© 1995-2025 by Isidoro Martínez

# CAPÍTULO 2. ENERGÍA


Trabajo ..... 2
Trabajo *p*d*V* y trabajo al eje ..... 3
Trabajo eléctrico y otras formas de trabajo ..... 5
Trabajo útil ..... 6
Diagrama *p*-*V* ..... 7
Energía ..... 8
Energía mecánica, energía interna y entalpía ..... 9
Calor. Balance energético de una masa de control ..... 10
Transmisión de calor ..... 13
Calorimetría ..... 15
Modelo de sustancia perfecta ..... 16
Evolución adiabática y sin fricción de un gas perfecto ..... 18
Sistemas abiertos. Balance másico de un volumen de control ..... 22
Balances másico en mezclas ..... 24
Balance energético en sistemas abiertos ..... 25
Balance de cantidad de movimiento en sistemas abiertos ..... 26
Llenado y vaciado de depósitos a presión ..... 30
Volumen de control estacionario con una entrada y una salida ..... 36
Ecuación de Bernoulli generalizada ..... 37
Estado total o de remanso ..... 38
Recapitulación ..... 39
Cuestiones ..... 39
Problemas ..... 40
Experimentos ..... 45


La energía es un concepto relacionado con la posición y el movimiento de las partículas que componen un sistema material, que interesa estudiar por dos motivos principales, uno básico y otro aplicado:

- La energía es una de las pocas magnitudes físicas conservativas, i.e. que ni se puede crear ni destruir en un sistema aislado (lo que se conoce como principio de conservación de la energía o primer principio de la termodinámica).
- La energía puede proporcionar servicios útiles como iluminación artificial, calefacción, cocción de alimentos, movimiento de materiales, transporte de personas y mercancías, comunicaciones y proceso de datos, refrigeración...

El nombre de energía se debe a T. Young (1805), quien lo acuñó para referirse al contenido en *vis viva* (energía cinética) y *vis morta* (energía potencial) adquirido por una masa al realizar trabajo sobre ella. En este capítulo se va a analizar el balance energético de sistemas genéricos, su relación con el trabajo y el calor que puedan transmitirse a través de la frontera del sistema, el balance másico en sistemas de flujo (incluyendo mezclas), y una de las aplicaciones más generales de la conservación de energía en el flujo de un fluido: la ecuación de Bernoulli.

Advertimos antes de nada, de que la energía en sí no interesa tanto como la energía utilizable, que es una combinación de la energía y la entropía, que se llama exergía, y que se estudia en el capítulo siguiente. Es esta energía utilizable (i.e. la capacidad de producir trabajo u otro cambio), su escasez y dificultad de aprovisionamiento, y sus efectos secundarios dañinos (contaminación, accidentes), lo que realmente preocupa a la sociedad actual y hace que los temas de política energética estén en candelero, de manera análoga al problema del agua utilizable (para bebida o para riego), y no del agua en general, pues la cantidad de agua bruta en la Tierra permanece también invariable desde hace miles de millones de años.

## Trabajo

En lugar de empezar describiendo qué es la energía (e.g. teorema de Noether-1918), qué formas de energía hay (cinética, potencial, elástica, química, nuclear, eléctrica, térmica...), para qué sirve la energía, etc., partimos del concepto mecánico de trabajo, $W$, como producto de la fuerza que actúa sobre un punto por el desplazamiento del mismo, $W \equiv \int F \cdot \mathrm{d}x$, recordando que tanto la fuerza como el desplazamiento son magnitudes vectoriales, y el trabajo es un escalar (la integral de camino del producto escalar de esos dos vectores). En termodinámica sólo se tienen en cuenta para este trabajo mecánico las fuerzas de contacto (i.e. las de superficie) y no las volumétricas; de estas últimas sólo se considera la fuerza gravitatoria, que se contabiliza como energía potencial en un campo de fuerzas estacionario, y no se incluye en $W = \int F \cdot \mathrm{d}x$. Pese a que el trabajo es una integral entre dos estados, dependiente del camino o evolución que se siga, y por tanto no es una función de estado (sólo las fuerzas conservativas dan lugar a trabajos independientes del camino), en este libro se va a usar la nomenclatura $\mathrm{d}W = F \cdot \mathrm{d}x$ para referirse a una cantidad de trabajo infinitesimal, y no $\delta W = F \cdot \mathrm{d}x$ como hacen otros autores.

En termodinámica no se consideran sistemas puntuales, y la integral del trabajo debe extenderse a todos los puntos de la frontera del sistema; aún más, se va a restringir a la frontera impermeable (el trabajo en la frontera permeable se contabilizará aparte). Otra diferencia es que la termodinámica sólo considera el trabajo de las fuerzas de superficie (en la frontera) y no las fuerzas volumétricas como el peso, que se contabilizan como variaciones de energía potencial y no como trabajo. Por último, para evitar ambigüedades en el caso de que la frontera sea disipativa, se tomará el límite interior de la frontera, quedando por tanto la definición de **trabajo termodinámico** como:

| | | |
|---|---|---|
| Trabajo termodinámico: | $W \equiv -\int_{\substack{\text{frontera}\\ \text{impermeable}}} \vec{F}_{\text{int}} \cdot d\vec{r} = \int_{\substack{\text{frontera impermeable}\\ \text{no disipativa}}} \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}$ | (2.1) |

Ejercicio 2.1. ¿Se transmite trabajo cuando se aprieta la mano sobre la mesa, con deslizamiento de la mano?

Solución. No, no se transmite; la mano hace trabajo pero la mesa no lo recibe. La idea intuitiva es que hay que hacer trabajo para mover la mano apretada sobre la mesa, pero la mesa no recibe trabajo puesto que, aunque la mesa ha de ejercer una fuerza igual y contraria a la que le hace la

mano (tercera ley de Newton), el desplazamiento de la frontera interior (mesa) es nulo, no así el de la frontera exterior (mano); por eso sólo es aplicable la primera igualdad de (2.1) y no la segunda.

El trabajo que sale de la mano (y no entra en la mesa) da lugar a una pérdida de energía mecánica por fricción que tiende a aumentar localmente la temperatura por conversión de la energía microscópica de deformación elastoplástica de la interfase en energía cinética microscópica local, lo que comúnmente se llama 'generación de calor'. Esa energía térmica (que no calor) debida a la fricción, se disipa por transmisión de calor (i.e. debido al gradiente de temperatura) hacia dentro y hacia afuera de la interfase, proporcionalmente a las transmisividades térmicas respectivas.

Aunque las integrales que suelen aparecer en termodinámica son muy simples (e.g. del tipo $\int(1/x^a)\mathrm{d}x$) conviene que el alumno repase las ideas básicas del cálculo diferencial e integral, para que le resulten familiares el concepto de integral (suma), diferencial (incremento infinitesimal), derivada (cociente incremental, pendiente), etc.

Nótese que, con los signos puestos en (1.1), el trabajo es positivo si el desplazamiento es hacia el interior, i.e. si hace entrar energía al sistema. Aunque éste es el criterio de signos recomendado por los organismos científicos internacionales desde 1948, todavía hay autores que usan el convenio decimonónico de considerar trabajo positivo el que hace el sistema (no el que recibe), pues la termodinámica nació en el siglo XIX para producir trabajo a partir del calor (no para consumirlo).

### Trabajo $p\mathrm{d}V$ y trabajo al eje

Hay muchas formas de realizar trabajo sobre un sistema termodinámico (depende del tipo de fuerza aplicada y del tipo de sistema), pero el más importante es el trabajo de compresión / expansión en sistemas fluidos cerrados (i.e. de masa de control, MC), debido al desplazamiento de una fuerza uniforme por unidad de área en la frontera (la presión), el cual se llama 'trabajo $p\mathrm{d}V$' y resulta ser:

| | |
|---|---|
| Trabajo de compresión-expansión para MC (trabajo $p\mathrm{d}V$): | $W \equiv -\int_{\mathrm{MC}} \vec{F}_{\mathrm{int}} \cdot d\vec{r} \xrightarrow{E_{mdf}=0,\,\Delta E_m=0,\,\mathrm{d}F_{\mathrm{int}}=p\mathrm{d}A,\,\nabla p=0} W=-\int p dV$ |

(2.2)

siendo $p$ la presión interior del sistema, que ha de ser uniforme, y $\mathrm{d}V$ la variación de volumen del sistema. No ha de haber más fuerzas que las de presión, tal que, $\mathrm{d}F=p\mathrm{d}A$ y $\iint \mathrm{d}F\mathrm{d}r=\iint p\mathrm{d}A\mathrm{d}r=\int p\mathrm{d}V$, y no ha de variar la energía mecánica del sistema (no se acelere, ni suba o baje, ni se deforme elásticamente ninguna pieza interior, etc.).

Ejercicio 2.2. Dentro de un cilindro horizontal de 10 cm de diámetro hay un émbolo que encierra 1 L de aire en equilibrio con el exterior. Calcular el trabajo que hay que hacer para empujar el émbolo hasta reducir el volumen del gas a la mitad.

Solución. Empezamos haciendo un esquema representativo del sistema, los estados y la evolución.

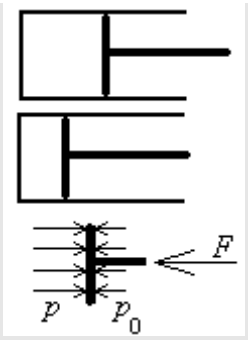



Fig. E2.2. Esquema de la configuración, mostrando el proceso y las fuerzas sobre el pistón.

La elección de sistema termodinámico es libre; la hace el observador. Si elegimos como sistema el émbolo, en un instante genérico el balance de fuerzas (también llamado balance de momento o de cantidad de movimiento), en su componente longitudinal que es la única que importa aquí, será:

$$m_E \ddot{x} = pA - p_0 A - F - F_f$$

Ahora se introducen las hipótesis simplificadoras: movimiento lento y sin fricción. El término de la izquierda, la aceleración del émbolo, será despreciable (ni siquiera nos indican la masa del émbolo). El primer término de la derecha es la fuerza que hace el gas encerrado, que irá incrementándose durante el proceso ya que, si el movimiento es lento, podremos suponer que el proceso es isotermo (tiene tiempo de alcanzar el equilibrio térmico a cada paso), y de la ecuación de los gases ideales, $pV=mRT$, se concluye que $pV$=cte. El segundo término de la derecha es la fuerza que hace el aire atmosférico, que se supone a presión constante $p_0$; hay que tener cuidado de no olvidar este término (fallo muy corriente en principiantes). El tercer término de la derecha es la fuerza con la que tenemos que empujar el émbolo (la fuerza que hay que hacer), y el último término es la fuerza de rozamiento con las paredes del cilindro, que supondremos despreciable (el enunciado no da información al respecto). Nótese la elección de signos en la ecuación anterior, donde se ha considerado la dirección positiva del eje $x$ hacia la derecha.

El trabajo que hay que aportar será pues:

$$W_F = \int F \cdot \mathrm{d}s = -\int (p - p_0) A \mathrm{d}x = -\int (p - p_0) \mathrm{d}V = -\int \left( p_0 \frac{V_0}{V} - p_0 \right) \mathrm{d}V =$$

$$= -p_0 V_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + p_0 (V_1 - V_0) = p_0 V_0 \left( \ln \frac{V_0}{V_1} - \left( 1 - \frac{V_1}{V_0} \right) \right) = 10^5 \cdot 10^{-3} \left( \ln 2 - \frac{1}{2} \right) = 19 \text{ J}$$

Nótese que se ha empezado poniendo d$s$ para el desplazamiento, para evitar poner –d$x$ al principio, lo cual se ha hecho después, y se ha sustituido $F$ por su expresión anterior. Hay que llevar cuidado con los signos; $W_F$ es el trabajo que hace la fuerza $F$, pero el gas recibe más trabajo (¿cuánto? 69 J).

Además del trabajo de compresión / expansión en sistemas cerrados, aparece a menudo en los problemas de ingeniería térmica el trabajo de compresión / expansión a través de ejes en sistemas de flujo de fluidos,

que se contabiliza como la integral del par motor $M$ por el desplazamiento angular $\mathrm{d}\theta$, o más corrientemente en función de la velocidad angular $\omega$, $W=\int M\mathrm{d}\theta=\int M\omega\mathrm{d}t$.

Ejercicio 2.3. Calcular el trabajo comunicado a 1 L de agua por un agitador que gira a 3000 rpm con un par resistente de 1 N·m.

Solución. Empezamos haciendo un esquema representativo del sistema.

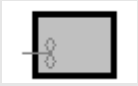


Fig. E2.3. Esquema de la configuración.

Se trata de trabajo al eje, i.e. el volumen del sistema (el agua) no varía y por tanto no hay $-p\mathrm{d}V$. El trabajo comunicado será $W=\int M\omega\mathrm{d}t$, con $M$=1 N·m y $\omega=2\pi 3000/60=314$ rad/s; es decir, el agua recibe una potencia de $\dot{W}=M\omega=314$ W, y por tanto un trabajo de 314 J cada segundo.

Nótese que el agua aumentará su temperatura (i.e. se calentará) sin recibir calor, por disipación interna de energía cinética por fricción viscosa. ¿A qué velocidad se calentaría? ¿Hasta qué temperatura se llegaría?

## Trabajo eléctrico y otras formas de trabajo

Otros tipos de trabajo de interés son el trabajo necesario para acelerar una masa $m$, $W=\int m\ddot{x}\mathrm{d}x=\Delta\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$, el trabajo necesario para elevar una masa en el campo de fuerzas gravitatorio, $W=\int mg\mathrm{d}z=\Delta(mgz)$, el trabajo necesario para cargar un muelle, $W=\int k\left(x-x_\mathrm{n}\right)dx=\Delta\left(\frac{1}{2}k\left(x-x_\mathrm{n}\right)^2\right)$, siendo $x_\mathrm{n}$ su longitud natural (no deflectado), y el trabajo necesario para hacer circular una corriente eléctrica $I$ a través de una resistencia $R$ mediante una diferencia de potencial $V$, $W=\int V(t)I(t)\mathrm{d}t=\int V^2/R\mathrm{d}t=\int I^2R\mathrm{d}t$; conviene recordar que la diferencia de potencial es el trabajo necesario para llevar la unidad de carga de un punto a otro.

Ejercicio 2.4. Cuando se conecta a la red una resistencia eléctrica de 1 kW sumergida en un litro de agua, ¿qué tipo de energía recibe el sistema: calor o trabajo?

Solución. Obsérvese el esquema. Si elegimos como sistema el agua, recibirá 1 kW de calor, por transmisión de calor desde la resistencia calienta al agua fría. Pero si elegimos como sistema todo el contenido del recipiente, i.e. agua más resistencia eléctrica, recibirá 1 kW de trabajo eléctrico ($VI=I^2R=V^2/R$), que se disipa en la resistencia por efecto Joule.

Fig. E2.4. Esquema de la configuración con resistencia eléctrica.

Conviene comparar los trabajos involucrados en un sistema cilindro-émbolo que encierra un gas, con los correspondientes a un sistema elástico (e.g. un cilindro de goma que sustituyera al gas encerrado). Suponiendo que inicialmente ambos sistemas están en equilibrio (el aire en un cilindro horizontal a presión ambiente, y la goma no deflectada), al comprimir lentamente con el émbolo, ambos sistemas recibirían un trabajo $\int F \cdot \mathrm{d}x$, que se almacenaría en la goma pero se disiparía al entorno en forma de calor en el caso del aire comprimido; al expandirlo, la primera diferencia es que habría que pegar el émbolo a la goma para que tirase de ella, pero es que además, el trabajo realizado por el agente externo al tirar, se almacenaría en la goma, como al comprimir (han variado los dos signos, el de la fuerza y el de su desplazamiento), pero el gas no recibe trabajo sino que lo da, y la suma del trabajo que da el gas más el realizado por el agente externo tirando del émbolo, van a parar al ambiente.

En resumen, si el trabajo que recibe un sistema puede aumentar su energía mecánica (cinética, potencial, elástica), y separamos la energía mecánica degradada por fricción, $E_{\mathrm{mdf}}$, de las energías cinética del centro de masas, vemos que el trabajo que recibe un sistema (dejando aparte el trabajo eléctrico) puede desglosarse en:

| | |
|---|---|
| Trabajos mecánicos: | $W \equiv -\int_{\mathrm{MC}} \vec{F}_{\mathrm{int}} \cdot d\vec{r} = -\int p dV + \Delta E_{\mathrm{m}} + E_{\mathrm{mdf}}$ (2.3) |

que en realidad es la definición de $E_{\mathrm{mdf}}$. A veces, sobre todo en los sistemas de flujo estacionario que se ven más abajo, se usa $w$ (uve doble minúscula; no confundir con la letra griega omega) para designar el trabajo por unidad de masa del sistema (para masa de control) o por unidad de masa procesada (para volumen de control), usándose en ambos casos como unidad el J/kg y no el W/(kg/s) aunque es lo mismo. A propósito de unidades, apenas hay irregularidades en el uso de unidades para el trabajo de cualquier tipo (con la excepción de que en electricidad se usa a veces el kWh (1 kWh≡3,6 MJ, en ingeniería nuclear se usa el electronvoltio (1 eV=$1.6 \cdot 10^{-19}$ J), y para la potencia mecánica de motores térmicos hay quien todavía usa el 'caballo' en diferentes acepciones regionales (1 CV ≈ 1 HP ≈ 740 W). Al trabajo por unidad de tiempo se le llama potencia mecánica o eléctrica (o simplemente potencia, si no cabe confusión), y se representa por $\dot{W} \equiv dW/dt$ (o a veces por $P$, pues no es fácil distinguir entre la $\dot{W}$ de la potencia y la W de vatio, como entre la $V$ de voltaje y la V de voltio; incluso pudiera confundirse la $W$ de trabajo con la W de vatio, o la $m$ de masa con la m de metro...).

## Trabajo útil

En la práctica, resulta muy conveniente separar en dos partes el trabajo que recibe o realiza un sistema en presencia de un ambiente infinito: la parte que es debida a la presión ambiente (atmosférica, oceánica), y el resto, debido a que la primera parte es un proceso natural que se considera como recurso gratuito, mientras que el resto se realiza artificialmente (recuérdese que, salve indicación expresa, se supone que todo sistema termodinámico está inmerso en un ambiente 'terrestre', que supondremos de presión y temperatura fijas, $p_0$ y $T_0$, con valores por defecto $p_0$=100 kPa y $T_0$=288 K). Llamando trabajo útil (que habrá que aportar o podrá obtenerse) a la parte no-atmosférica, se tendrá:

| Trabajo útil | $W_u \equiv W + p_0 \Delta V$ | (2.4) |
|---|---|---|

siempre y cuando se desprecien las pequeñas variaciones de la presión exterior en la frontera del sistema debidas al movimiento del aire atmosférico (i.e. que la presión dinámica sea despreciable frente a la media atmosférica).

Ejercicio 2.5. Dentro de un cilindro horizontal de 10 cm de diámetro hay un émbolo que encierra 1 L de aire al doble de la presión ambiente. Calcular el trabajo útil obtenible en la expansión hasta la presión ambiente.

Solución. Empezamos haciendo un esquema representativo del sistema, los estados y la evolución. Se trata casi de la evolución opuesta a la del ejercicio 2.1. Si se ha hecho ya el E2.1, estaría uno tentado a concluir rápidamente que el trabajo útil va a ser los 31 J de allí (allí había que aportarlos, y aquí se extraerían).

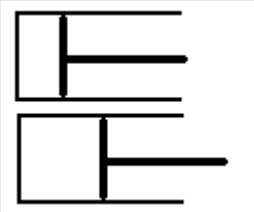


Fig. E2.3. Esquema de la configuración.

Si suponemos que la expansión es lenta y sin fricción, y aplicamos (2.4), obtenemos:

$$W_u \equiv W + p_0 \Delta V = -\int p \mathrm{d}V + p_0 \Delta V = -\int p_1 \frac{V_1}{V} \mathrm{d}V + p_0 \Delta V = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + p_0 \left( V_2 - V_1 \right)$$

y sustituyendo valores, $W_u = -p_1 V_1 \ln(V_2/V_1) + p_0 (V_2 - V_1) = -2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \ln 2 + 10^5 \cdot (2 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}) = -138 + 100 = 38$ J. Comparando con el ejercicio 2.1 vemos que aquí el gas encerrado realiza un trabajo de 138 J: 100 contra la atmósfera y 38 J utilizables para algún servicio (e.g. empujar), mientras que allí el gas recibía 69 J: 31 J proporcionados por el empujador, y 38 por la atmósfera. La diferencia se debe a que aquí el litro está a 200 kPa y allí a 100 kPa. Tal vez hubiera sido conveniente en ambos casos usar el subíndice 1 para el estado inicial (esté o no en equilibrio con el ambiente), y usar el subíndice 2 para el estado final (o subíndices literales en vez de numéricos).

## Diagrama *p*-*V*

Para los procesos termodinámicos en los que el trabajo es $W = -\int p \mathrm{d}V$, suele ser de gran ayuda la representación de los procesos en un diagrama cartesiano en el que en abscisas se pone el volumen y en ordenadas la presión. Con el modelo de gas perfecto, los procesos básicos de interés son el proceso isotermo, $pV$=cte., que corresponderá a un trozo de rama de hipérbola equilátera (Fig. 2.1), los procesos a volumen constante y a presión constante (que serán paralelos a los ejes), y el proceso isoentrópico (que se estudiará después), $pV^\gamma$=cte. (con $\gamma$=1,40 para el aire y otros gases diatómicos, $\gamma$=1,67 para los gases

monoatómicos, $\gamma$=1,33 para gases triatómicos, etc.), y que corresponderá a un trozo de rama hiperbólica no equilátera, más empinada que la isoterma que pasa por el mismo punto (Fig. 2.1).

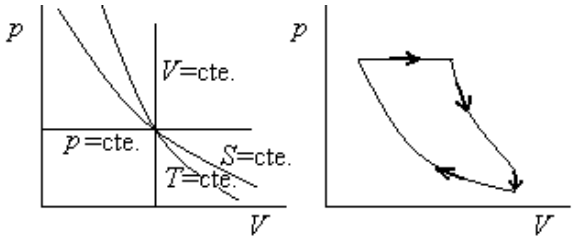



Fig. 2.1. a) Diagrama *p*-*V*, con algunas evoluciones de un gas perfecto. b) Ciclo ideal de un motor Diesel.

Los procesos de mayor interés con gases perfectos pueden representarse en general por la llamada ecuación de los procesos politrópicos de un gas perfecto, $pv^n$=cte., que comprende todas las curvas dibujadas en La Fig. 2.1a): $n$=0 serían las isobaras ($p$=cte.), $n$=1 las isotermas, $n=\gamma$ las adiabáticas reversibles (isoentrópicas), y $n=\infty$ correspondería a las isocoras ($V$=cte.).

## Energía

La energía es inmedible en valor absoluto y sólo interesan variaciones de energía en un sistema, como la variación de energía cinética de una masa en movimiento, y no su energía cinética absoluta, que depende del movimiento relativo del observador y no queda definida hasta no fijar un sistema de referencia. Como el concepto de energía es tan elusivo, nos ceñimos a su definición en términos contables, y definimos la **variación de energía** total de un sistema entre dos estados dados, como el trabajo adiabático (i.e. sin efectos térmicos a través de la frontera), que sería necesario hacer para pasar de un estado a otro; i.e.:

| Definición de energía (MC) | $\Delta E \equiv W\|_{Q=0}$ | (2.5) |
|---|---|---|

La adiabaticidad se representa en (2.5) por el subíndice $Q$=0 como recordatorio de que adiabático quiere decir sin flujo de calor, aunque todavía no se ha definido $Q$ (basta con reconocer que en la práctica existen procedimientos que consiguen aislamientos térmicos adecuados). El hecho de que, siendo el trabajo una integral de camino, el trabajo adiabático no dependa del camino sino sólo de los estados inicial y final (i.e. que la energía es función de estado), es una de las formas que puede adoptar el Primer Principio de la termodinámica. Conviene asociar siempre la energía a la masa del sistema, i.e. a la energía almacenada dentro del sistema. En un sistema aislado, todo tipo de energía almacenada (térmica, química, cinética, elástica, eléctrica...) está asociada a las posiciones y velocidades de las partículas microscópicas que lo integran (pues ya no hay más grados de libertad; las aceleraciones y derivadas superiores no son variables independientes). En un sistema cerrado (masa de control), basta considerar dos tipos de interacciones energéticas a través de la frontera (impermeable): el trabajo de desplazamiento de la frontera (y sus equivalentes, como el trabajo eléctrico), y el calor o flujo de energía térmica debido a un gradiente de temperatura en la frontera, que se verá más abajo. Es decir:

| Energía | |
|---|---|
| Almacenada en el sistema | Que fluye por la frontera impermeable |
| Energía potencial (posiciones relativas de las partículas) | Trabajo (desplazamiento de la frontera) |
| Energía cinética (movimientos relativos de las partículas) | Calor (gradiente térmico en la frontera) |

En un sistema abierto al flujo de masas, hay que considerar también el flujo de energía que transporta la masa que entra o sale, como se verá posteriormente.

En el SI se usa el julio como unidad para todo tipo de energía: mecánica, térmica, química, nuclear… En electricidad se usa a veces el kWh (1 kWh≡3,6 MJ), y en energía nuclear el electronvoltio (1 eV=1.602·$10^{-19}$ J), pero para las energías químicas y térmicas la variedad de unidades que uno puede encontrarse es enorme (y además son distintas en distintas partes del mundo). Aunque tenga las mismas dimensiones, no debe usarse el N·m como unidad de energía (se usa como unidad de momento de fuerzas). Análogamente, para todo tipo de potencias debe usarse el vatio, W, y no el J/s.

Aunque en este curso de termodinámica no se hace uso de la física cuántica, hay que mencionar que fue la termodinámica la que dio origen a la física cuántica, con la hipótesis de Planck sobre la cuantización de la energía para explicar la radiación térmica (las dos aportaciones más relevantes de la física cuántica son: la cuantización de las variables medibles, y la dualidad onda-corpúsculo).

Por último, repárese en que, dados dos estados de una masa de control, sólo se puede pasar adiabáticamente de uno a otro en una dirección (en la de aumento de energía según (2.5)) y no en dirección contraria (extrayendo energía), lo que constituye uno de los enunciados del Segundo Principio de la termodinámica, que se estudiará en el capítulo siguiente.

### Energía mecánica, energía interna y entalpía

La energía total puede considerarse compuesta de varios sumandos (cinética, potencial, elástica, química, nuclear, térmica...), el más importante de los cuales en termodinámica es el denominado energía interna térmica, asociado a la temperatura del sistema (no linealmente). De momento, sin embargo, sólo segregaremos de la energía total $E$ las energías mecánicas macroscópicas $E_m$ (que para sólidos no elásticos y fluidos se reduce a la cinética, $\frac{1}{2}mv^2$, más la potencial, $mgz$), y al resto le llamaremos **energía interna** $U$ (que incluye no sólo la energía térmica), y que se define como:

| | | |
|---|---|---|
| Definición de energía interna | $\Delta U \equiv \Delta E - \Delta E_m \overset{\text{Sistema no elástico}}{=} \Delta E - \Delta\left(\frac{1}{2}mv^2\right) - \Delta(mgz)$ | (2.6) |

Relacionado con la energía interna, $U$, aparece con tanta frecuencia en el estudio de la Termodinámica la combinación $U+pV$, que es conveniente darle símbolo y nombre propios, $H$ y **entalpía**, respectivamente, como se hace en (2.7), donde se presenta también la entalpía específica (i.e. por unidad de masa, aunque también se usarán las mismas letras minúsculas para los valores molares, si no hay confusión posible; nótese que $v=1/\rho$ sólo vale para el volumen por unidad de masa y no para el volumen por unidad de cantidad de sustancia).

| | | |
|---|---|---|
| Definición de entalpía | $H \equiv U+pV,\ h \equiv u+pv \equiv u+p/\rho$ | (2.7) |

La entalpía aparece más en procesos a presión constante (la mayoría en ingeniería), y la energía interna en procesos a volumen constante.

Como ya se indicó en el capítulo anterior, todas las funciones energéticas, aunque son funciones de estado, necesitan de un valor de referencia para poder adjudicarles un valor absoluto, ya que sólo se pueden medir sus incrementos, según la definición (1.5). Una referencia usual en procesos gaseosos es el límite $u=h=0$ en el límite $T=0$ K. Para líquidos, y sobre todo si se contemplan cambios de fase, puede tomarse como referencia $u=0$ para el estado líquido en el punto triple (ya no vale $h=0$ sino $h=0+pv$, aunque la diferencia suele despreciarse), o $h=0$ para el estado líquido en el punto de ebullición normal, o $h=0$ para el estado líquido a 233 K (como usa la Sociedad Americana ASHRAE, por coincidir –40 ºC=–40 ºF), o $h=200$ kJ/kg para el estado líquido a 0 ºC (como usan el Instituto Internacional de Refrigeración, IIR, etc. , aunque estas últimas referencias no son aplicables a sustancias que no puedan presentar fase líquida en esas condiciones.

## Calor. Balance energético de una masa de control

Siguiendo con la base mecánica del desarrollo termodinámico, una vez definida la variación de energía de un sistema, se define el **calor** como la parte del flujo de energía a través de una frontera impermeable una vez descontado el flujo de energía debido al trabajo (sólo existe calor si hay diferencia de nivel térmico); i.e.:

| Definición de calor | $Q \equiv W\vert_{Q=0} - W$ | (2.8) |
|---|---|---|

o, lo que es lo mismo en base a (2.5):

| Balance energético de un sistema cerrado (MC) | $\Delta E = Q + W$ | (2.9) |
|---|---|---|

que es una de las formas más usadas para enunciar el Primer Principio de la termodinámica, y puede resumirse diciendo que el calor es la parte de la energía que le falta al trabajo para dar una magnitud conservativa en sistemas cerrados, como demostraron experimentalmente en los años 1840 por separado Mayer, Joule y Helmholtz, aunque ya se hablaba de la conservación en la conversión de energía desde Galileo hacia 1600 (e.g. la Academia de Francia decidió ya en 1775 no admitir a estudio más 'inventos' de producción de energía de la nada, los famosos 'motores perpetuos' (de primera especie, pues hasta mucho después se han estado proponiendo 'motores perpetuos de segunda especie', que, aunque no van en contra del Primer Principio, sí van en contra del Segundo Principio, que se verá en el capítulo siguiente).

El balance de energía total (2.9) puede descomponerse con ayuda de (2.3) en un balance de energía mecánica (ecuación de la energía mecánica) y un balance de energía térmica (ecuación de la energía interna):

| Balances energéticos total, mecánico y térmico (MC) | $\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = Q + W \begin{cases} \Delta E_m = W - E_{mdf} + \int p\mathrm{d}V \\ \Delta U = Q + E_{mdf} - \int p\mathrm{d}V \end{cases}$ | (2.10) |
|---|---|---|

Como ya se ha dicho para el trabajo infinitesimal, d$W$, vamos a usar la misma 'd' de la diferencial de energía, d$E$, que para un flujo infinitesimal de calor, d$Q$, escribiendo por tanto (2.9) en un proceso

infinitesimal como d$E$=d$W$+d$Q$, en lugar de d$E$=$\delta W$+$\delta Q$. Nótese que, en ningún caso se debe escribir $\Delta E$=$\Delta W$+$\Delta Q$ pues $W$ y $Q$ sí son magnitudes absolutas que no dependen de ninguna elección de referencia, no así para la energía (y demás variables asociadas, como la energía interna o la entalpía).

Tanto el calor como el trabajo sólo están definidos en termodinámica como flujos de energía a través de fronteras impermeables, así que es una redundancia decir 'calor que fluye' o 'trabajo que fluye' (o 'flujo de trabajo' o 'flujo de calor', si se refieren a la cantidad y no a su celeridad), porque ambos no pueden estar almacenados; lo que se almacena es energía mecánica o energía térmica. Sin embargo, en el lenguaje científico-técnico se usa el término 'flujo de calor' como abreviación de 'flujo de calor por unidad de tiempo', e incluso como abreviación de 'flujo de calor por unidad de tiempo y de superficie'. En el lenguaje vulgar se usan expresiones comunes como 'hace calor', pero en termodinámica hay que ser riguroso y no decir cosas como 'el contenido de calor', reminiscencia de cuando en el siglo XVII se creía que el calor era una sustancia (llamada calórico).

Hay que hacer notar finalmente que, dados dos estados térmicos de un sistema, con (2.8) se puede saber cuánta energía ha recibido, pero no el camino que llevó de uno a otro; e.g., si se sabe que un litro de agua ha pasado de 15 ºC a 20 ºC, no se puede saber si ha sido por transmisión de calor o por transmisión de trabajo mediante un agitador (ésta es la razón de no llamar 'calor específico' al calor necesario para elevar la unidad de masa una unidad de temperatura; el mismo valor se obtendría si en vez de dar calor se usara un agitador).

Ejercicio 2.6. Dentro de un cilindro vertical de 25 cm de diámetro hay dióxido de carbono limitado superiormente por un émbolo que mantiene la presión interior en 120 kPa. Inicialmente el émbolo está a 0,5 m de altura sobre el fondo del cilindro, y el gas a 15 ºC. Entonces se conecta a 220 V una resistencia eléctrica en el interior, observándose que al cabo de 3 minutos el volumen ha aumentado un 50%. Suponiendo que se puedan despreciar las pérdidas de calor por todas las paredes y la fricción del émbolo, se pide:

a) Plantear el balance energético del gas, y de la resistencia eléctrica.
b) Temperatura final del gas.
c) Trabajo que realiza o recibe el gas.
d) Valor numérico de cada término del balance energético del gas, y de la resistencia eléctrica.

Solución. Empezamos haciendo un esquema representativo del sistema, los estados y la evolución.

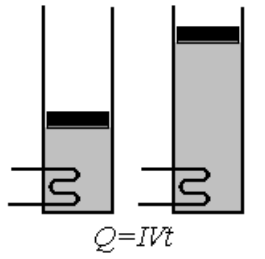


Fig. E2.6. Esquema de la configuración.

La elección de sistema termodinámico es libre; la hace el observador. Si elegimos como sistema el gas encerrado, su balance energético será:

$$\Delta E = W + Q, \quad mc_v\left(T_2 - T_1\right) = -\int pdV + IVt \quad mc_v\left(T_2 - T_1\right) = -p\left(V_2 - V_1\right) + \frac{V^2 t}{R}$$

Si ahora elegimos como sistema la resistencia eléctrica, su balance energético será:

$$\Delta E = W + Q, \quad m_{ele}c_{ele}\left(T_{2_{ele}} - T_{1_{ele}}\right) = IVt + Q_{ele}, \quad 0 = IVt + Q_{ele}$$

i.e. la resistencia eléctrica recibe trabajo del exterior y cede calor al exterior, pues la energía almacenada durante su propio calentamiento será muy pequeña (una estimación de orden de magnitud enseña que para una resistencia de 1 g calentándose 200 ºC tan sólo almacena 0.1 kJ de energía interna).

Como el proceso es isobárico, el modelo de gas ideal da:

$$pV = mRT, \quad T_2 = T_1\frac{V_2}{V_1} = 288\frac{1,5V_1}{V_1} = 432 \text{ K} \quad (158\ ^{\circ}\text{C})$$

Nótese que esta temperatura es independiente de las posibles fugas de calor. En cuanto al trabajo que da el gas::

$$W = -\int pdV = -p\left(V_2 - V_1\right) = -p\left(1,5-1\right)\frac{\pi D^2 z_1}{4} = -120\cdot 10^3\left(1,5-1\right)\frac{\pi\cdot 0,25^2\cdot 0,5}{4} = -1470 \text{ J}$$

i.e. el gas realiza un trabajo de 1470 J sobre su entorno, la mayor parte (1230 J) contra la atmósfera (y no para elevar el émbolo, pese a ser tan pesado):

$$W_0 = -\int p_0 dV_0 = \int p_0 \mathrm{d}V = p_0\left(V_2 - V_1\right) = 100\cdot 10^3\left(1,5-1\right)\frac{\pi\cdot 0,25^2\cdot 0,5}{4} = 1230 \text{ J}$$

$$\Delta E_P = m_P g\Delta z = \frac{m_P g}{A}A\Delta z = \Delta p\Delta V = 245 \text{ J}$$

Podemos calcular la masa del émbolo y la masa de gas encerrado:

$$m_P = \frac{\frac{\pi D^2}{4}\Delta p}{g} = \frac{\frac{\pi\cdot 0.25^2}{4}\left(120-100\right)\cdot 10^3}{9.8} = 100 \text{ kg}$$

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{p_1\frac{\pi D^2 z_1}{4}}{\frac{R_u}{M}T_1} = \frac{120\cdot 10^3\frac{\pi\cdot 0.25^2\cdot 0.5}{4}}{\frac{8.3}{0.044}288} = 0.054 \text{ kg}$$

Los valores numéricos de cada término en los balances energéticos del gas y de la resistencia serán los siguientes. Energía almacenada en el gas:

$$mc_v\left(T_2-T_1\right)=m\left(c_p-R\right)\left(T_2-T_1\right)=0.054\cdot\left(840-189\right)\cdot\left(432-288\right)=5070\text{ J}$$

Calor que recibe el gas:

$$Q=\Delta E-W=mc_v\left(T_2-T_1\right)-W=5070-(-1470)=6540\text{ J}$$

que coincidirá con la energía disipada por efecto Joule, y permite conocer el valor de la resistencia eléctrica.

$$Q_{ele}=\frac{V^2t}{R}=6540\text{ J},\quad R=\frac{V^2t}{Q_{ele}}=\frac{220^2\cdot3\cdot60}{6540}=1330\ \Omega$$

## Transmisión de calor

Aunque se dice transmisión de calor, se quiere decir 'velocidad de transmisión de calor', $\dot{Q}\equiv dQ/dt$, ya que la palabra calor lleva implícita la de transmisión, pues así se definió $Q$ en (2.8). El estudio de la transmisión de calor es tan importante en todas las ramas de la ciencia y la ingeniería, que, aunque directamente ligado a la termodinámica, suele hacerse en asignaturas distintas, con libros distintos y métodos distintos (el bagaje matemático requerido para el estudio de la transmisión de calor es más avanzado, basado en ecuaciones diferenciales en derivadas parciales y métodos numéricos). Sin embargo, está de moda impartir un curso básico común de ingeniería térmica (incluyendo termodinámica, transmisión de calor, y algo de mecánica de fluidos), y continuar en ciclos superiores dichas asignaturas, a mayor nivel, por separado.

Aunque solamente hay dos mecanismos físicos distintos de transmisión de la energía térmica: a) mediante interacciones de corto alcance (del orden de $10^{-10}$ m, debidas a choques moleculares o acoplamientos vibratorios), y b) mediante interacciones de largo alcance (independiente de la separación, debidas al acoplamiento de los campos electromagnéticos), tradicionalmente se consideran tres modos diferentes de transmisión de calor (conducción, convección y radiación):

- **Conducción (térmica)**. Es la transmisión de calor por contacto material en sistemas inmóviles (sólidos principalmente, ya que es difícil evitar que los fluidos no fluyan cuando transmiten calor). La ley de velocidad para la conducción térmica es la ley de Fourier: $\vec{\dot{Q}}\equiv-kA\nabla T$, que enseña que el flujo de calor es proporcional y contrario (por el signo menos) al gradiente térmico, $\nabla T$, proporcional al área de paso, $A$, y proporcional a la conductividad térmica del material, $k$. El valor de la conductividad puede variar entre $10^{-2}$ W(m·K) para gases y espumas aislantes, hasta $10^{2}$ W(m·K) para metales, siendo los valore más usuales de orden unidad (en el SI). Ver propiedades de sólidos, líquidos y gases en el Apéndice.
- **Convección (térmica)**. Es la transmisión de calor por contacto material en presencia de fluidos en movimiento (sea previamente forzado, o sea generado por las diferencias de temperatura). La

ley de velocidad para la convección térmica es la ley del enfriamiento de Newton: $\dot{Q} \equiv hA(T - T_\infty)$, que no enseña mucho porque, a diferencia de la *k* en conducción, esa *h* no es una propiedad de la materia sino que depende fuertemente de la geometría y el régimen del movimiento fluido, por lo que la ley del enfriamiento de Newton no sirve más que para definir *h*, el llamado coeficiente de convección térmica. En la ley del enfriamiento de Newton, *T* es la temperatura en la pared y $T_\infty$ la temperatura del fluido lejos de la pared, lo que ya indica que este estudio de la transmisión de calor por convección sólo se va a aplicar a superficies sólidas, y de un modo global empírico; en mecánica de fluidos no se hace uso de la ley del enfriamiento de Newton, y se aplica la ecuación de Fourier localmente en cada punto del fluido, interior o en contacto con paredes.

- **Radiación (térmica)**. Es la transmisión de calor sin contacto material, por acoplamiento entre la radiación electromagnética y la materia. La ley de velocidad para el intercambio radiativo térmico es $\dot{Q} = \varepsilon F \sigma A(T - T_\infty)$, que se deduce a partir de la ley de Stefan: $M_{bb}=\sigma T^4$, que enseña que todo cuerpo a temperatura (absoluta) *T*, emite energía electromagnética proporcionalmente a la cuarta potencia de su temperatura (absoluta), siendo la constante de proporcionalidad una constante física universal, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ W.m$^{-2}$.K$^{-4}$, para los cuerpos llamados negros (el subíndice bb se refiere a *black-body*, y el cuerpo negro es un límite termodinámico al que se aproximan algo los cuerpos visiblemente oscuros, pero más las oquedades); *M* es el flujo de energía radiante que emerge de la superficie (se llama exitancia), y por tanto el flujo de calor será el balance neto entre lo que sale (exitancia) y lo que entra (que se llama irradiancia) y provendrá de la exitancia de otras superficies que estén a la vista; $\varepsilon$ y *F* se refieren a factores que limitan el modelo de cuerpo negro (que es el que más absorbe y más emite, y por tanto $0<\varepsilon<1$ y $0<F<1$; $\varepsilon$ es el factor de emisividad y *F* el factor de forma o geométrico).

En el capítulo 10 se estudiará con más detalle la transmisión de calor, pero es fundamental que el alumno de termodinámica tenga presente desde el primer momento que toda la transmisión de calor (que muchas veces es por combinación de conducción, convección y radiación), responde al modelo general:

| | |
|---|---|
| Transmisión de calor en general: | $\dot{Q} \equiv \left.\frac{dE}{dt}\right\|_{W=0} = \left.\frac{dH}{dt}\right\|_p \equiv KA\Delta T$ |

(2.11)

que indica que el flujo de calor, $\dot{Q}$, es siempre debido a una diferencia espacial de temperatura, $\Delta T$, aumenta proporcionalmente con ella y con el área por la que fluye, *A*, y depende de un coeficiente de conductancia térmica global *K* (función de las conductividades de los materiales, de los flujos de fluidos, emisividades, etc.). Si se quiere aumentar la transmisión de calor, o se aumenta el salto térmico $\Delta T$, o el área de contacto *A*, o la conductancia *K* (poniendo materiales más conductores, o fluidos a más velocidad, o pintando de negro la superficie), o una combinación de ellos.

Ejercicio 2.7. Con un pequeño calentador de 1 kW sumergido en un cazo con agua ésta pasa de 80 ºC a 85 ºC en un minuto, momento en el que se desconecta el calentador y el agua vuelve a 80 ºC en un minuto, estando el ambiente a 20 ºC. Se pide:

a) Balance energético del agua, indicando las hipótesis asumidas.
b) Masa de agua.
c) Flujo de calor al ambiente.

Solución. Suponiendo líquido perfecto y despreciando la masa evaporada, el balance energético (masa de control), $\Delta E=W+Q$, se puede poner como $mc\Delta T=0+Q_e-Q_p$, siendo $m$ la masa (desconocida), $c$=4200 J/(kg·K) la capacidad térmica del agua (tabla de líquidos), $\Delta T$ será +5 ºC en el primer proceso (calentamiento) y −5 ºC en el segundo (enfriamiento), $Q_e$ el calor que le llega desde la resistencia eléctrica, y $Q_p$ las pérdidas por las paredes al ambiente (valor también desconocido). Estas dos incógnitas, $m$ y $Q_p$, se obtienen de los dos balances energéticos: para el calentamiento $mc\Delta T=0+Q_e-Q_p$, y para el enfriamiento $-mc\Delta T=0+0-Q_p$. Sustituyendo valores: $m\cdot 4200\cdot 5=1000\cdot 60-Q_p$ y $-m\cdot 4200\cdot 5=-Q_p$, se llega a que $m$=1,44 kg y $Q_p$=30 kJ.

Nótese que se ha supuesto que las pérdidas son las mismas durante el calentamiento que durante el enfriamiento, para lo cual ha de ser $Q_p=\int KA(T-T_{amb})dt$ el mismo en ambos casos, cosa que es bastante aproximada en este problema donde las temperaturas evolucionan entre los mismos valores durante el mismo tiempo (aún así, sólo coinciden en la aproximación lineal, pues el perfil $T(t)$ sería convexo durante el calentamiento y cóncavo durante el enfriamiento).

El flujo de calor al ambiente, $\dot{Q}\equiv KA(T-T_{amb})$, puede calcularse a partir del balance energético, como se va a hacer aquí, o a partir de estimaciones o medidas de la conductancia térmica $K$, y del área de contacto $A$. El valor medio será $\dot{Q}\equiv Q_p/\Delta t=30000/60=500$ W, lo que, si tomamos un valor medio del salto térmico de $\Delta T$=60 ºC y un área de contacto de $A$=0,1 m$^2$, correspondería a una conductancia de valor $K$=500/(0,1·60)=83 W/(m$^2$·K); este valor es demasiado alto para una situación típica de experimento al aire en laboratorio, pues correspondería a una convección térmica en un baño de agua en calma o en una fuerte corriente de aire atmosférico.

## Calorimetría

La calorimetría es, nominalmente, la medida del calor, pero en realidad es la medida de la energía térmica, ya sea por flujo de calor o por flujo de trabajo. Así, el calorímetro más elemental es un recipiente rígido y adiabático conteniendo una cantidad conocida de agua a una cierta temperatura conocida; si, mediante una resistencia eléctrica sumergida se le comunica al agua una cantidad de energía medida ($I^2Rt$, que entra como trabajo eléctrico al calorímetro y como calor al agua), podemos determinar la capacidad térmica del agua midiendo el incremento de temperatura y usando (2.13), i.e. $c=I^2Rt/(m\Delta T)$. Ese mismo calorímetro puede usarse para medir otras capacidades térmicas; por ejemplo, para medir la $c$ de un metal, se puede calentar (o enfriar) una pieza metálica, medir su temperatura, sumergirla en el agua del calorímetro, y medir la temperatura que alcanza. En el mismo tipo de calorímetro se puede medir la variación de temperatura del agua cuando se le añade un soluto, y deducir entalpías de mezcla o disolución, e incluso introducir un pequeño contenedor donde tenga lugar una reacción de combustión o de otro tipo, y medir entalpías de reacción, etc. Como las entalpías se llamaban antiguamente 'calores' (calor latente, calor de disolución, calor de reacción...), por eso se habla de calorimetría.

Otro tipo importante de calorímetro es el de flujo continuo, muy usado para reacciones químicas, donde se mide el incremento de entalpía del agua de refrigeración que envuelve al reactor donde está teniendo lugar, en flujo estacionario, la reacción.

El calorímetro de barrido diferencial (*differential scanning calorimeter*, DSC) es muy usado para caracterización de sustancias por análisis térmico (análisis químico cualitativo y cuantitativo). El DSC básico consta de un bloque conductor (cuya temperatura se va incrementando linealmente mediante una resistencia eléctrica), en el que van alojados dos platillos, uno para la muestra a analizar y el otro para una sustancia pura de referencia; la medida precisa de la diferencia de temperatura entre ambos platillos (mediante termopares), permite calcular entalpías de cambio de fase o de otras transiciones (e.g. transiciones vítreas y alotrópicas). En otros modelos de DSC se usan resistencias eléctricas independientes y termopares que miden la temperatura del platillo de referencia y la diferencia de temperatura del otro, con termopares en serie, controlando el aporte de los elementos calefactores (se consiguen resoluciones de $10^{-6}$ W) tratando de que en todo instante la diferencia de temperaturas sea nula, y la diferencia de potencias aportadas mide con precisión el efecto térmico de interés ($c_p$ o $\Delta h$). La representación de la diferencia de potencias en función de la temperatura muestra los puntos de transición térmica: puntos de cambio de fase, transformaciones alotrópicas y reacciones.

En la práctica se usan patrones de calibración como el $c_p$ de la alúmina ($c_p(Al_2O_3)$=467,8+1473($T$/1000)–718,7($T$/1000)$^2$ kJ/(kg·K), con $T$ en K), y las entalpías de fusión del ácido benzoico ($h_{sl}$=147,3 kJ/kg, $T_{sl}$=396 K), la urea ($h_{sl}$=241,8 kJ/kg, $T_{sl}$=406 K), el indio ($h_{sl}$=28,45 kJ/kg, $T_{sl}$=430 K) o el antraceno ($h_{sl}$=161,9 kJ/kg, $T_{sl}$=489 K).

## Modelo de sustancia perfecta

Ya conocemos dos modelos sencillos de comportamiento térmico de la materia (i.e. comportamiento $p$-$V$-$T$): el modelo de sustancia incompresible (i.e. de densidad constante, $\rho=m/V$=cte., muy usado para sólidos y líquidos, aunque todos son dilatables y compresibles), y el modelo de gas ideal, $pV=mRT$. Llamaremos **modelo de sustancia perfecta** (o térmicamente perfecta, o calorífícamente perfecta), a la ampliación de esos modelos térmicos ideales cuando consideramos también que su energía térmica varía linealmente con la temperatura, $\Delta U \propto \Delta T$. A veces se explicita diciendo sustancia térmicamente perfectas, o sustancia calorífícamente perfectas, pero la primera forma no añade nada nuevo en termodinámica, y la segunda pone énfasis en el calor cuando de lo que trata es de energía interna y no de calor.

En resumen, los modelos de sustancia perfecta que se definen son:

| | | |
|---|---|---|
| Modelo de gas perfecto (MGP): | $\begin{cases} \rho = \dfrac{p}{RT} \\ c_v = \text{cte.} \end{cases}$ o bien $\begin{cases} pV = mRT = nR_uT \quad \left(c_p - c_v = R\right) \\ \Delta U = mc_v\Delta T \quad \text{o bien} \quad \Delta H = mc_p\Delta T \end{cases}$ | (2.12) |

| | | |
|---|---|---|
| Modelo de líquido (o sólido) perfecto (MLP): | $\begin{cases}\rho = \text{cte.} \\ c = \text{cte.}\end{cases}$ o bien $\begin{cases}V = \text{cte.} \\ \Delta U = mc\Delta T \quad \text{o bien} \quad \Delta H = mc\Delta T + m\dfrac{\Delta p}{\rho}\end{cases}$ | (2.13) |

donde las expresiones para la entalpía se han obtenido a partir de la definición (2.7): $H \equiv U + pV$.

Los dos modelos anteriores (MGP y MLP) no pueden confluir, i.e. los gases perfectos no condensan, y los líquidos perfectos no vaporizan), pero si añadimos la condición de delimitación de las fases líquida y vapor mediante la curva $p=p_v(T)$ (presión de vapor de la sustancia pura implicada, dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron o una correlación empírica como la de Antoine), tendremos el modelo termodinámico más sencillo aplicable al fluido en cualquier fase, el cual denominaremos simplemente **modelo de sustancia perfecta** (combinación del MGP, MLP y la delimitación entre ambos, $p=p_v(T)$).

Ejercicio 2.8. Se desea determinar el cociente de capacidades térmicas $\gamma \equiv c_p/c_v$ (exponente isoentrópico) de un cierto gas. Para ello se llena con ese gas un recipiente de 0,5 L, previamente evacuado, quedando a 20 ºC y 100 kPa. A continuación se hacen dos ensayos, ambos mediante el aporte de una pequeña cantidad de energía con una diminuta resistencia eléctrica de 2 W en el interior, que se conecta sólo durante 1 s. El primer ensayo se realiza a presión constante y el volumen aumenta 1,5 $cm^3$, mientras que el segundo ensayo se hace a volumen constante y la presión aumenta 39 mm de columna de agua. Se pide:

a) Plantear el balance energético para el gas, en un caso general, indicando el valor de cada término en función de los datos y las incógnitas, y deducir una expresión general del balance energético en función de la entalpía para un proceso isobárico.
b) Obtener una expresión analítica para el cociente de capacidades térmicas, y su valor numérico.
c) Incremento medio de temperatura del gas en cada caso.

Solución.

Considerando todo el gas (masa de control), el balance energético en general será (2.9) ($\Delta E=Q+W$), que, en ausencia de variaciones de energía mecánica ($\Delta E=\Delta U$) y sin degradación de energía mecánica por fricción ($W=-\int p\mathrm{d}V$), queda $mc_v\Delta T = \dot{Q}\Delta t - \int p\mathrm{d}V$, el cual se reduce en el caso de presión constante a $mc_v\Delta T = \dot{Q}\Delta t - p_0\Delta V$, y en el caso de volumen constante a $mc_v\Delta T = \dot{Q}\Delta t$. Recordando que $H \equiv U+pV$, el balance energético general también se podría expresar como $\Delta H=Q+W+\Delta(pV)=Q-\int p\mathrm{d}V+\Delta(pV)$, que a presión constante se reduce a $\Delta H=Q$ o $mc_p\Delta T = \dot{Q}\Delta t$.

El incremento de temperatura en general, para una masa de control de un gas perfecto y pequeños cambios, será $\Delta p/p+\Delta V/V=\Delta T/T$ (derivada logarítmica de $pV=mRT$). Combinando esta expresión general con el balance energético obtenemos:

- A $p$=cte., $mc_p\Delta T = \dot{Q}\Delta t$ con $\Delta V/V=\Delta T/T$ se reduce a $mc_p\Delta V\left(T/V\right) = \dot{Q}\Delta t$.
- A $V$=cte., $mc_v\Delta T = \dot{Q}\Delta t$ con $\Delta p/p=\Delta T/T$ se reduce a $mc_p\Delta p\left(T/p\right) = \dot{Q}\Delta t$.

El cociente de capacidades térmicas deducido de este experimento será:

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} = \frac{V\Delta p}{p\Delta V} = \frac{\left(0{,}5\cdot 10^{-3}\right)\left(39\cdot 10\right)}{\left(10^5\right)\left(1{,}5\cdot 10^{-6}\right)} = 1{,}30$$

Este valor, a expensas de llevar a cabo un análisis de incertidumbres, está próximo al que presentan muchos gases triatómicos (de entre los gases corrientes, podría tratarse de $CO_2$, pues el $H_2O$ no estaría en fase gaseosa en esas condiciones).

Los incrementos de temperatura media los podemos calcular a partir de la ecuación de estado o a partir del balance energético, aunque la mayor incertidumbre en este último hace más realista usar el primer procedimiento. Haciéndolo así, los $\Delta T$ serían: en el caso isobárico $\Delta T = T\Delta V/V = 293\cdot(1{,}5\cdot 10^{-6})/(0{,}5\cdot 10^{-3}) = 0{,}88$ K, y en el caso isocoro $\Delta T = T\Delta p/p = 293\cdot(39\cdot 10)/10^5 = 1{,}1$ K. Estos valores serán difíciles de medir en la práctica porque en 1 s que dura el calentamiento no dará tiempo a que se homogenice el campo de temperaturas en el gas, que lo habrá de hacer por convección natural. Con estos valores del incremento de temperatura, resultan valores de $mc_v\Delta T|_V = 0{,}65$ J y $mc_p\Delta T|_p = 0{,}65$ J, que al compararlos con el consumo de la resistencia, $\dot{Q}\Delta t = 2\cdot 1 = 2$ J, nos muestra que no toda la energía se transmite al aire, tan sólo 1/3 del total, gastándose los otros 2/3 en calentar la propia resistencia eléctrica, que no se puede considerar en régimen estacionario (deberíamos haber escrito el balance energético como $mc_v\Delta T = \dot{Q}\Delta t - m_{RE}c_{RE}\Delta T_{RE}$).

## Evolución adiabática y sin fricción de un gas perfecto

Se va a estudiar ahora uno de los modelos de procesos con gases más importante en la práctica termodinámica: la evolución adiabática y sin fricción de un gas perfecto (que también se llama evolución isoentrópica, como se verá en el capítulo siguiente).

Adiabática quiere decir $Q=0$, sin fricción significa que el único trabajo del fluido va a ser el de compresión/expansión $-\int p\mathrm{d}V$, y gas perfecto implica $pV=mRT$ y $\Delta U = mc_v\Delta T$. Sustituyendo en la expresión diferencial del balance energético, integrando, y haciendo uso de la relación de Mayer, $c_p - c_v = R$, se obtiene:

| | | |
|---|---|---|
| Evolución isoentrópica MGP: | $dE = dQ + dW \quad \rightarrow \quad dU = -pdV \quad \rightarrow \quad mc_v dT = -\frac{mRT}{V}dV$<br>$\rightarrow \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v}\frac{dV}{V} = 0 \quad \rightarrow \quad Tv^{\gamma-1} = \text{cte.}, \; pv^{\gamma} = \text{cte.}, \; T/p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{cte.}$ | (2.14) |

Nótese que las tres expresiones equivalentes obtenidas se han puesto en variables intensivas para que se puedan aplicar tanto a sistemas de masa de control como a sistemas de volumen de control (que se verán a continuación). Así, para una masa fija $m$, $pv^{\gamma}=$cte. toma la forma (con $v=V/m$) tradicional $pV^{\gamma}=$cte., mientras que para un volumen fijo, $pv^{\gamma}=$cte. tomará la forma $p/m^{\gamma}=$cte. La forma $Tp^{(\gamma-1)/\gamma}=$cte., que en meteorología se conoce como ecuación de Poisson, es la más usada en el estudio de compresores y turbinas de gas.

Ejercicio 2.9. Se trata de estudiar la compresión que sufre el aire en un recipiente al ponerle un tapón. En particular, considérese un matraz Erlenmeyer de 150 $cm^3$ de capacidad total, con una boca de 30 mm de diámetro, al que se le pone un tapón de goma que, al apretarlo, penetra 20 mm en el cuello. Suponiendo que el aire ambiente está a 25 ºC y 95 kPa, que el proceso es suficientemente rápido, y que no escapa nada de aire, se pide:

a) Presión del aire encerrado, tras colocar el tapón.

b) Presión al cabo de mucho tiempo, especificando su incertidumbre.

c) Balance energético del gas encerrado, desde antes hasta inmediatamente después de tapar, calculando el valor de cada término.

d) Balance energético del gas encerrado, en el proceso completo, calculando el valor de cada término.

Solución. Un esquema de la configuración siempre ayuda a centrar el problema:

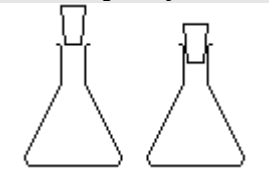


Fig. E2.9. Compresión rápida del aire encerrado al poner el tapón.

Al colocar el tapón, el volumen inicial $V_0=150\cdot10^{-6}$ $m^3$ se reduce en $\Delta V=L\pi D^2/4=0{,}02\cdot\pi\cdot0{,}03^2/4=14\cdot10^{-6}$ $m^3$, pasando a ser $V_1=136\cdot10^{-6}$ $m^3$ y, como la evolución del gas es rápida (adiabática), sin fricción en su interior (lo que sí tendrá mucha fricción es el tapón con el cuello, que será la que lo mantenga en su sitio), y, con el modelo de gas ideal sin fugas, el proceso de 0 a 1 verificará $p_0V_0^\gamma=p_1V_1^\gamma$, de donde se obtiene la presión del aire encerrado tras colocar el tapón, $p_1=p_0V_0^\gamma/V_1^\gamma=95\cdot(150/136)^{1{,}4}=109$ kPa.

Al dejar que se atempere (en el proceso de 0 a 1 el aire atrapado ha aumentado su temperatura hasta $T_1=T_0V_0^{\gamma-1}/V_1^{\gamma-1}=298\cdot(150/136)^{0{,}4}=310$ K, i.e. de 25 ºC a 37 ºC), la presión decae hasta $p_2=p_0V_0/V_1=95\cdot(150/136)=105$ kPa. La incertidumbre mayor si se trata de realizar este experimento será debida a la hipótesis de que no escapa nada de aire desde que el tapón se acerca a la boca hasta que penetra del todo, y dependerá de la conicidad y elasticidad del tapón. La incertidumbre asociada al cálculo de $p_2=p_0V_0/V_1$ será aproximadamente la de $p_0$ (digamos ±0,5 kPa, i.e. un 0,5% o así), más la de los volúmenes, que serán del orden del 0,4% para $V_0$ y algo mayor para $V_1$. En resumen, es de esperar que la medida de $p_2$ esté entre 100 kPa y 104 kPa.

En cuanto a los balances energéticos del gas encerrado, la relación general, $\Delta E=Q+W$, en el proceso 0-1 se reduce a $mc_v(T_1-T_0)=0-\int p\mathrm{d}V$; el primer miembro es $mc_v(T_1-T_0)=167\cdot10^{-6}\cdot(1000\text{-}287)(310\text{-}298)=1{,}4$ J, habiendo determinado la masa de aire encerrado con $m=p_0V_0/(RT_0)$. El trabajo de compresión adiabática y sin fricción ha de tener el mismo valor, como puede comprobarse integrando y sustituyendo: $\int p\mathrm{d}V=\int(p_0V_0^\gamma/V^\gamma)\mathrm{d}V=-(p_0V_0^\gamma/V^{\gamma-1})/(\gamma-1)$; i.e. el gas recibe 1,4 J de trabajo y los almacena como energía interna térmica (durante un tiempo corto): (1,4 J) = 0 + (1,4 J).

Para el proceso global 0-2, $\Delta E=Q+W$, se reduce a $0=Q-\int p\mathrm{d}V$, donde el trabajo ahora será el mismo que antes (de 0 a 1) porque de 1 a 2 no hay trabajo, i.e. en total han entrado 1,4 J en forma de trabajo y han salido 1,4 J en forma de calor: $0=(-1{,}4\ \mathrm{J})+(1{,}4\ \mathrm{J})$.

Ejercicio 2.10. Se tiene un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro interior y 1 m de longitud, sumergido hasta la mitad en agua. Los dos extremos, que estaban abiertos, se tapan con los dedos, se saca todo del agua, se pone en posición invertida (la columna de agua queda 'colgando de la parte superior) y, sin retirar el dedo de abajo, se retira de arriba. Se pide.

a) Estado de equilibrio final.
b) Periodo de las oscilaciones de la columna.

Solución. Ante todo se hace un esquema de la configuración y los procesos. No es difícil llevar a cabo este experimento en el laboratorio o en casa; basta disponer de un tubo fino y largo (no hace falta que sea rígido, puede ser de plástico, pero ha de ser transparente o al menos traslúcido).

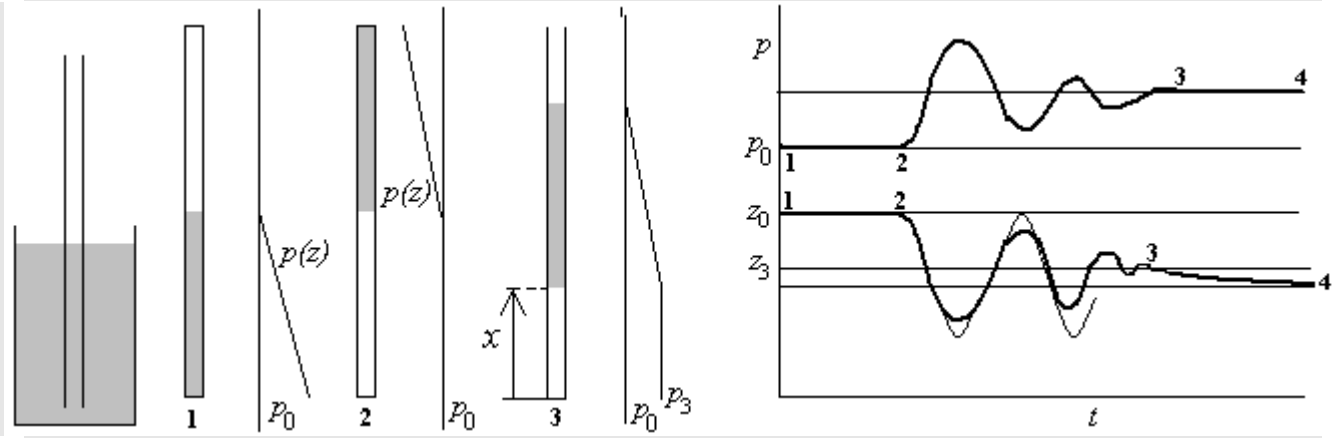



Fig. E2.10. Esquema del experimento descrito, y de la evolución de la presión del gas y de la posición del menisco inferior con el tiempo.

Nótese que, por ser el tubo de pocos milímetros de diámetro, cuando el líquido está arriba no es capaz de 'revolverse' para caer a un estado de menor energía, y la columna se comporta como un émbolo sólido (bueno, con disipación interna de energía mecánica por fricción viscosa, en vez de por fricción sólida en la pared). Los fenómenos capilares no son importantes, pues aún en el caso de máximo mojado, y a pesar de que la tensión superficial del agua es bastante grande, $\sigma=0{,}07$ N/m, el salto de presión en el menisco sólo sería de $\Delta p=4\sigma/D=4\cdot 0{,}07/0{,}004=70$ Pa, equivalentes a una columna de agua de $\Delta p=4\sigma/(\rho g D)=4\cdot 0{,}07/(1000\cdot 9{,}8\cdot 0{,}004)=7$ mm.

En el estado 1 (Fig. E2.10) la presión del gas encerrado será uniforme y coincidente con la del aire ambiente, $p_0$ (el gradiente de presión fluidostático es despreciable en gases para esas alturas). En el líquido, abajo, la presión irá creciendo linealmente y en el fondo será $p_0+\rho g L/2=10^5+10^3\cdot 9{,}8\cdot 1/2=104{,}9$ kPa.

En el estado 2 (Fig. E2.10) la presión del gas encerrado será la misma que en el estado 1, puesto que en $pV=mRT$ no ha variado nada. En el líquido, arriba, la presión irá decreciendo linealmente y en el extremo superior será $p_0-\rho gL/2=10^5-10^3\cdot 9{,}8\cdot 1/2=95{,}1$ kPa.

El proceso de interés tiene lugar de 2 a 3 al quitar el cierre superior, oscilando rápidamente la columna de líquido hasta pararse aparentemente en el estado 3 (equilibrio mecánico), pero continuando con una evolución mucho más lenta hasta el estado de equilibrio termodinámico final 4 (Fig. E2.10); se necesitarían tiempos todavía mayores para que fuese significativa la evaporación del líquido o la disolución en el agua de parte del aire encerrado.

El estado de equilibrio final queda determinado por la temperatura, $T_4=T_0$, y la presión del gas encerrado, $p_4=p_0+m_E g/A=p_0+\rho gL/2=10^5+10^3\cdot 9{,}8\cdot 1/2=104{,}9$ kPa, quedando el menisco inferior a una altura de $100\cdot 1/104{,}9=0{,}953$ m (deducida de $pV=$cte.).

Para estudiar el proceso de 2 a 3 elegimos como variable principal, $z$, la altura de la columna de aire atrapado (Fig. E2.10). Si consideramos el movimiento de la columna de agua como el de un émbolo sólido de masa $m_E$, dentro del cilindro de vidrio de sección $A=\pi D^2/4$, la ecuación del momento lineal en dirección vertical ($F=ma$) será:

$$m_E\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x(t)\right)=p(x)A-p_oA-m_Eg-F_f$$

siendo $\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}t^2$ la aceleración del 'émbolo', $pA$ la fuerza que le empuja hacia arriba (siendo p(x) la presión del gas encerrado), $p_0A$ la fuerza debida al aire exterior, $m_Eg$ el peso del 'embolo', y $F_f$ una fuerza de fricción equivalente del 'émbolo' con la pared.

En la evolución del aire atrapado desde 2 a 3, puede suponerse que no da tiempo a la transmisión de calor entre el aire (que se calentará por compresión rápida) y el resto, y que tampoco habrá degradación de energía mecánica por fricción en el interior del gas (la fricción principal se localiza en el 'émbolo'), por lo que la evolución del gas encerrado será a $pV^\gamma=$cte., que linealizada para pequeños desplazamientos (ya hemos visto antes que $z_4=100\cdot 1/104{,}9=0{,}953$ m) es:

$$pV^\gamma=\text{cte.}\longrightarrow\frac{\Delta p}{p}+\gamma\frac{\Delta V}{V}=0\longrightarrow\frac{p-p_0}{p_0}+\frac{\gamma(x-x_0)}{x_0}=0$$

con $z_0=L/2$ correspondiendo al estado inicial tras la suelta desde el estado 2. La ecuación del movimiento linealizado (y sin fricción, $F_f=0$) queda:

$$m_E\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x(t)\right)=-p_oA\frac{\gamma(x(t)-x_0)}{x_0}-m_Eg$$

que es una ecuación diferencial correspondiente a un movimiento oscilatorio armónico simple de la forma $x(t)=C_1+C_2\cos\left(C_3t+C_4\right)$, con las constantes a determinar por las condiciones iniciales y la ecuación del movimiento. De $x(0)=x_0=L/2$ se deduce $x_0=C_1+C_2$. De $\dot{x}\left(0\right)=0$ se deduce que $C_4=0$. Y sustituyendo arriba:

$$-m_E C_2 C_3^2\cos\left(C_3t\right)=-p_oA\frac{\gamma\left[C_1+C_2\cos\left(C_3t\right)-x_0\right]}{x_0}-m_Eg \quad\rightarrow$$

$$\xrightarrow{x_0=C_1+C_2}\begin{cases}-m_EC_2C_3^2=\dfrac{\gamma p_oAC_2}{x_0} \quad\Rightarrow\quad C_3=\sqrt{\dfrac{\gamma p_oA}{x_0m_E}}\\ 0=\dfrac{\gamma p_oAC_2}{x_0}-m_Eg \quad\Rightarrow\quad C_2=x_0\dfrac{m_Eg}{\gamma p_oA}\end{cases}\rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad \frac{x(t)}{x_0}=\left(1-\frac{m_Eg}{\gamma p_oA}\right)+\frac{m_Eg}{\gamma p_oA}\cos\left(\sqrt{\frac{\gamma p_oA}{x_0m_E}}t\right)=\frac{x_3}{x_0}+a\cos\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right)$$

siendo $x_3$ el punto medio de las oscilaciones, que prácticamente coincidirá con el punto de parada tras la disipación cilindro-émbolo (equilibrio mecánico, pero no térmico, pues el gas todavía no habrá tenido tiempo de transmitir calor), $a$ la amplitud relativa de las oscilaciones (que se ha supuesto $a<<1$ para la linealización), y $\tau$ el periodo de las oscilaciones. El periodo de las oscilaciones será pues:

$$\tau=2\pi\sqrt{\frac{x_0m_E}{\gamma p_oA}}=2\pi\sqrt{\frac{x_0\rho AL/2}{\gamma p_oA}}=\pi\sqrt{\frac{\rho L^2}{\gamma p_o}}=\pi\sqrt{\frac{10^3\cdot1^2}{1{,}4\cdot10^5}}=0{,}27\text{ s}$$

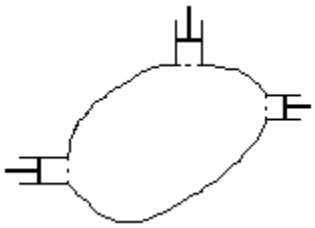
como se ve, las oscilaciones son rápidas. Hecho este experimento en el laboratorio, y usando un transductor de presión en la boca del aire encerrado, se han detectado 4 oscilaciones hasta el amortiguamiento, con un periodo de 0,31±0,05 s.

## Sistemas abiertos. Balance másico de un volumen de control

Sistemas abiertos son los que el usuario ha definido mediante fronteras que en todo o en parte son permeables al flujo de masa. Se llaman también sistemas de volumen de control, en el entendimiento de que no debe llamarse así a un volumen impermeable (i.e. masa de control), y que no se obliga a que el volumen sea fijo ni en forma ni en tamaño (aunque en la mayoría de los problemas de ingeniería sí suele ser fijo el volumen de control).

Estrictamente, no se conservan ni la masa ni la energía, ni si quiera en un sistema aislado; lo que se conserva es la energía total incluyendo la de la masa, pues en todo proceso se verifica $\Delta m=\Delta E/c^2$, siendo $c$ la velocidad de la luz. Pero las variaciones de masa asociadas a los cambios energéticos son despreciables (1 MJ equivale a $10^{-11}$ kg), y en todos los casos prácticos puede suponerse que la masa es una magnitud conservativa en sistemas aislados. Fue Lavoisier, en 1785, el primero que estableció el **principio de conservación de la masa** incluyendo las reacciones químicas (previamente se creía que en la combustión se gastaba masa).

Si consideramos un volumen de control compuesto de varias paredes y varias aberturas con émbolos virtuales moviéndose con la corriente (algunas de las cuales podrían considerarse como superficies impermeables si se extendiera el sistema hasta el 'émbolo' correspondiente), como se esquematiza en la Fig. 2.2:



Fug. 2.2. Esquema genérico de un sistema abierto en un instante *t*.

el balance másico general entre dos instantes de tiempo será:

| | |
|---|---|
| Balance másico global: | $\Delta m = \sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} \mathrm{d}m_\mathrm{e} = \sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} \dot{m}_\mathrm{e}\,\mathrm{d}t \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \sum^{\text{aberturas}} \dot{m}_\mathrm{e} \quad \left(\dot{m}_\mathrm{e} = \rho_\mathrm{e} v_\mathrm{e} A_\mathrm{e} = \rho_\mathrm{e} \dot{V}_\mathrm{e}\right)$ (2.15) |

siendo $\Delta m$ el incremento de masa del sistema, teniendo el sumatorio tantos sumandos como aberturas (ya sean de entrada o de salida), y siendo $\mathrm{d}m_\mathrm{e}$ la masa que entra (o sale) en el tiempo $\mathrm{d}t$, que, se puede poner en función del gasto másico $\dot{m}$ (a veces llamado *G*), o del gasto volumétrico $\dot{V}$ (caudal, a veces llamado *Q* si no se confunde con el calor), o en función de la velocidad media $v \equiv \dot{m}/(\rho A)$ en la sección de entrada (o salida) *A*. En (2.15) se ha incluido también la expresión diferencial del balance instantáneo; nótese que no se ha puesto $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t = \dot{m}$ para evitar confundir la variación de masa con el tiempo (de un sistema de volumen de control), con el gasto másico que pasa por superficie de control, $\dot{m} = \rho v A$.

Se observará que si aparecen velocidades en termodinámica, se usa el símbolo *v* para velocidad y no para volumen específico, para el cual se usará la densidad ($1/\rho = v$; pero si se usaba *v* para el volumen molar, la relación es $M/\rho = v$). Hay que indicar que, si alguna abertura fuese tan grande que el fluido entrase por una parte y saliese por otra, o hubiese grandes variaciones transversales de velocidad, se podría subdividir dicha abertura en varias partes que fuesen más uniformes; no hay necesidad de imponer el equilibrio termodinámico en las aberturas más que para simplificar los cálculos.

A veces se enuncia el balance másico como 'lo que entra, sale', pero eso no es verdad en el caso general; sólo vale para líquidos con el modelo ideal, o bien para cualquier fluido en régimen estacionario.

Ejercicio 2.11. Una botella de 30 litros contiene aire inicialmente a 15 MPa. A partir de un cierto instante se abre la válvula y, tras un proceso rápido, cuando la presión interior llega a 12 MPa se vuelve a cerrar la válvula. ¿Cuánta masa ha salido?

Solución. El balance másico para este problema con una sola abertura es $\Delta m = \int \mathrm{d}m_\mathrm{e} = m_\mathrm{e}$, que permite calcular la masa que entra (sale) por diferencia entre las masas en ambos instantes, que se obtienen

con el modelo de gas perfecto y el proceso adiabático y sin fricción (nótese que no puede usarse $pV^\gamma$=cte. con todo el volumen, pero sí con un volumen pequeño de masa fija), i.e.

$$\Delta m = \int dm_e \quad \rightarrow \quad m_e = m_2 - m_1 = \frac{p_2 V}{RT_2} - \frac{p_1 V}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} - \frac{p_1 V}{RT_1} = 4,65 - 5,45 = -0,80 \text{ kg}$$

indicando el signo menos que no entran sino que salen los 0,8 kg

**Balances másico en mezclas**

Cuando el sistema no tiene un único componente distinguible sino que es una mezcla, se podrán definir tantos balances másicos como especies conservativas haya. Si no hay reacciones químicas, cada tipo de molécula se conserva (e.g. en una tubería con agua carbonatada, el $H_2O$, el $CO_2$, el edulcorante...; en una conducción de aire acondicionado, el $N_2$, el $O_2$, el $H_2O$, el $CO_2$...). Si hay reacciones químicas, sin embargo, sólo se conserva la masa de cada entidad atómica (e.g. en la combustión se conserva la masa de C, la de H, la de O, la de N..., pero no la de fuel, ni la de $O_2$, ni la de $H_2O$, o $CO_2$ ...; tal vez se conserve la de $N_2$ si no reacciona, aunque a alta temperatura sí reacciona).

Los balances másicos pueden ponerse en variables molares porque su relación es una constante (aunque diferente para cada especie): la masa molar, $M_i \equiv m_i/n_i$.

Los balances másicos para cada entidad conservativa *i* (moléculas en mezclas no reactivas, o átomos en mezclas reactivas) serán:

| | | |
|---|---|---|
| Balance másico para mezclas: | $\Delta m_i = \sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} \mathrm{d}m_{e,i}$ o bien $\Delta n_i = \sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} \mathrm{d}n_{e,i} \quad i = 1..C$ | (2.16) |

siendo *C* el número de componentes, mientras que para las entidades no conservativas, como las especies químicas en procesos reactivos, habrá que poner:

| | | |
|---|---|---|
| Balance de especies no conservativas: | $\Delta m_i = \sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} \mathrm{d}m_{e,i} + \int_{\text{tiempo}} \dot{m}_{i,gen} \mathrm{d}t \quad i = 1..C$ | (2.17) |

siendo $\dot{m}_{i,gen}$ el gasto másico de especie *i* que se genera (o desaparece) por reacción química (que se calcula con la cinética química).

Ejercicio 2.12. Calcular cuánto $CO_2$ genera un coche que consume 5 kg de combustible cada 100 km (supóngase que el combustible es asimilable a $C_{12}H_{26}$).

Solución. Suponiendo combustión completa, la estequiometría será $C_{12}H_{26}+(37/2)O_2=12CO_2+13H_2O$, donde el ajuste de los coeficientes se ha hecho obligando a que se cumplan los balances másicos (o malares, da igual) de C, H y O. La estequiometría muestra entonces que 170 g de combustible ($12\cdot12+26\cdot1=170$ g/mol es su masa molar) generan

$12\cdot(12+32)=528$ g, luego el coche emite $5\cdot528/170=15{,}5$ kg de $CO_2$ cada 100 km (i.e., si va a 100 km/h, 15,5 kg/h).

## Balance energético en sistemas abiertos

El balance energético es único, tanto si se trata de una sustancia pura o de una mezcla (aunque sea reactiva), y se establece considerando una masa de control en dos instantes próximos, $t$ y $t+\mathrm{d}t$, tal que en el instante $t$ la masa de control coincide con la del volumen de control elegido por el observador, mientras que en el instante $t+\mathrm{d}t$ la frontera de la masa de control se habrá desplazado con el fluido en las aberturas (en las paredes impermeables sigue coincidiendo; ver Fig. 2.2). El balance energético de la masa de control, $\Delta E=W+Q$, puede desglosarse en dos partes; para la energía, se contabiliza por una parte la del volumen de control, $\Delta E_{\mathrm{VC}}$, y por otra la de los pequeños apéndices que sobresalen o penetran por las aberturas en $t+\mathrm{d}t$ (que contribuirán negativamente si entran y positivamente si salen); para el trabajo y el calor, se desglosa en el flujo a través de la frontera impermeable (FI) del volumen de control, y el que tiene lugar a través de las fronteras (impermeables) de la masa de control que en el instante $t$ coincidían con las aberturas del volumen de control (Fig. 2.2), y por eso se llaman fronteras permeables (FP); i.e:

| | | |
|---|---|---|
| Balance energético VC: | $\Delta \mathrm{E} \overset{\mathrm{MC}}{=} W+Q \quad \Rightarrow \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{VC}} - \sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} e_e \mathrm{d}m_e = W_{\mathrm{FI}}+W_{\mathrm{FP}}+Q_{\mathrm{FI}}+Q_{\mathrm{FP}}$<br>$\rightarrow \quad \Delta E = W+Q+\sum^{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} h_{t,e}\mathrm{d}m_e \quad \text{con} \quad h_{t,e}\equiv e+\dfrac{p}{\rho}$ | (2.18) |

donde se ha hecho uso de que el trabajo de desplazamiento de la frontera permeable (FP) relativo a la frontera del volumen de control es $\mathrm{d}W_{\mathrm{FP}}=-\vec{F}_{\mathrm{e}}\cdot\mathrm{d}\vec{r}_{\mathrm{e}}=-p_{\mathrm{e}}A_{\mathrm{e}}\vec{n}\cdot\vec{v}_{\mathrm{e}}\mathrm{d}t=-p_{\mathrm{e}}\mathrm{d}V_{\mathrm{e}}=\left(p/\rho\right)_{\mathrm{e}}\mathrm{d}m_{\mathrm{e}}$, que se llama trabajo de flujo; nótese que si se elige un volumen de control no fijo, i.e. una frontera móvil localmente a velocidad $\vec{v}_A$, el desplazamiento de la fuerza en la frontera de entrada $A_{\mathrm{e}}$ será, $W_{\mathrm{FP}}=-\vec{F}_{\mathrm{e}}\cdot\mathrm{d}\vec{r}_{\mathrm{e}}=-p_{\mathrm{e}}A_{\mathrm{e}}\vec{n}\cdot\vec{v}\mathrm{d}t=-p_{\mathrm{e}}A_{\mathrm{e}}\vec{n}\cdot\left(\vec{v}_A+\vec{v}_e\right)\mathrm{d}t=-p_{\mathrm{e}}A_{\mathrm{e}}\vec{n}\cdot\vec{v}_A\mathrm{d}t+\left(p/\rho\right)_{\mathrm{e}}\mathrm{d}m_{\mathrm{e}}$. Por otra parte, $\mathrm{d}Q_{\mathrm{FP}}=0$ porque el gradiente térmico en la dirección del flujo será despreciable (salvo que hubiese allí precisamente una llama o algo así, lo cual habrá de evitar el que elija el sistema). Como se ve, en (2.18) se ha juntado el término de la energía del flujo de masa $e_{\mathrm{e}}\mathrm{d}m_{\mathrm{e}}$ con el del trabajo de flujo $(p/\rho)_{\mathrm{e}}\mathrm{d}m_{\mathrm{e}}$ para construir la variable **entalpía total** $h_t$, así llamada porque es la entalpía ya definida en (2.7) más la energía mecánica de la unidad de masa. $h_t=e+p/\rho=u+e_{\mathrm{m}}+pv=h+e_{\mathrm{m}}$. Por último, como no va a haber ambigüedad en (2.18) si se recuerda que $W$ y $Q$ sólo van a ser los flujos de energía a través de la frontera impermeable, se han quitado los subíndices en la expresión final de (2.18).

Ejercicio 2.13. Estimar el calor que habría que comunicarle al aire en un recipiente adiabático de 10 litros, abierto a la atmósfera, para que la masa de aire disminuya a la mitad, y la temperatura final.

Solución. Supondremos que sólo el aire se calienta (no las paredes del recipiente). El balance másico es $\Delta m=\int \mathrm{d}m_{\mathrm{e}}=m_{\mathrm{e}}=m_2-m_1$, que con el modelo de gas ideal, suponiendo que inicialmente estaba el aire a 15 ºC y 100 kPa, nos da $m_1=p_0V/(RT_0)=10^5\cdot0{,}010/(287\cdot288)=0{,}012$ kg y $m_2=m_1/2=0{,}006$ kg.

El balance energético es $\Delta E=W+Q+\sum\int h_{t,e}\mathrm{d}m_e$, donde $\Delta E=\Delta(mc_vT)=0$ porque al ser el proceso isobárico y de volumen fijo $mRT$=cte. Queda pues $Q=-\int h_{t,e}\mathrm{d}m_e=-\int c_pT\mathrm{d}m=-\int[c_pT_0m_0/m]\mathrm{d}m=-c_pT_0m_0\ln(m_1/m_0)=-1000\cdot288\cdot0{,}012\cdot\ln(1/2)=2{,}4$ kJ.

Hay que hacer notar que se ha usado el modelo de gas perfecto tomando como origen de energías la energía 0 K (que por ser MGI también es el origen de las entalpías, $h=u+RT$), pero que no es válido concluir que 'la energía del aire de una habitación es la misma en verano que en invierno porque $\Delta E=\Delta(mc_vT)=0$'; basta con elegir otra referencia para las energías (e.g. energía cero a $T_0$=288 K) para darse cuenta de la falacia (la energía se definió en (2.5) sólo entre dos estados de una masa de control).

## Balance de cantidad de movimiento en sistemas abiertos

Se trata aquí simplemente de mostrar que forma toma la segunda ley de Newton, $\vec{F}=m\vec{a}=m\mathrm{d}\vec{v}/\mathrm{d}t$, cuando se aplica a un sistema en el que está variando la masa, y con ello recopilar las leyes de conservación (o balances) de las principales magnitudes físicas (Tabla 1); para ello hemos elegimos la forma de variación instantánea, en lugar de las variaciones finitas entre dos estados vistas anteriormente.

Tabla 1. Los balances de masa, momento y energía, para sistemas cerrados y abiertos.

| Masa de control | Volumen de control |
|---|---|
| $\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=0$ | $\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\sum^{\text{aberturas}}\dot{m}_e$ |
| $\frac{\mathrm{d}(m\vec{v})}{\mathrm{d}t}=\vec{F}$ | $\frac{\mathrm{d}(m\vec{v})}{\mathrm{d}t}=\vec{F}-\sum^{\text{aberturas}}p_eA_e\vec{n}+\sum^{\text{aberturas}}\dot{m}_e\vec{v}_e$ |
| $\frac{\mathrm{d}(me)}{\mathrm{d}t}=\dot{Q}+\dot{W}$ | $\frac{\mathrm{d}(me)}{\mathrm{d}t}=\dot{Q}+\dot{W}-\sum^{\text{aberturas}}p_eA_e\vec{n}\cdot\vec{v}_A+\sum^{\text{aberturas}}\dot{m}_eh_{t,e}$ |

Ejercicio 2.14. Considérese un avión a reacción en una pista de despegue, con los motores en marcha dando una fuerza de empuje $F_E$, primero con el freno echado, y luego rodando a velocidad constante $v$ por la pista. Aunque en todos los aviones a reacción el empuje se consigue incrementando la velocidad de un flujo de aire exterior que pasa por los motores, se va a suponer aquí que se trata de un motor cohete que eyecta un gasto másico de gases de escape, $\dot{m}_s$ (la 's' indica salida; si se pone 'e' de escape entraríamos en conflicto con la 'e' de entrada, anteriormente usada), a velocidad $v_s$, provenientes de la combustión de una especie de pólvora de poder calorífico por unidad de masa $P_C$ (el calor que pasaría al ambiente al quemarse a temperatura inicial y final dada, $T_0$). Se pide:

a) Plantear los balances de masa, momento y energía para el avión-cohete frenado.
b) Plantear los balances de masa, momento y energía para el avión-cohete moviéndose a velocidad $v$, tomando ejes fijos al avión.
c) Plantear los balances de masa, momento y energía para el avión-cohete moviéndose a velocidad $v$, tomando ejes fijos al suelo.

Solución. Empezamos haciendo algunos esquemas, como los de la Fig. E2.14 que muestra, para el movimiento relativo a velocidad uniforme, la elección de ejes ligados al vehículo (llamados ejes cuerpo, o ejes móviles) y ejes ligados al terreno o al aire sin perturbar (llamados ejes fijos, o ejes viento).

Fig. E2.14. Movimiento relativo: a) ejes ligados al avión, b) ejes ligados a la pista.

a) Plantear los balances de masa, momento y energía para el avión-cohete frenado.
Al estar parado, coinciden los ejes fijos y los móviles. El balance másico de todo el avión coincidirá prácticamente con el del motor-cohete, pues la renovación de aire de cabina para la respiración de los pasajeros será despreciable, y por tanto, la masa del conjunto irá disminuyendo a razón de la que sale, $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t = -\dot{m}_\mathrm{s}$, i.e. el flujo de gases de escape de salida será igual al de combustible almacenado gastado.

El balance de cantidad de movimiento será:

$$\frac{\mathrm{d}(m\vec{v})}{\mathrm{d}t} = \vec{F} - \sum^{\text{aberturas}} p_\mathrm{e} A_\mathrm{e} \vec{n} + \sum^{\text{aberturas}} \dot{m}_\mathrm{e} \vec{v}_\mathrm{e}$$

$$\rightarrow 0 = \overbrace{\int_{\mathrm{FI}} p_0 \mathrm{d}A\vec{n} + \vec{F}_\mathrm{freno}} + \overbrace{p_\mathrm{s} A_\mathrm{s} \vec{n}_x} - \dot{m}_\mathrm{s}\vec{v}_\mathrm{s} \quad \Rightarrow \quad \vec{F}_\mathrm{freno} = \dot{m}_\mathrm{s}\vec{v}_\mathrm{s} + (p_\mathrm{s} - p_0) A_\mathrm{s} \vec{n}_x = -\vec{F}_\mathrm{E}$$

que enseña que el valor absoluto del empuje (ya se sabe que es una fuerza horizontal hacia la izquierda en la Fig. E2.14), es prácticamente igual al producto del gasto másico por la velocidad de salida, pues el término de sobrepresión en la sección de salida es nulo si la salida es subsónica (o si, siendo supersónica, la tobera estuviese adaptada para que $p_\mathrm{s}=p_0$), y pequeño si la salida es supersónica y la tobera no está adaptada. Se ha hecho uso de que la integral de la fuerza de presión extendida a toda la superficie de control, impermeable más permeable, es nula, $\int_{\text{C.C.}} p_0 \mathrm{d}A\vec{n} = 0$, ya que se ha despreciado el empuje de Arquímedes.

El balance energético será:

$$\frac{\mathrm{d}(me)}{\mathrm{d}t} = \dot{Q} + \dot{W} - \sum^{\text{aberturas}} p_\mathrm{e} A_\mathrm{e} \vec{n} \cdot \vec{v}_\mathrm{A} + \sum^{\text{aberturas}} \dot{m}_\mathrm{e} h_{\mathrm{t,e}}$$

$$\overbrace{-\dot{m}_\mathrm{fuel} P_C} = 0 + 0 + \overbrace{0} \overbrace{-\dot{m}_\mathrm{s} h_{\mathrm{t,s}}} \quad \Rightarrow \quad P_C = c_p (T_\mathrm{s} - T_0) + \frac{v_\mathrm{s}^2}{2}$$

que enseña que el poder calorífico del combustible se invierte en la energía térmica y la energía cinética del chorro de salida. Nótese que ni la fuerza de empuje ni la del freno realizan trabajo, pues no se desplazan.

b) Plantear los balances de masa, momento y energía para el avión-cohete moviéndose a velocidad *v*, tomando ejes fijos al avión.
En ejes fijos al avión (Fig. E2.14*a*), el balance másico sigue siendo $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t=-\dot{m}_\mathrm{s}$, el balance de cantidad de movimiento pasa a ser:

$$\frac{\mathrm{d}\left(m\vec{v}\right)}{\mathrm{d}t}= \qquad \vec{F} \qquad -\sum^{\text{aberturas}} p_\mathrm{e}A_\mathrm{e}\vec{n}+\sum^{\text{aberturas}}\dot{m}_\mathrm{e}\vec{v}_\mathrm{e}$$

$$\rightarrow 0=\overbrace{\int_{\mathrm{FI}}\vec{f}_A\mathrm{d}A+\vec{F}_{\text{pista}}}+\overbrace{p_\mathrm{s}A_\mathrm{s}\vec{n}_x} \qquad -\dot{m}_\mathrm{s}\vec{v}_\mathrm{s}$$

$$\Rightarrow \quad \int_{\mathrm{FI}}\left(\vec{f}_A-p_0\vec{n}\right)\mathrm{d}A+\vec{F}_{\text{pista}}=\vec{F}_\mathrm{R}=\dot{m}_\mathrm{s}\vec{v}_\mathrm{s}+\left(p_\mathrm{s}-p_0\right)A_\mathrm{s}\vec{n}_x=-\vec{F}_\mathrm{E}$$

que enseña que el empuje, $F_\mathrm{E}$, que sigue siendo el mismo que cuando estaba parado si la velocidad $v_\mathrm{s}$ es la velocidad de salida de los gases respecto al motor, $F_\mathrm{E}=\dot{m}_\mathrm{s}v_\mathrm{s}+\left(p_\mathrm{s}-p_0\right)A_\mathrm{s}$, ahora queda equilibrada con la fuerza de resistencia al avance, $F_\mathrm{R}$, que es la suma de la resistencia aerodinámica (debidas a las fuerzas normales de sobre-presión respecto a la presión ambiente, y a las fuerzas tangenciales), más la fuerza de rozamiento con la pista. Hemos seguido tomando $\int_{\text{aberturas}} p_0\mathrm{d}A\vec{n}=0$.

El balance energético en ejes ligados al avión es el mismo que para el avión parado, $P_\mathrm{C}=c_p(T_\mathrm{s}-T_0)+v_\mathrm{s}^2/2$, i.e. la energía química del combustible pasa a energía térmica más energía cinética de los gases de escape. Para todo tipo de motor térmico (cohete, aerorreactor, turbina de gas, turbina de vapor, motor alternativo…), se acostumbra a definir un rendimiento de conversión de energía química en energía mecánica, $\eta_e$, que en este caso resultaría $\eta_e=(v_\mathrm{s}^2/2)/P_\mathrm{C}$.

c) Plantear los balances de masa, momento y energía para el avión-cohete moviéndose a velocidad *v*, tomando ejes fijos al suelo.
Ahora hay que llevar mucho cuidado con las referencias, pues, respecto a tierra, el aire está quieto, el avión y su motor se mueven con velocidad $-\vec{v}$ (hacia la izquierda en la Fig. E2.14), y los gases de escape se mueven con velocidad $\vec{v}_\mathrm{s}-\vec{v}$ (hacia la derecha en la Fig. E2.14). En ejes fijos al suelo (Fig. E2.14*b*), el balance másico sigue siendo el mismo, $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t=-\dot{m}_\mathrm{s}$, porque $\dot{m}_\mathrm{s}$ sigue siendo la masa que sale del sistema.

El balance de cantidad de movimiento pasa a ser:

$$\frac{\mathrm{d}(m\vec{v})}{\mathrm{d}t} = \vec{F} - \sum^{\text{aberturas}} p_\mathrm{e} A_\mathrm{e} \vec{n} + \sum^{\text{aberturas}} \dot{m}_\mathrm{e} \vec{v}_\mathrm{e}$$

$$-\dot{m}_\mathrm{fuel}\vec{v} = \overbrace{\int_{\mathrm{FI}} \vec{f}_A \mathrm{d}A + \vec{F}_\mathrm{pista}} + \overbrace{p_\mathrm{s} A_\mathrm{s} \vec{n}_x} \quad \overbrace{-\dot{m}_\mathrm{s}\left(\vec{v}_\mathrm{s} - \vec{v}\right)}$$

$$\Rightarrow \int_{\mathrm{FI}} \left(\vec{f}_A - p_0 \vec{n}\right)\mathrm{d}A + \vec{F}_\mathrm{pista} = \vec{F}_\mathrm{R} = \dot{m}_\mathrm{s}\vec{v}_\mathrm{s} + \left(p_\mathrm{s} - p_0\right) A_\mathrm{s} \vec{n}_x = -\vec{F}_\mathrm{E}$$

que enseña que, aunque el resultado es el mismo ($F_\mathrm{E} = \dot{m}_\mathrm{s} v_\mathrm{s} + \left(p_\mathrm{s} - p_0\right) A_\mathrm{s}$), ahora la cantidad de movimiento no es nula (antes era nula la velocidad del avión respecto a sus ejes); ahora hay un variación de la cantidad de movimiento del avión completo (debido a la masa que pierde, pues la velocidad no varía, d$v$/d$t$=0), y la cantidad de movimiento del chorro de salida en ejes fijos a tierra es $\dot{m}_\mathrm{s}\left(\vec{v}_\mathrm{s} - \vec{v}\right)$ en vez de $\dot{m}_\mathrm{s}\vec{v}_\mathrm{s}$, por la composición de velocidades.

El balance energético en ejes fijos a tierra será:

$$\frac{\mathrm{d}(me)}{\mathrm{d}t} = \dot{Q} + \dot{W} - \sum^{\text{aberturas}} p_\mathrm{e} A_\mathrm{e} \vec{n}\cdot\vec{v}_\mathrm{A} + \sum^{\text{aberturas}} \dot{m}_\mathrm{e} h_{\mathrm{t,e}}$$

$$\overbrace{-\dot{m}_\mathrm{fuel} P_C - \dot{m}_\mathrm{fuel}\frac{v^2}{2}} = 0 + \underbrace{\overbrace{\int_{\mathrm{FI}} \left(\vec{f}_A - p_0\vec{n}\right)\cdot\vec{v}\mathrm{d}A} \quad \overbrace{- p_\mathrm{s} A_\mathrm{s}\vec{n}\cdot\vec{v}}}} \quad \overbrace{- \dot{m}_\mathrm{s} h_{\mathrm{t,s}}}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_\mathrm{s}\left(P_C + \frac{v^2}{2}\right) = 0 \quad \overbrace{+ F_E v - \left(p_\mathrm{s} - p_0\right) A_\mathrm{s} v} \quad + \dot{m}_\mathrm{s}\left(c_p\left(T_\mathrm{s} - T_0\right) + \frac{\left(\vec{v}_\mathrm{s} - \vec{v}\right)^2}{2}\right)$$

donde se ha puesto que la variación de energía total del avión es la pérdida de energía química y cinética del combustible que se va gastando, que, como siempre, el flujo de calor a través de la frontera será despreciable (pese a que todo sistema activo en régimen estacionario, desde la tripulación hasta la rueda que da vueltas, ha de eliminar calor para mantener la entropía estacionaria), y que el trabajo que el sistema recibe por desplazamiento de las fuerzas sobre la frontera fija es sólo el trabajo de las fuerzas aerodinámicas (no contribuyendo las de rozamiento con la pista por ser centro instantáneo de rotación de las ruedas). La última forma de la ecuación anterior, enseña que la energía que libera el combustible se reparte entre la que va al aire ambiente más la que va al chorro de salida. Puede comprobarse que este balance energético en ejes tierra, es una combinación lineal del balance energético en ejes cuerpo y el balance de cantidad de movimiento multiplicado por $\vec{v}$.

Además de la definición del rendimiento energético ya mencionado (rendimiento de la conversión del poder calorífico del combustible en energía mecánica), propio de todos los motores térmicos, para los motores que se destinan a la propulsión de vehículos se define además el rendimiento

propulsivo, $\eta_p$, como cociente entre la energía mecánica directamente gastada en la propulsión, Fv, y la energía mecánica total producida por el motor; en nuestro caso de motor cohete:

$$\eta_{\mathrm{p}} = \frac{F_E v}{F_E v + \frac{1}{2}\dot{m}(v_e - v)^2} \overset{p_e = p_0}{=} \frac{\dot{m}_{\mathrm{s}} v_{\mathrm{s}} v}{\dot{m}_{\mathrm{s}} v_{\mathrm{s}} + \frac{1}{2}\dot{m}(v_{\mathrm{s}} - v)^2} = \frac{2}{\frac{v_{\mathrm{s}}}{v} + \frac{v}{v_{\mathrm{s}}}}$$

que enseña que el rendimiento propulsivo es nulo si $v$=0 (i.e. si el vehículo no se mueve), y sería máximo si $v$=$v_{\mathrm{s}}$ (i.e., si el vehículo se moviese a la velocidad de salida de los gases, lo que es imposible porque éstos quedarían parados respecto a tierra y no habría efecto propulsivo).

## Llenado y vaciado de depósitos a presión

Un tipo de problema de enorme interés práctico es el llenado y vaciado de depósitos (un depósito o acumulador es un dispositivo necesario para desacoplar la oferta y la demanda de masa o energía). El llenado y vaciado de depósitos a presión atmosférica no es muy complicado si el fluido de trabajo es compatible con el aire ambiente, y todo el mundo ha llenado alguna vez una botella con agua del grifo (incluso alguna vez con salpicaduras).

Si ya no fuera agua sino un líquido algo contaminante, aunque podría procederse de igual manera si se aceptara un cierto riesgo y contaminación, ya conviene tomar ciertas precauciones (sorprendería conocer los detalles del depósito de gasolina de un coche, y de la manguera de la gasolinera).

Si se trata de llenar el depósito con un gas que no sea el aire ambiente (e.g. llenar un depósito vacío de combustible con $N_2$ o $CO_2$ para que los vapores residuales no puedan inflamarse), ya aparecen problemas incluso a presión ambiente: si el depósito es pequeño y el recipiente aguanta, puede usarse una bomba de vacío para aspirar el aire y luego dejar que entre el nuevo gas (se estudiará a continuación), pero si el depósito es muy grande no soportaría el vacío, y hay que llenar por barrido con el gas de trabajo (u otro intermedio), perdiendo parte de éste, y quedando siempre algo de aire residual (afortunadamente, por debajo de un cierto umbral de concentración, las mezclas combustible-aire no pueden encenderse).

Si el fluido de trabajo sufre cambios de fase durante el llenado o vaciado (e.g. como en una botella de butano típica, o en una cámara de expansión súbita), el problema es bastante más complicado y se estudiará en el capítulo 5; y no digamos si se trata de mezclas con cambio de fase (capítulo 6). Aquí nos limitaremos de momento a sustancias gaseosa (gases o vapores, puros o mezclas, pero sin cambio de fase).

El problema que vamos a estudiar primero es el de la salida de un gas desde un depósito hacia un ambiente a menor presión. El problema de introducir un gas en un recipiente es más complicado y se verá después. En cualquier caso, el fluido siempre irá desde la parte de mayor presión a la de menor presión.

Vaciado

El vaciado de un depósito de gas a presión (si ésta es menor que  es fácil de estudiar en los dos casos límite que considera la termodinámica: proceso muy lento (en el que puede suponerse que la transmisión de calor hará que no varíe la temperatura y por tanto, con el modelo de gas ideal, $pV$=cte.), o proceso muy rápido (en el que puede suponerse que no da tiempo a la transmisión de calor y por tanto $Q$=0, que si se añade el modelo de gas perfecto, $pV=mRT$, y se desprecia la energía mecánica degradad por fricción, da lugar finalmente a $pV^{\gamma}$=cte.).

Ejercicio 2.15. Una botella de 30 litros contiene aire inicialmente a 15 MPa. A partir de un cierto instante se abre la válvula y, tras un proceso rápido, cuando la presión interior llega a 12 MPa se vuelve a cerrar. El proceso de descarga también se va a modelizar como una expansión isoentrópica, hasta esa presión de cierre, en un dispositivo cilindro-émbolo encerrando la masa inicial en las condiciones iniciales, y considerando unas veces el sistema cerrado de toda la masa y otras veces el sistema abierto de los 30 litros más próximos al fondo del cilindro. Se pide:

a) Balance másico del aire en la botella.
b) Balance energético del aire en la botella, indicando la influencia del estado de referencia.
c) Balance energético del aire encerrado por el émbolo.
d) Balance energético del sistema abierto de volumen de control coincidente con los 30 litros del fondo del cilindro, y comparación con el del apartado anterior.
e) Estado termodinámico interior tras el cierre de la botella, al cabo de mucho tiempo.

Solución. Esta es la continuación del Ejercicio 2.9. Allí ya se hizo el primer apartado, el balance másico:

$$m_e = m_2 - m_1 = \frac{p_2 V}{RT_2} - \frac{p_1 V}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} - \frac{p_1 V}{RT_1} = 4,65 - 5,45 = -0,80 \text{ kg}$$

El balance energético, con el modelo de gas perfecto, será:

$$m_2 c_v (T_2 - T_0) - m_1 c_v (T_1 - T_0) = W + Q + \int (c_p T - c_v T_0) \mathrm{d}m$$

con $T(m)$ dado por la evolución adiabática y sin fricción $T/m^{\gamma-1}$=cte. (equivale a $TV^{\gamma-1}$=cte. en una masa de control, y se deduce de $Tv^{\gamma-1}$=cte. con $V$=cte.).

Si se elige como referencia $u(T=0 \text{ K})=0$, sustituyendo valores el balance energético da –225 kJ=–225 kJ, mientras que si se elige como referencia $u(T=288 \text{ K})=0$, el balance energético da –59 kJ=–59 kJ; i.e. el balance energético puede establecerse usando cualquier referencia, pero los valores cambiarán porque la energía solo se ha definido para una masa de control.

Para la comparación con el dispositivo cilindro-émbolo, empezamos haciendo un esquema gráfico:

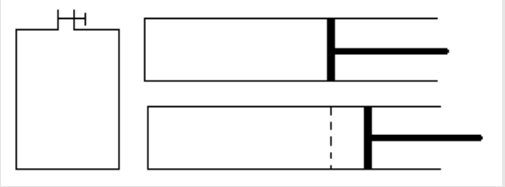


Fig. E2.15. Esquema de la botella, y del dispositivo cilindro-émbolo equivalente.

El balance energético es ahora $m_1 c_v (T_2 - T_1) = W + Q = -\int p \mathrm{d}V$, que con la ecuación de la evolución adiabática y sin fricción de un gas perfecto, y sustituyendo valores da –70 kJ=–70 kJ, independientemente de la referencia que se tome para las energías (no como antes). Si sólo se toman los 30 litros del fondo del cilindro (volumen de control), volvemos a obtener los mismos resultados que para la botella, dependiendo de la referencia.

Como, tras el escape rápido, el gas ha quedado frío, si se espera tiempo suficiente hasta el atemperamiento (masa de control a $V$=cte.) la nueva presión es $p_3 = p_2 (T_3/T_2)$=12.8 MPa.

Ejercicio 2.16. Estimar el tiempo que tardaría en despresurizarse el laboratorio espacial Columbus, que contiene unos 100 $m^3$ de aire a 20 ºC y 100 kPa, hasta una presión de 10 kPa (la supervivencia sería cuestión de minutos), tras el impacto de un objeto que abriese un boquete de 10 $cm^2$ al vacío, sabiendo que la velocidad de escape de gases al vacío está limitada al valor de la velocidad del sonido.

Solución. La velocidad del sonido en aire ambiente se sabe que es $v$=340 m/s, y el balance másico, $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t = \rho v A$, con $pV = mRT$ y suponiendo que la temperatura apenas varía, conduce a $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t = -vAp/V$, y finalmente a $t = -V \ln(p/p_0)/(Av) = -100 \cdot \ln(10/100)/(0{,}001 \cdot 340)$=11 minutos. Si se hubiera supuesto la descarga adiabática y sin fricción el tiempo sería algo menor por el incremento de densidad debido al enfriamiento (la temperatura disminuiría hasta $T = T_0 (p/p_0)^{(\gamma-1)/\gamma} = 293(10/100)^{0{,}4/1{,}4}$=152 K (¡120 ºC bajo cero!). Si se tiene en cuenta la contracción de la vena fluida en el escape, el área efectiva sería un 60% del área real, y esto aumentaría algo más el tiempo disponible.

Llenado

El llenado de un depósito con gas es muy diferente al vaciado; en el vaciado apenas se generan velocidades más que cerca de la salida, mientras que en el llenado se produce un chorro en el interior que disipa mucha energía por fricción. En realidad, la entrada y la salida son el mismo proceso, pero visto desde dentro o desde fuera. En la práctica es muy útil que no se comporte igual el fluido a uno y otro lado de la boca, como se indica en la Fig. 2.3, pues así se renueva mejor el aire que respiramos (y no volvemos a aspirar el mismo aire contaminado que espiramos). Cuando el fluido se acerca a la boca, las velocidades son pequeñas y casi uniformes en todas direcciones a una distancia dada, y grandes y unidireccionales cuando el fluido sale y se desprende del contacto con el sólido del agujero para formar un chorro (la formación de chorros es un problema importante en mecánica de fluidos).

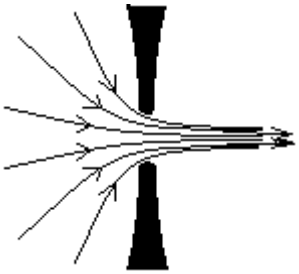


Fig. 2.3. Esquema de la salida o la entrada (según se mire) de un fluido.

El llenado se puede seguir suponiendo adiabático ($Q$=0) por ser rápido, pero ya no es sin disipación (ya no vale lo de $pv^\gamma$=cte.). Para que el modelo sea asequible, se va a suponer que en todo instante la temperatura interior es casi uniforme, $T_2$ (por la agitación causada por el chorro, no por transmisión de calor, que no hay). El balance energético (2.18), con $E=U$ (energías mecánicas despreciables), $W$=0 (rígido), $Q$=0 (rápido), una abertura, y $h_{t,e}=h_0$ (i.e. que la entalpía total a la entrada/salida coincide con la entalpía en el exterior en cada instante, por conservación de la entalpía a lo largo de una línea de corriente), queda $\Delta(mu)=\int h_0 \mathrm{d}m$, e integrando:

| Balance energético en el llenado con gas de un depósito: | $m_2u_2-m_1u_1=h_{te}(m_2-m_1)$ | (2.19) |
|---|---|---|

que si se toma como referencia $T$=0 K, y el depósito estaba inicialmente evacuado, queda $c_vT_2=c_pT_1$ o $T_2=\gamma T_1$, i.e., si se llena súbitamente con aire ambiente ($T_1$=288 K) un depósito inicialmente evacuado ($p$=0), el aire alcanza $T_2=\gamma T_1=1{,}4\cdot 288=409$ K, ¡132 ºC! en el interior.

Ejercicio 2.17. Se tienen dos depósitos térmicamente aislados, uno de 1 m$^3$ y el otro de 0,1 m$^3$, conteniendo aire inicialmente a presión y temperatura ambiente, comunicados entre sí a través de una válvula que está cerrada si la diferencia de presión desde el depósito mayor al menor es menor que 0,1 MPa, y abierta si es mayor (manteniendo ese salto). En un cierto instante se conecta una resistencia eléctrica en el interior del depósito mayor, que disipa constantemente 1 kW. Se pide:

a) Diagrama de la evolución temporal esperada de la presión, temperatura y densidad en cada depósito.
b) Tiempo que tardaría en abrirse la válvula.
c) Calcular las pendientes de las evoluciones anteriores, instantes antes de abrirse la válvula.
d) Gasto másico de aire que empezaría a salir.
e) Calcular las pendientes de las evoluciones anteriores, instantes después de abrirse la válvula.

Solución. Empezamos, como siempre, haciendo un esquema de la configuración (Fig. E2.15a), introduciendo ya la nomenclatura. Van a considerarse tres sistemas: el sistema 1 (VC, gas contenido en cada instante en el depósito 1), el sistema 2 (VC, gas contenido en cada instante en el depósito 2),y el sistema conjunto 1+2 (MC, gas encerrado en los dos depósitos, cuya masa no puede variar).

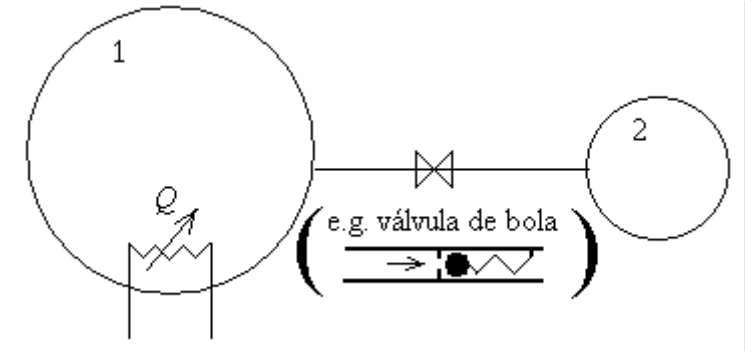



Fig. E2.17a. Dos depósitos unidos por una válvula reguladora (que podría ser del tipo de bola y muelle esquematizado en el inserto).

Nótese que aunque los depósitos están térmicamente aislados, el gas 1 recibe calor de la resistencia interior. Como en todos estos problemas con gases lejos de su estado líquido (se explicará esto en el capítulo 4), supondremos válido el modelo de gas perfecto (MGP). Además, para que este problema sea asequible, hemos de hacer la suposición drástica de que las temperaturas dentro de cada depósito sean casi-homogéneas (a lo que ayudará la convección natural creada por el calefactor en el depósito 1, y el chorro de entrada en el depósito 2).

Los diagramas de la evolución temporal esperada de la presión, temperatura y densidad en cada depósito, se han esquematizado en la Fig. E2.17b.

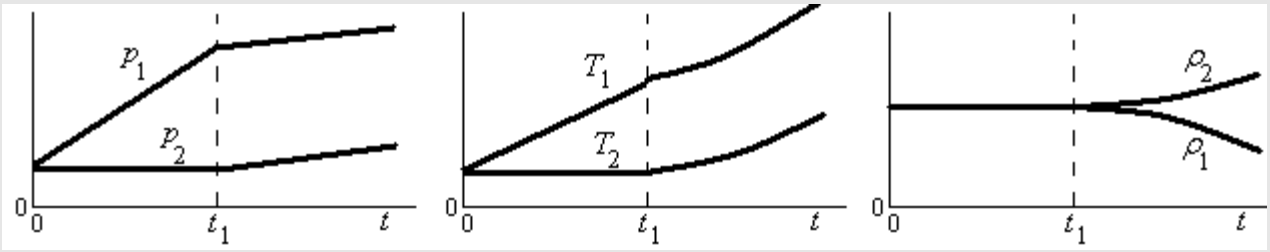



Fig. E2.17b. Diagrama de la evolución temporal esperada de la presión, temperatura y densidad en cada depósito.

El tiempo que tardaría en abrirse la válvula se calcula averiguando cuándo alcanza el depósito 1 (i.e. masa de aire fija calentándose a volumen constante) la presión de apertura de la válvula, $p_1=p_2+\Delta p_0$, siendo $p_2$=100 kPa la presión inicial en 2, y $\Delta p_0$=100 kPa la sobrepresión de apertura (i.e. al principio estará cerrada hasta que $p_1=p_2+\Delta p_0$=100+100=200 kPa). De $pV=mRT$ se deduce que, como $V$, $m$ y $R$ son fijas, $T/p$=cte., luego la temperatura en 1 subirá desde 288 K hasta 2·288=576 K al elevarse la presión desde 100 kPa hasta 200 kPa, todo ello linealmente pues, con el MGP, el balance energético $\Delta E=Q+W$ enseña que $\mathrm{d}T_1/\mathrm{d}t=\dot{Q}/(m_1c_v)$, y la variación de la presión es proporcional a la de la temperatura. En resumen, introduciendo un segundo subíndice numérico para el estado (0=inicial, 1=apertura), tras el subíndice del sistema (tal vez hubiera quedado más claro usando subíndices literales en vez de numéricos), se obtiene:

$$pV=mRT \xrightarrow{V,m,R\ \text{cte.}} \frac{T}{p}=\text{cte.} \quad \Delta E=Q+W \longrightarrow mc_v\left(T_{1,1}-T_{1,0}\right)=\dot{Q}\left(t_1-t_0\right)$$

y finalmente, sustituyendo valores, $t_1$=250 s (i.e. tarda unos 4 minutos en abrirse la válvula); la masa inicial del 1 era $m_{1,0}=p_{1,0}V_1/(RT_{1,0})=10^5\cdot 1/(287\cdot 288)=1{,}21$ kg.

La pendiente de las temperaturas del sistema 1 ($T_1(t)$ en Fig. E2.17b) es $\mathrm{d}T_1/\mathrm{d}t=\dot{Q}/(m_1c_v)=1000/(1{,}21\cdot 717)=1{,}15$ K/s , la de las presiones $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}t=(m_{1,0}R/V_1)\mathrm{d}T_1/\mathrm{d}t=400$ Pa/s, y la de las densidades es obviamente cero porque no varía ni la masa ni el volumen.

El gasto másico de aire que empieza a pasar de 1 a 2 al abrirse la válvula es difícil de prever porque todo empieza a variar, pero el balance energético aplicado al conjunto (gas 1 más gas 2) nos aclara mucho el problema; tomando referencia energética $u$=0 a 0 K, y dándose cuenta de que $mc_vT=mRTc_v/R=pVc_v/R=pV/(\gamma-1)$ (habiendo usado la relación de Mayer), se obtiene:

$$\dot{Q}=\frac{\mathrm{d}(mc_vT)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}(m_1c_vT_1)}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}(m_2c_vT_2)}{\mathrm{d}t}=\frac{c_v}{R}\left(\frac{\mathrm{d}(m_1RT_1)}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}(m_2RT_2)}{\mathrm{d}t}\right)=\frac{V_1\mathrm{d}p_1}{(\gamma-1)\mathrm{d}t}+\frac{V_2\mathrm{d}p_2}{(\gamma-1)\mathrm{d}t}$$

de donde se despeja la variación de las presiones con el tiempo, que serán iguales para ambos sistemas (de $p_1=p_2+\Delta p_0$ se deduce que $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}t=\mathrm{d}p_2/\mathrm{d}t$), y lineales en el tiempo (al serlo el calor):

$$\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t}=\frac{(\gamma-1)\dot{Q}}{V_1+V_2}=\frac{(1{,}4-1)\cdot 1000}{1+0{,}1}=360 \text{ Pa/s}$$

Para obtener finalmente el gasto másico saliente hay que aplicar los balances energéticos por separado a cada depósito, que lo haremos e forma diferencial, teniendo en cuenta que la entalpía de entrada/salida es siempre $h_1$, pues las válvulas son isoentálpicas porque su régimen es cuasi-estacionario y no aportan ni trabajo ni calor, siendo $\Delta h_e=q+w$; i.e.:

$$\mathrm{d}E=\mathrm{d}Q+\mathrm{d}W+h_{t_e}\mathrm{d}m_e\begin{cases}\mathrm{d}(m_1c_vT_1)=\mathrm{d}Q+0+c_pT_1\mathrm{d}m_1=\dfrac{\mathrm{d}(p_1V_1)}{\gamma-1} & \dfrac{V_1\mathrm{d}p_1}{\gamma-1}\\ \mathrm{d}(m_2c_vT_2)=0+0+c_pT_1\mathrm{d}m_2=\dfrac{\mathrm{d}(p_2V_2)}{\gamma-1} & \rightarrow\ \dfrac{V_2\mathrm{d}p_1}{\gamma-1}=-c_pT_1\mathrm{d}m_1\end{cases}$$

donde la última relación se ha obtenido de la anterior y del balance másico global $\mathrm{d}m_1+\mathrm{d}m_2=0$ (además de la relación que mantiene la válvula, $\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}t=\mathrm{d}p_2/\mathrm{d}t$). Sustituyendo $T_1=p_1V_1/(m_1R)$, se obtiene el valor del gasto másico de salida, y su valor inicial:

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t}=\frac{-V_2}{(\gamma-1)c_pT_1}\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t}=\frac{-V_2m_1R}{(\gamma-1)c_pp_1V_1}\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t}=\frac{-V_2m_1}{\gamma p_1V_1}\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t}=\frac{-0{,}1\cdot 1{,}21}{1{,}4\cdot(2\cdot 10^5)\cdot 1}360=-0{,}16 \text{ g/s}$$

i.e. al abrirse la válvula empiezan a salir 0,16 gramos de aire cada segundo.

Ya tenemos las pendientes $dp_1/dt$ y $dm_1/dt$ tras la apertura; las otras son triviales porque $dV_1/dt=0$, $d\rho_1/dt=(dm_1/dt)/V_1$, y de $pV=mRT$ aplicado a cada depósito se deduce $dT_1/dt=1{,}1$ K/s y $dT_2/dt=0{,}67$ K/s.

### Volumen de control estacionario con una entrada y una salida

Este es el caso más común en ingeniería: un aparato al que entra un fluido, es procesado (e.g. se comprime, calienta, expande, estrangula..., y sale; el paso de un fluido por una restricción fuerte en un conducto suele denominarse estrangulamiento o laminación). Muchos otros dispositivos constan de dos entradas y una salida, como los equipos de mezclado, y ya son raros los que tienen más de dos entradas o más de una salida (las cámaras de expansión súbita y las columnas de destilación tienen una entrada y dos salidas).

Los balances másicos y energético para este tipo de sistemas se obtienen de (2.15)-(2.18), imponiendo que ninguna variable del sistema pueda cambiar (estacionario), y dividiendo por el gasto másico global, $\dot{m}$, que será el mismo a la entrada y a la salida, $\dot{m}_1=\dot{m}_2=\dot{m}$, y que no hay que confundir con $dm/dt$ para el sistema (volumen de control en régimen estacionario con una entrada y una salida, VCRE1E1S), que es nulo por estacionario, i.e.:

| | | |
|---|---|---|
| Balance másico para VCE1E1S: | $\dot{m}=\text{cte.} \rightarrow \rho_1 v_1 A_1=\rho_2 v_2 A_2$ | (2.20) |
| Balance energético para VCE1E1S: | $0=W+Q+\int h_{t,e}\,dm_e \rightarrow \Delta h_t=w+q$ | (2.21) |

donde $\Delta h_t$ es el incremento de entalpía total desde la entrada a la salida, y $w$ y $q$ los intercambios (a través de las paredes) de trabajo y calor unitarios (i.e. J/kg o W/(kg/s)). Si se trata de mezclas, habrá tantos balances másicos como especies conservativas, $\dot{m}_i=\text{cte}$.

Ejercicio 2.18. Determinar el gasto de aire y consumo eléctrico en un secador de pelo que toma aire ambiente a 20 °C y 92 kPa y produce un chorro de aire caliente a 80 °C, 10 m/s y 16 cm$^2$ de sección.

Solución. Lo primero un esquema:

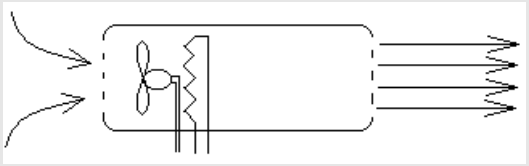


Fig. E2.18. Esquema de un secador eléctrico.

El balance másico es obtiene de las condiciones de salida, como es habitual, ya que las salidas suelen ser en chorros bien definidos, mientras que es difícil medir la entrada:

$$\dot{m}=\rho v A=\frac{p}{RT}vA=\frac{92\cdot 10^3}{287\cdot(80+273)}10\cdot(16\cdot 10^{-4})=0{,}015\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

El balance energético es:

$$\dot{W} = \dot{m}\Delta h_t = \dot{m}\Delta h = \dot{m}c_p(T_1 - T_0) = 0{,}015\times 1000\times(80-20) = 880 \text{ W}.$$

i.e., el ventilador del secador fuerza un flujo de aire de 15 g/s (unos 15 L/s), consumiendo unos 900 W en la resistencia eléctrica. No se ha tenido en cuenta la potencia consumida por el ventilador porque siempre que hay potencias térmicas suelen ser mucho mayores que las mecánicas; aquí, una cota inferior de la potencia necesaria para mover el aire sería su incremento de energía cinética,

$$\dot{W}_{\min} = \dot{m}\left(\frac{1}{2}v_2^2 - \frac{1}{2}v_1^2\right) = \frac{1}{2}\dot{m}v_2^2 = \frac{1}{2}0{,}015\cdot 10^2 = 0{,}8 \text{ W}$$

por lo que, aunque el rendimiento adiabático del ventilador y el rendimiento electromecánico del motor fácilmente doblarán ese valor, seguirá siendo despreciable frente a los 880 W de la resistencia.

## Ecuación de Bernoulli generalizada

Una de las ecuaciones más usadas en mecánica de fluidos y en aplicaciones energéticas con fluidos, es la **ecuación de Bernoulli**, una de cuyas formas es $p+(1/2)\rho v^2+\rho gz=$cte., con el significado de que, en el movimiento de un fluido incompresible en régimen estacionario y sin disipación, la suma de la presión estática ($p$), la dinámica ($(1/2)\rho v^2$), y la de carga ($\rho gz$), se conservan a lo largo de la trayectoria.

Aquí vamos a desarrollar una expresión ampliada, válida también para gases y para el caso disipativo (pero manteniendo la condición de régimen estacionario), y lo vamos a hacer a partir del balance energético mecánico. Para un sistema cerrado, la energía mecánica degradada por fricción, $E_{\text{mdf}}$, será la parte del trabajo que reciba el sistema, $W$, que no salga al exterior como trabajo de expansión, $\int p\text{d}V$, ni se acumule en el interior como energía mecánica (e.g. elevando el centro de masas en el campo gravitatorio), $-\Delta E_{\text{m}}$; i.e. $E_{\text{mdf}}=W+\int p\text{d}V-\Delta E_{\text{m}}$. Al aplicarlo a un volumen de control, hay que tener en cuenta que $W_{\text{MC}}=W_{\text{VC}}+\Sigma\int p_{\text{e}}v_{\text{e}}\text{d}m_{\text{e}}$, por lo que, al trabajar por unidad de tiempo y dividir por el gasto másico (teniendo en cuenta que $\Delta(pv)=\int p\text{d}v+\int v\text{d}p$), queda $e_{\text{mdf}}=w-\int(1/\rho)\text{d}p-\Delta e_{\text{m}}$, lo que permite separar el balance energético (2.21) en dos partes:

| | | |
|---|---|---|
| Balances energéticos para VCE1E1S: | $\Delta h_t = w + q \begin{cases} \xrightarrow{\text{BE-mecánico}} w = \int \dfrac{\text{d}p}{\rho} + \Delta e_m + e_{mdf} \\ \xrightarrow{\text{BE-térmico}} \Delta u = q + e_{mdf} - \int p\text{d}\left(\dfrac{1}{\rho}\right) \end{cases}$ | (2.22) |

El balance energético mecánico (o ecuación de la energía mecánica) es la generalización de la ecuación de Bernoulli, como se verá enseguida, y establece que, el trabajo que recibe un fluido (e.g. en una bomba) se puede invertir en aumentarle la presión $\int(1/\rho)\text{d}p$, en aumentarle la velocidad o la carga hidrostática, $\Delta e_{\text{m}}=g\Delta z+(1/2)\Delta v^2$, o en aumentarle la temperatura por degradación de energía mecánica por fricción, $e_{\text{mdf}}$.

El balance energético térmico (o ecuación de la energía interna) en (2.22), establece que el aumento de energía interna térmica (el de temperatura, con el modelo de sustancia perfecta), puede ser debido a la entrada de calor (por la frontera impermeable), $q$, a la degradación de energía mecánica por fricción, $e_{mdf}$, o al trabajo de compresión (si el fluido es compresible), $-\int p\mathrm{d}v$. Puede comprobarse que la suma del balance energético mecánico y el balance energético térmico, coincide con el balance energético total, $\Delta h_t = w+q$.

Las integrales que aparecen en (2.22) no son calculables en procesos reales (i.e. en evoluciones no cuasi-estáticas), excepto para el modelo de líquido ideal ($\rho$=cte.). Sin embargo, puede obtenerse una idea de su magnitud si, conocidos los estados inicial y final, se aproxima la evolución por la relación politrópica para gases perfectos, $p/\rho^n$=cte, obteniendo $n$ de $T_2/T_1=(p_2/p_1)^{(n-1)/n}$, con lo que $\int \mathrm{d}p/\rho = nR(T_2-T_1)/(n-1)$ y $\int p\mathrm{d}(1/\rho) = -R(T_2-T_1)/(n-1)$; se comprueba que $\int \mathrm{d}p/\rho + \int p\mathrm{d}(1/\rho) = R(T_2-T_1) = \Delta(pv)$.

## Estado total o de remanso

Como se ve que en el balance energético total de un sistema de tipo VCRE1E1S, $\Delta h_t = w+q$, sólo intervienen las variaciones de entalpía total, conviene definir un estado termodinámico total (también llamado de remanso o de estancamiento), que sería el que alcanzaría el fluido si toda su energía mecánica se invirtiera en aumentar la entalpía estática $h(T,p)$ sin $w$, ni $q$, ni disipación (i.e. isoentrópicamente). Es fácil ver que este nuevo estado total, $(T_t,p_t)$, para los dos modelos sencillos de sustancias que venimos tratando, queda definido por:

| | | |
|---|---|---|
| Estado total o de remanso: | $\left.\begin{array}{l} h_t = h + e_m \\ e_{mdf} = 0 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} \xrightarrow{\text{MLP}} p_t \equiv p + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z, \quad T_t \equiv T \\ \xrightarrow{\text{MGP}} \left(\frac{p_t}{p}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_t}{T} = 1 + \frac{v^2}{2c_p T} \end{array}\right.$ | (2.23) |

La interpretación con el modelo de líquido perfecto ya se ha dado al principio; aquí sólo se va a hacer notar un par de detalles: primero, que con el MLP se conserva la temperatura (sólo se 'remansa' la presión), y segundo, que cuando se habla de 'pérdida de carga' en conductos, lo normal es referirse a la perdida de presión total, $p_t$ (por fricción), pues la presión estática, $p$, podría crecer si el conducto fuese divergente.

La interpretación de (2.23) con el modelo de gas perfecto es que al decelerarse un fluido sin disipación ni intercambios energéticos con el exterior, aumentan tanto la presión como la temperatura. Así, por ejemplo, puede calcularse el incremento de temperatura en el borde de ataque de un avión, en función de la velocidad de vuelo, resultando ser $T_t - T = v^2/(2c_p)$; e.g. para el Concorde, que volaba a unos 600 m/s en aire a unos 220 K, el incremento de temperatura era de unos $\Delta T = v^2/(2c_p) = 600^2/(2\cdot 1000) = 180$ ºC, nada despreciable (recuérdese que es por deceleración sin fricción). En el estudio de gases a altas velocidades, es conveniente usar en lugar de la velocidad, $v$, su cociente con la velocidad del sonido, $c$ (que es la velocidad de propagación de las pequeñas perturbaciones en un medio material, se define por $c \equiv (\mathrm{d}p/\mathrm{d}\rho|_s)^{1/2}$, y para gases perfectos es $c=(\gamma RT)^{1/2}$), lo que se conoce como número de Mach, $M=v/c$, y

por tanto $T_t/T=1+(\gamma-1)M^2/2$; e.g. a 220 K la velocidad del sonido es $c=(\gamma RT)^{1/2}=(1{,}4\cdot 287\cdot 220)^{1/2}=297$ m/s y a 600 m/s le corresponde un número de Mach, $M=v/c=600/297=2$.

Ejercicio 2.19. El motor de un avión que vuela a 540 km/h en aire a −10 ºC y 70 kPa, toma 15 kg/s de aire de 0,2 m$^2$ de sección. Determinar el estado termodinámico en esa sección.

Solución. Lo primero sería hacer un esquema de la vena fluida que entra en el motor, que puede ser favorecida por la aspiración del motor (Fig. E2.17a, como ocurriría a bajas velocidades de vuelo), o desfavorecida, si el motor no traga a tanta velocidad (posible a altas velocidades de vuelo).

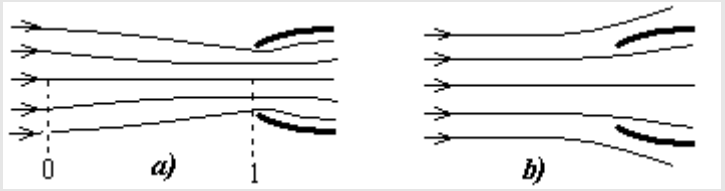



Fig. E2.19. Esquema del flujo de aire hacia la entrada del motor: a) aspirado, b) remansado.

El balance másico aplicado al tubo de corriente que entra en el motor, $\dot{m}=\rho_0 v_0 A_0=\rho_1 v_1 A_1$, con ayuda del modelo de gas ideal, relaciona $T_1$, $p_1$ y $v_1$, mientras que el balance energético enseña que $\Delta h_t=q+w=0$, y por tanto que se conserva la temperatura total, $T_t=T+v^2/(2c_p)=263+150^2/(2\cdot 1000)=274{,}4$ K. La tercera relación es la del proceso adiabático y sin fricción de un gas perfecto, que en términos de $T$ y $p$ es $T/p^{(\gamma-1)/\gamma}$=cte. El sistema se resuelve numéricamente (es mejor reducirlo antes a una ecuación con una incógnita así):

$$\left.\begin{aligned} &\dot{m}=\rho_0 v_0 A_0=\rho_1 v_1 A_1=\frac{p_1}{RT_1}v_1 A_1\\ &T_{0t}=T_{1t}=T_1+\frac{v_1^2}{2c_p}\\ &\frac{T_1}{T_0}=\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \end{aligned}\right\} \dot{m}=\frac{p_1}{RT_0\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}\sqrt{2c_p\left(T_{0t}-T_1\right)}A_1$$

para dar p1=78 kPa, T1=271,6 K y v1=74,8 m/s; i.e. el motor no traga a la velocidad de vuelo sino casi a la mitad, remansándose la corriente como en la Fig. E2.19b.

## Recapitulación

### Cuestiones

El alumno ha de ser capaz de dar respuesta razonable a cuestiones del tipo:

- Para qué sirve la energía. Sol.: Para cambiar el estado de los sistemas y desacoplarlos del entorno, satisfaciendo servicios como iluminación artificial, calor artificial, frío artificial, transporte de personas y mercancías, comunicaciones (generación, transporte y recepción de señales), etc.

- Bajo qué condiciones el trabajo es $\int p\mathrm{d}v$. Sol.: Cuando sólo haya trabajo de compresión o expansión con presión uniforme, sin variación de energía mecánica ni degradación de energía mecánica por fricción (además, con ese signo, no sería el trabajo que recibe el sistema sino el que da).
- Cuál es el balance energético más general. Sol.: $\Delta \mathrm{E} = W + Q + \sum \int h_{t,e} \mathrm{d}m_e$ .
- En qué se invierte el trabajo de comprimir un muelle ¿y el de comprimir lentamente un gas encerrado en un cilindro-émbolo?
- ¿Puede aumentarse la temperatura del agua en un recipiente sin darle calor?
- La diferencia entre calor y temperatura.
- Qué es la entalpía y para qué sirve.
- ¿La entalpía total de un sistema aislado puede cambiar? Sol.: Sí, e.g. en una combustión ($\Delta H_t = \Delta E + \Delta(pV) = V\Delta p$).
- ¿Cuál sería la potencia mínima necesaria para calentar al paso 6 litros por minuto de agua de 15 ºC a 45 ºC (mínimo para ducharse)?
- Que todo tipo de transmisión de calor es debido a una diferencia de temperatura y es proporcional al área de flujo, i.e. $\dot{Q} = KA\Delta T$ (¿de qué depende la conductancia global $K$?).
- Bajo qué condiciones es $\Delta E = mc_v\Delta T$. Sol.: masa de control, sin cambios de fase ni de posición ni de movimiento, de capacidad térmica constante, i.e. para el modelo de sustancia perfecta.
- Por qué hace falta un estado de referencia para especificar la energía, siendo una función de estado. Sol.: Porque, aunque es función de estado y no depende del camino que se siga, sólo es medible su variación entre dos estados, según la definición (2.5).
- Cuándo se puede aplicar $pV = mRT$ y cuándo $pV^\gamma$=cte. (Sol.: $pV = mRT$ es aplicable a un estado cualquiera de un gas ideal, mientras que $pV^\gamma$=cte. es aplicable a un proceso adiabático y sin fricción de un gas perfecto, no a un estado sino a un proceso, no a un proceso cualquiera sino a un proceso adiabático y sin fricción, y no a un gas ideal cualquiera sino a un gas ideal térmicamente perfecto).
- Qué significa 'volumen de control' en la elección de un sistema.
- Cuándo no es verdad eso de que 'lo que entra es igual a lo que sale'.
- Cómo se puede llenar una botella llena de aire con otro gas.
- Ecuación del balance energético para un sistema abierto, para uno cerrado, y para uno aislado.
- Plantear el balance energético para un combustor adiabático estacionario.
- Qué expresa la ecuación de Bernoulli clásica ¿y la generalizada?
- Cómo es el balance energético térmico de un gas que sufre una transformación genérica.
- Qué es un estado total o de remanso, y cuándo es importante tenerlo en cuenta.
- Hacer una búsqueda en la red sobre acumuladores de energía (o sobre energía en general, o sobre calorimetría, aplicaciones de la ecuación de Bernoulli, etc.), y preparar un resumen escrito de un par de páginas para una presentación oral a un compañero o un profesor.

## Problemas

2.1. La figura representa un actuador hidráulico compuesto de un depósito con 2 kg de nitrógeno, inicialmente a 20 MPa, que actúa a través de una membrana flexible contra un fluido hidráulico H

el cual empuja un émbolo E de 3 cm de espesor unido a un vástago V de 3 cm de diámetro que empuja contra una fuerza constante F equivalente a 4000 kg. El actuador propiamente dicho es un cilindro de 8 cm de diámetro interior y 50 cm de longitud, encerrando una masa de aire A inicialmente a 0,2 MPa y un muelle M de 55 cm de longitud natural y constante elástica $10^5$ N/m. La configuración inicial es la que se muestra en la figura. En un cierto instante se abre la válvula Va. Se pide:

a) Posición final del émbolo.

b) Presiones finales.

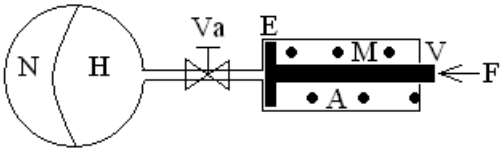



Fig. P2.1.

2.2. Dentro de un recipiente de 10 litros hay un gas desconocido que está inicialmente a una sobrepresión de 50 kPa respecto a la atmosférica. En una maniobra rápida, se deja escapar algo de gas hasta que la presión manométrica es de 40 kPa, cerrándose la válvula entonces y observándose que la presión manométrica se estabiliza en 48 kPa. Se pide:

a) Deducir qué tipo de gas hay dentro a partir de la relación de capacidades térmicas a presión y a volumen constante del gas.

b) Temperatura interior en el momento de cerrar la válvula.

c) Masa de gas perdido.

d) Calor intercambiado por el gas durante todo el proceso.

2.3. En un colector solar de 20 $m^2$, una corriente de aire recibe calor a razón de $\dot{Q} = \dot{Q}_0 \sin\left[\pi(t-6)/12\right]$, siendo $\dot{Q}_0$ =500 W/$m^2$ y *t* la hora del día (se supone que desde las 6 de la tarde a las 6 de la mañana se desconecta el colector). El aire cede calor a un acumulador térmico de 2 $m^3$ de agua, con el que se trata de suministrar calor desde las 6 de la tarde a las 6 de la mañana a un local que está a 20 ºC en un ambiente a 10 ºC. Suponiendo que la temperatura mínima del acumulador es de 30 ºC, se pide:

a) Intensidad de la carga térmica admisible y temperatura del acumulador en función del tiempo, suponiendo que el consumo de energía térmica es constante en el periodo indicado. Representación gráfica.

b) Variación de la temperatura del acumulador con el tiempo, suponiendo que el consumo de energía térmica en el periodo indicado es proporcional a la diferencia entre la temperatura del acumulador y la del local, calculando el factor de proporcionalidad. Representación gráfica.

c) Indicar cómo se calcularía la variación de la temperatura del acumulador con el tiempo, suponiendo que el consumo de energía térmica en el periodo indicado es proporcional a la diferencia entre la temperatura del acumulador y la del local, y teniendo en cuenta unas pérdidas del acumulador proporcionales a la diferencia entre su temperatura y la del ambiente (conocida la constante de proporcionalidad).

2.4. Se dispone de un cilindro horizontal de 15 $cm^2$ de sección y 40 cm de largo, cerrado por un extremo. En el otro extremo se coloca un émbolo de hierro de 1 cm de espesor y se empuja hasta conseguir llevarlo a 5 cm del fondo, comprimiendo el aire encerrado. Se pide:

a) Trabajo que sería necesario aportar (neto, e.g., desde un depósito mecánico reversible) suponiendo que la compresión fuese muy rápida.
b) Como en a), pero suponiendo que la compresión fuese muy lenta.
c) Exergía de la configuración final.
d) Supóngase que desde este último estado se suelta el émbolo; calcular la aceleración inicial y la posición en la que se alcanzaría la velocidad máxima.
e) Velocidad máxima y velocidad a la salida.
f) Representar la posición y la velocidad en función del tiempo

2.5. Se tiene un cilindro horizontal de 1 cm de diámetro y 50 cm de largo, cerrado por ambos extremos, dentro del cual, un émbolo de acero imantado de 2 cm de espesor separa dos masas iguales de aire, inicialmente a $T_0=T_{amb}$ y $p_0=p_{amb}$, y se pretende desplazar el émbolo 1 cm hacia un lado, con ayuda de un dispositivo electromagnético, y después (ya atemperado el sistema) soltarlo. Se pide:

a) Determinar la fuerza necesaria y el trabajo requerido para mover el émbolo en el caso de realizar el proceso lentamente.
b) Determinar la fuerza necesaria y el trabajo requerido para mover el émbolo en el caso de realizar el proceso rápidamente.
c) Velocidad y aceleración del émbolo en la posición de suelta y en el instante del primer paso por el punto medio del cilindro.
d) Periodo de las oscilaciones del émbolo.
e) Integrar numéricamente las ecuaciones del movimiento suponiendo que la fuerza de fricción es proporcional a la velocidad del émbolo con un coeficiente de 10 N/(m/s).

2.6. Se tiene un recipiente rígido de 5 litros abierto a la atmósfera a través de un tubo vertical de 2 $cm^2$ de sección. En un cierto instante se suelta desde la boca del tubo un cilindro de aluminio de 10 gramos que actúa como émbolo. Se pide:

a) Estado final de equilibrio termodinámico.
b) Estado de equilibrio mecánico tras las oscilaciones.
c) Longitud mínima de tubo para que el émbolo pueda realizar sus oscilaciones.
d) Periodo de oscilación del émbolo.

2.7. La figura representa un termoscopio como el ideado por Galileo en 1592 para medir la temperatura corporal (el paciente sostenía entre sus manos el bulbo, y se observaba el movimiento del menisco). En equilibrio con el ambiente el menisco está a $z$=0,25 m. Se pide:

a) Determinar la sensibilidad del aparato de medida respecto a la temperatura (e.g. mm/ºC).
b) Determinar la sensibilidad del aparato de medida respecto a la presión atmosférica.
c) Cambio en los valores anteriores si el líquido fuese mercurio.

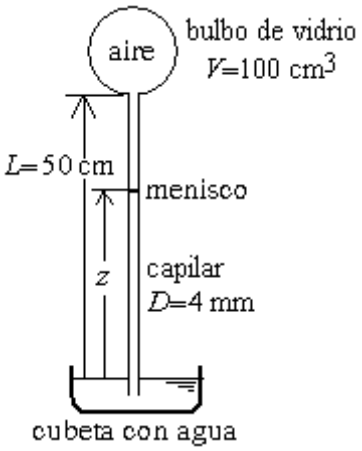


Fig. P2.7.

2.8. Se quiere introducir 150 litros de agua en un depósito hermético de 200 litros, inicialmente lleno de aire a presión atmosférica, desde un gran recipiente 50 m por debajo del anterior, utilizando una bomba que da 60 litros/hora. Se pide:

a) Variación de la presión del aire con el nivel de agua en el depósito, y valor final.

b) Potencia que va consumiendo la bomba, y valores inicial y final.

c) Energía total consumida.

2.9. Se desea estudiar un circuito de calefacción por convección natural de agua (termosifón), aproximándolo a una única conducción de sección uniforme y 3 cm de diámetro en forma rectangular y vertical, es decir, con dos tramos verticales de 15 m de altura unidos entre sí por dos tramos horizontales de poca longitud. Se supone que los tramos verticales son adiabáticos, que en el tramo de abajo recibe calor de otra corriente de agua, ésta de 1 litro por segundo, que entra a 90 °C y sale a 60 °C, y que en el tramo superior calienta una corriente de aire de 10 kg/s hasta 20 °C. Se supone que la pérdida de presión total en el conducto puede calcularse con la fórmula:

$$\Delta p_t = -\lambda \frac{L}{D} \frac{1}{2} \rho v^2$$

siendo $\lambda$=0,025, $L$ la longitud, $D$ el diámetro, $\rho$ la densidad y $v$ la velocidad media en la sección. Para el coeficiente de dilatación térmica del agua (pues es preciso que tomar un modelo de líquido dilatable, $\rho=\rho_0(1-\alpha\Delta T)$), se toma un valor medio $\alpha=5.10^{-4}$ K$^{-1}$. Se pide:

a) Calor cedido a la corriente de aire y temperatura de entrada de éste.

b) Relación entre la energía mecánica degradada por fricción y la velocidad y el calentamiento.

c) Velocidad media y gasto másico generado.

d) Incremento de temperatura en el circuito y comparación con las temperaturas de la fuente y el sumidero térmicos.

2.10. Se quiere establecer un modelo que permita determinar el tiempo que tardaría en llegar a ebullición el agua en una olla, suponiendo que por debajo recibe una potencia térmica constante, y que por las paredes pierde calor proporcionalmente a la temperatura del agua, que se considerará uniforme. En particular, se pide:

a) Resolver primero el problema análogo de un recipiente cilíndrico vertical de área $A$ y altura $H$, inicialmente vacío, recibe un caudal de agua constante $Q_e=a$, y a la vez pierde por un agujero en el fondo un caudal proporcional a la altura del agua en el recipiente, $h$, i.e. $Q_s=bh$.

b) Resolver el problema térmico original.

c) Calcular el tiempo requerido, para el caso de una olla con 5 L de agua a 15 ºC que recibe 3 kW por abajo y pierde 3 W/K por las paredes.

Problema resuelto:

Ejercicio 2.11. Un procedimiento primitivo de hacer fuego se basa en golpear con la mano un vástago que ajusta sobre un cilindro hueco, en cuyo interior hay unas pocas virutas secas. Como modelo de ese proceso, considérese un cilindro vertical de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura, cerrado por abajo y apoyado en el suelo, y un émbolo macizo de 10 cm de altura dispuesto justo en la embocadura del cilindro (aunque en realidad se solaparían algo para el guiado, obviamente), de masa despreciable frente a la de una pesa de 1 kg situada a 0,3 m por encima del émbolo, y que en un instante dado se deja caer sobre él. Se pide:

a) Balances mecánico y energético durante la compresión.

b) Balances mecánico y energético en el estado de mayor presión, y valor de ésta.

c) Sabiendo que en el fondo del cilindro había unos trocitos de papel, que en contacto con el aire se irán calentando, descomponiendo endotérmicamente (la celulosa empieza a descomponerse a unos 550 K) y autoinflamando exotérmicamente (la celulosa se autoinflama a unos 700 K), según la temperatura alcanzada, indicar qué se espera que ocurra.

Solución. Empecemos haciendo un esquema y eligiendo los ejes:

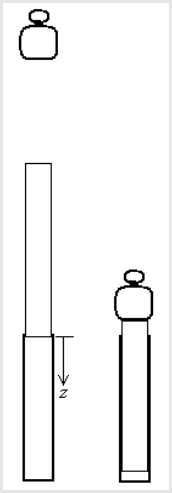



Fig. E2.11.

El balance de fuerzas en el émbolo, en el que despreciaremos las fuerzas de fricción con el cilindro, $F_f$, puede integrarse una vez (da lugar al balance energético mecánico):

$$m_{EP}\ddot{z} = m_{EP}g + p_0A - p(z)A - F_f \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2}m_{EP}\dot{z}^2 - \frac{1}{2}m_{EP}\dot{z}_0^2 = \left(m_{EP}g + p_0A\right)z - \int_0^z p_0\left(\frac{L}{L-z}\right)^\gamma \mathrm{d}z$$

donde ya se ha sustituido $p(z)=p_0(V_0/V)^\gamma=p_0(L/(L-z))^\gamma$ haciendo uso de que la evolución es rápida. La velocidad inicial, i.e. con la que parte el conjunto émbolo-pesa tras el choque en $z=0$, se calcula por conservación del momento (aunque en este caso es trivial):

$$m_{\mathrm{P}}v_{\mathrm{P}} + m_{\mathrm{E}}0 = m_{\mathrm{EP}}\dot{z}_0 \quad \rightarrow \quad \dot{z}_0 = \frac{m_{\mathrm{P}}\sqrt{2gh}}{m_{\mathrm{EP}}} \approx \sqrt{2gh} = \sqrt{2\cdot 9{,}8\cdot 0{,}3} = 2{,}4 \text{ m/s}$$

Particularizando el balance energético del émbolo-pesa en el estado de máxima presión, cuando el émbolo está en la posición más baja, con velocidad nula:

$$m_{\mathrm{EP}}gh = \left(m_{\mathrm{EP}}g + p_0A\right)z - \frac{p_0L}{\gamma-1}\left(\frac{L-z}{z}\right)^{\gamma-1}$$

Si ahora planteamos el balance energético para el gas atrapado, despreciando las variaciones de sus energías cinética y potencial, tendremos:

$$\Delta E = Q + W \quad \rightarrow \quad mc_v\left(T-T_0\right) = 0 - \int p dV \quad \rightarrow \quad \frac{p_0V_0}{RT_0}c_v\left(T-T_0\right) = -\frac{p_0L}{\gamma-1}\left(\frac{L-z}{z}\right)^{\gamma-1}$$

Y ya tenemos 2 ecuaciones (los balances energéticos del émbolo y del gas) con dos incógnitas, $z$ y $T$ finales. Sustituyendo los valores $m_{\mathrm{PE}}=1$ kg, $g=9{,}8$ m/s$^2$, $h=0{,}3$ m, $p_0=10^5$ Pa, $L=0{,}1$ m, $\gamma=1{,}4$, $V_0=\pi D^2L/4=7{,}85\cdot 10^{-6}$ m$^3$, $R=287$ J/(kg·K), $c_v=c_p-c_v=1000-287=713$ J/(kg·K), y $T_0=288$ K, se obtiene $z=0{,}095$ m y $T=965$ K (692 ºC). La ecuación de estado da una presión en ese instante de $p=6{,}9$ MPa (muchísimo mayor que la presión de equilibrio final $p_f=p_0+m_{\mathrm{EP}}g/A=10^5+1\cdot 9{,}8\cdot 0{,}8\cdot 10^{-4}=2{,}2\cdot 10^5$ Pa.

¿Qué pasa con el papelillo del fondo?

Si la masa de papel es pequeña frente a la del aire, la temperatura del papel irá siguiendo la del aire, con un pequeño retraso; al descomponerse endotérmicamente la celulosa, se retrasará un poco más, pero como el aire llegaría a alcanzar unos 700 K u 800 K (no los 965 K calculados con el MGP, pues la disipación por fricción en la pared es grande aunque se lubrique, siempre hay fugas, y a altas temperaturas $c_v$ es mayor), el papel llega a inflamarse. Algunas tribus primitivas usaban este dispositivo para hacer fuego golpeando fuertemente el émbolo con la mano (si a la primera no se enciende, queda ya más caliente para la siguiente prueba).

## Experimentos

El alumno asimilará mejor los contenidos de este capítulo si realiza los siguientes experimentos:

- Determinar experimentalmente la capacidad térmica del agua por calentamiento eléctrico.
- Determinar la presión del aire encerrado al tapar un frasco (E2.9).
- Determinar experimentalmente el cociente de capacidades térmicas del aire por el método de Clément-Désormes (P2.8).
- Determinar experimentalmente el cociente de capacidades térmicas del aire por el método de Rüchhardt como se indica en el Ejercicio 2.10.

- Determinar experimentalmente el rendimiento luminoso de una bombilla sumergida en agua (transparente y luego opaca).
- Determinar experimentalmente la velocidad media a la que sale el agua de un grifo, mediante pesada volumétrica, densitometría y dimensionamiento.
- Comprobar experimentalmente la ley de Bernoulli con agua y con aire en un conducto de sección variable. ¿Puede usarse el modelo de líquido perfecto para el aire?
- Comprobar la generación de movimiento por gradiente térmico en un termosifón, o sencillamente haciendo un molinete de papel y probándolo cerca de un radiador, estimando el valor máximo de la velocidad generada.

Volver al Índice