



# Resumen Ayudantía 8

## Termodinámica

José Antonio Rojas Cancino – jrojaa@uc.cl

## 1 Tipos de Procesos y Sustancias Puras

### 1.1 Revisitando tipos de procesos

Vamos a recordar los distintos tipos de procesos que teníamos, y sus implicancias para los ejercicios (para sistemas cerrados):

- **Isotérmico:** Temperatura constante. Éste lo ocuparemos más tarde para gases ideales, pero lo importante será que, despreciando energía cinética y potencial, entonces en un gas ideal se cumple que:

$$\text{Isotérmico: } T_i = T_f \implies \Delta U = 0 \quad (\text{gas ideal}) \quad (1.1)$$

- **Isobárico:** Presión constante. Éste será de utilidad, ya que si el proceso es a presión constante, entonces:

$$\text{Isobárico: } P_1 = P_2 \implies W = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = P \cdot (V_2 - V_1) \quad (1.2)$$

- **Isocórico/Isovolumétrico:** Volumen constante. Éste también es de utilidad, ya que:

$$\text{Isocórico: } V_1 = V_2 \implies W = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = \int_{V_1}^{V_1} P \, dV = 0 \implies \Delta U = (Q_{in} - Q_{out}) \quad (1.3)$$

- **Adiabático:** Sin transferencia de calor. Esto significa que, al no haber calor, entonces una variación de energía interna depende únicamente del trabajo realizado o recibido:

$$\text{Adiabático: } \Delta U = (W_{in} - W_{out}) \quad (1.4)$$

## 1.2 Cambios de Fase

Una sustancia pura, al tener variación en su temperatura y/o presión, puede estar en distintos estados:

- **Líquido comprimido:** Es aquel que se encuentra bajo la temperatura de ebullición (para una misma presión) o bajo la presión de ebullición (para una misma temperatura).
- **Líquido saturado:** Aquel que está a punto de ebullicir. Está justo a una presión y temperatura de ebullición.
- **Mezcla:** Aquel que está en proceso de ebullición/condensación. Ésta a una presión y temperatura de ebullición, pero no en el límite de ebullicir o condensar completamente.
- **Vapor Saturado:** Aquel que está a punto de condensarse. Está justo a una presión y temperatura de ebullición.
- **Vapor Sobrecalentado:** Es aquel que se encuentra sobre la temperatura de ebullición (para una misma presión) o sobre la presión de ebullición (para una misma temperatura).
- **Punto crítico:** Es aquel en donde el volumen específico del líquido y vapor saturado son iguales.

Además, se necesitan saber los siguientes conceptos:

1. **Presión de saturación:** Presión a la cual la sustancia cambia de fase a una temperatura dada.
2. **Temperatura de saturación:** Temperatura a la cual la sustancia cambia de fase a una presión dada.

## 1.3 Diagramas

Los diagramas los vamos a ocupar normalmente cuando nos pidan a nosotros dibujar, pero también es posible que tengas que extrapolar información. La base de un diagrama será la **curva de saturación**, la cual nos indica en qué punto hay un cambio de fase:

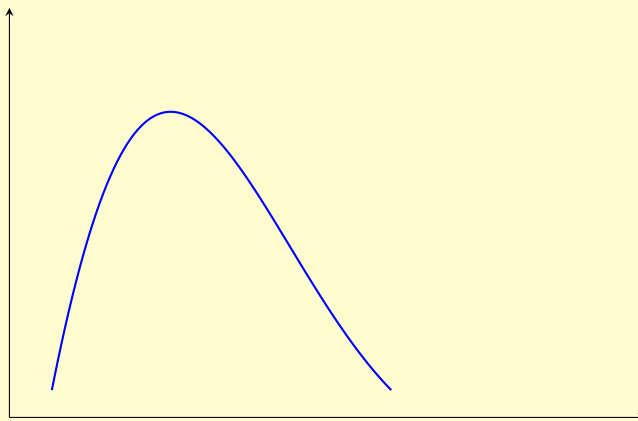
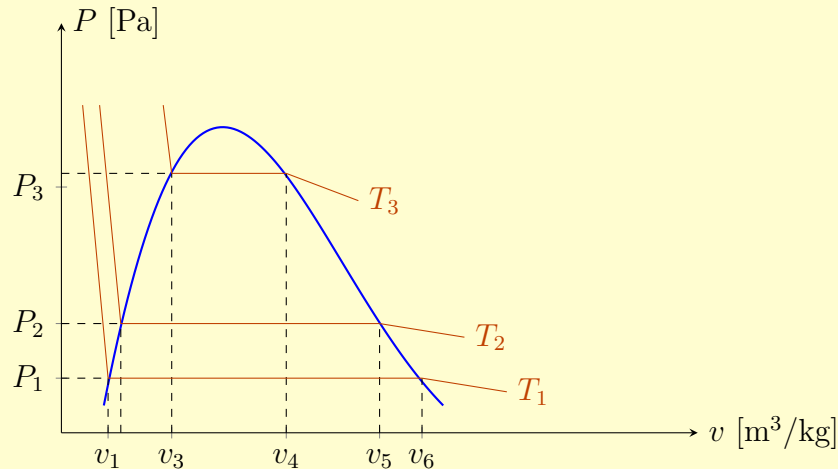


Figure 1: Curva de saturación

De aquí, los valores a la izquierda de la campana estarán en **líquido comprimido**, en la línea de la campana en el sector izquierdo significa **líquido saturado**, dentro de la campana será **mezcla**, en la línea de la campana en el sector derecho será **vapor saturado**, y a la derecha de la campana será **vapor sobrecalentado**. Existen 2 principales diagramas a considerar:

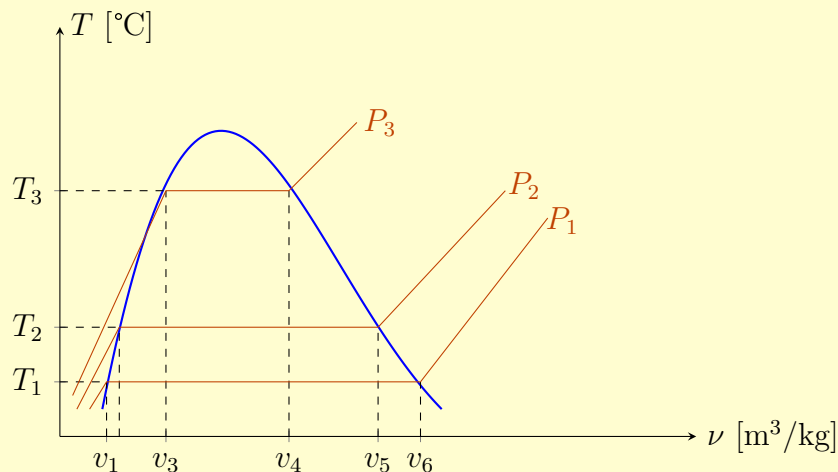
### 1.3.1 Diagrama P-v

Es un diagrama que compara el volumen específico  $v$  con la presión  $P$ . Las líneas en marrón con **isotermas**, y representan una temperatura constante. Estas líneas tienen **pendiente negativa** cuando no se está en mezcla.



### 1.3.2 Diagrama T-v

Es un diagrama que compara el volumen específico  $v$  con la temperatura  $T$ . Las líneas marrón con **isobaras**, y representan una presión constante. Estas líneas tienen **pendiente positiva** cuando no se está en mezcla.



## 1.4 Entalpía

En las tablas termodinámicas, nos va a aparecer una  $h$ , la cual se denomina **entalpía**. La entalpía es una forma de calor, la cual se define como:

$$H = U + PV.$$

Es una propiedad **intensiva**, por lo que denominamos **entalpía específica** cuando dividimos por la masa, es decir,

$$h = \frac{H}{m}$$

Si es que, por ejemplo, tenemos presión constante, entonces se cumple que:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta Q.$$

## Mezclas

Las mezclas son aquellas donde no tenemos una única fase, sino que estamos *entre medio*, en un proceso de cambio de fase. Cuando esto ocurre, una fracción de la masa total estará en un estado, y la otra parte estará en el otro estado. Nos fijaremos principalmente en la **mezcla saturada de líquido-vapor**

### Calidad

Cuando tenemos una mezcla, llamaremos a la calidad  $x$  como la razón entre la masa de vapor y la masa total, es decir:

$$x = \frac{m_v}{m_T}$$

### Propiedades y tablas

Cuando nosotros queramos obtener las propiedades termodinámicas de la mezcla, vamos a poder obtenerlas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}T_{mezcla} &= T_{sat}, \\P_{mezcla} &= P_{sat}, \\v_{mezcla} &= v_f + x \cdot v_{fg}, \\u_{mezcla} &= u_f + x \cdot u_{fg}, \\h_{mezcla} &= h_f + x \cdot h_{fg}, \\s_{mezcla} &= s_f + x \cdot s_{fg},\end{aligned}$$

donde  $P_{sat}$  y  $T_{sat}$  es la presión y temperatura de saturación (a una temperatura o presión dada),  $x$  la calidad de la mezcla,  $y_f$  la propiedad  $y$  en líquido saturado, y  $y_{fg} = y_g - y_f$  la resta entre la propiedad a vapor saturado y la propiedad a líquido saturado. Esta última está para casi todas las propiedades, salvo para  $v$ , la cual se puede obtener como  $v_{fg} = v_g - v_f$ .

## Uso de Tablas

### Tablas - Cómo ocuparlas

La mayoría de las veces nosotros vamos a ocupar **tablas termodinámicas**, la cual se ve más o menos así:

Tabla A-4												
Agua saturada. Tabla de temperaturas												
Temp., $T$ °C	Pres. sat., $P_{sat}$ kPa	Volumen específico, $m^3/kg$		Energía interna, $kJ/kg$			Entalpía, $kJ/kg$			Entropía, $kJ/kg \cdot K$		
		Líquido sat., $v_f$	Vapor sat., $v_g$	Líquido sat., $u_f$	Evap., $u_{fg}$	Vapor sat., $u_g$	Líquido sat., $h_f$	Evap., $h_{fg}$	Vapor sat., $h_g$	Líquido sat., $s_f$	Evap., $s_{fg}$	Vapor sat., $s_g$
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9	0.001	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8	21.020	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7	42.022	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5	62.982	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3	83.915	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661

En estas vamos a tener mucha información, la cual vamos a aprender a sacar después. Lo importante ahora es reconocer en qué estado estamos. Para hacer esto, debemos primero entender qué significa cada columna, en este caso para Tabla de Temperaturas

- **Columna 1:**  $T$  °C: Para esta tabla, es el dato *bonito*, lo que sería la presión para la tabla de presión. Nos indica nuestro punto de partida.
- **Columna 2:**  $P_{sat}$ : Nos dice la presión de saturación a la temperatura dada. De manera inversa, sería la temperatura de saturación a una presión dada.
- **Columna 3-4:**  $v_f$  y  $v_g$ : Nos da el volumen específico cuando está en líquido saturado ( $v_f$ ) y en vapor saturado ( $v_g$ ), para esa presión/temperatura.
- **Columna 5-7:**  $u_f$ ,  $u_g$  y  $u_{fg}$ : Nos dice la energía interna específica cuando está en líquido saturado ( $u_f$ ) y en vapor saturado ( $u_g$ ). Además, nos dan la diferencia entre estos valores ( $u_{fg}$ ), los cual nos servirá cuando tengamos mezclas.
- **Columna 8-10:**  $h_f$ ,  $h_g$  y  $h_{fg}$ : Nos dice la entalpía específica cuando está en líquido saturado ( $h_f$ ) y en vapor saturado ( $h_g$ ). Además, nos dan la diferencia entre estos valores ( $h_{fg}$ ), llamada entalpía de vaporización, la cual nos servirá cuando tengamos mezclas.
- **Columna 11-13:**  $s_f$ ,  $s_g$  y  $s_{fg}$ : Nos dice la entropía específica (lo veremos después) cuando está en líquido saturado ( $s_f$ ) y en vapor saturado ( $s_g$ ). Además, nos dan la diferencia entre estos valores ( $s_{fg}$ ), llamada entropía de vaporización, la cual nos servirá cuando tengamos mezclas más adelante.

### Aproximación de Líquido comprimido

A falta de datos para líquido comprimido, una aproximación general es considerar al líquido comprimido como un **líquido saturado a la temperatura dada**.

## Gases Ideales

Para poder trabajar con las variables sin tablas, vamos a ocupar con lo que se denomina **ecuación de estado**. La que más ocuparemos es la ecuación de estado para gases ideales, la cual podremos ocupar con **gases a presiones bajas y temperaturas altas**.

### Ecuación de Estado para Gases Ideales

La ecuación de estado que nosotros ocuparemos será:

$$Pv = RT,$$

con  $P$  la presión del gas,  $v$  el volumen específico del gas,  $T$  la temperatura del gas, y  $R$  la constante específica del gas. Esta última la tenemos que saber ya sea por enunciado, o a través de la siguiente ecuación:

$$R = \frac{R_u}{M},$$

con  $R_u$  la constante universal de los gases, y  $M$  la masa molar del gas. Será muy importante saber la constante universal:

$$R_u = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

Notemos que aparece K, por lo que tendremos que trabajar la temperatura en grados Kelvin. Ocupando la definición anterior de  $R$ , uno puede escribir la ecuación de estado de la siguiente manera:

$$PV = mRT \quad \text{o} \quad PV = nR_u T$$

con  $m$  la masa, y  $n$  la cantidad de moles, respectivamente.

### Factor de Compresibilidad - Gases Reales

Los gases en la realidad no se comportan como gases ideales, por lo que la ecuación de estado no es válida. Para corregir esto, se introduce el **factor de compresibilidad**, el cual es una función de la presión y la temperatura del gas. Este factor se define como:

$$Z = \frac{PV}{RT},$$

el cual es importante para considerar el comportamiento del gas. Para gases ideales, el factor de compresibilidad es igual a 1. Además, para ocupar la Carta de Compresibilidad, vamos a definir la **presión reducida** y la **temperatura reducida** de la siguiente manera:

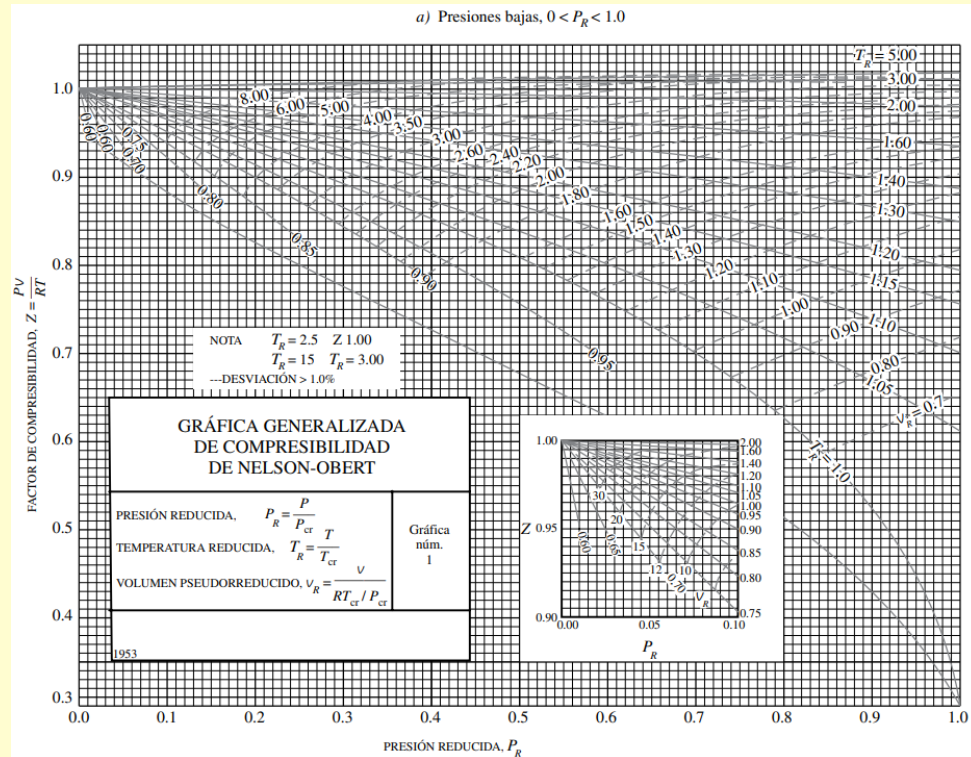
$$P_r = \frac{P}{P_{cr}} \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}},$$

donde  $T_{cr}$  y  $P_{cr}$  son la temperatura y presión del **punto crítico**. Además, podemos definir lo que es el **volumen específico pseudoreducido**, el cual se define como:

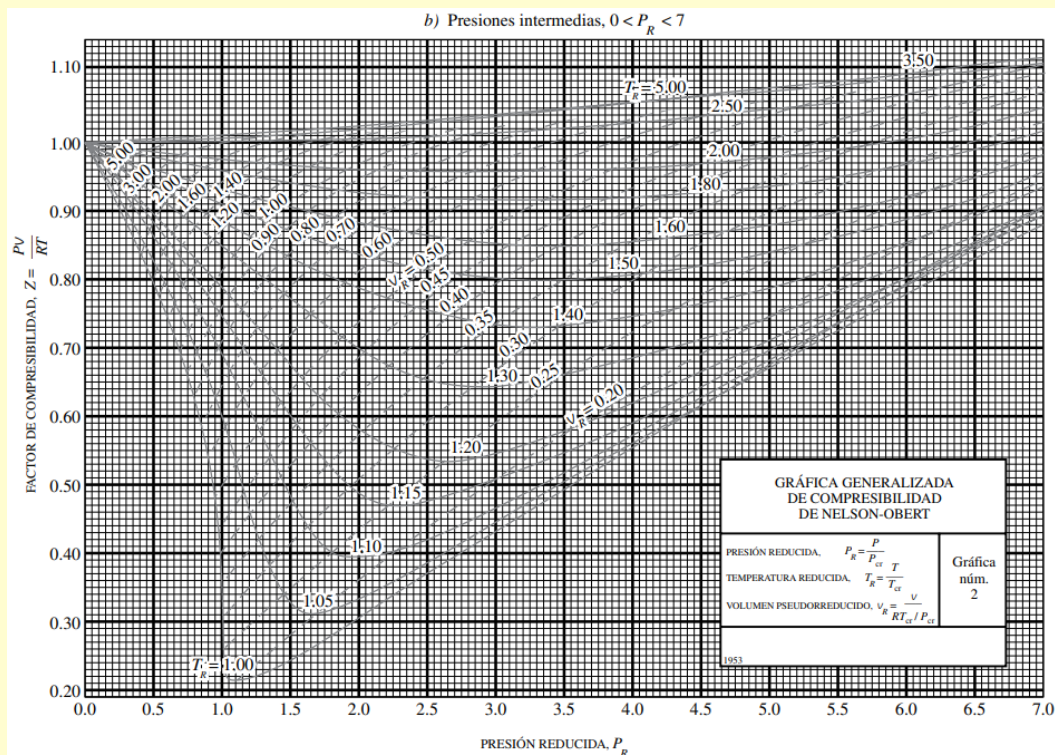
$$v_r = \frac{v_{Tabla}}{v_{cr}} = \frac{v_{Tabla}}{RT_{cr}/P_{cr}},$$

lo cual también podría ser útil.

La carta de compresibilidad que ocuparemos es la de **Nelson-Obert**, ocupada para presiones bajas, la cual se muestra a continuación.



y para presiones intermedias, la cual se muestra a continuación.



## Considerar como Gas Ideal

Es importante saber que, bajo ciertas condiciones, vamos a poder considerar gases reales como ideales, bajo los siguientes criterios,

$$P \ll P_{cr} \implies P_r \ll 1 \quad T \gg T_{cr} \implies T_r \gg 1$$

es decir, cuando la presión es mucho menor que la presión crítica, y cuando la temperatura es mucho mayor que la temperatura crítica. En este caso, el factor de compresibilidad se puede despreciar, y se puede usar la ecuación de estado de gases ideales.

### Factor de Compresibilidad - Ocupar la Carta

En las cartas, tenemos el factor  $Z$  a la izquierda, la presión reducida  $P_r$  en la parte inferior, y la temperatura  $T_r$  como las líneas de contorno. Para presiones menores a la presión crítica, podemos ocupar la carta pequeña dentro de la carta, donde las líneas de contorno ahora son  $v_R$ .

De estas opciones de cartas, si tenemos 2 de las 3 variables, podemos obtener la tercera aproximando un punto en la carta. De aquí, podríamos ocupar

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

para poder obtener otras variables.



## Procesos Politrópicos

Los procesos politrópicos son aquellos que se producen en un sistema cerrado, donde la presión y el volumen cambian de manera simultánea. Estos procesos se pueden describir mediante la siguiente ecuación:

$$PV^n = C \quad \text{o} \quad P_1 V_1^n = P_2 V_2^n,$$

donde  $C$  y  $n$  son constantes, y donde  $n$  depende del tipo de proceso que se esté llevando a cabo. En este tipo de procesos, el trabajo se puede calcular como:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = C \cdot \frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n}, \quad n \neq 1.$$

Si  $n = 1$ , entonces es un gas ideal en proceso isotérmico.

### Caso especial - Proceso Adiabático de gas ideal

Para gases ideales, un proceso adiabático cumple con las siguientes relaciones:

$$PV^\gamma = C \quad \text{y} \quad TV^{\gamma-1} = C,$$

con  $C$  una constante, y  $\gamma$  el índice adiabático, el cual se definirá posteriormente.

## Balance de Energía

De forma general, podemos describir la energía total transferida en un sistema a partir de:

$$E = Q + W + \sum_{i=1}^n E_m, \quad (4.1)$$

siendo  $Q$  el calor,  $W_{in}$  el trabajo, y  $E_{in, \text{neto}}$  y la energía por flujo másico. Algo muy importante que recalcar es que cualquiera de éstos puede ser negativo, ya que puede salir también energía.

Esto también se puede ver de manera **diferencial**, donde ahora tendremos **flujos** de energía ya que estaremos derivando con respecto al **tiempo**:

$$\dot{E} = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{i=1}^n \dot{E}_m. \quad (4.2)$$

Con esto, nosotros podemos determinar que el balance de energía en un fluido (al que llamaremos **volumen de control**), de manera de diferencias y de manera diferencial, es:

$$\begin{aligned} \Delta E_{vc} &= E_{\text{entrada}} - E_{\text{salida}} \\ \dot{E}_{vc} &= \dot{E}_{\text{entrada}} - \dot{E}_{\text{salida}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

### Balance de Energía - Régimen Estacionario

Si es que nosotros tenemos un "régimen estacionario" o se llega a una "condición estable", significa que ya no hay transferencia de energía, y por tanto:

$$\dot{E} = 0$$

Al estar nosotros interesados en lo macroscópico (no nos interesan las energías dentro de los mismos átomos, o de electrones), una variación en la energía de un sistema va a depender de: energía **interna**  $U$ , energía **cinética**  $E_c$  y energía **potencial**  $E_p$ :

$$\Delta E_{vc} = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p \quad (4.4)$$

#### Balance de Energía - Energía cinética y potencial

Si es que no se nos dice explícitamente que hay una variación de altura o de velocidad del sistema, **vamos a despreciarlo**:

$$\Delta E_c = \Delta E_p = 0 \quad \text{en la mayoría de los casos}$$

## Primera Ley de la Termodinámica

Recordemos que la primera ley enuncia que

*La energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma*

Por tanto, tendremos la variación de energía interna  $\Delta U$  tiene que provenir únicamente por calor, trabajo, y/o flujo de masa. Para el caso que el sistema sea **cerrado**, donde no hay flujo de masa, se tiene:

$$\Delta U = Q - W_{out} = Q + W_{int} \quad (4.5)$$

Lo cual también se puede ver de manera diferencial como:

$$\dot{U} = \dot{Q} - \dot{W}_{out} = \dot{Q} + \dot{W}_{int}$$

En sistema abierto, por otro lado, tenemos que tener en cuenta el flujo másico:

$$\Delta U = (Q_{in} - Q_{out}) + (W_{in} - W_{out}) + (E_{m, in} - E_{m, out}) \quad (4.6)$$

## Primera Ley y Gases Ideal

En un gas ideal, la cantidad de calor transferida por un cambio  $\Delta T$  se puede modelar como:

$$\begin{aligned} \text{Proceso Isocórico:} \quad Q &= mc_v \Delta T & c_v &= \frac{G}{2} \mathcal{R} \\ \text{Proceso Isobárico:} \quad Q &= mc_p \Delta T & c_p &= \frac{G+2}{2} \mathcal{R} \end{aligned}$$

donde  $\mathcal{R}$  es la constante del gas,  $G$  el número de grados de libertad de la molécula ( $G = 3$  para monoatómicas, y  $G = 5$  para diatómicas), y  $c_v$  y  $c_p$  son las capacidades caloríficas a volumen constante y presión constante, respectivamente. Además, de acá, podemos definir el **índice adiabático** como:

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

## Entalpía en Fluidos

Recordemos que la entalpía se puede definir como:

$$H = U + PV =$$
$$h = u + Pv = u + \mathcal{R}T$$

teniendo que  $u = u(T)$  y por tanto  $h = h(T)$ , a partir de las definiciones de los calores específicos se pueden llegar a las siguientes ecuaciones:

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1)$$
$$h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$$

para un proceso isocórico y un proceso isobárico, respectivamente. De la definición de entalpía específica, de manera diferencial, también se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$c_p - c_v = \mathcal{R},$$

con  $\mathcal{R}$  la constante del gas.