



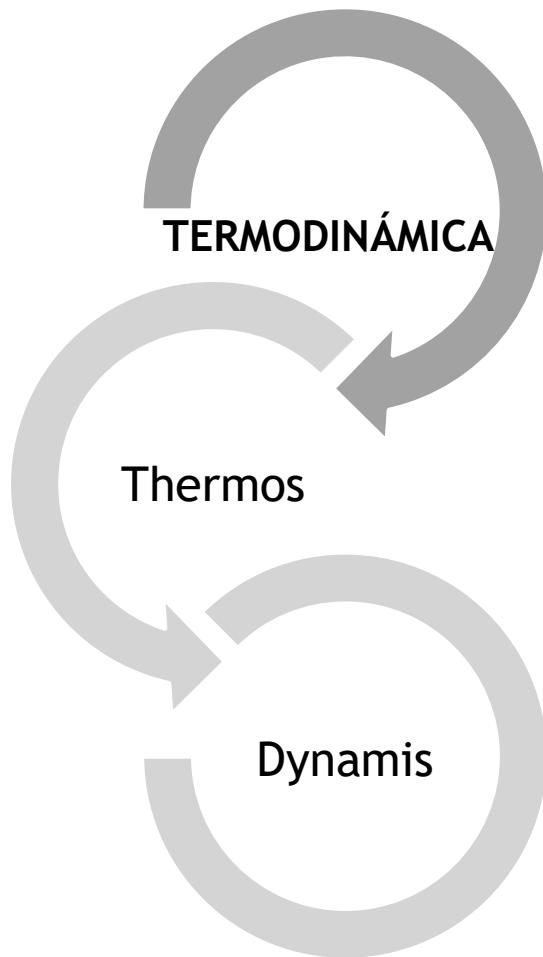
Universidad Católica del Norte
ver más allá

Universidad Católica del Norte

Escuela de Ingeniería

**Unidad 1: Introducción y Conceptos Básicos
de la Termodinámica**

El estudio termodinámico se desarrolla sin necesidad de conocer la estructura molecular atómica de la materia, por ello solo envuelve propiedades macroscópicas que se estudiarán en este curso, como también las relaciones que existen entre ellas.



Ciencia que estudia las transformaciones de **energía** presentes en la naturaleza, incluidas la producción de potencia, refrigeración y todas las relaciones entre las propiedades de la materia.

Def: del vocablo griego significa fuerza en acción o capacidad para producir trabajo.

La termodinámica es la ciencia que estudia la energía, y la energía es toda la capacidad de realizar un trabajo, y el trabajo genera riqueza y ésta mueve la economía.

La termodinámica se relaciona directamente con transferencia de calor y mecánica de fluidos, ciencias básicas de todo ingeniero.

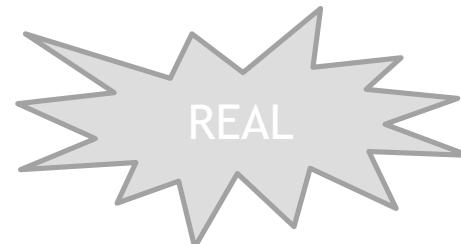
Principios en que se fundamenta la termodinámica

- ✓ Ley Cero (Principio Cero) → Define Temperatura como una propiedad
- ✓ Primera Ley (Primer Principio) → Define la energía como magnitud conservativa
- ✓ Segunda Ley (Segundo Principio) → Define entropía como magnitud no conservativa
- ✓ Tercera Ley (Tercer Principio) → Postula ciertas propiedades en el cero absoluto

Como ingenieros la termodinámica se puede aplicar en:

- a) Análisis de costos en los combustibles a utilizar.
- b) Calcular la eficiencia de las maquinas que se utilizan.
- c) En los procesos químicos para calcular la energía necesaria producir y la generada por estas reacciones.
- d) Calcular el ciclo de trabajo de la maquinaria y equipo.
- e) Aplicación en el mundo de la hidrometalurgia.

Somos Ingenieros sociales

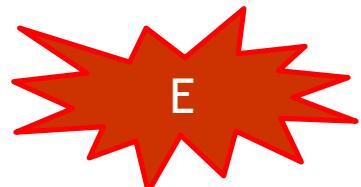
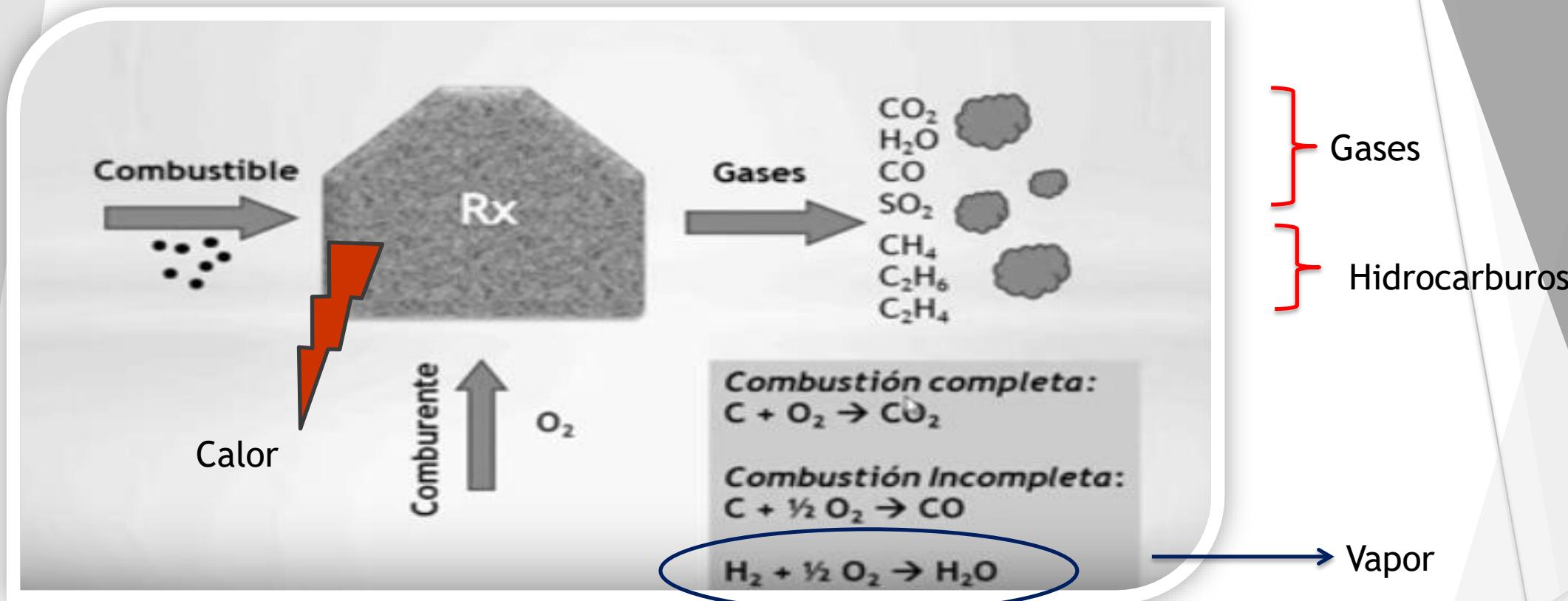


Sistema, acotar sistema,
definir límites.

Establecer parámetros
(P,T,v)

¿Dónde se aplica la termodinámica?

Motores de Combustión



Energía Mecánica

→ Motores Diesel-Gasolina

-Potencia → (η ; Cant. de comburente, combustible; condiciones de enfriamiento)

Sistemas de Refrigeración y Aire Acondicionado

Sistemas de Refrigeración

Tipos de Refrigerantes  3 grupos

Refrigerante es una sustancia que actúa como agente de enfriamiento, con propiedades especiales de punto de evaporación y condensación. Mediante cambios de presión y temperatura absorben calor en un lugar y lo disipa en otro mediante un cambio de líquido a gas y viceversa.

Ej: R-12; R-22 (aire acondicionado; refrigeración)

-Termodinámica → (Potencia compresor; calor evaporador y en el condensador; control de humedad ambiental)

Para complementar la termodinámica

Sistemas de Unidades

1. SI (sistema internacional)
2. MKS(basada en m;Kg;seg.)
3. Inglés Internacional
4. Inglés de Ingeniería

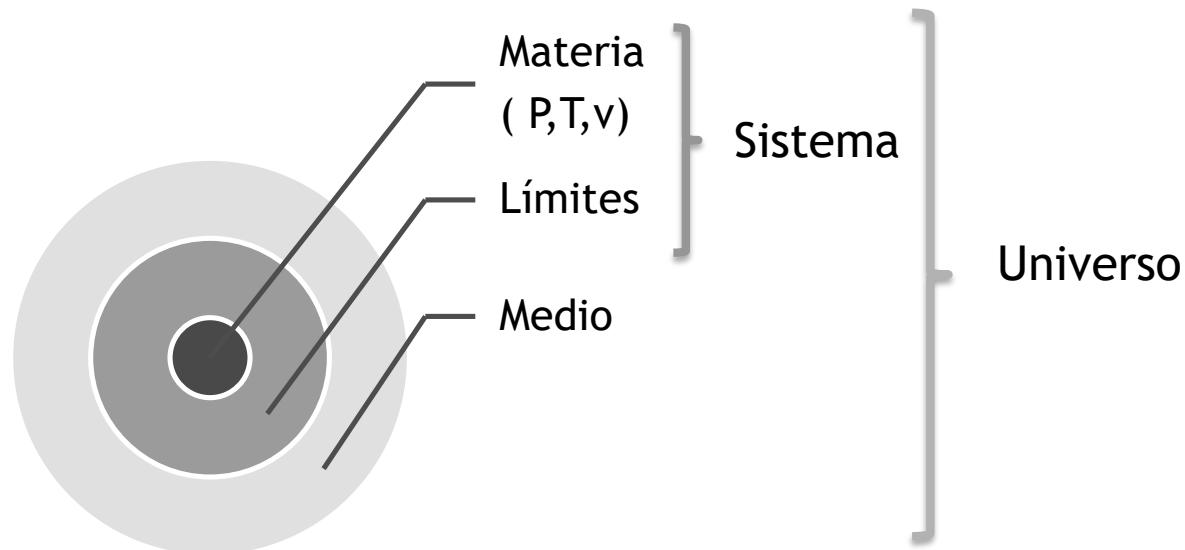
Tabla 1. Sistemas de Unidades y sus unidades fundamentales

UNIDADES FUNDAMENTALES		SISTEMAS DE UNIDADES				
PROPIEDAD	NOMENCLATURA	INTERNACIONAL	METRICO DECIMAL	INGLES INTERNACIONAL		INGLES DE INGENIERIA
		S.I.	M.K.S.	Lb-m	Lb-f	
LONGITUD	L z	Metro	Centímetro	Pie		Pie
MASA	m	Kilogramo	KGramo-masa	Libra		Libra-masa
TIEMPO	t	Segundo	Segundo	Segundo		Segundo
MATERIA		mol	Kmol	Lb-mol		Lb-mol
TEMPERATURA	T	Kelvin	° Centigrado	° Rankine		° Fahrenheit
FUERZA	F		KGramo-fuerza		Lb-f	Libra-fuerza

Sistema Termodinámico, Frontera y Alrededores

¿Qué es un sistema termodinámico?

Aquella cantidad de materia o región del universo elegida para su estudio.



Superficie de control: - Reales
-Imaginarios



- I. Intercambio de energía (Q, W) y masa (m)
- II. Aislar

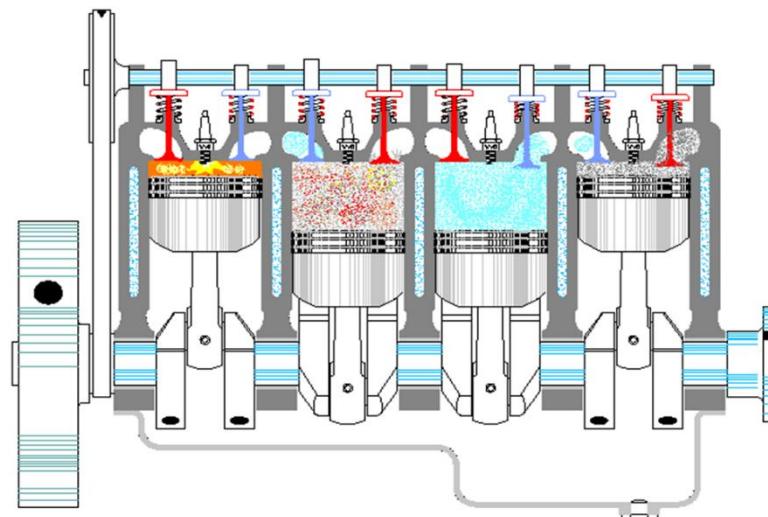
Tipos de Sistemas

En la naturaleza encontramos tres (3) tipos:

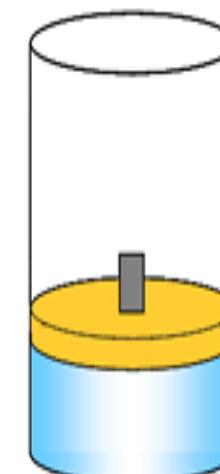
1. Sistema aislado → No hay intercambio
2. Sistema abierto → Hay intercambio materia
3. Sistema Cerrado → Hay intercambio energía



Energía cte.



Motor de combustión
Internacional



Pistón



Masa cte.

Según su transferencia de calor, el sistema puede clasificarse :

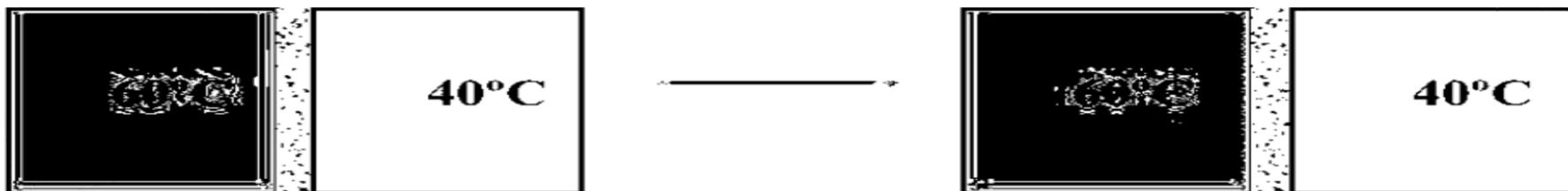
1. Sistemas Adiabáticos → T° cte.
2. Sistemas no adiabáticos o diatérmicos → Transferencia de calor, no así de materia.

Fundamentos Básicos de Termodinámica

Pared Diatérmica

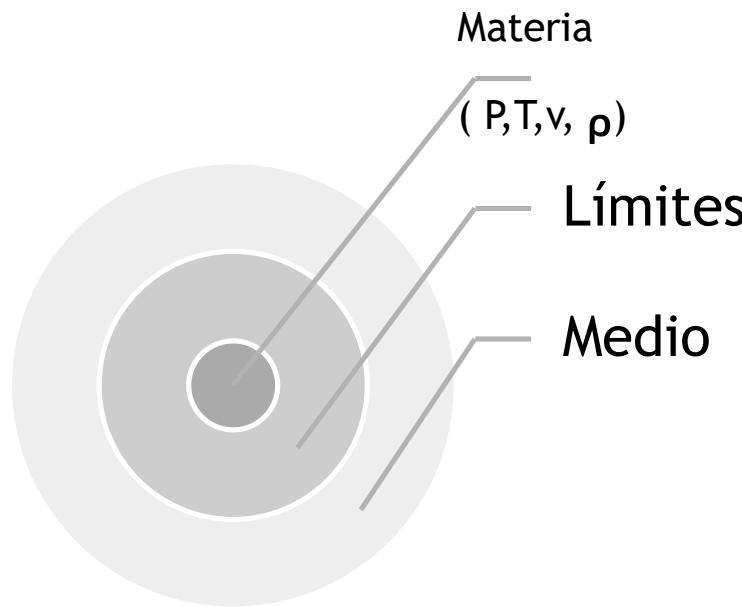


Pared Adiabática



Energía potencial
Energía cinética

Energías externas al sistema



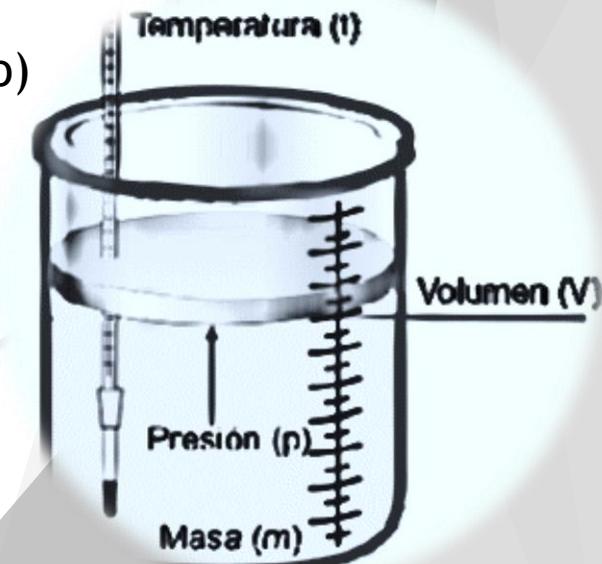
Definir estado termodinámico

¿Qué es un estado termodinámico?

Es un conjunto de propiedades macroscópicas identificables
→presión(manómetro)
→temperatura(termómetro)
→volumen(flujómetro)
→densidad(densímetro o un picnómetro)

¿Cuáles son las características de éstas propiedades termodinámicas?

- Directas e indirectas
- No dependen de la historia del sistema



Variables/propiedades Directas

- Presión
- Temperatura
- Masa
- Peso
- Volumen

Variables/propiedades Indirectas

- Energía Interna
- Todas aquellos relaciones matemáticas, tales como: Producto entre P y T; entre P y \hat{v} , etc.



Propiedades: Masa, Volumen, Densidad, Presión y Temperatura

> Masa (m):

Cantidad de materia que forma un cuerpo.
SI → m(Kg) o en número de moles (mol)



Observación 1:

Tabla 4: Masa molar (g/mol) y datos del punto crítico para distintas sustancias

Sustancia	Fórmula química	M	T_c , K	p_c , bar	$z_c = \frac{p_c v_c}{R T_c}$
Oxígeno	O_2	32.00	154	50.5	0.290



> Volumen:

Cantidad de espacio que ocupa un cuerpo.

- Volumen total (V)
SI $\rightarrow V(m^3)$
- Volumen específico (v o \hat{v})
SI $\rightarrow m^3/kg$

$$v = \frac{V}{m}$$

> Densidad (ρ):

Propiedad física de la materia, describe el grado de compacidad de una substancia.

- SI $\rightarrow \rho(kg/m^3)$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad | \quad \rho = \frac{1}{v}$$

Observación 2:

$$\text{Densidad relativa (S)} \rightarrow S = \frac{\rho}{\rho_{H2O}}$$

➤ Presión (P):

Fuerza por unidad de superficie ejercida.

$$P = \frac{F}{A}$$



SI → N/m²

- 1 N/m²=1 Pa

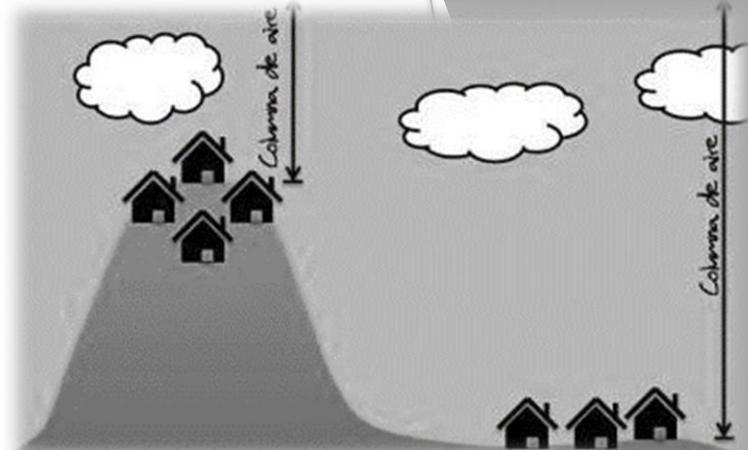
I. Presión atmosférica o presión barométrica

Aquella presión de aire sobre la superficie terrestre.

Observación 3:

$P_{atm} \sim 101,325 \text{ Kpa}$ (nivel del mar o cercano a él)

- $1 \text{ atm} \sim 760 \text{ mm Hg} \sim 1,01325 \text{ bar} \sim 101325 \text{ N/m}^2$
- $1 \text{ bar} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$



II. Presión absoluta

Aquella presión que se aplica en una superficie. Unifica criterios, ya que P_{atm} varía en altitud

III. Presión manométrica

Presión que ejerce el sistema en relación a la presión atmosférica.

$$p_{\text{man}} = p_{\text{abs}} - p_{\text{atm}}$$

$$P_m = \rho gh$$

Observación 4:

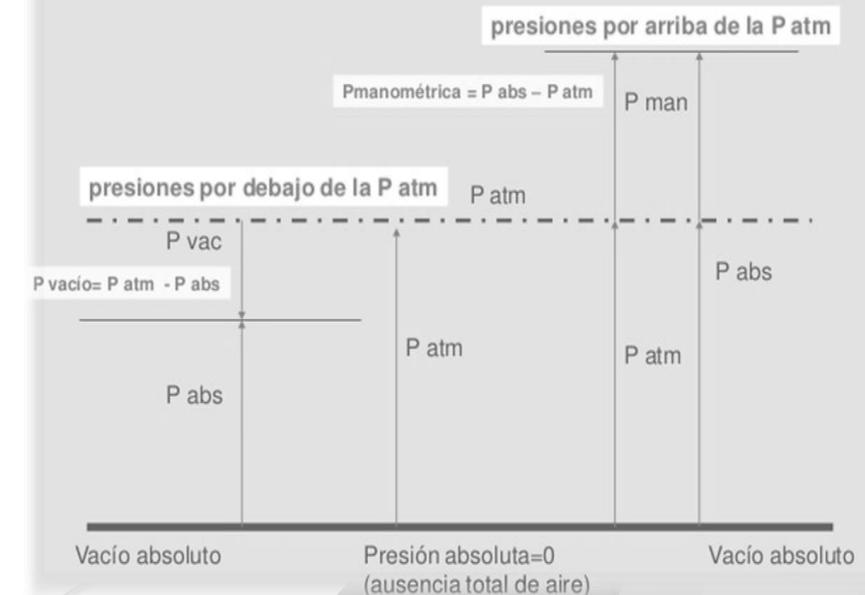
Si $P_{\text{man}} < 0 \rightarrow$ Presión de vacío

Observación 5:

En la resolución de problemas se debe trabajar con P absoluta



Presiones absoluta, manométrica y de vacío



Temperatura (T):

Mide la energía térmica o el calor de la substancia a analizar, sin importar su tamaño.

Cuando trabajamos con relaciones de temperatura, , éstas siempre deben estar en escala absoluta, es decir, Kelvin o Rankine.

Ejemplo:

Determinar la relación de temperatura T_1/T_2 y la variación $T_2 - T_1$. Entre 25°C y 80°C

$$i. \quad T_1/T_2 = 0,844$$

$$ii. \quad T_2 - T_1 = 55 \text{ K} = 55^\circ\text{C}$$

Observación 6:

$$T(\text{K}) = T(\text{ }^\circ\text{C}) + 273,15$$

$$T(\text{R}) = 1,8 * T(\text{K})$$

$$T(\text{F}) = T(\text{R}) - 459,67$$

Para tener
en cuenta

Clasificación de variables en función de la cantidad de materia

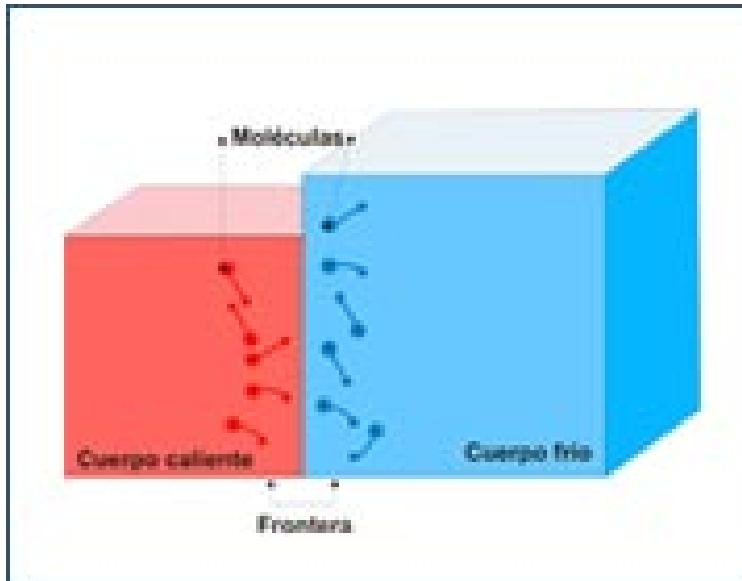
¿Qué significa que una variable sea intensiva o extensiva?

Extensivas: aquellas cualidades de la materia que dependen de la cantidad total presente en el sistema o tamaño del cuerpo, por ello son aditivas, pero es restringido su uso.

Intensivas: Independientes de la materia o del tamaño del cuerpo, no son aditivas.

Equilibrio Termodinámico

Serie simultánea de condiciones



Térmicas

Químicas

Mecánicas

Cambio de estado o proceso

Ejemplo:

Cualquier substancia confinada, de bordes reales, aislada sin intercambio de materia y energía, con sus fronteras a diferente temperatura.
¿Está en equilibrio termodinámico?

Procesos y Ciclos

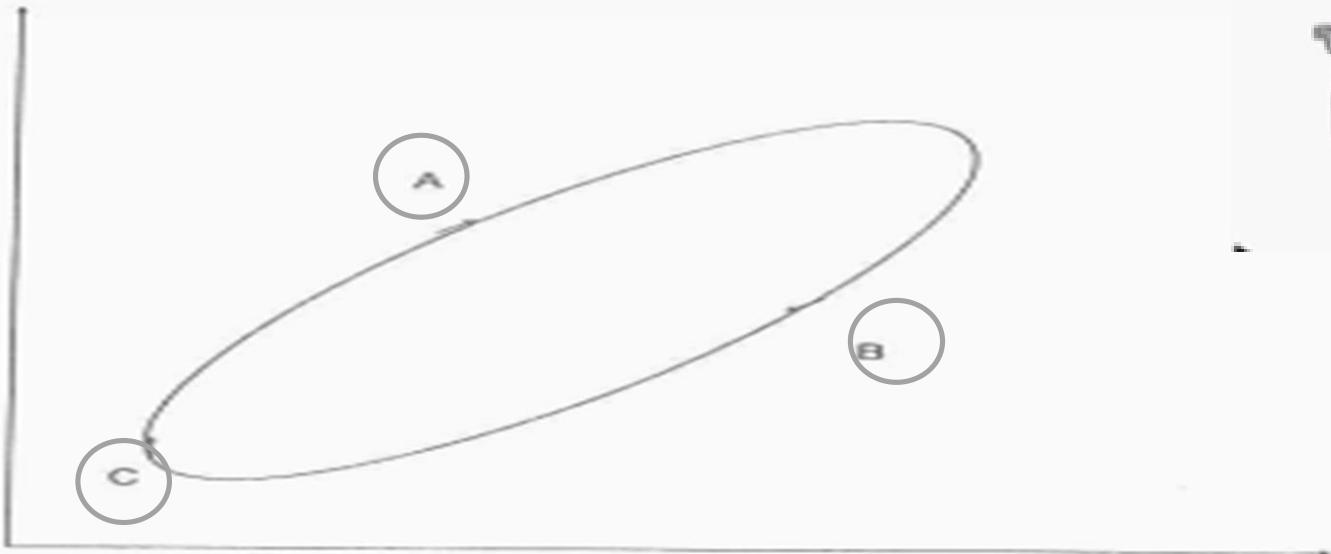
Un **proceso** ocurre cuando el sistema pasa de un estado termodinámico a otro.

Un **ciclo** es un conjunto de procesos que hacen regresar al sistema el estado que tenía inicialmente antes que ocurriera el proceso.

Trayectoria: conjunto de estados que atraviesa un sistema al realizar un proceso

Los puntos A, B y C -> tres estados diferentes.

AB, BC y CA: trayectos que representan tres procesos.
ABC A constituye un ciclo

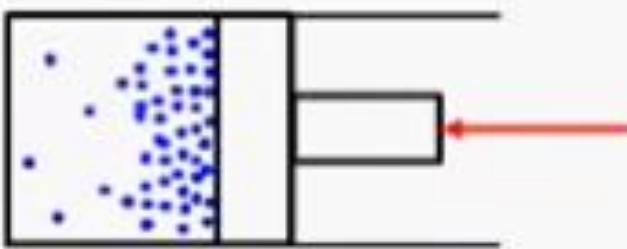


Estados y Procesos

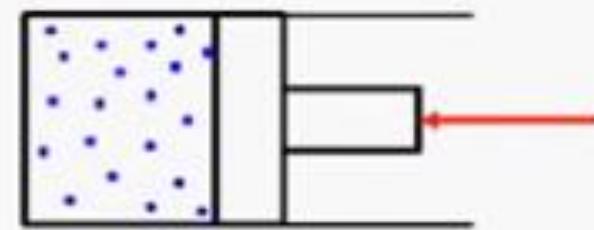


Proceso Cuasiequilibrio o Cuasiestático

Proceso durante el cual el sistema permanece casi en equilibrio todo el tiempo. Es tan lento que las propiedades cambian a la misma velocidad en todas las partes del sistema



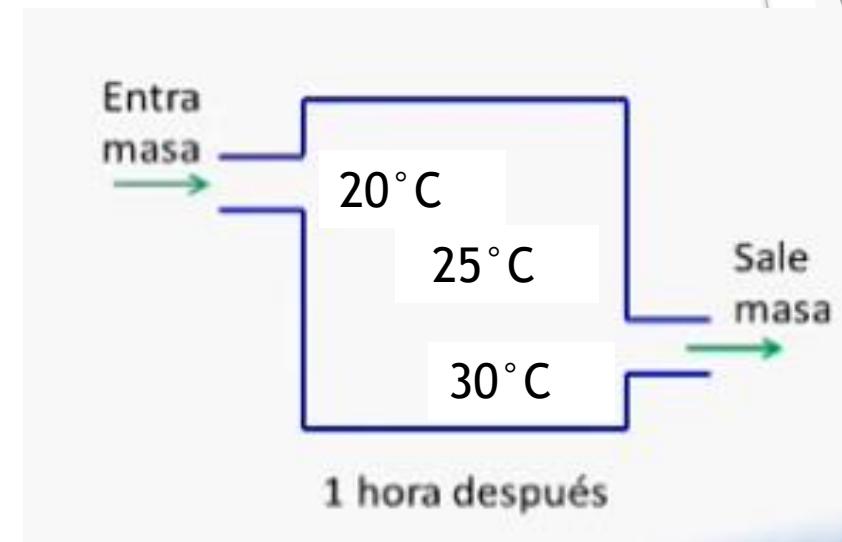
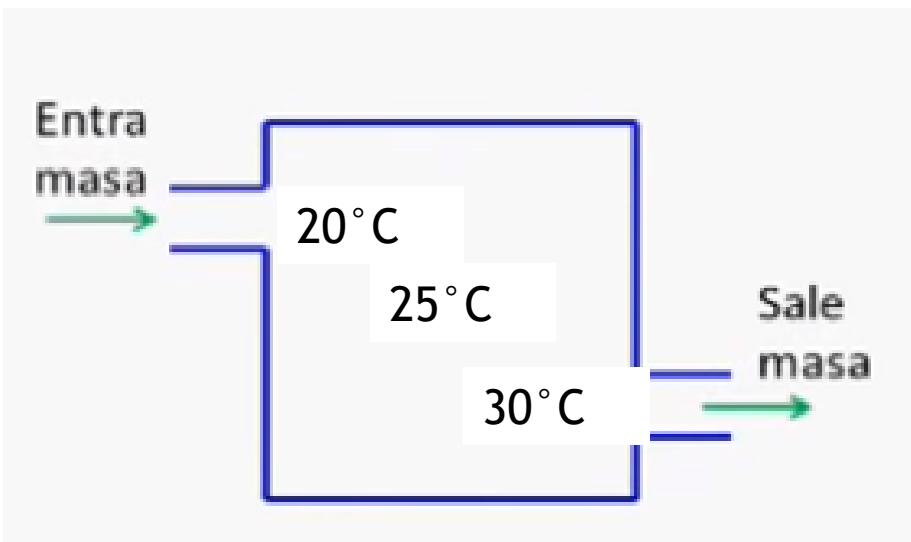
Las partículas no se alcanzan a distribuir y hay mayor presión cerca del émbolo



Se realiza tan lento que hay igual presión en todo el cilindro
(Las partículas se alcanzan a reordenar)

Proceso de flujo estacionario

Proceso en el que un fluido (líquido o gas) fluye por un sistema abierto sin cambiar con el tiempo.



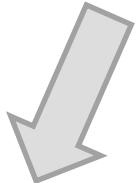
Taxonomías de procesos termodinámicos:

- Reversible: ausencia de flujo al sistema. Su dirección puede invertirse en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas.
- Irreversible: en condiciones iniciales el sistema se encuentra en equilibrio. No se puede conocer el valor de las funciones de estado en los puntos intermedios.

En función de características especiales

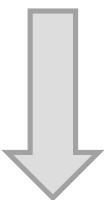
Una propiedad es constante

Presión cte.



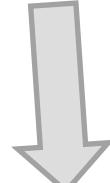
Isobárico

Temperatura cte.



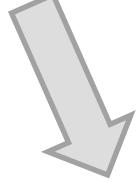
Isotérmico

Volumen cte.



Isocórico
/isométrico

Entropía cte.



Isentrópico

Entalpía cte.



Isoentálpico

Procesos Politrópicos

¿Qué es un proceso politrópico?

Procesos cuasiestáticos en que la presión y el volumen del sistema están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$PV^n = cte \quad n: \text{índice politrópico dependiente del proceso}$$

Si $n = 0$  Proceso Isobárico

Si $n = 1$  Proceso Isotérmico

Si $n = \infty$  Proceso Isocórico o isométrico

Si $n = k$  Proceso Adiabático

Para determinar el índice politrópico, se utilizará la siguiente ecuación:

$$n = \frac{\ln(P_1/P_2)}{\ln(V_2/V_1)}$$

Para procesos adiabáticos:

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

Calor específico a presión cte

Calor específico a volumen cte

Observación 7:

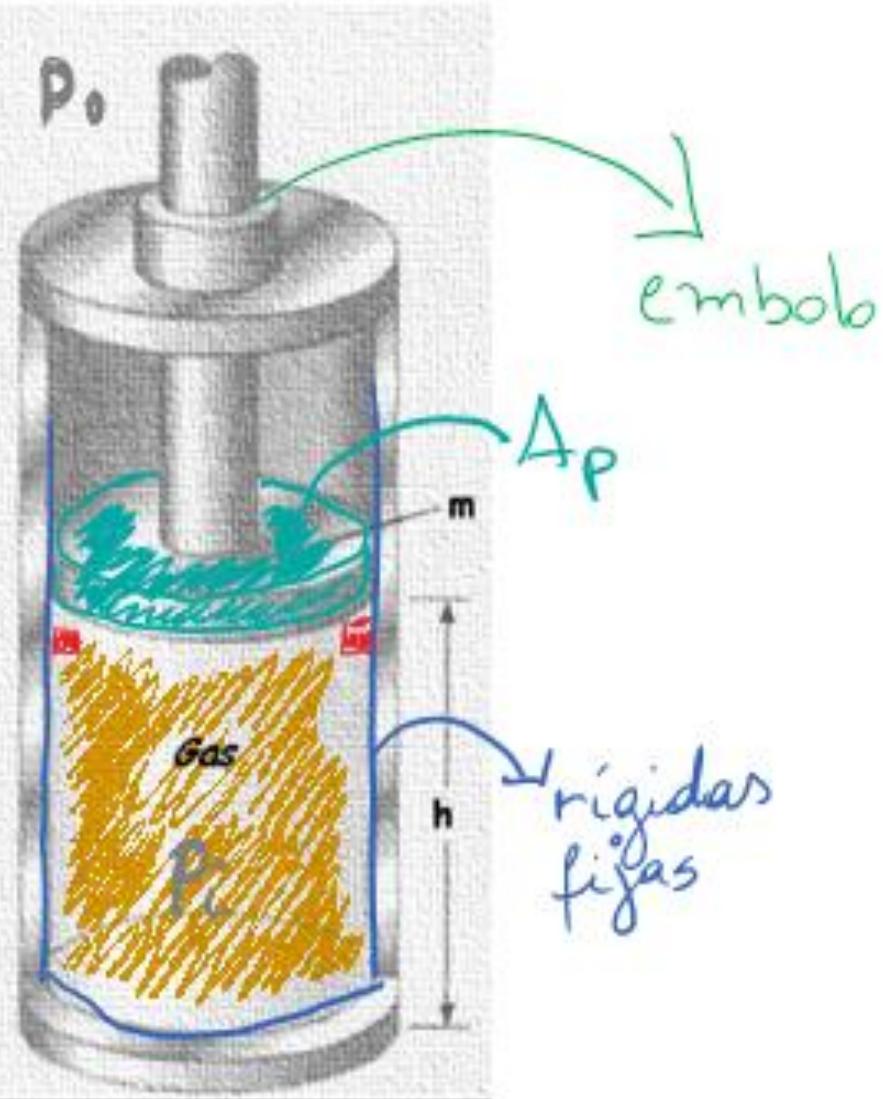
Caso Gas Ideal →

$$C_p = C_v + R$$

C_p ; C_v : capacidades caloríficas de cada sustancia,
 R : constante del gas

Valores típicos de n	Tipo de proceso	Ecuación de proceso	Ecuación de proceso entre 2 estados
n=0	Isobárico	P=Cte	P1=P2
n=1	Isotérmico *Si es gas ideal	P*V=Cte T=Cte	P1*V1=P2*V2 T1=T2
n= $\pm\infty$	Isocórico	V=C	V1=V2
n=k= C_P/C_v	Adiabático (Q=0)	$P^*v^k = Cte$	$P_1 * v_1^k = P_2 * v_2^k$

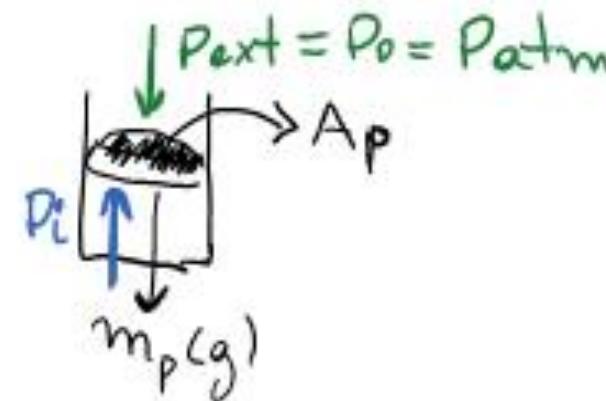
Presión ejercida sobre superficies sólidas: Sistema Cilindro-Pistón



Idealmente:

- ↗ roce, ni fuga.

→ DCL



$$\sum F = 0 : P_{atm} \cdot A_p - P_i A_p + m_p(g) = 0$$

$$P_i = \frac{P_{atm} \cdot A_p - m_p(g)}{A_p}$$

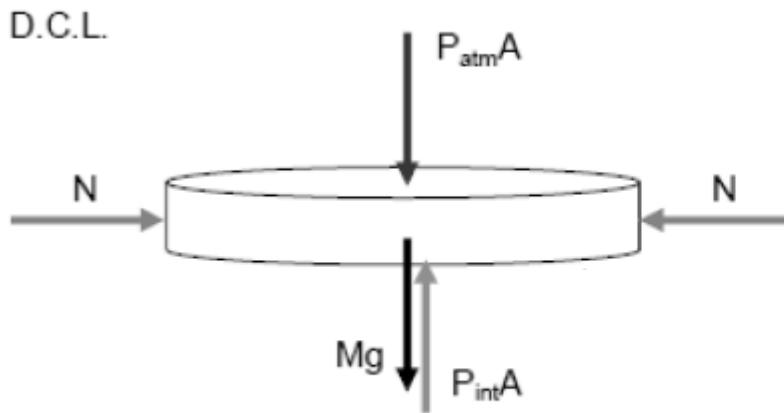
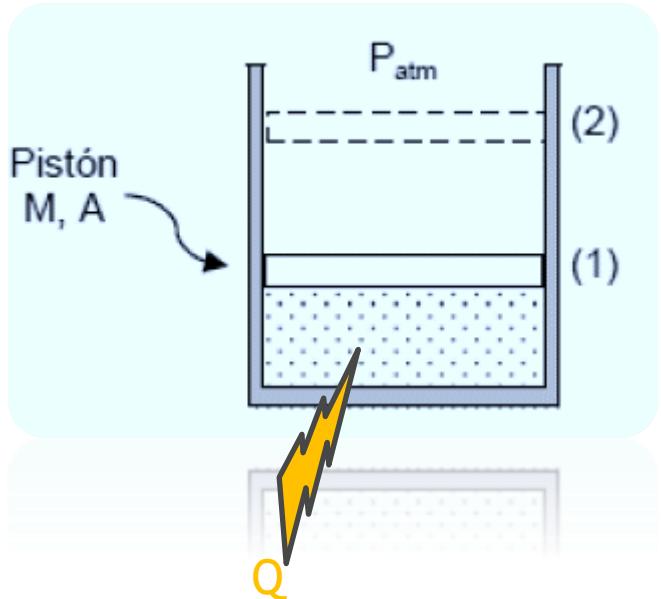
$$\Rightarrow P_i = P_{atm} - \frac{m_p(g)}{A_p}$$

Los procesos industriales pueden ocurrir isobáricamente → P cte.

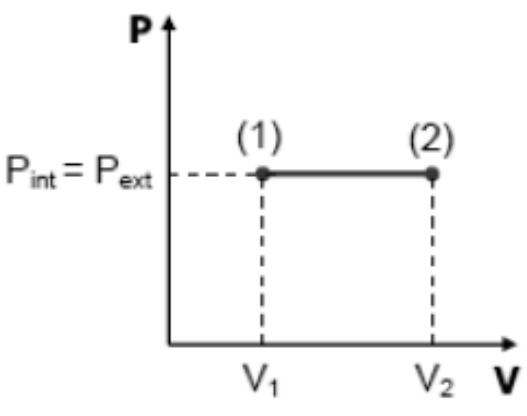


- Volumen cte.
- Presión cte.

1. Sistema cilindro pistón s/topes (transferencia de calor a la materia)

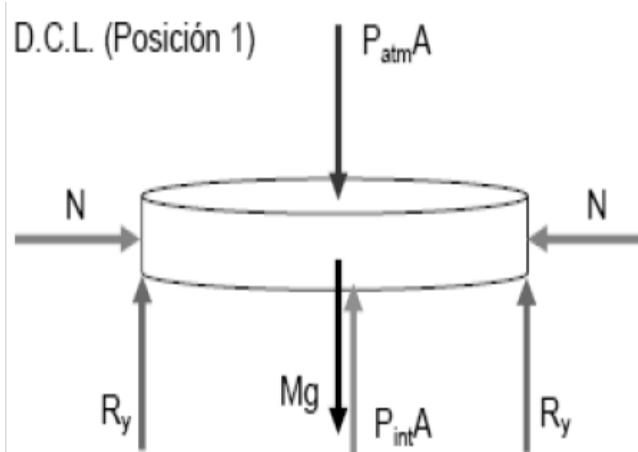
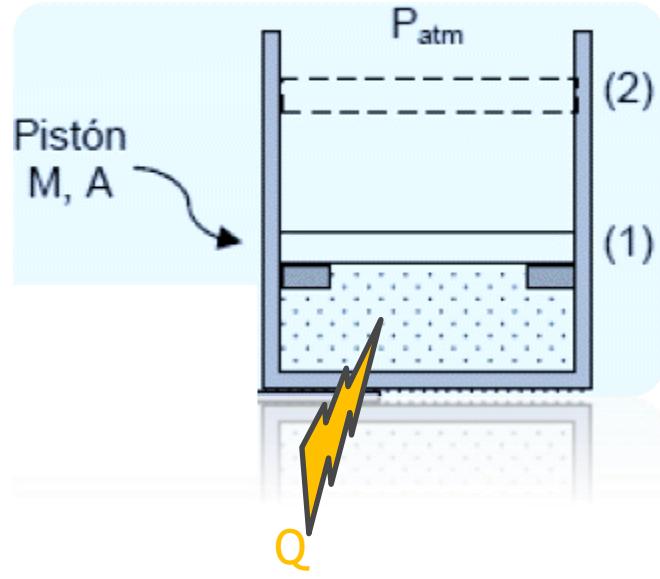


$$\begin{cases} \sum F_y = P_{int}A - P_{atm}A - Mg = 0 \\ P_{int} = P_{atm} + \frac{Mg}{A} \\ P_{int} = P_{ext} \text{ (ec. I)} \end{cases}$$



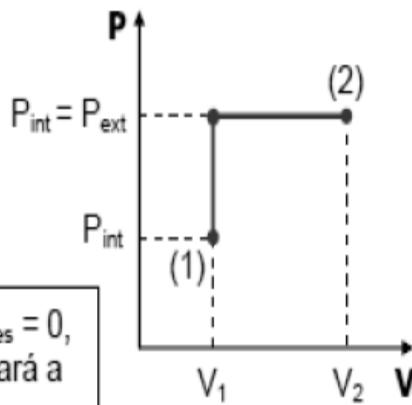
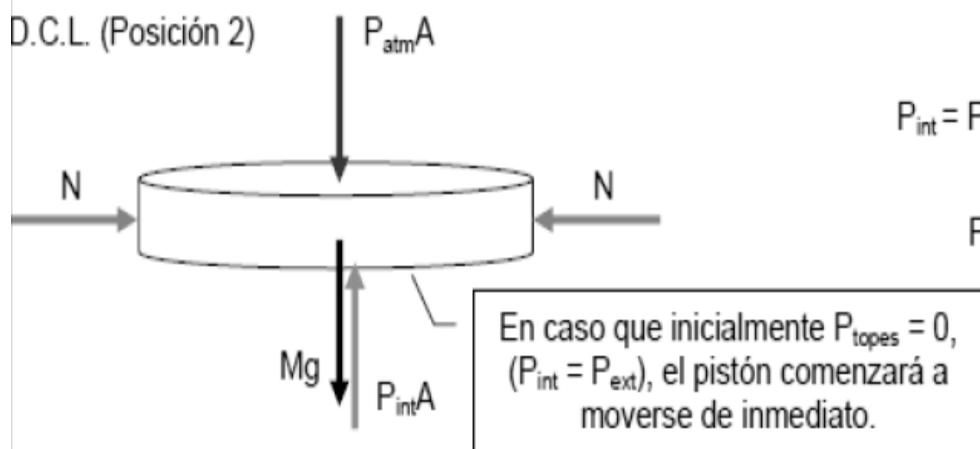
1. Sistema sea ideal
2. Paredes y el pistón sean rígidas
3. Proceso extremadamente lento(cuasiequilibrio)

2. Sistema cilindro pistón c/topes inferior (transferencia de calor a la materia)



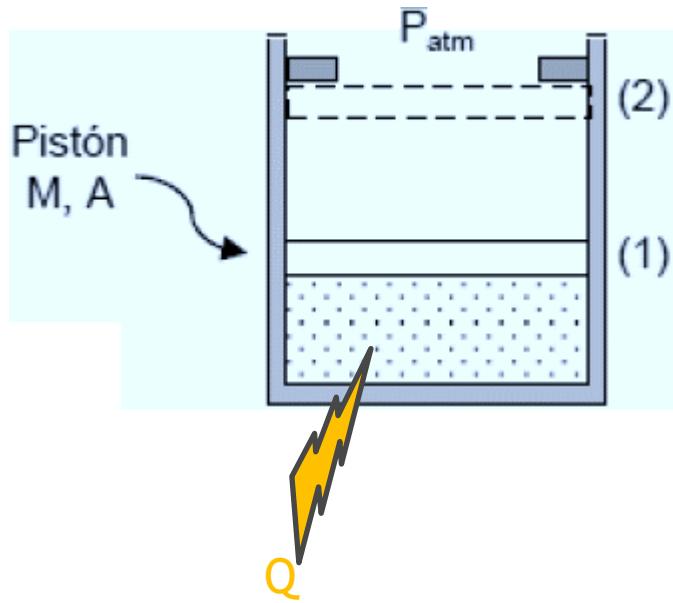
$$\begin{cases} \sum F_y = P_{int}A + 2R_y - P_{atm}A - Mg = 0 \\ P_{int} = P_{atm} + \frac{Mg}{A} - \frac{2R_y}{A} \\ P_{int} = P_{ext} - P_{topes} \text{ (ec. II)} \end{cases}$$

$$P_{int(inicial)} < P_{ext(cte)}$$

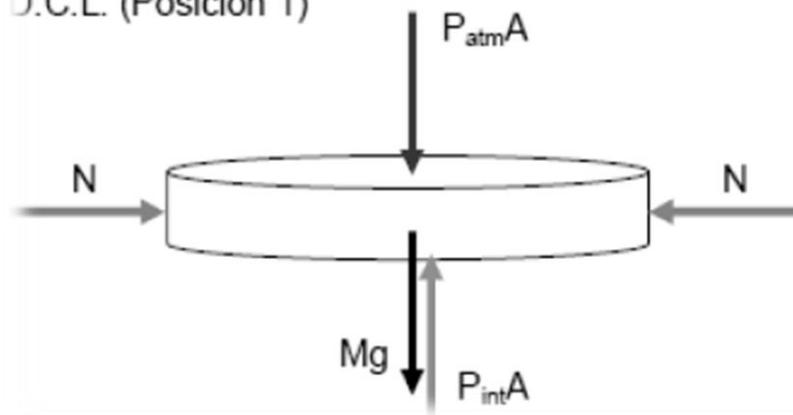


1. Sistema sea ideal
2. Paredes y el pistón sean rígidas
3. Proceso extremadamente lento(cuasiequilibrio)

3. Sistema cilindro pistón c/topes superior (transferencia de calor a la materia)

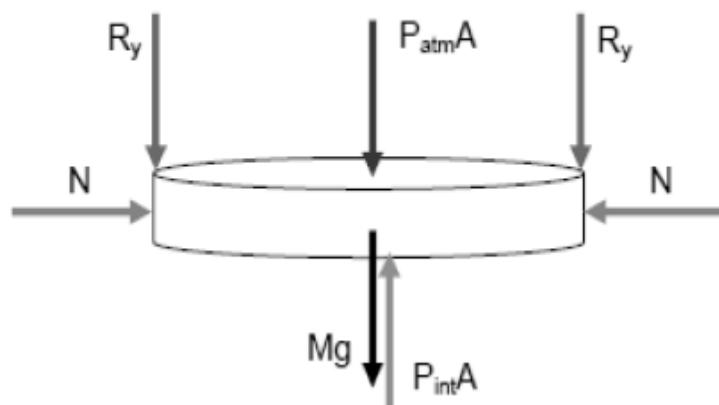


D.C.L. (Posición 1)



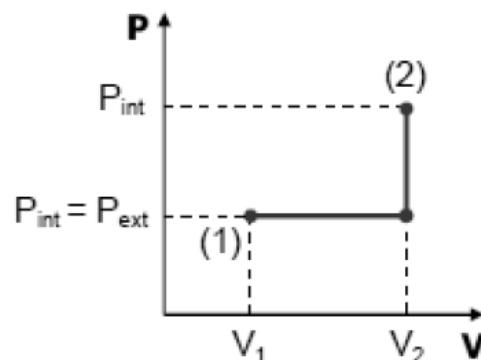
$$\begin{cases} \sum F_y = P_{int}A - P_{atm}A - Mg = 0 \\ P_{int} = P_{atm} + \frac{Mg}{A} \\ P_{int} = P_{ext} \text{ (ec. III)} \end{cases}$$

D.C.L. (Posición 2)



$$\begin{cases} \sum F_y = P_{int}A - 2R_y - P_{atm}A - Mg = 0 \\ P_{int} = P_{atm} + \frac{Mg}{A} + \frac{2R_y}{A} \\ P_{int} = P_{ext} + P_{topes} \text{ (ec. IV)} \end{cases}$$

$P_{int(final)} > P_{ext(cte)}$
-en los topes (volumen cte.)

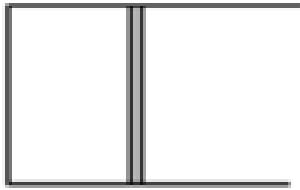


1. Sistema sea ideal
2. Paredes y el pistón sean rígidas
3. Proceso extremadamente lento(cuasiequilibrio)

4. Dos casos particulares más sistema cilindro pistón

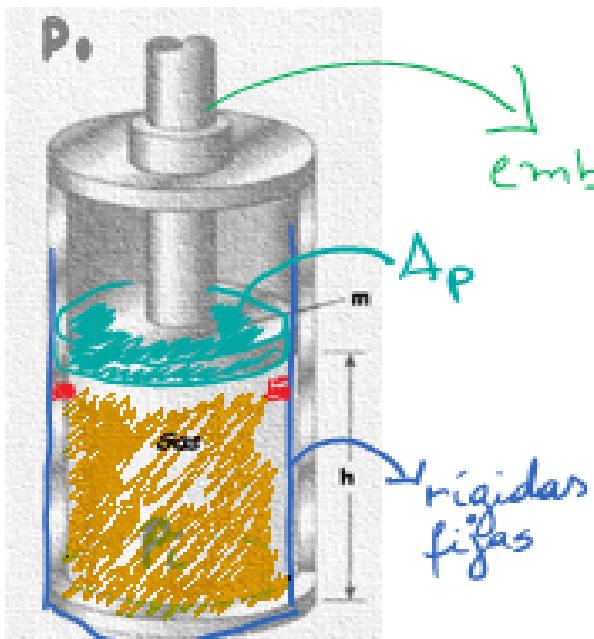
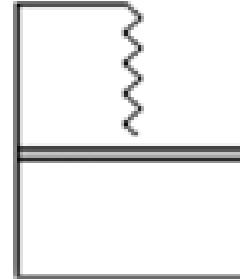
horizontal

$$P = P_{atm}$$

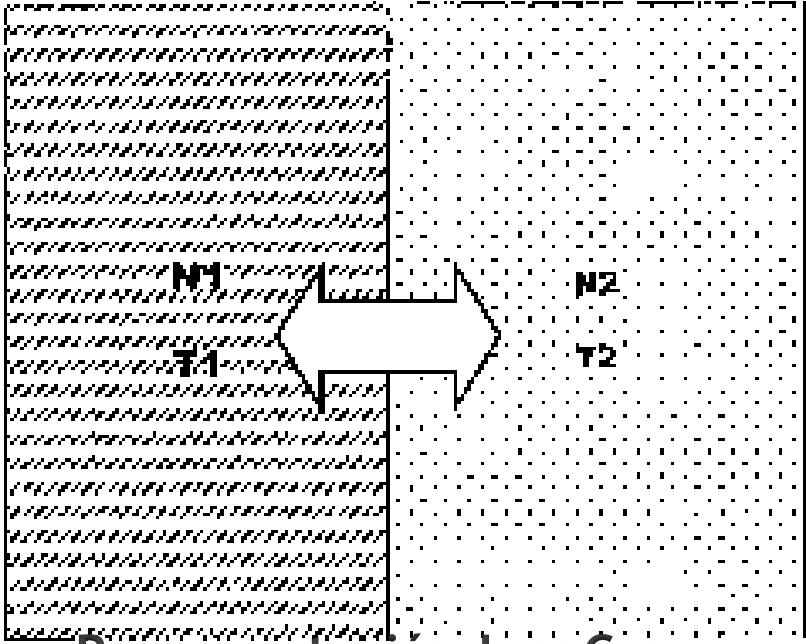


Resorte

$$P = P_{atm} + \frac{m_p g}{A_p} + \frac{K \Delta X}{A_p}$$



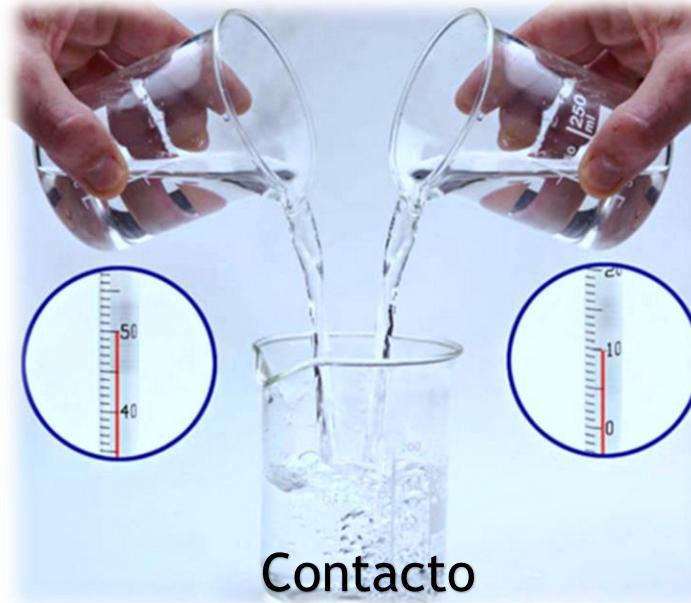
Ley Cero de la Termodinámica



Representación Ley Cero

N: número de partículas
T: temperatura

$$T_{eq} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$



Equilibrio dinámico

Si $N_1 \neq N_2$ el equilibrio térmico será:

$$T_{eq} = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}$$

Aumenta tamaño
subsistema,
disminuye la T_{eq}

Ley Cero de Termodinámica



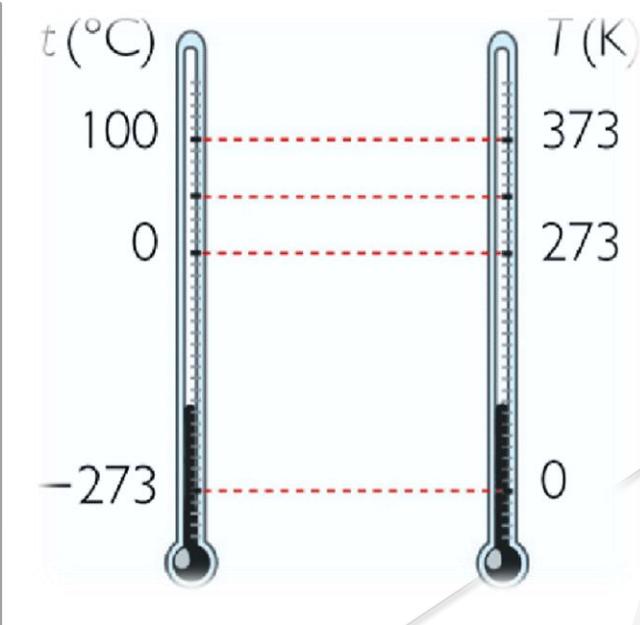
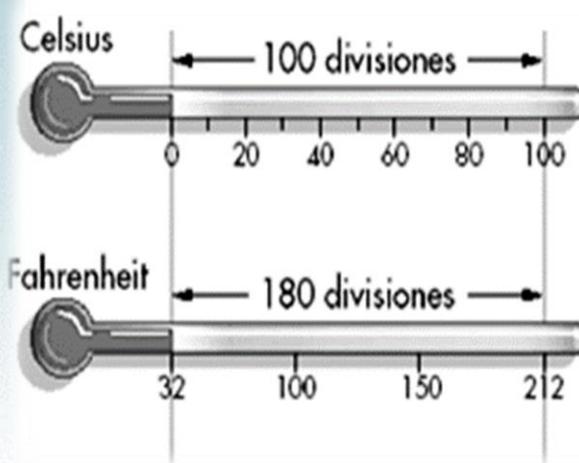
“Ley Cero: Si dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, los tres están en equilibrio térmico entre sí.”

¿Qué es punto de congelación?

“Temperatura de equilibrio entre una mezcla de hielo y agua saturada de aire, a 1 atm.”

Punto de ebullición → “Equilibrio térmico entre agua pura y vapor, a 1 atm.”

Escala Celsius, Fahrenheit, Kelvin y Rankine.



Todo Gas implica un caos, eso significa:

- Partículas
- Pared recipiente

A baja densidad molecular,
mayor comportamiento ideal

A comportamientos reales,
condiciones extremas del gas,
aparece Van der Waals.



Importancia:
 $\text{Energía interacción} < \text{Energía cinética}$
de traslación.

Presión	Temperatura
Alta	Baja

Los gases no poseen volumen ni forma determinada a diferencia de los líquidos.

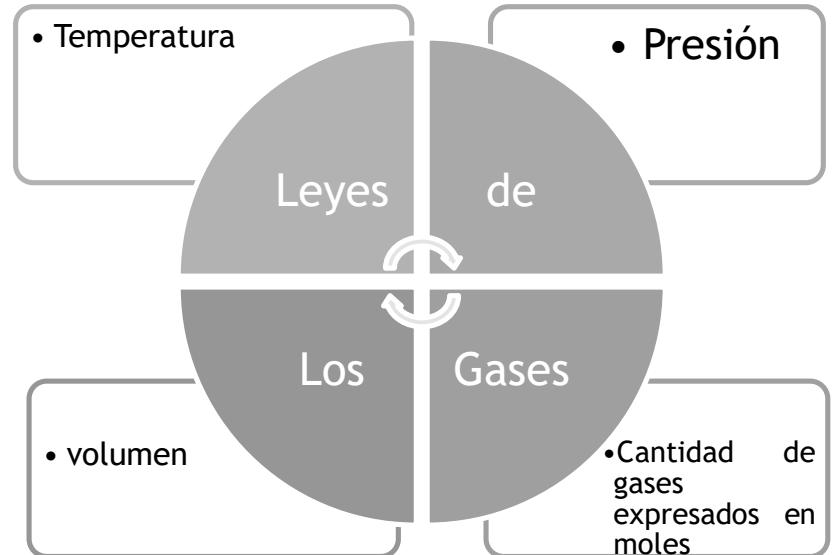
Nota: mientras mas baja sea la tendencia a formar enlaces del gas y más sencilla su fórmula química, mas tendencia al comportamiento ideal.

Leyes de los Gases

¿Cantidad de sustancia?

Se representa mediante el mol. El mol es aquel número de gramos de una sustancia numéricamente igual a la masa molecular de la sustancia:

$$n(\text{mol}) = \frac{\text{masa(g)}}{\text{masa molecular } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}$$



La Ley de los gases se basa en (4) variables para definir la condición o estado de un gas

Se definen dos situaciones:
-A)Gases Ideales.
-B)Gases No Ideales.

Gas Ideal

→ Es un modelo.

¿En qué consiste el modelo de gas ideal?

- Gas constituido por un n° grande de moléculas puntuales en movimiento aleatorio y a distancia grande, lo que resulta en interacciones durante un choque perfectamente elástico entre ellas.
- Si la presión es baja, esto es : $P < 10 \text{ atm}$ → Comportamiento ideal (no importa la temperatura a la que se encuentre)
- Si el gas, presenta propiedades cercanas al punto crítico → Comportamiento real (no ideal), aquí la fase líquida y gaseosa se confunden.
- Un gas Ideal se rige por la ecuación de estado general, no obstante según su condición, isotérmica, isobárica e isocórica, se puede fácilmente observar cuatro (4) leyes.

Ecuaciones de Estado

$$f(P, v, T) = 0$$



Gases (aire, Argón, Helio, otros)

Valores críticos

Kobe and R. E. Lynn, Jr., Chem. Rev., 52, 17-236 (1953)

Gas	T _c	P _c	v _c
Aire	150,6	729,8	1,33
Helio	105,0	729,8	0,06
Argon	151	272	1,20
Butano	425,2	765,2	0,2547
Monóxido de carbono	133	240	0,0930
Diclorodifluorometano	384,7	692,4	0,2759
Etileno	282,4	508,3	0,1242
Helio	153	291,6	0,0578
Hidrógeno	33,3	59,9	0,0649
Ammonia	191,1	310,9	0,1095
Metano	44,5	80,1	0,04
Propano	126,2	227,1	0,1430
Metanol	154,8	278,6	1,25
Acetileno	365,0	656,9	2,90
	647,4	1165,3	3204

A. Condiciones Ideales para un Gas

Ecuación de Estado General para un Gas Ideal

$$PV = nR_u T$$

Valores que asume R_u (*cte universal*):

- 0.08314 bar · m³/kmol · K
- 8.314 kJ/kmol · K
- 8,314 kPa · m³/kmol · K
- 1.545 ft · lb_f/lbmol · °R
- 0.730 atm · ft³/lbmol · °R
- 1.986 Btu/lbmol · °R

variable	significado	unidades
P	Presión del gas	Atm, mmHg, Pa, torr, ..
V	Volumen del gas	L, m ³ , mL, ...
n	Moles del gas	Mol
T	Temperatura del gas	K (solamente)

Densidad para un gas ideal, se obtiene:

$$\rho = \frac{P * PM}{R T}$$

PM: peso molecular del gas analizado

Constantes de gases R

$$R = \frac{R_u}{M} \quad n = \frac{m}{M}$$

Cte. de gas específica

904 | Tablas de propiedades, figuras y diagramas (unidades SI)

TABLA A-1

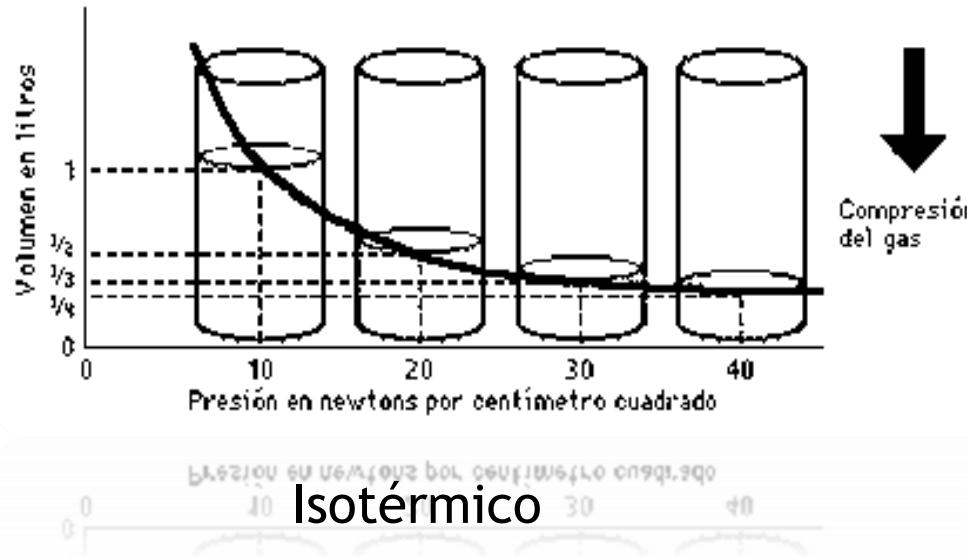
Masa molar, constante de gas y propiedades del punto crítico

Sustancia	Fórmula	Masa molar, M kg/kmol	Constante de gas, R kJ/kg · K*	Propiedades del punto crítico		
				Temperatura, K	Presión, MPa	Volumen, m ³ /kmol
Agua	H ₂ O	18.015	0.4615	647.1	22.06	0.0560
Aire	—	28.97	0.2870	132.5	3.77	0.0883
Alcohol etílico	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.1805	516	6.38	0.1673
Alcohol metílico	CH ₃ OH	32.042	0.2595	513.2	7.95	0.1180
Amoniaco	NH ₃	17.03	0.4882	405.5	11.28	0.0724
Argón	Ar	39.948	0.2081	151	4.86	0.0749
Benceno	C ₆ H ₆	78.115	0.1064	562	4.92	0.2603
Bromo	Br ₂	159.808	0.0520	594	10.34	0.1355
<i>n</i> -Butano	C ₄ H ₁₀	58.124	0.1430	425.2	3.80	0.2547
Cloro	Cl ₂	70.906	0.1173	417	7.71	0.1242
Cloroformo	CHCl ₃	119.38	0.06964	536.6	5.47	0.2403
Cloruro metílico	CH ₃ Cl	50.488	0.1647	416.3	6.68	0.1430
Criptón	Kr	83.80	0.09921	209.4	5.50	0.0924
Diclorodifluorometano (R-12)	CCl ₂ F ₂	120.91	0.06876	384.7	4.01	0.2179
Diclorofluorometano (R-21)	CHCl ₂ F	102.92	0.08078	451.7	5.17	0.1973
Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	0.1889	304.2	7.39	0.0943
Dióxido de sulfuro	SO ₂	64.063	0.1298	430.7	7.88	0.1217
Etano	C ₂ H ₆	30.070	0.2765	305.5	4.48	0.1480
Etileno	C ₂ H ₄	28.054	0.2964	282.4	5.12	0.1242
Helio	He	4.003	2.0769	5.3	0.23	0.0578
<i>n</i> -Hexano	C ₆ H ₁₄	86.179	0.09647	507.9	3.03	0.3677
Hidrógeno (normal)	H ₂	2.016	4.1240	33.3	1.30	0.0649
Metano	CH ₄	16.043	0.5182	191.1	4.64	0.0993
Monóxido de carbono	CO	28.011	0.2968	133	3.50	0.0930
Neón	Ne	20.183	0.4119	44.5	2.73	0.0417
Nitrógeno	N ₂	28.013	0.2968	126.2	3.39	0.0899
Óxido nitroso	N ₂ O	44.013	0.1889	309.7	7.27	0.0961
Oxígeno	O ₂	31.999	0.2598	154.8	5.08	0.0780
Propano	C ₃ H ₈	44.097	0.1885	370	4.26	0.1998
Propileno	C ₃ H ₆	42.081	0.1976	365	4.62	0.1810
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	153.82	0.05405	556.4	4.56	0.2759
Tetrafluoroetano (R-134a)	CF ₃ CH ₂ F	102.03	0.08149	374.2	4.059	0.1993
Triclorofluorometano (R-11)	CCl ₃ F	137.37	0.06052	471.2	4.38	0.2478
Xenón	Xe	131.30	0.06332	289.8	5.88	0.1186

*La unidad en kJ/kg · K es equivalente a kPa · m³/kg · K. La constante de gas se calcula de $R = R_u/M$, donde $R_u = 8.31447 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$ y M es la masa molar.

Fuente: K. A. Kobe y R. E. Lynn, Jr., *Chemical Review* 52 (1953), pp. 117-236; y ASHRAE, *Handbook of Fundamentals* (Atlanta, GA: Sociedad Americana de Ingenieros de Calefacción, Refrigeración y Acondicionamiento de Aire, Inc., 1993), pp. 16.4 y 36.1.

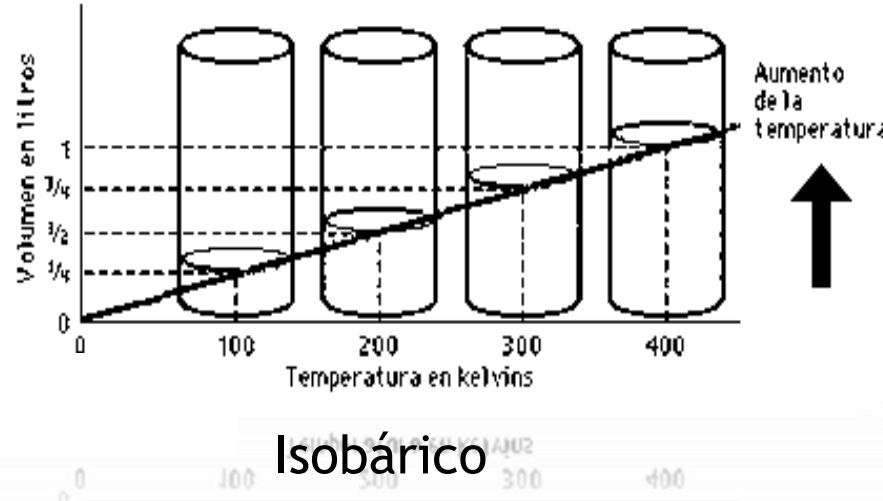
A. 1 Ley Gas Ideal a Temperatura Constante (Ley de Boyle)



Si un gas se mantiene a **temperatura constante**, su volumen es inversamente proporcional a la presión. Si se comprime un gas hasta la mitad de su volumen inicial, se duplica la presión.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

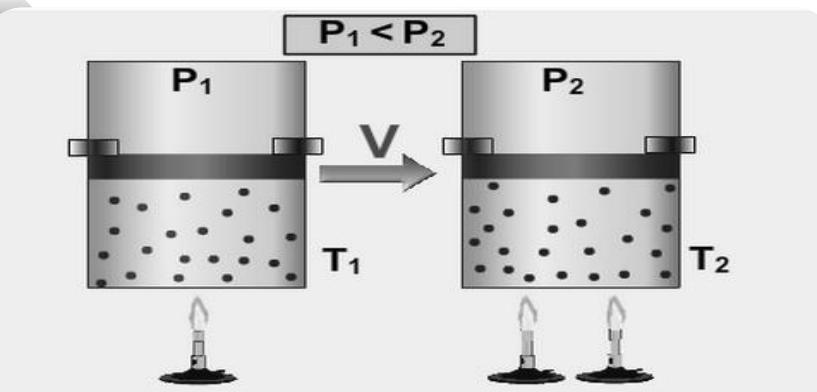
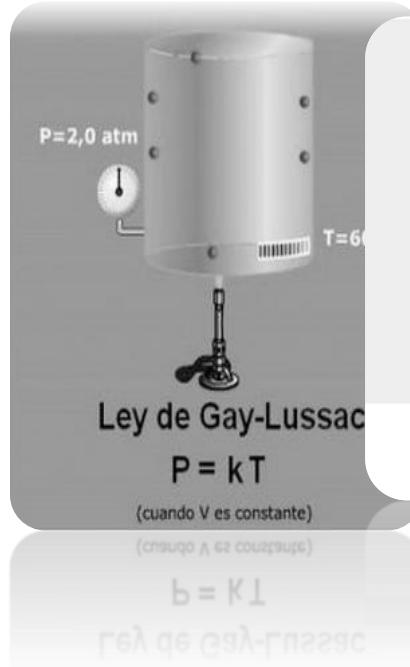
A. 2 Ley de Gas Ideal a Presión Constante (Ley de Charles)



Si un gas se mantiene a **presión constante**, su volumen es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Si se calienta un gas hasta una temperatura dos veces mayor que la inicial (en kelvins), el volumen se duplica.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

A. 3 Ley Gas Ideal a Volumen Constante (Ley Gay-Lussac)



$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

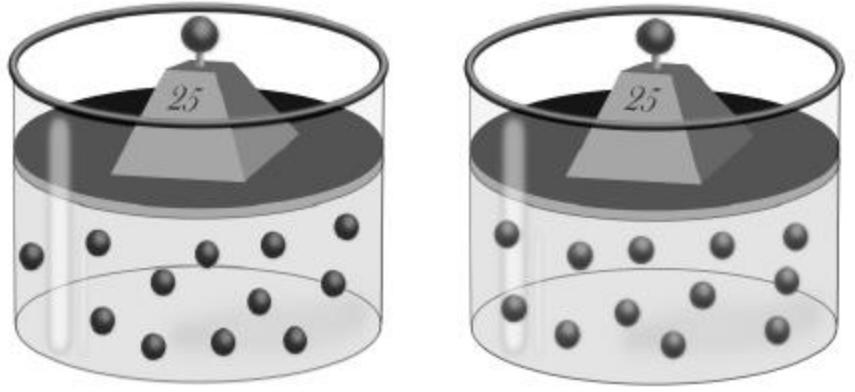
$$b^T \sqrt{T^T} = b^S \sqrt{T^S}$$

Isocórico

A. 4 Ley Gas Ideal (Ley de Avogadro)

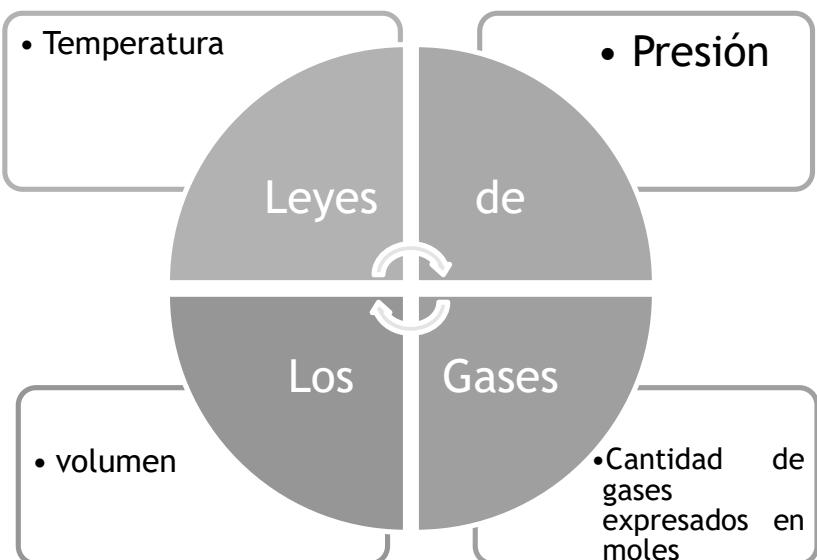
A igual volumen de gases diferentes en condiciones normales de temperatura y presión, 273K y 1 atm respectivamente, el número de moléculas es $6,023 \times 10^{23}$ por cada mol de cualquier gas.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$



A baja densidad molecular,
mayor comportamiento ideal

A comportamientos reales,
condiciones extremas del gas,
aparece Van der Waals.



Presión	Temperatura
Alta	Baja

La Ley de los gases se basa en (4) variables para definir la condición o estado de un gas

Se definen dos situaciones:
-A)Gases Ideales.
-B)Gases No Ideales.

Gas Ideal

→ Es un modelo.

¿En qué consiste el modelo de gas ideal?

- Gas constituido por un n° grande de moléculas puntuales en movimiento aleatorio y a distancia grande, lo que resulta en interacciones durante un choque perfectamente elástico entre ellas.
- Si la presión es baja, esto es : $P < 10 \text{ atm}$ → Comportamiento ideal (no importa la temperatura a la que se encuentre)
- Si el gas, presenta propiedades cercanas al punto crítico → Comportamiento real (no ideal), aquí la fase líquida y gaseosa se confunden.
- Un gas Ideal se rige por la ecuación de estado general, no obstante según su condición, isotérmica, isobárica e isocórica, se puede fácilmente observar cuatro (4) leyes.

B. Condiciones No Ideales Para un Gas

1. Factor de Compresibilidad
2. Ecuación de Van der Waals
3. Ecuación de Redlich-Kwong

B.1 Factor de compresibilidad

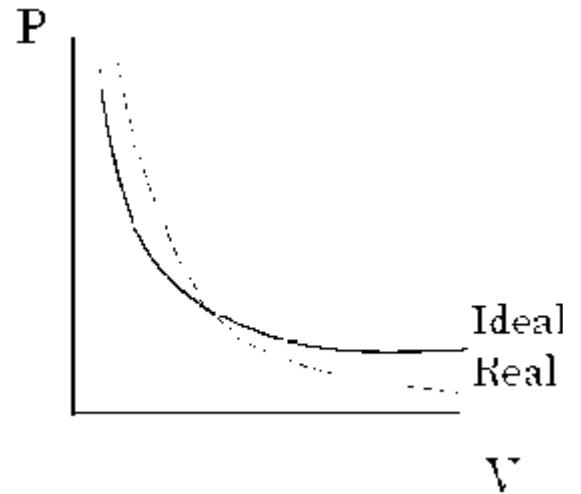
Los gases ideales se caracterizan por la ausencia de fuerzas de atracción o repulsión entre moléculas y aunque estas tienen masa y son perfectamente elásticas, su tamaño es tan pequeño que puede despreciarse. De lo anterior se desprende que un gas real se comporta como gas ideal, solo cuando la presión y la densidad son relativamente bajas. Es decir, a altas presiones o densidades, el comportamiento pV de un gas real puede desviarse sustancialmente de la ecuación de estado de los gases ideales.

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

¿Cómo influyen estas desviaciones ?

1. Si las presiones son altas: $V_{real} > V_{ideal}$
2. Si la presión es moderada : $V_{real} < V_{ideal}$
3. Si la temperatura es moderada: $V_{real} > V_{ideal}$

En la variación de volumen



Observación

Si Z es igual a 1 o cercano a 1 \longrightarrow Ecuación de Gas Ideal

Si Z es lejano a 1 \longrightarrow Factor de compresibilidad

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

El factor de compresibilidad puede ser determinado para cualquier gas haciendo uso de una *carta generalizada de compresibilidad*. En la carta o grafica generalizada los conceptos de *presión reducida* (P_R) y *temperatura reducida* (T_R) deben ser utilizados. Estos se determinan mediante las siguientes expresiones:

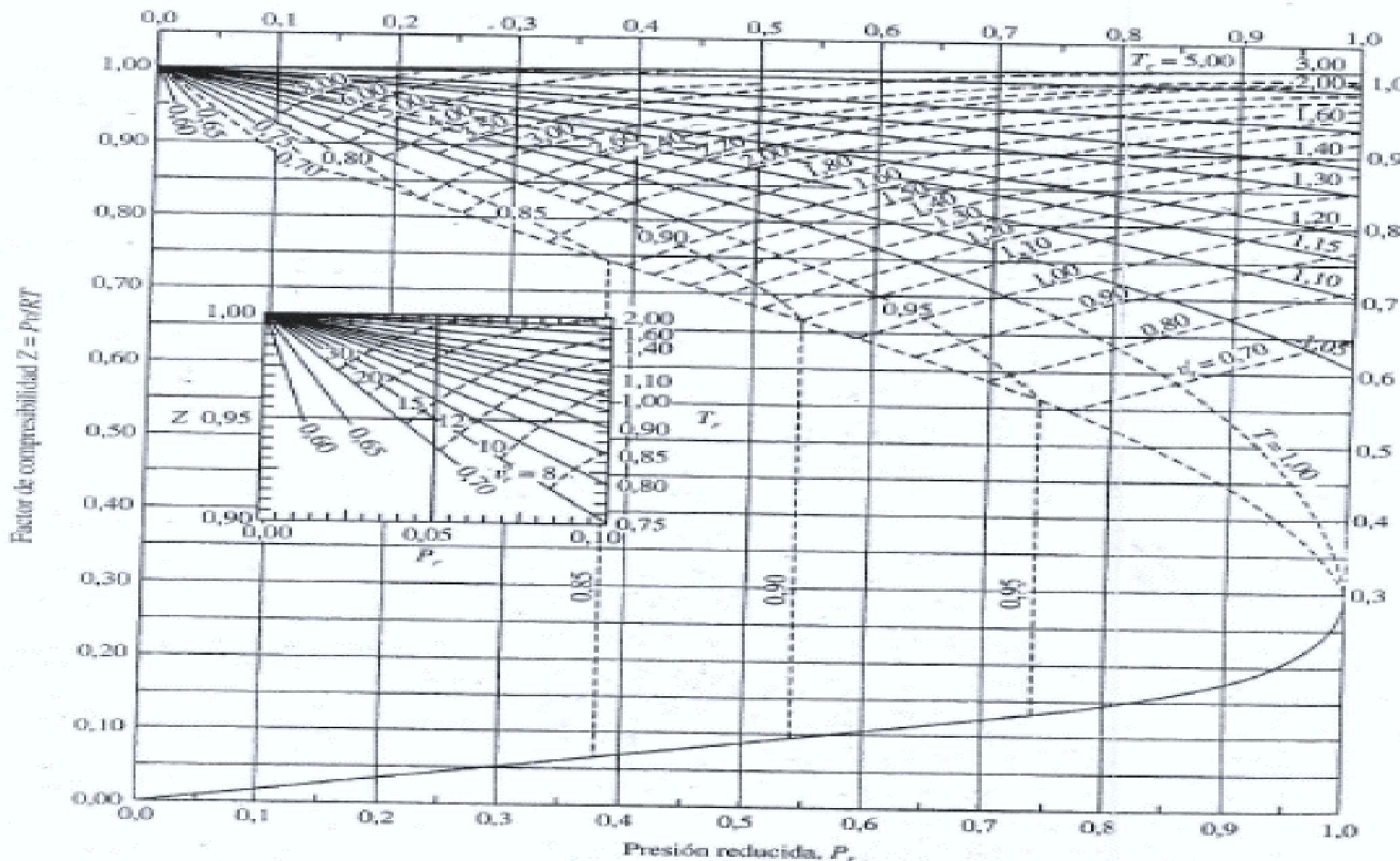
$$P_R = \frac{P}{P_C}$$

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

Valores críticos para algunas sustancias

Sustancia	Fórmula	T_{cr} K	T_{cr} R	P_{cr} MPa	P_{cr} psia
Agua	H ₂ O	647,4	1165,3	22,1	3204
Aire		133	239	3,76	547
Amoníaco	NH ₃	405,5	729,8	11,28	1636
Argón	Ar	151	272	4,86	705
Benceno	C ₆ H ₆	562	1012	4,92	714
Butano	C ₄ H ₁₀	425,2	765,2	3,80	551
Dióxido de carbono	CO ₂	304,2	547,5	7,39	1070
Dióxido de sulfuro	SO ₂	430,7	775,2	7,88	1143
Etano	C ₂ H ₆	305,5	549,8	4,88	708
Etileno	C ₂ H ₄	282,4	508,3	5,12	742
Helio	He	5,3	9,5	0,23	33,2
Hidrógeno	H ₂	33,3	59,9	1,30	188
Metano	CH ₄	191,1	343,9	4,64	673
Monóxido de carbono	CO	133	240	3,50	507
Neón	Ne	44,5	80,1	2,73	395
Nitrógeno	N ₂	126,2	227,1	3,39	492
Oxígeno	O ₂	154,8	278,6	5,08	736
Propano	C ₃ H ₈	370	665,9	4,26	617
Propeno	C ₃ H ₆	365	656,9	4,62	670
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	556,4	1001,5	4,56	661

Diagrama Factor de compresibilidad



Ejemplo: Una muestra de hidrógeno gaseoso se encuentra a 25,34 atm y 34.585 K.

- a) ¿Cuál es el factor de compresibilidad de este gas?
- b) ¿Cuál es el volumen molar de este gas?
- c) ¿Cuál es el volumen reducido de este gas?

$$P_c = 12,83 \text{ atm}$$

$$T_c = 33,3 \text{ K}$$

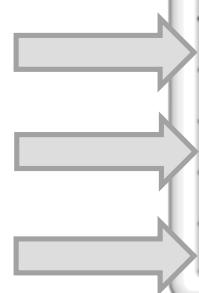
$$(V_m)_c = 0,0649 \text{ L/mol}$$

B.2 Ecuación de Van der Waals

En un comportamiento natural o real, la baja presión se debe a fuerzas de atracción entre moléculas de la sustancia. Dicho comportamiento se puede representar en la ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

a: parámetro de atracción
b: parámetro de repulsión
(volumen molar efectivo)



Gas	Fórmula	a, kPa m ⁶ /kg ²	b, m ³ /kg	a, lbf ft ⁴ /lb ²	b, ft ³ /lb
Agua	H ₂ O	1,703	0,00169	9130	0,0271
Aire		0,1630	0,00127	870	0,0202
Dióxido de carbono	CO ₂	0,1883	0,000972	1010	0,0156
Monóxido de carbono	CO	0,1880	0,00141	1010	0,0227
Metano	CH ₄	0,888	0,00266	4780	0,0427

O bien,

$$a = 27 \frac{R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

B. 3 Ecuación de Redlich - Kwong

- Ecuación de estado simple, que es considerablemente más exacta que la de Van der Waals.
- Se utiliza para el cálculo de mezclas y correlaciones de equilibrio.
- A pesar de ser mejor que la ecuación de Van der Waals en cuanto a precisión, no da muy buenos resultados cuando se trata de líquidos.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)}$$

Se utiliza cuando el cociente entre presión y presión crítica es menor que la mitad del cociente entre temperatura y temperatura crítica.

$$a = 0.42748 \left(\frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \right), b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)$$

- Su principal función es el calcular las propiedades de la fase gaseosa cuando según la condición de cocientes entre presiones y temperaturas

Parámetros de Redlich - Kwong tabulados para ciertas sustancias

Gas	Fórmula	a kPa m ⁶ K ^{1/2} /kg ²	b m ³ /kg	a lbf ft ⁴ R ^{1/2} /lb ²	b ft ³ /lb
Aqua	H ₂ O	43,9	0,00117	316.000	0,0188
Aire	Aire	1,905	0,000878	13.600	0,014
Dióxido de carbono	CO ₂	3,33	0,000674	24.000	0,0108
Monóxido de carbono	CO	2,20	0,000978	15.900	0,0157
Metano	CH ₄	12,43	0,00184	89.700	0,0296
anidro M	CH ₄	12,43	0,00184	89.700	0,0296
anidro de dióxido de carbono	CO	5,50	0,000838	72.800	0,0123

Para el argón las constantes de Van der Waals son $a=1,35 \text{ atm} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$ y $b=0,0322 \text{ L/mol}$. Deje expresado los valores de P sabiendo que las temperaturas son $T_1 = 87\text{K}$, $T_2= 151\text{K}$ y $T_3 = 298\text{K}$ para 2 moles de argón en Volumen V utilizando la ec. De Van der Waals-

Unidad 2: Propiedades físicas de las sustancias puras

► Objetivos:

- Conocer las generalidades de las sustancias puras
- Identificar las zonas de importancia para el análisis de la sustancias puras
- Punto Crítico
- Diagramas P-v y T-v

¿Qué son las sustancias puras?

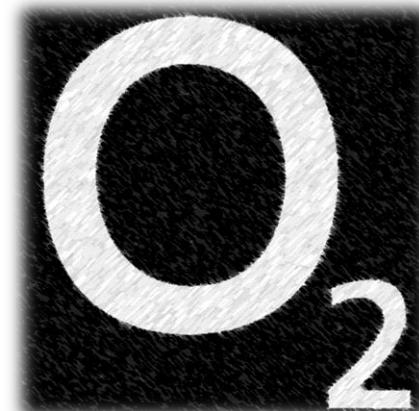
Aquellas sustancias que en su composición molecular, todas las partículas son iguales, aún formando parte de una mezcla.

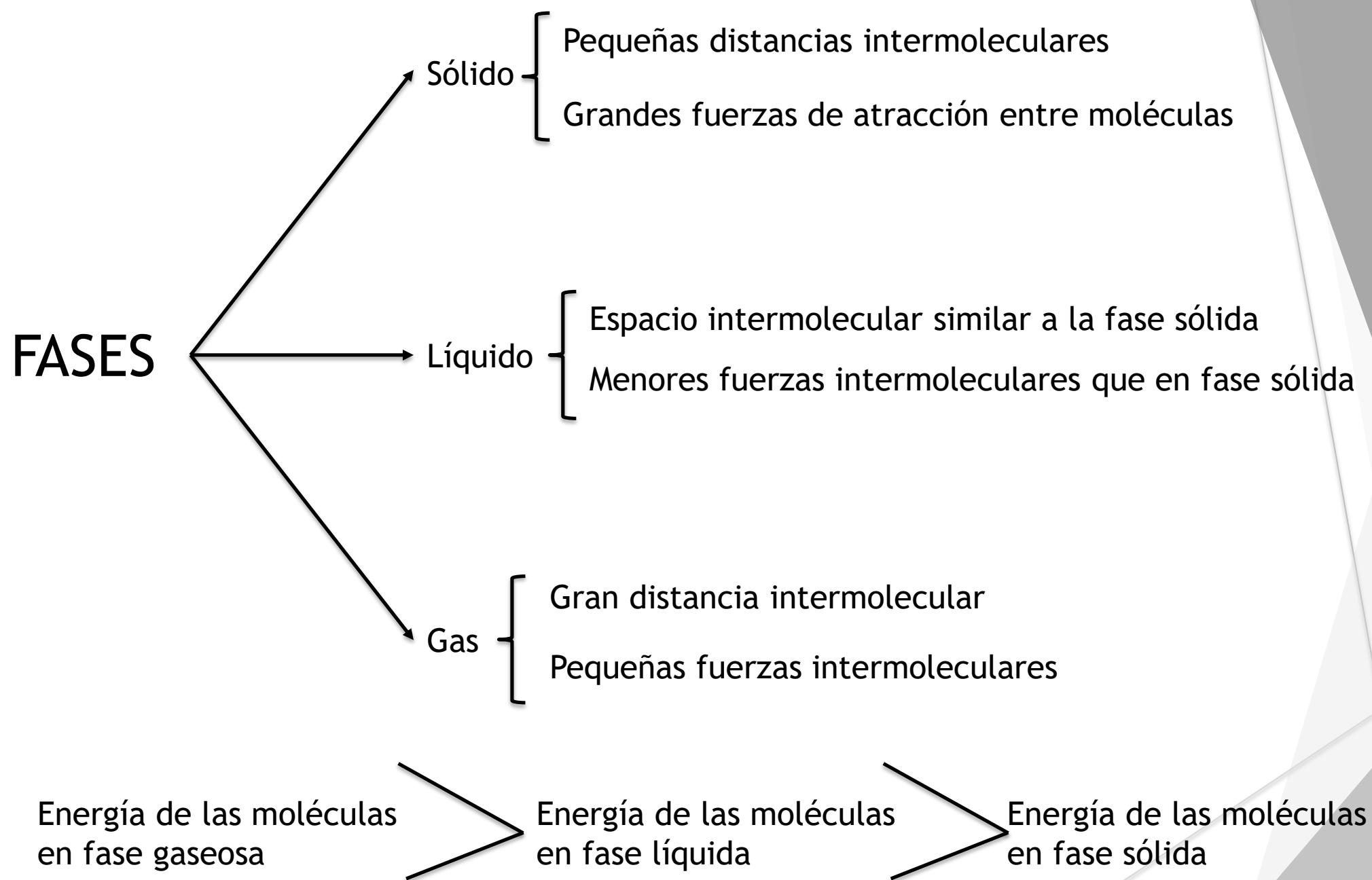
¿Cuáles son sus características?

Poseer propiedades específicas bien definidas.

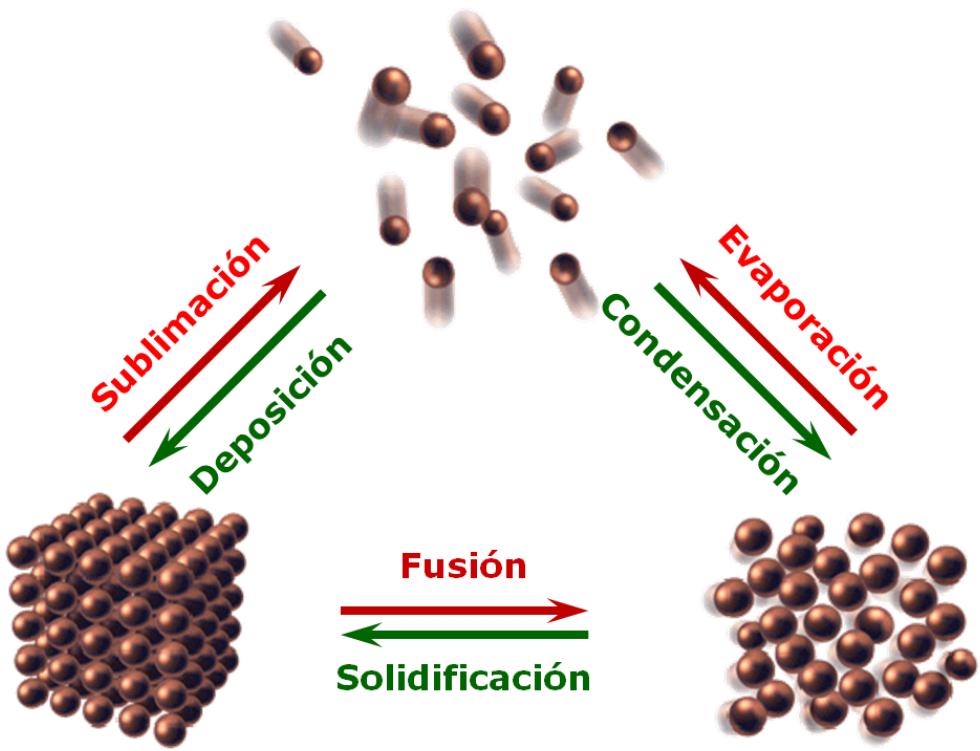
- viscosidad
- densidad
- T° ebullición
- T° congelación

Son homogéneas → existen en todas las fases, conservando su composición química.





Observación 7 (definiciones)



→ Procesos **endotérmicos** (absorben calor): fusión, evaporación y sublimación.

→ Procesos **exotérmicos** (liberan calor): congelamiento, condensación y deposición.

Fusión: Es el paso de un **sólido** al estado **líquido** por medio del **calor**; durante este proceso endotérmico (proceso que absorbe energía para llevarse a cabo este cambio) hay un punto en que la **temperatura** permanece constante. El "punto de fusión" es la temperatura a la cual el sólido se funde, por lo que su valor es particular para cada sustancia. Dichas moléculas se moverán en una forma independiente, transformándose en un líquido. Un ejemplo podría ser un hielo derritiéndose, pues pasa de estado sólido al líquido.

Solidificación: Es el paso de un **líquido** a **sólido** por medio del enfriamiento; el proceso es **exotérmico**. El "punto de solidificación" o de congelación es la temperatura a la cual el líquido se solidifica y permanece constante durante el cambio, y coincide con el punto de fusión si se realiza de forma lenta (reversible); su valor es también específico.



→ Procesos **endotérmicos** (absorben calor): fusión, evaporación y sublimación.

→ Procesos **exotérmicos** (liberan calor): congelamiento, condensación y deposición.

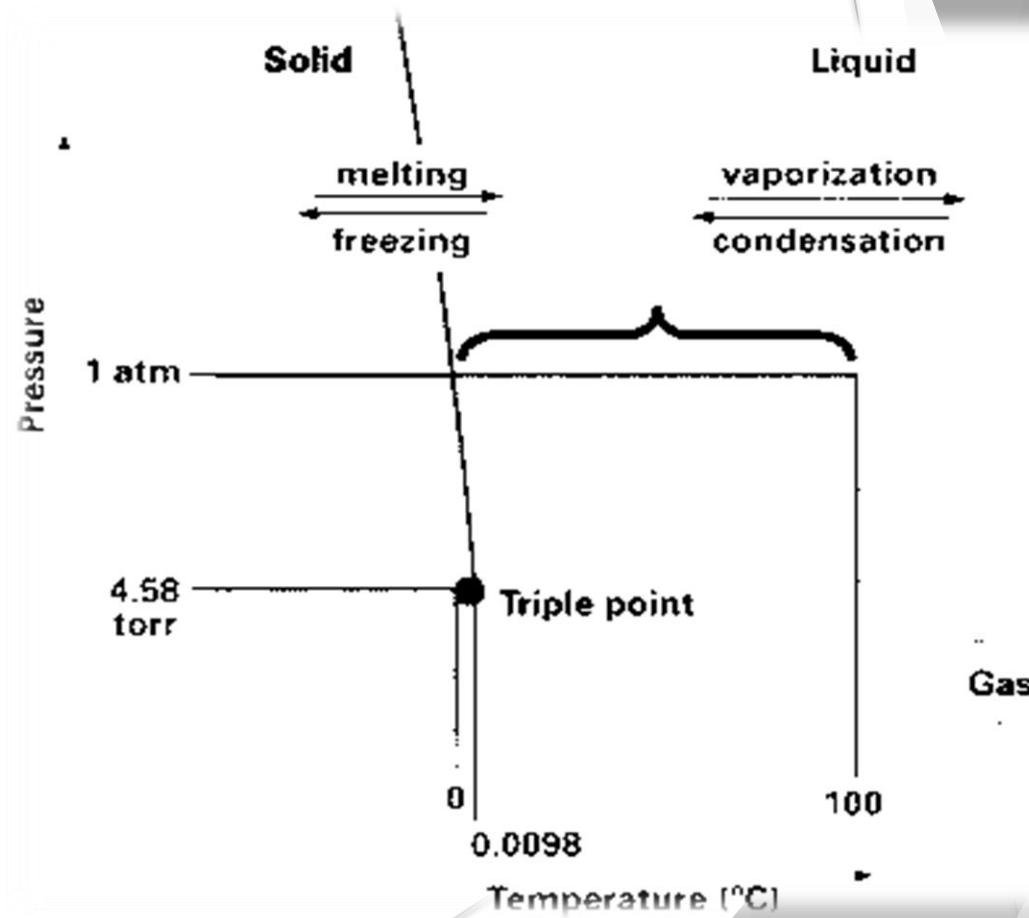
Vaporización y ebullición: Son los procesos físicos en los que un **líquido** pasa a estado **gaseoso**. Si se realiza cuando la temperatura de la totalidad del líquido iguala al **punto de ebullición** del líquido a esa presión continua calentándose el líquido, éste absorbe el calor, pero sin aumentar la temperatura: el calor se emplea en la conversión del agua en estado líquido en agua en estado gaseoso, hasta que la totalidad de la masa pasa al estado gaseoso. En ese momento es posible aumentar la temperatura del gas.

Condensación: Se denomina condensación al cambio de estado de la materia que se pasa de forma gaseosa a forma líquida. Es el proceso inverso a la vaporización. Si se produce un paso de estado gaseoso a estado sólido de manera directa, el proceso es llamado sublimación inversa. Si se produce un paso del estado líquido a sólido se denomina solidificación.

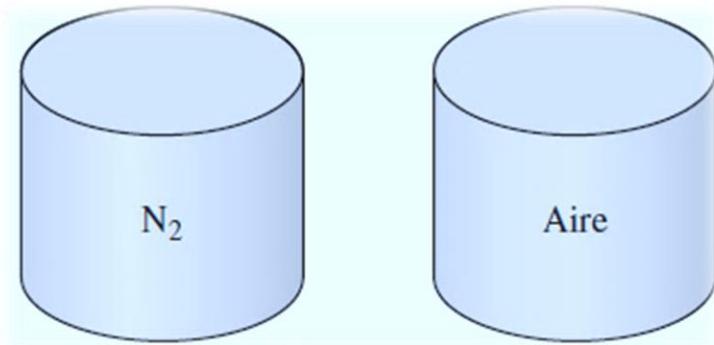


- Procesos **endotérmicos** (absorben calor): fusión, evaporación y sublimación.
- Procesos **exotérmicos** (liberan calor): congelamiento, condensación y deposición.

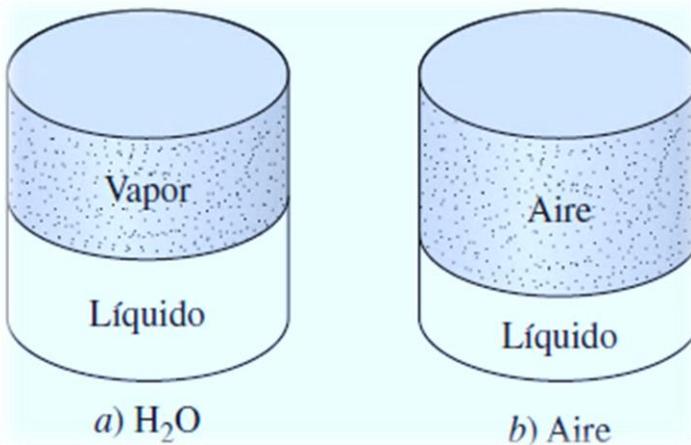
Sublimación: Es el proceso que consiste en el cambio de estado de la materia sólida al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido. Al proceso inverso se le denomina sublimación inversa; es decir, el paso directo del estado gaseoso al estado sólido. Un ejemplo clásico de sustancia capaz de sublimarse es el **hielo seco**.



Una sustancia pura no tiene que estar conformada por un solo elemento o compuesto químico. Una mezcla de varios de éstos también puede ser una sustancia pura siempre y cuando la mezcla sea homogénea. El aire, por ejemplo, es una mezcla de varios gases, pero con frecuencia se considera como una sustancia pura porque tiene una composición química uniforme



Una mezcla de dos o más fases de una sustancia pura se sigue considerando una sustancia pura siempre que la composición química de las fases sea la misma. Una mezcla de hielo y agua líquida, por ejemplo, es una sustancia pura porque ambas fases tienen la misma composición química.



Proceso de cambio de fase en Sustancias Puras

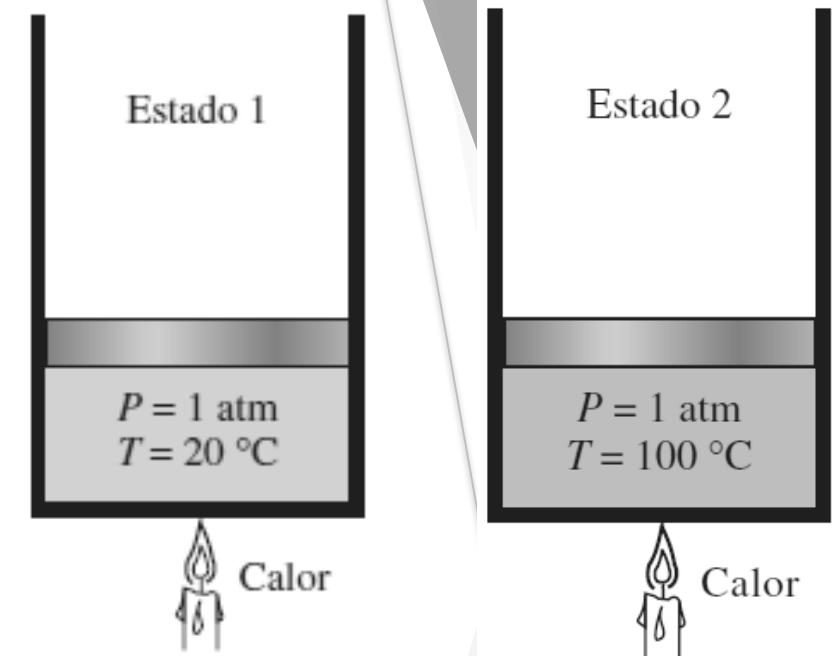
Hay muchas situaciones prácticas donde dos fases de una sustancia pura coexisten en equilibrio. Algunos ejemplos son: el agua existe como una mezcla de líquido y vapor en la caldera y en el condensador de una termoeléctrica, el refrigerante pasa de líquido a vapor en el congelador de un refrigerador.

el agua se usa para demostrar los principios básicos.

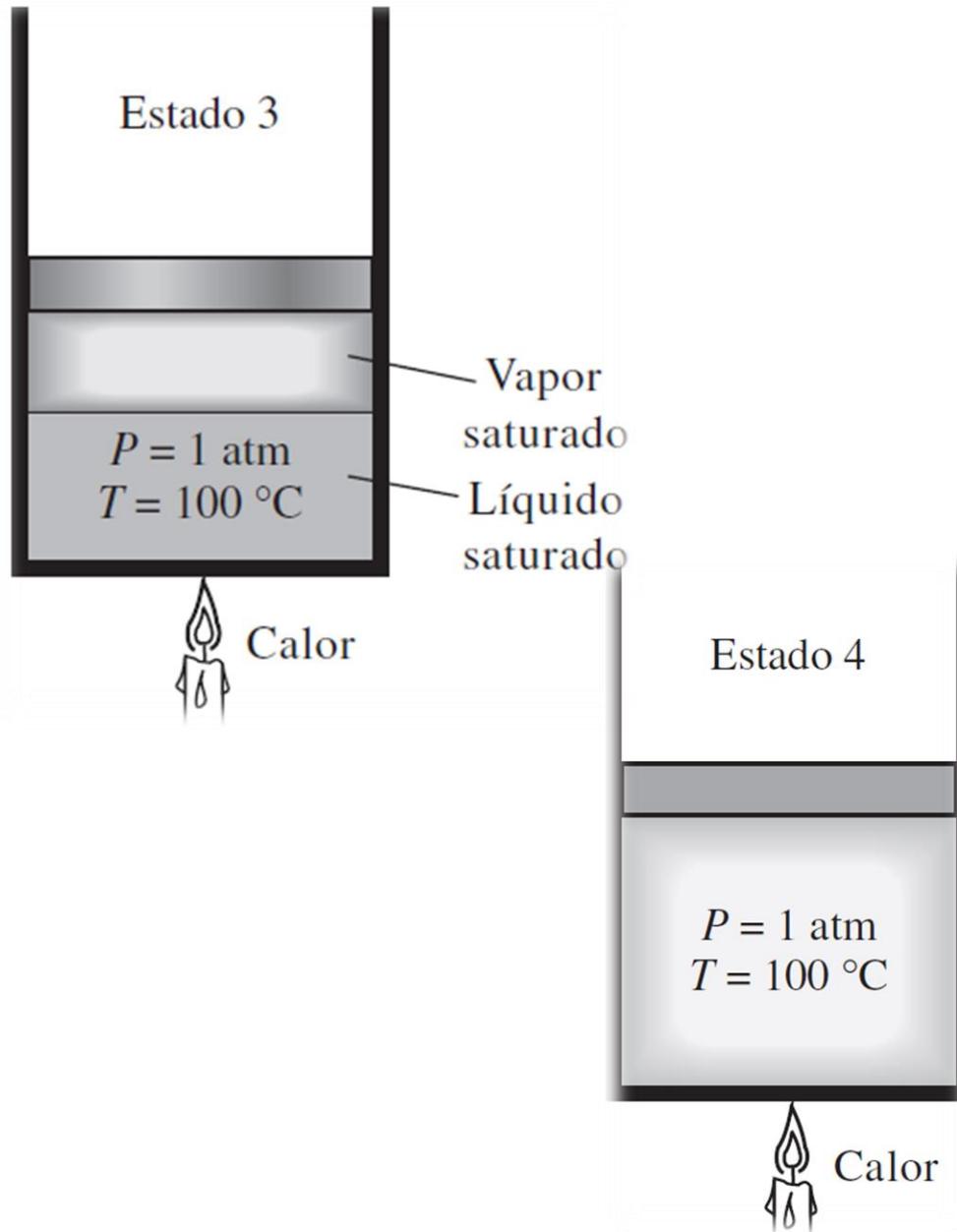


Líquido Comprimido y Líquido Saturado:

Considere un dispositivo de cilindro-émbolo que contiene agua líquida a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm de presión. En estas condiciones el agua existe en fase líquida y se denomina **líquido comprimido** o **líquido sub-enfriado**, lo cual significa que no está a punto de evaporarse. Se transfiere calor al agua hasta aumentar su temperatura a, por ejemplo, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. A medida que aumenta la temperatura, **el agua líquida se expande un poco** y por consiguiente **aumenta su volumen específico**. Entonces, debido a esta expansión el émbolo sube ligeramente. La presión en el cilindro permanece constante en 1 atm durante este proceso porque depende de la presión barométrica externa y el peso del émbolo, que son constantes. **El agua es aún un líquido comprimido** en este estado puesto que no ha comenzado a evaporarse.

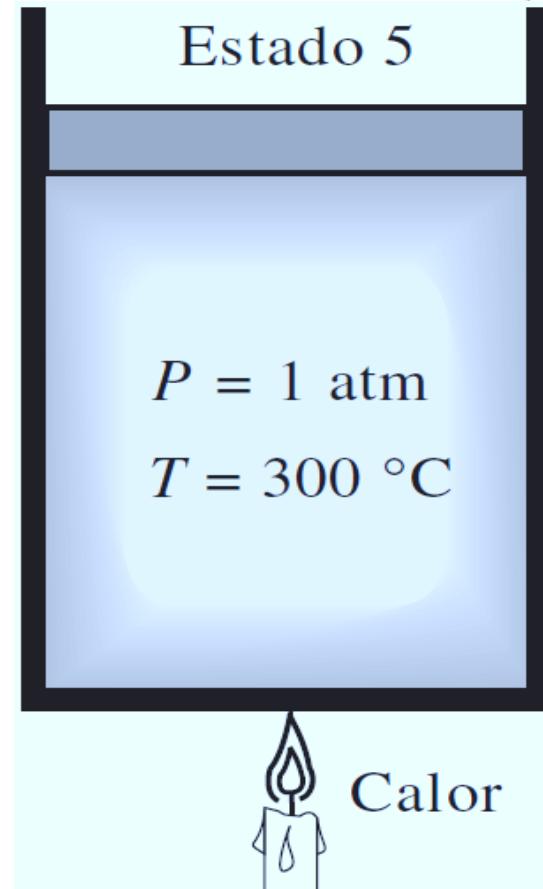


Vapor saturado y vapor sobre-calentando



Casi a la mitad de la línea de evaporación (estado 3), el cilindro contiene cantidades iguales de líquido y vapor. Conforme continúa la transferencia de calor, el proceso de evaporación continuará hasta evaporarse la última gota de líquido (estado 4). En ese punto el cilindro está lleno de vapor, el cual se halla en el borde de la fase líquida. **Cualquier cantidad de calor que pierda este vapor hará que se condense** (cambio de fase de vapor a líquido). Un vapor que está a punto de condensarse se llama **vapor saturado**; por lo tanto, el **estado 4 es un estado de vapor saturado**, y una sustancia entre los **estados 2 y 4** se conoce como **vapor húmedo** o una mezcla saturada de líquido-vapor, debido a que **en estos estados las fases líquida y vapor coexisten en equilibrio**.

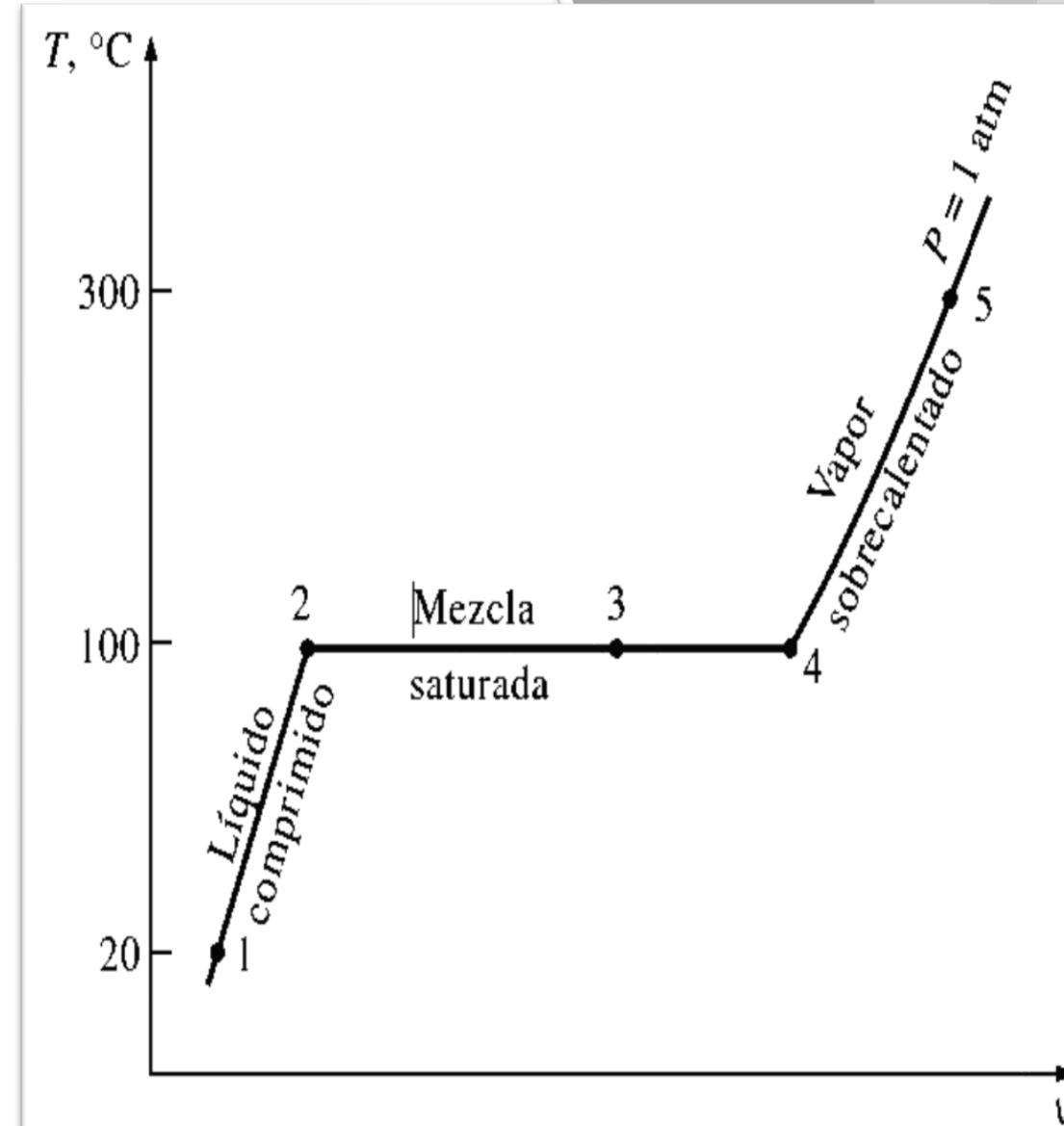
Una vez completado, el proceso de cambio de fase termina y se alcanza una región de una sola fase (esta vez vapor). En este punto, transferir más calor da como resultado un aumento de **temperatura y de volumen específico**. En el **estado 5** la temperatura del vapor es, por ejemplo, 300 °C; si se transfiere algo de calor del vapor, la temperatura descendería un poco pero no habría condensación siempre que la temperatura permanezca por encima de 100 °C (para P = 1 atm). Un vapor que **no está a punto de condensarse** (es decir, no es vapor saturado) se denomina **vapor sobrecalentado**; por lo tanto, el agua en el estado 5 es un vapor sobrecalentado.



Temperatura de saturación y presión de saturación

A una determinada presión, la **temperatura** a la que una sustancia pura **cambia de fase** se llama **temperatura de saturación**, T_{sat} . Del mismo modo, a una temperatura determinada, la **presión** a la que una sustancia pura **cambia de fase** se llama **presión de saturación**, P_{sat} . A una presión de 101.325 kPa, T_{sat} es de 99.97 °C; mientras que a una temperatura de 99.97 °C, P_{sat} es de 101.325 kPa.

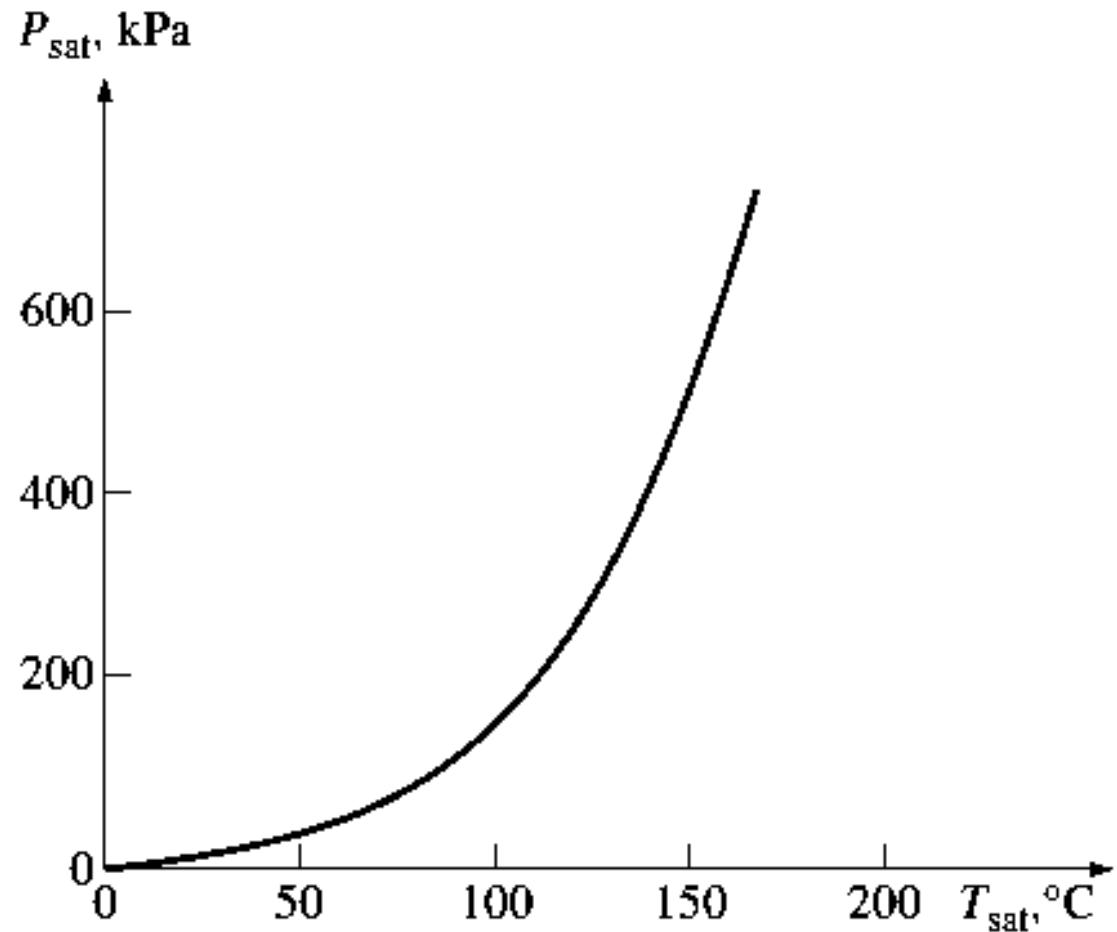
Las tablas de saturación que muestran la presión de saturación en función de la temperatura (o temperatura de saturación contra la presión) están disponibles prácticamente para todas las sustancias.



Presión de saturación (ebullición) del agua a distintas temperaturas

Temperatura, $T, {}^{\circ}\text{C}$	Presión de saturación, $P_{\text{sat}}, \text{kPa}$
–10	0.26
–5	0.40
0	0.61
5	0.87
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
40	7.39
50	12.35
100	101.4
150	476.2
200	1 555
250	3 976
300	8 588

Para fundir un sólido o vaporizar un líquido se requiere una gran cantidad de energía. La cantidad de ésta que es absorbida o liberada durante el proceso de cambio de fase se llama **calor latente**. Específicamente, la cantidad de energía absorbida durante la fusión se llama **calor latente de fusión** y equivale a la cantidad de energía liberada durante la congelación. De modo similar, la cantidad de energía absorbida durante la evaporación se llama **calor latente de evaporación** y es equivalente a la energía liberada durante la condensación. Las magnitudes de los calores latentes dependen de la temperatura o presión en la que sucede el cambio de fase, por ejemplo: a 1 atm de presión, el calor latente de fusión del agua es de 333,7 kJ/kg, mientras que el de evaporación es de 2256,5 kJ/kg.



Durante un proceso de cambio de fase, resulta obvio que la presión y la temperatura son propiedades dependientes y que hay una relación definida entre ellas, es decir, $T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$. Una gráfica de T_{sat} en función de P_{sat} , como la ilustrada para el agua en la figura, se llama **curva de saturación de líquido-vapor**. Una curva de esta clase es característica de todas las sustancias puras.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

En la cocina, temperaturas de ebullición más altas significan tiempos de cocción más cortos y ahorros de energía. Por ejemplo, el cocimiento de un estofado de res puede requerir de una a dos horas en una cacerola normal que funciona a una presión de 1 atm, pero sólo 20 minutos en una olla a presión que funciona a una presión absoluta de 3 atm (temperatura de ebullición correspondiente: 134 °C).

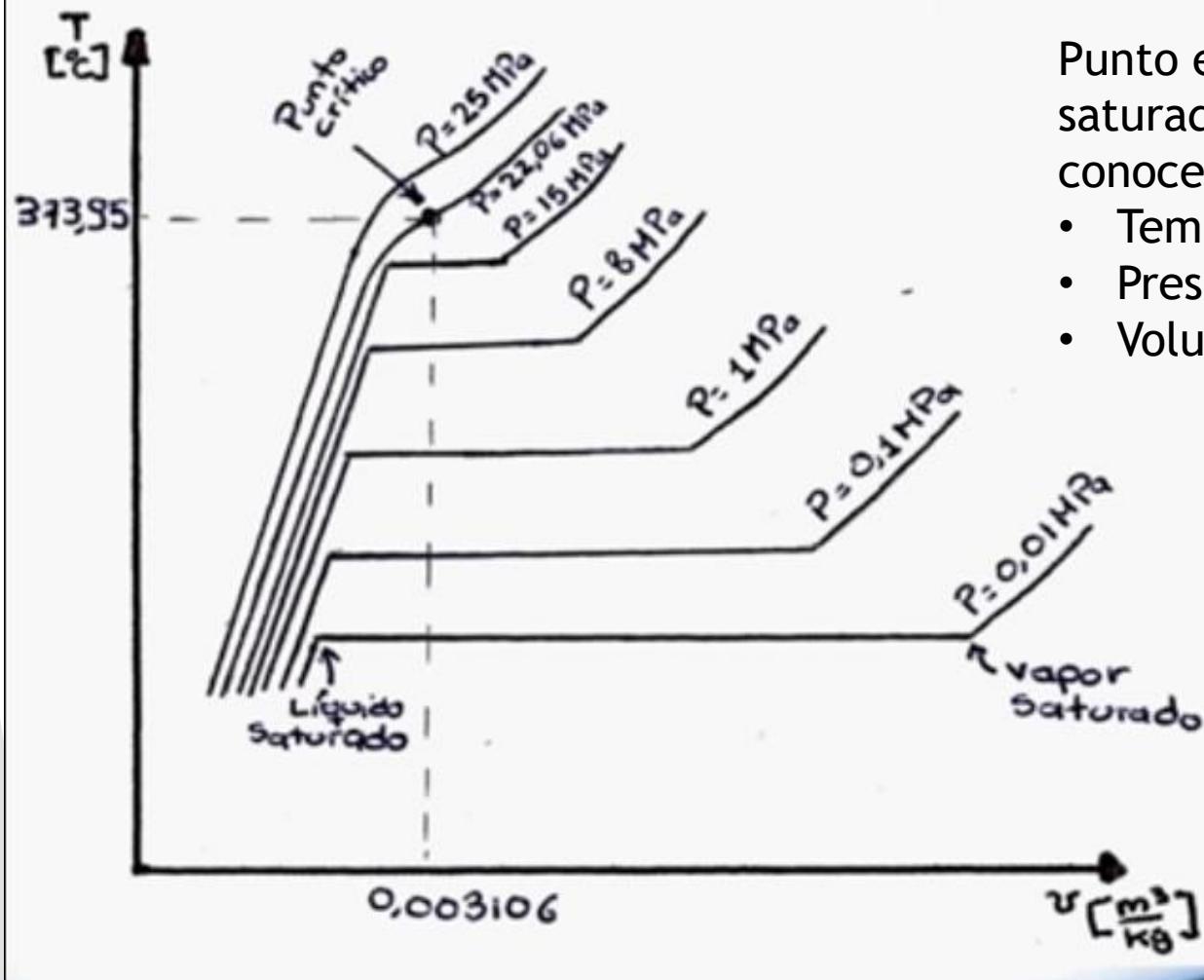


Tanto la presión atmosférica como la temperatura de ebullición del agua disminuyen con la altura; por lo tanto, la cocción toma más tiempo a mayores alturas que al nivel del mar, considerando la misma fuente calórica (a menos que se use una olla a presión). Por ejemplo, la presión atmosférica estándar a una altura de 2 000 m es de 79.50 kPa, correspondiente a una temperatura de ebullición de 93.3 °C, a diferencia de los 100 °C al nivel del mar (altura cero). La variación de la temperatura de ebullición del agua debida a la altura, en condiciones atmosféricas estándar, se presenta en la tabla siguiente. Por cada 1000 m de aumento, la temperatura de ebullición desciende poco más de 3 °C.

Variación, con la altitud, de la presión atmosférica estándar y la temperatura de ebullición (saturación) del agua

Altura, m	Presión atmosférica, kPa	Temperatura de ebullición, °C
0	101.33	100.0
1 000	89.55	96.5
2 000	79.50	93.3
5 000	54.05	83.3
10 000	26.50	66.3
20 000	5.53	34.7

Punto Crítico



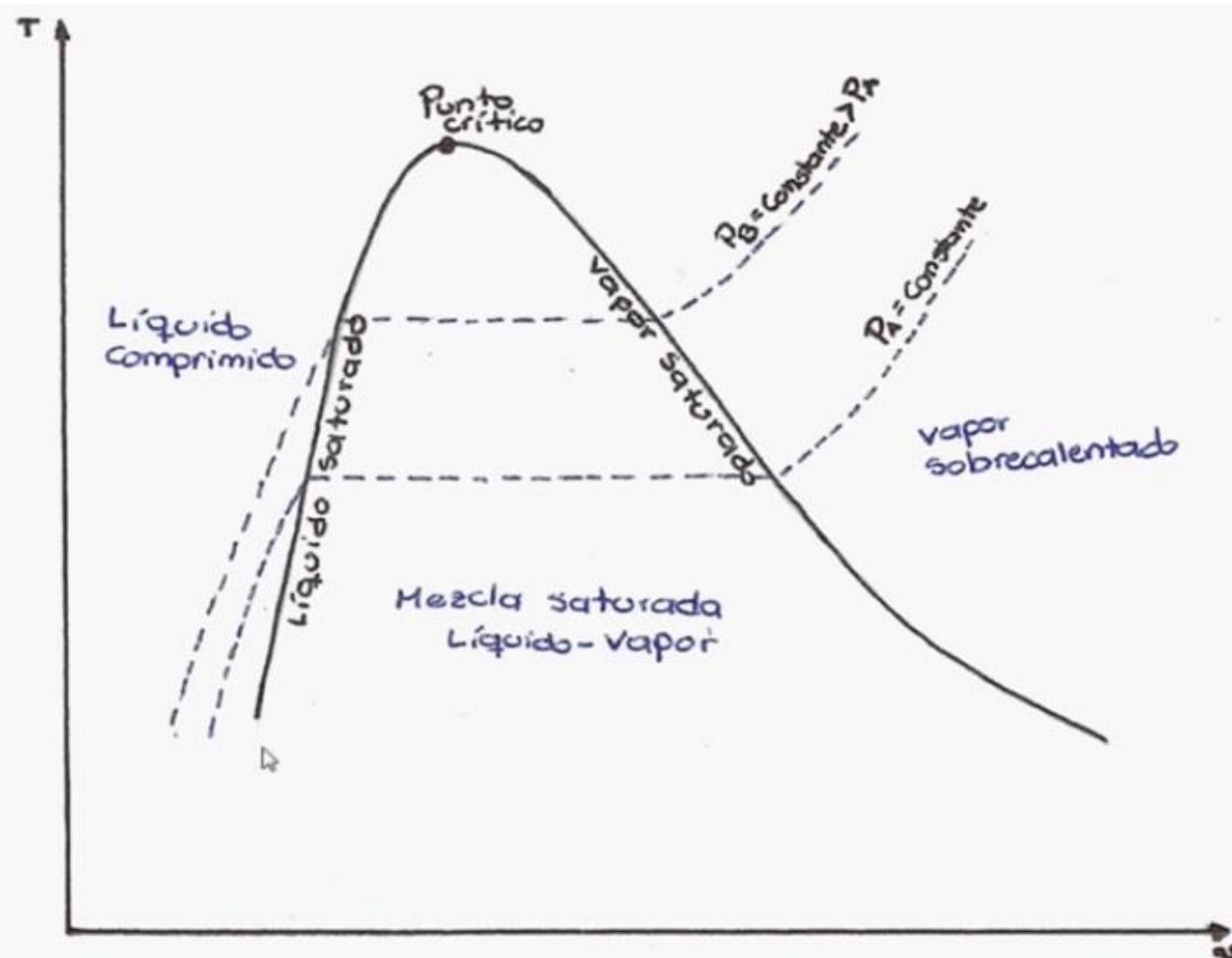
Punto en que los estados “líquido saturado” y “vapor saturado” son idénticos. A la T, P y v en el punto crítico se les conoce como:

- Temperatura Crítica (T_c)
- Presión Crítica (P_c)
- Volumen específico crítico (v_c)

Para el agua:

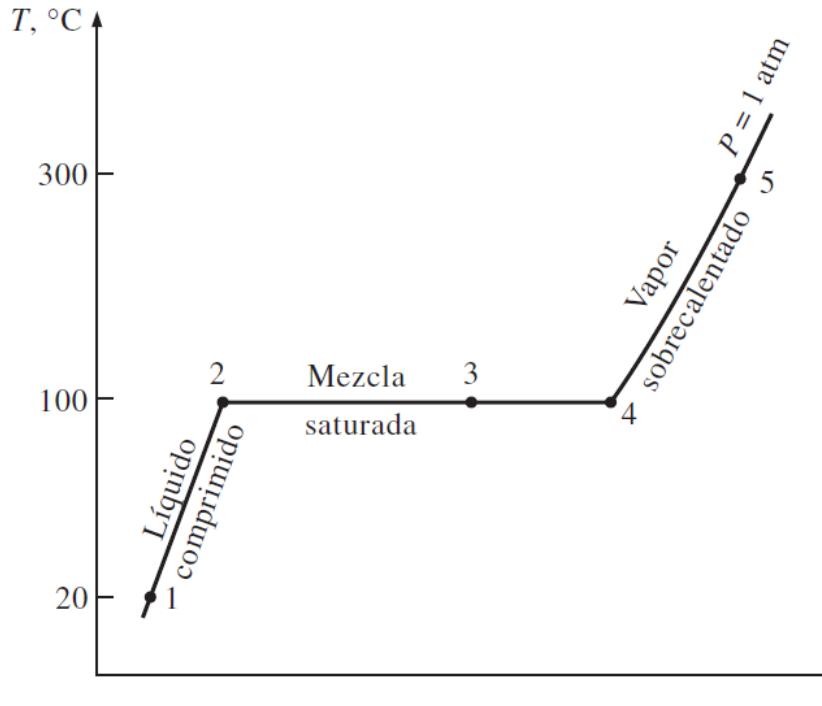
- $T_c = 373,95 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $P_c = 22,06 \text{ Mpa}$
- $V_c = 0,003106 \text{ m}^3/\text{Kg}$

Si unimos todos los estados de líquido saturado y los estados de vapor saturado, para una sustancia determinada, obtenemos lo siguiente



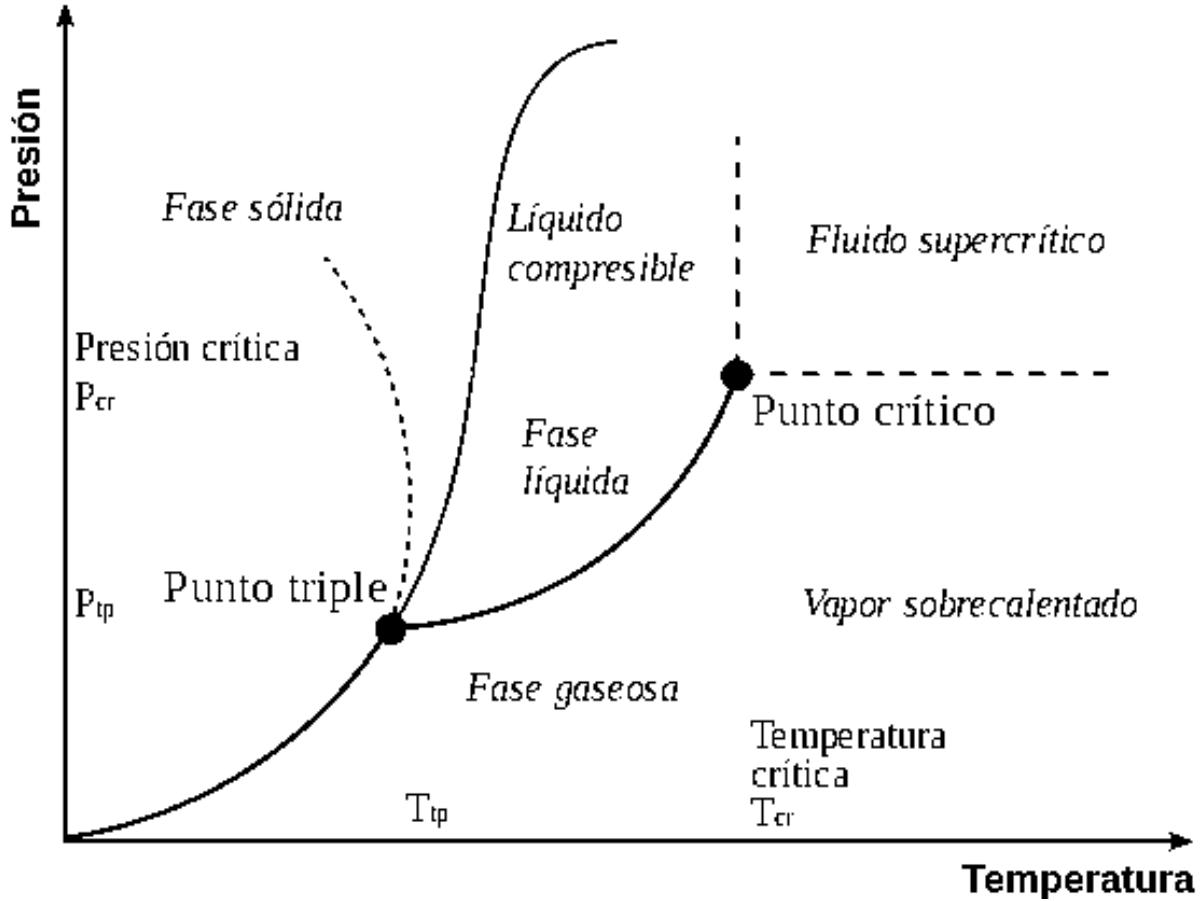
DIAGRAMAS DE PROPIEDADES PARA PROCESOS DE CAMBIO DE FASE

► Diagrama t-V



Las variaciones que experimentan las propiedades durante los procesos de cambio de fase se comprenden mejor con la ayuda de diagramas de propiedades.

A continuación se construyen y analizan los diagramas $T-v$, $P-v$ y $P-T$ para sustancias puras.

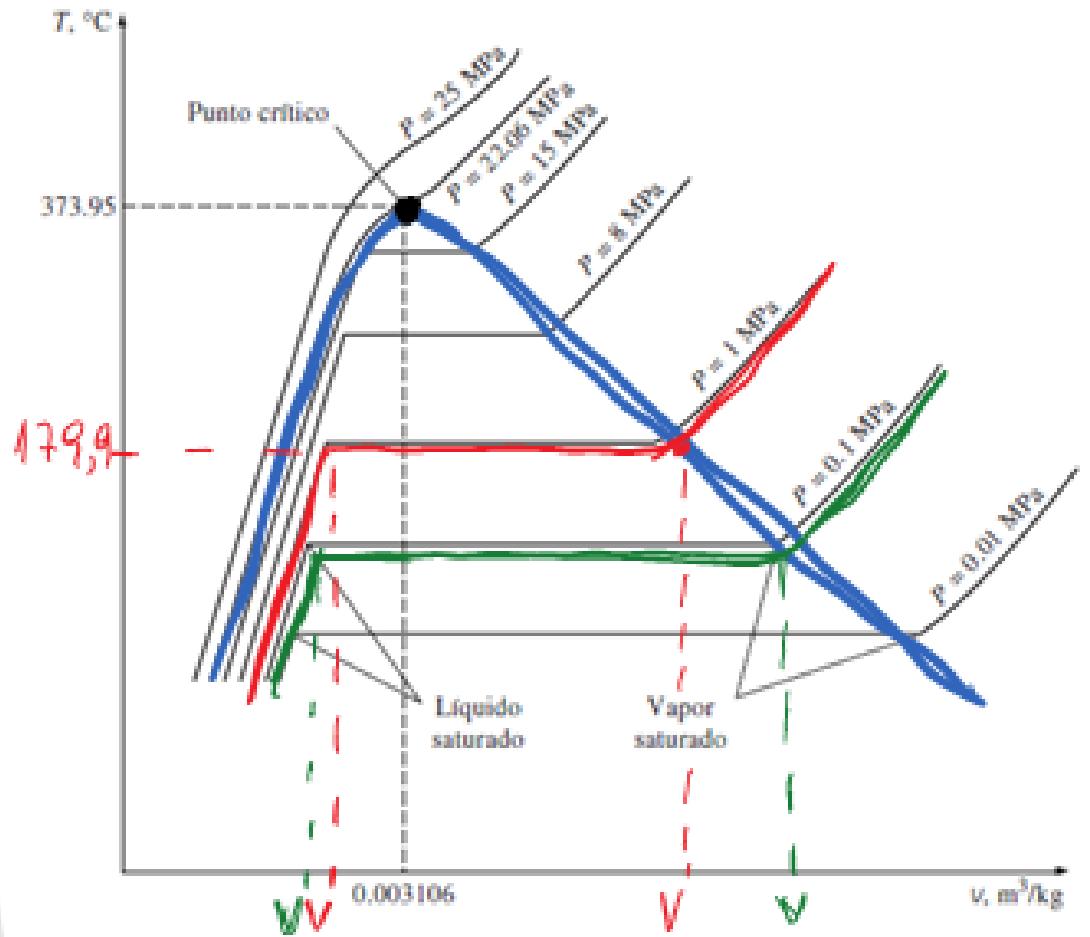


Definición

Un **punto crítico** es aquel límite para el cual el volumen de un líquido es igual al de una masa igual de vapor o, dicho de otro modo, en el cual las densidades del líquido y del vapor son iguales. Si se miden las densidades del líquido y del vapor en función de la temperatura y se representan los resultados, puede determinarse la temperatura crítica a partir del punto de intersección de ambas curvas. Temperatura y presión por encima de la cual no se puede condensar un gas

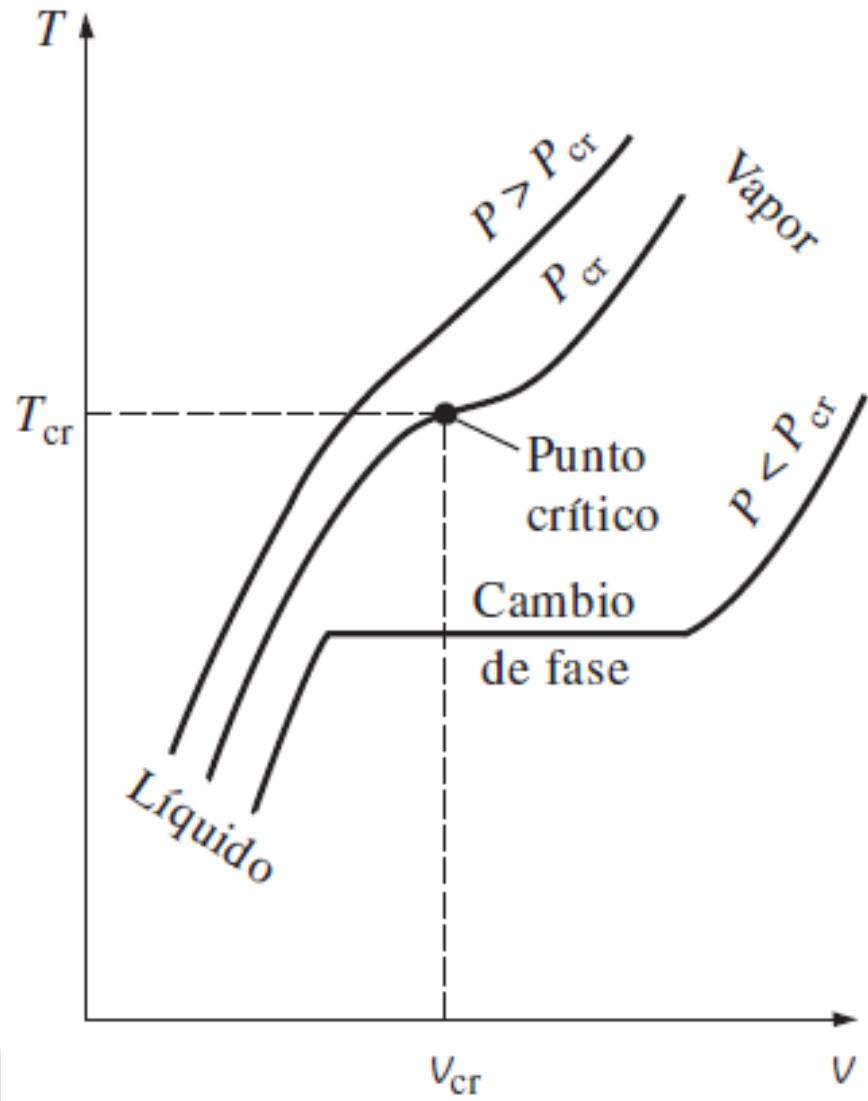
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T=T_c} = 0$$



Se colocan pesas sobre el émbolo hasta que la presión dentro del cilindro alcanza 1 MPa, presión a la que el agua tendrá un volumen específico un poco más pequeño al que tenía cuando la presión era de 1 atm. A medida que se transfiere calor al agua bajo esta nueva presión, el proceso seguirá una trayectoria muy similar a la del proceso realizado con presión de 1 atm, como se muestra en la Figura , aunque hay algunas diferencias notables:

- a). A 1 MPa el agua hervirá a una temperatura mucho más alta (179.9°C)
- b). El volumen específico del líquido saturado es más grande y el del vapor saturado más pequeño que los valores correspondientes bajo la presión de 1 atm. Es decir, la línea horizontal que conecta los estados de líquido y vapor saturados es más corta.



La temperatura, la presión y el volumen específico de una sustancia en el punto crítico se denominan, respectivamente, temperatura crítica T_{cr} , presión crítica P_{cr} y volumen específico crítico v_{cr} . Para el agua, las propiedades del punto crítico son $P_{cr} = 22.06 \text{ MPa}$, $T_{cr} = 373.95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $v_{cr} = 0.003106 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Para el helio, estos valores son 0.23 MPa , $-267.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $0.01444 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Los estados de líquido saturado pueden conectarse mediante una línea llamada **línea de líquido saturado**, y los de vapor saturado mediante la **línea de vapor saturado**. Estas dos líneas se unen en el punto crítico formando un punto máximo en la curva, mientras todos los estados de líquido comprimido se localizan en la región a la izquierda de la línea de líquido saturado, conocida como **región de líquido comprimido**, y los de vapor sobrecalentado se encuentran a la derecha de la línea de vapor saturado, en la **región de vapor sobrecalentado**. En estas dos regiones la sustancia existe en una sola fase, líquida o vapor. Todos los estados que abarcan ambas fases en equilibrio se localizan bajo la curva de saturación, en la llamada **región de mezcla saturada líquido-vapor** o **región húmeda**.

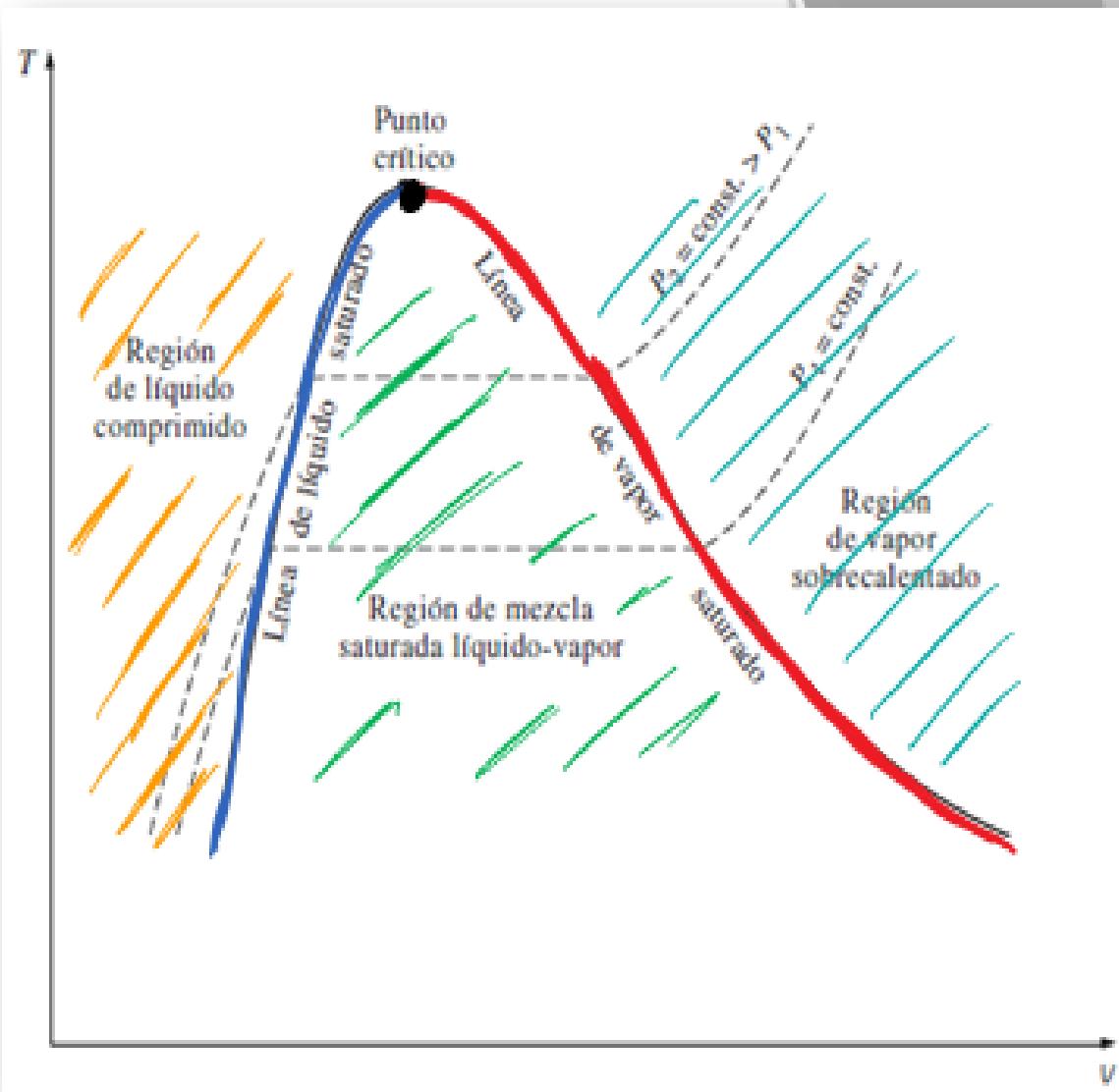
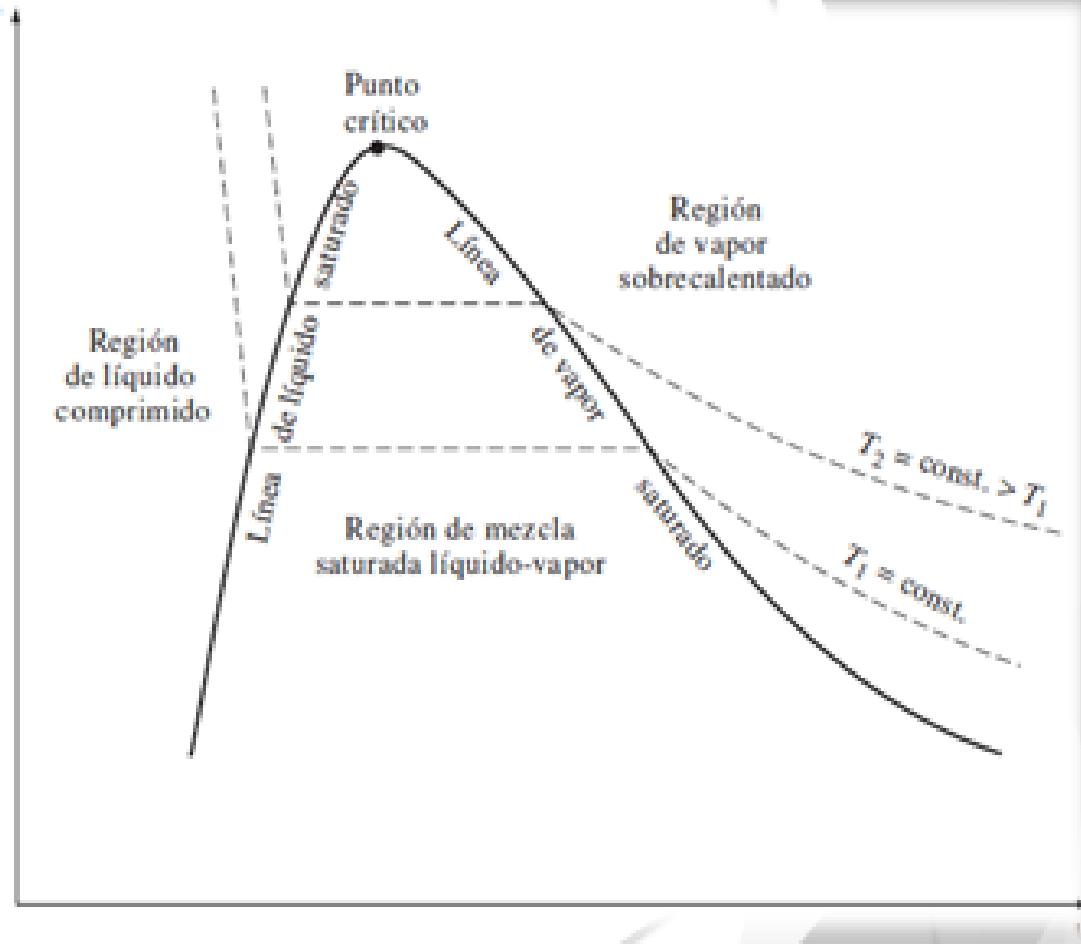
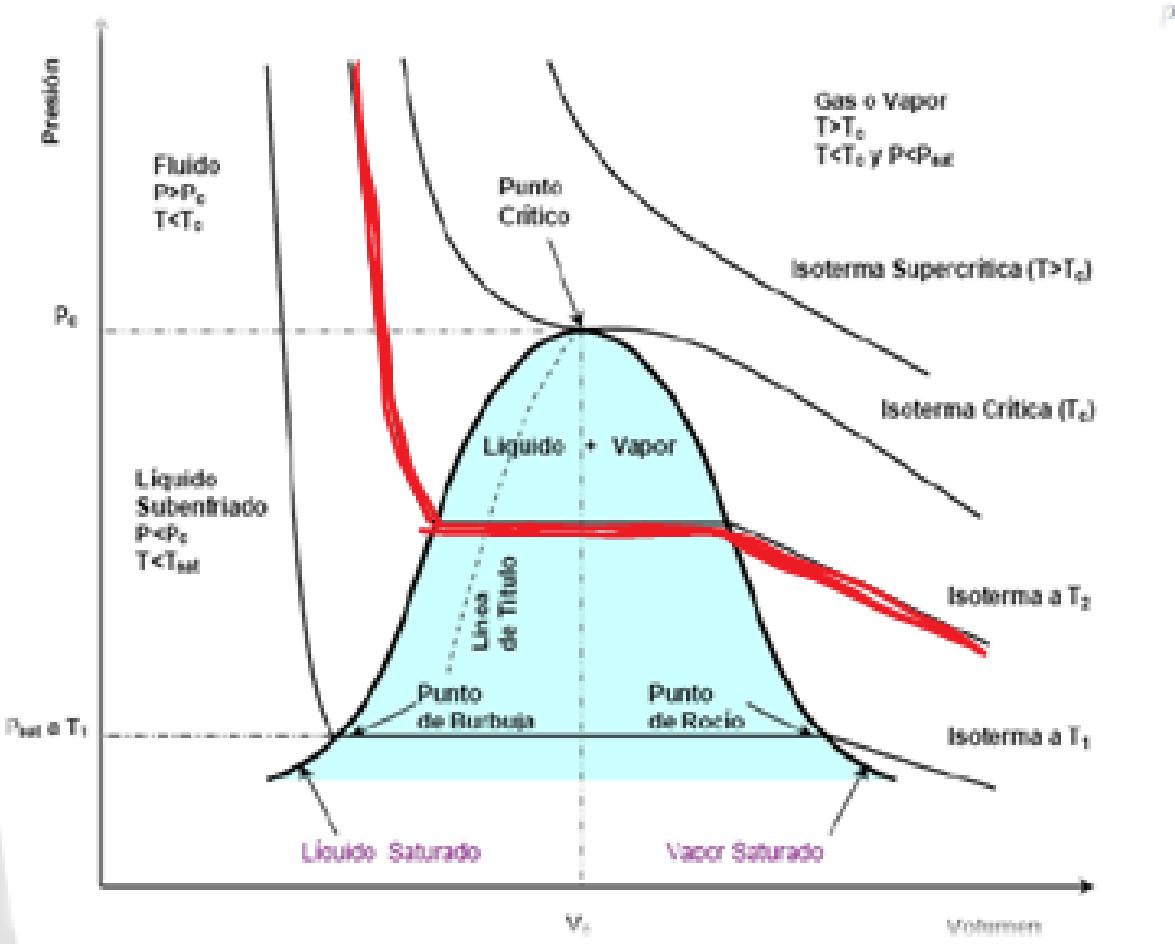
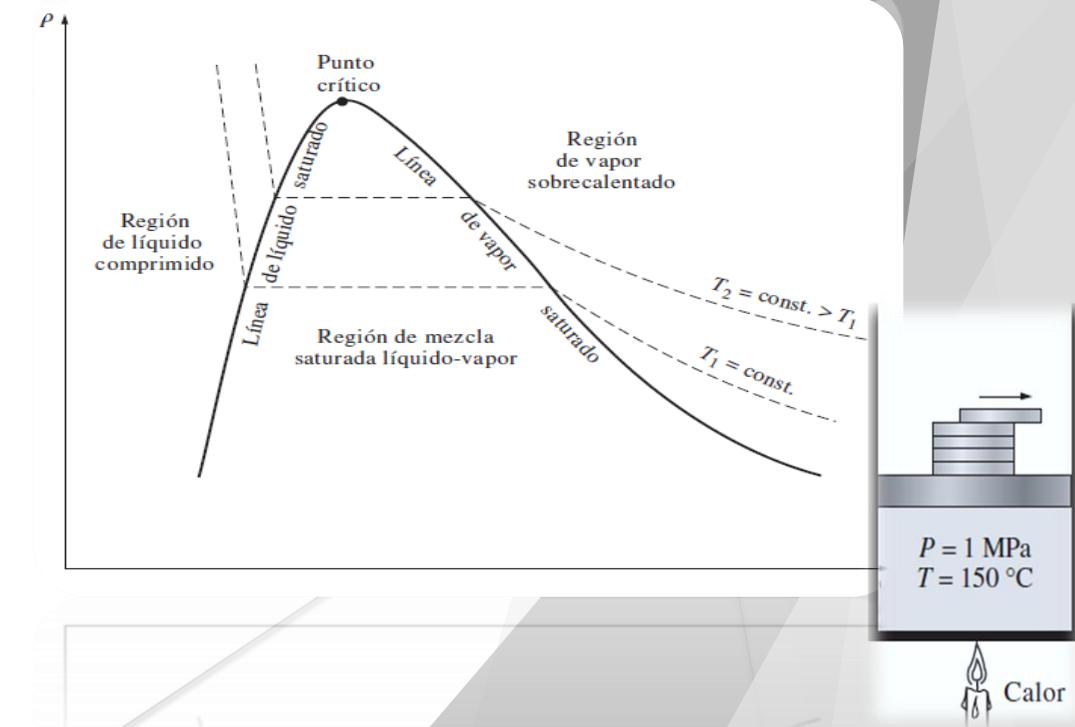
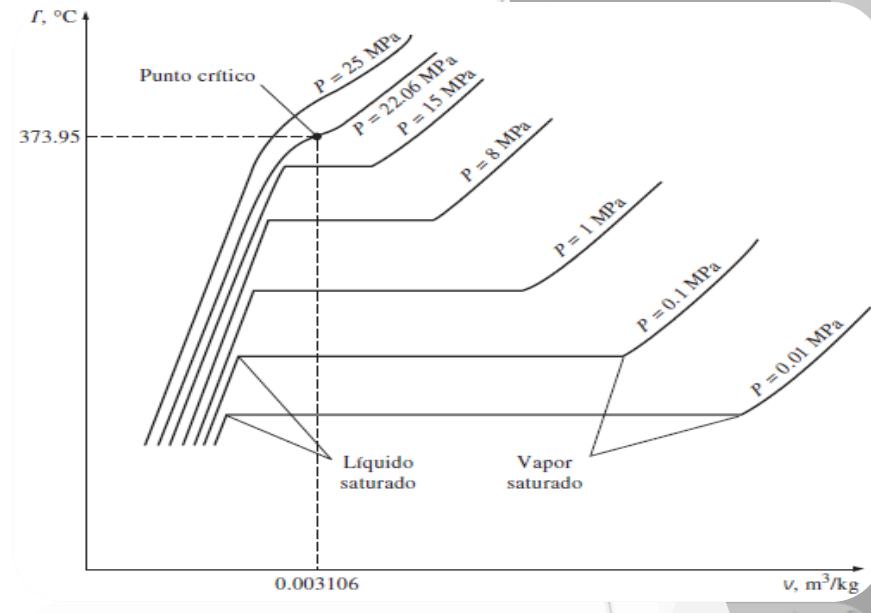


Diagramma P-V

La forma general del diagrama $P-v$ de una sustancia pura es similar a la del diagrama $T-v$, pero líneas de T constante en este diagrama presentan una tendencia hacia abajo, como se ilustra en la figura.



Considere una vez más un dispositivo de cilindro-émbolo que contiene agua líquida a 1 MPa y 150 °C. En este estado, el agua existe como un líquido comprimido. Se eliminan una por una las pesas de la parte superior del émbolo, de manera que la presión dentro del cilindro disminuya poco a poco y se permite que el agua intercambie calor con los alrededores, de modo que su temperatura permanezca constante. A medida que disminuye la presión, el volumen del agua aumenta un poco, y cuando la presión alcanza el valor de saturación (0.4762 MPa) a la temperatura especificada, el agua comienza a hervir. Durante este proceso de evaporación, tanto la temperatura como la presión permanecen constantes, pero el volumen específico aumenta. Una vez que se evapora la última gota de líquido, la reducción adicional en la presión produce otro aumento en el volumen específico. Observe que durante el proceso de cambio de fase no se quitó ninguna de las pesas; si así se hiciera la presión disminuiría y en consecuencia también lo haría la temperatura [puesto que $T_{sat} = f(P_{sat})$], por lo que el proceso ya no sería isotérmico



► Diagrama P-t

En la figura se ilustra el diagrama $P-T$ de una sustancia pura, el cual se conoce como **diagrama de fases** porque las tres fases están separadas entre sí por tres líneas: la de sublimación separa las regiones sólida y de vapor, la de evaporación divide las regiones líquida y de vapor, y la de fusión separa las regiones sólida y líquida. Estas tres líneas convergen en el punto triple, donde las tres fases coexisten en equilibrio. La línea de evaporación finaliza en el punto crítico porque por encima de éste no es posible distinguir las fases líquida y de vapor. Las sustancias que se expanden y contraen al congelarse difieren sólo en la línea de fusión en el diagrama $P-T$.



TABLA 3-3

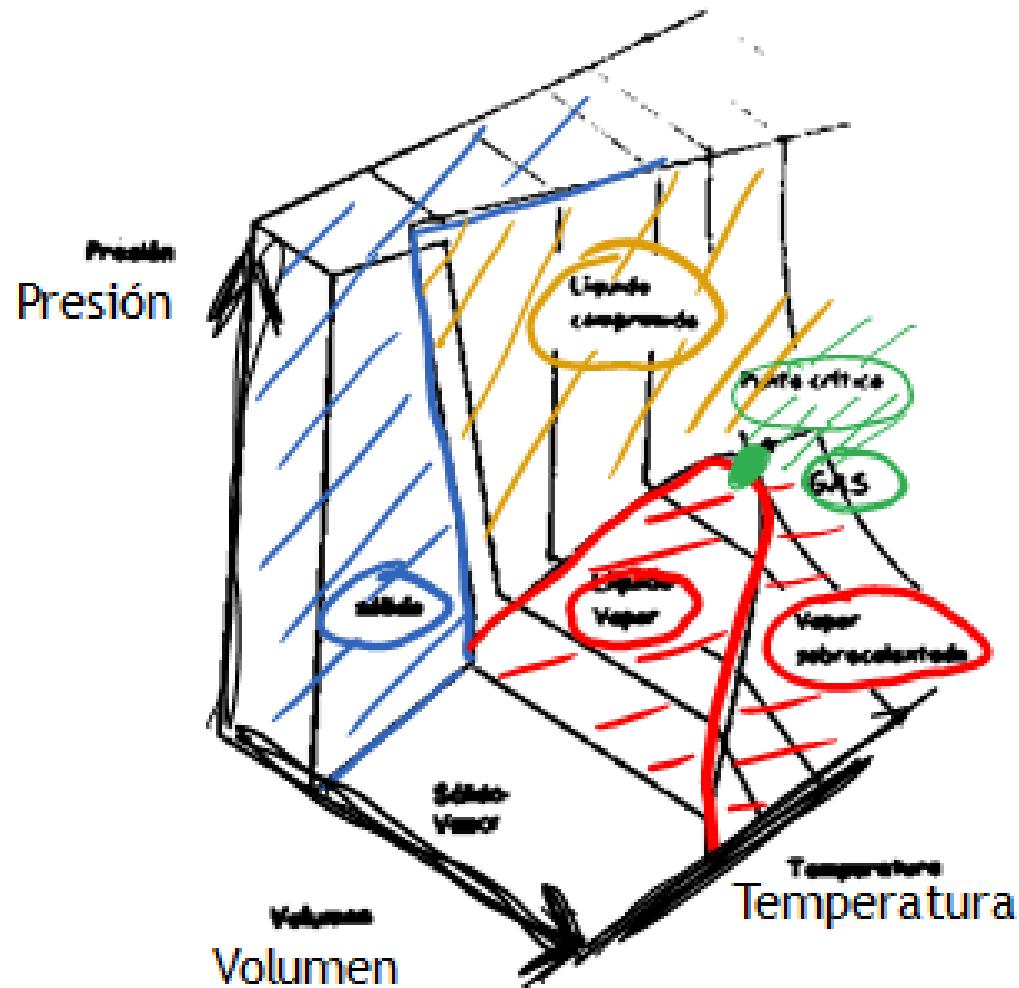
Temperaturas y presiones del punto triple de varias sustancias

Sustancia	Fórmula	T_{tp} , K	P_{tp} , kPa
Acetileno	C_2H_2	192.4	120
Agua	H_2O	273.16	0.61
Amoniaco	NH_3	195.40	6.076
Argón	A	83.81	68.9
Carbón (grafito)	C	3 900	10 100
Cloruro de hidrógeno	HCl	158.96	13.9
Deuterio	D_2	18.63	17.1
Dióxido de azufre	SO_2	197.69	1.67
Dióxido de carbono	CO_2	216.55	517
Etano	C_2H_6	89.89	8×10^{-4}
Etileno	C_2H_4	104.0	0.12
Helio 4 (punto λ)	He	2.19	5.1
Hexafluoruro de uranio	UF_6	337.17	151.7
Hidrógeno	H_2	13.84	7.04
Mercurio	Hg	234.2	1.65×10^{-7}
Metano	CH_4	90.68	11.7
Monóxido de carbono	CO	68.10	15.37
Neón	Ne	24.57	43.2
Nitrógeno	N_2	63.18	12.6
Óxido nítrico	NO	109.50	21.92
Óxido nitroso	N_2O	182.34	87.85
Oxígeno	O_2	54.36	0.152
Paladio	Pd	1 825	3.5×10^{-3}
Platino	Pt	2 045	2.0×10^{-4}
Titanio	Ti	1 941	5.3×10^{-3}
Xenón	Xe	161.3	81.5
Zinc	Zn	692.65	0.065

► **TEMPERATURAS Y PRESIONES DEL PUNTO TRIPLE DE VARIAS SUSTANCIAS**

> Resumen

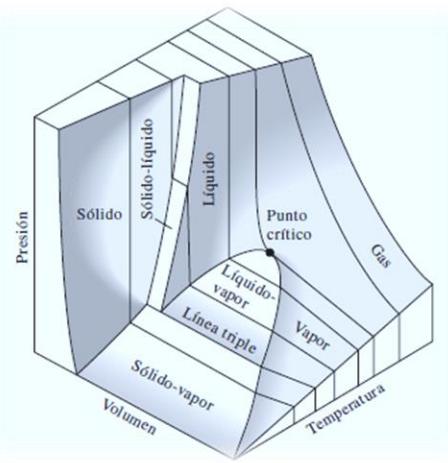
Planos presión-volumen-temperatura



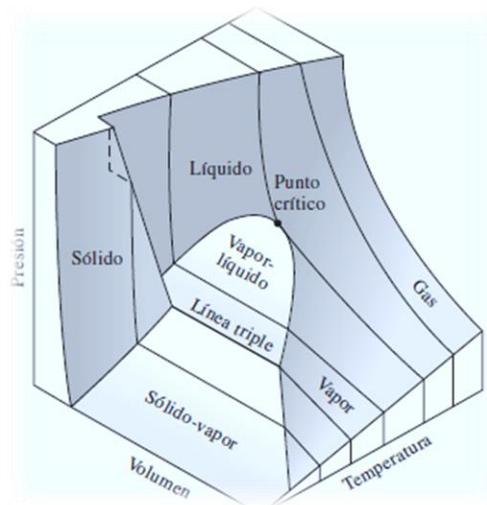
- 1.- Sólida → propiedades del hielo
- 2.- Líquida → interface sólido-líquido
- 3.- Vapor → cambio de fase
- 4.- Gas → sobre la temperatura crítica

Observación 8 (vocablo)

- **Saturación del agua:** equilibrio de fase entre agua líquida y vapor.
- **Condensación del agua:** equilibrio de fase entre vapor de agua y líquido.
- **Punto de rocío:** se refieren a la temperatura y presión a la cual un sistema condensa.
- **Punto de burbuja:** Temperatura y presión por su parte, se refieren a las condiciones en las cuales en un sistema se inicia la ebullición.



Todos los puntos sobre la superficie representan estados de equilibrio. La totalidad de los estados a lo largo de la trayectoria de un proceso de cuasiequilibrio yacen sobre la superficie $P\text{-}v\text{-}T$, ya que tal proceso debe pasar por estados de equilibrio. Las regiones de una sola fase aparecen como superficies curvas sobre la superficie $P\text{-}v\text{-}T$, mientras que las de dos como superficies perpendiculares al plano $P\text{-}T$. Esto es de esperarse porque las proyecciones de las regiones de dos fases sobre el plano $P\text{-}T$ son líneas.



Todos los diagramas bidimensionales expuestos hasta ahora son proyecciones de esta superficie tridimensional sobre los planos apropiados. Un diagrama $P\text{-}v$ es sólo una proyección de la superficie $P\text{-}v\text{-}T$ sobre el plano $P\text{-}v$, mientras que el diagrama $T\text{-}v$ es una proyección vista desde arriba de esta superficie. Las superficies $P\text{-}v\text{-}T$ presentan de inmediato una gran cantidad de información, pero en un análisis termodinámico es más conveniente trabajar con diagramas bidimensionales, como los diagramas $P\text{-}v$ y $T\text{-}v$.

Temperatura Crítica

Temperatura límite, por sobre la cual un gas no puede condensar.

$$\text{densidad líquido} = \text{densidad vapor}$$

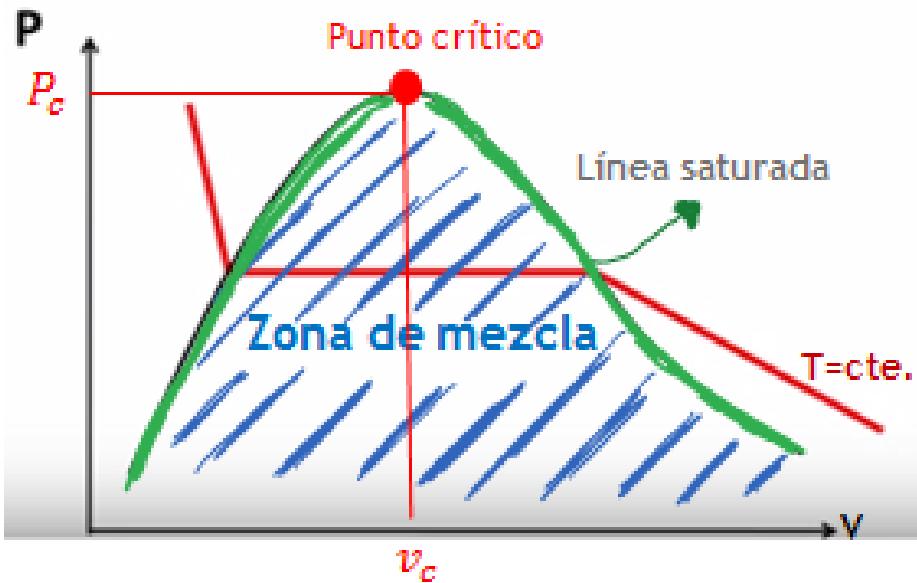
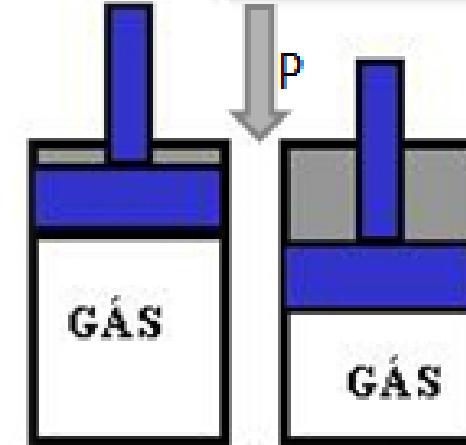


Diagrama Presión - volumen específico



$$T > T_c$$

- Diagrama general de la Campana De Fases para una sustancia pura.

Observación 9:

El punto triple es aquel en el cual coexisten en equilibrio el estado sólido, el estado líquido y el estado gaseoso de una sustancia. Se define con una temperatura y una presión de vapor. El punto triple del agua, por ejemplo, está a 273,16 K (0,01 °C) y a una presión de 611,73 Pa

Primera ley de la termodinámica

**LA ENERGÍA NO SE
CREA NI SE
DESTRUYE, SOLO SE
TRANSFORMA**

Calor (Q):

- ▶ Energía que se transfiere entre 2 sistema debido a la diferencia de temperatura



► Q → $[Kj]$ ó $[BTU]$

$$Kj = kN*m = 1000 \frac{kg*m^2}{s^2}$$

$$BTU = 778,3 Lb * ft$$

Transferencia de calor por unidad de masa

$$q = \frac{Q}{m} \text{ (Kj/Kg)}$$

Tasa de transferencia de calor

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt \quad (\text{kJ})$$

Si la transferencia de calor es cte en Δt

$$Q = \dot{Q} \Delta t \quad (\text{kJ})$$

► Recordemos:

Un proceso es adiabático si

- El sistema está aislado (termo)
- El sistema está a la misma temperatura que su alrededor

Trabajo (W):

- ▶ Es la transferencia de energía relacionada con la fuerza que actúa a lo largo de una distancia



► W → [Kj] ó [BTU]

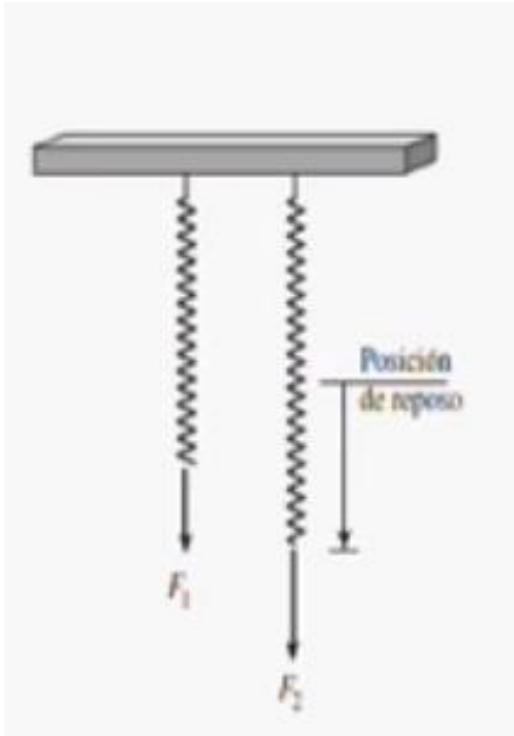
Trabajo por unidad de masa

$$W = \frac{W}{m} \text{ (Kj/Kg)}$$

Trabajo por unidad de tiempo - potencia

$$W = \int_{t1}^{t2} \dot{W} dt$$

Ejemplo de trabajo mecánico



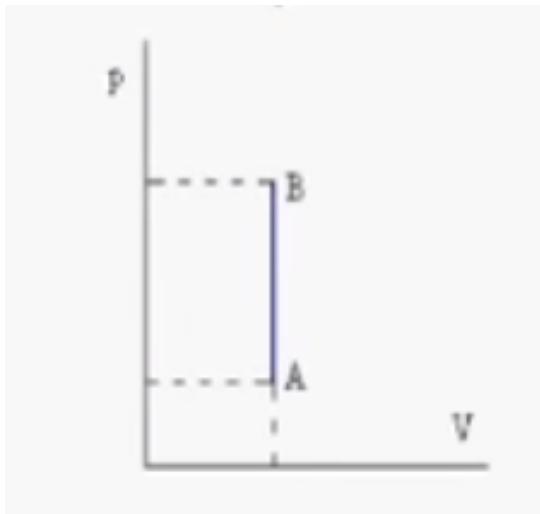
$$W = \int_{1}^{2} F \, ds \quad (\text{kJ})$$

$$F = kx \quad (\text{kN})$$

$$W_{\text{resorte}} = \frac{1}{2} k(x_2^2 - x_1^2) \quad (Kj)$$

Por ejemplo...

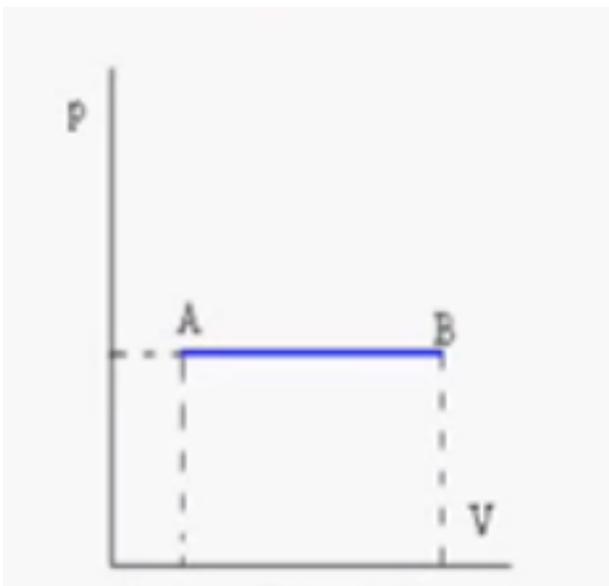
- ▶ Un recipiente rígido, con volumen constante, que contiene una sustancia sufre una variación de presión.



$$W = \int_1^2 P dV$$

Área bajo la curva = 0

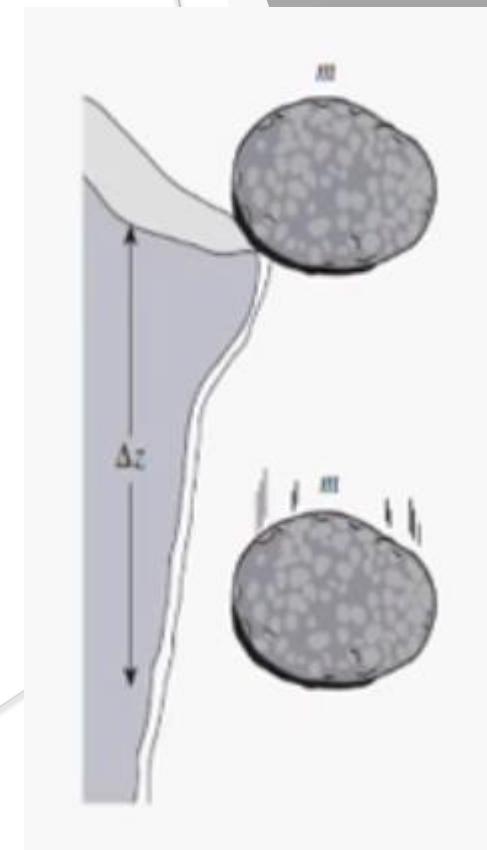
- ▶ El gas contenido en un sistema cilindro-émbolo aumenta su volumen a presión constante



$$W = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$$

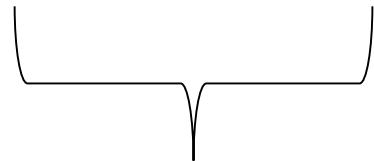
Área bajo la curva = $P(V_2 - V_1)$

**LA ENERGÍA NO SE CREA NI SE
DESTRUYE, SOLO SE
TRANSFORMA**



- ▶ Si tenemos un sistema que experimenta un proceso en el que entra o sale energía:

$$E_{inical} + E_{entra} - E_{sale} = E_{final}$$



Transferencia de calor (Q)

Transferencia de trabajo (W)

Flujo másico

$$E_{final} - E_{inicial} = Q_{entra} + W_{entra} + E_{masa\ entra} - Q_{sale} - W_{entra} - E_{masa\ sale}$$

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

- ▶ En la mayoría de los casos:

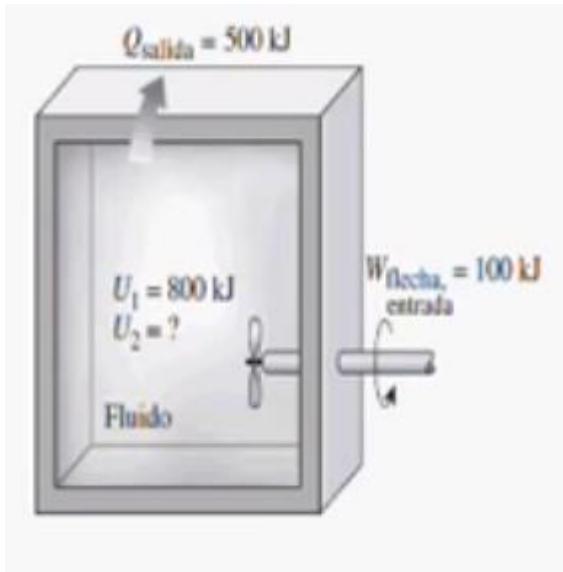
$$\Delta E = \Delta U$$

Ahora, si el sistema es cerrado:

$$\Delta E = (Q_{entra} - Q_{sale}) - (W_{sale} - W_{entra})$$

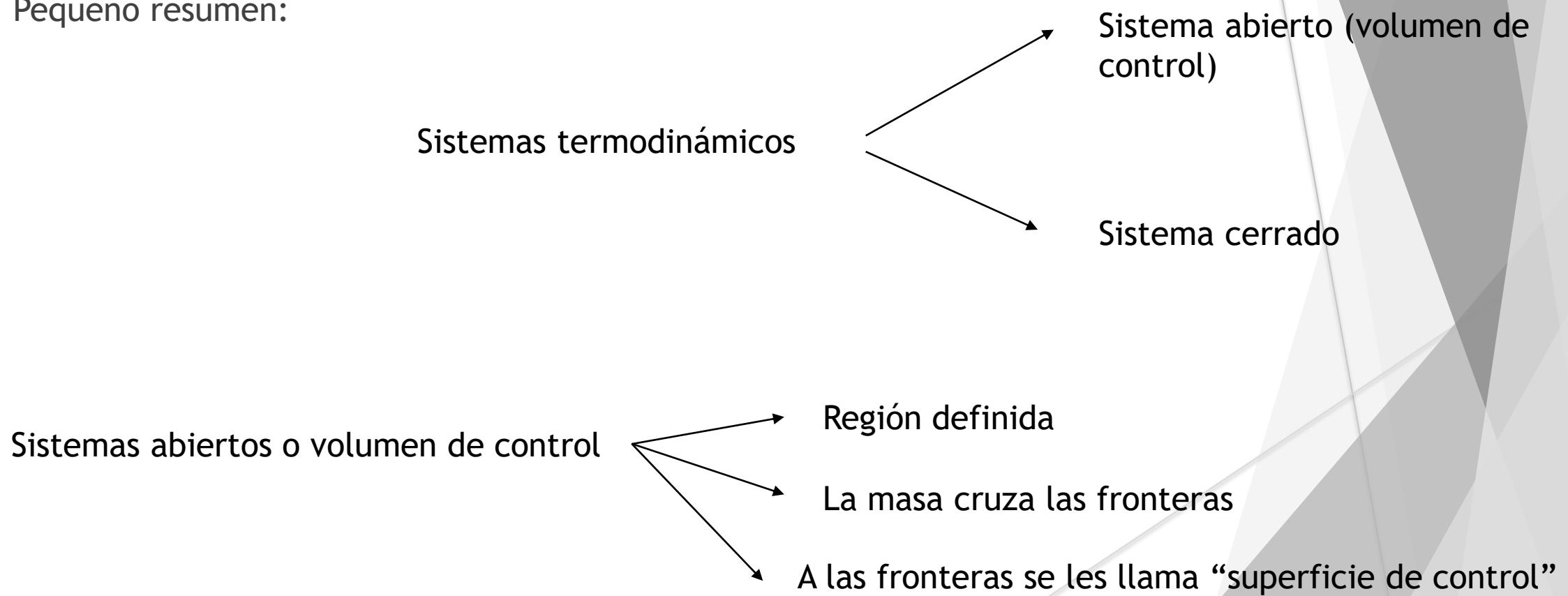
$$\Delta U = Q - W$$

- ▶ Ejemplo:
- ▶ Un recipiente rígido contiene un fluido caliente que se enfriá mientras es agitado por un ventilador. Al inicio, la energía interna del fluido es de 800 Kj, pero durante el proceso de enfriamiento pierde 500 KJ de calor. Por su parte, la rueda realiza 100 Kj de trabajo sobre el fluido. Determine la energía interna final del fluido e ignore la energía almacenada en el ventilador.



Conservación de la masa

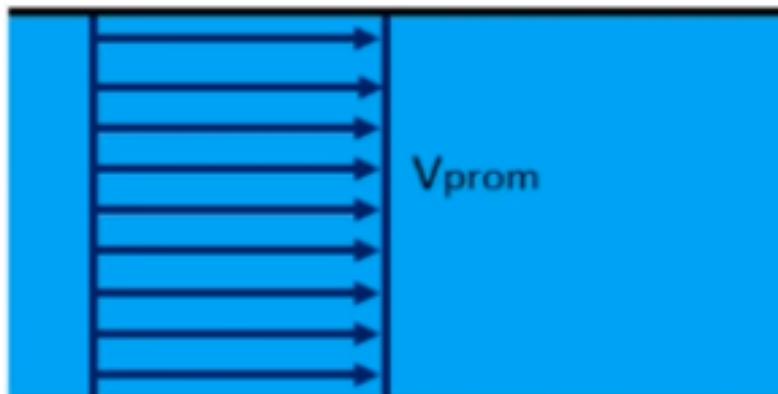
- ▶ Pequeño resumen:



Flujo másico y flujo volumétrico



Velocidad real



Velocidad promedio

Flujo másico

- ▶ Magnitud que indica la variación de la masa en el tiempo

$$\dot{m} = \rho V A_t \quad (\text{Kg/s})$$

The diagram illustrates the formula for mass flow rate, $\dot{m} = \rho V A_t$, with its components labeled below the equation:

- Flujo másico (Mass flow rate)
- densidad (Density)
- Velocidad promedio (Average velocity)
- Área transversal (Transverse area)

Arrows point from each component label to its corresponding term in the formula.

Flujo volumétrico

- ▶ Magnitud que indica el volumen de fluido que pasa por una superficie en un tiempo determinado.

$$\dot{V} = V A_t \quad (m^3/s)$$

Flujo volumétrico Velocidad promedio Área transversal

Por lo tanto:

$$\dot{m} = \rho \dot{V} = \frac{\dot{V}}{v}$$

Volumen específico

Conservación de la masa en sistemas abiertos (volúmenes de control)

- ▶ La transferencia neta de masa desde o hacia un volumen de control, durante un intervalo de tiempo Δt , es igual al cambio neto de la masa dentro del volumen de control durante Δt .

$$m_{\text{entra}} - m_{\text{sale}} = \Delta m \quad \Delta m = m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}$$

En forma de tasa:

$$\dot{m}_{\text{entra}} - \dot{m}_{\text{sale}} = \frac{dm}{dt}$$

Si es un proceso de flujo estacionario:

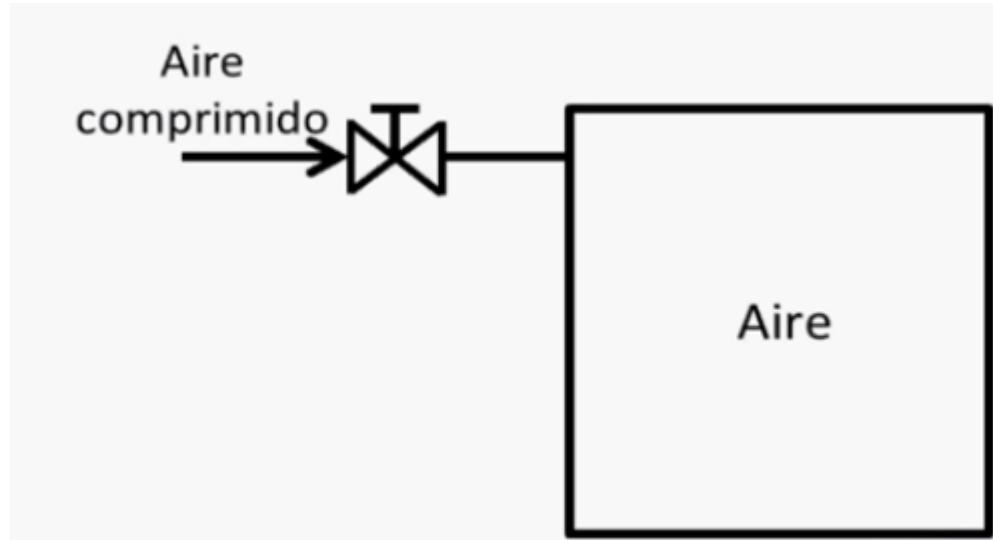
$$\sum \dot{m}_{\text{entra}} = \sum \dot{m}_{\text{sale}}$$

- ▶ Si es un flujo incompresible, como el agua:



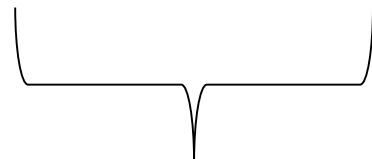
Ejemplo

- ▶ Un recipiente rígido de $2m^3$ contiene aire ($\rho = 1,23 kg/m^3$). Este se conecta a un tubo de suministro a alta presión por medio de una válvula. Se abre la válvula y se deja entrar aire hasta que la densidad en el tanque aumenta a $5,5 kg/m^3$. Determine la masa de aire que entró en el recipiente.



1ra ley para sistemas abiertos o volúmenes de control

$$E_{inical} + E_{entra} - E_{sale} = E_{final}$$



Transferencia de calor (Q)

Transferencia de trabajo (W)

Flujo másico

Para un sistema cerrado se expresa como

$$\Delta U = Q - W$$

- En sistemas abiertos, de acuerdo con el principio de conservación de la masa:

$$\blacktriangleright m_{inicial} + m_{entra} - m_{sale} = m_{final}$$

$$m_{entra} - m_{sale} = \Delta m$$

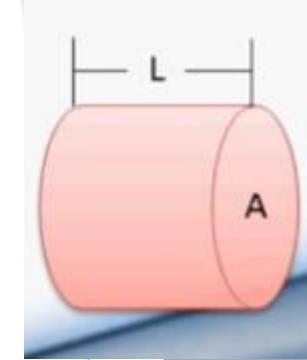
Si lo vemos en términos de tasa:

$$\dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sale} = \frac{dm}{dt}$$

► Si es un proceso de flujo estacionario:

$$\sum \dot{m}_{entra} = \sum \dot{m}_{sale}$$

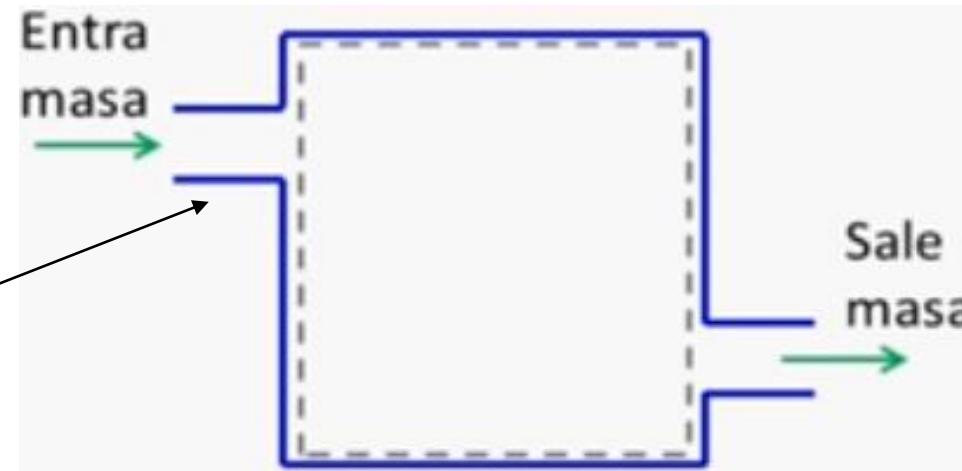
Energía transportada por un fluido en movimiento



$$V = L \cdot A$$

Trabajo de flujo o energía del flujo:

Es el trabajo al introducir o retirar masa del sistema



Para introducir una sección de una manguera, se necesita de una fuerza ($F=P \cdot A$) a lo largo de una distancia.

$$W = F \cdot L = P \cdot A \cdot L$$
$$W = P \cdot V$$

- ▶ La energía transportada por un fluido en movimiento se define como:

$$E_{masa} = P * V + U + E_c + E_p$$

Por lo tanto:

$$E_{masa} = H + E_c + E_p$$

Como dato:

$$H = U + P * V$$

Entalpía

$$E_c = m * \frac{v^2}{2}$$

Velocidad

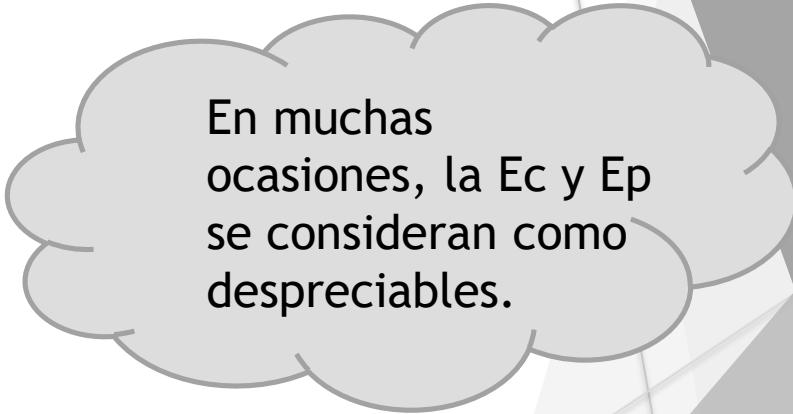
$$E_p = m * g * z$$

Entalpía específica = $h = H * m$

$$E_{masa} = m \left(h + \frac{v^2}{2} + g * z \right)$$

- Lo anterior también lo podemos expresar por unidad de tiempo:

$$\dot{E}_{masa} = \dot{m}(h + \frac{v^2}{2} + g * z)$$



En muchas ocasiones, la Ec y Ep se consideran como despreciables.

Balance de energía en sistemas de flujo estacionario

- ▶ En estos sistemas las propiedades permanecen ctes (V, m, E, etc.)

- ▶ Podemos decir de la primera ley de la termodinámica

$$\dot{E}_{\text{inicial}} + E_{\text{entra}} - E_{\text{sale}} = E_{\text{final}}$$

$$E_{\text{entra}} - E_{\text{sale}} = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = \Delta E$$

Si lo expresamos como unidad de tiempo:

$$\dot{E}_{\text{entra}} - \dot{E}_{\text{sale}} = \frac{dE}{dt}^0$$

Por lo tanto:

$$\dot{E}_{\text{entra}} = \dot{E}_{\text{sale}}$$

$\dot{E}_{\text{entra}} - \dot{E}_{\text{sale}}$: tasa de transferencia de E. (Q, W, m)

$\frac{dE}{dt}$: Cambio de E del sistema

- Como la energía se transmite en forma de Q , W y flujo másico, entonces podemos decir:

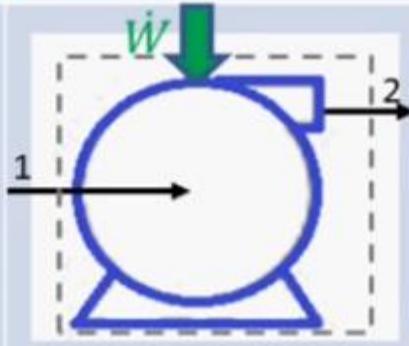
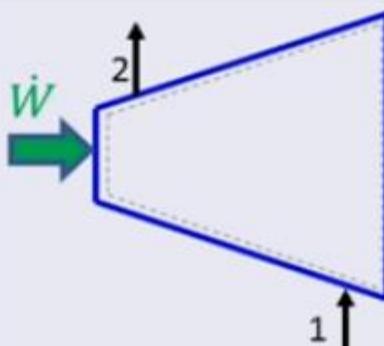
$$\dot{Q}_{entra} + \dot{W}_{entra} + \sum_{entra} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + g * z \right) = \dot{Q}_{sale} + \dot{W}_{sale} + \sum_{sale} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + g * z \right)$$

Lo que se suele escribir como:

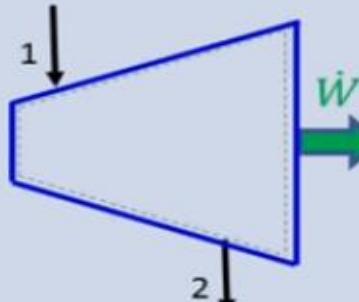
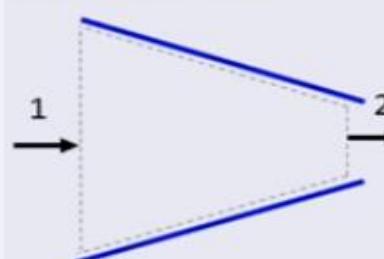
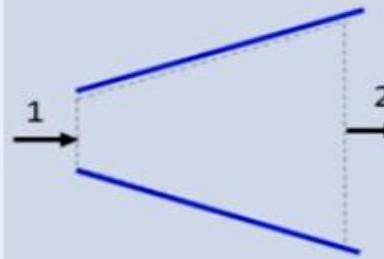
$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{sale} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + g * z \right) - \sum_{entra} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + g * z \right)$$

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \dot{Q}_{neto\ entrada} = \dot{Q}_{entra} - \dot{Q}_{sale} \rightarrow (+) \text{ si el calor entra al sistema} \\ \dot{W} &= \dot{W}_{neto\ salida} = \dot{W}_{sale} - \dot{W}_{entra} \rightarrow (+) \text{ si el trabajo es hecho por el sistema}\end{aligned}$$

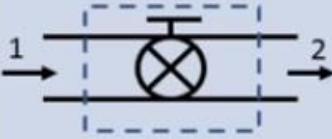
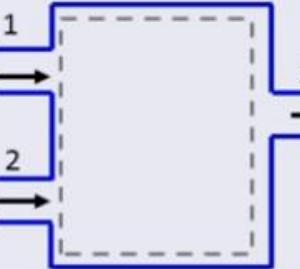
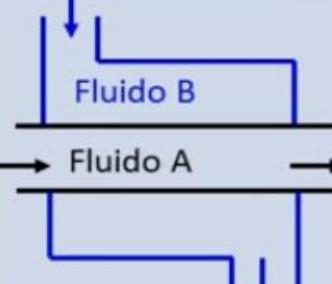
Dispositivos de ingeniería que trabajan con flujo estacionario

NOMBRE	FUNCIÓN	SÍMBOLO	OBSERVACIONES
Bomba	Transformar el trabajo en energía de flujo en un <u>líquido</u> .		$\dot{Q} \approx 0$ $\Delta E_c \approx 0$ $\Delta E_p \approx 0$
Compresor	Transformar el trabajo en energía de flujo en un gas. El gas sufre un aumento de presión significativo		$\dot{Q} \approx 0$ $\Delta E_c \approx 0$ $\Delta E_p \approx 0$

Dispositivos de ingeniería que trabajan con flujo estacionario

NOMBRE	FUNCIÓN	SÍMBOLO	OBSERVACIONES
Turbina	Transformar energía de flujo en energía mecánica.		$\dot{Q} \approx 0$ $\Delta E_c \approx 0$ $\Delta E_p \approx 0$
Tobera aceleradora	Incrementar la velocidad de un fluido a expensas de la presión.		$V_2 >> V_1$ $\dot{Q} \approx 0$ $\dot{W} = 0$ $\Delta E_p \approx 0$
Difusor	Incrementar la presión de un fluido desacelerándolo		$V_2 << V_1$ $\dot{Q} \approx 0$ $\dot{W} = 0$ $\Delta E_p \approx 0$

Dispositivos de ingeniería que trabajan con flujo estacionario

NOMBRE	FUNCIÓN	SÍMBOLO	OBSERVACIONES
Válvula de estrangulamiento	Restringir el flujo.		$P_2 < P_1$ $\dot{Q} \approx 0$ $\dot{W} = 0$ $\Delta E_p \approx 0$ $\Delta E_c \approx 0$
Cámara de mezclado	Mezclar dos corrientes de fluido.		$\dot{Q} \approx 0$ $\dot{W} = 0$ $\Delta E_p \approx 0$ $\Delta E_c \approx 0$
Intercambiador de calor	Intercambiar calor entre dos fluidos.		$\dot{W} = 0$ $\Delta E_p \approx 0$ $\Delta E_c \approx 0$

Dispositivos de ingeniería que trabajan con flujo estacionario

NOMBRE	FUNCIÓN	SÍMBOLO	OBSERVACIONES
Tramo de tubería	Transportar fluidos.		Q, W, Ec y Ep pueden ser significativos de acuerdo a las condiciones

Ejemplo

- ▶ Entra aire a una tobera a 200 Kpa, 350°C y una velocidad de 30 m/s, y sale a una velocidad de 150 m/s. Si la entrada de la tobera tiene un área de 150 cm,
Determine:
 - ▶ A) El flujo volumétrico a la entrada de la tobera.
 - ▶ B) El flujo másico a través de la tobera
 - ▶ C) La temperatura del aire de salida