

UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 7: Diagramas Termodinámicos Generalizados

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Diagramas termodinámicos generalizados

Dan una representación gráfica de los procesos. Un diagrama de cualquier tipo es una representación gráfica de uno o mas conjuntos de datos numéricos organizados en forma de tabla. Es sabido que la representación gráfica tiene mucho mas capacidad de síntesis y de “llegada” que largos párrafos de texto. Uno puede ver de un vistazo muchas mas cosas y obtiene una imagen mental mucho mas completa que con una tabla o con una descripción puramente verbal.

En Termodinámica se hace uso casi permanente de diagramas o gráficos, que incluso se usan para cálculos computacionales.

Existen muchísimos diagramas de propiedades termodinámicas. Los más comunes se basan en propiedades P-V-T o sea propiedades de estado. Otros usan mezclas de propiedades de estado y otras propiedades como la entalpía, la energía interna o la entropía.

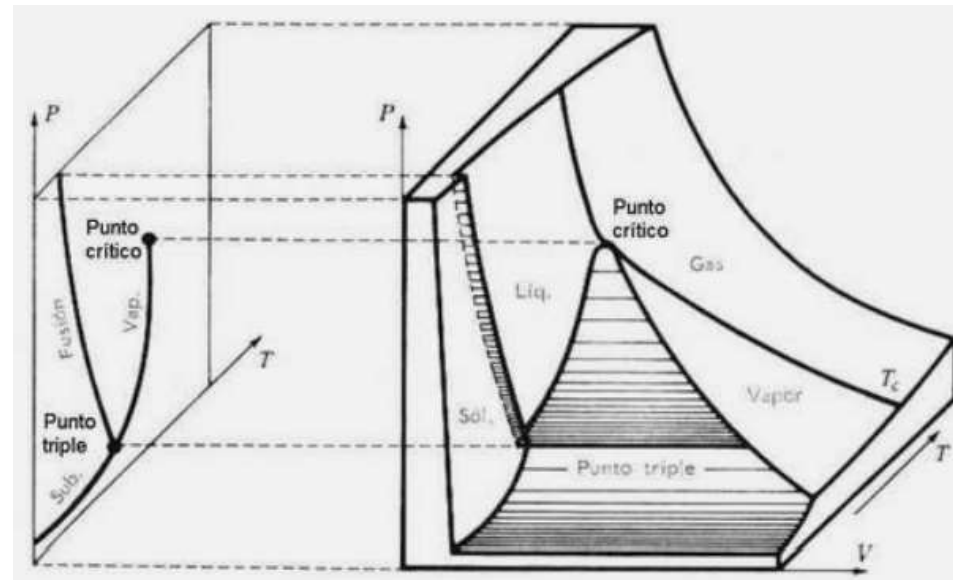
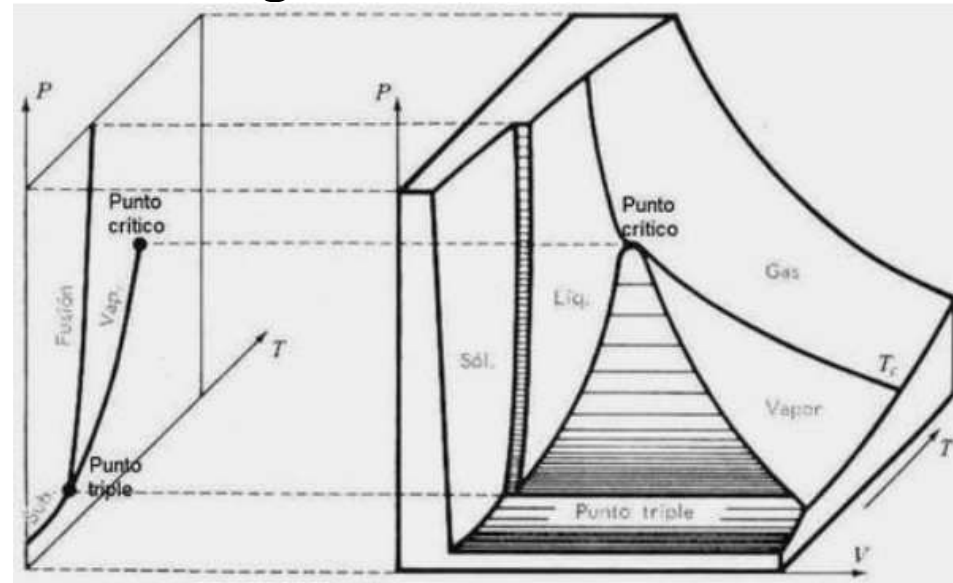
Existen dos tipos de diagramas termodinámicos. Dado que no se puede definir el estado de un sistema si no se fijan valores de los tres parámetros de estado, en realidad solo existe un tipo: el diagrama de tres ejes o tridimensional. Los diagramas planos se obtienen tomando planos paralelos a uno de los planos diedros, y trazando curvas paramétricas para valores definidos del tercer eje.

Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama termodinámico P-V-T de tres ejes

El diagrama termodinámico de tres ejes resume las propiedades P-V-T de una sustancia pura. Se trata de un diagrama en el que se define una superficie en un sistema de ejes coordenados presión-volumen-temperatura. La superficie tiene zonas en las que solo existe una fase, y zonas de coexistencia de dos fases. La única condición en la que coexisten tres fases no es una zona, sino una delgada línea que delimita dos zonas en las que coexisten dos fases.

En la primer figura vemos el diagrama de superficie P-V-T de una sustancia que se contrae al solidificarse. En este tipo de sustancias, el sólido es mas denso que el líquido. En una mezcla sólido-líquido tiende a irse al fondo del recipiente. Estas sustancias son mucho mas abundantes en la naturaleza que las que se dilatan al solidificarse.



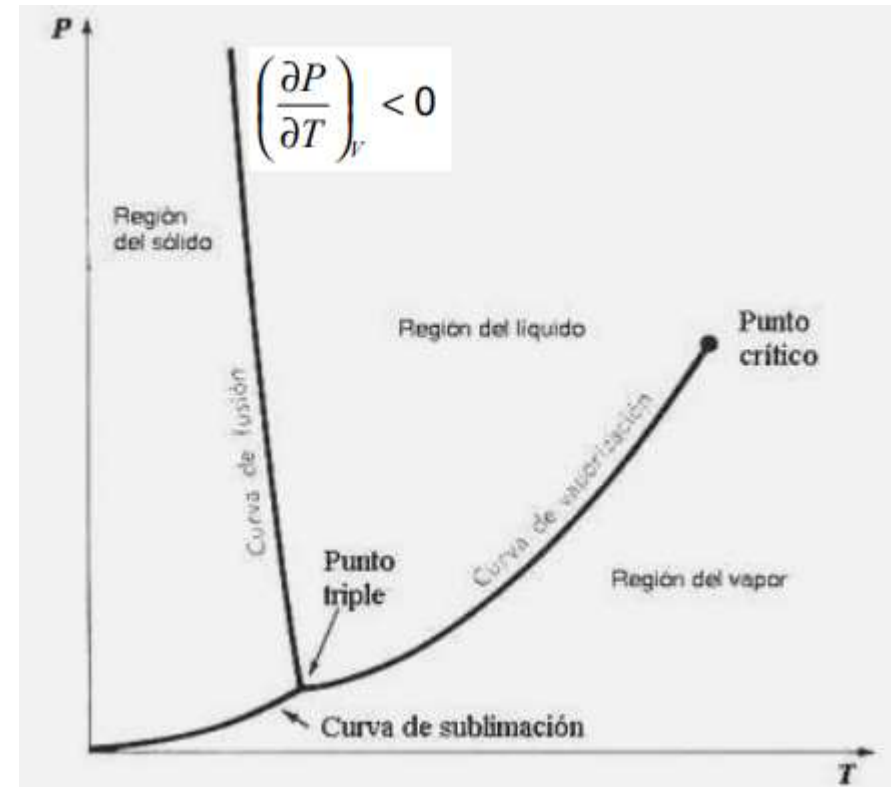
Diagramas termodinámicos generalizados

Diagramas termodinámicos P-V-T de dos ejes

Los diagramas de dos ejes no son mas que proyecciones de la superficie tridimensional sobre uno de los planos.

Diagrama presión-temperatura

En el plano P-T obtenemos el siguiente gráfico por proyección de la superficie P-V-T para una sustancia tal como el agua, que se expande al congelarse. Los puntos que representan la coexistencia de dos fases son los que forman las curvas que vemos en el diagrama. La curva de fusión contiene los puntos de coexistencia de las fases sólido y líquido. La curva de vaporización contiene los puntos en los que coexisten las fases líquido y vapor. La curva de sublimación contiene los puntos en los que coexisten las fases sólido y vapor. El punto triple representa el único punto en el que coexisten las tres fases.

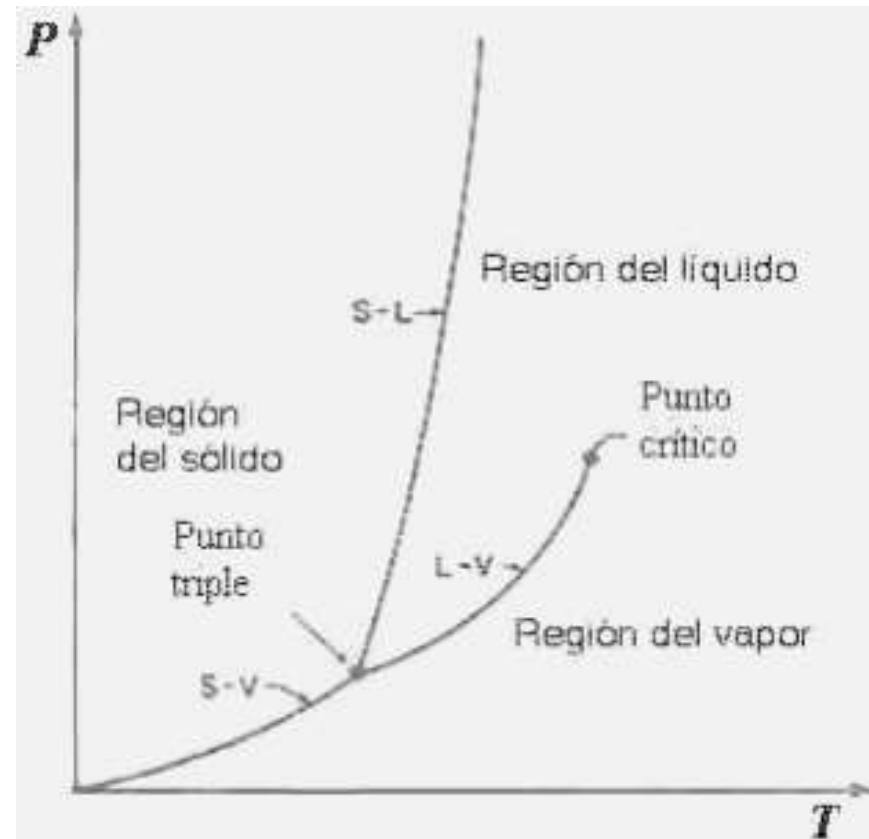


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama presión-temperatura

En la mayor parte de las sustancias puras esto no sucede, porque se contraen al solidificarse. Es decir, el sólido tiene mayor densidad que el líquido y por supuesto no flota. La gran mayoría de las sustancias orgánicas tienen este comportamiento. Como se puede observar, en este caso la pendiente de la curva de fusión es positiva, lo que permite deducir que el sólido se contrae al solidificarse.

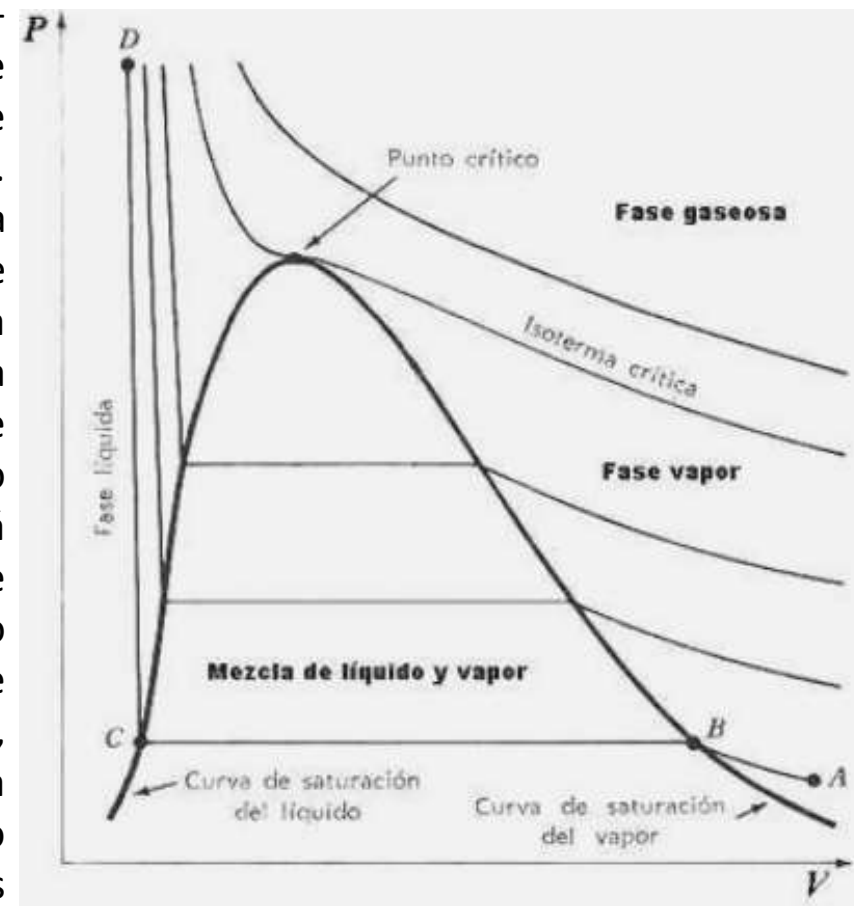
En ambos diagramas se tiene un punto máximo en la curva de vaporización. Este es el punto crítico. En la curva de fusión, en cambio, la evidencia experimental disponible no parece indicar que exista un máximo, por lo que se piensa que esa curva se extiende en forma indefinida. Algo similar puede decirse de la posible existencia de un mínimo en la curva de sublimación. En ninguno de los dos casos podemos deducir nada de la teoría respecto a la existencia de máximos o mínimos.



Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama presión-volumen

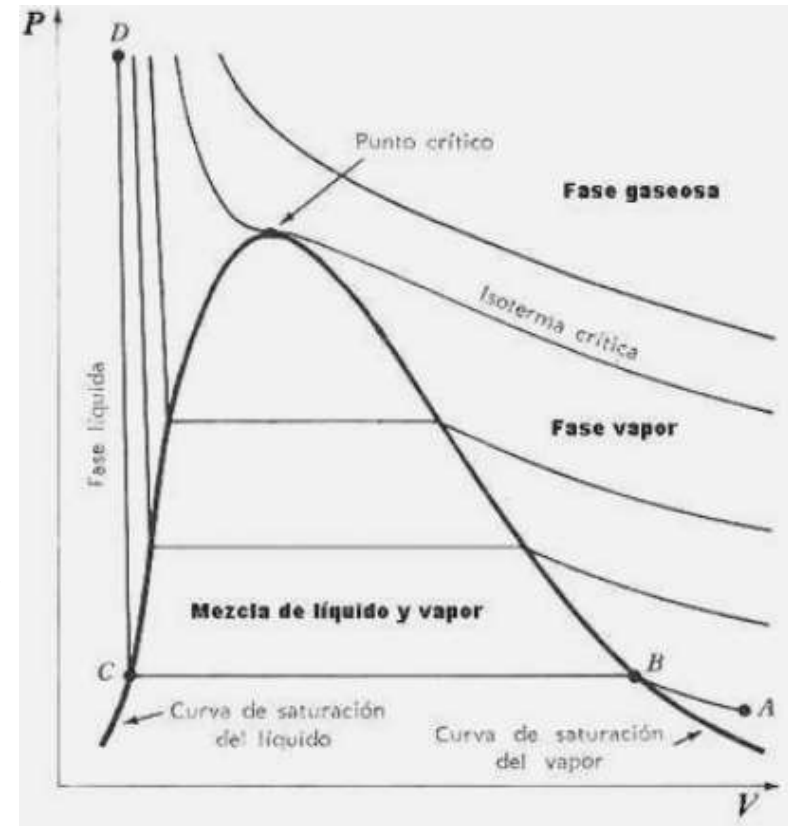
Otro diagrama muy conocido es el diagrama presión-volumen o P-V. Hemos seguido la convención que establece que por encima de la isoterma crítica se encuentra la fase gaseosa y por debajo la fase vapor. La curva de saturación del líquido (también llamada curva de puntos de burbuja) separa la fase líquida de la zona de coexistencia de fase líquida y vapor. La curva de saturación del vapor (también llamada curva de puntos de rocío) separa la zona de coexistencia de fase líquida y vapor de la fase vapor. Cualquier estado en el que comienza un cambio de fase se dice que está saturado. Por eso estas curvas se llaman de saturación. El vapor que se encuentra en equilibrio con su líquido (es decir, dentro de la zona de coexistencia de fases) se suele llamar vapor húmedo, mientras que el vapor situado a la derecha de la curva de puntos de rocío se denomina vapor recalentado o vapor seco. El vapor que está sobre la curva de puntos de rocío se suele llamar vapor saturado seco.



Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama presión-volumen

Supongamos por ejemplo que tenemos un sistema cuyo estado corresponde al punto A del diagrama. Se comienza a comprimir el vapor hasta el punto B en el que comienza a aparecer algo de líquido en el seno del vapor, en forma de finas gotitas, como una niebla. La cantidad y tamaño de las gotitas aumenta a medida que progresa la compresión, a lo largo de la trayectoria desde el punto B hasta el punto C. En este punto todo el vapor se ha convertido en líquido. A partir de allí, por mas que se aplique mayor presión no se consigue disminuir el volumen del líquido, debido a que el coeficiente de compresibilidad isotérmica de los líquidos es muy pequeño. Por ese motivo, la curva CD es prácticamente vertical. Si nos ubicamos en un punto sobre la curva del líquido saturado lo que tenemos es líquido puro a su temperatura de ebullición. A este líquido se lo suele llamar líquido saturado.



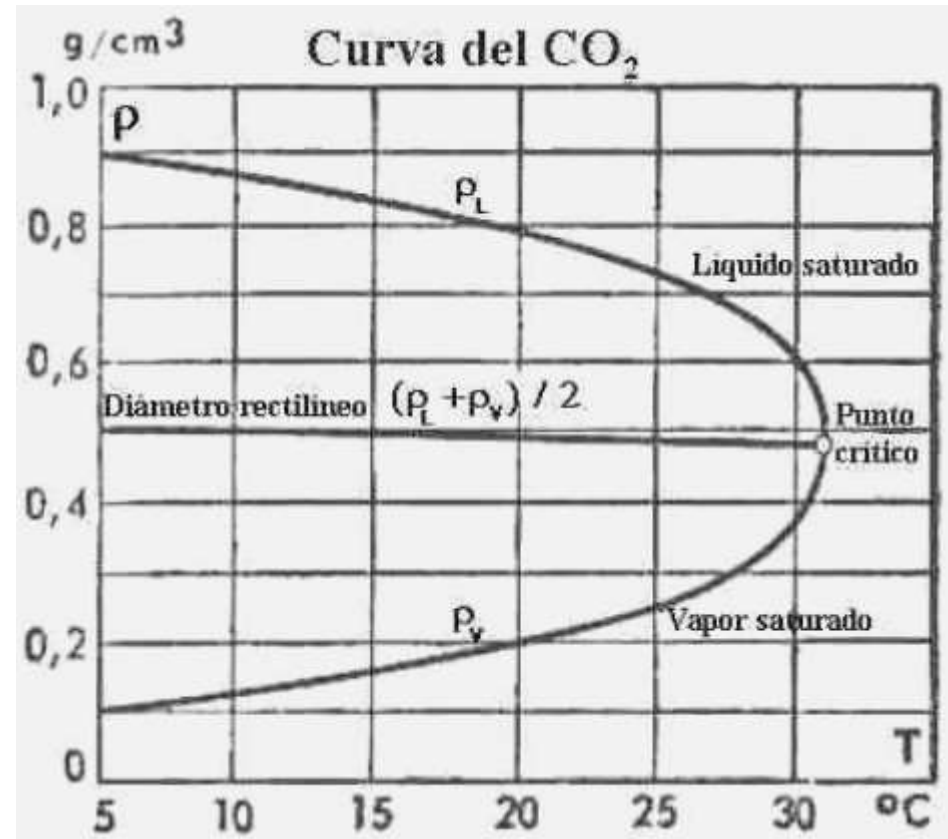
Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama densidad-temperatura

El diagrama ρ - T se suele dibujar con la densidad en el eje de ordenadas. Quedan definidas dos curvas: la superior corresponde al líquido saturado, y la inferior al vapor saturado.

Dos investigadores franceses descubrieron una ley empírica que relaciona las densidades de líquido y vapor saturados que se conoce como “ley del diámetro rectilíneo” o de Cailletet y Mathias. Esta regla establece la dependencia del promedio aritmético de las densidades de líquido y vapor con la temperatura. Esta dependencia es lineal. La recta dibujada de este modo en el plano ρ - T se suele llamar “diámetro rectilíneo”

La recta que representa al diámetro rectilíneo se puede prolongar hasta el punto crítico, y esta extrapolación proporciona un valor estimado de densidad crítica. No obstante, existe tal discrepancia entre distintos valores obtenidos por este y otros métodos, que los datos de volumen o densidad críticos se consideran menos confiables que los de presión o temperatura.

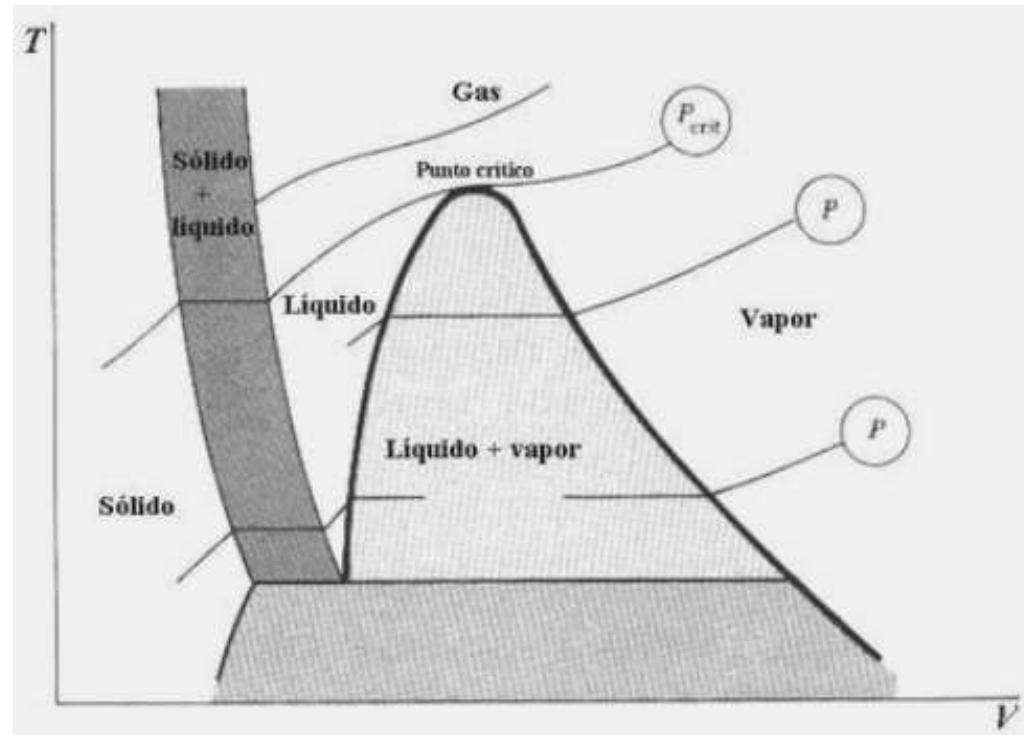


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama temperatura-volumen

Este diagrama deriva del anterior pero tiene un aspecto completamente distinto, por eso lo tratamos por separado. Es posible obtenerlo a partir de la superficie P-V-T proyectándola sobre el plano T-V. Es comparativamente menos usado que los anteriores.

Este diagrama, al igual que los anteriores, presenta la curva de campana que contiene la zona de coexistencia de fases. Podemos apreciar las zonas de sólido, de coexistencia de sólido y líquido, de líquido, de coexistencia de líquido y vapor, y de vapor. Por encima de la isobara crítica (curva de presión constante) está la zona de gas.

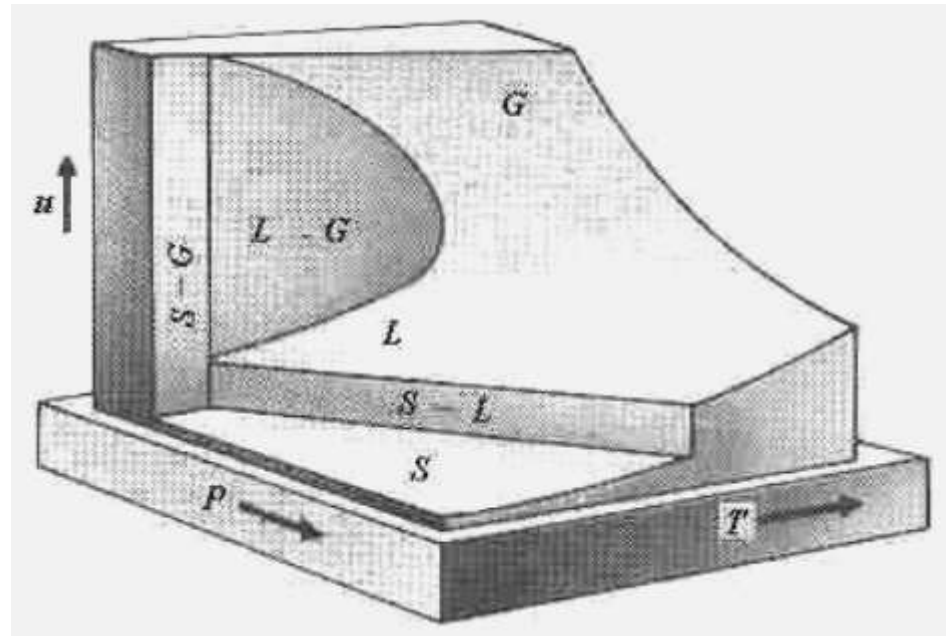


Diagramas termodinámicos generalizados

Otros diagramas termodinámicos

Además de los diagramas P-V-T existen otros diagramas que usan propiedades distintas, como la energía interna U , la entropía S y la entalpía H

Se observa un diagrama U-P-T, relativamente poco usado, que muestra la estructura típica de un diagrama de superficie termodinámica en tres ejes. Se pueden identificar las zonas de coexistencia de fases, y las zonas de sólido, líquido y vapor. El diagrama es similar a una superficie P-V-T, con la diferencia de que está girado y se observa desde una perspectiva distinta.

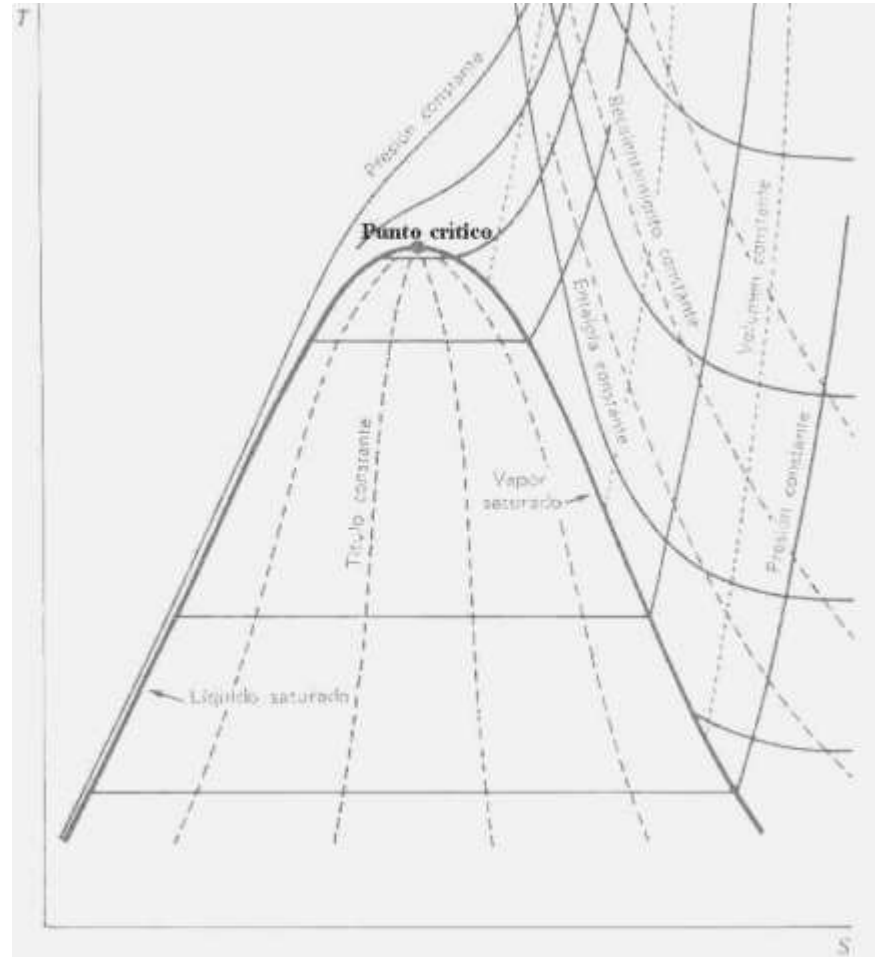


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama temperatura-entropía

El diagrama T-S se usa para cálculos técnicos aproximados y para visualizar las transformaciones que sufre un fluido de trabajo operando en ciertos procesos.

Nótese el parecido con el diagrama P-V. La figura es muy similar. Una característica útil de este diagrama, que también se puede ver en otros en los que aparece la zona de coexistencia de fases, es la presencia de curvas de título constante

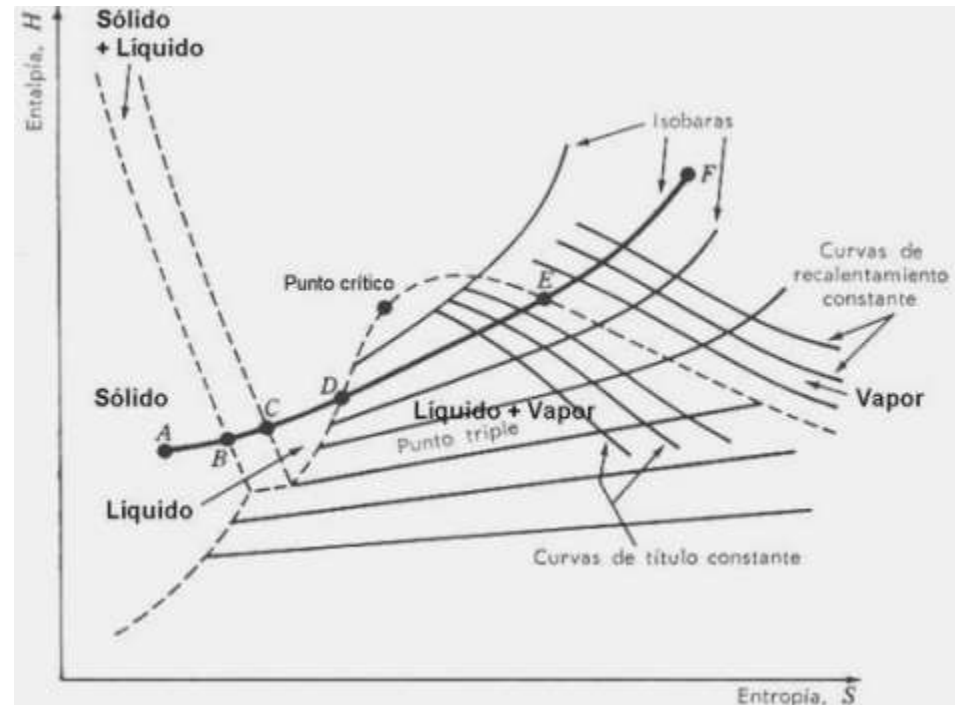


Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama entalpía-entropía o de Mollier

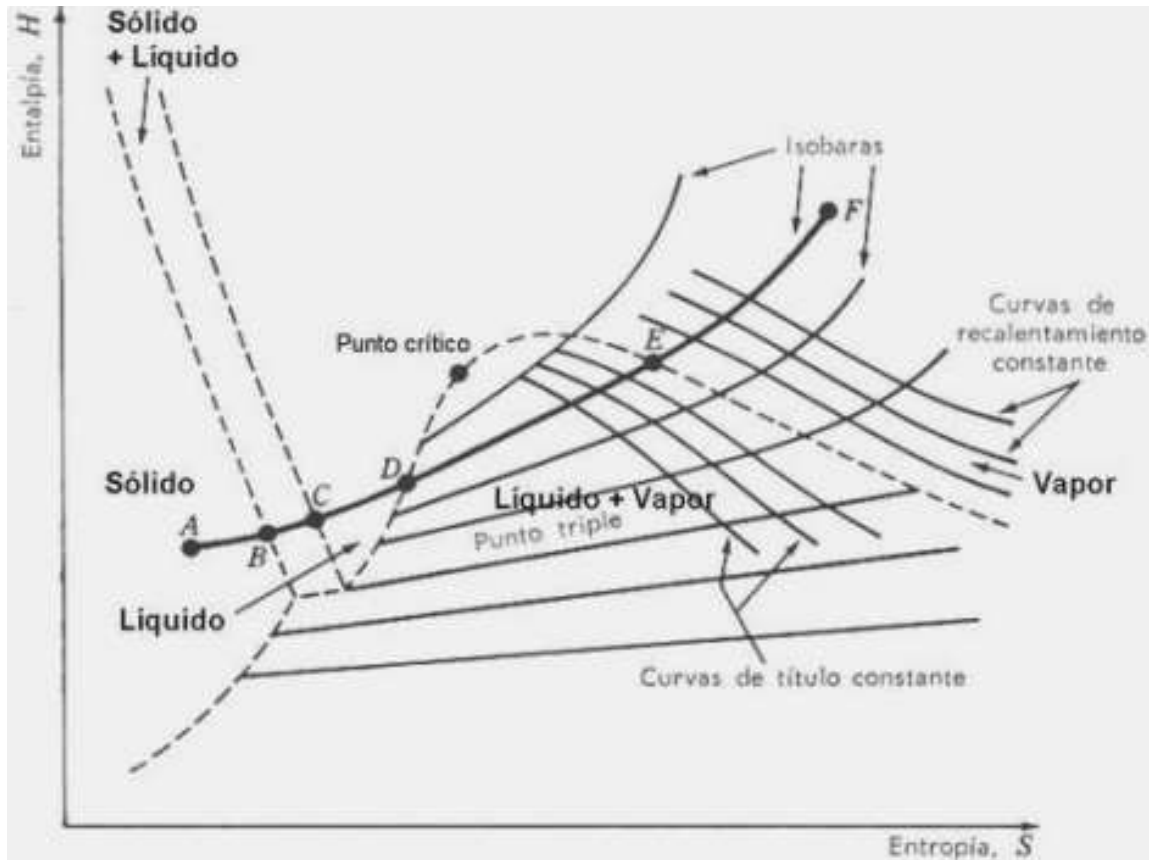
El diagrama entalpía-entropía, también conocido como diagrama de Mollier, tiene diversas aplicaciones técnicas. Es muy usado para estimar la entalpía de sustancias puras, y de las mezclas de sustancias que se encuentran con mayor frecuencia en Ingeniería.

Se pueden definir cinco zonas en el diagrama. A la izquierda está la zona que describe el estado sólido, separada de la zona de coexistencia de fases sólido-líquido por una curva en línea cortada que pasa por el punto B. A su derecha la zona de líquido y la curva en línea cortada que pasa por el punto D separa la zona de líquido de la zona de coexistencia de fases líquido-vapor. Esta se encuentra separada de la zona de vapor por la curva en línea cortada que pasa por el punto E.



Por lo general figuran en este diagrama las curvas que corresponden a las evoluciones a presión constante (isobaras), las de sobrecalentamiento constante, y las de título constante. Las curvas de sobrecalentamiento constante representan el lugar común de todos los estados del sistema en los que la temperatura excede de la de saturación en un valor fijo.

Diagramas termodinámicos generalizados



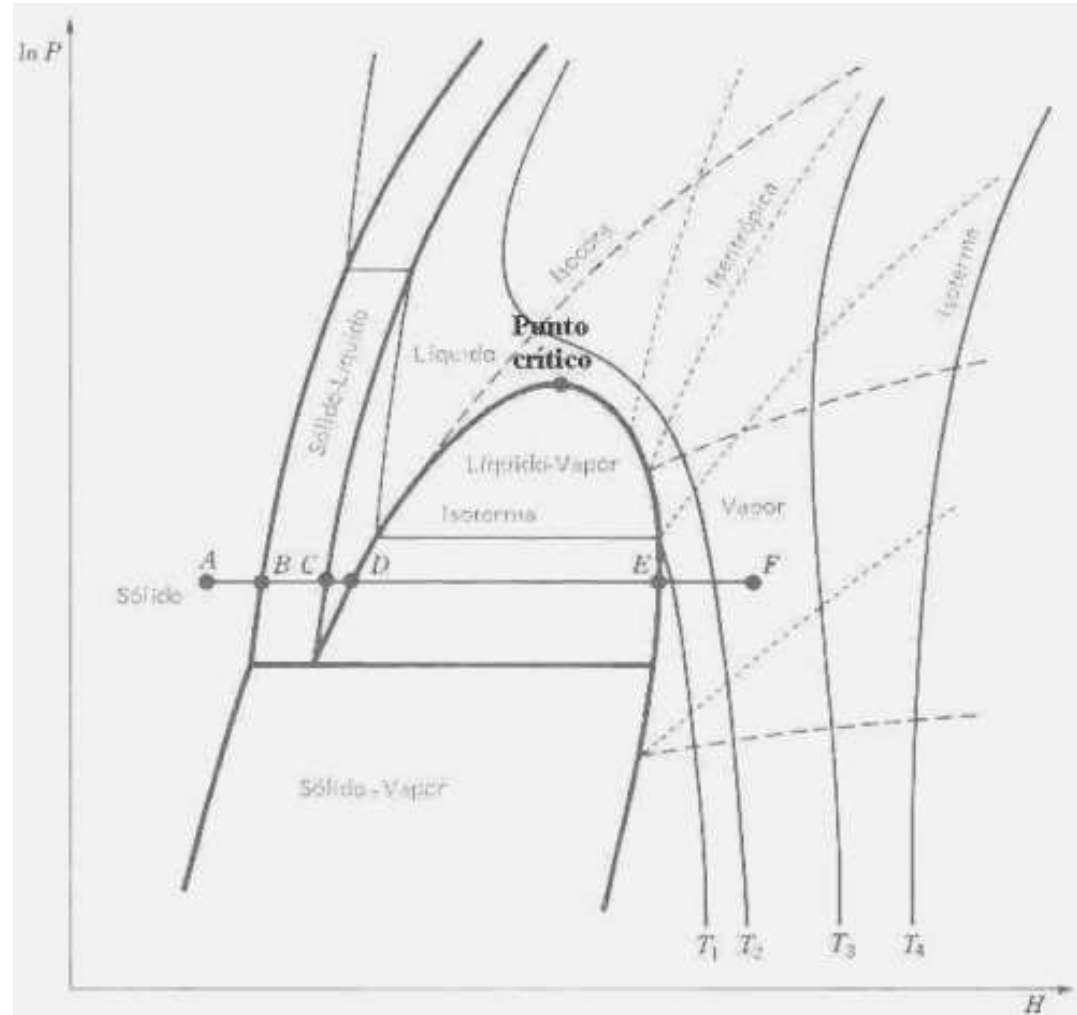
Supongamos que se tiene hielo cuyo estado se representa por el punto A en la zona del sólido. Si se calienta a presión constante se alcanza la curva de fusión en el punto B y si se sigue calentando se alcanza la curva de puntos de burbuja en el punto D. Si continuamos calentando se alcanza la curva de puntos de rocío en el punto E. A partir de ese punto y hasta el F el proceso produce vapor recalentado. Normalmente la zona de sólido no tiene aplicación, de manera que el diagrama usado para cálculos técnicos tiene el origen de coordenadas aproximadamente en donde está el punto D.

Diagramas termodinámicos generalizados

Diagrama logaritmo de la presión-entalpía

El diagrama P-H se suele construir tomando escala logarítmica en el eje de ordenadas, donde de ordinario está la presión; por eso se suele denominar de ese modo. Encuentra mucho uso en cálculos técnicos aproximados, particularmente de ciclos frigoríficos y procesos que involucran licuación de gases.

Es posible seguir una evolución isobárica desde el punto A, situado en la zona del sólido, hasta B sobre la curva de sólido-líquido, luego hasta C sobre la curva de solidificación, en D está sobre la curva de líquido saturado, en E se encuentra sobre la curva de vapor saturado, y en F en la zona de vapor recalentado. Como en el caso del diagrama de Mollier, los diagramas P-H usados en Ingeniería omiten la zona de coexistencia de fases sólido-vapor, ya que no tiene aplicación en cálculos técnicos.



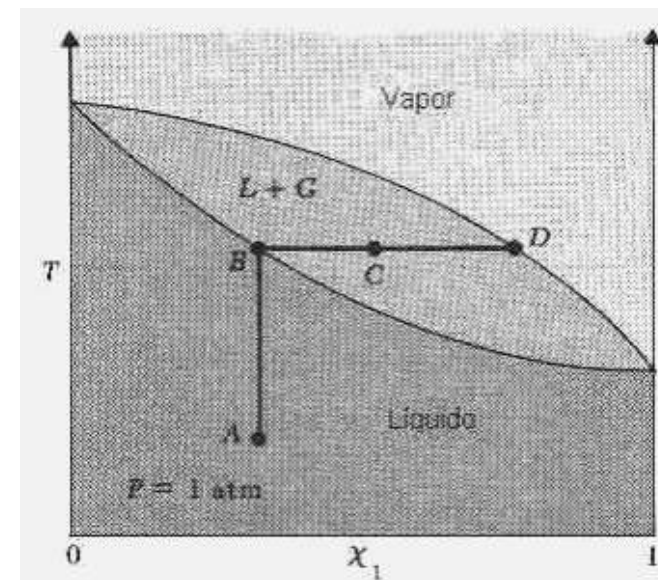
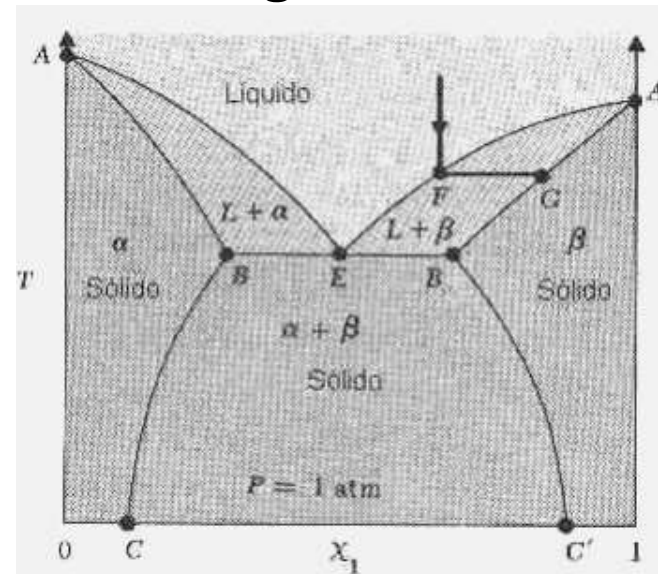
Diagramas termodinámicos generalizados

Diagramas de composición variable

La variación de la composición se encuentra en una variedad de procesos de la realidad. En cualquier proceso que involucre una mezcla la única forma de representar las transformaciones que experimenta el sistema es tomando en cuenta la composición, porque todas esas transformaciones inevitablemente producen cambios de composición. Se pueden distinguir tres tipos de diagramas en función de la composición. Una clase son los llamados diagramas de fase, en los que se representan los cambios de fase que se producen como consecuencia de los cambios de composición que se producen al variar alguna propiedad de estado. A continuación vemos dos diagramas de fase.

<https://youtu.be/KNOn72fgXHg>

DIAGRAMAS TERMODINAMICOS 12:25



UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza