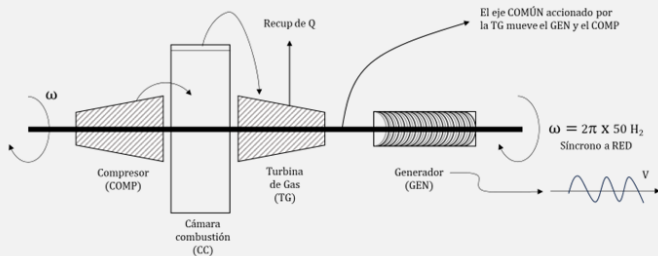
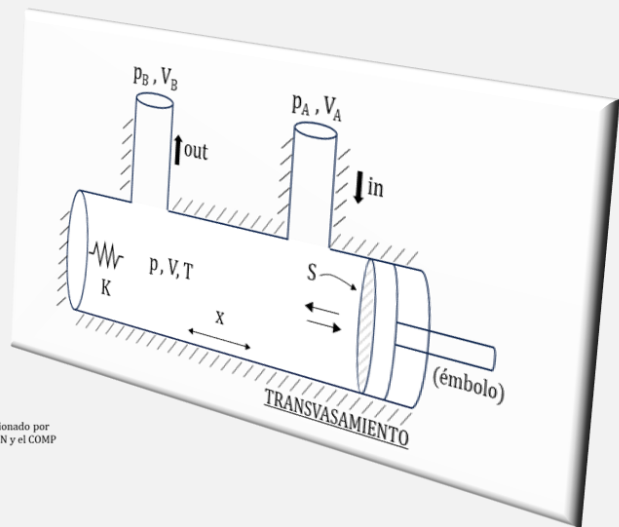


DENTRO DE LA TERMODINÁMICA PARA MANTENIMIENTO



Javier Borda Elejabarrieta



DENTRO DE LA TERMODINÁMICA PARA MANTENIMIENTO

La Termo está detrás de la mayor parte de los procesos industriales, y de la totalidad de los continuos. Aquí veremos la del aire considerado como gas cuasi-perfecto (lo que se aplica a sus turbinas y grupos Diesel de respaldo), con un apéndice a la ecuación del covolumen molecular de Van der Waals.

Me ceñiré a las isoterms, isoentrópico-adiabáticas, isócoras-isobaras, como las más básicas cuya combinación genera los ciclos térmicos de las máquinas (Carnot y otros).

Una cuestión importante para Mantenimiento es que, cuando la frecuencia de ejecución de los ciclos por las máquinas es pequeña, y estas serían intensas en variación de presión (P), temperatura (T) o volumen (V), interesa, para salud de las máquinas, realizar isoterms, lentas por necesidad de lograr $T = \text{cte}$, en lugar de adiabáticas ($S = \text{entropía constante}$).

Cuando los ciclos son rápidos, en cambio, la inercia térmica de los componentes de las máquinas hace que prácticamente su temperatura se mantenga constante en un valor intermedio de los extremos de la transformación, evitando así el stress térmico.

El problema, sin embargo, está en la eficacia de recuperación y cesión del calor intercambiado por esas isoterms con el entorno, que es mayor que en las adiabático-isoentrópicas (en teoría, casi cero).

Así pues:

PARA SALUD de MÁQUINAS,

- Con transformaciones de amplio recorrido y poca frecuencia $\rightarrow T = \text{cte}$.
- Transformaciones de alta frecuencia, independientemente de su recorrido $\rightarrow S = \text{cte}$

PERO OJO! y balancear la eficiencia energética de los ciclos que comportan.

Utilizaré el siguiente Glosario:

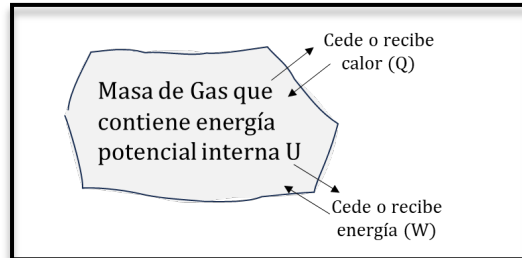
a = constante de co-presión añadida de Van der Waals
b = covolumen ocupado por las moléculas del gas p.u de masa.
P = presión (Nw/m^2)
V = volumen (m^3)
T = temperatura ($^{\circ}\text{K}$)
Cv = calor específico a volumen constante - (julios/ $^{\circ}\text{K}$)
Cp = calor específico a presión constante - (julios/ $^{\circ}\text{K}$)
Q = Calor (julios)
W = trabajo o energía (julios)
U = energía interna (julios)
i = entalpia (julios)

Las leyes básicas de la Termo son 3 pilares:

1^{er} principio y ecuación de estado

2^o principio de la Entropía

Ecuación de Van der Waals y su simplificación

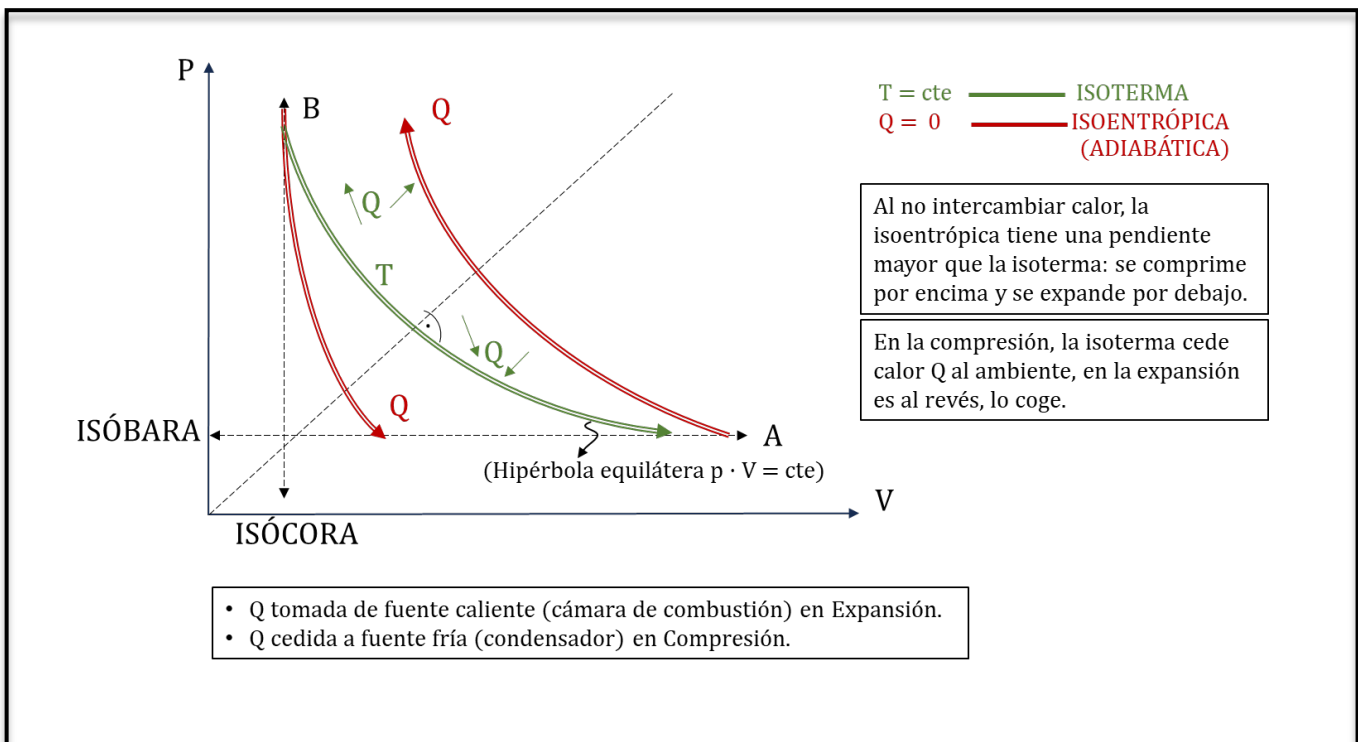


1^{er} principio y Ecuación de estado

$$dU + dQ + dW = 0, \quad dW = p \cdot dV$$

Comprimos el gas: $U \uparrow$, Q se cede, W se recibe por una máquina (compresor).

Expando el gas: $U \downarrow$, Q se aporta, W se cede a una máquina (turbina).



Sabemos que $dW = p \cdot dV$, y para conocer cuánto valen dQ y dU suponemos dos transformaciones extremas; isóbara ($p = cte$) e isócara ($V = cte$):

- **Isócara** $\rightarrow dW = 0 \rightarrow dQ = dU$, que será un calor específico por una temperatura, y como lo hemos hecho a $V = cte$, le llamamos C_v (calor específico de una transformación a volumen constante) \Rightarrow

$$dU = C_v \cdot dT \text{ con carácter general, y}$$

$$dQ = dU \text{ en la isócara}$$

- **Isóbara** \rightarrow ya sabemos ahora que $dU = C_v \cdot dT \Rightarrow$

$$\underbrace{P \cdot dV}_{dW = p \cdot \Delta V} + \underbrace{C_v \cdot dT}_{dU} = \underbrace{C_p \cdot dT}_{dQ \text{ en una isóbara}}$$

- $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)$ lo llamamos coeficiente isoentrópico $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$, y van a confluír en el valor de la constante R de la ecuación de estado de los gases perfectos (gp):

$$R = C_p - C_v = C_v (\gamma - 1)$$

- Verlo es fácil; el primer principio dice que $p \cdot V = R \cdot T$, y diferenciándolo

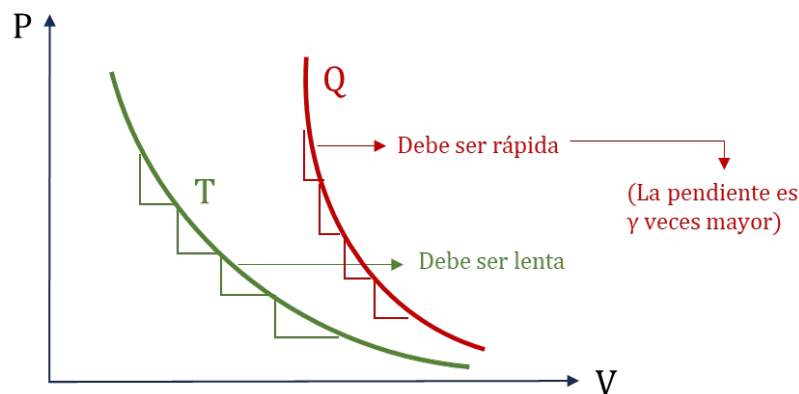
$$p \cdot dV + V \cdot dp = R \cdot dT$$

y cruzando ahora ambas ecuaciones:

$$C_p \cdot dT - C_v \cdot dT + V \cdot dp = R \cdot dT, \text{ pero al ser isóbara } dp = 0 \rightarrow R = C_p - C_v.$$

Todo esto es lógico, ya que geoméricamente se ve que cualquier transformación (isoterma, isoentrópica-adiabática) se puede construir como combinación de microevoluciones isóbaras (horizontales en el diagrama P-V) e isócoras (verticales en dicho diagrama).

Particularmente, obtener AMBAS TIENE SUSTANCIALES DIFERENCIAS



$$\left. \begin{array}{l} T: p \cdot V = cte (RT) \rightarrow \frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{V^2} \\ Q: p \cdot V^\gamma = cte A \rightarrow \frac{dp}{dV} = -\frac{\gamma \cdot A}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{RT}{V^2} \end{array} \right\} \text{ luego la pendiente de la adiábata es } \gamma \text{ veces mayor que la isoterma.}$$

Porque con $P \cdot V^\gamma = RT$ de la ecuación de estado da: $A = RT \cdot V^{\gamma-1}$

T LA ISOTERMA sólo puede obtenerse de forma lenta, desde su inestabilidad inherente. Esto la hace delicada, y DEBE CEÑIRSE a PROCESOS MUY ESPECÍFICOS (p.e. en Nano fabricación y laboratorios) donde el coste sea muy secundario con relación a la precisión del resultado.

Coste $\left\{ \begin{array}{l} \text{Lentitud para garantizar forma} \\ \text{Tiene que aprovecharse el calor de forma que Q tomado} \\ \text{en la expansión se acerque a Q cedido en la compresión} \end{array} \right.$

Q LA ADIABÁTICA (ISOENTRÓPICA) debe ser rápida para que las que serían fugas de calor al exterior, queden contenidas en la masa del gas. El esfuerzo es calorifugar las instalaciones, más elemental y “bruto” que la sofisticación de la T. La adiabática (o isoentrópica ideal) forma parte de casi todos los procesos industriales térmicos, y de los motores de explosión.

DE ESTO SE DERIVA UNA CONCLUSIÓN INTERESANTE PARA MANTENIMIENTO: EL STRESS TÉRMICO a mitigar en lo posible.

T → cero stress térmico, la temperatura es constante

Q → alto stress térmico, la temperatura sube mucho para mantener el rendimiento termodinámico de los ciclos que compresión y expansión (Carnot).

En las adiabáticas **Q**, como deben ser rápidas, si son muchos ciclos p.u. de tiempo la inercia térmica del equipo hace que su temperatura se mantenga constante entre la máxima de compresión y la mínima de expansión, con lo que el stress se mitiga. El problema surge cuando, por la naturaleza del proceso, los ciclos son lentos y la inercia no consigue retener una temperatura estable.

Más sobre el trabajo obtenible en T y Q

Cuando no hay transvasamiento de flujos de gas, la masa de gas p, V, T actúa como un resorte \sim de constante elástica K, que valdría:

$$K = \frac{1}{V} \cdot \frac{dp}{dV} = \varepsilon \text{ coeficiente de compresibilidad volumétrica.}$$

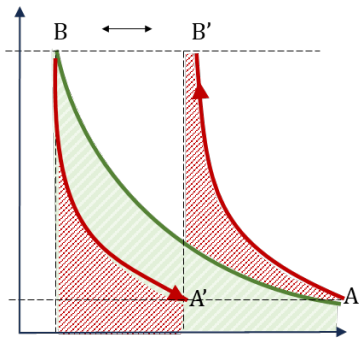
En el caso de la isoterma: $\varepsilon = -RT/V^3$

En el caso de la adiabática: $\varepsilon = -\gamma \cdot RT/V^3$

Es decir, γ veces mayor la constante elástica en la isoentrópica-adiabática, lo cual es lógico, pues el “calor” no puede salir, y eso supone agitación molecular que se opone más a cualquier esfuerzo de presión sobre el gas.

Veamos de nuevo la importancia crucial de la constante adiabática $\gamma = C_p/C_v$, parámetro de transformación de isotermas a isoentrópicas.

En cuanto al trabajo W para comprimir una masa de gas de un estado de presión a otro, $P_A \rightarrow P_B$, y de un estado de volumen a otro $V_A \rightarrow V_B$, con $dW = p \cdot dV$, las áreas y ecuaciones dicen que:



T: $dW = dQ = pdV \rightarrow W = - \int_A^B \frac{RT}{p} \cdot dp = RT (\ln p)_A^B$
 (ya que $p \cdot V = RT$, $dV = - \frac{RT}{p^2} \cdot dp$)

T: en la expansión da el mismo trabajo

Q: $dW = dU = C_v \cdot dT$, $W = C_v (T_{B'} - T_A)$

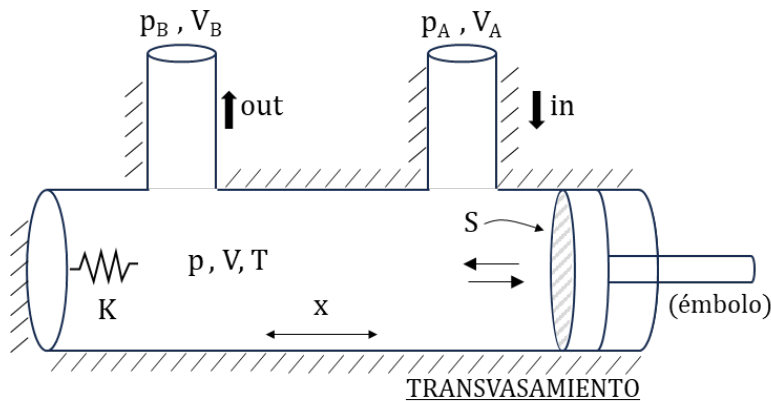
Q: en la compresión de A a B' ($p_B = p_{B'}$), y en la expansión de B a A' ($p_B = p_{A'}$) $W = C_v (T_{A'} - T_B)$

Entonces, deducimos lo siguiente:

LA ISOTERMA **T** produce el MÁXIMO trabajo posible de cualquier transformación en Expansión, y el MÍNIMO en COMPRESIÓN, es la ideal.

LA ADIABÁTICA **Q** produce menos trabajo que la **T** en expansión, y necesita más en compresión. Su ventaja es la simplicidad de la calorifugación y su rapidez de transformación

Primer principio para sistemas abiertos: trabajo con transvasamiento



En el transvasamiento hay una entrada y una salida de gas en el cilindro, es pues un sistema abierto.

Sus ecuaciones termodinámicas se construyen sobre las del primer principio cerrado:

$$dU + dQ + dW = 0 \quad \Rightarrow$$

$dU + dQ + dW = d(pV)$, que en finito es:

$d(pV) = (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1)$, y en infinitesimal:

(primer principio)

$$d(pV) = p \cdot dV + V \cdot dp = dW + V \cdot dp.$$

A la cantidad $dU - d(p \cdot V)$ se le llama ENTALPIA, di en infinitesimal. Luego

$$\text{quedará } di = dQ + dW.$$

En presión constante, isóbara, $V \cdot dp = 0$, y $di = dU - pdV - V \cdot dp = dU - dW = dQ$ (primer principio), luego:

$$di = dQ = Cp \cdot dT$$

La entalpia i es pues una ENERGÍA interna U con transvasamiento que, al igual que la U , se balancea con calor y trabajo.

Entropía y 2º principio y evolución de sistemas cerrados

El segundo principio dice que:

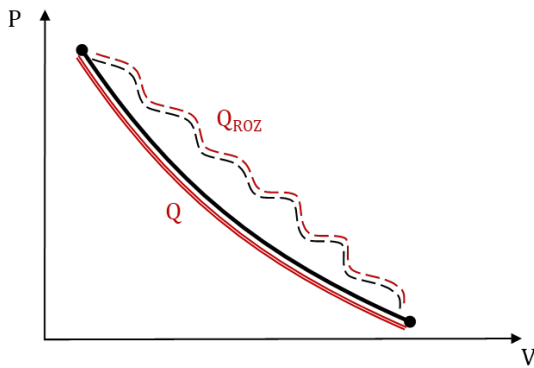
- En un sistema cerrado que no intercambie calor con el exterior, la entropía (S) sólo puede aumentar, y lo hace cuando existe fricción que genere un calor de rozamiento interno Q_{ROZ} entre las moléculas del gas.
- En un sistema con entropía alta es el más probable, porque si está aislado tiende al desorden, y el orden es siempre un estado menos probable.
- En un sistema abierto ideal (sin Q_{ROZ}), la entropía puede aumentar o disminuir de forma totalmente reversible.
 - En una isoterma, isóbara, isócara, aumenta o disminuye en función de si hay expansión (absorbe calor y entropía) o compresión (cede calor y entropía).
- Es, pues, una medida del desorden y agitación molecular en el gas, y se define de forma relativa:

$$\Delta S = \frac{\text{calor autogenerado } (Q_{ROZ}) \text{ o intercambiado}}{\text{potencial de agitación molecular, Tempertura}}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \begin{cases} \rightarrow \text{Transformación ideal: } dQ \text{ definido} \\ \rightarrow \text{Transformación real: } dQ_{ROZ} \text{ no definido} \end{cases}$$

- Si el Q_{ROZ} no es modelizable, la curva $p - V$ seguida por una transformación no es definible, y su área con el eje V no representa el trabajo realizado. Sus

estados no están definidos.



En una isoentrópica (adiabática ideal), el $Q_{ROZ} = 0$, y por tanto $dS = 0$, $S = cte$, de ahí surge el nombre.

En una adiabática real, $dS = \frac{dQ_{ROZ}}{T}$, aunque el calor intercambiado con el entorno sea cero.

En una máquina, la ENTROPÍA se manifiesta en:

- Fugas de aceite y generación de calor por rozamientos,
- Holguras y vibraciones,
- Ruido,
- Pérdida de par y velocidad,
- Menor $\cos\varphi$ si es eléctrica

El “estado más probable detrás” ? \implies SU CHATARRA Y DESGUACE

UN ASPECTO IMPORTANTE: el que su desguace sea lo más probable y de máximo desorden ($S_{MÁX}$), nos debe enseñar a alejarlo y medirlo:

$$S_{MÁQUINA} = \frac{MTTR}{MTBF}$$

A partir de que se acerquen, la instalación no tendrá apenas tiempo útil y comenzará a degenerarse rápidamente.

Deducir la ecuación de la transformación isoentrópica - adiabática Q partiendo de que S (entropía) debe ser constante

Del primer principio sistemas cerrados:

$$dU + dW + dQ = 0, \text{ en isoentrópicas } dQ = 0 \implies$$

$$dU + dW = 0 \rightarrow C_v dt + p dV = 0, \text{ que con la ecuación de estado } p \cdot V = RT \text{ da } \rightarrow$$

$$\rightarrow p \cdot dV + V dp = (C_p - C_v) \cdot dT, \text{ y combinándolas quedará } p dV + V dp = C_p dT + p dV \rightarrow$$

$$V dp = C_p dT = -C_p \frac{dV}{C_v} \rightarrow \frac{V dp}{p dV} = -\frac{C_p}{C_v} = \gamma, \quad (*)$$

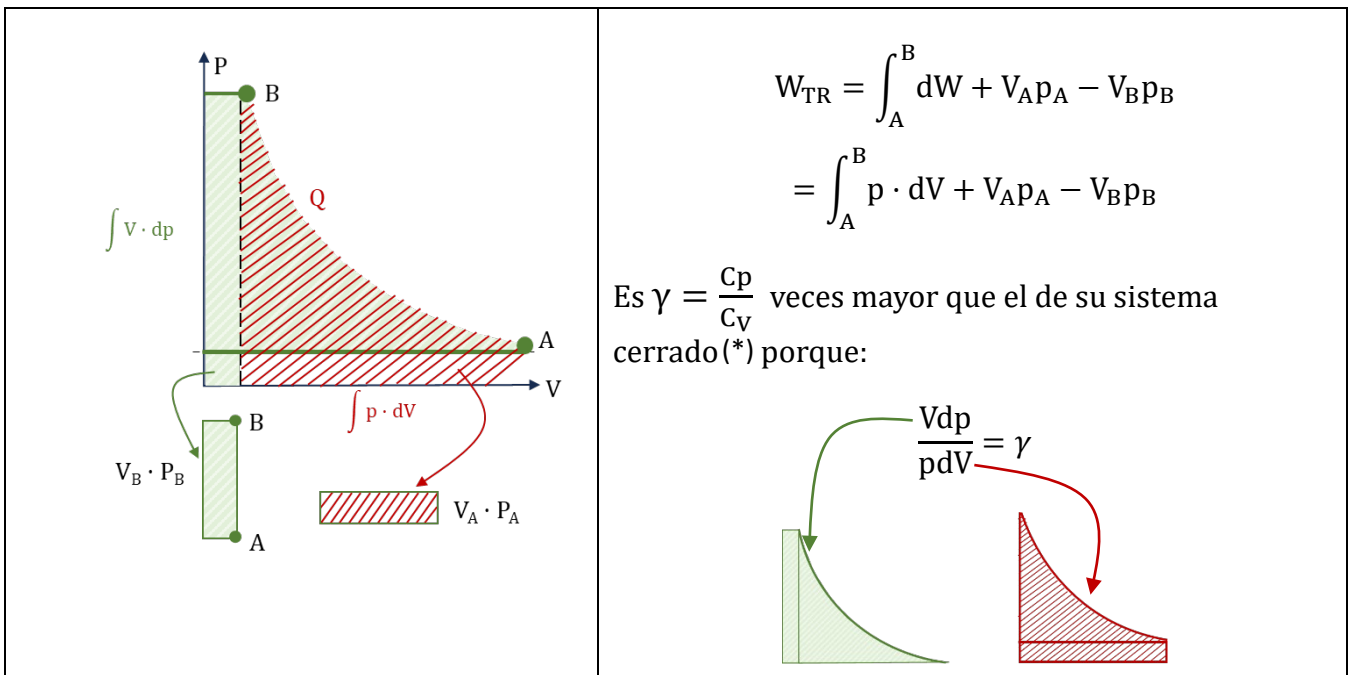
$$\frac{dp}{p} = \frac{dV}{V} \cdot \gamma \rightarrow \ln p + \gamma \cdot \ln V = cte \rightarrow \boxed{p \cdot V^\gamma = cte},$$

que es la ecuación de la transformación isoentrópica.

Con este mismo método puede deducirse cualquiera que se presente, lo que es útil para después poder tener el proceso bajo un control PID más afinado que el que se tendría de forma estadística-empírica apoyándose simplemente en la historia de datos.

Para eso vale tener las ecuaciones.

Es interesante observar que en la isoentrópica Q, el trabajo con transvasamiento:



Gases no ideales y semilíquidos, la ecuación de estado de Van der Waals y sus derivaciones

Cuando los gases están a alta presión o no enrarecidos, no se pueden considerar “ideales”, porque sus moléculas tienen un volumen no despreciable (que no hemos considerado en las ecuaciones anteriores), y sus choques ejercen una contrapresión que se opone a la ideal p. Comprendido esto, definir la ecuación de Van der Waals es elemental.

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

(ideal) ↓ Covolumen ocupado por las moléculas

→ Coeficiente de contrapresión que lógicamente es inversamente proporcional al cuadrado de la densidad (*)

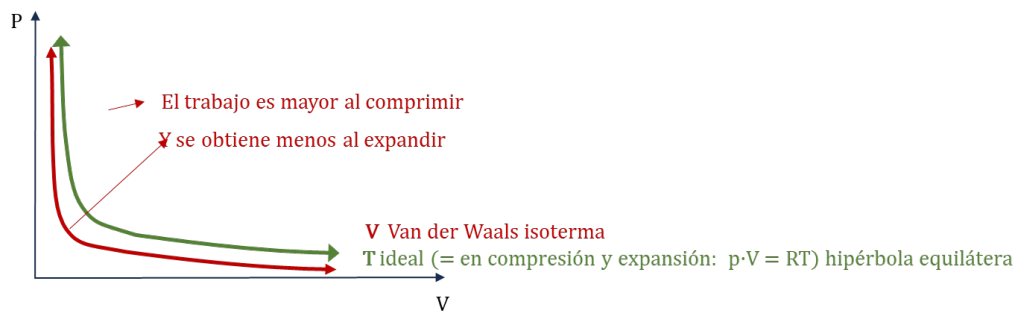
(*) Esto es porque $n = \text{número de interacciones} = \frac{\alpha N}{V}$ (número molecular) y la contrapresión será proporcional a ese número n por unidad de volumen de nuevo, así que $p' = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{N}{V^2}$, $\alpha \cdot \beta \cdot N \equiv a$

Los valores de a y b para algunos gases son los siguientes:

	H ₂	N ₂	O ₂
$a = \frac{\text{at} \cdot \text{l}^2}{\text{mol}^2}$	0,24	1,4	1,37
$b = \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	0,02	0,04	0,03
Pm (peso molecular)	2	28	32
(1 mol = gr. del peso molecular pm, 1 atm $\approx 10^4$ K/m ²)			

Observamos en el cuadro una relación muy estrecha con el peso molecular Pm.

Las ecuaciones no ideales cambian, veamos, por ejemplo una isoterma T



El trabajo desarrollado en la $T = \text{cte}$, $W = \int p \cdot dV = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot dV$ quedará:

$$W_{\text{Real}} = RT \cdot \ln(V-b) + \frac{a}{V} \quad \text{y comparando con el trabajo de la isoterma ideal (a = 0, b = 0):}$$

$$W_{\text{Ideal}} = RT \cdot \ln V$$

Se ve que es menor por el menor volumen útil a la expansión (b) y por la contrapresión (a)

Por ejemplo, para el H₂, desde $V_A = 2\text{m}^3$ a $V_B = 1\text{m}^3$ a $T = 200 \text{ }^\circ\text{K}$;

$$a = 0,24 \rightarrow 1,2$$

En sistema internacional

$$b = 0,02 \rightarrow 0,01$$

$$R = 4,12 \times 10^3 \text{ julios/Kg } ^\circ\text{K}$$

$$W_{\text{isoterma Ideal}} (\text{Julios}) = 4,12 \times 10^{-3} \times 200 \times \ln \frac{1}{2} = 0,57$$

$$W_{\text{isoterma Real}} (\text{Julios}) = 4,12 \times 10^{-3} \times 200 \times \ln \frac{1-0,01}{2-0,01} + \frac{1,2}{1} - \frac{1,2}{2} = 1,17$$

Observemos que el trabajo de la compresión es algo más que el doble del ideal \Rightarrow
Es importante considerarlo.

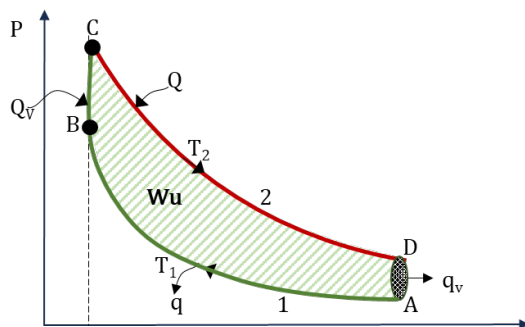
En la expansión ocurrirá al revés, y el trabajo real sería bastante menor que el de la isoterma ideal.

Concretamente, 0,57 (ideal) contra -0,03 en la real; la isoterma no sería por lo tanto posible (el lector puede comprobarlo).

Ciclos de trabajo, Carnot y derivados, energía utilizable (Wu) y rendimientos

Veremos 3: Isotermo, Carnot, Otto y Diesel.

a) **Ciclo isotermo**: dos isotermas en compresión y expansión, dos isotermas en enlace.



$$W_u = RT_2 \cdot \ln \frac{V_A}{V_B} - RT_1 \cdot \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$W_U = R \cdot \ln \frac{V_A}{V_B} (T_2 - T_1)$$

El rendimiento del ciclo isotermo:

$$\eta = \frac{W_u}{\text{calor absorbido } Q}$$

Que supone no se recuperan los calores cedidos q y q_v que minorarían los absorbidos Q y Q_v .

Si todo se recupera, $\eta = 1$, nos quedará:

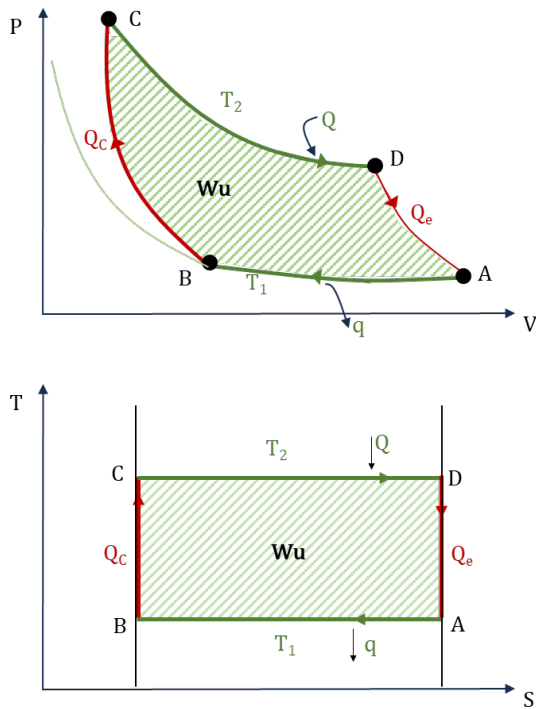
$$\eta = \frac{R \cdot \ln \frac{V_A}{V_B} (T_2 - T_1)}{Q_{CD} = W_{CD} = RT_2 \cdot \ln \frac{V_A}{V_B}} = 1 - T_1/T_2 = \eta$$

En la isoterma la variación de energía interna $U = 0$, y se ve que interesa que $T_2 \gg T_1$ para que $\eta = 1$:

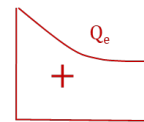
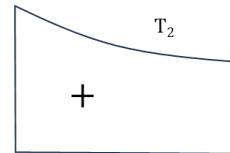
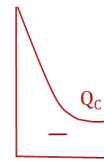
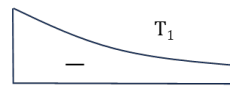
TRABAJAR A ALTAS TEMPERATURAS MEJORA EL RENDIMIENTO TERMODINÁMICO y es ESENCIAL para AHORRAR ENERGÍA

b) **Ciclo Carnot**: dos isotermas en compresión y expansión, dos isoentrópicas de enlace. Es útil también el diagrama T-S, ya que por el segundo principio

$$T \cdot ds = dQ$$



Wu se puede calcular como suma - resta de las áreas que las transformaciones dejan con el eje horizontal:



pues conocemos ambos trabajos:

$$T: dW = RT \frac{dV}{V}$$

$$Q: dW = cVdT = p \cdot dV = RT \cdot \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \cdot \frac{dV}{V}$$

Pero es más sencillo hacerlo en el T-S: $Wu = (S_B - S_A) (T_2 - T_1)$, y suponiendo que q no se recupera, el rendimiento del ciclo de Carnot sería:

$$\eta = \frac{Wu}{Q} = \frac{(S_B - S_A) (T_2 - T_1)}{(S_B - S_A) T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta$$

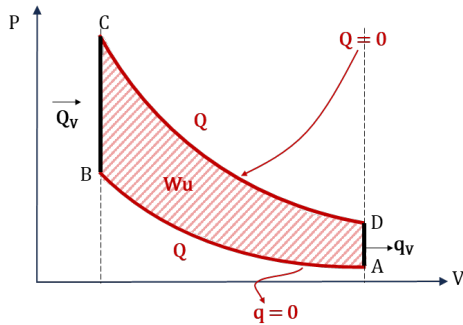
y aquí también se ve claro que interesa que $T_2 \gg T_1$ para que $\eta \rightarrow 1$

Si el calor q de cesión a fuente fría fuera reutilizable en su totalidad MINORANDO el consumo Q, entonces, lógicamente:

$$\eta = \frac{Wu}{Q - q} = 1$$

c) **Ciclo Otto:**

Entre dos isoentrópicas y dos isócoras. Es como el isoterma con Q_s en lugar de T_s



Como el calor absorbido en este caso es cero ($Q = 0$ por isoentrópica), la fórmula del rendimiento termodinámico $\eta = \frac{Wu}{Q}$ pierde su sentido, sería ∞ , pero se podría definir una forma alternativa como Wu dividido entre Q_v , que se tomaría de una fuente de calor de proceso rápido (volumen = constante), por ejemplo de una combustión:

$$Wu = C_V(T_C - T_D + T_A + T_B)$$

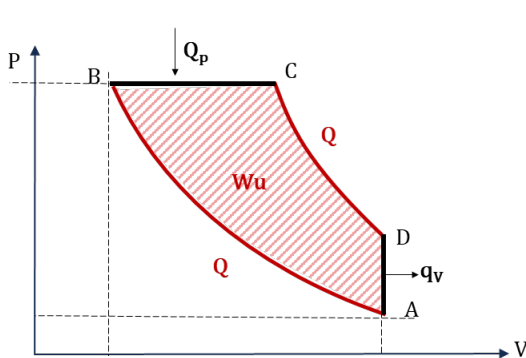
$$\eta = \frac{Wu}{Q_V} = \frac{C_V(T_C - T_D - T_B + T_A)}{C_V(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \eta$$

En una isócora entre C y B, al ser 0 el trabajo ($p \cdot dV = 0$), calor es igual a energía interna: $C_V(T_C - T_B)$.

Si $Q_V = q_v$, las 2 isoentrópicas sólo pueden ser la misma y $Wu = \eta = 0$. Si $T_D = T_A$, $\eta = 1$, no pierdo q_v , y todo Q_v es Wu .

d) **Ciclo Diesel:**

Entre dos isoentrópicas, una isobara de fuente caliente y una isócora para cerrar el ciclo.



$$Wu = C_V(T_C - T_D) + \overbrace{P_{BC}(V_C - V_B)}^{= R(T_C - T_B) (*)} - C_V(T_B - T_A) = C_p(T_C - T_B) - C_V(T_B - T_A)$$

$$Wu = \overbrace{C_p(T_C - T_B)}^{Q_p} - C_V(T_B - T_A)$$

$$Q_p = C_p(T_C - T_B)$$

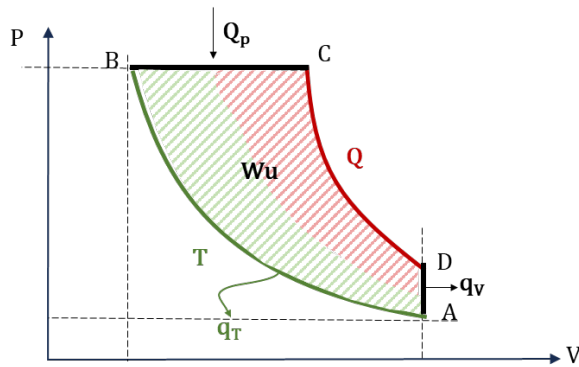
$$\eta = \frac{Q_p - C_V(T_B - T_A)}{Q_p} = 1 - \frac{C_V(T_B - T_A)}{C_p(T_C - T_B)} \rightarrow \eta = 1 - \frac{(T_B - T_A)}{\gamma(T_C - T_B)}$$

Si $T_C \gg T_B$, $\eta = 1$, lo mismo que si $T_B \sim T_A$, o sea, si sustituimos en el Diesel el tramo Q_{AB} por una ISOTERMA T_{AB} , $\eta \rightarrow 1$

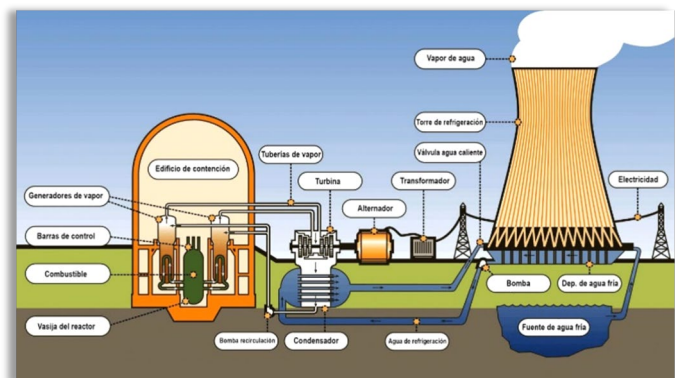
(*) En transformación isobara, $p = cte \implies p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T = \underbrace{C_p \cdot \Delta T}_{\text{Calor } Q_p} - \underbrace{C_V \cdot \Delta T}_{\text{Variación de energía interna}}$

e) **Ciclo Diesel mejorado:**

Entonces, vemos fácilmente que sustituyendo la isoentrópica de compresión por una isoterma, el rendimiento tiende a 1.



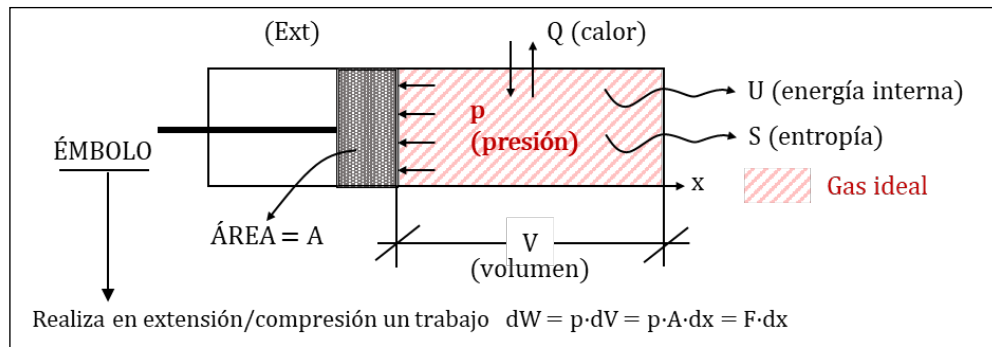
$$\eta \rightarrow 1$$



Curiosidad Termodinámica

Una transformación adiabática ideal (sin Q_{ROZ} , de entropía $S = \text{constante}$, o isoentrópica) tiene por ecuación, en p - V , $p \cdot V^\gamma = \text{cte}$, donde:

$$\gamma = C_p / C_v = \frac{\text{calor específico a } p = \text{cte}}{\text{calor específico a } V = \text{cte}}$$



Por el primer principio (conservación de la Energía):

$$dU + dQ + dW = 0 \quad (1)$$

Si tomo una transformación de intercambio de calor con el entorno (dQ) a $V = \text{constante}$ (isócara), tendré $dW = 0 \rightarrow dU + dQ = 0$, y como ese dQ calienta el gas será:
 $dQ = C_v \cdot dT = dU$.

Por lo tanto, siempre tendremos que:

$$dQ + C_v \cdot dT + p \cdot dV = 0 \quad (2)$$

y, por otra parte, sabemos bien que $p \cdot V = R \cdot T$ (3)

↳ Constante universal de los gases perfectos
(moléculas AISLADAS que no rozan, enrarecidas)

Derivando en una transformación cualquiera:

$$p \cdot dV + V \cdot dp = R \cdot dT \quad (4)$$

Si ahora lo hacemos en una isócara, $pdV = 0 \rightarrow$

$$V \cdot dp = R \cdot dT$$

y en isóbara ($p = \text{cte}$) \rightarrow

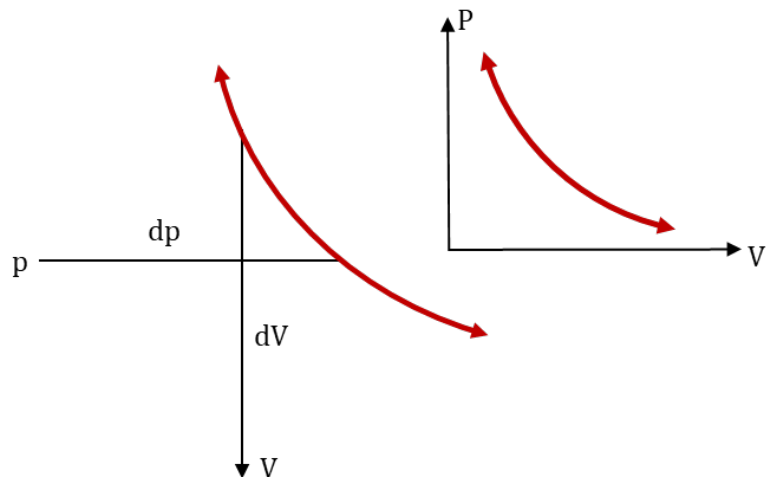
$$p \cdot dV = R \cdot dT$$

Pero p y V varían de forma inversa:

Si $p \uparrow$, $V \downarrow$ y viceversa, así que (4) será en realidad:

$$-pdV + V \cdot dp = R \cdot dT$$

Y si ahora suponemos una adiabática por trozos infinitesimales:



RdT será dU, variación de la energía interna, ya que el calor $dQ = 0$, y como $-p \cdot dV = C_V \cdot dT$ (hemos visto) $\rightarrow V \cdot dp = C_p \cdot dT$

↳ Calor específico a presión $p = \text{cte}$

(5) $-pdV + Vdp = (C_p - C_V) dT$, y por comparación con (1) \rightarrow

$$R = C_p - C_V \quad (6)$$

La entropía S, además es $dS = \frac{dQ}{T}$

[este $Q = Q_{\text{ext}} + Q_{\text{ROZ}}$, en una transformación adiabática no ideal, $Q = Q_{\text{ROZ}}$ interno aunque no se intercambie calor en el entorno, la entropía sube siempre]

Ahora entrando en (5) $\frac{Vdp}{p \cdot dV}$, y quedará:

(7) $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ llamado coeficiente politrópico-isoentrópico, que para el aire ideal vale $\approx 1,4$

Pero en la isoentrópica hemos visto que $dW = dU = pdV = C_V \cdot dT$ (8) y dividiendo, teniendo en cuenta (6):

$$-\frac{p \cdot dV}{p \cdot V} = \frac{C_V \cdot dT}{(C_p - C_V)T} = \frac{1}{(\gamma - 1)} \cdot \frac{dT}{T}, \text{ e integrando:}$$

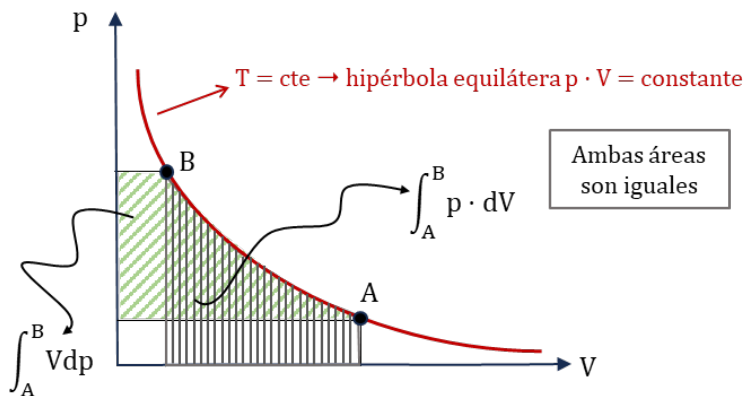
$$\ln T = -(\gamma - 1) \cdot \ln V \rightarrow T = V^{-(\gamma - 1)} \rightarrow \text{con } p \cdot V = RT \text{ (3) de nuevo:}$$

$$(9) \quad p \cdot V^\gamma = C = \text{cte} \quad (*)$$

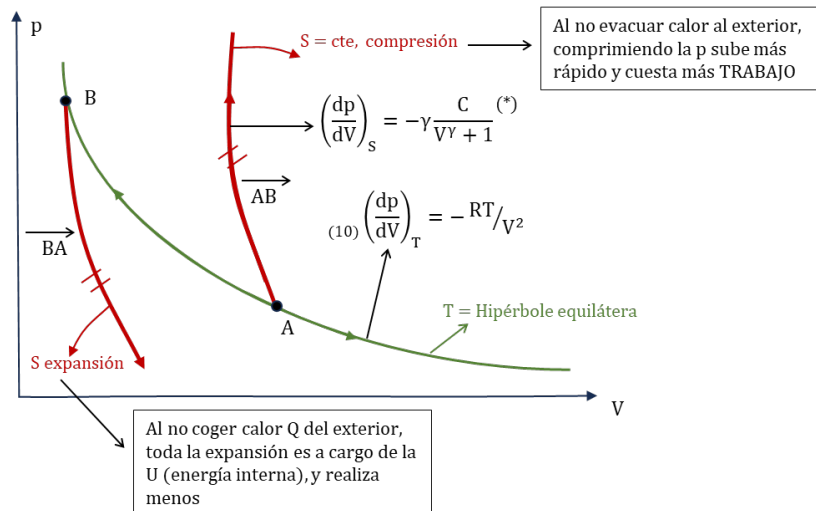
que es la conocida ecuación de evolución isoentrópica que queda así demostrada

(*) (C) Se calcula en $C_n \left(p = 10^5 \text{ N/m}^2, T = 293 \text{ }^\circ\text{K}, \rho = 1,29 \text{ K/m}^3 \right)$ con (9), $\gamma = 1,4 \rightarrow$
Para el AIRE: $C = 7,10^4$

En una ISOTERMA ($T = \text{cte}$), con (3) quedará (10) $p \cdot V = (R \cdot T) = \text{constante}$,
 luego $\gamma = 1 = C_p/C_v$, y $\frac{vdp}{pdv} = 1 \rightarrow$



Forma comparada de las curvas p - V de S = cte y T = cte

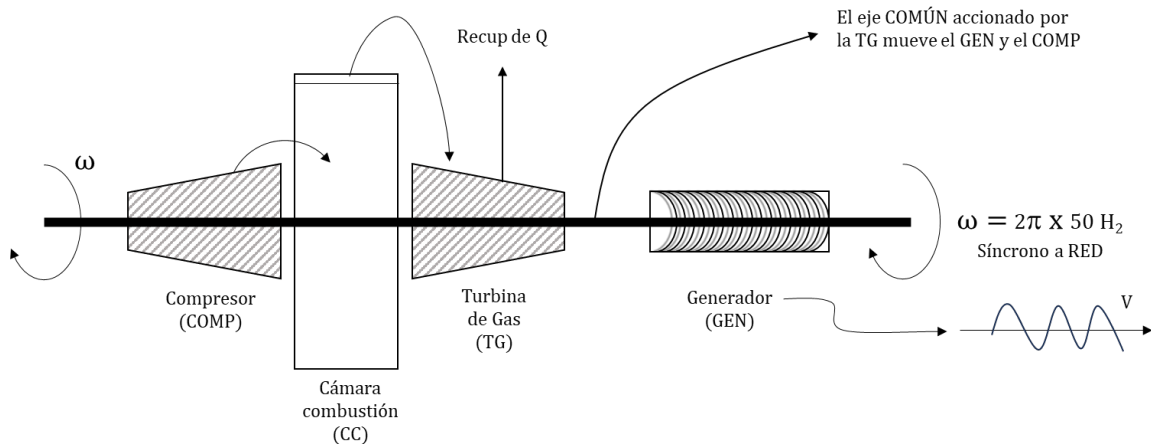


<p>$W = \int_A^B p dV$</p>	<p>AIRE: EN C, N (20°C, 1 atmósfera)</p> <p>$\left(\frac{dp}{dV}\right)_S \approx -1,84 \cdot 10^5$</p> <p>$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T \approx -1,29 \cdot 10^5$</p>
---------------------------------------	--

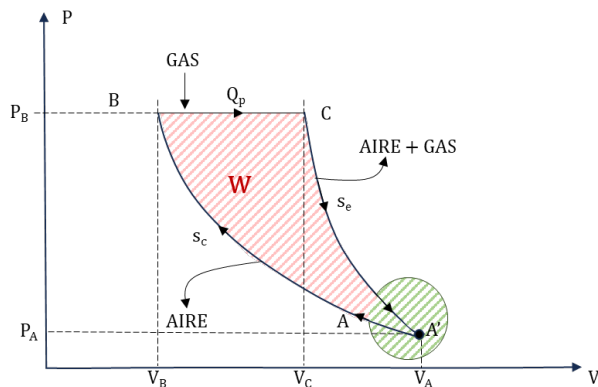
Turbina de gas (TG), su rendimiento MÁXIMO

En una (TG), el ciclo de compresión y expansión son adiabáticas, que se pueden asimilar a isoentrópicas ($ROZ \downarrow \downarrow$ de las partículas de gas).

Puede ser aire con un combustible fósil o con Metano (CH_4) proveniente de una instalación de Biogás.



El ciclo más sencillo de TERMO es así; el de Brayton



W = trabajo obtenido por cada ciclo

S_c = compresión adiabática (COMP)

Q_p = combustión isóbara en (CC)

S_e = expansión adiabática (TG)

Este ciclo (Brayton) es el que mejor se adapta a las máquinas rotativas en continuo, como una turbina de gas.

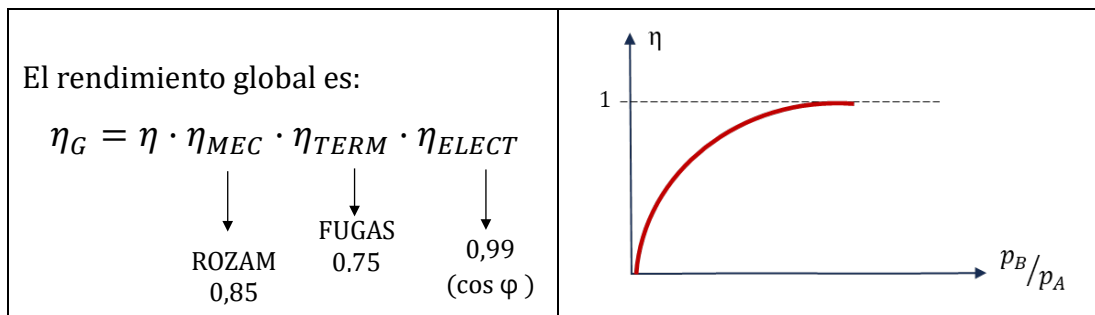
El rendimiento $\eta = \frac{W}{Q_p}$ depende sólo de la relación de presiones P_B/P_A (normalmente, P_A = presión atmosférica en un ciclo abierto), y utilizando las ecuaciones (9) y (10) para deducir los valores de estado p, V, T de cada vértice del ciclo, tenemos:

$$\eta = \frac{P_B(V_C - V_A) + C \cdot \gamma \left[\frac{1}{V_B^{\gamma+1}} + \frac{1}{V_C^{\gamma+1}} - \frac{2}{V_A^{\gamma+1}} \right]}{P_B(V_C - V_A) + C_V(T_C - T_B)}$$

$$= f(P_B/P_A), \text{ con } P_A = \frac{717 \times 293}{0,8} = 10^5 \text{ N/m}^2$$

$\leftarrow R$ $\rightarrow T_A$
 \downarrow $\rightarrow V_A$

NORMALMENTE: $\eta \left(\frac{P_B}{P_A} \approx 10 \right) \approx 0,5$, y $\eta \uparrow$ con $\frac{P_B}{P_A} \uparrow$



quedando para el ciclo de la turbina:

$$\eta_G = \frac{\text{Energía útil entregada a la red}}{\text{Energía gastada (} Q_p \text{)}} \approx 0,32$$

En una turbina de vapor, utilizada, por ejemplo, en Nucleares, el calentamiento es externo a la turbomáquina, en una caldera que, con intercambiadores de calor, vaporiza el agua que proviene de la salida de la turbina en un condensador.

Estas máquinas siguen un ciclo muy distinto, el de Rankine y, debido fundamentalmente al mayor poder calorífico por m³ del vapor de agua (título de vapor de 90% a la entrada) con respecto al gas por efecto de sus densidades relativas, el rendimiento $\eta \approx 0,8$ con una relación de presiones $\frac{\text{entrada a turbina}}{\text{salida de condensador}} \approx 10$.

Esto daría un rendimiento global $\eta_G \approx 0,6$, casi el doble que con las turbinas de gas.

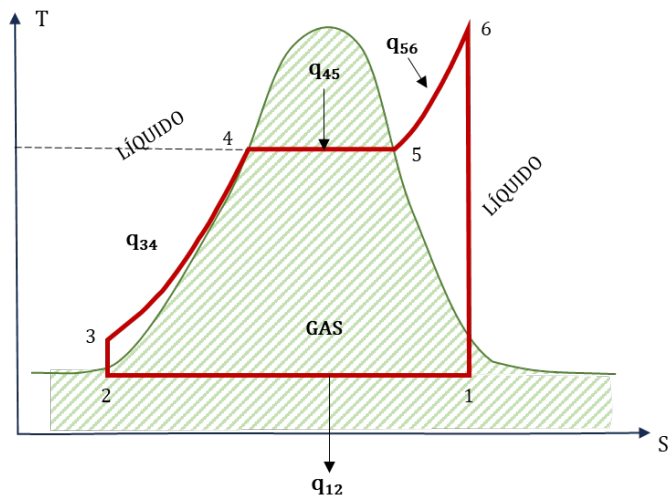
En cualquier caso, se ve que η_G es relativamente pequeño, y que interesan:

- Una eficiencia térmica muy alta del combustible (U₂₃₅ o gas).
- Una eficiencia vigilada permanente de la instalación, para mantener “a raya” a los cuatro rendimientos vistos anteriormente.

La energía nuclear es en esto la más eficiente, por:

- Gran ventaja en Energía/m³ de combustible
- Que compensa la diferencia de volumen de inversión con el resto

El mencionado ciclo de Rankine para las turbomáquinas de vapor es así:



6→título $\approx 90\%$ y más

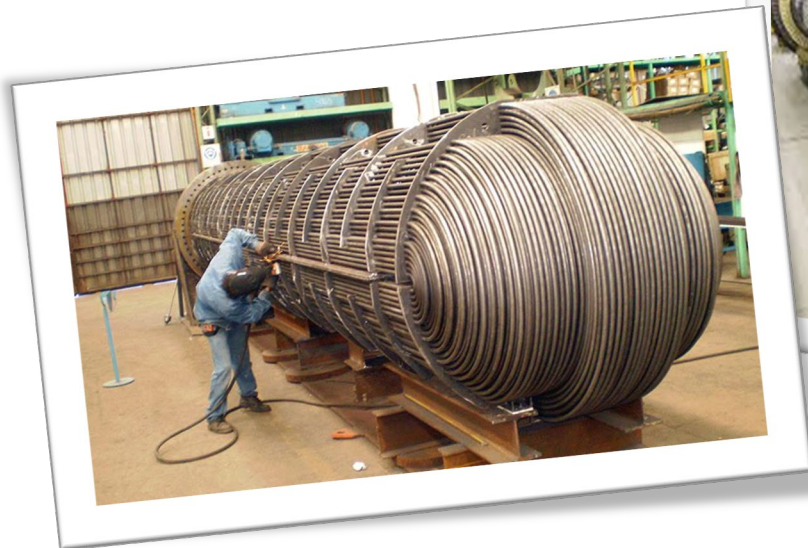
61→expansión de turbina

12→cesión calor condensado (isoterma)

23→compresión por bomba (isoentrópica)

3456→calor en caldera (Isot,Isob)

56, 34→p=cte, caldera



APÉNDICE:

Diving into the Thermodynamics of no-ideal gases

1. State equation

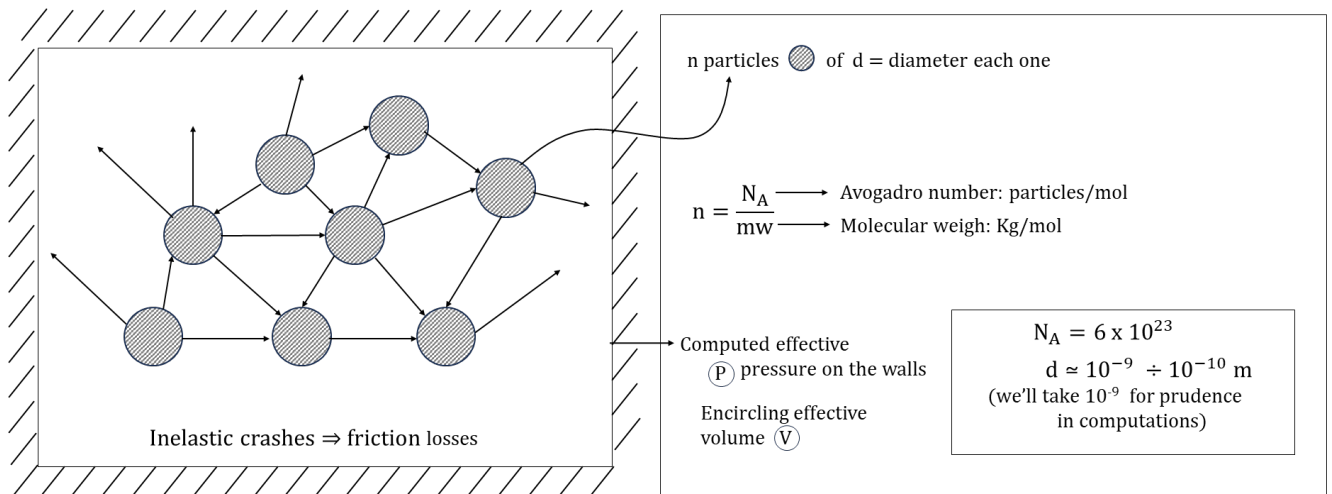
Base for non-ideal gases is the Van der Waals equation, that incorporates functions modulating pressure and volume in the perfect ones formula $P \cdot V = R \cdot T$, that's:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R \cdot T \quad (1)$$

EFFECTIVE PRESSURE → $P + \frac{a}{V^2}$
 CO- PRESSURE → $\frac{a}{V^2}$
 CO- VOLUME → $V - b$
 EFFECTIVE VOLUME → $V - b$
 THERMO-ANALYSIS VOLUME → $V - b$

A non-ideal gas in any in which, giving its density:

- The volume of its molecules can't be supposed zero.
- A screen interference among them, with non-elastic crashes generating friction heat losses, leads to a reduction of the effective pressure (*)



Obviously, the detracted volume b 'is the particles' one, so, $b = n \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3$ (2), supposed point-like spheres.

(*) Effective pressure is the useful-pushing out the volume that encircles the gas (a tanks, or pipe) or operates a gas-turbine blade, e.g.)

The a/V^2 detracting pressure comes from crashing probability, geometrical consideration, and inelastic crashing heat losses.

- b/V = Probability of crashing.
- b/V = The “screen effect” for crashes be transmitted directly to the tank’s walls, and there be measured.
- α = Constant for pressure reduction in each crash.
- So : $\frac{a}{V^2} = \frac{b}{V} \cdot \frac{b}{V} \cdot \alpha$, and $a = (\alpha) \cdot b^2$ (3)

Real Van der Waals gases

Note that unless the friction losses has a precise Math-Model defining it, the evolutionary curve in a p-V diagram is not defined and the $\int p \cdot dV$ integral can’t represent the work done by the system.

1st Principle ($dU + dW + dQ = 0$)

In an isocore ($dV = 0$) transformation, the work $dW = 0$, then $dU = dQ = C_v \cdot dT$ always, some as in ideal gases. But dW and dQ are not defined unless modelling dQ_{int} friction heat losses through a and b constants.

So, fixing a, b:

$$b = n \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{6 \cdot 10^{23}}{(mw)} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{10^{-9}}{2}\right)^3 = \frac{\pi \cdot 10^{-4}}{(mw)} = b$$

and

$$a = (\alpha) \cdot b^2 = \frac{\alpha \cdot 10^{-7}}{(mw)^2} = a$$

The value of α is experimental, and is implicit in the final a, b table.

Then, obviously, the value of $dQ_{int} = \frac{a}{V^2} \cdot dV$, and so, $Q_{int} = \frac{a}{V}$, then

$$\frac{\alpha \cdot 10^{-7}}{(mw)^2 \cdot V} \cdot j/K = Q_{int}$$

$$C_v \cdot T + Q_{int} + Q_{ext} + \int p \cdot dV = 0 \quad \text{or} \quad C_v dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV + dQ_{ext} + pdV = 0 \quad (4)$$

↓
dQ_{int}

that becomes the 1st principle in the most general case.

When $a = 0$ (that is also $b = 0$) we find the formula for the ideal gases.

2nd Principle

Entropy variation dS can't be zero because the $dQ_{\text{int}} = \frac{adv}{v^2}$, even in the case of an adiabatic transformation with $dQ_{\text{ext}} = 0$;

$$ds = \frac{dQ_{\text{int}}}{T} = \frac{adv}{T \cdot v^2} \quad (5)$$

In general,

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_{\text{int}} + dQ_{\text{ext}}}{T} \quad (6)$$

2. Thermodynamical transformations

V = Isochore, P = Isobaric, T = Isothermal, S = Adiabatic

2.1. Ideal gases well-known equations

V-Isochore (V = constant) = RT/p

$$dW = p \cdot dV = 0, \quad dQ = dU = C_v \cdot dT$$

T - Isobaric (p = constant) = RT/v

$$W = p \cdot V = R \cdot T$$

$$U = C_v \cdot T$$

$$Q = C_p \cdot T$$

T-Isothermal (temperature = constant) = $p \cdot V$

$$dW = p \cdot dV = \frac{RT}{V} \cdot dV \quad dQ = dU = C_v \cdot dT$$

$$U = C_v \cdot T$$

$$Q = T (C_v + R \ln V)$$

S-Ideal (entropy = constant); = $p \cdot V^\gamma = \text{constant}$

$$dQ = 0$$

$$dU = C_v \cdot dT$$

$$dW = dU = p \cdot dV = \frac{C \cdot dV}{V^\gamma}$$

2.2. Real Van der Waals gases

$dW = 0, dQ = dU = C_v \cdot dT$, same as in an ideal gas

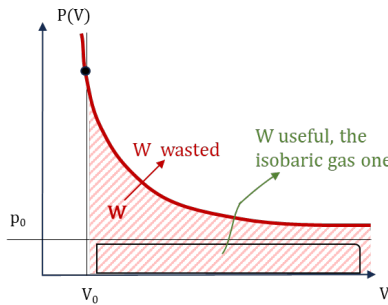
P-Isobaric

Different from ideals, note that here the pressure $p_{(v)} = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)$, and is linked to the volume that changes with.

Note this:

$p_{(v)}$ = sensed pressure in compression (more work delivered to the system)

$p =$ sensed pressure in expansion (less work delivered to the system)



For p being, constant $= p_0$

$$p(V) = \left(p_0 + \frac{a}{V^2} \right)$$

$$W = p_0(V - V_0) + 2a \left[\frac{1}{V_0^3} \right] - \frac{1}{V^3} \quad (9)$$

Also, as usual, $dQ = dU + dW = C_v dT + dW = dQ_{int} + dQ_{ext} = \frac{adV}{V^2} + dQ_{ext}$

T-Isothermal

$$dW = p \cdot dV = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \cdot dV \Rightarrow \boxed{RT \cdot \ln(V-b) + \frac{2a}{V^3} = W} \quad (10), \text{ and same with } dU \text{ and } dQ.$$

p

Polytropic index

S-adiabatic ($Q_{ext} = 0$), $p \cdot V^n = \text{constant } K$

$$dU + dQ_{int} + dW = 0, \text{ so } dW = C_v \cdot dT \begin{matrix} \text{Comp} \\ \pm \frac{adV}{V^2} \\ \text{Exp} \end{matrix}, \text{ and with } \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT, \text{ we get } T$$

$$\boxed{W = C_v \cdot T \pm \frac{2a}{V^3}} \quad (11), \text{ with } T = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b), \text{ and } p \cdot V^n = K \text{ (n and K got from experiences)}$$

$$\text{Thermodynamic yield } \eta = \frac{C_v T}{W} = \frac{C_v T}{C_v T + \frac{2a}{V^3}} = \boxed{\frac{1}{1 + \frac{2a}{C_v \cdot T \cdot V^3}}} = \eta \quad (12)$$

