



TEMA 3: PROPIEDADES DE UNA SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE

3. 1. El principio de estado

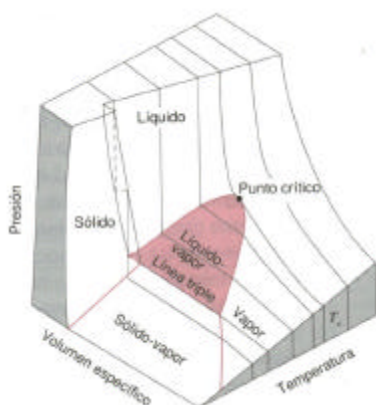
El *principio de estado* informa de la cantidad de propiedades independientes necesarias para especificar el estado de un sistema.

Principio de Estado: puede establecerse que el número de propiedades independientes, para sistemas de masa y composición conocidas, cuando se desprecian las influencias del movimiento del sistema como un todo y las del campo gravitatorio terrestre, es una más que el número de interacciones relevantes de trabajo.

Un **sistema simple** es aquél en el que sólo hay un modo por el que la energía del sistema puede alterarse significativamente mediante *trabajo* cuando el sistema describe un *proceso cuasiestático*.

Resulta conveniente interpretar el principio de estado en términos de *propiedades intensivas*.

3. 2. La relación P-V-T



En la superficie de la figura se representa la presión en función de otras dos variables, la temperatura y el volumen específico; es decir: $p = p(v, T)$. A esta superficie se la designa como **superficie p-n-T**.

Regiones de una sola fase: se trata de las regiones rotuladas como sólido, líquido o vapor en las que *el estado queda definido con cualesquiera dos de las propiedades p-n-T*.

Regiones bifásicas: se presentan dos fases en equilibrio; líquido-vapor, sólido-líquido o sólido-vapor. Estos equilibrios pueden darse en los cambios de fase como vaporización, fusión y sublimación. En estas regiones *la presión y la temperatura no son independientes. El estado queda definido con el volumen específico y la presión o la*

temperatura.

Línea triple: es la única línea a lo largo de la cual se presentan en equilibrio las tres fases. *El estado queda definido por el volumen específico.*

Estado de saturación es aquél en el que empieza o termina un cambio de fase.

Domo de vapor es la zona donde coexisten en equilibrio los estados líquido-vapor.

Las líneas que bordean el domo son las **líneas de líquido saturado y vapor saturado**.

La intersección entre estas líneas de saturación se denomina **punto crítico**. A partir de éste se definen la *temperatura crítica*, la *presión crítica* y el *volumen específico crítico*.

3. 2. 1. Proyecciones de la superficie

Diagrama de fases. Es la proyección de la superficie en los ejes presión-temperatura. Las *regiones bifásicas* se reducen a líneas y la *línea triple* se reduce a un punto denominado *punto triple*. Se denomina **temperatura de saturación** a la temperatura a la que el cambio de fase tiene lugar para una presión determinada llamada **presión de saturación**.

Diagrama p-n. Es la proyección de la superficie en los ejes presión-volumen específico. Las líneas a temperatura constante que aparecen en el diagrama se denominan **isotermas**. Para cualquier temperatura menor a la temperatura crítica la *presión permanece constante* en el *cambio de fase* líquido-vapor.

Diagrama T-n. Es la proyección de la superficie en los ejes temperatura-volumen específico. Las líneas a presión constante que aparecen en el diagrama se denominan **isobaras**. Para cualquier presión menor a la presión crítica la *temperatura permanece constante* en el *cambio de fase* líquido-vapor.

🔗 **Cambio de fase.** Resulta interesante observar detenidamente los fenómenos que suceden en el cambio de fase.

- 🔗 Si el sistema se encuentra a una temperatura menor que la de saturación para una presión dada diremos que se encuentra en un estado de **líquido subenfriado**.
- 🔗 Si la temperatura es mayor que la de saturación para la presión dada diremos que está en la región de **vapor sobrecalentado**.
- 🔗 Veamos cómo sucede el cambio líquido→vapor a presión constante:
 - a) Tenemos el líquido subenfriado y suministramos calor desde el entorno al sistema.
 - b) La temperatura aumenta hasta la temperatura crítica correspondiente a la presión a la que se está realizando el cambio. Tenemos **líquido saturado**.
 - c) Seguimos suministrando calor pero la temperatura permanece constante e igual a la temperatura de saturación. El volumen específico aumenta y aparece **vapor saturado** en equilibrio con el líquido. El estado viene definido por el **título**:

$$\chi = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{líquido}} + m_{\text{vapor}}}$$

que viene a ser la cantidad de vapor que hay en la mezcla bifásica en tanto por uno.

- d) Una vez que todo el líquido a pasado a vapor ($\chi = 1$) tenemos **vapor saturado**.
- e) Si seguimos calentando la temperatura aumentará y tendremos **vapor sobrecalentado**.

3. 3. Cálculo de propiedades termodinámicas

🔗 Para calcular propiedades termodinámicas se emplean herramientas como **ecuaciones, tablas y gráficas**.

🔗 **Ecuación de estado:** es una relación de equilibrio entre las propiedades de un sistema. Sólo son válidas si el sistema está en equilibrio.

- 🔗 **1ª Clasificación:**
 - 🔗 **Teóricas:** se obtiene una ecuación matemática a partir de una teoría del comportamiento de la materia.
 - 🔗 **Empíricas:** se obtiene una ecuación matemática de métodos experimentales.
 - 🔗 **Semiempíricas:** se añaden coeficientes de ajuste a las empíricas.
- 🔗 **2ª Clasificación:**
 - 🔗 **2 constantes:** Van der Waals, Dieterici, Redlich-Kwong-Soave.
 - 🔗 **3 constantes.**
 - 🔗 **Muchas constantes:** Benedict-Webb-Rubin (8 ctes.).
- 🔗 **3ª Clasificación:**
 - 🔗 **Térmicas**
 - 🔗 **Fundamentales**

🔗 **Tablas:** la mayor parte de la información sobre las propiedades de una sustancia las encontraremos en tablas ya elaboradas, por lo que es fundamental el buen manejo de las mismas.

- 🔗 **Tablas de líquido subenfriado y vapor sobrecalentado:** la presión y la temperatura son independientes en las regiones monofásicas, por lo tanto se pueden utilizar para definir el estado del sistema. Encontraremos valores de *volumen específico*, *energía interna*, *entalpía* y *entropía* a partir de p y T. En ocasiones no encontraremos las entradas correspondientes al dato que buscamos y se procederá a hacer la **interpolación lineal** entre entradas adyacentes.

p = 1,0 bar				
T (°C)	v (m ³ /kg)	u (kJ/kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg K)
120	1,793	2537,3	2716,6	7,4668
160	1,984	2597,8	2796,2	7,6597

Propiedades del agua, vapor sobrecalentado

- ❖ **Tablas de saturación:** suministran los valores de la sustancia en cuestión en la zona líquido-vapor. Tenemos la *tabla de temperaturas* donde se muestran los valores a partir de las temperaturas distribuidas en escala creciente y la *tabla de presiones*, ídem pero con las presiones. Tanto la presión como la temperatura son de saturación, y los datos de *volumen específico*, *energía interna*, *entalpía* y *entropía* que encontraremos se dividen en dos datos: el de líquido saturado y el de vapor saturado; por lo tanto se ha de conocer el *título* de la mezcla bifásica para poder conocer las propiedades de la misma.

T (°C)	p (bar)	v (m ³ /kg)		u (kJ/kg)		h (kJ/kg)			s (kJ/kg K)	
		v _f × 10 ³	v _g	u _f	u _g	h _f	h _{fg}	h _g	s _f	s _g
20	0,02339	1,0018	57,791	83,95	2402,9	83,96	2454,1	2538,1	0,2966	8,6672
21	0,02487	1,0020	54,514	88,14	2404,3	88,14	2451,8	2539,9	0,3109	8,6450

Propiedades del agua saturada, tabla de temperaturas

Poniendo como ejemplo el volumen específico y pudiendo ser ampliado a las demás propiedades, se calcula como sigue:

$$v = (1-x)v_f + xv_g$$

donde v_f es el valor del líquido saturado y v_g es el valor del vapor saturado.

- ❖ **Entalpía:** la entalpía es una *propiedad extensiva* de los sistemas definida como $H = U + pV$. La *entalpía específica* se define entonces como $h = u + pv$.
- ❖ **Gráficas:** en las gráficas se pueden obtener igualmente los valores de las propiedades termodinámicas de un sistema de la misma forma que en las tablas. Resulta conveniente su uso en la descripción de procesos y para valores intermedios puesto que su acceso es sencillo pero impreciso.
- ❖ Se utilizan unos **estados de referencia** de u, h y s tomados arbitrariamente. Esto no importa puesto que lo que necesitamos calcular son las *diferencias de estas propiedades* y no su valor en estados concretos en un *balance de energía*.

3. 3. 1. Calores específicos C_v y C_p

- ❖ Las propiedades intensivas C_v y C_p se definen, para *sustancias simples compresibles* como:

$$C_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v$$

$$C_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p$$

y su significado es, bajo unas *condiciones determinadas*, la *cantidad de calor que tenemos que suministrar para variar la temperatura a volumen constante* para C_v y a *presión constante* para C_p.

- ❖ Podemos considerar ciertas *aproximaciones para líquidos* si nos fijamos en la tabla de líquido saturado. En volumen específico y la energía interna específica varían muy poco con la presión a una temperatura dada, por lo que se puede considerar que *sólo dependen de la temperatura*: $v(T, p) \approx v_f(T)$; $u(T, p) \approx u_f(T)$.

De la misma forma procedemos con la entalpía específica:
 $h(T, p) \approx h_f(T) + v_f(T)[p - p_{\text{sat}}(T)]$.

☞ Con estas aproximaciones conseguimos que los calores específicos se puedan calcular como una derivada total puesto que u y h sólo dependen de la temperatura.

3. 3. 2. Modelo de sustancia incompresible

☞ En una **sustancia incompresible** como sólidos y líquidos se puede considerar que *el volumen específico se mantiene constante y la energía interna varía sólo con la temperatura*: $v \approx \text{cte}$; $u \approx u(T)$.

☞ No es necesario distinguir entre C_v y C_p puesto que son iguales y los llamaremos C simplemente.

☞ Las *variaciones* de energía interna específica y de entalpía en una sustancia incompresible son:

$$u_2 - u_1 = C(T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = C(T_2 - T_1) + v(p_2 - p_1)$$

3. 3. 3. Propiedades de gases

☞ **Constante universal de los gases**: se define como $\bar{R} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p\bar{v}}{T} = 8,314 \text{ kJ / kmol} \cdot \text{K}$ y es el resultado de extrapolar los valores del cociente cuando la presión tiende a ser cero. Es un valor límite *para todos los gases*.

☞ **Factor de compresibilidad**: se define como $Z = \frac{p\bar{v}}{RT}$. Es adimensional. Se puede ver que

$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$. Una expresión para Z es: $Z = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + D(T)p^3 + \dots$ y se conoce como *desarrollo del virial* y B, C, D, \dots *coeficientes del virial*.

☞ **Principio de estados correspondientes**: cuando las coordenadas se modifican de modo adecuado, las curvas para varios gases diferentes coinciden ajustadamente cuando se representan sobre los mismos ejes coordenados, obteniéndose así una similitud cuantitativa. Así el factor de compresibilidad se puede representar en función de la **presión reducida** y la **temperatura reducida**, obteniéndose una *gráfica del factor generalizado*.

$$p_R = \frac{p}{p_c}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

☞ Así como las **gráficas generalizadas** también existen las **tablas generalizadas** en las que se utilizan la presión y temperatura reducidas. Estas gráficas tienen un 5-7 % de error en la aproximación mientras las tablas están en 3-5 % de error.

3. 3. 4. Modelo de Gas Ideal

☞ Para establecer el **modelo de gas ideal** nos basaremos en tres observaciones del comportamiento de los gases: la 1ª es que para muchos estados *el factor de compresibilidad es aproximadamente la unidad* $Z=1$. La 2ª es que si la ecuación de estado viene dada exactamente por $pv = RT$ entonces podemos decir que *la energía interna específica depende solamente de la temperatura*. Por último la 3ª es que *la entalpía interna específica*

también depende *solamente de la temperatura* atendiendo a las dos observaciones anteriores.

$$pv = RT$$

$$u = u(T)$$

$$h = h(T) = u(T) + RT$$

❖ Tenemos varias formas alternativas de la **ecuación de estado** de los gases ideales:

$$pv = RT \quad pV = mRT \quad p\bar{v} = \bar{R}T \quad pV = n\bar{R}T$$

❖ La *variación de energía interna específica* de un gas ideal se puede calcular como:

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, dT, \text{ teniendo en cuenta que } C_v \text{ sólo depende de la temperatura.}$$

❖ La *variación de entalpía específica* de un gas ideal se puede calcular como:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \text{ teniendo en cuenta que } C_p \text{ sólo depende de la temperatura}$$

❖ Se puede establecer la siguiente relación entre C_v y C_p : $C_p = C_v + R$

3. 3. 5. Procesos politrópicos

❖ Son procesos en los que la relación p-V cumple la siguiente ecuación: $pV^n = \text{cte}$

❖ Si realizamos operaciones podemos llegar a: $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$ de donde se puede ver que:

- ❖ Si $n = 0$ el proceso es isobárico.
- ❖ Si $n = \pm \infty$ el proceso es isocórico.
- ❖ Si $n = 1$ el proceso es isoterma.

❖ Se obtienen las siguientes expresiones:

$$\int_1^2 p \, dV = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n} \quad (n \neq 1)$$

$$\int_1^2 p \, dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (n = 1)$$

FIN TEMA 3

NOTAS: