

XV TERMODINÁMICA DE SISTEMAS ABIERTOS

15 - 1. Propiedades termodinámicas y sistemas abiertos

Hasta ahora hemos considerado las distintas propiedades termodinámicas y su variación en sistemas cerrados o térmicamente aislados. En estos sistemas, la variación de cualquier propiedad termodinámica se debe a los cambios de estado del sistema y no a la variación de su masa. Sin embargo, cuando se trata de estudiar las propiedades de sistemas homogéneos formados por varios constituyentes — como pueden ser las soluciones líquidas o gaseosas, o sistemas heterogéneos donde las distintas fases pueden ser distintos modos de agregación de una misma sustancia, soluciones en equilibrio con algún soluto sin disolver, etc. — se hace necesario considerar *sistemas abiertos* para analizar como influye el agregado o la extracción de algún constituyente sobre el valor de las propiedades termodinámicas.

Siendo las propiedades termodinámicas magnitudes extensivas sus valores, aún cuando la presión y la temperatura permanezcan constantes depende de la masa del sistema y de su composición.

15 - 2. Propiedades parciales molares

El concepto de propiedades parciales molares fue desarrollado por Gilbert Newton Lewis en 1907 y tiene una enorme importancia en el estudio de la Termodinámica de sistemas abiertos.

Los sistemas termodinámicos se caracterizan por sus variables de estado y, en función de ellas se definen las coordenadas termodinámicas. En particular, interesa considerar las coordenadas termodinámicas extensivas de sistemas *homogéneos*. Si elegimos como variables de estado la presión, la temperatura y la composición, el valor de cualquier coordenada termodinámica extensiva ξ queda unívocamente determinado por una expresión del tipo

$$\xi = f(p, T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots) \quad (15-1)$$

donde $n_A, n_B, \dots, n_I, \dots$ son los números de moles de los respectivos constituyentes A, B, \dots, I, \dots del sistema.

La expresión más general para un cambio infinitesimal en las variables de estado del sistema que provoca un cambio infinitesimal en el valor de la propiedad ξ será

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dp + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} dT + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, \dots, n_I, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, \dots, n_I, \dots} dn_B + \dots + \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_I} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots} dn_I + \dots$$

La derivada parcial $(\partial \xi / \partial n_i)_{p, T, n_A, \dots}$ se llama *propiedad parcial molar del componente i* y la representaremos escribiendo una barra sobre el símbolo de la propiedad considerada. De modo que las propiedades molares de los componentes A, B, \dots, I, \dots , en un mezcla se expresan

$$\bar{\xi}_A = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, \dots, n_I, \dots}$$

$$\bar{\xi}_B = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, \dots, n_I, \dots}$$

y

$$\bar{\xi}_i = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_A, n_B, \dots}$$

(15-3)

Sobre esta base, la ecuación (15 -2) toma la forma

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right) dp_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right) dT_{P, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots$$

$$= \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right) dp_{T, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right) dT_{P, n_A, n_B, \dots, n_I, \dots} + \sum \bar{\xi}_I dn_I$$
(15 -4)

En muchos procesos termodinámicos, — especialmente en las reacciones químicas — tanto la presión como la temperatura del estado final coinciden con los respectivos valores del estado inicial, de modo que esos cambios pueden considerarse como efectuados a presión y temperatura constantes.

Para una transformación isobárica e isotérmica, $dp = dT = 0$ y

$$d\xi_{P,T} = \bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots = \sum \bar{\xi}_I dn_I$$
(15 -5)

Para un sistema de composición definida, formado por n_A moles del componente A , n_B moles del componente B , ... , n_I moles del componente I , , la integración de la (15 -5) nos lleva a

$$\xi_{P,T,N} = n_A \bar{\xi}_A + n_B \bar{\xi}_B + \dots + n_I \bar{\xi}_I + \dots = \sum n_I \bar{\xi}_I$$
(15 -6)

en la que el subíndice N indica que la composición es constante.

Supongamos ahora que en ese sistema, en el cual la coordenada termodinámica extensiva ξ está dada por la expresión (15 - 6), se produce una variación infinitesimal de la composición manteniéndose constantes la presión y la temperatura. Obviamente, el valor de la coordenada ξ del sistema sufrirá una variación $d\xi$. Ese cambio infinitesimal se obtiene por diferenciación de la (15 -6) y

$$d\xi_{P,T} = (n_A d\bar{\xi}_A + \bar{\xi}_A dn_A) + (n_B d\bar{\xi}_B + \bar{\xi}_B dn_B) + \dots + (n_I d\bar{\xi}_I + \bar{\xi}_I dn_I) + \dots$$

$$= (n_A d\bar{\xi}_A + n_B d\bar{\xi}_B + \dots + n_I d\bar{\xi}_I + \dots) + (\bar{\xi}_A dn_A + \bar{\xi}_B dn_B + \dots + \bar{\xi}_I dn_I + \dots)$$

$$= \sum n_I d\bar{\xi}_I + \sum \bar{\xi}_I dn_I$$
(15 -7)

Esta es una expresión general, que da la dependencia de una propiedad termodinámica del sistema con la composición y que es válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante que evolucionan a presión y temperaturas constantes. Resulta obvio, de la comparación con la (15 -5), que para un sistema de composición constante que evoluciona a presión y la temperatura constantes

$$n_A d\bar{\xi}_A + n_B d\bar{\xi}_B + \dots + n_I d\bar{\xi}_I + \dots = \sum n_I d\bar{\xi}_I = 0$$

15 - 3. Significado físico de la propiedad parcial molar

Supongamos que la propiedad termodinámica extensiva ξ de los párrafos anteriores es la entalpía. De la definición (15 -3) resulta que la entalpía parcial molar de un componente i en una mezcla (homogénea o heterogénea) es el incremento en el valor total de la entalpía del sistema resultante de la adición — a temperatura

y presión constantes — de un mol de ese componente a una cantidad tan grande del sistema que su composición se pueda considerar virtualmente invariable.

Otra manera de interpretar el significado físico de una propiedad parcial molar surge de la expresión (15 - 6). En efecto, de esta expresión se deduce que la propiedad parcial molar ξ de cualquier constituyente en una mezcla es la contribución que por mol hace dicho constituyente a la propiedad total del sistema a presión y temperatura constante.

Resulta evidente que la suma de las propiedades parciales de todos los constituyentes en una mezcla es igual al valor de la propiedad del sistema. Pero esto no nos debe llevar a afirmar que el valor de la propiedad parcial molar es igual al valor de la propiedad para un mol de ese componente al estado puro. Más adelante veremos que esto sólo es cierto en el caso de algunas soluciones que llamaremos ideales y que en las soluciones reales el valor de la propiedad parcial molar es diferente del valor que adquiere esa propiedad cuando se tiene un mol de ese componente en estado puro. Como ejemplo mencionaremos que al mezclar medio litro de agua con medio litro de alcohol etílico, en forma isotérmica e isobárica, no se obtiene un litro de solución acuosa de alcohol sino un volumen ligeramente menor. Esto significa que el volumen molar de alcohol puro es diferente al volumen parcial molar del alcohol en la solución, aún a la misma presión y temperatura. Lo mismo ocurre con el volumen molar del agua.

Debemos notar que, al igual que las demás propiedades de la materia que están referidas a la unidad de masa — como el volumen específico, el calor específico, la superficie específica, etc., — las propiedades parciales molares son propiedades específicas¹ y, por lo tanto, no son coordenadas extensivas sino que se asimilan a las coordenadas intensivas.

15 - 4. La energía libre parcial molar. El potencial químico

La energía libre molar de un componente en una mezcla fue llamada por J.W. Gibbs *potencial químico*

¹ Si bien la acepción más general de *mol* es la del Número de Avogadro de partículas, se la suele asimilar también a la *masa* de esa cantidad de partículas.

molar o, en forma abreviada, potencial químico. Por una cuestión de tradición el potencial químico de un componente en una mezcla se representa con la letra griega μ . De modo que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_A,n_B,\dots} = \mu_i \quad (15 - 8)$$

y para el potencial químico la expresión general (15 - 4) toma la forma

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp_{T,n_A,n_B,\dots,n_I,\dots} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT_{p,n_A,n_B,\dots,n_I,\dots} + \sum \mu_i dn_i \quad (15 - 9)$$

Como hemos visto en el capítulo XIII, para un sistema de composición definida

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (13 - 20)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (13 - 19)$$

de donde

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (15 - 10)$$

Expresión deducida independientemente por J.W. Gibbs en 1875 y Pierre Duhem en 1886 y que por ello se conoce como *ecuación de Gibbs - Duhem*. La principal utilidad de esta ecuación reside en su aplicación a equilibrios entre fases, particularmente líquido - vapor y es empleada para los cálculos en los procesos industriales de destilación.

Para un sistema de composición definida en una transformación a presión y temperatura constantes, la ecuación de Gibbs - Duhem toma la forma sencilla

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (15 - 11)$$

15 - 5. Equilibrio en sistemas heterogéneos

La condición general de equilibrio para un sistema cerrado está dada por

$$dG_{P,T} = 0$$

si el sistema está constituido por dos o más fases, la condición de que el sistema sea cerrado no excluye la posibilidad de intercambio de materia entre las distintas fases.

Consideremos el caso más sencillo en el cual se encuentran en equilibrio las fases líquida y vapor de una sustancia pura. Sea μ_L el potencial químico de la fase líquida y μ_V el potencial químico de la fase vapor. Supongamos que el sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura T y a una presión p en un cilindro provisto de un émbolo de masa despreciable. Supongamos que se levanta el émbolo para provocar una disminución de la presión en el interior del sistema. Se observa experimentalmente que una parte del líquido se vaporiza lo que provoca un aumento de la presión del vapor. Consideremos el caso en que para alcanzar la presión original hubo una transferencia de 1 mol de líquido a la fase vapor. Alcanzado el *nuevo equilibrio*, para esta transformación finita

$$\Delta G_{P,T} = 0$$

pero para alcanzar este equilibrio, la fase vapor incrementó su potencial químico en μ_V y el líquido disminuyó su potencial químico en μ_L . De aquí deducimos que la variación de energía libre es

$$\Delta G_{P,T} = \mu_V - \mu_L = 0$$

luego

$$\mu_V = \mu_L \quad (15 - 12)$$

Esto implica que

En un sistema en equilibrio los potenciales químicos de un componente en distintas fases tiene el mismo valor

Ejemplo 15.1

A 319,4 K y 1 atm, las entropías molares del sulfuro del carbono líquido y vapor son, respectivamente, 156,1 y 239,8 J/mol. El calor molar de vaporización en esas condiciones es 26,74 kJ/K mol. Demuestre que el sistema está en equilibrio. Sabiendo que, en esas condiciones, el calor molar de formación del sulfuro de carbono líquido es 89,96 kJ/K mol, calcule el potencial químico de esta sustancia en ambas fases.

Solución:

La condición general de equilibrio a presión y temperatura constante es $\Delta G = 0$. A partir de la ecuación (13 - 30)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 26,74 - 319,4 \times (239,8 - 156,1) \times 10^{-3} = 0$$

Por lo tanto, el sistema está en equilibrio.

El potencial químico del sulfuro de carbono líquido en estas condiciones viene dado por

$$\begin{aligned} \mu_{liq.} &= \bar{H}_{liq.} - T \bar{S}_{liq.} \\ &= 89,96 - 319,4 \times 156,1 \times 10^{-3} = 40,10 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Dado que el sistema está en equilibrio, el potencial químico del sulfuro de carbono vapor tiene el mismo valor.

15 - 6. Relación entre el potencial químico de un componente en una mezcla y la temperatura

Dada la definición de potencial químico

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_A,n_B,\dots} = \mu_i \quad (15 - 8)$$

la variación del potencial químico de un constituyente en un sistema con la temperatura se obtiene derivando esta ecuación respecto de la temperatura

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (15 - 13)$$

y como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_A,n_B,\dots} \quad (15 - 14)$$

Pero, de acuerdo con la definición general (15 -3), el segundo miembro de esta ecuación es la entropía molar parcial del componente i con signo negativo. De modo que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} = -\bar{S}_i \quad (15 - 15)$$

Es decir, el incremento del potencial químico de un componente con la temperatura viene medido por la disminución de su entropía parcial molar.

Es fácilmente demostrable que

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (15 - 16)$$

de modo que introduciendo la (15 -15) en la (15 -16) y reordenando

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,N} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (15 - 17)$$

que es una de las formas de la ecuación de Gibbs - Helmholtz. Esta ecuación da la variación del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes de un constituyente en una solución.

15 - 7. Variación del potencial químico de un componente en una mezcla con la presión

De manera similar a la demostración de la variación del potencial químico con la temperatura se puede demostrar que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N} = \bar{V}_i \quad (15 - 18)$$

La velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, a temperatura constante, es igual al volumen parcial del dicho componente.

Ejemplo 15.2

Se tiene una mezcla de 0,5 moles de He y 0,5 moles de Ar a ejerciendo una presión total de 0,8 atm a una temperatura de 613,15 K. Se comprime la mezcla de manera isotérmica hasta alcanzar una presión de 2,5 atm. Calcular la variación del potencial químico de cada gas (expresadas en $J.mol^{-1}$) suponiendo que la mezcla gaseosa es ideal.

Solución:

La dependencia del potencial químico de un componente en una mezcla viene dada por la ecuación (15 - 18)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,N} = \bar{V}_i$$

Por lo tanto, para cada componente

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,N} dp$$

Como la mezcla gaseosa es ideal,

$$V = n_i \frac{RT}{p}$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,N} = \frac{RT}{p}$$

Por lo tanto

$$d\mu_i = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

Integrando a temperatura constante para cada gas

$$\begin{aligned}\Delta\mu_i &= RT \ln \frac{p_f}{p_i} \\ &= 8,314 \times 613,15 \times \ln \frac{2,5}{0,8} = 5808,5 \frac{J}{mol}\end{aligned}$$

Ejemplo 15.3

Los cálculos muestran que el valor de la energía libre molar del vapor de agua a 25 °C y 1 bar es $-228,57 \text{ kJ/mol}$. En las mismas condiciones, la energía libre molar del agua líquida es $-237,14 \text{ kJ/mol}$. ¿Puede haber equilibrio entre ambas fases en esas condiciones? En caso de que las fases no se encuentren en equilibrio ¿Cuál debe ser la presión de vapor del agua a 25 °C? Considere comportamiento ideal del vapor de agua en el equilibrio.

Solución

Dado que la condición de equilibrio es que la energía libre molar en ambas fases tenga el mismo valor, la diferencia entre los valores demuestra que las fases no pueden coexistir en equilibrio.

Para que el vapor esté en equilibrio con el líquido la presión debe tener un cierto valor p_V que haga que la energía libre molar del vapor sea $-237,14 \text{ kJ/mol}$.

Siendo

$$dG^M = V^M dp - S^M dT$$

a temperatura constante es

$$dG^M = V^M dp$$

y como el vapor se comporta idealmente

$$V^M = \frac{RT}{p}$$

Por lo que

$$dG^M = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

Integrando

$$\Delta G^M = RT \ln \frac{p}{p_V}$$

Para que la energía libre molar del vapor de agua se haga igual a la del líquido, ΔG^M debe variar en $-237,14 - (-228,57) \text{ kJ/mol}$, es decir

$$\Delta G^M = -8,57 \text{ kJ/mol}$$

Por lo que, expresando la presión en pascales y ΔG^M en J/mol

$$RT \ln 10^5 - RT \ln p_V = 8570$$

y

$$\begin{aligned}-\ln p_V &= \frac{8570}{RT} - \ln 10^5 = \frac{8570}{8,314 \times 298,15} - 11,5129 \\ &= -8,05563\end{aligned}$$

de donde

$$P_V = 3151,5 \text{ Pa} \equiv 23,6 \text{ torr}$$

15 – 8. Volumen de control

En los sistemas cerrados la masa permanece constante. Por ello estos sistemas son llamados, a veces, *masa de control*, ya que no hay transferencia de materia a través de las fronteras. Un ejemplo de tal tipo de sistemas lo constituye un recipiente herméticamente cerrado, aunque la superficie limitante no necesita ser rígida como ocurre en un globo de goma; o puede ser un cilindro cuyo volumen cambia por compresión o expansión.

En cambio, los sistemas abiertos, permiten el intercambio de materia con el entorno. En la mayoría de los casos se torna imposible seguir las transformaciones que sufre una masa dada de control en un sistema abierto. Por lo tanto, se requiere una forma diferente de encarar el estudio de las variables termodinámicas extensivas — especialmente la entalpía, la entropía y la energía libre — a fin de poder tener en cuenta las cantidades de energía transportadas a través de las diversas partes de la frontera del sistema por las masas

que el mismo intercambia con el entorno, así como el calor y el trabajo asociados a esos intercambios.

La transferencia de materiales desde o hacia el medio exterior genera un proceso de flujo de materia. Para analizar los procesos de flujo de materia se elige una región espacial denominada *volumen de control*. La superficie límite que encierra dicho volumen de control puede ser una barrera física real o una envoltura imaginaria. Dicha superficie se llama *superficie de control*.

El volumen de control debe tener forma y tamaño constantes y su posición respecto del observador debe ser también constante. Un volumen de control puede ser un tubo abierto en sus extremos, a través del cual circula un fluido; o puede ser un reactor químico continuo donde ingresan continuamente los reactantes que se transforman en el reactor y del que salen continuamente los productos de la reacción.

El flujo de materia a través de la superficie de control puede ocurrir en régimen estacionario o no estacionario. En ambos casos se cumplen leyes de transporte de materia similares a las del flujo de calor que hemos desarrollado en el Capítulo IV. Pero para el análisis por volumen de control se requiere que el flujo sea estacionario.

En el flujo estacionario a través del volumen de control se cumplen dos condiciones:

La cantidad de materia que por unidad de tiempo atraviesa perpendicularmente la unidad de área de superficie de control en cualquier sección de la misma es constante.

La masa total en el volumen de control se mantiene constante con el transcurso del tiempo.

Las condiciones que acabamos de mencionar implican que, en un proceso de flujo estacionario, las velocidades de flujo y las coordenadas termodinámicas de los materiales que circulan — tales como temperatura, presión, composición densidad y velocidad de transporte — permanecen constantes a lo largo del tiempo en cualquier punto del volumen del control incluyendo los lugares de entrada y salida de materiales. Estas magnitudes pueden variar (y de hecho ocurre casi siempre así) de un punto a otro del volumen de control, pero en cualquier lugar determinado no varían.

Debido a las condiciones impuestas al flujo en el volumen de control, no hay acumulación ni vaciamiento de la masa o de la energía en su interior, lo que facilita su estudio termodinámico así como el balance de energía o de materia. Estos balances adquieren la forma sencilla

$$\text{Entrada} = \text{Salida}$$

A diferencia de los sistemas cerrados, en los que generalmente no se toma en cuenta la energía del sistema en el campo gravitatorio, cuando se analiza un volumen de control deben analizarse las variaciones de energía potencial ya que, en muchos casos, la entrada y la salida de materiales se encuentran a distintos niveles. Además, como las velocidades de entrada y de salida de los materiales pueden ser diferentes, al efectuar un balance de energía debe tomarse en cuenta la variación de la energía cinética de los materiales.

Cuando en un volumen de control se toman en cuenta la energía interna de la masa (constante) en él encerrada y las energías cinética y potencial de todos los materiales, —los de entrada, salida y los encerrados por la superficie de control— se puede aplicar el principio de la conservación de la energía de la misma manera en que se aplica a los sistemas cerrados o de masa de control.

15 – 9. El Primer Principio aplicado a sistemas abiertos

Sean Q y W el calor y el trabajo que el volumen de control intercambia con su entorno en un intervalo de tiempo $\Delta\tau$. En ese intervalo, el volumen de control experimentará una variación de energía interna $E_2 - E_1$ y una variación en su energía mecánica total W' . Dividiendo Q , W y $E_2 - E_1$ por $\Delta\tau$ y haciendo

$$\frac{Q}{\Delta\tau} = \dot{Q}; \quad \frac{W}{\Delta\tau} = \dot{W}$$

$$\frac{E_2 - E_1}{\Delta\tau} = \dot{E}_2 - \dot{E}_1$$

y

$$\frac{W'}{\Delta\tau} = \dot{W}'$$

tendremos

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{E}_2 - \dot{E}_1 + \dot{W}'$$

La variación de la energía mecánica total en ese intervalo $\Delta\tau$ será igual a la diferencia entre la suma de las energías cinética y potencial que sale del volumen de control y la suma de las energías cinética y potencial que entran al volumen de control y el trabajo neto interno debido a las diferencias de presiones entre los puntos de entrada y de salida

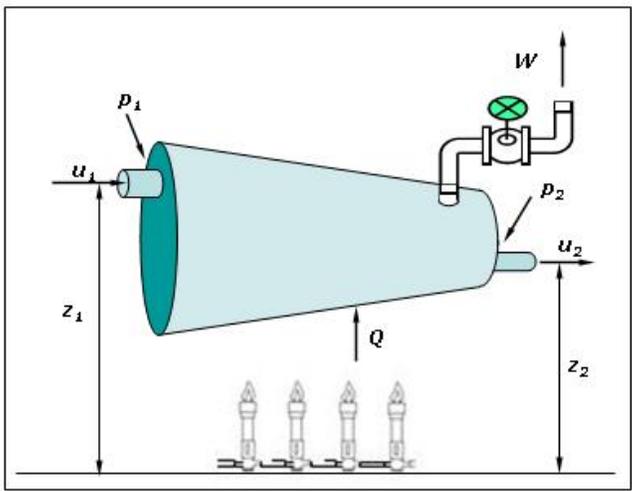


Figura 15 – 1. Esquema de interacciones energéticas en un volumen de control

Supongamos que por el volumen de control circula un fluido homogéneo que no experimenta interacciones eléctricas, magnéticas o superficiales. Llamaremos m a la masa que ingresa al (o que egresa del) volumen de control en un intervalo dado de tiempo, u_1 , p_1 y z_1 a la velocidad en la dirección del flujo, presión y altura en la zona de ingreso, y u_2 , p_2 y z_2 a la velocidad, presión y altura en la zona de egreso Figura (15 – 1). El trabajo de las fuerzas de presión, vendrá dado por $p_2V_2 - p_1V_1$, donde V_1 y V_2 son los volúmenes de esa masa a la entrada y la salida del volumen de control.

La variación de energía mecánica total en el interior del volumen de control durante el intervalo $\Delta\tau$ será

$$\begin{aligned} W' = p_2V_2 - p_1V_1 + \left(\frac{1}{2}mu_2^2 + mgz_2 \right) - \\ - \left(\frac{1}{2}mu_1^2 + mgz_1 \right) \end{aligned}$$

Por lo tanto, haciendo $m/\Delta\tau = \dot{m}$

$$\dot{W}' = p_2\dot{V}_2 - p_1\dot{V}_1 + \dot{m} \left[\left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2 \right) - \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1 \right) \right]$$

y

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W} = \dot{E}_2 - \dot{E}_1 + p_2\dot{V}_2 - p_1\dot{V}_1 + \\ + \dot{m} \left[\left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2 \right) - \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1 \right) \right] \end{aligned}$$

Pero

$$\dot{E}_2 + p_2\dot{V}_2 = \dot{H}_2 \quad \text{y} \quad \dot{E}_1 + p_1\dot{V}_1 = \dot{H}_1$$

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{H}_2 - \dot{H}_1 + \dot{m} \left[\left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2 \right) - \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1 \right) \right] \quad (15 - 19)$$

En particular, si el fluido es una sustancia pura, la 15 – 19 se puede expresar en función del número de moles que circulan por unidad de tiempo a través del volumen de control

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{n} \left[\Delta\dot{H}^M + M \left(\frac{1}{2}u_2^2 + gz_2 \right) - M \left(\frac{1}{2}u_1^2 + gz_1 \right) \right] \quad (15 - 20)$$

donde $\Delta\dot{H}^M$ es la velocidad de variación de la entalpía molar del fluido al atravesar el volumen de control.

15 – 10. Toberas y difusores

En muchos procesos de flujo estacionario se requiere aumentar o disminuir la velocidad de una corriente de flujo. Un dispositivo que aumente la velocidad (y, por consiguiente, la energía cinética) de un fluido a expensas de una caída de presión en la dirección del flujo recibe el nombre de *tobera*.

Un dispositivo que provoca un aumento de la presión de una corriente de flujo a expensas de una disminución de la velocidad se denomina *difusor*.

Toberas y difusores se suelen esquematizar según muestra la Figura 15 – 2. Notemos que cuando el flujo de materia es subsónico la forma de la tobera es diferente a cuando el flujo es supersónico. Para un difusor esto es exactamente al revés.

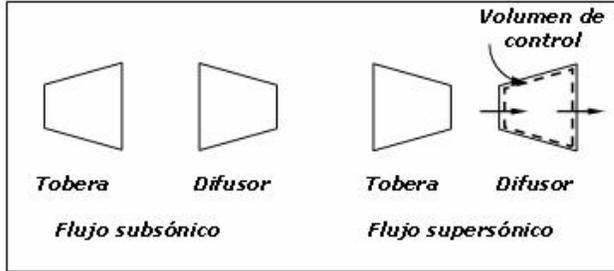


Figura 15 – 2. Esquemas de toberas y difusores

Se supone que el proceso de pasaje del fluido a través de la tobera es adiabático, lo que es razonable ya que el tiempo que emplea el fluido en pasar es tan corto que no alcanza a producirse intercambio de calor con el entorno.

Las toberas se usan para acelerar el movimiento del fluido, aumentando su velocidad a expensas de las energías de presión e interna. La disminución de la presión tiene como contrapartida una expansión. A pesar de las grandes velocidades que se alcanzan, las pérdidas de energía por rozamiento suelen despreciarse, porque en toberas bien construidas son mínimas, gracias a un cuidadoso diseño y acabado superficial interno.

El análisis de la tobera se basa en la ecuación (15-19). Puesto que se trata de una evolución adiabática en la que no se realiza trabajo de ninguna naturaleza los términos del primer miembro de la (15 – 19) son nulos. Además, como el fluido circula a velocidades considerables, la variación de energía potencial es despreciable frente a la variación de energía cinética. En consecuencia

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 + \dot{m} \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = 0 \quad (15 - 21)$$

Si el proceso no fuese estrictamente adiabático, el balance de energía sería

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 + \dot{m} \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = \dot{Q} \quad (15 - 22)$$

La *eficiencia adiabática* (o *isentrópica*) de una tobera, η_{To} , se define por

$$\eta_{To} = \frac{u_r^3 / 2}{u_s^3 / 2} \quad (15 - 23)$$

El numerador de la (15 – 23) es la energía cinética verdadera del gas en la salida de la tobera y el denominador es la energía cinética que correspondería al gas en un flujo isentrópico desde el mismo estado inicial al estado final con la misma presión de salida. Las eficiencias de las toberas superan generalmente el valor 0,90 y en toberas convergentes de flujo subsónico suelen superar el valor 0,95.

15 – 11. Turbinas, bombas y compresores

Una turbina es dispositivo rotativo que convierte la energía de una corriente de fluido — generalmente agua, vapor de agua o gas — en energía mecánica. La pieza que caracteriza a una turbina es la rueda o rotor, que dispone de paletas o hélices alabeadas, cuchillas o cubos colocados alrededor de su circunferencia, de tal forma que el fluido en movimiento produce una fuerza tangencial que impulsa la rueda y la hace girar. Esta energía mecánica se transfiere a través de un eje para proporcionar el movimiento de una máquina, un compresor, un generador eléctrico o una hélice. En toda turbina hay otra pieza formada por álabes que está unida a la carcasa, el estator. Las turbinas se clasifican en turbinas hidráulicas o de agua, turbinas de vapor y turbinas de combustión.

Las turbinas hidráulicas se utilizan para transformar la diferencia de energía potencial en los saltos de agua en energía eléctrica. Entre las que más se utilizan se encuentra las llamadas *turbina Kaplan* diseñada originalmente por el ingeniero austriaco Víctor Kaplan. Esta es una turbina de hélice, que actúa de manera inversa a la hélice de un barco en la cual las palas pueden pivotar sobre su eje (Figura 15 – 3). Los distintos ángulos de las palas aumentan el rendimiento ajustando el ángulo al volumen de la caída de agua, lo que permite mantener constante el voltaje en la instalación hidroeléctrica a la cual la turbina está acoplada. 20 de este tipo de turbinas, cada una con una potencia máxima de 160 MW están instaladas en la represa de Yaciretá (Figura 15 – 4). Para saltos de agua grandes y caudales pequeños se instalan las llamadas turbinas Pelton y para saltos de agua más reducidos y caudales grandes de utilizan las turbinas Francis.

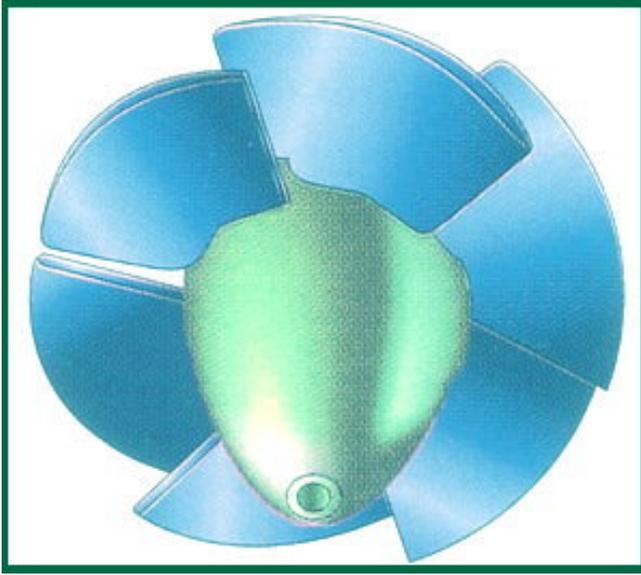


Figura 15 – 3. Esquema del rotor de una turbina Kaplan.



Figura 15 – 3. Imagen de una de las turbinas Kaplan, desarrolladas por IMPSA para la represa de Yaciretá.

La turbina de vapor es una máquina que transforma la energía asociada al flujo de vapor proveniente de una caldera en energía mecánica mediante un intercambio de cantidad de movimiento entre el fluido y un dispositivo en forma de rueda que hace girar un eje, llamado rotor. El rotor de toda turbina está formado

por un o más filas de paletas alabeadas contra las cuales se dirigen chorros de vapor procedente de la caldera. Debido al empuje del vapor, las paletas originan un movimiento rotatorio arrastrando la rueda sobre la que están montadas. Cuando se emplea vapor a elevada presión, sobre la rueda se disponen muchas filas o coronas de paletas que son recorridas sucesivamente por el vapor para aprovechar mejor su energía (Figura 15 – 5). El escape del vapor se efectúa generalmente a través de un condensador, en el cual se produce la condensación por medio de circulación de agua fría. De esta manera, el enfriamiento y la condensación producen una disminución de la presión, con lo que se aprovecha mejor la disminución de la presión del fluido. Según el modo de utilizar el vapor, las turbinas de vapor son de dos tipos: turbinas de acción y turbinas de reacción. En las primeras, el vapor se expande completamente delante de las paletas en las bocas de admisión, por lo cual a su entrada en la rueda posee ya la energía cinética que intercambiará con el rotor. En las turbinas de reacción la energía mecánica se obtiene de la aceleración del vapor en expansión.

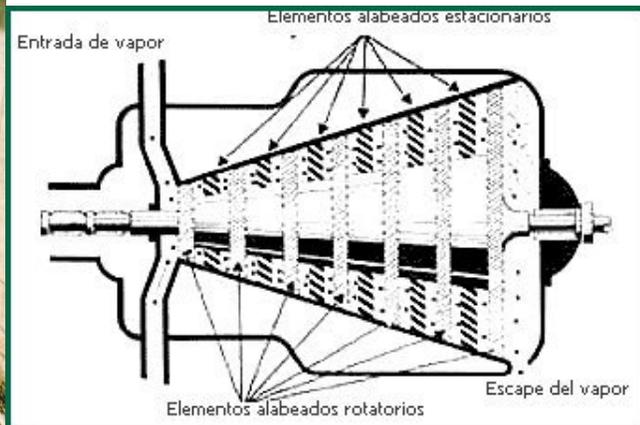


Figura 15 – 5. Esquema de una turbina de vapor.

Las *turbinas de gas* son turbinas cuyos productos de combustión actúan directamente sobre las paletas del rotor.

En las turbinas de gas, un turbocompresor aspira y comprime aire, enviándolo, a presión constante, a la cámara de combustión. Allí llega el combustible que, si es líquido, es enviado por una bomba, y si es gaseoso, es suministrado por un compresor especial. El aire es insuflado en exceso respecto a lo estrictamente necesario para la combustión, no solo para que la combustión sea completa sino para que ese exceso absorba parte del calor de combustión de manera de mantener la temperatura de los gases en el rotor de la turbina entre 600 y 700° C, límite máximo impuesto por la resistencia de los materiales. El calentamiento se efectúa

efectúa a presión constante, por lo que el gas aumenta considerablemente su volumen y sale de la cámara de combustión por una o más toberas, adquiriendo una velocidad elevadísima, con la que atraviesa las paletas de la turbina, que son similares a las de vapor.

Una bomba es un dispositivo empleado para elevar, transferir o comprimir fluidos, especialmente líquidos. Dentro de la gran variedad de bombas, se suelen destacar las llamadas *bombas alternativas* formadas por un pistón que bascula dentro de un cilindro. Estas bombas están dotadas de válvulas que regulan el flujo del fluido hacia el cilindro o desde él. Hay bombas alternativas de acción simple, como las manuales que se usan para extraer el agua de la napa freática, en la cual el bombeo sólo se produce en un lado del pistón. En las llamadas de *doble acción* el bombeo se produce a ambos lados del pistón. Ejemplos de estas últimas son las bombas eléctricas o de vapor para la alimentación de calderas.

Otro tipo de bombas lo constituyen las llamadas *bombas centrífugas* o *rotativas* cuya característica es que poseen un rotor de paletas giratorio sumergido en un líquido. En ellas, el líquido ingresa cerca del eje del rotor y las paletas lo arrastran hacia la periferia a alta presión.

Las *bombas de chorro* utilizan una corriente relativamente pequeña de líquido o vapor, de gran velocidad, para ocasionar un flujo mayor en otro fluido. Cuando la corriente de alta velocidad pasa a través del fluido, extrae parte del fluido de la bomba; a la vez que crea un vacío que absorbe líquido hacia la bomba. Las bombas de chorro se emplean a menudo para inyectar agua en calderas de vapor.

En todas estas bombas, el líquido no se descarga en forma continua sino en una serie de pulsos. Para evitar que aparezcan condiciones de resonancia en los conductos de salida que podrían dañar o destruir la instalación debe regularse cuidadosamente el caudal. En las bombas alternativas se colocan con frecuencia cámaras de aire en el conducto de salida para reducir la magnitud de estas pulsaciones y hacer que el flujo sea más uniforme.

La *eficiencia adiabática* (o *isentrópica*) de una bomba, η_B se define mediante la relación entre el trabajo isentrópico teórico, W_s , y el trabajo real, W_r , que efectúa el fluido en la bomba para el mismo estado inicial y la misma presión final.

$$\eta_B = \frac{W_s}{W_r} \quad (15 - 25)$$

Si el cambio de energía cinética es despreciable, la ecuación anterior se reduce a

$$\eta_B = \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2a} - h_1} \quad (15 - 26)$$

Los *compresores* son dispositivos que permiten incrementar la presión con que fluye un material gaseoso disminuyendo considerablemente su volumen específico. El gas así comprimido posee una gran energía potencial y al provocarse la reducción de la presión exterior el gas se expande rápidamente suministrando la fuerza motriz para el funcionamiento de diversas máquinas tanto mecánicas como térmicas.

Se suele distinguir entre compresores alternativos y compresores rotatorios. Los primeros, también llamados *de desplazamiento*, se utilizan para generar altas presiones mediante un cilindro y pistón.

Los compresores rotativos (Figura 15 - 7) están compuestos por una rueda con paletas que gira en el interior de un recinto circular cerrado. El gas se introduce por el centro de la rueda y es acelerado por la fuerza centrífuga que produce el giro de las paletas.

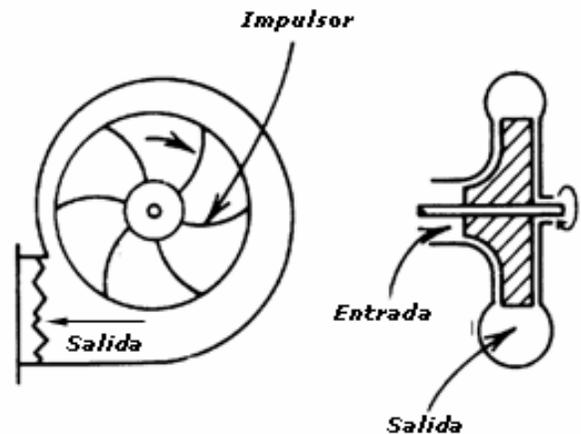


Figura 15 - 7. Esquema de un compresor rotatorio

La *eficiencia adiabática* (o *isentrópica*) de un compresor se define como el cociente del trabajo isentrópico W_s y el trabajo real W_r , par el mismo estado inicial y la misma presión final.

$$\eta_c = \frac{W_s}{W_r}$$

que puede explicitarse

$$\eta_c = \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2r} - h_1} + \Delta E_c \quad (15 - 27)$$

En esta ecuación, 1 y 2 representan los estados de entrada y salida respectivamente. En los compresores de gas, la eficiencia es muy fluctuante.

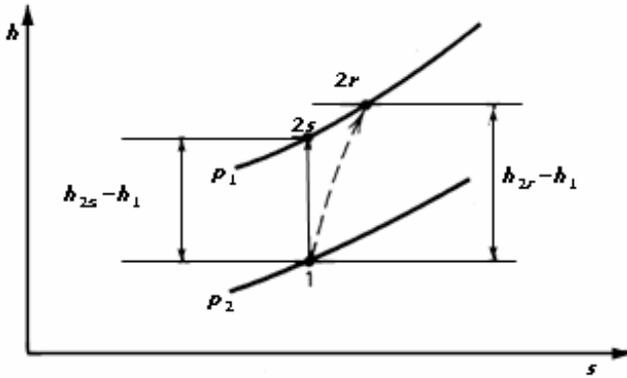


Figura 15 – 8. Diagrama entalpía – entropía de un compresor adiabático de gas

En la Figura 15 – 8 se representan las variaciones de entalpía específica en función de la entropía para un compresor de gas. El funcionamiento ideal está dado por la línea isentrópica 1 -2s para la evolución del gas entre las presiones (constantes) p_1 y p_2 . El comportamiento adiabático real implica un aumento de entropía y está dado por la curva 1 – 2r. Obsérvese que h_{2r} es mayor que h_{2s} . Como a la salida del compresor el gas se expande, su velocidad final es mayor que la inicial, de modo que $\Delta E_c < 0$. Esto hace que la eficiencia sea menor que la unidad y que dependa de la diferencia de presiones.

Referencias bibliográficas:

Curzon, F. L., Ahlborn, B. Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output. *Am J Phys*, vol. 43, p. 22, (1975)

Fenn, J. B. *Engines, Energy and Entropy*. W. H. Freeman & Co. San Francisco. 1982.

Glasstone, S. *Termodinámica para Químicos*. 5ª. Edición. Ed. Aguilar. Madrid. 1969

Hougen, O. Watson, K. M. Ragatz, R. A. *Principios de los procesos químicos*. Vol. II. *Termodinámica*. Ed. Reverté. Barcelona. 1994.

McCabe, W – Smith, J.C. *Operaciones básicas de Ingeniería Química*. Ed. Reverté. Barcelona. 1968

Sherwin, K. *Introducción a la Termodinámica*. Addison – Wesley- Longman. México. 1995

Wark, K. Jr. *Termodinámica*. 5ª. Edición. McGraw-Hill. México. 1997

Zemansky, M. W. – Dittman, R. H. *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill. 7th edition. New York. 1997

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

15 - 1. ¿A qué se llama propiedad parcial molar de un componente en una mezcla?

15 - 2. ¿Qué expresión general, válida tanto para sistemas de composición variable como para sistemas de composición constante, da la dependencia de una propiedad termodinámica de un sistema con la composición en transformaciones isobáricas e isotérmicas?

15 - 3. ¿Cuál es el significado físico de una propiedad parcial molar?

15 - 4. ¿Cómo se define potencial químico?

15 - 5. ¿Cuál es la expresión matemática de la ecuación de Gibbs - Duhem?

15 - 6. Escriba las expresiones que dan la dependencia del potencial químico con la temperatura a presión y composición constantes y del potencial químico con la presión a temperatura y composición constante

15 - 7. ¿Qué forma toma la ecuación de Gibbs - Duhem para un sistema de composición definida que evoluciona a presión y temperatura constantes?

15 - 8. ¿Cuál es la condición más general de equilibrio para un sistema de un componente en varias fases?

15 - 9. ¿Cuál es la expresión de la ecuación de Gibbs - Helmholtz?

15 - 10. ¿Qué coordenada termodinámica le indica la velocidad de variación del potencial químico con la presión de un componente determinado de un sistema, en una transformación isotérmica?

15 - 11. ¿A qué se llama *volumen de control*? ¿Qué características debe reunir?

15 - 12. ¿Cuál es la expresión del Primer Principio de la Termodinámica para una sustancia pura fluida que circula a través de un volumen de control?

15 - 13. ¿Qué es una tobera? ¿Cuál es la expresión que da la eficiencia adiabática de una tobera?

15 - 14. ¿Qué es una turbina? ¿Qué tipos de turbinas conoce?

15 - 15. ¿Qué expresión da el rendimiento de una turbina en función de la entalpía específica y de la velocidad del fluido que circula a través de la misma?

15 - 16. ¿A qué se llama bomba? ¿Qué tipos de bombas conoce? ¿Cuál es la expresión de la eficiencia adiabática de una bomba?

15 - 17. ¿Qué es un compresor? ¿Qué tipos de compresores conoce? ¿Cuál es la expresión de la eficiencia adiabática de un compresor?

La lógica es un método sistemático para llegar a una conclusión errónea con entera confianza.

Miguel Katz

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

15 - 1. Indique si el potencial químico es una propiedad intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.

15 - 2. Demostrar que $\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$

15 - 3. A partir de la (15 -16) deducir la (15 -17)

15 - 4. Utilizando las ecuaciones (15 -8) y (7 - 20) demostrar la (15 -18)

15 - 5. La presión de vapor de equilibrio del hielo a 263 K es 260 Pa y la del agua sobreenfriada a la misma temperatura es 286,5 Pa. Calcular la variación de energía libre asociada a la solidificación de 100 g de agua sobreenfriada a la misma presión total (atmosférica)

15 - 6. Encontrar la expresión que da la variación del potencial químico de un componente en una solución con la presión en un proceso isotérmico suponiendo que ese componente se comporta como gas ideal.

15 - 7. A una turbina ingresan 1,2 kg de aire por segundo con una velocidad de 200 m/s los que egresan en régimen estacionario con velocidad de 350 m/s. En el proceso se disipan 3 kJ/s como calor. Calcular la potencia de la turbina sabiendo que a la temperatura de entrada, 300 K, la entalpía específica del aire es 300 kJ/kg y a la temperatura de salida, 400 K, la entalpía específica es 400,19 kJ/kg. (Considerar la masa molecular relativa del aire como 28,8)

15 - 8. De una tobera egresan $0,7 \text{ kg}$ de N_2 por segundo a 600 K en forma adiabática. Calcular la velocidad de ingreso sabiendo que la temperatura de ingreso es 700 K y suponiendo que el calor específico del gas es constante e igual a $1,039 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

15 - 9. Calcular la eficiencia isentrópica de una tobera a la que ingresa un gas con velocidad de 300 m s^{-1} el que egresa a 350 m s^{-1} .