



Resumen Ayudantía 6

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:

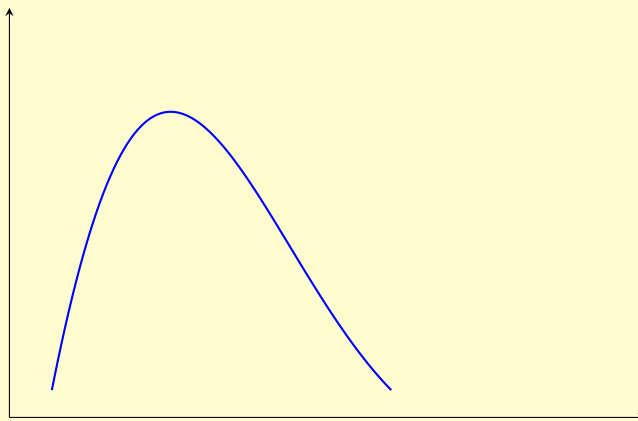
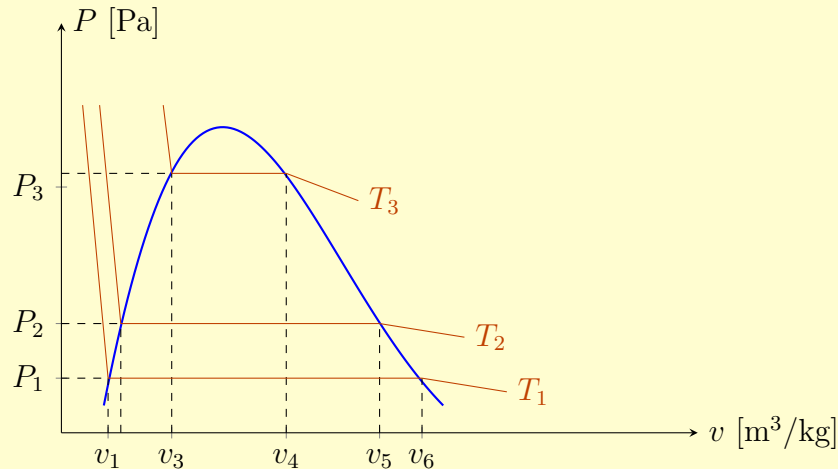


Figure 1: Curva de saturación

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:

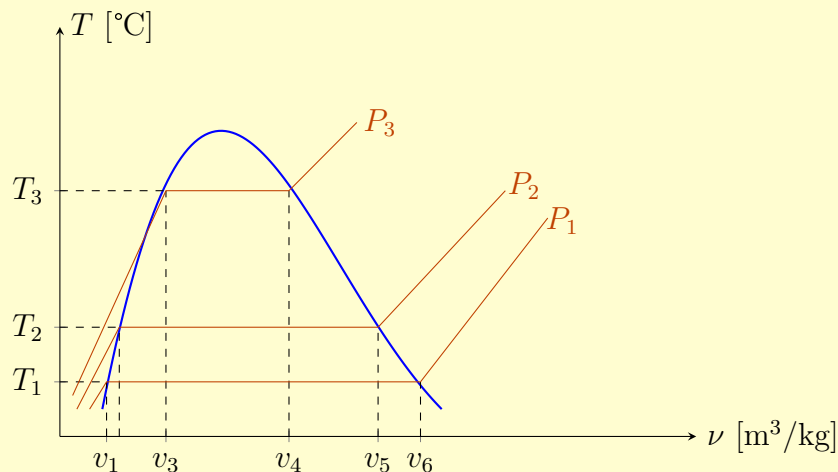
1.3.1 Diagrama P-v

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, $kJ/kg \cdot K$		
		Líqu. sat., v_f	Vapor sat., v_g	Líqu. sat., u_f	Evap., u_{fg}	Vapor sat., u_g	Líqu. sat., h_f	Evap., h_{fg}	Vapor sat., h_g	Líqu. 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.

Derivaciones de la ecuación de estado

Si es que tenemos un gas ideal que pasó por un proceso termodinámico de un estado 1 a un estado 2, donde **no hay variación de masa**, entonces se debe cumplir:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \iff \frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2}.$$

Éstas ecuaciones serán la base para las ecuaciones de procesos con alguna variables constante.

Isobárico

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \iff \frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}.$$

Isocórico

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

Isotérmico

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \iff P_1 v_1 = P_2 v_2.$$