales, y se formula la 'ecuación del calor' y sus condiciones de contorno, resolviéndola analíticamente para casos unidimensionales y estacionarios (incluyendo aletas) y no estacionarios (incluyendo el problema de Stefan, de cambio de fase), y numéricamente para casos multidimensionales y no estacionarios. Después se trata la difusión másica siguiendo las mismas líneas.

En el Cap. 12, Convección térmica y másica, se enseña a calcular el coeficiente global de transmisión de calor U (de tal manera que $\dot{Q} = UA\Delta T$) en función de las propiedades de las sustancias que intervienen, de la geometría de la configuración y de los parámetros del flujo. También se incluye la convección térmica con cambio de fase y el problema de la convección nucleada. Se incluye también un estudio de cambiadores de calor. Se describe la

problemática del control térmico. Finalmente, se presentan por analogía matemática los resultados de la convección de especies, y en particular el problema del enfriamiento por evaporación. El chorro de difusión laminar se introduce aquí para su posterior aplicación al estudio de la llama de difusión.

En el Cap. 13, Radiación térmica, he sido más ambicioso, no limitándome al modelo de radiación de cuerpo negro, sino presentando un análisis más detallado de las interacciones de la materia y la radiación (para comprender cuáles son las radiaciones térmicas). Se hace un análisis detallado de las propiedades ópticas de los materiales, se compara el análisis radiométrico con el fotométrico (de tanto interés en termometría infrarroja y otras aplicaciones térmicas no calóricas), se analiza el aprovechamiento energético de la radiación solar (el problema de su captación) y se finaliza con un detallado estudio sobre el control térmico de aeronaves, un tema vanguardista en el que dominan los efectos de la radiación térmica.

El Cap. 14, Otros procesos térmicos y difusivos, es el típico *potpourri* donde se presentan varios temas, con escasa conexión entre sí, y que no me ha parecido oportuno dedicarles por sí solos un capítulo completo ni añadirlos a otros. Por una parte, se tratan algunos procesos térmicos y difusivos en la ciencia de los materiales y en particular uno de gran actualidad en las nuevas tecnologías de obtención de semiconductores monocristalinos y óxidos refractarios para láseres: el proceso de zona fundida. Por otra parte, se tratan algunos procesos de generación de calor, incluyendo los de generación de vapor, así como hornos y recuperadores de calor. Este estudio de la generación de calor podría haberse postpuesto al de los procesos de combustión e incluirse en el de las centrales de producción de potencia, pero al situarlos aquí aprovechamos para un tratamiento más general (la generación de calor puede no ser por combustión y la generación de vapor puede no ser para hacerlo pasar por una turbina). Se acaba este capítulo con un estudio de los procesos térmicos y difusivos de desalinización de aguas.

El Cap. 15, Procesos de combustión: características, presenta el punto de vista fenomenológico (descriptivo) de los procesos de combustión típicos. Se empieza dando una idea de las muchas aplicaciones de la combustión, de las dificultades de su estudio y de la facilidad de su realización práctica. Luego se exponen las características del medio reactivo: tipos de combustibles y oxidantes, sus propiedades más relevantes, la dosificación de la mezcla (previa o *in situ*) y su relación con la estequiometría de la reacción, y los valores típicos de la riqueza en las diversas aplicaciones. A continuación se exponen las características del proceso de combustión en función de la temperatura, presión, composición y perturbaciones. Se describe la autoinflamación, el retardo, la ignición, los límites de ignición, la velocidad de propagación, los regímenes de propagación, la temperatura de ignición de combustibles condensados en aire, la extinción, y en general cómo hacer fuego, cómo mantenerlo y cómo apagarlo. Luego se exponen las características de las llamas: según el tipo de mezcla, según el tipo de flujo, según su posición relativa a las paredes, según su temperatura, según su color, etc. Finalmente se estudian los quemadores como soporte para la realización práctica de la combustión controlada, haciendo un análisis empírico de las reglas usadas en el diseño de quemadores de gas domésticos.

El Cap. 16, Procesos de combustión: modelos, no se limita como en la mayoría de los textos de Termodinámica para ingenieros a calcular balances másicos y energéticos, e incluso la composición de los productos, el poder calorífico y la temperatura de combustión adiabática. Se ha tratado aquí de llegar al modelizado de los procesos termo-difusivos y cinético-químicos en la combustión (modelo de Semenov, modelo de Burke-Shumann, modelo de Mallard, etc). Aun así, hay que reconocer que no se ha podido evitar la inclusión de descripciones fenomenológicas en este capítulo que pretendía ser teórico.

En el Cap. 17, Máquinas térmicas de potencia, se estudian los principales métodos de producción de trabajo (motores y centrales). Puede parecer que la teoría termodinámica necesaria para comprender este capítulo es muy elemental (ya se explicaron los procesos cíclicos y las máquinas de Carnot en el Cap. 3), y que por tanto este capítulo aparece muy retrasado en la obra, pero me parece que su carácter marcadamente descriptivo (nótese la escasa formulación que lo acompaña) no justificaría un puesto más adelantado. Por otra parte, si previamente se han estudiado los procesos de combustión, creo que se puede comprender mejor la problemática de los motores térmicos reales: qué limita su tamaño, qué limita su temperatura máxima, qué limita su régimen, etc., e incluso se pueden abordar algunos problemas prácticos de combustión en motores. Finalmente, se incluye un estudio de la problemática de la generación conjunta de trabajo y calor (cogeneración).

En el Cap. 18, Máquinas térmicas de refrigeración, se estudia la producción de frío (frigoríficos), incluyendo la refrigeración criogénica. Finalmente, se analiza aquí la problemática de las bombas de calor, ya que, aunque en muchos casos no se utilicen con el objetivo de refrigerar un sistema, su funcionamiento es en todos los casos similar al de los frigoríficos y no al de los motores.

En el Cap. 19, Recursos energéticos y contaminación, se considera de un modo eminentemente descriptivo la problemática de la utilización de la energía. A este respecto, creo firmemente que cada vez va a ser mayor la demanda de expertos en Termodinámica para el tratamiento de residuos y lucha contra la contaminación, en lugar de para la producción de potencia, calor y frío. Se trata con detalle la conversión de unos tipos de energía a otros y de la problemática del almacenamiento, particularmente de la energía térmica. Se finaliza dando unas ideas sobre contaminación ambiental y procedimientos para luchar en su contra; aunque el lenguaje utilizado aquí resulte informal y ligero, es una de las partes preparadas con más entusiasmo.

En el Cap. 20, Proyectos termotécnicos, se dan algunas ideas sobre el diseño conceptual y los condicionantes económicos que surgen a la hora de proyectar instalaciones, equipos y, en general, sistemas térmicos. Espero que esto sirva para encauzar trabajos de una envergadura superior a los problemas de clase, tales como proyectos trimestrales en los cursos de Termodinámica aplicada del segundo ciclo y cursos de Doctorado, e incluso proyectos de ámbito térmico de fin de carrera.

En el Cap. 21, Metrología térmica, se estudia con bastante detalle toda la problemática de la medida y la instrumentación de ámbito térmico, y muy particularmente la termometría, poniendo especial énfasis en los procedimientos más avanzados, entre los que destaca la

termometría infrarroja. Además de la termometría, se trata con detalle la calorimetría, y en particular la medida de capacidades térmicas, para lo que se ha juzgado necesario adentrarse en la teoría atómico-molecular de la materia, justo como se ha empezado este libro, lo que espero que contribuya a resaltar el aspecto iterativo del método científico.

Completan esta obra una sucinta historia de la Termodinámica (Apéndice 1), una recopilación de los símbolos y de las herramientas matemáticas más características usadas en el desarrollo de la teoría o los problemas (Apéndice 2), y unas breves tablas y gráficos de propiedades de las sustancias más comunes (Apéndice 3).

Sobre los problemas propuestos

Al final de cada capítulo se presenta una serie de problemas, eminentemente prácticos, acompañados todos ellos de sus respectivas soluciones. Gran parte de ellos son originales y corresponden a los exámenes propuestos por el autor a sus alumnos.

Además de las consideraciones sobre cómo se enseña a resolver los problemas termodinámicos expuestas al hablar sobre el método, se van a resumir aquí las hipótesis generales que se suponen en la práctica y que se han asumido en la redacción de los problemas propuestos, y algunos de los errores más frecuentes detectados en las respuestas de los alumnos.

1. Mientras no se indique otra cosa, se supondrá que existe una atmósfera infinita a $T_o=288\text{ K}$ y $p_o=10^5\text{ Pa}$, y que existe una aceleración gravitatoria constante $g_o=9,80665\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}\approx 10\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.
2. Mientras no se indique otra cosa, se supondrá que las condiciones termodinámicas iniciales y finales de cualquier sistema son de equilibrio con la atmósfera, siempre que sea compatible con los datos del problema.
3. Mientras no se disponga de modelos más adecuados, el comportamiento termodinámico de los sistemas en equilibrio se aproximará por el modelo de gases perfectos o de líquidos perfectos (según su grado de compresibilidad):

$$\rho = \frac{p}{RT} \quad \text{y} \quad u - u_o = c_v(T - T_o) \quad \text{para gases perfectos (definidos por } R \text{ y } c_v)$$

$$\rho = \rho_o \quad \text{y} \quad u - u_o = c(T - T_o) \quad \text{para líquidos y sólidos perfectos (definidos por } \rho_o \text{ y } c)$$

4. Se suponen disponibles los datos siguientes: constantes físicas universales (Tabla A3.1), masas molares, constantes críticas y capacidades térmicas (a bajas presiones) de los gases (Tablas A3.2 y A3.5), propiedades de líquidos y sólidos (Tablas A3.3 y A3.4), diagramas generalizados de compresibilidad (Fig. A3.1), diagrama $h-s$ del agua, diagrama $p-h$ del R-12, diagrama $h-w$ del aire húmedo, entalpías y funciones de Gibbs de formación de sustancias reactantes (Tabla A3.8) y propiedades de combustibles (Tabla A3.9). En el enunciado de un problema no siempre figurarán todos los datos necesarios, y puede que alguno de los que aparecen no sea relevante, como sucede en la práctica.

5. Se suelen usar las siguientes aproximaciones⁵:

$$\theta/^{\circ}\text{C} \equiv (T/\text{K}-273,15) \approx (T/\text{K}-273)$$

$$1 \text{ atm} \equiv 101,325 \text{ kPa} \approx 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ kg/cm}^2 \equiv 98,0665 \text{ kPa} \approx 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ cal}_{\text{th}} \equiv 4,184 \text{ J} \approx 4,2 \text{ J}$$

donde se ha usado (excepcionalmente) kg como unidad de fuerza (la fuerza con que la Tierra atrae a una masa de 1 kg), y se recuerda que $1 \text{ bar} \equiv 100 \text{ kPa}$ y $1 \text{ litro} \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$.

Aunque durante el desarrollo del temario se analizan con más detalle, para resolver los primeros problemas se suponen conocidas algunas conclusiones termodinámicas básicas, como el hecho experimental de que la tendencia natural en la evolución de los sistemas es hacia el estado de equilibrio, que en él la temperatura es uniforme, y la relación $c_p = c_v + R$ para gases a bajas presiones.

Los errores graves más comúnmente detectados en las respuestas de los alumnos han sido: inconsistencia de dimensiones y unidades de las magnitudes (p.e., confundir masa y peso), inconsistencia en los estados de referencia (p.e. poner la temperatura en grados Celsius en lugar de en kelvin, olvidar la presión atmosférica, restar dos energías con nivel de referencia distinto), establecer hipótesis injustificadas (p.e. considerar isoterma un proceso rápido), y sobre todo la falta de control de calidad en las respuestas: grandes errores de bulto (como olvidar un factor de 10^3 o 10^6 al operar con valores de presión o energía), tomar la densidad del aire igual a 1000 kg/m^3 o la del agua igual a 1 kg/m^3 , confundir las ecuaciones para una masa de control con las de un volumen de control estacionario de una entrada y una salida (p.e. $\Delta e = w + q$ con $w + q = \Delta h_t$), equivocarse algún signo en los balances de masa o energía, concluir que un cierto proceso real consume menos energía que el límite mínimo termodinámico, etc.

Querido lector, espero que todas estas precisiones que anteceden sobre el objetivo de este trabajo y sobre el concepto, método y programa que propongo para el aprendizaje de la Termodinámica básica y aplicada, hayan servido para convencer (o, al menos, predisponer a favor) sobre la utilidad de la obra y para justificar mi trabajo en su preparación y el esfuerzo que se requiere para su estudio, que no es poco, aunque he tratado de maximizar el rendimiento y espero que esa inversión resulte muy rentable.

5. Se recuerda que los grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) no deben llamarse grados centígrados, ya que desde 1968 no se definen como la centésima parte de un intervalo dado, del punto de hielo al punto de vapor, que con la nueva definición es $\approx 99,97 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, los kelvin no deben llamarse grados ni poner $^{\circ}\text{K}$, sino K.