

Termodinámica
FIS1523-4

Tema #4
Sustancias Puras y
Tablas Termodinámicas

Sustancias Puras y Tablas Termodinámicas

CAPÍTULO

3

PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

Este capítulo comienza con la introducción del concepto de *sustancia pura* y el análisis de la física en los procesos de cambio de fase. Luego, se ilustran varios diagramas de propiedades y las superficies *P-v-T* de sustancias puras. Una vez demostrado el uso de las tablas de propiedades, se estudia la sustancia hipotética *gas ideal* y la *ecuación de estado de gas ideal*. Se introduce el *factor de compresibilidad* que toma en cuenta la desviación de los gases reales en su comportamiento respecto del de un gas ideal, y se presentan algunas de las ecuaciones de estado más conocidas, como la de Van der Waals, Beattie-Bridgeman y Benedict-Webb-Rubin.

OBJETIVOS

En el capítulo 3, los objetivos son:

- Introducir el concepto de sustancia pura.
- Estudiar la física de los procesos de cambio de fase.
- Ilustrar los diagramas de propiedades *P-v*, *T-v* y *P-T*, y las superficies *P-v-T* de sustancias puras.

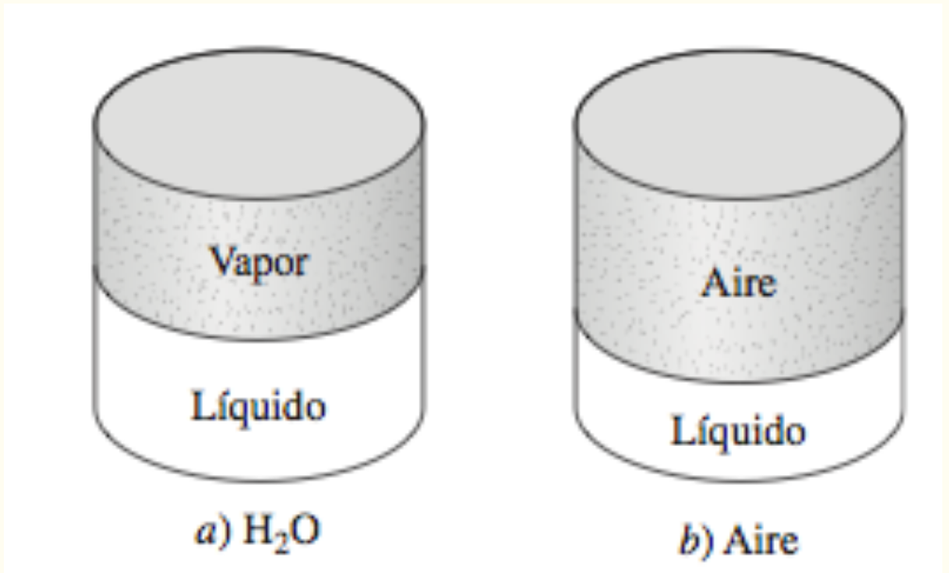
(Nota: como mencionado anteriormente, la meta es aprender a manejar otras sustancias que no sean sólo gases ideales)

Sustancias Puras

Una sustancia que tiene una composición química fija en cualquier parte se denomina "sustancia pura"

Ejemplos? agua, nitrógeno, helio, CO_2, … etc

¿Una sustancia pura tiene que estar conformada por un solo elemento o compuesto? No



a) H_2O *b*) Aire

FIGURA 3-2

Una mezcla de agua líquida y gaseosa es una sustancia pura, pero una mezcla de aire líquido y gaseoso no lo es.

(Nota: a veces se usa una diferente definición de substancia pura en química)

Más ejemplos



agua y aceite no son una sustancia pura



aire en estado gaseoso, a pesar de estar hecho de muchos compuestos, sí se considera una sustancia pura (en termodinámica)

Fases de Una Sustancia Pura

¿Qué es una fase?

En general se usa para denominar un estado de la materia, es decir un estado en el que se puede encontrar la materia y que tiene que ver con el acomodo de las moleculas



Fases de Una Sustancia Pura

¿Cúales son los principales estados de la materia?

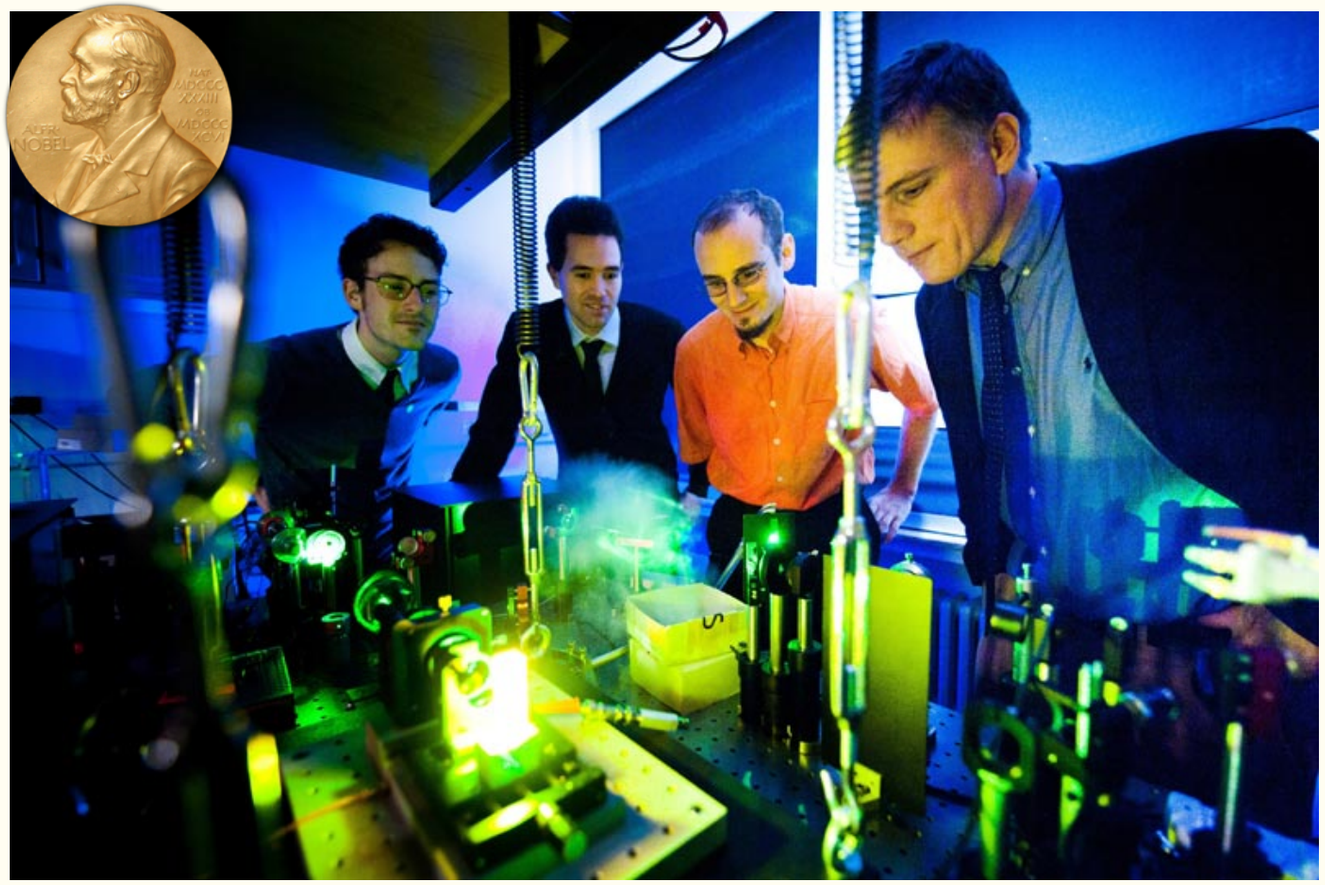


¿Cúal es el más abundante en el Universo? ¡Plasma!

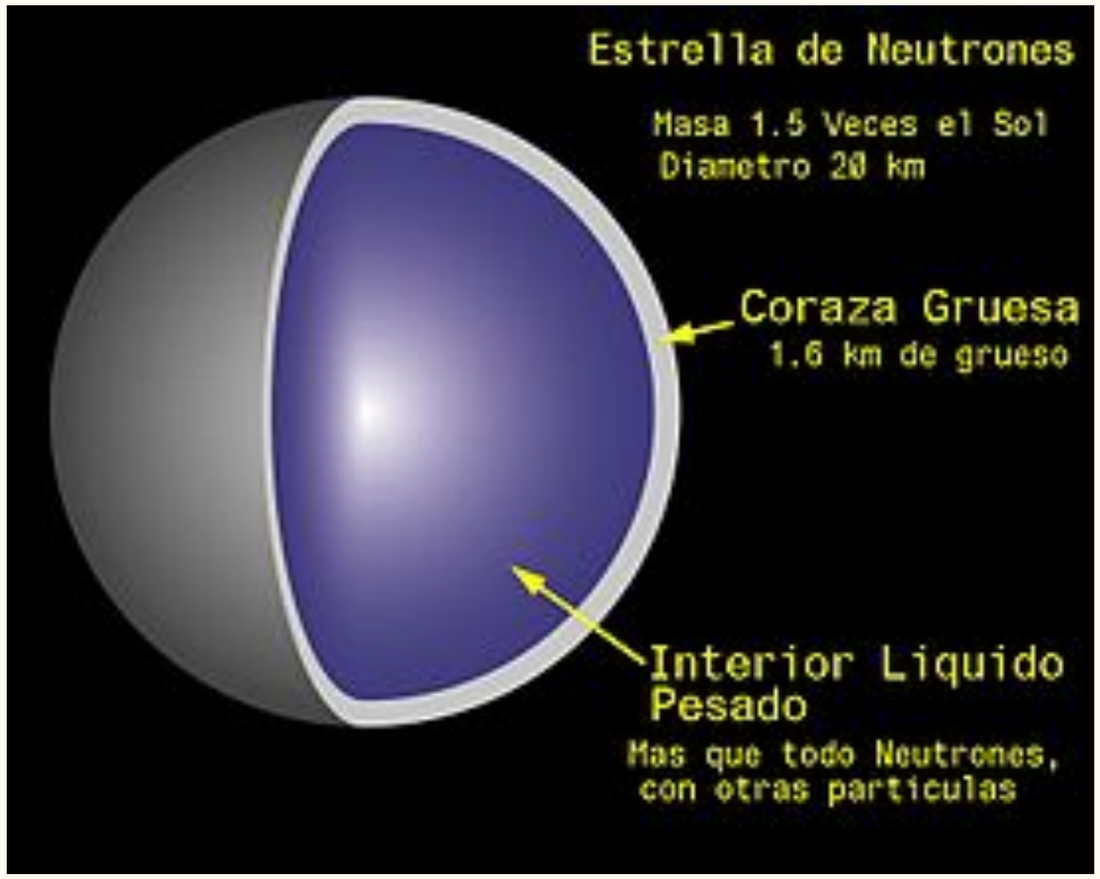
Fases de Una Sustancia Pura

¿Existen otros?

Condensado de Bose-Einstein



“Neutron Degenerate Matter”



Y hay más… pero en este curso nos concentraremos en sólidos, líquidos, y gases (y sobre todo en los últimos dos)

"sub-fases"

Incluso a veces una sustancia puede tener varias fases dentro de la principal. ¿Ejemplo?

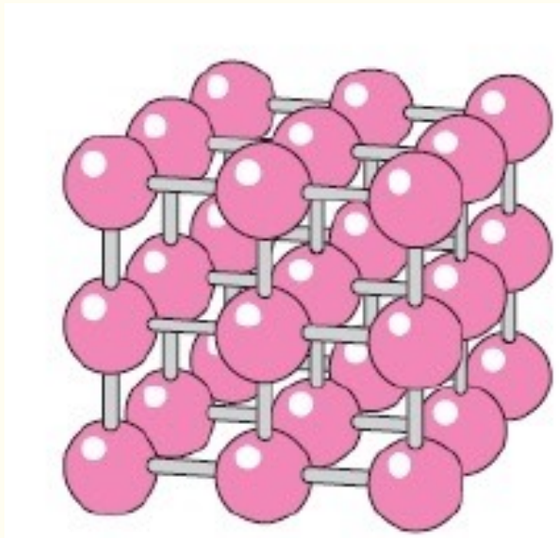




En ambos casos se trata de carbono sólido, pero el ordenamiento molecular es diferente en cada caso.

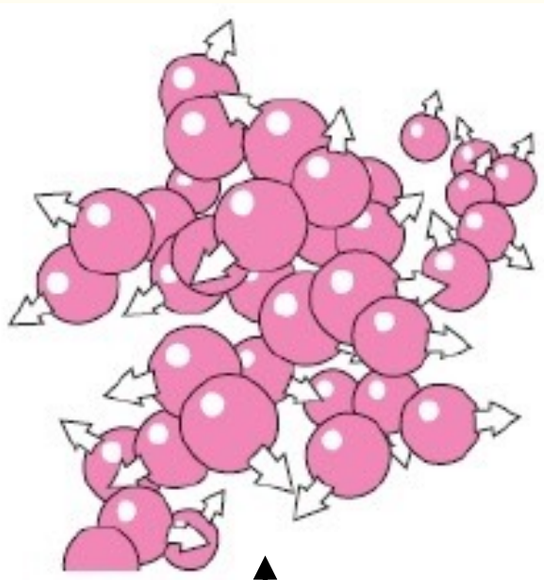
¿Cuál es la diferencia entre fases?

Respuesta: el ordenamiento de las moléculas



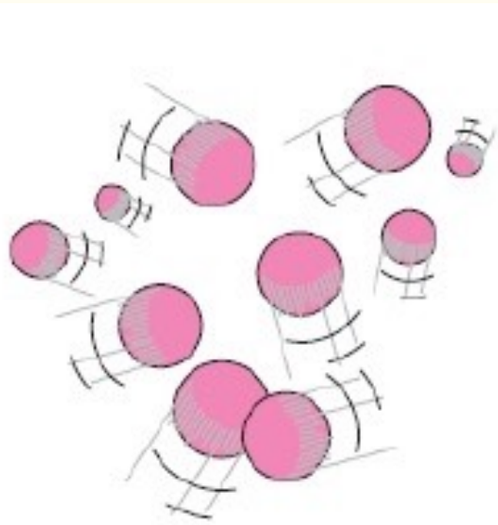
Sólido

Patrón ordenado y cíclico. Enlaces no se rompen.



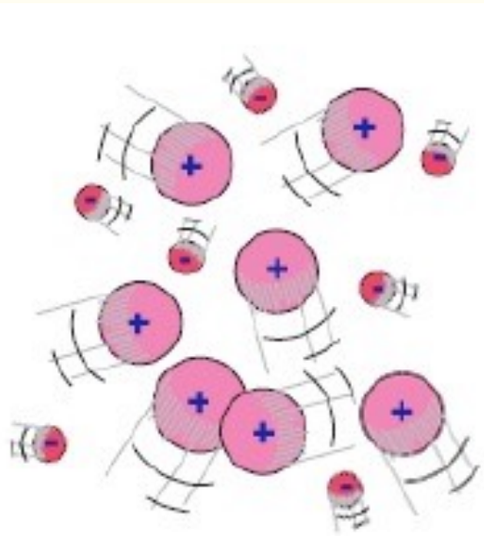
Líquido

Separaciones similares a un sólido, pero desorden. Enlaces se forman y rompen constantemente



Gas

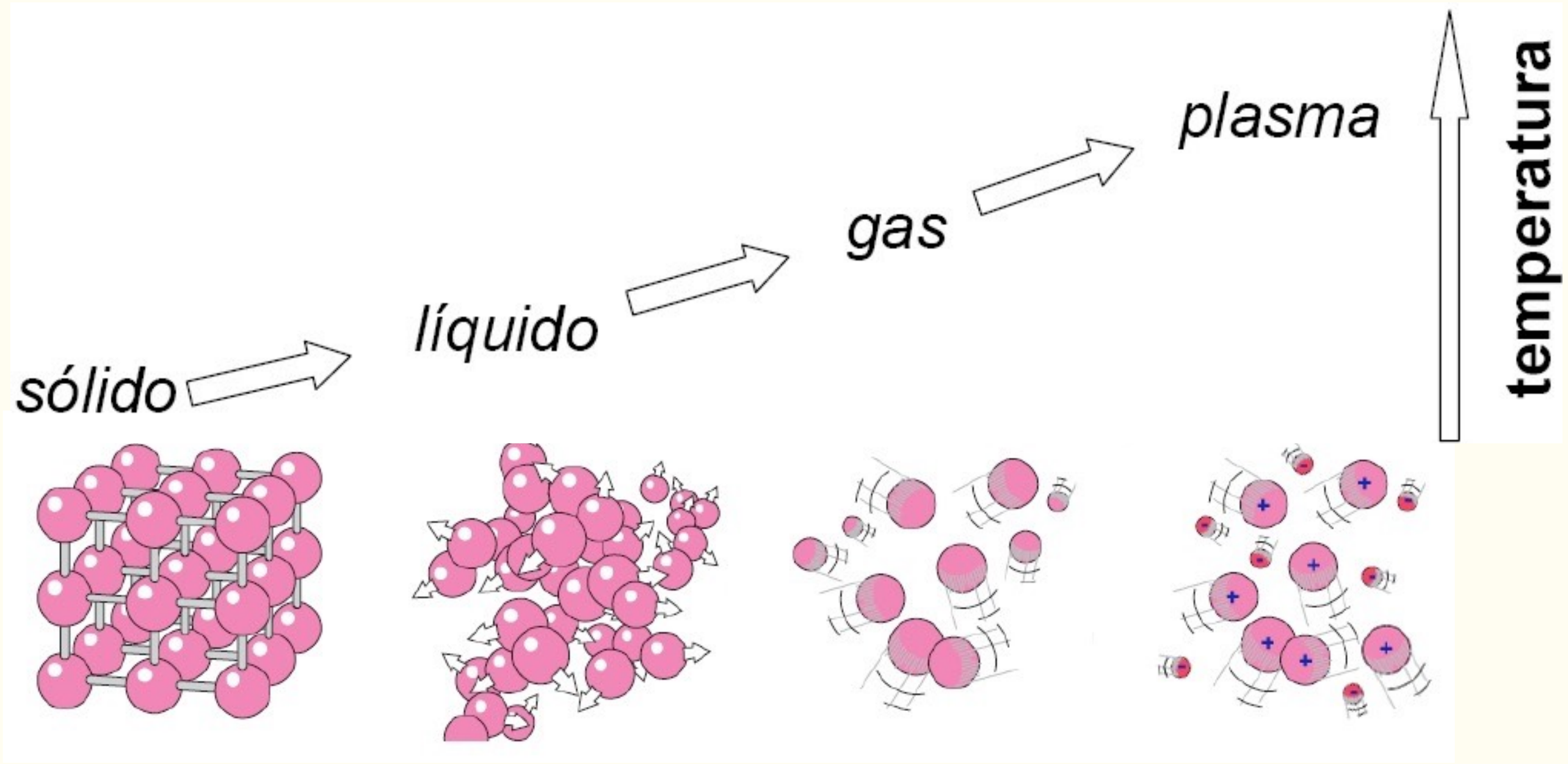
Separaciones muy grandes, y desorden. No hay enlaces



Plasma

Un gas ionizado (electrones y núcleos se mueven independientemente)

¿Cómo cambiar de fase?



La forma más común de hacerlo: agregar o retirar calor

¿Cómo cambiar de fase?

¿La respuesta de la diapositiva anterior, les suena lógica?

Sí… a mayor temperatura, mayor energía cinética tienen las moléculas. Llega un momento donde la energía es suficiente para romper los enlaces (atracción) entre moléulas.

¿Significa que cambiar la temperatura es la única forma de cambiar de fase?

No, cuidado….¡¡temperatura no lo es todo!!

La presión también juega un rol….

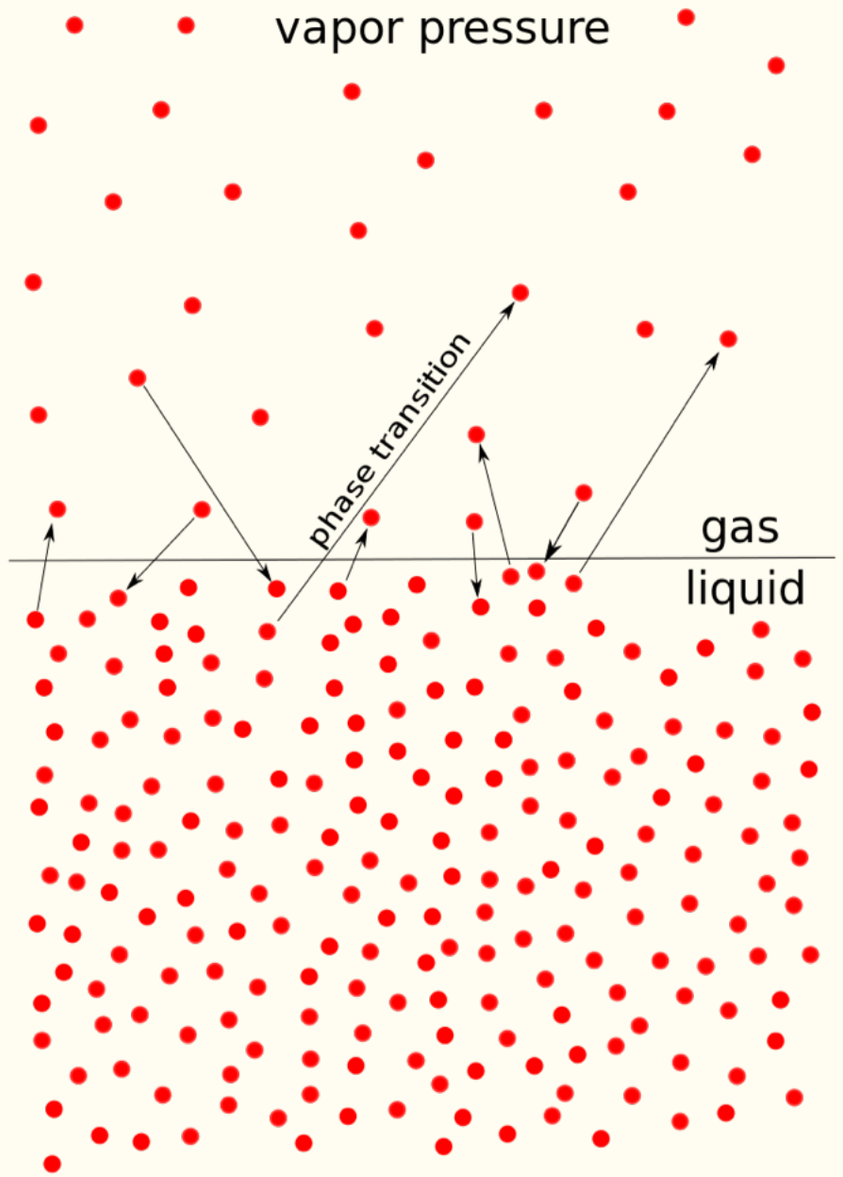
Entendiendo el Proceso de Vaporización

Principio general: Mientras más baja sea la presión, menos temperatura se necesita para pasar de líquido a gas

¿Por qué?

En un líquido, las moléculas están en constante movimiento. Mientras mayor sea la temperatura, mayor la energía cinética **promedio**.

Pero siempre hay moléculas con suficiente energía para escapar, sobre todo cerca de la superficie.



Entendiendo el Proceso de Vaporización

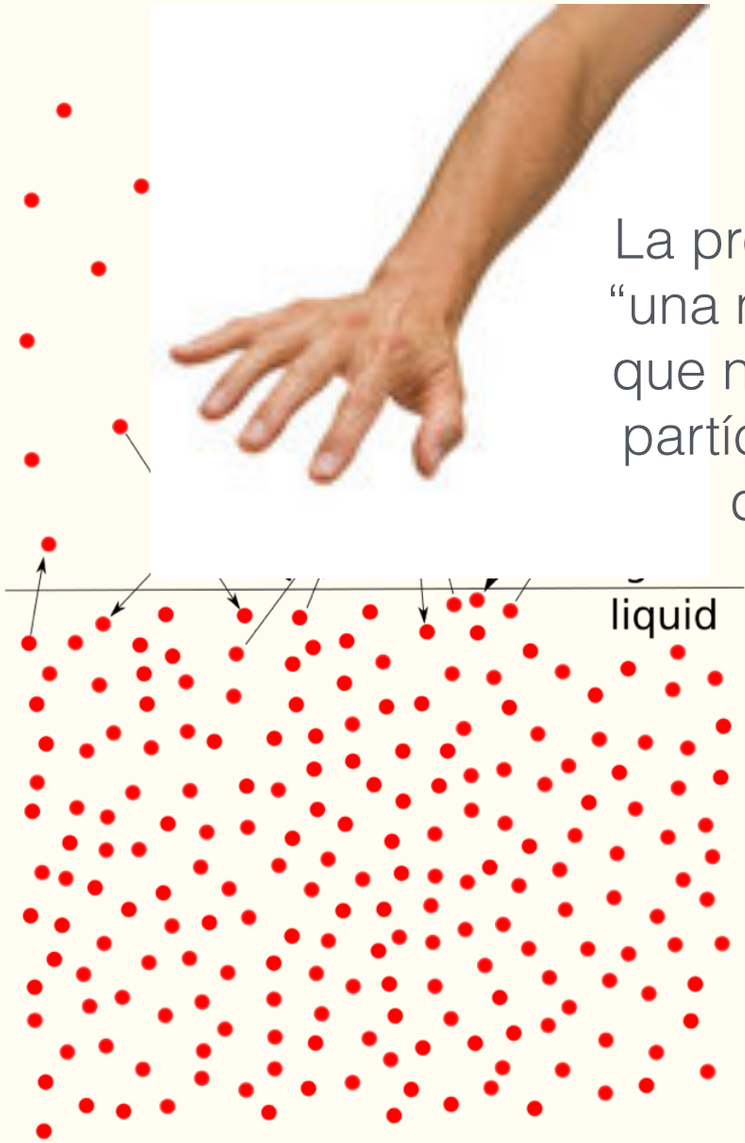
¿Cómo se le llama a este proceso?

Vaporización

¿De qué depende la velocidad de este proceso?

Temperatura: a mayor energía cinética, más fácilmente pueden escapar las moléculas

¡Pero también de la presión! A mayor presión externa, más difícil le es a las moléculas el escapar



La presión es como "una mano invisible" que no deja que las partículas escapen del líquido

Ejemplo

¿Qué pasa si tengo un charco? ¿Se queda ahí para siempre?

Sabemos por experiencia que no….

Lo que pasa aquí es que el aire poco a poco se va llevando algunas de las moléculas de escapan de la fase líquida



¿Cómo se le llama a este proceso particular?

Evaporación

Analizando el Experimento

¿Y a este proceso como se le llama?

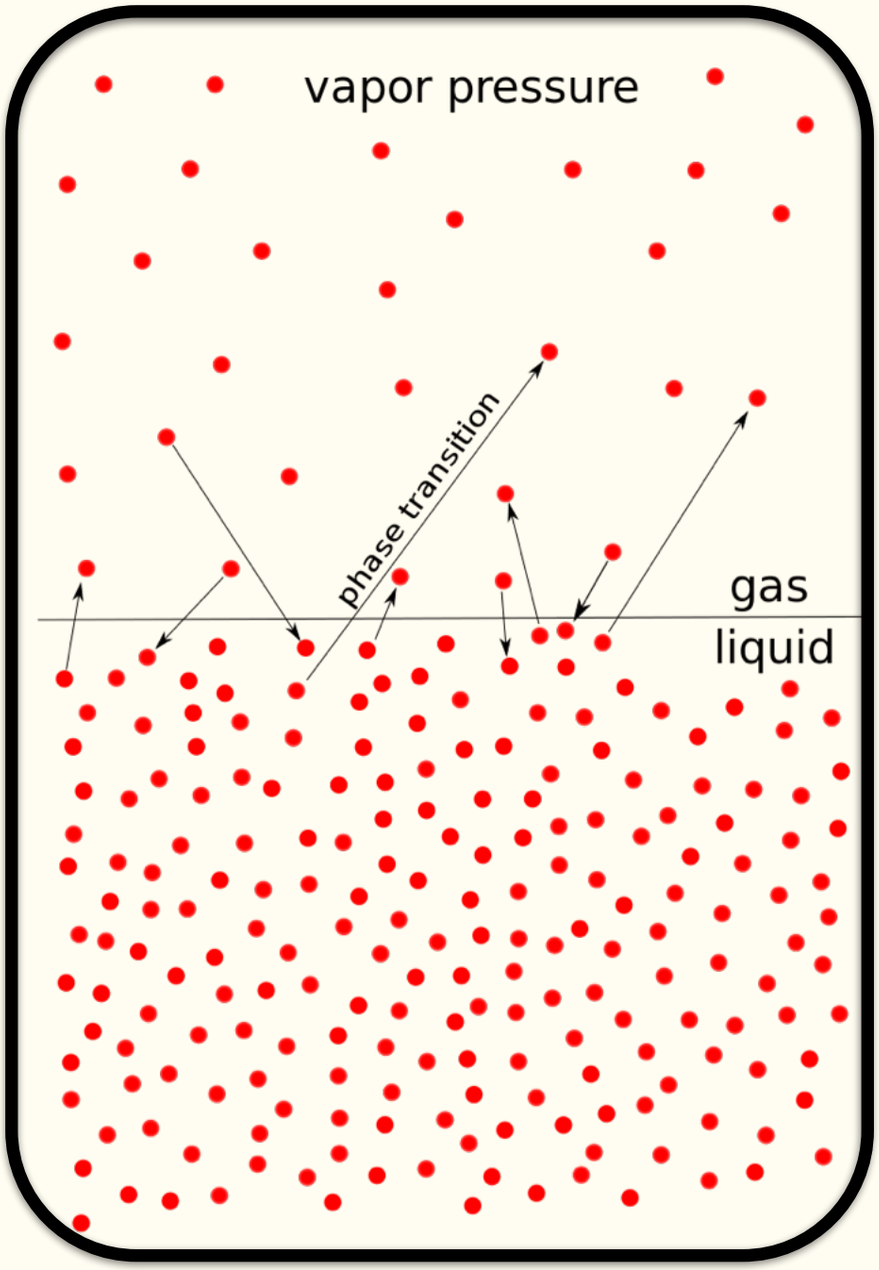


Ebullición

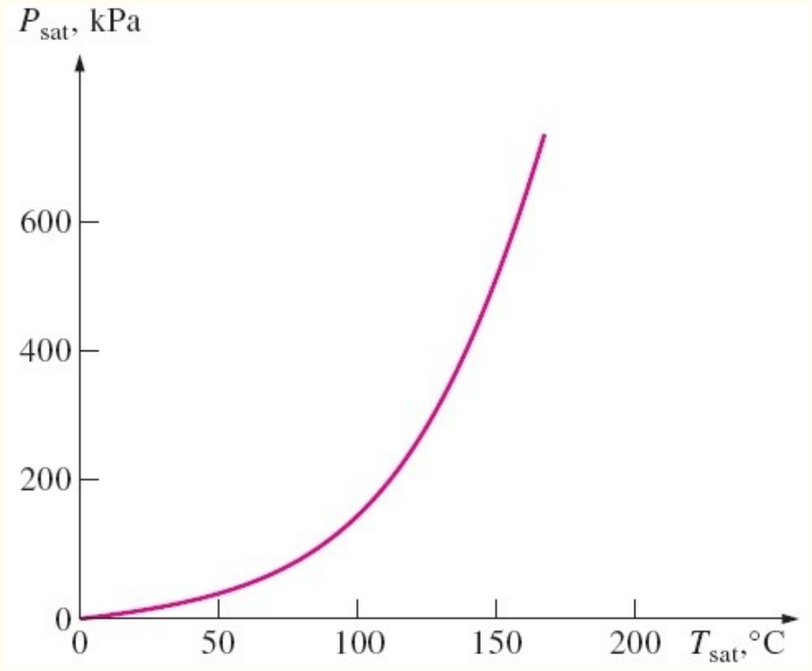
Tanto la evaporación como la ebullición son procesos de vaporización, pero en un caso es un proceso lento y en el otro se debe directamente a un incremento en la temperatura

Presión vs. Temperatura

Si el líquido está en un recipiente cerrado, las partículas que escapan de la fase líquida causan una presión que se llama “presión de vapor”



Como es de esperarse, la presión de vapor aumenta con la temperatura



Cuando la presión de vapor = presión externa, hay ebullición

Presión y Temperatura

En este curso nos vamos a enfocar más en ebullición y/o condensación que en solidificación

Definiciones:

A una determinada presión, la temperatura a la que una sustancia pura cambia de fase es **la temperatura de saturación**.

A una determinada temperatura, la presión a la que una sustancia pura cambia de fase es **la presión de saturación**

Ejemplo: A 101.3 kPa, T_{sat} = 99.97 C.
A 99.97 C, P_{sat} = 101.3kPa

Ejemplo Práctico #1

¿Ejemplo de aplicación en la cocina?



La presión se incrementa para que el agua líquida alcance una mayor temperatura sin hacer ebullición y que los alimentos se cocinen más rápido y sin perder tanto líquido

Ejemplo Práctico #2



Estos productos se embotellan a una presión más alta que la atmosférica, para que el CO_2 permanezca diluido.

(Nota: el libro da otros ejemplos, como refrigeración por vacío)

Pregunta sobre Ejemplo Práctico #2

¿Por qué “explota” una lata de bebida si se agita antes de abrirse?

El CO_2 que está en la parte de arriba de la lata se mezcla con el líquido y se queda atrapado en burbujas, sobre todo en las paredes.

Al abrir la lata la presión baja y estas burbujas se expanden grandemente y quieren salir.



Una buena técnica para evitar este desagradable comportamiento es darle unos golpecitos a la lata en las paredes antes de abrirla.

Para una explicación: http://www.thekitchn.com/food-science-why-carbonated-so-89864

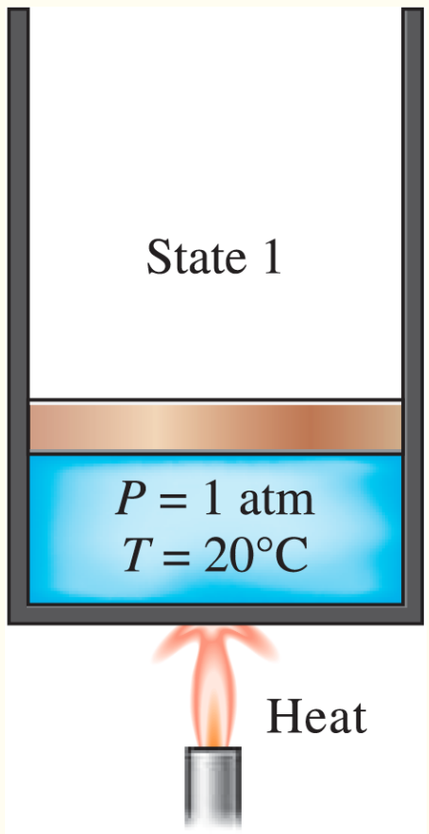
Proceso de Cambio de Fase

Ahora necesitamos introducir más terminología y saber interpretar los llamados “diagramas de fase.”

Para esto analicemos un proceso muy sencillo:
agua líquida a gas

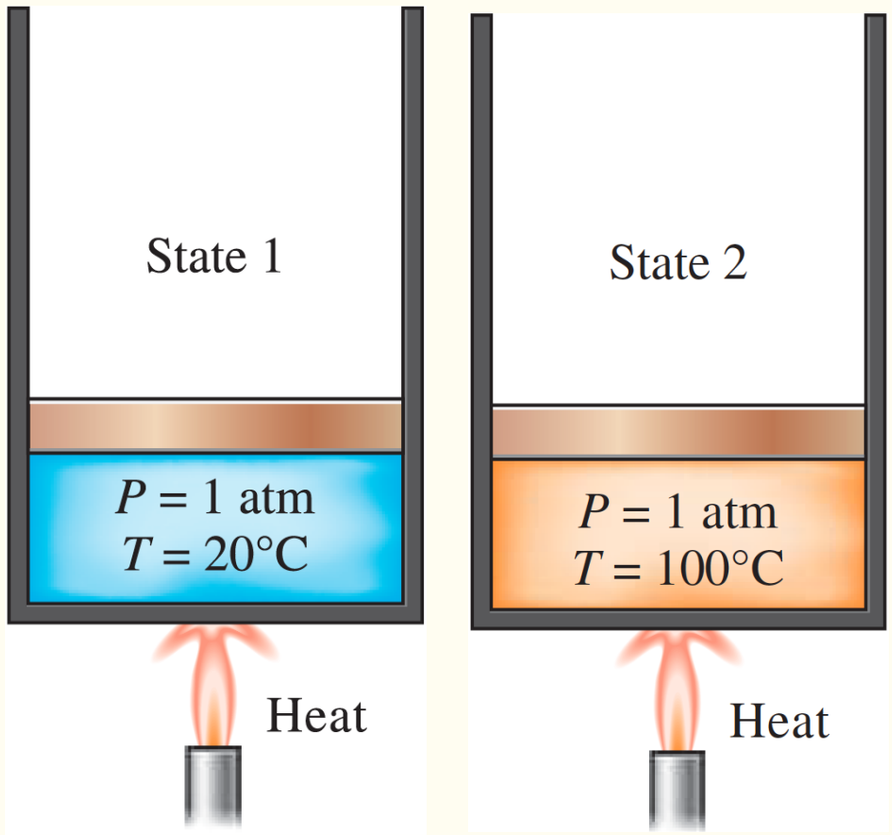
Consideremos un cilindro cerrado con un pistón que contiene agua líquida y al cual se le agrega calor de forma constante, sin cambiar su presión

Proceso de Cambio de Fase



Líquido Comprimido
(un líquido que no está a punto de vaporizarse)

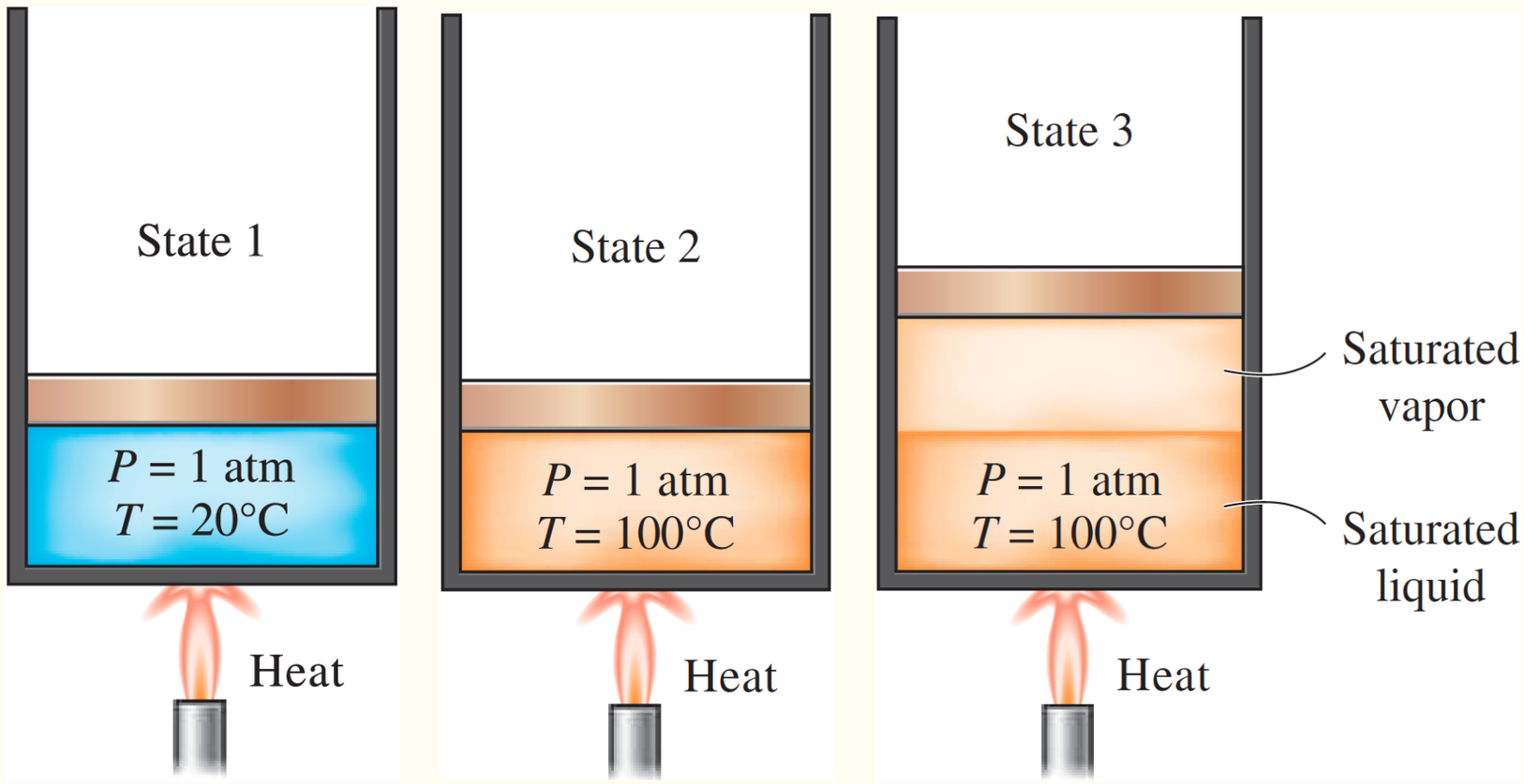
Proceso de Cambio de Fase



Líquido Saturado
(un líquido que está a punto de vaporizarse)

<u>Para su cultura general</u>: el término "saturado" tiene su origen en la "teoría calórica", que decía que el calor es un fluido que se pasa de un cuerpo caliente a un cuerpo frío. Un líquido saturado es un líquido que ya absorbió todo el calor posible y que ya no puede contener más. A pesar de que la teoría no funcionó, el término se sigue usando.

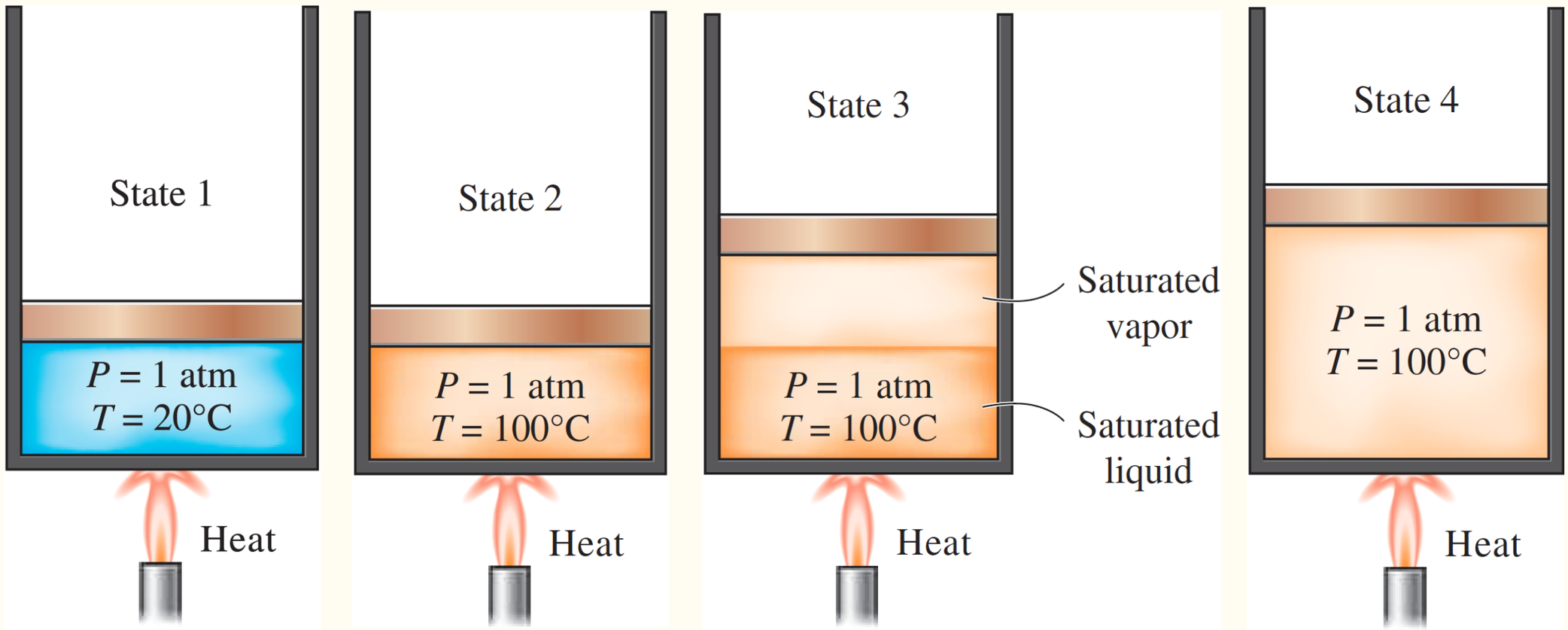
Proceso de Cambio de Fase



Mezcla Vapor Saturado y Líquido Saturado

(temperatura se mantiene constante mismo si se sigue añadiendo calor)

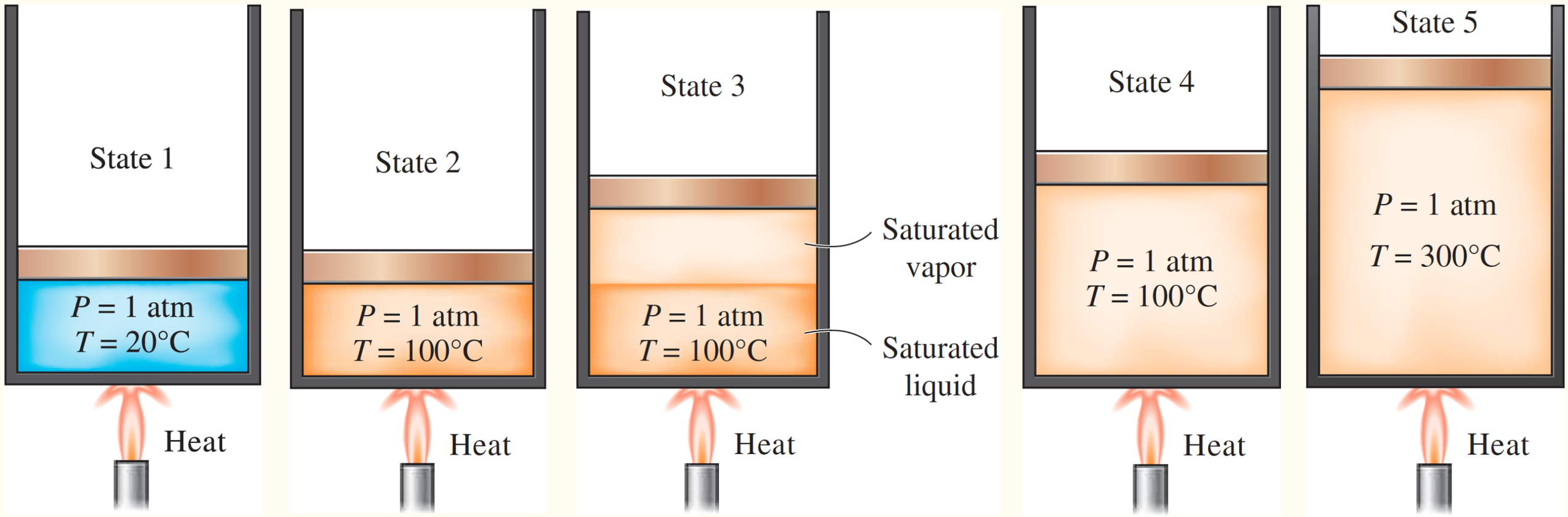
Proceso de Cambio de Fase



Vapor Saturado

Vapor que está a punto de condensarse

Proceso de Cambio de Fase

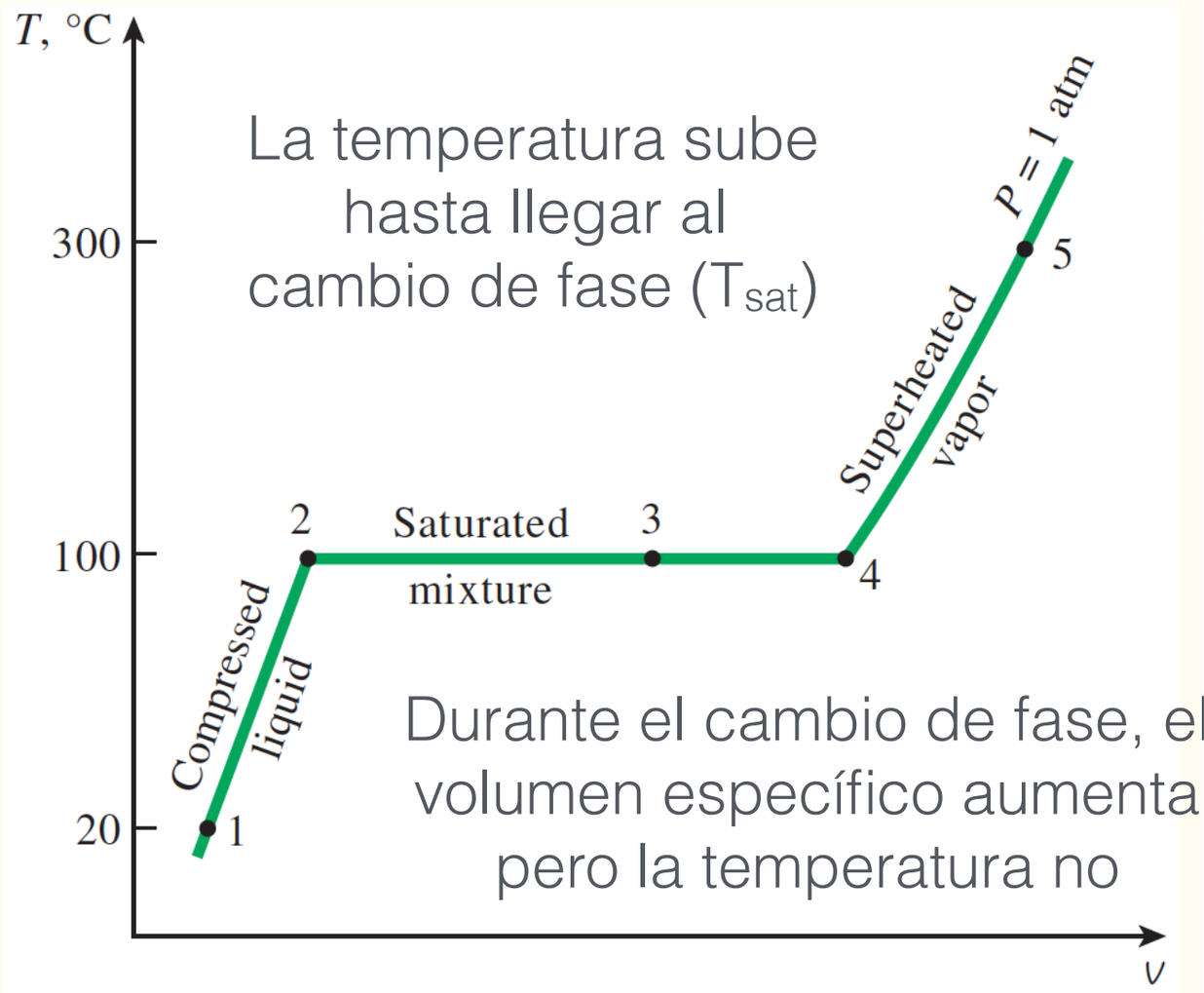


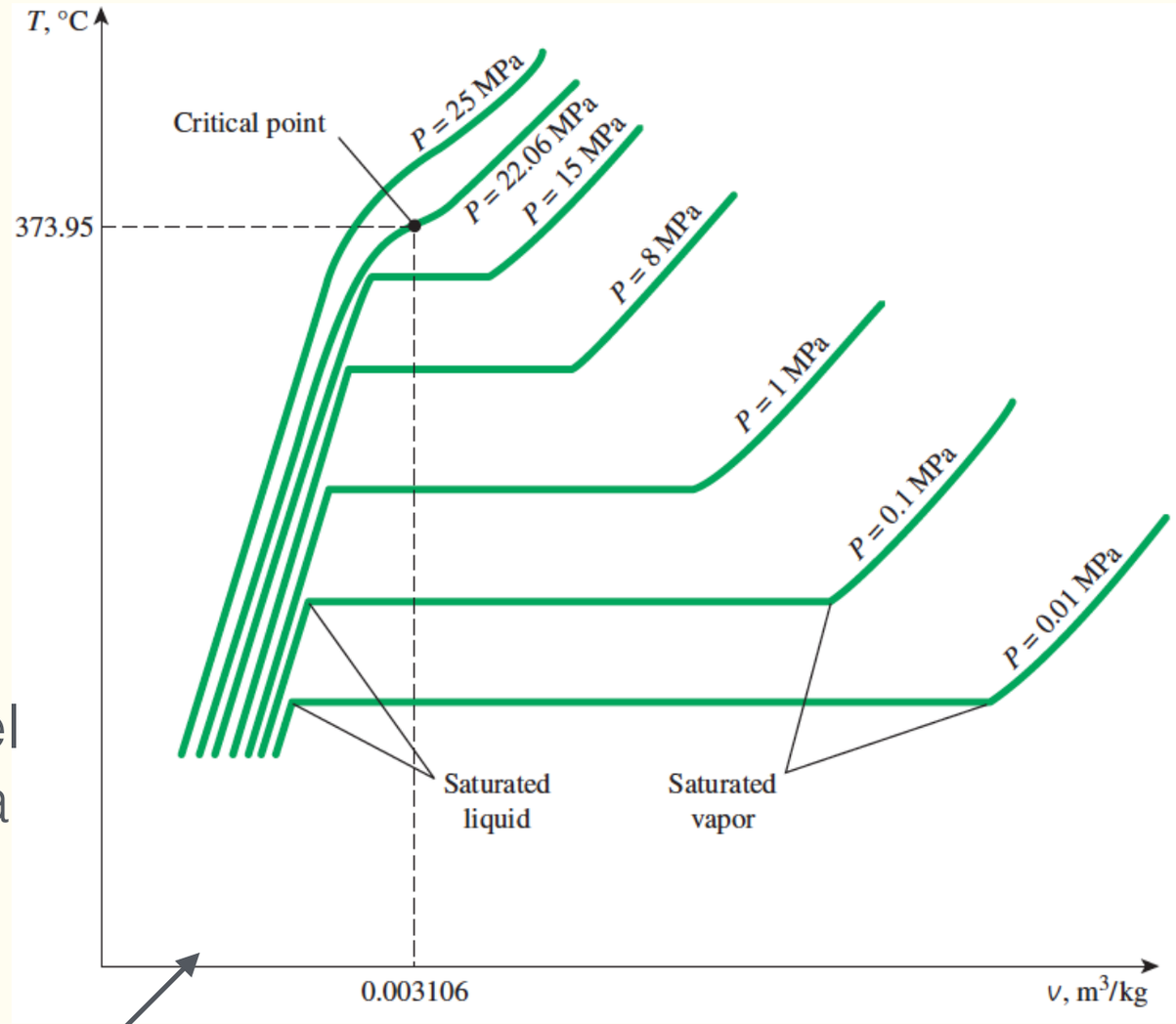
Vapor Sobrecalentado

Vapor que no está a punto de condensarse

Diagramas T-v

¿Como se ve un diagrama T-V para este proceso?





Si repetimos el experimento a otras presiones veremos el mismo comportamiento, pero encontraremos que la “distancia” entre líquido saturado y vapor saturado es menor conforme la presión sube

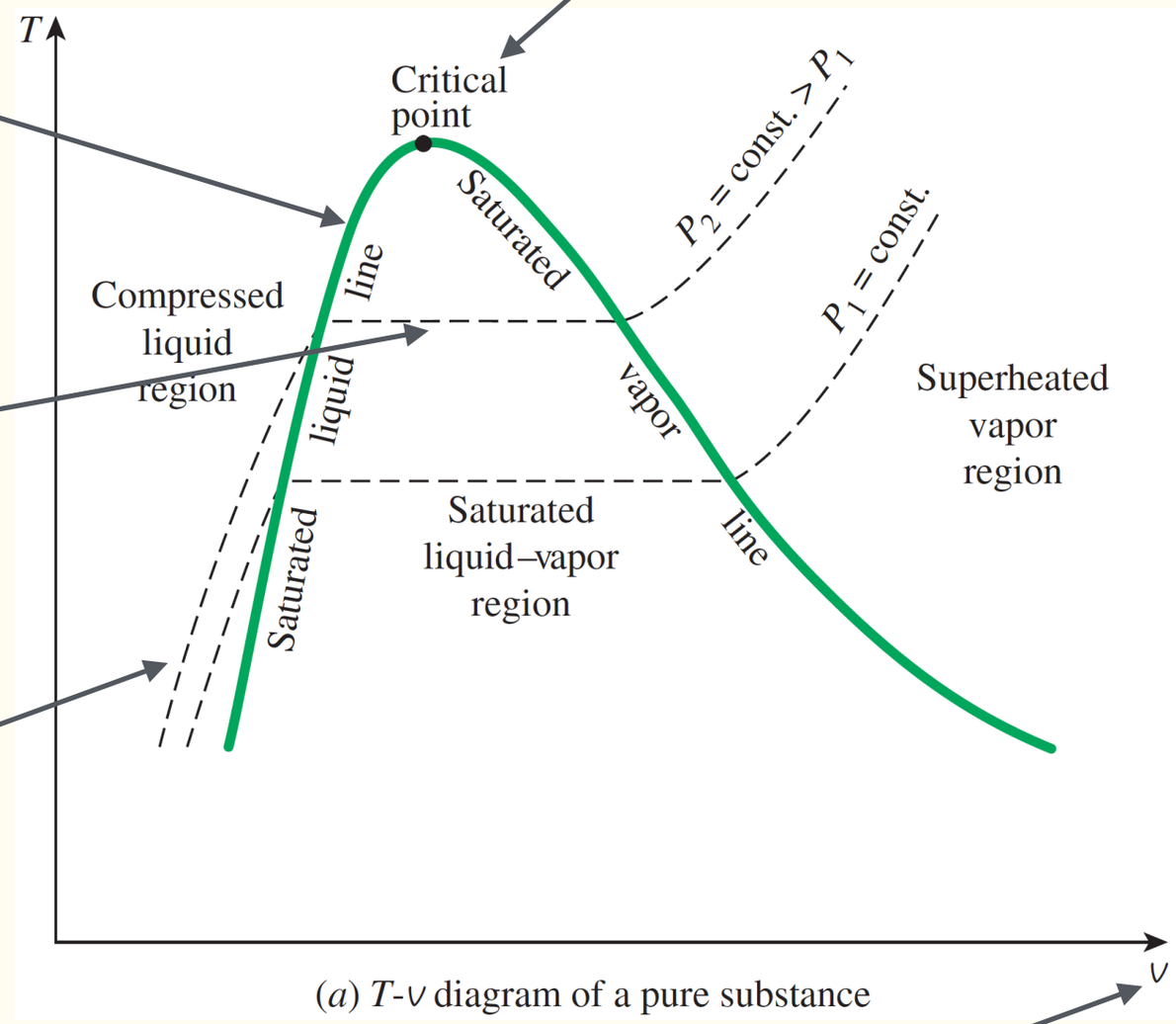
Diagramas T-v

Al punto más alto de la campana se le llama el punto crítico

La curva que une todos los puntos de líquido saturado y vapor saturado se llama "**la campana de saturación**"

Debajo de la campana de saturación, las dos fases coexisten en equilibrio y la temperatura es constante (T_{sat}).

Las curvas de presión constante se llama isobaras



(*a*) *T*-*v* diagram of a pure substance

este es el volumen específico, no el volumen total

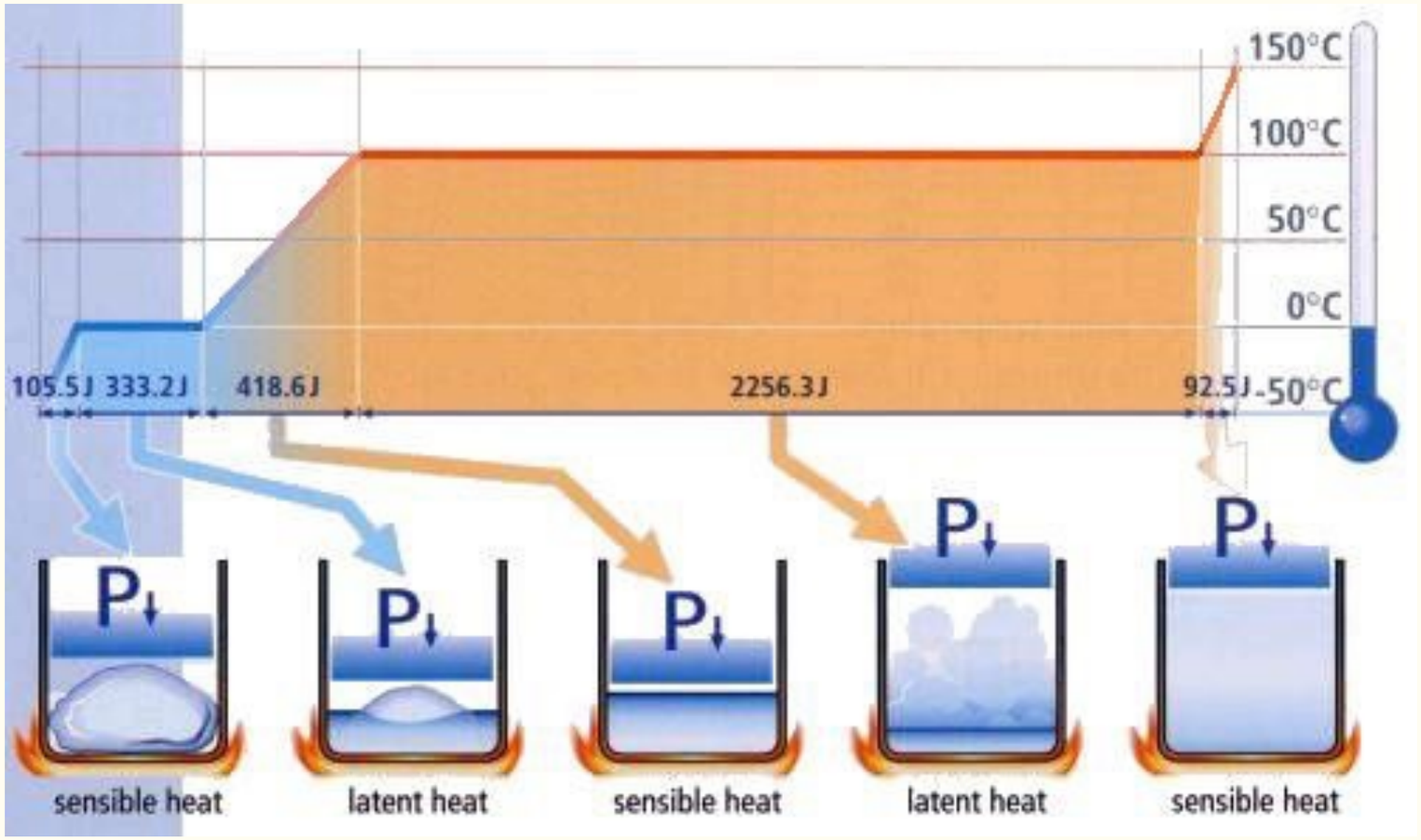
Cambios de Fase

En estos diagramas vemos algo que ya habíamos mencionado antes:

Los cambios de fase ocurren a temperatura constante
(siempre y cuando la presión no cambie)

¿Esto es para todos los cambios de fase o sólo de líquido a gas?

Respuesta: ¡para todos!



Recordatorio: Calor Latente

Recordatorio:

Calor latente = energía requerida por una cantidad de sustancia para cambiar de fase

Nota: esta energía es sólo para el cambio de fase, y no para un aumento en la temperatura

sólido → líquido

$$Q_{\text{fusión}} = m L_f$$

calor latente de fusión

líquido → vapor

$$Q_{\text{vaporización}} = m L_v$$

calor latente de vaporización

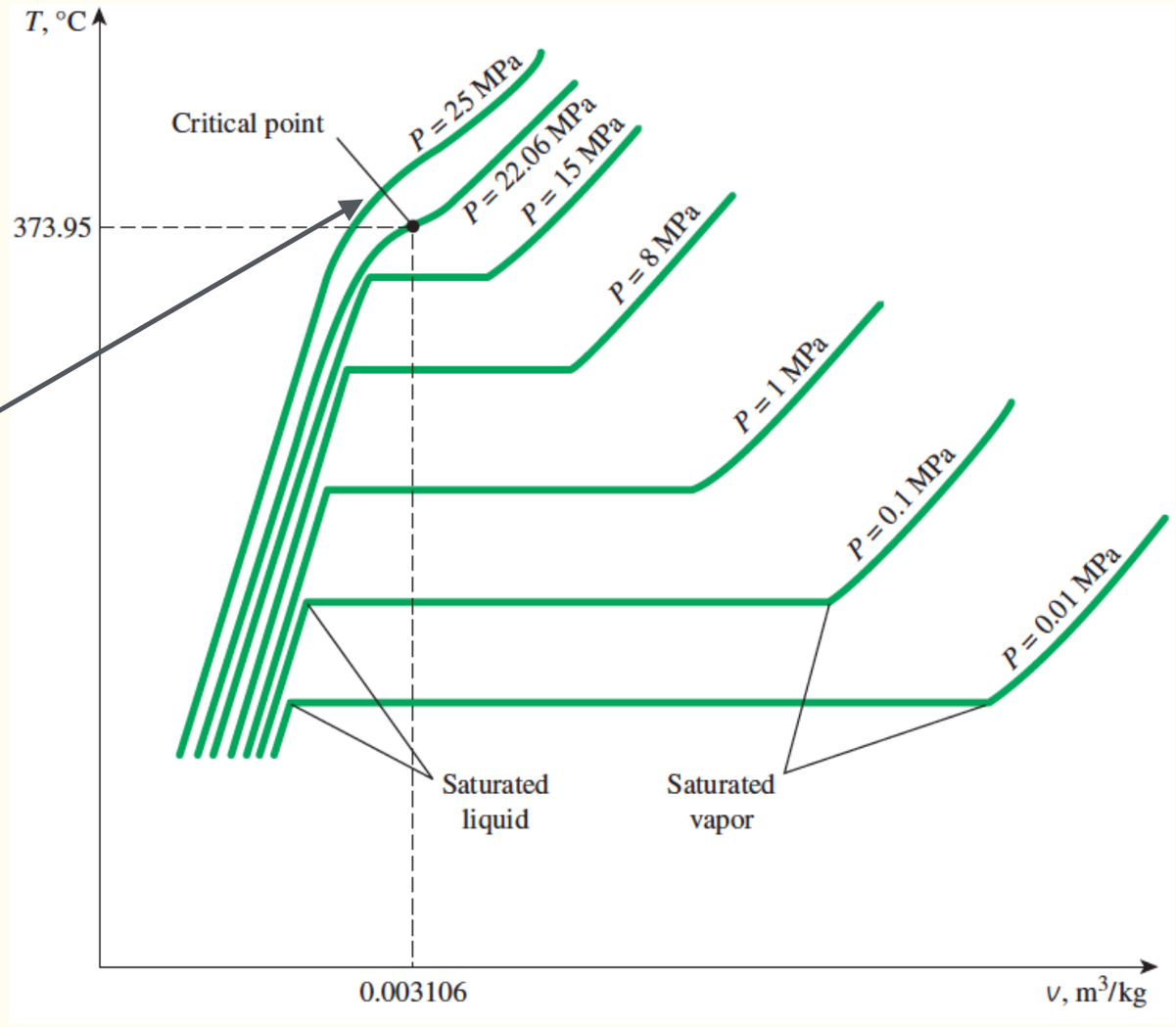
¿Unidades? kJ/kg

Punto Crítico

Por lo general para pasar del estado líquido al gaseoso hay que pasar por un proceso de ebullición en donde las dos fases están en equilibrio

Pero si P > $P_{critica}$ entonces ya no hay un proceso de cambio de fase. ¡No hay una línea divisoria entre líquido y vapor!

Al incrementar T, el volumen específico aumenta de forma contínua, pero siempre es **una sola fase**.



Fluído Supercrítico

¿Cómo se le llama a un fluído tal que $P > P_{critica}$ y $T > T_{critica}$?

Respuesta: **fluído supercrítico**

¿Es más como un gas o como un líquido?

¡Ambos!

Se parece a un líquido en que la presión es muy alta, por lo que las partículas están muy juntas unas de otras

Se parece a un gas en que la temperatura es muy alta, y que las partículas no quieren estar cerca unas de otras.

¡Tiene las propiedades de un gas y de un líquido a la vez!

Para un buen video y explicación ver: https://www.youtube.com/watch?v=yBRdBrnIlTQ

¿Aplicación?



La mayoría de las tintorerías usan PERC (percloroetileno) para el “lavado en seco” (ya que no involucra agua)

Una alternativa cada vez más popular es usar CO_2 supercrítico.

Es como un gas en que ocupa todo el espacio que se le da, pero como un liquido en que es muy buen solvente. ¡Excelente para lavar ropa!

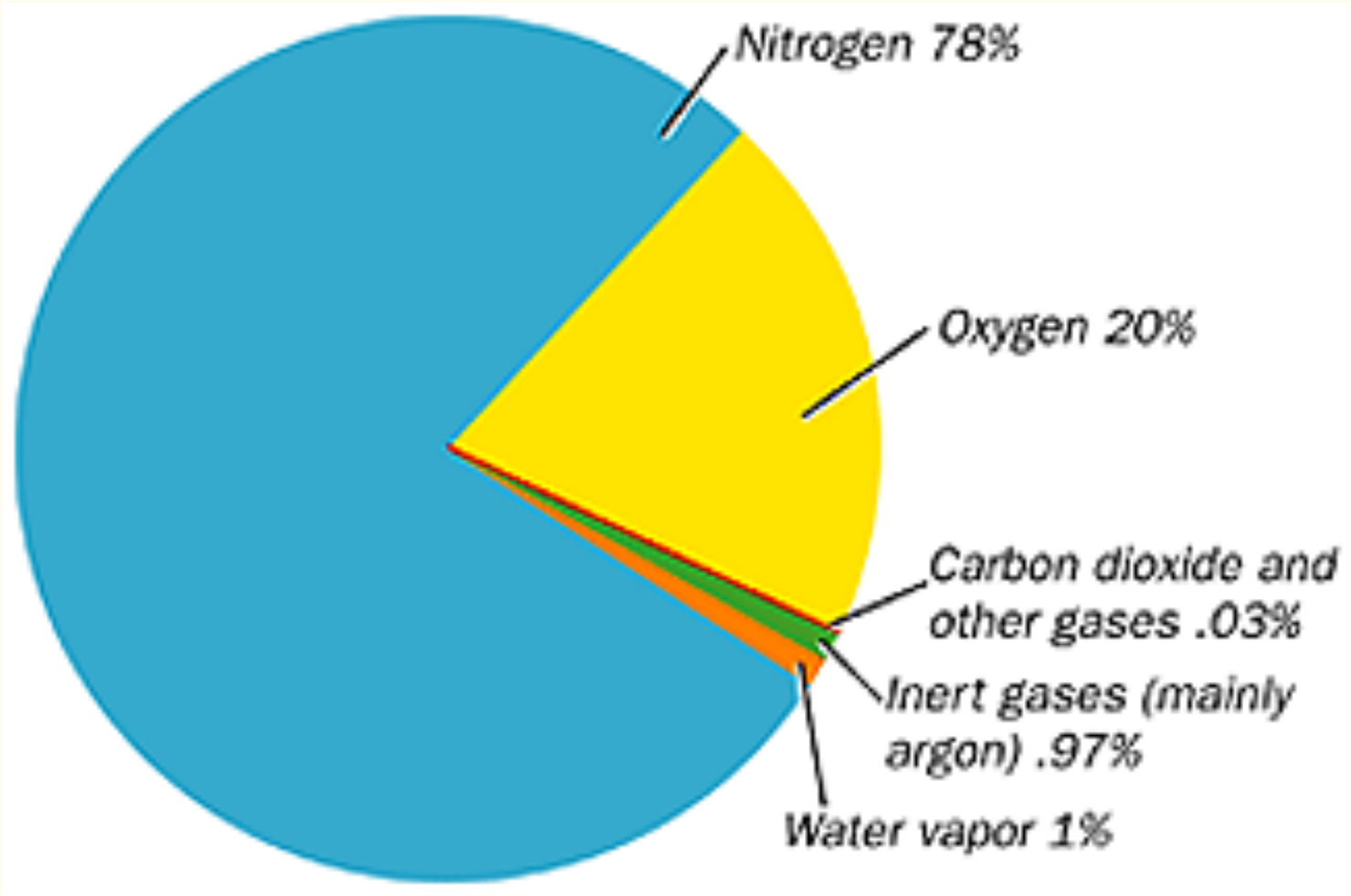
Experimento



Experimento

Antes que nada, un poco de introducción al experimento de hoy

El aire que respiramos está compuesto en su mayoría por nitrógeno:



Experimento

TABLE A–3

Properties of common liquids, solids, and foods

(*a*) Liquids

	Boiling data at 1 atm		*Freezing data*		*Liquid properties*		
Substance	Normal boiling point, °C	Latent heat of vaporization h_{fg}, kJ/kg	Freezing point, °C	Latent heat of fusion h_{if}, kJ/kg	Temperature, °C	Density ρ, kg/m^3	Specific heat c_p, kJ/kg · K
Ammonia	−33.3	1357	−77.7	322.4	−33.3	682	4.43
					−20	665	4.52
					0	639	4.60
					25	602	4.80
Argon	−185.9	161.6	−189.3	28	−185.6	1394	1.14
Benzene	80.2	394	5.5	126	20	879	1.72
Brine (20% sodium chloride by mass)	103.9	—	−17.4	—	20	1150	3.11
n-Butane	−0.5	385.2	−138.5	80.3	−0.5	601	2.31
Carbon dioxide	−78.4*	230.5 (at 0°C)	−56.6		0	298	0.59
Ethanol	78.2	838.3	−114.2	109	25	783	2.46
Ethyl alcohol	78.6	855	−156	108	20	789	2.84
Ethylene glycol	198.1	800.1	−10.8	181.1	20	1109	2.84
Glycerine	179.9	974	18.9	200.6	20	1261	2.32
Helium	−268.9	22.8	—	—	−268.9	146.2	22.8
Hydrogen	−252.8	445.7	−259.2	59.5	−252.8	70.7	10.0
Isobutane	−11.7	367.1	−160	105.7	−11.7	593.8	2.28
Kerosene	204–293	251	−24.9	—	20	820	2.00
Mercury	356.7	294.7	−38.9	11.4	25	13,560	0.139
Methane	−161.5	510.4	−182.2	58.4	−161.5	423	3.49
					−100	301	5.79
Methanol	64.5	1100	−97.7	99.2	25	787	2.55
Nitrogen	−195.8	198.6	−210	25.3	−195.8	809	2.06
					−160	596	2.97
Octane	124.8	306.3	−57.5	180.7	20	703	2.10

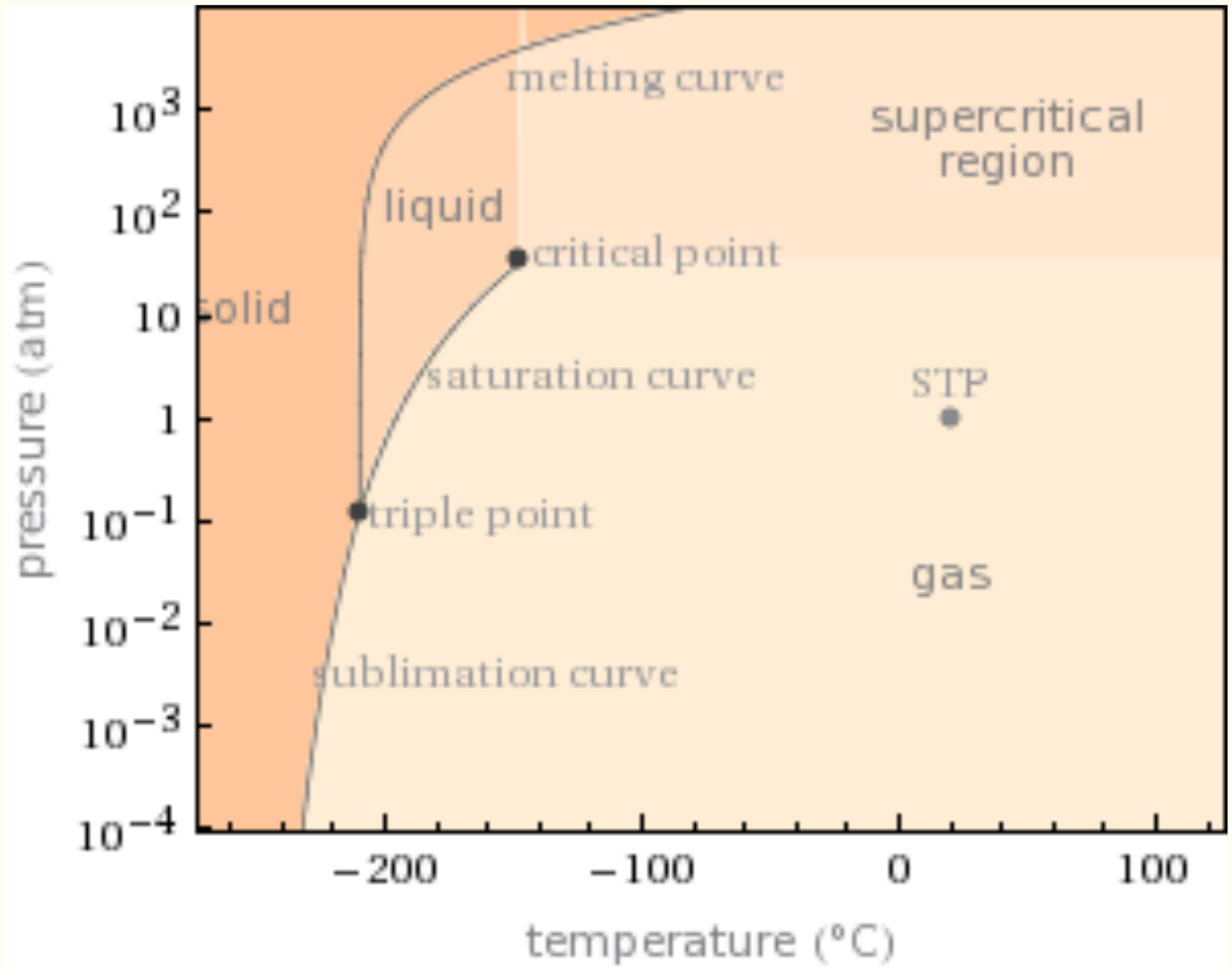
Experimento

¿Como se obtiene el nitrógeno líquido?

¿Es compresión a temperatura ambiente suficiente? Lo es para el helio y el oxígeno, pero no para nitrógeno.

Primero se comprime el aire. Luego se deja escapar por un orificio para que se expanda (y se enfrie, ya que hizo trabajo). Ese nitrógeno frío despues se usa para enfríar el nitrógeno antes de que salga por el orificio, y así sucesivamente.

Diagrama de Fase para el Nitrógeno



Experimento

¿Cúales son los riesgos y/o precauciones a considerar al manejar nitrógeno líquido?

Tacto

- A pesar del efecto Leidenfrost, no se debe tocar (ejemplo de chica que perdió el estómago)



Almacenamiento

- ¡Nunca se debe almacenar en un lugar cerrado!

Respiración

- No es tóxico, entonces se puede respirar (demostrar aventando un poco al aire)
- Sin embargo, si el volumen es demasiado grande puede desplazar el oxígeno y ser fatal (ejemplo de fiesta en México)

Almacenamiento

El nitrógeno líquido se tiene que almacenar en un “dewar”

James Dewar (1842-1923)





El dewar con nitrógeno líquido que vamos a usar hoy se llenó el viernes en la mañana

Experimento #1



Experimento #2



(“Hasta la vista, baby”)

Experimento #3



Sobre el Último Experimento

¿Qué fue lo que pasó al añadirle el agua hirviendo al nitrógeno líquido?

Esencialmente, añadirle mucha energía en un periodo de tiempo muy corto.

Como resultado, el nitrógeno se vaporizó instantaneamente.



Como hemos visto en clase, cuando una sustancia pasa de líquido a gas su volumen específico crece grandemente.

Nota curiosa: la nube que se ve no es el nitrógeno, sino el agua, que se condensa debido a la baja temperatura.

Otros Diagramas

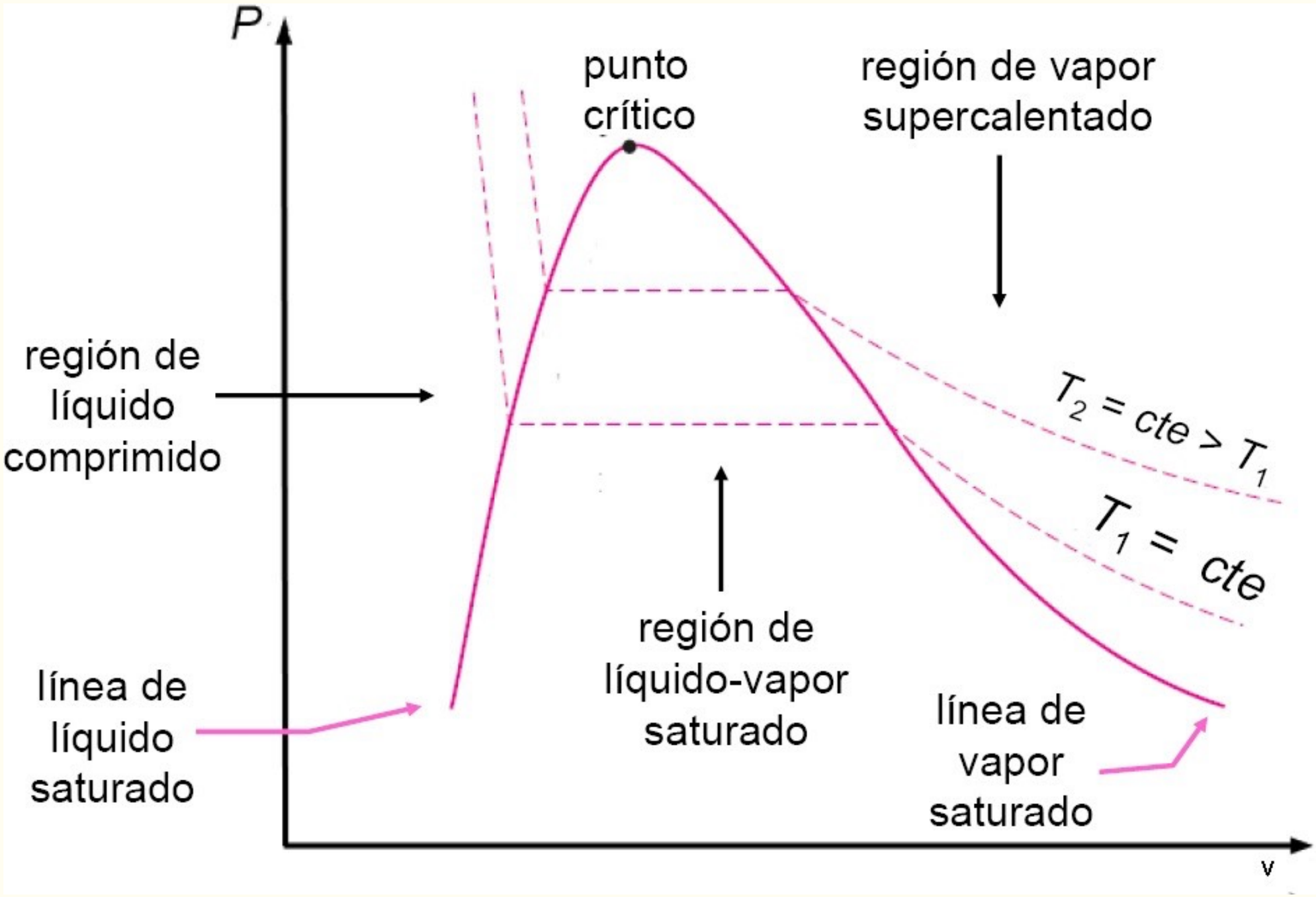
Ahora queremos ilustrar el cambio de fase en un diagrama P-v utilizando curvas de temperatura constante. ¿Cómo se vería?

<u>Discutir en pizarra. Preguntas para discusión:</u>

- ¿De qué lado está el líquido comprimido y de qué lado el gas?
- ¿Qué pasa con la presión al acercarse al cambio de fase?
- ¿Qué pasa con la presión durante el cambio de fase?
- ¿Qué pasa con la presión después del cambio de fase?

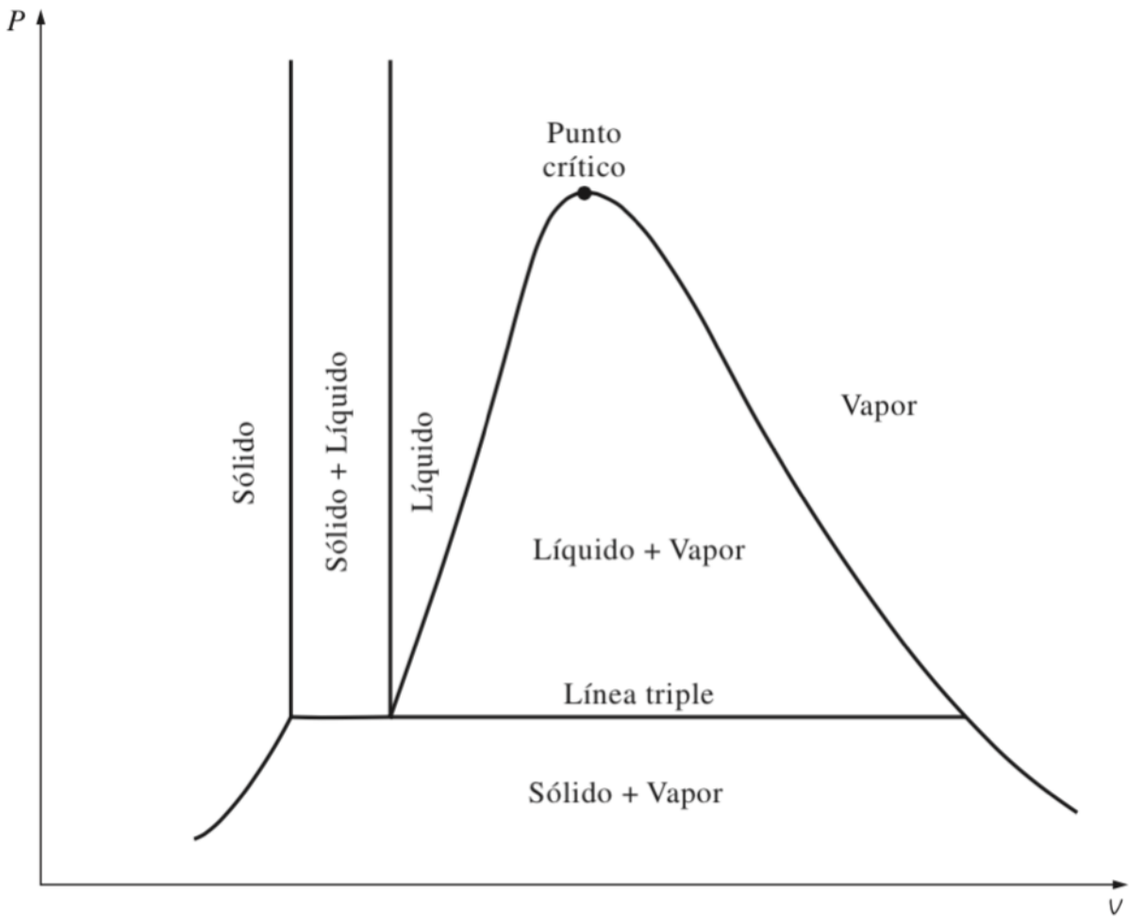
Diagrama P-v

Respuesta:

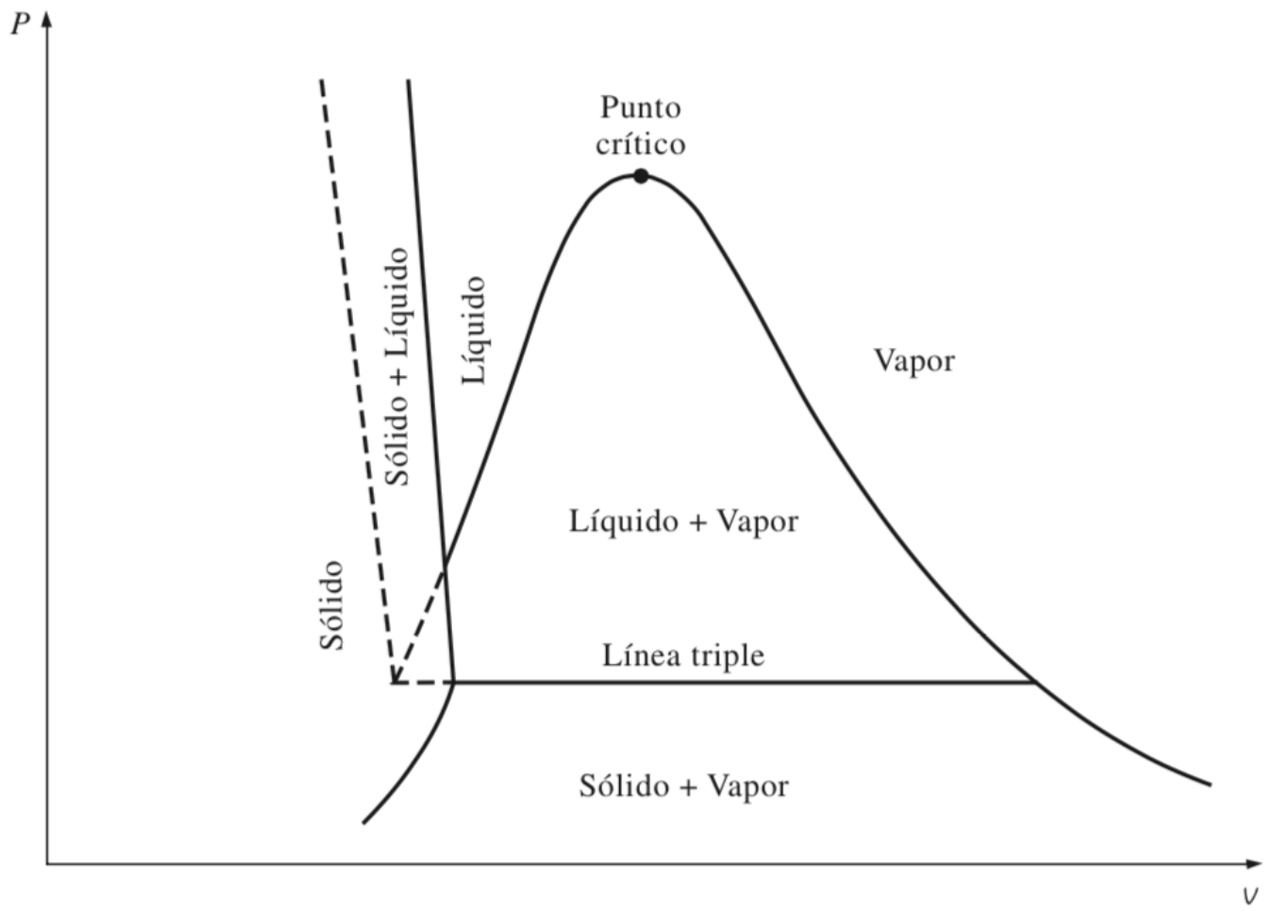


Inclusión de la Fase Sólida

También se pueden extender los diagramas T-v y P-v para incluir la fase sólida



a) Diagrama *P*-*v* de una sustancia que se contrae al congelarse.



b) Diagrama *P*-*v* de una sustancia que se expande al congelarse (por ejemplo, agua).

En este curso nos vamos a enfocar más bien en el cambio de líquido a gas. Sin embargo, es interesante notar que para cambiar de sólido a líquido no hay una campana, sino dos lineas “paralelas” que dividen las dos fases.

Diagrama P-T

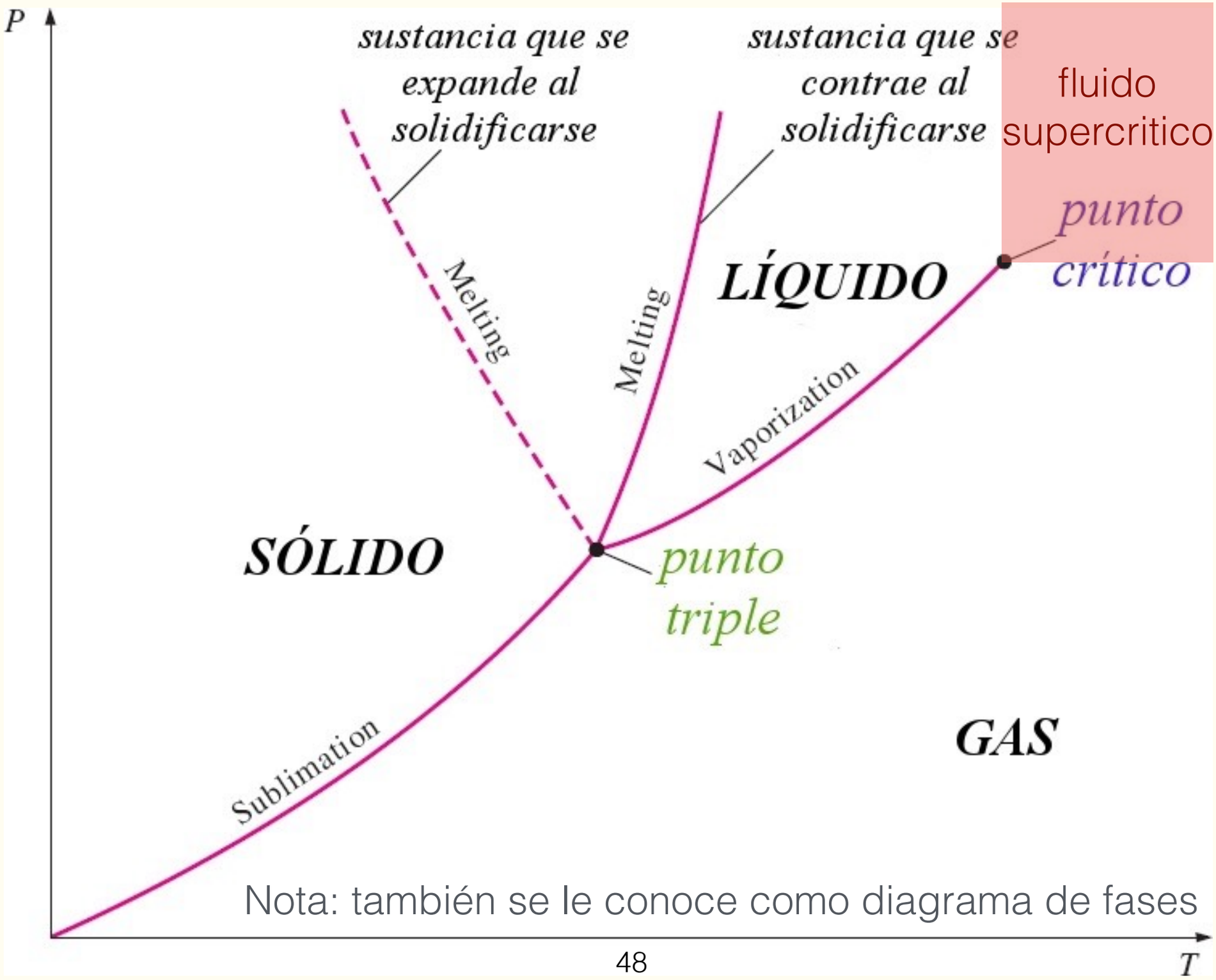
¿Y un diagrama P-T?

<u>Discutir en pizarra. Preguntas para discusión:</u>

- ¿Aproximadamente donde están los sólidos, los líquidos, y los gases?
- ¿La frontera entre líquidos y gases, qué forma tiene más o menos? *(en otras palabras, ¿qué pasa con la presión de saturación si cambia la temperatura?)*
- ¿La frontera entre sólidos y líquidos, qué forma tiene más o menos?
- ¿Cómo se le llama a la intersección entre estas fronteras?
- ¿Se puede cambiar de sólido a gas sin pasar por líquido? ¿Cómo se le llama a este proceso?

Diagrama P-T

Respuesta:

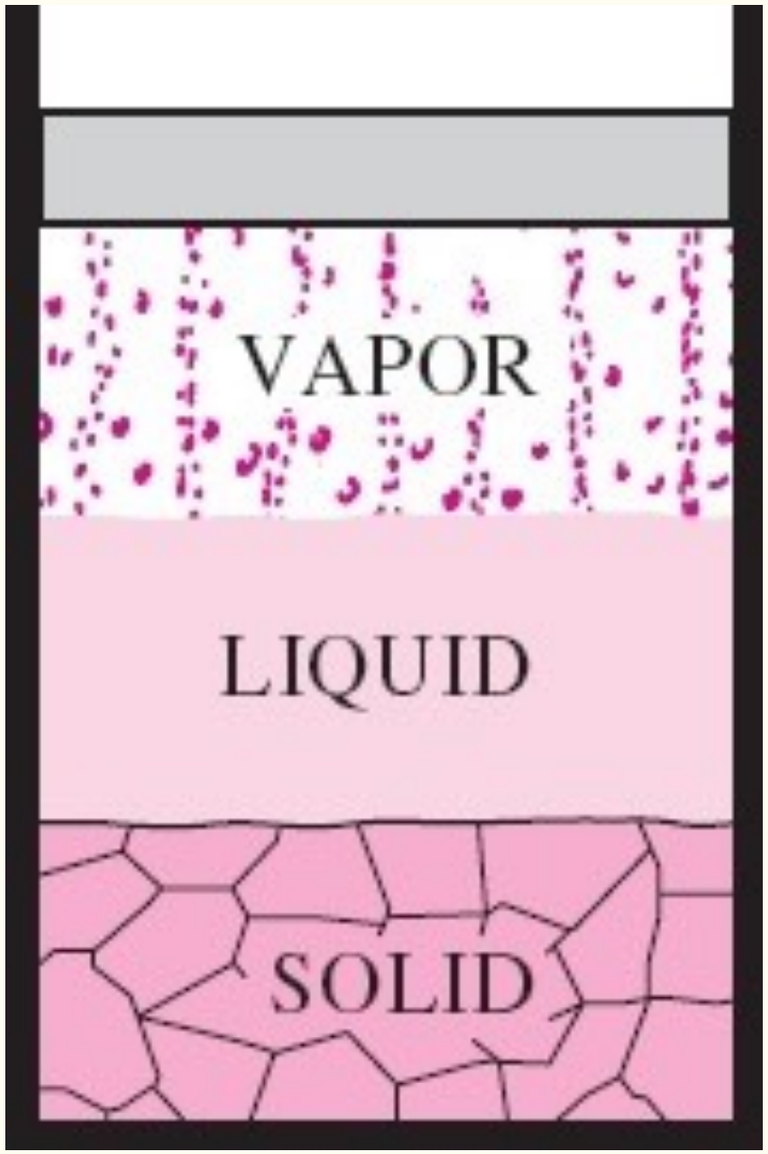


Nota: también se le conoce como diagrama de fases

Punto Triple

En el punto triple las tres fases coexisten en equilibrio

Para el agua esto ocurre a 0.01C y 0.6117 kPa (aprox. 0.006 atm)



Tablas Termodinámicas

Por lo general, las relaciones entre las propiedades de una sustancia son demasiado complejas para expresarse por medio de ecuaciones sencillas

Por ende, lo que se hace es **usar tablas en las que los valores de las propiedades están tabulados** para una gran cantidad de estados posibles.

Las tablas **se hacen para las tres regiones principales**: líquido comprimido, mezcla saturada, y vapor sobrecalentado

Pueden encontrar las tablas en webcursos, en “Recursos/Tablas” (también están al final del Cengel & Boles, pero ahí hay mucho más tablas que no usaremos)

Líquido comprimido y vapor sobrecalentado

Para estas tablas cada fila corresponde a un valor diferente de temperatura. Hay una “mini-tabla” para cada valor de presión

líquido comprimido
(estas tablas sólo existen a presiones muy altas; más sobre esto después)

TABLA A-7

Agua líquida comprimida

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	P = 5 MPa (263.94 °C)				P = 10 MPa (311.00 °C)				P = 15 MPa (342.16 °C)			
Sat.	0.0012862	1148.1	1154.5	2.9207	0.0014522	1393.3	1407.9	3.3603	0.0016572	1585.5	1610.3	3.6848
0	0.0009977	0.04	5.03	0.0001	0.0009952	0.12	10.07	0.0003	0.0009928	0.18	15.07	0.0004
20	0.0009996	83.61	88.61	0.2954	0.0009973	83.31	93.28	0.2943	0.0009951	83.01	97.93	0.2932
40	0.0010057	166.92	171.95	0.5705	0.0010035	166.33	176.37	0.5685	0.0010013	165.75	180.77	0.5666
60	0.0010149	250.29	255.36	0.8287	0.0010127	249.43	259.55	0.8260	0.0010105	248.58	263.74	0.8234
80	0.0010267	333.82	338.96	1.0723	0.0010244	332.69	342.94	1.0691	0.0010221	331.59	346.92	1.0659
100	0.0010410	417.65	422.85	1.3034	0.0010385	416.23	426.62	1.2996	0.0010361	414.85	430.39	1.2958
120	0.0010576	501.91	507.19	1.5236	0.0010549	500.18	510.73	1.5191	0.0010522	498.50	514.28	1.5148
140	0.0010769	586.80	592.18	1.7344	0.0010738	584.72	595.45	1.7293	0.0010708	582.69	598.75	1.7243
160	0.0010988	672.55	678.04	1.9374	0.0010954	670.06	681.01	1.9316	0.0010920	667.63	684.01	1.9259
180	0.0011240	759.47	765.09	2.1338	0.0011200	756.48	767.68	2.1271	0.0011160	753.58	770.32	2.1206
200	0.0011531	847.92	853.68	2.3251	0.0011482	844.32	855.80	2.3174	0.0011435	840.84	858.00	2.3100

vapor sobrecalentado

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado

T °C	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K	v m³/kg	u kJ/kg	h kJ/kg	s kJ/kg · K
	P = 0.01 MPa (45.81°C)*				P = 0.05 MPa (81.32°C)				P = 0.10 MPa (99.61°C)			
Sat.†	14.670	2437.2	2583.9	8.1488	3.2403	2483.2	2645.2	7.5931	1.6941	2505.6	2675.0	7.3589
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741								
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489	3.4187	2511.5	2682.4	7.6953	1.6959	2506.2	2675.8	7.3611
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893	3.8897	2585.7	2780.2	7.9413	1.9367	2582.9	2776.6	7.6148
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049	4.3562	2660.0	2877.8	8.1592	2.1724	2658.2	2875.5	7.8356
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015	4.8206	2735.1	2976.2	8.3568	2.4062	2733.9	2974.5	8.0346
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827	5.2841	2811.6	3075.8	8.5387	2.6389	2810.7	3074.5	8.2172
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094	6.2094	2968.9	3279.3	8.8659	3.1027	2968.3	3278.6	8.5452
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998	7.1338	3132.6	3489.3	9.1566	3.5655	3132.2	3488.7	8.8362
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631	8.0577	3303.1	3706.0	9.4201	4.0279	3302.8	3705.6	9.0999
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056	8.9813	3480.6	3929.7	9.6626	4.4900	3480.4	3929.4	9.3424
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312	9.9047	3665.2	4160.4	9.8883	4.9519	3665.0	4160.2	9.5682

h y s significan entalpía y entropía respectivamente; estas son variables (o propiedades) de estado que estudiaremos más adelante

Mezcla saturada

Para estas tablas es necesario reportar los valores para el líquido saturado (sub-índice “f”) y el vapor saturado (sub-índice “g”)

Si tenemos una sustancia a una temperatura T y sabemos que está en la región de saturación, entonces forzosamente $P=P_{sat}$.

Mezcla Saturada (tabulada en función de T)

TABLA A-4

Agua saturada. Tabla de temperaturas

		Volumen específico, m^3/kg		*Energía interna, kJ/kg*			*Entalpía, kJ/kg*			*Entropía, kJ/kg · K*		
Temp.,	Pres. sat.,	Líq. sat.,	Vapor sat.,	Líq. sat.,	Evap.,	Vapor sat.,	Líq. sat.,	Evap.,	Vapor sat.,	Líq. sat.,	Evap.,	Vapor sat.,
T °C	P_{sat} kPa	v_f	v_g	u_f	u_{fg}	u_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_{fg}	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

Existe una tabla equivalente pero tabulada en función de P. Si conocemos P y sabemos que estamos en la región de saturación, entonces forzosamente $T=T_{sat}$.

Mezcla Saturada (tabulada en función de P)

TABLA A-5

Agua saturada. Tabla de presiones

		Volumen específico, m^3/kg		*Energía interna, kJ/kg*			*Entalpía, kJ/kg*			*Entropía, kJ/kg · K*		
Pres.,	Temp. sat.,	Líq. sat.,	Vapor sat.,	Líq. sat.,	Evap.,	Vapor sat.,	Líq. sat,	Evap.,	Vapor sat.,	Líq. sat.,	Evap.,	Vapor sat.,
P kPa	T_{sat} °C	v_f	v_g	u_f	u_{fg}	u_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_{fg}	s_g
1.0	6.97	0.001000	129.19	29.302	2355.2	2384.5	29.303	2484.4	2513.7	0.1059	8.8690	8.9749
1.5	13.02	0.001001	87.964	54.686	2338.1	2392.8	54.688	2470.1	2524.7	0.1956	8.6314	8.8270
2.0	17.50	0.001001	66.990	73.431	2325.5	2398.9	73.433	2459.5	2532.9	0.2606	8.4621	8.7227

Nota: $u_{fg} = u_g - u_f$, y lo mismo para las otras variables (h y s)

Mezcla saturada

Las tablas nos proporcionan la información del líquido saturado y el vapor saturado, pero para una mezcla hay que calcular el promedio correspondiente de acuerdo a la proporción de las dos fases.

Se define la calidad "x" como: $x = \dfrac{m_g}{m}$

m_g ← masa de vapor saturado

m ← masa total = $m_f + m_g$

Esta definición sólo tiene sentido para mezclas saturadas (i.e. $0 \leq x \leq 1$)

Si v es el volumen específico promedio, entonces:

$mv = m_f v_f + m_g v_g$ (ya que $V = V_f + V_g$)

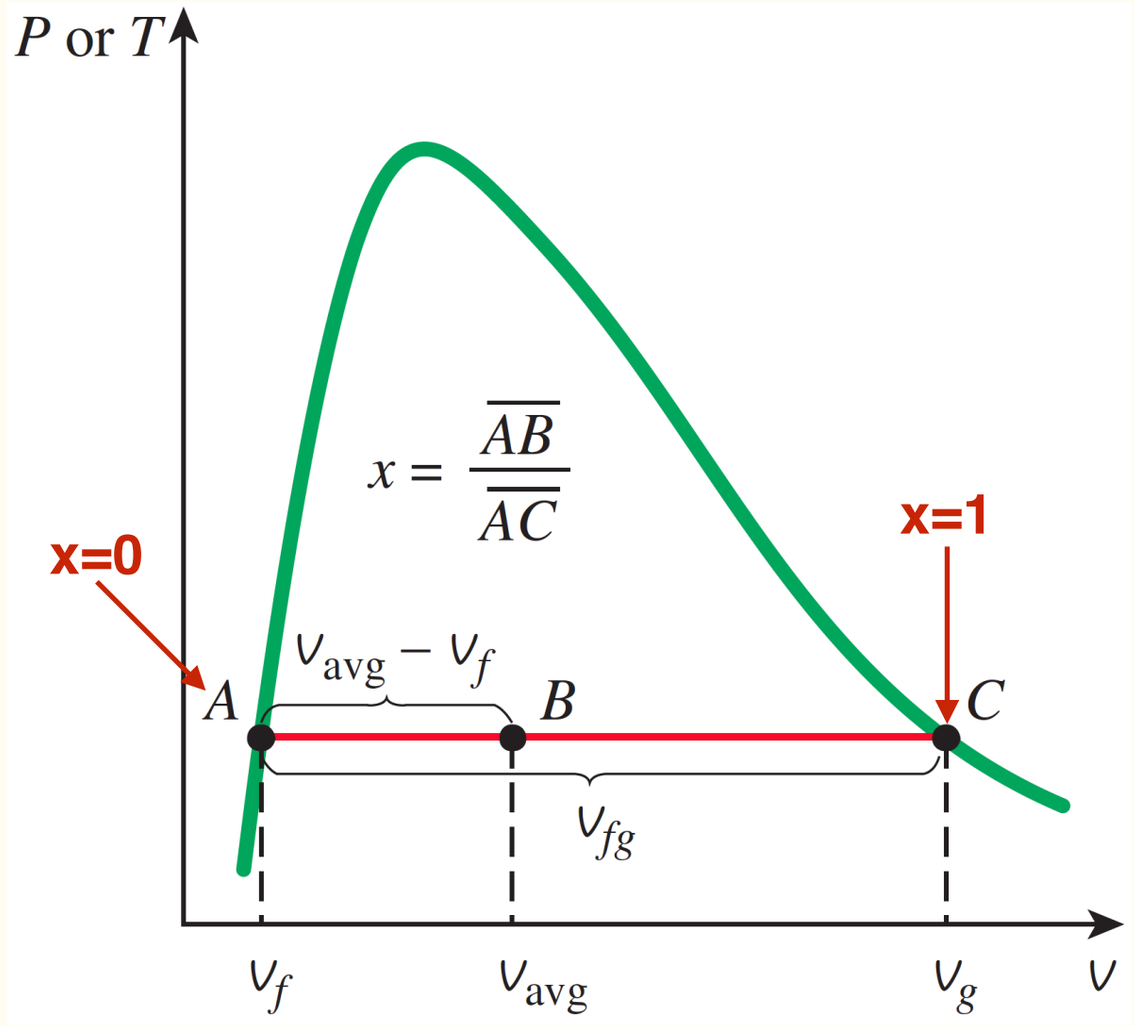
Esto se simplifica a:

$mv = (m - m_g)v_f + m_g v_g$

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

Y nos queda:

$\boxed{v = v_f + xv_{fg}}$ (donde $v_{fg} = v_g - v_f$)



Mezcla saturada

Este resultado no sólo aplica al volumen específico, sino también a todas las demás variables termodinámicas:

$$v = v_f + xv_{fg}$$

$$u = u_f + xu_{fg}$$

$$h = h_f + xh_{fg}$$

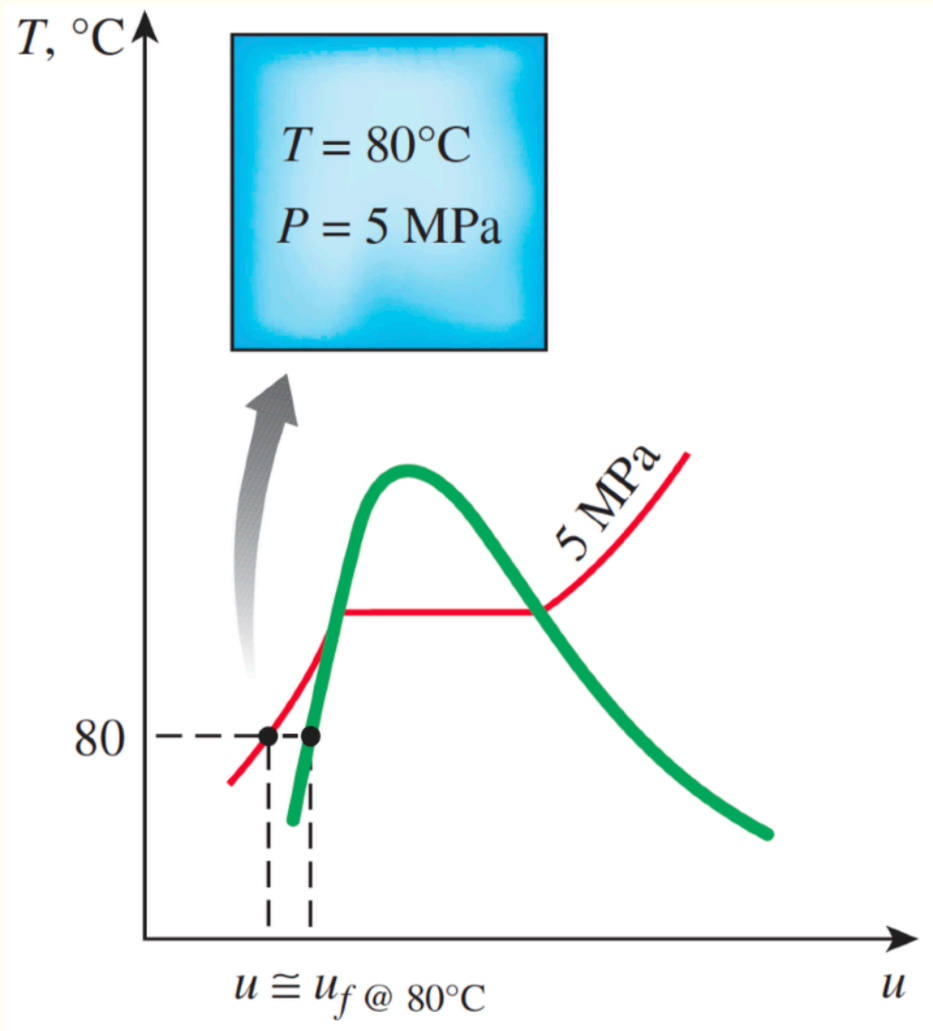
$$s = s_f + xs_{fg}$$



Tablas de líquido comprimido

Como mencionado anteriormente, las tablas de líquido comprimido sólo existen para presiones muy altas.

Esto se debe a que las propiedades de un líquido comprimido **son casi independientes de la presión**



Por ende, las propiedades de los líquidos comprimidos a una temperatura T **se aproximan por las de los líquidos saturados a la misma temperatura**, sin importar P

$$v_{\text{líquido comprimido}} \approx v_f @T$$

$$u_{\text{líquido comprimido}} \approx u_f @T$$

$$h_{\text{líquido comprimido}} \approx h_f @T$$

$$s_{\text{líquido comprimido}} \approx s_f @T$$

Otras Tablas

También hay tablas con las propiedades de varias sustancias:

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_2O	18.015	0.4615	647.1	22.06	0.0560
Aire	—	28.97	0.2870	132.5	3.77	0.0883
Alcohol etílico	C_2H_5OH	46.07	0.1805	516	6.38	0.1673
Alcohol metílico	CH_3OH	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_6H_6	78.115	0.1064	562	4.92	0.2603
Bromo	Br_2	159.808	0.0520	584	10.34	0.1355
n-Butano	C_4H_{10}	58.124	0.1430	425.2	3.80	0.2547

y con las propiedades de gas ideal:

TABLA A-2

Calores específicos de gas ideal de varios gases comunes

a) A 300 K

Gas	Fórmula	Constante de gas, R kJ/kg · K	c_p kJ/kg · K	c_v kJ/kg · K	k
Aire	—	0.2870	1.005	0.718	1.400
Argón	Ar	0.2081	0.5203	0.3122	1.667
Butano	C_4H_{10}	0.1433	1.7164	1.5734	1.091
Dióxido de carbono	CO_2	0.1889	0.846	0.657	1.289
Etano	C_2H_6	0.2765	1.7662	1.4897	1.186
Etileno	C_2H_4	0.2964	1.5482	1.2518	1.237

Experimento



+

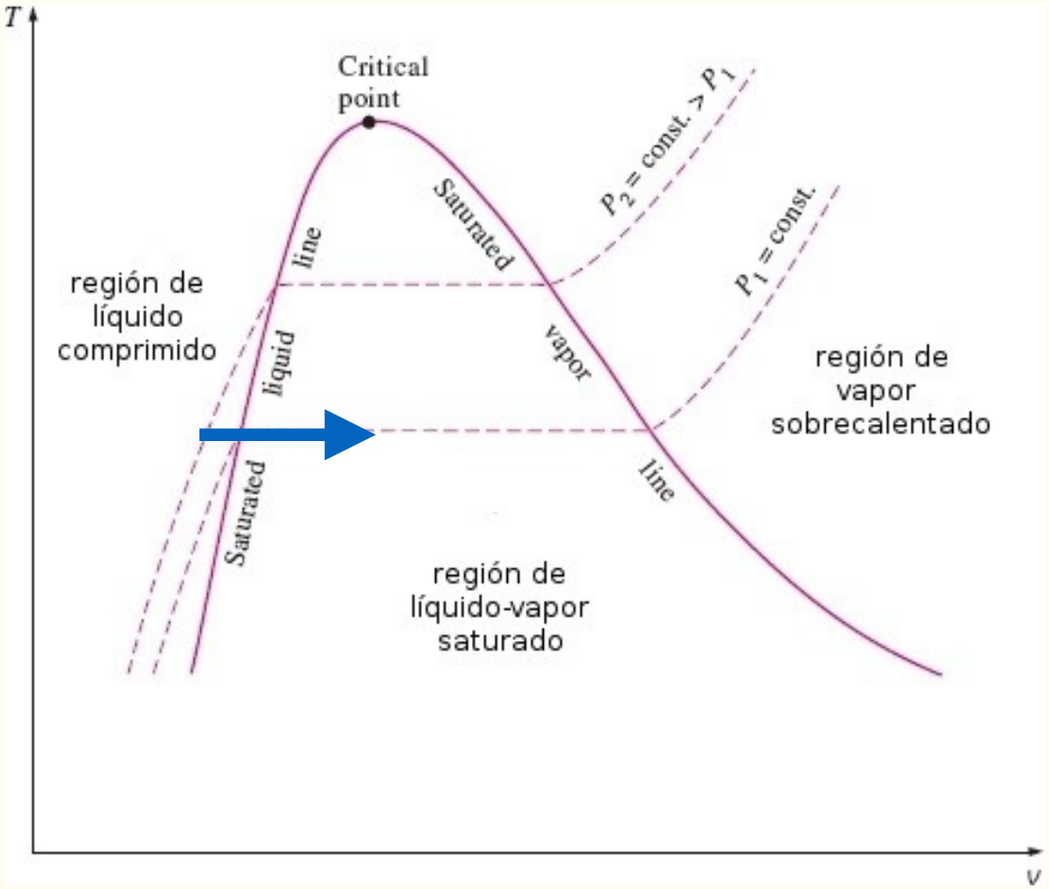


¡Podemos hacer que el agua haga ebullición sólo cambiando la presión, sin tener que añadir calor!

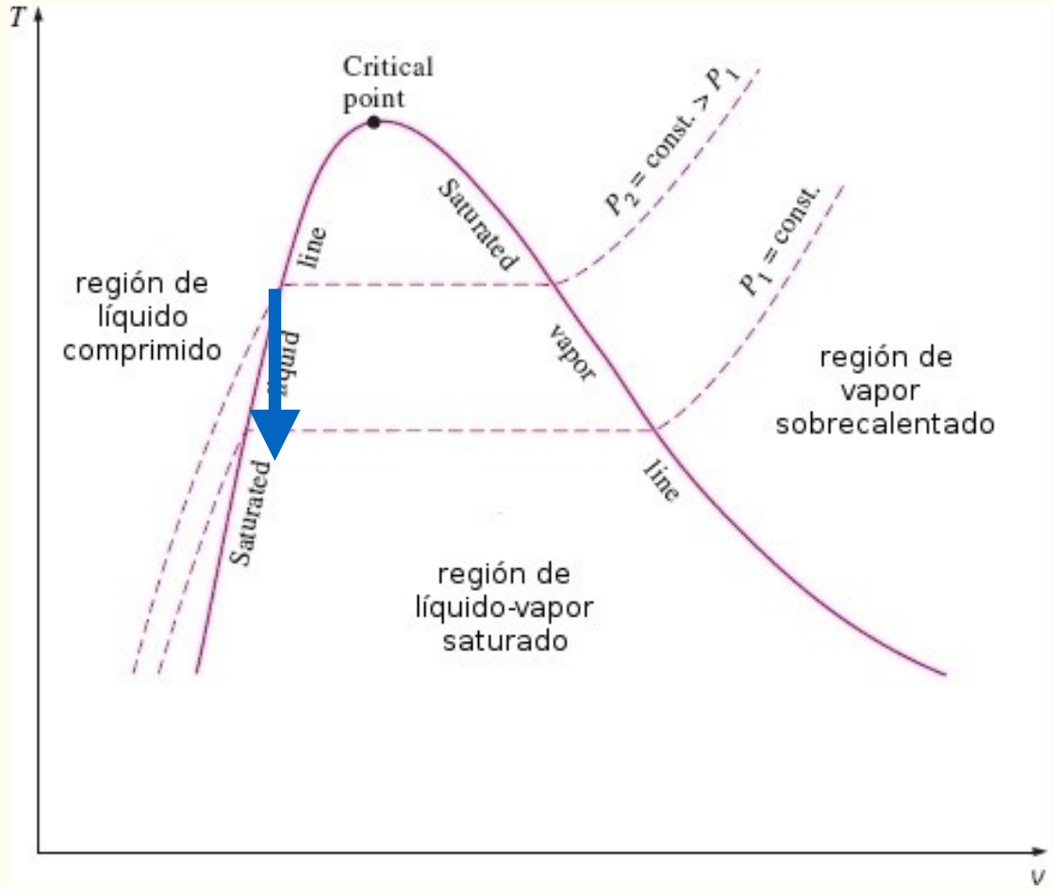
Ver experimento en https://www.youtube.com/watch?v=e3-6BxpnvNc

Analizando el Experimento

¿Lo que acabamos de hacer en el experimento, aproximadamente cómo se representa en este diagrama?



considerando solamente la parte que estaba en estado líquido originalmente como el sistema. P baja, v sube (ya que parte se vaporiza) y T es (casi) constante



Considerando la mezcla líquido+ vapor de agua como el sistema. Esto es una aproximación ya que también hay aire en el sistema, y aparte la T del aire es la que cambia (la del agua casi no).

Tablas e Interpolación

¿Qué hacer cuando necesito un valor en las tablas que está en medio de dos puntos?

Por ejemplo, ¿qué tal si necesito el volumen específico del vapor sobrecalentado a P=0.01MPa y T=80 °C? →

Respuesta: ¡Hay que hacer una interpolación!

La interpolación más sencilla es la lineal, en donde se unen dos puntos por una línea recta que luego se evalúa en el punto que necesite

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado

T °C	*v* m^3/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K
	P = 0.01 MPa (45.81°C)*			
Sat.†	14.670	2437.2	2583.9	8.1488
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857

Interpolación

En general, la ecuación de la línea que pasa por dos puntos (x_1,y_1) y (x_2,y_2) es:

$$y = y_1 + (x - x_1)\underbrace{\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}}$$

se evalúa con respecto a la distancia de x_1 y y_1

pendiente de la recta

Para el ejemplo mencionado en la diapositiva anterior tenemos:

$$v(80^o) = 14.867 + (80\text{-}50)\frac{17.196\text{-}14.867}{100\text{-}50}$$

$$v(80^o) = 16.264\ m^3/kg$$

(Nota: obviamente, para que esto funcione bien hay que escoger un y_1 y y_2 tal que $y_1 < y < y_2$).

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado

T °C	*v* m^3/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K
	P = 0.01 MPa (45.81°C)*			
Sat.†	14.670	2437.2	2583.9	8.1488
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857

Interpolación

¿Y si por ejemplo me hubieran dado P=0.01MPa y u=3400 kJ/kg y pedido la temperatura?

Mismo procedimiento, pero ahora resolvemos para x. Nótese como la ecuación queda con la misma forma pero ahora con las x's y las y's intercambiadas:

$$x = x_1 + (y-y_1)\frac{x_2-x_1}{y_2-y_1}$$

En este caso nos da:

$$T = 600 + (3400-3303.3)\frac{700-600}{3480.8-3303.3}$$

$$T = 654.47\,^{o}C$$

(Nota: una vez más, se necesita escoger los puntos de tal forma que $y_1 < y < y_2$).

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado

T °C	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K
	P = 0.01 MPa (45.81°C)*			
Sat.†	14.670	2437.2	2583.9	8.1488
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857

Sobre Número de Variables

Un último comentario: al utilizar tablas es muy importante recordar que, en general, **el número de variables termodinámicas intensivas que uno necesita para identificar un estado es 2**

En el ejemplo anterior, al tener P y u pude obtener T (y también hubiera podido obtener h y s). De la misma forma, si tuviera P y T podría obtener u, h y s …. etc.

Hay algunas **excepciones** sin embargo. Estas son las más notables:

- Para un gas ideal sólo necesito la temperatura, y puedo obtener u y h
- Para una mezcla saturada no es suficiente tener P y T (ver siguiente diapositiva)

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado

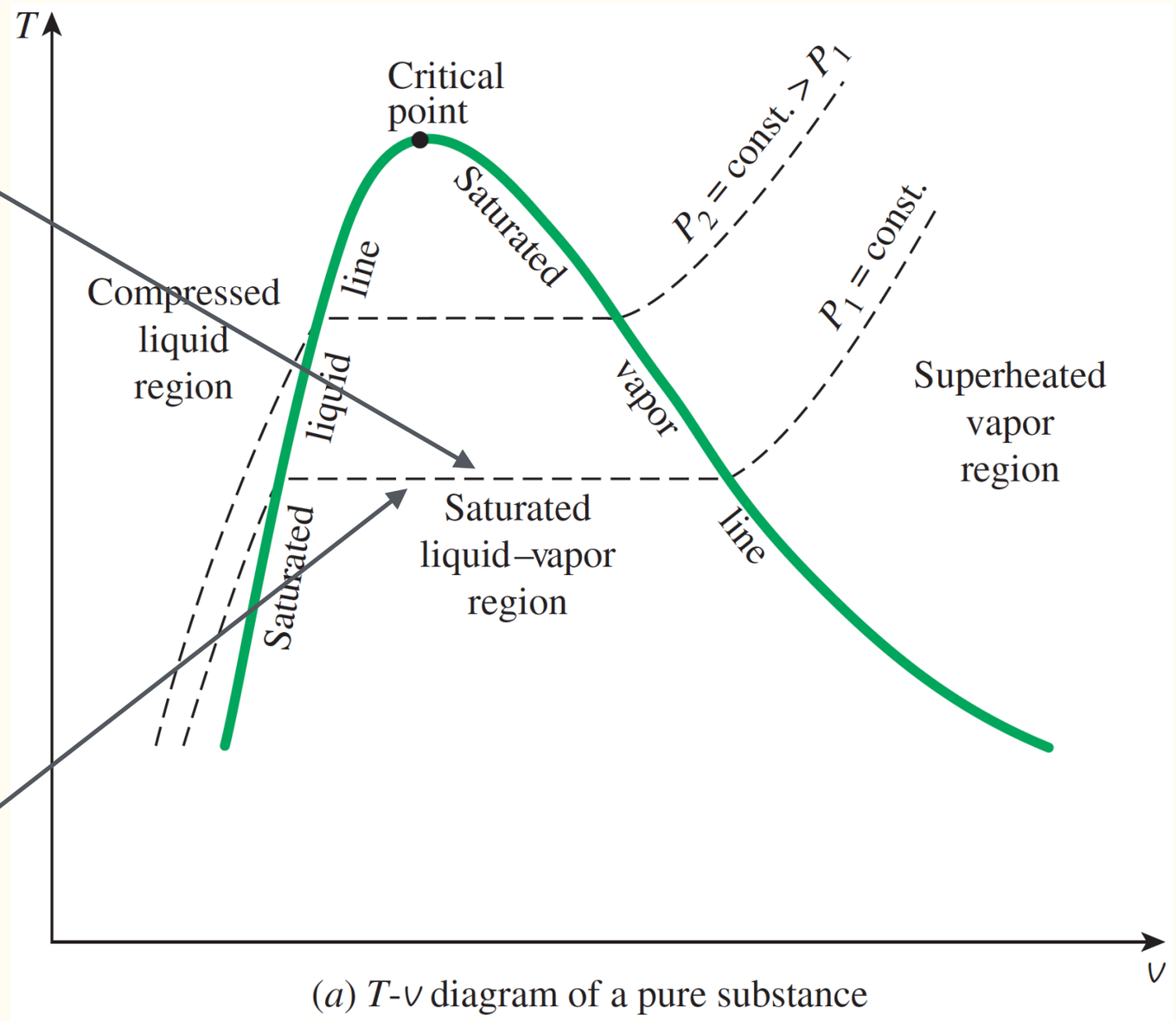
T °C	*v* m^3/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K
	P = 0.01 MPa (45.81°C)*			
Sat.†	14.670	2437.2	2583.9	8.1488
50	14.867	2443.3	2592.0	8.1741
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4489
150	19.513	2587.9	2783.0	8.6893
200	21.826	2661.4	2879.6	8.9049
250	24.136	2736.1	2977.5	9.1015
300	26.446	2812.3	3076.7	9.2827
400	31.063	2969.3	3280.0	9.6094
500	35.680	3132.9	3489.7	9.8998
600	40.296	3303.3	3706.3	10.1631
700	44.911	3480.8	3929.9	10.4056
800	49.527	3665.4	4160.6	10.6312
900	54.143	3856.9	4398.3	10.8429
1000	58.758	4055.3	4642.8	11.0429
1100	63.373	4260.0	4893.8	11.2326
1200	67.989	4470.9	5150.8	11.4132
1300	72.604	4687.4	5413.4	11.5857

Sobre Número de Variables

El conocer sólo P y T no me permite identificar el estado de una mezcla saturada, ya que puedo estar en cualquier punto de la línea horizontal que une el líquido saturado y el vapor saturado

En casos como este necesito conocer x también, o una de las otras tres variables de estado (v, h o s).

Por ejemplo, si conozco T y v entonces puedo saber en qué punto sobre la línea horizontal está la sustancia. De ahí puedo deducir x, y por ende calcular h y s también.



(*a*) *T*-*v* diagram of a pure substance

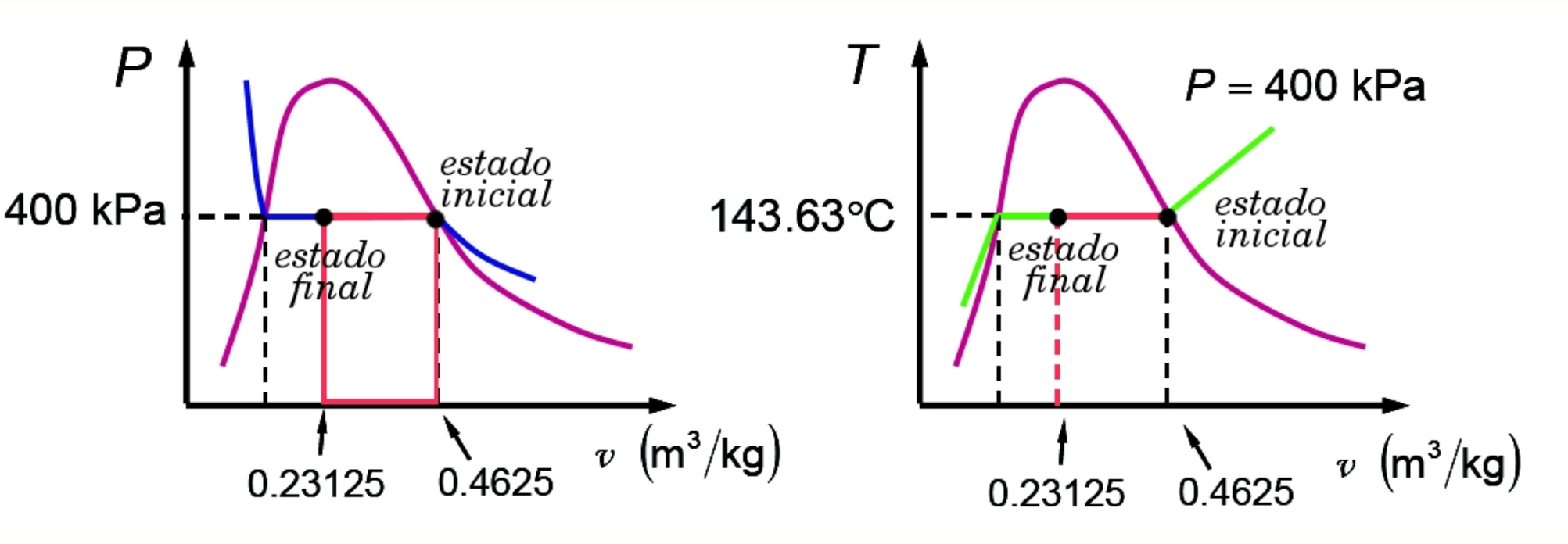
Ejercicio

(no en libros)

Un cilindro con un pistón sin roce, que opera a presión constante, contiene 100 gramos de vapor de agua saturado a 400 kPa. Se permite que el sistema intercambie calor con el medio, hasta que el volumen total se reduce a la mitad del volumen original. Encuentre el trabajo realizado en el proceso, así como el calor perdido. Represente el proceso en diagramas P-v y T-v.

(resolver en pizarra; puede usar las tablas que necesite)

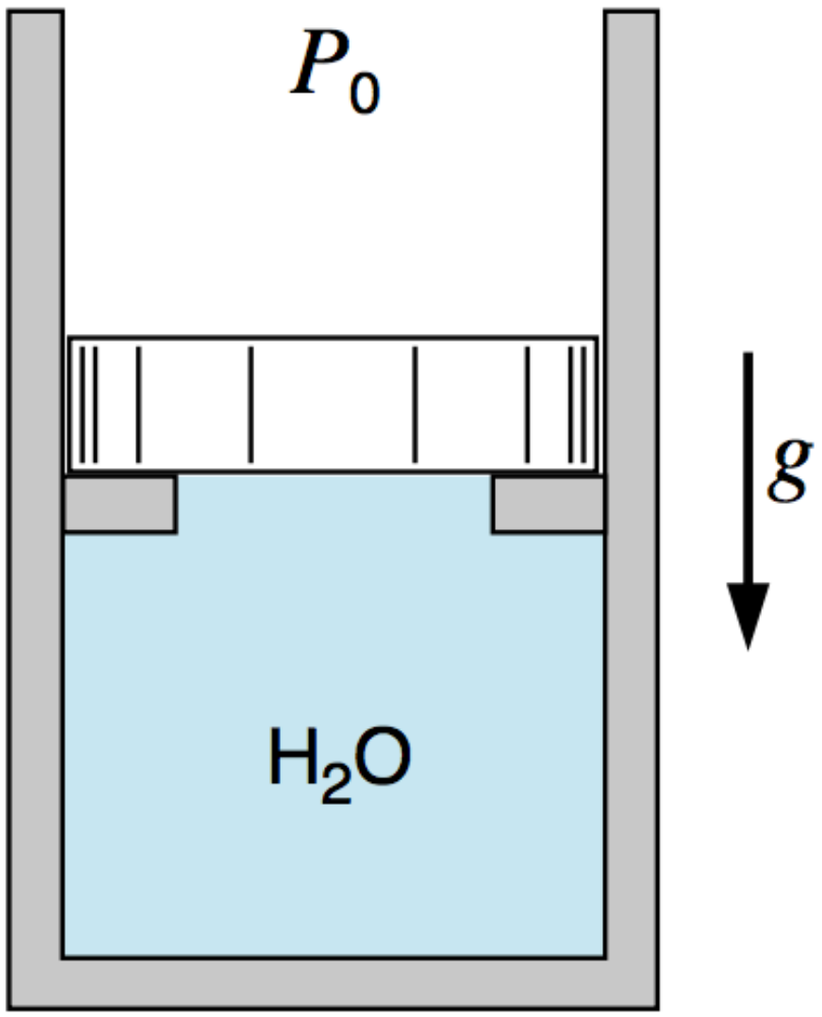
Respuestas: W=-9.25 kJ y Q=-106.93 kJ



Ejercicio

(5.72 Borgnakke, 7ed)

Se tienen 10kg de agua en un cilindro pistón con “topes” como mostrado en la figura. El agua está como una mezcla saturada de líquido/vapor a 100kPa, con una calidad de 50%. El sistema se calienta hasta que el volumen inicial total se triplica. La masa del pistón es tal que una presión de 200kPa es suficiente para levantarlo. Encuentre (a) la temperatura final y (b) el calor transferido total.



(resolver en pizarra; puede usar las tablas que necesite)

Respuestas: (a) T=829.0°C, (b) Q=25978 kJ

Gases Ideales vs. Reales

Hemos estado usando tablas ya que, por lo general, no es posible relacionar las propiedades de una sustancia por una simple ecuación

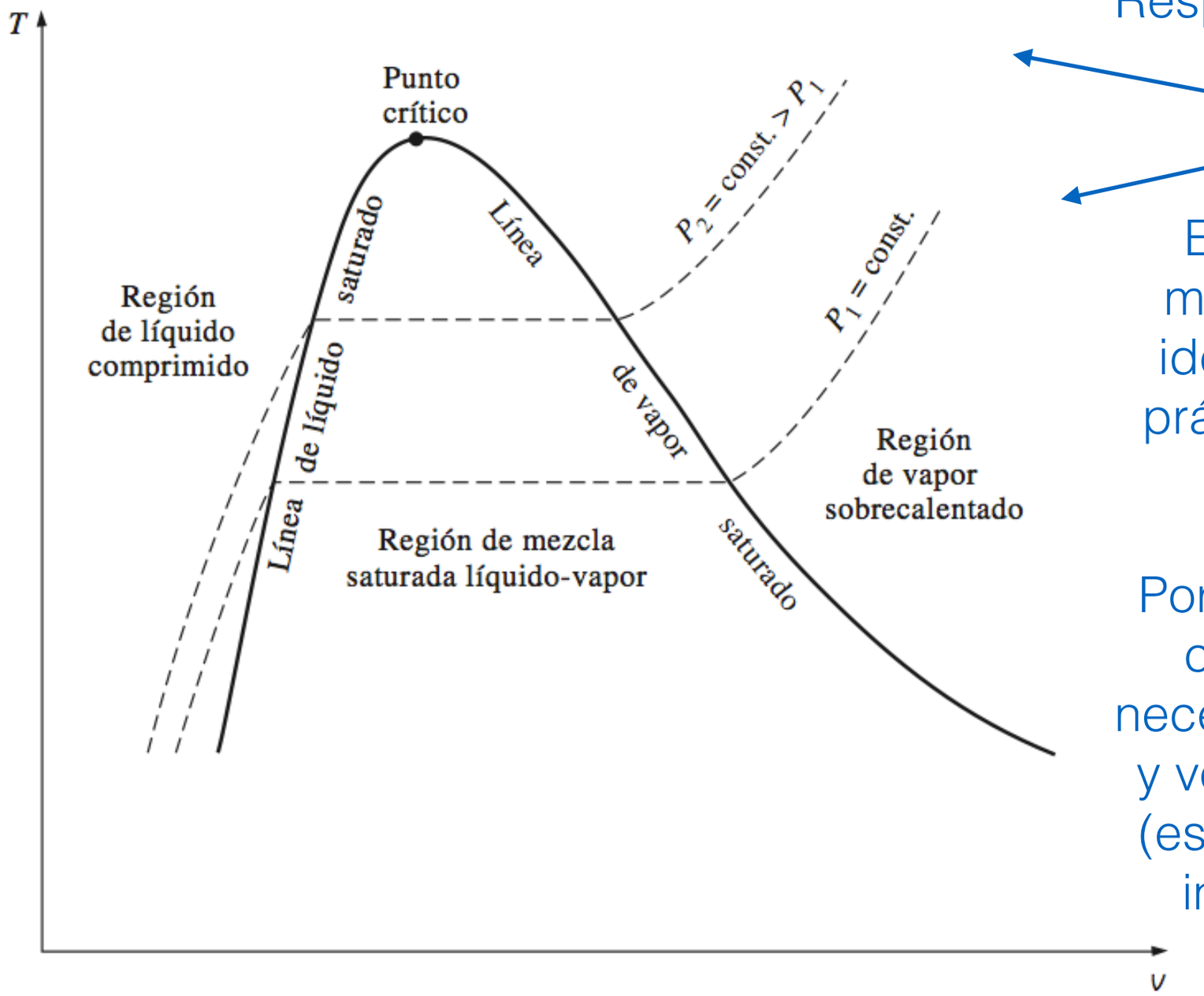
Sin embargo, hay algunas excepciones: **en ciertos regímenes, las propiedades de algunas sustancias sí se pueden relacionar por medio de ecuaciones.**

Ejemplo por excelencia: los gases ideales

En lo que nos queda de este capítulo analizaremos cuantitativamente qué tanto se desvían los gases reales del comportamiento de los gases ideales, y mencionaremos muy brevemente otras ecuaciones de estado.

Diagramas T-V

Pregunta: ¿En qué región del diagrama T-V funciona bien la ecuación de los gases ideales?



Respuesta: esperamos que sea más o menos por **aquí**.

Esto es porque habíamos mencionado que un gas es ideal cuando sus moléculas prácticamente no interactúan unas con otras.

Por ende, para que un gas se comporte como gas ideal necesitamos temperaturas altas y volúmenes específicos altos (es decir densidades bajas e, indirectamente, presiones bajas)

Definición de Z

Queremos responder cuantitativamente a esta pregunta, por lo que tenemos que definir una forma de cuantificar la desviación del comportamiento de gas ideal

Definamos: $$Z \equiv \frac{Pv}{RT}$$

volumen específico

Mientras más cerca esté Z de 1, más se comporta un gas como gas ideal.

Ahora veamos esto gráficamente (siguiente diapositiva)

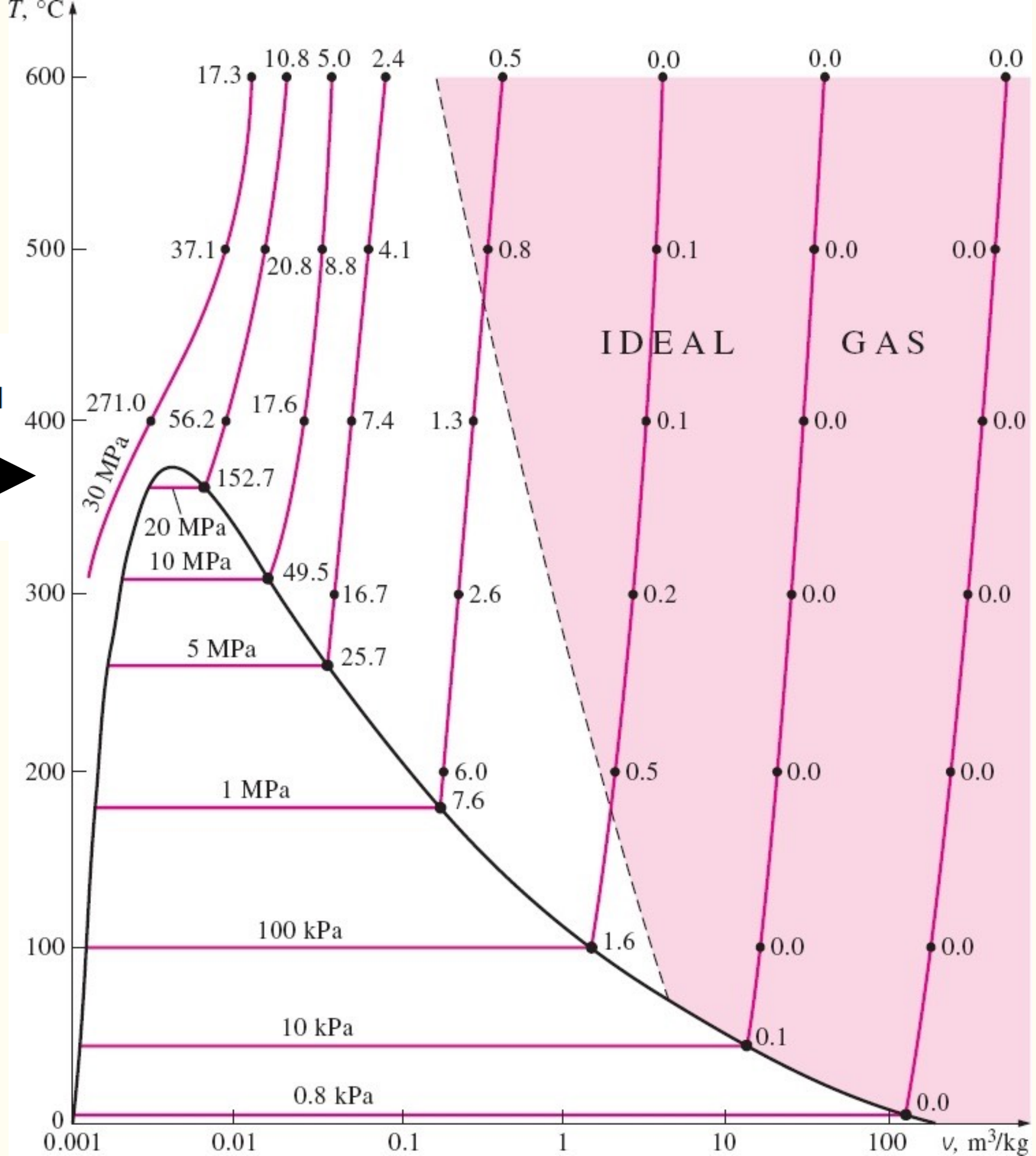
Figura 3.47 en el libro (C&B)

Error porcentual al asumir al vapor de agua como gas ideal

$$\left(1 - \frac{1}{Z}\right) \times 100$$

(en la región rosada este error es menor a 1%)

Cuidado: notar la escala semi-logaritmica


T, °C
600
500
400
300
200
100
0
0.001
0.01
0.1
1
10
100
v, m³/kg
IDEAL GAS
30 MPa
20 MPa
10 MPa
5 MPa
1 MPa
100 kPa
10 kPa
0.8 kPa
17.3
10.8
5.0
2.4
37.1
20.8
8.8
4.1
271.0
56.2
17.6
7.4
152.7
49.5
16.7
25.7
6.0
7.6
1.6
0.1
0.5
0.8
0.1
0.0
1.3
0.1
0.0
0.0
2.6
0.2
0.0
0.0
0.5
0.0
0.0
0.1
0.0
0.0
0.0

¿Cómo interpretar Z?

El que Z sea diferente de 1 se puede interpretar como si una de las variables de la ecuación de estado de gas ideal necesitara un ajuste.

Pero para poder comparar una propiedad en el caso real y en el caso ideal hay que fijar las otras dos. Por definición, el Z se interpreta fijando la temperatura y la presión y comparando los volúmenes específicos:

$$Z \equiv \frac{Pv}{RT} = \frac{v_{\text{real}}}{v_{\text{ideal}}}$$

¡por eso se llama “Factor de Compresibilidad”!

En otras palabras: el factor de compresibilidad es una forma de comparar gases reales e ideales a la misma temperatura y presión (nos dice qué tan diferente sería el volumen real comparado al volumen predicho por la ecuación de los gases ideales para un gas a una cierta temperatura y presión)

¿Por qué?

En un gas no ideal, las interacciones entre moléculas no se pueden despreciar

Las interacciones son de dos tipos: atractivas o repulsivas

Cuando las fuerzas repulsivas dominan: tienen el efecto de excluir a las moléulas vecinas de una cierta zona alrededor de cada molécula. Así, el gas tiende a ocupar más volumen que el que ocuparía en el caso ideal



En este caso Z > 1, y el gas es difícil de comprimir

¿Por qué?

Cuando las fuerzas atractivas dominan: tienen el efecto de atraer a las moléulas vecinas. Así, el gas tiende a ocupar menos volumen que el que ocuparía en el caso ideal



En este caso Z < 1, y el gas es fácil de comprimir

Experimento #1

Lo que estamos viendo sobre sustancias puras y la primera ley nos ayuda a entender cómo se forman las nubes:



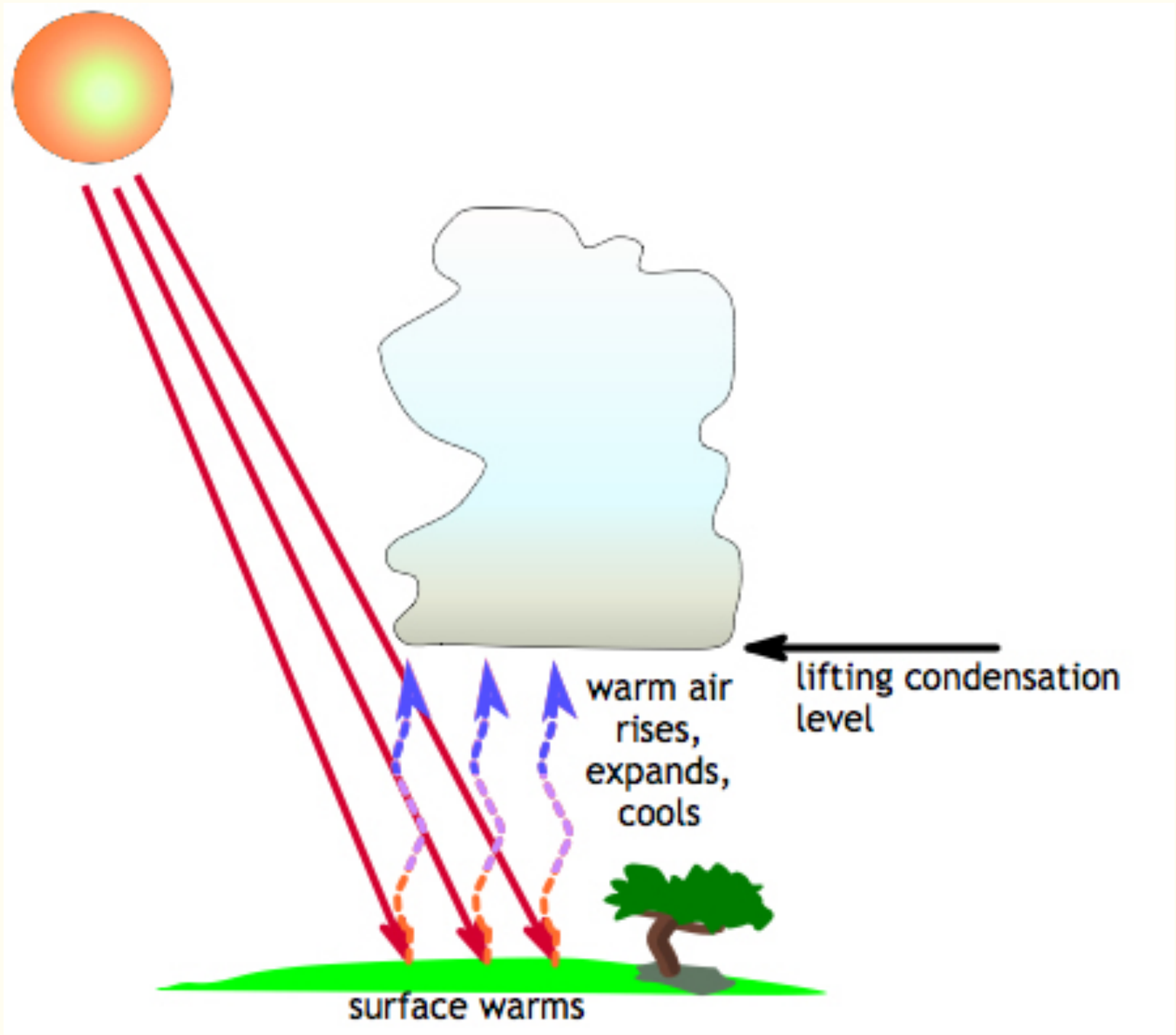
Experimento #2



¡Podemos formar una nube en una botella!

Explicación

Cómo se forman las nubes:



Gráfica de Z

¿El mismo gas, puede tener Z > 1 en algunas condiciones, y Z < 1 en otras?

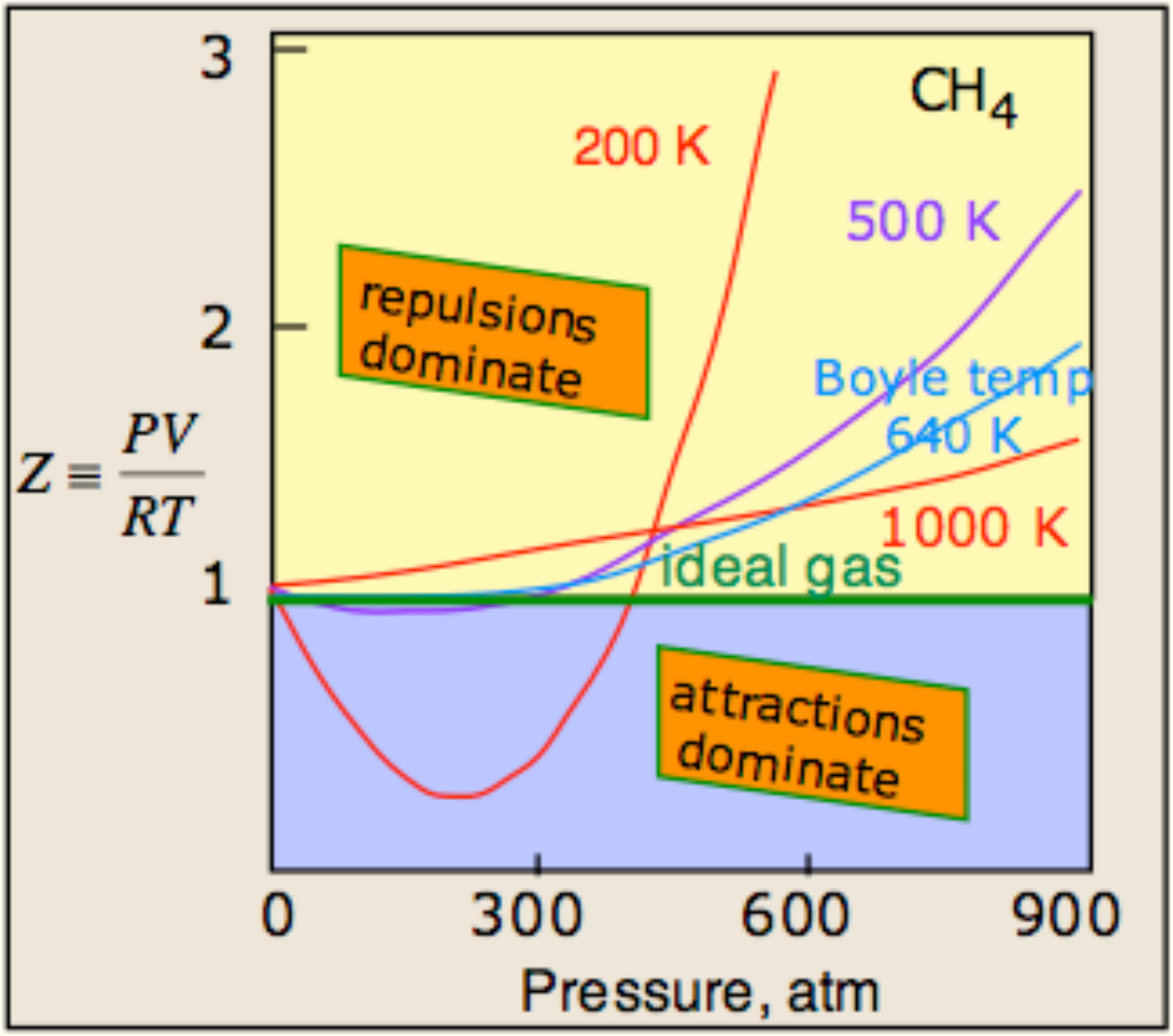
¡Sí!

El comportamiento típico de un gas es el siguiente:

- A presiones bajas, se comporta como gas ideal
- Conforme sube la presión, la atracción entre moléculas domina, por lo que Z < 1
- Conforme sube aún más la presión, y las moléculas se juntan más y más, la repulsión comienza a dominar, y Z sube

Comportamiento general de Z

Ejemplo del Metano (CH4):



Cartas Generalizadas

¿Si tomo dos sustancias al mismo T y P, tienen el mismo Z?

¡¡No!!

¿Ejemplo?

Agua y Nitrógeno a -100C: Para el agua es una temperatura muy baja, pero para el nitrógeno no (este último trabaja como gas ideal incluso a esa temperatura)

Entonces, en principio, necesitaríamos gráficas de Z para cada combinación de T y P, para cada sustancia

Pero hay una manera de comparar las presiones, temperaturas y volúmenes de sustancias de una forma más “equitativa”

Cartas Generalizadas

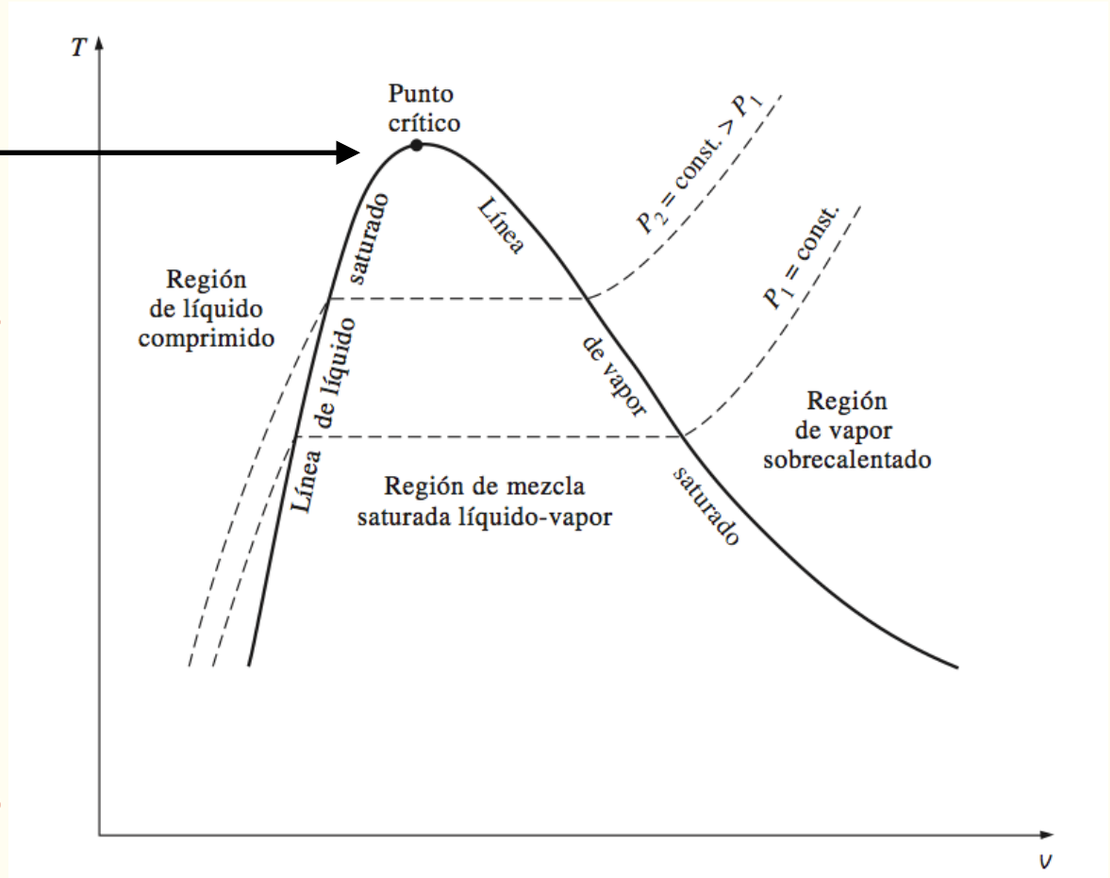
La solución está en definir las cantidades “reducidas”:

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}} \qquad T_R = \frac{T}{T_{cr}} \qquad V_R = \frac{V_{real}\, P_{cr}}{\mathcal{R}\, T_{cr}}$$

P_R, T_R y V_R son presión, temperatura y volumen reducidos

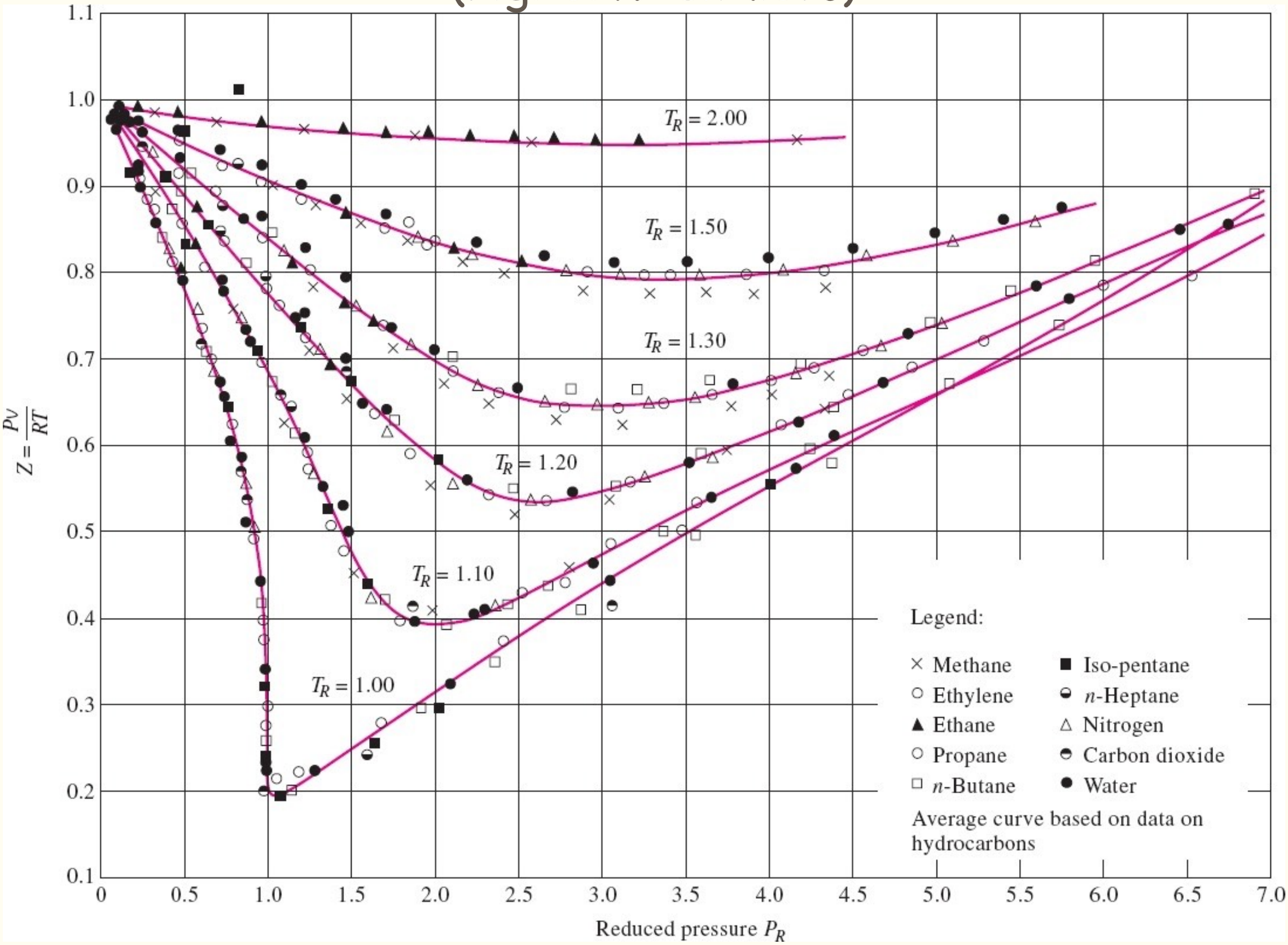
Pcr y Tcr son la presión y temperatura críticas (se encuentran en tablas)

Si dibujamos Z para muchas sustancias en función de estas cantidades críticas las curvas son casi iguales para todas (ver siguiente diapositiva)

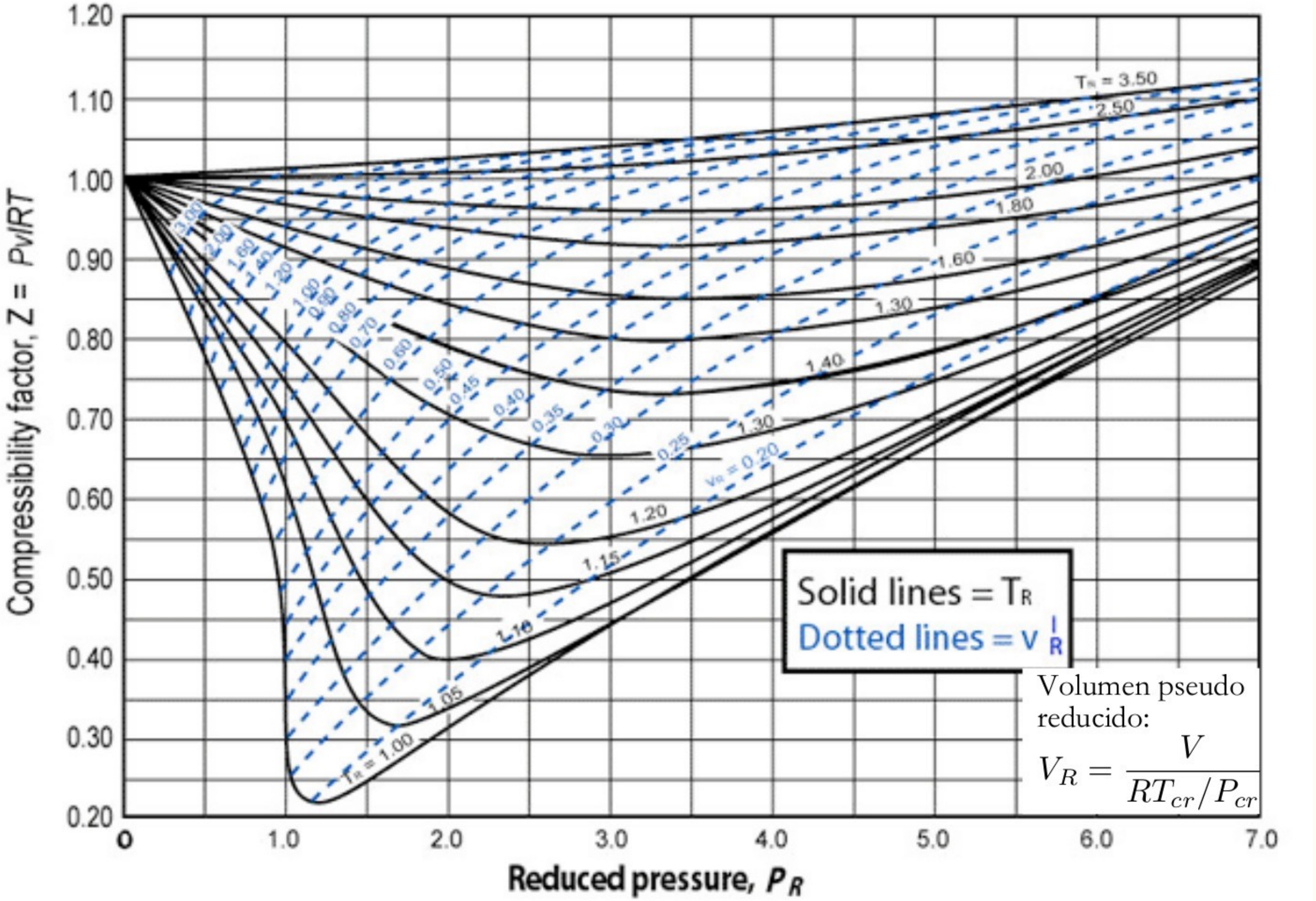


Carta Generalizada de Z

(Fig. 3.49 en libro)

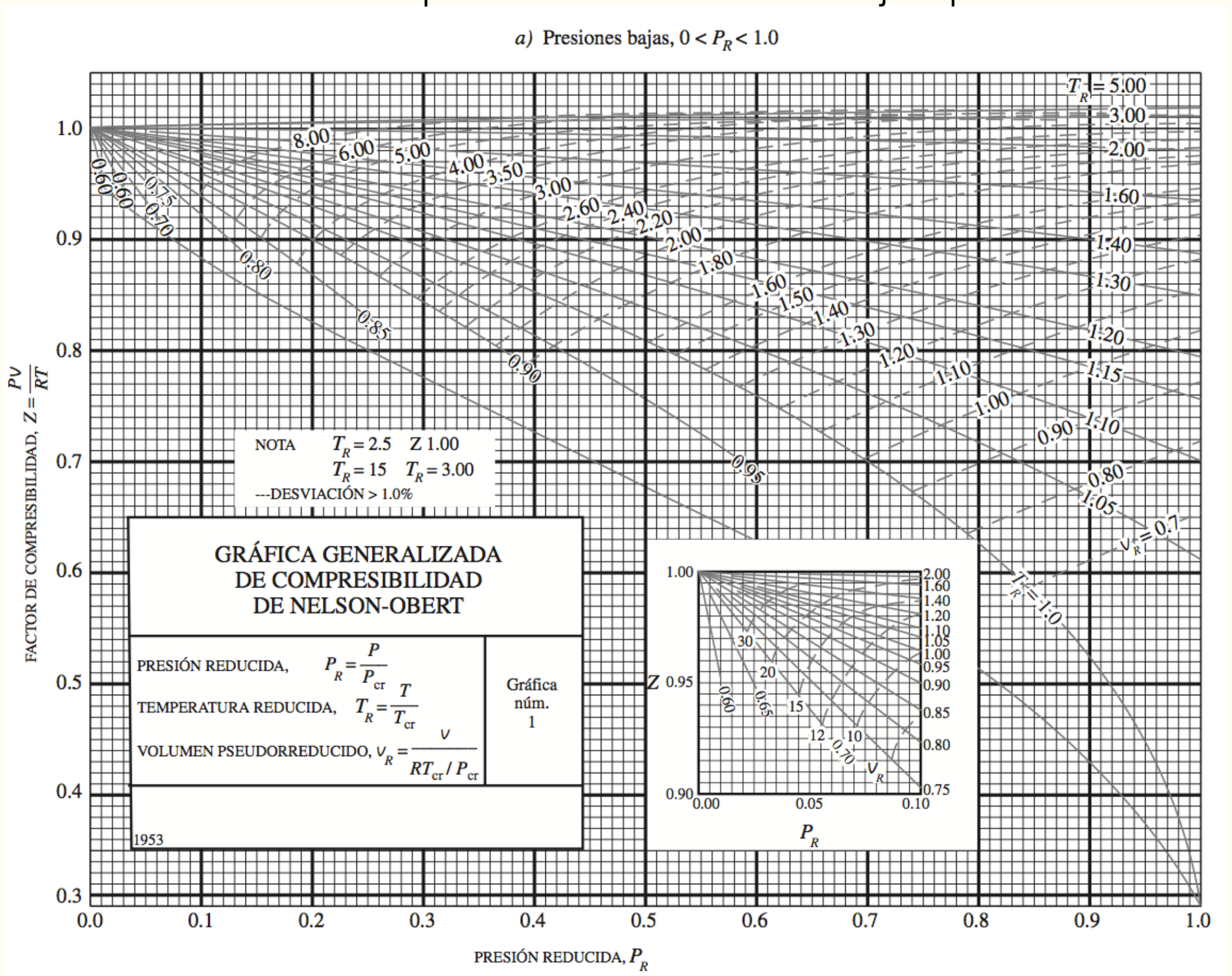


Otra carta Generalizada de Z



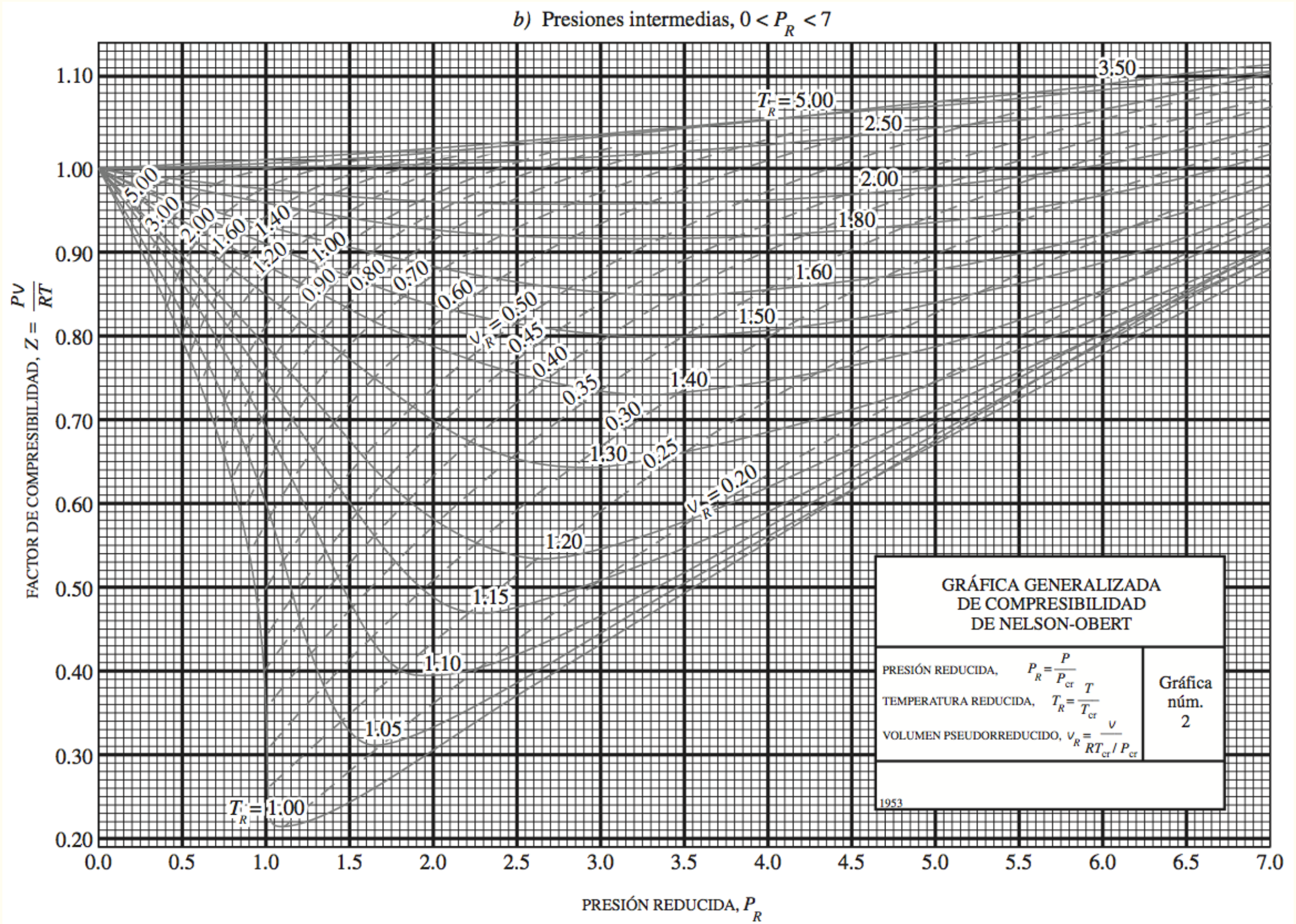
(Fig. A.15a en libro)

El libro también provee un “zoom” a bajas presiones:



(Fig. A.15b en libro)

También está esta carta con cuadriculado fino:



Ejercicio (con solución)

Determinar el volumen específico del vapor de agua sobrecalentado a 10 MPa y 400°C, usando la ecuación de gases ideales y la carta de compresibilidad generalizada. Determinar el error cometido en cada caso.

¿Primer paso? Buscar los valores críticos, el valor de R, y el valor de v_{real} (de las tablas)

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_2O	18.015	0.4615	647.1	22.06	0.0560
Aire	—	28.97	0.2870	132.5	3.77	0.0883
Alcohol etílico	C_2H_5OH	46.07	0.1805	516	6.38	0.1673
Alcohol metílico	CH_3OH	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_6H_6	78.115	0.1064	562	4.92	0.2603
Bromo	Br_2	159.808	0.0520	584	10.34	0.1355
n-Butano	C_4H_{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_3Cl	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_2F_2	120.91	0.06876	384.7	4.01	0.2179
Diclorofluorometano (R-21)	$CHCl_2F$	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_2H_6	30.070	0.2765	305.5	4.48	0.1480
Etileno	C_2H_4	28.054	0.2964	282.4	5.12	0.1242
Helio	He	4.003	2.0769	5.3	0.23	0.0578
n-Hexano	C_6H_{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_2O	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_3H_8	44.097	0.1885	370	4.26	0.1998
Propileno	C_3H_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_3CH_2F	102.03	0.08149	374.2	4.059	0.1993
Triclorofluorometano (R-11)	CCl_3F	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 · m^3/kg · K. La constante de gas se calcula de $R = R_u/M$, donde R_u = 8.31447 kJ/kmol · 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.

TABLA A-6

Vapor de agua sobrecalentado (*continuación*)

T °C	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K	*v* m³/kg	*u* kJ/kg	*h* kJ/kg	*s* kJ/kg · K
	P = 4.0 MPa (250.35 °C)				*P* = 4.5 MPa (257.44 °C)				*P* = 5.0 MPa (263.94 °C)			
Sat.	0.04978	2601.7	2800.8	6.0696	0.04406	2599.7	2798.0	6.0198	0.03945	2597.0	2794.2	5.9737
275	0.05461	2668.9	2887.3	6.2312	0.04733	2651.4	2864.4	6.1429	0.04144	2632.3	2839.5	6.0571
300	0.05887	2726.2	2961.7	6.3639	0.05138	2713.0	2944.2	6.2854	0.04535	2699.0	2925.7	6.2111
350	0.06647	2827.4	3093.3	6.5843	0.05842	2818.6	3081.5	6.5153	0.05197	2809.5	3069.3	6.4516
400	0.07343	2920.8	3214.5	6.7714	0.06477	2914.2	3205.7	6.7071	0.05784	2907.5	3196.7	6.6483
450	0.08004	3011.0	3331.2	6.9386	0.07076	3005.8	3324.2	6.8770	0.06332	3000.6	3317.2	6.8210
500	0.08644	3100.3	3446.0	7.0922	0.07652	3096.0	3440.4	7.0323	0.06858	3091.8	3434.7	6.9781
600	0.09886	3279.4	3674.9	7.3706	0.08766	3276.4	3670.9	7.3127	0.07870	3273.3	3666.9	7.2605
700	0.11098	3462.4	3906.3	7.6214	0.09850	3460.0	3903.3	7.5647	0.08852	3457.7	3900.3	7.5136
800	0.12292	3650.6	4142.3	7.8523	0.10916	3648.8	4140.0	7.7962	0.09816	3646.9	4137.7	7.7458
900	0.13476	3844.8	4383.9	8.0675	0.11972	3843.3	4382.1	8.0118	0.10769	3841.8	4380.2	7.9619
1000	0.14653	4045.1	4631.2	8.2698	0.13020	4043.9	4629.8	8.2144	0.11715	4042.6	4628.3	8.1648
1100	0.15824	4251.4	4884.4	8.4612	0.14064	4250.4	4883.2	8.4060	0.12655	4249.3	4882.1	8.3566
1200	0.16992	4463.5	5143.2	8.6430	0.15103	4462.6	5142.2	8.5880	0.13592	4461.6	5141.3	8.5388
1300	0.18157	4680.9	5407.2	8.8164	0.16140	4680.1	5406.5	8.7616	0.14527	4679.3	5405.7	8.7124
	P = 6.0 MPa (275.59 °C)				*P* = 7.0 MPa (285.83 °C)				*P* = 8.0 MPa (295.01 °C)			
Sat.	0.03245	2589.9	2784.6	5.8902	0.027378	2581.0	2772.6	5.8148	0.023525	2570.5	2758.7	5.7450
300	0.03619	2668.4	2885.6	6.0703	0.029492	2633.5	2839.9	5.9337	0.024279	2592.3	2786.5	5.7937
350	0.04225	2790.4	3043.9	6.3357	0.035262	2770.1	3016.9	6.2305	0.029975	2748.3	2988.1	6.1321
400	0.04742	2893.7	3178.3	6.5432	0.039958	2879.5	3159.2	6.4502	0.034344	2864.6	3139.4	6.3658
450	0.05217	2989.9	3302.9	6.7219	0.044187	2979.0	3288.3	6.6353	0.038194	2967.8	3273.3	6.5579
500	0.05667	3083.1	3423.1	6.8826	0.048157	3074.3	3411.4	6.8000	0.041767	3065.4	3399.5	6.7266
550	0.06102	3175.2	3541.3	7.0308	0.051966	3167.9	3531.6	6.9507	0.045172	3160.5	3521.8	6.8800
600	0.06527	3267.2	3658.8	7.1693	0.055665	3261.0	3650.6	7.0910	0.048463	3254.7	3642.4	7.0221
700	0.07355	3453.0	3894.3	7.4247	0.062850	3448.3	3888.3	7.3487	0.054829	3443.6	3882.2	7.2822
800	0.08165	3643.2	4133.1	7.6582	0.069856	3639.5	4128.5	7.5836	0.061011	3635.7	4123.8	7.5185
900	0.08964	3838.8	4376.6	7.8751	0.076750	3835.7	4373.0	7.8014	0.067082	3832.7	4369.3	7.7372
1000	0.09756	4040.1	4625.4	8.0786	0.083571	4037.5	4622.5	8.0055	0.073079	4035.0	4619.6	7.9419
1100	0.10543	4247.1	4879.7	8.2709	0.090341	4245.0	4877.4	8.1982	0.079025	4242.8	4875.0	8.1350
1200	0.11326	4459.8	5139.4	8.4534	0.097075	4457.9	5137.4	8.3810	0.084934	4456.1	5135.5	8.3181
1300	0.12107	4677.7	5404.1	8.6273	0.103781	4676.1	5402.6	8.5551	0.090817	4674.5	5401.0	8.4925
	P = 9.0 MPa (303.35 °C)				*P* = 10.0 MPa (311.00 °C)				*P* = 12.5 MPa (327.81 °C)			
Sat.	0.020489	2558.5	2742.9	5.6791	0.018028	2545.2	2725.5	5.6159	0.013496	2505.6	2674.3	5.4638
325	0.023284	2647.6	2857.1	5.8738	0.019877	2611.6	2810.3	5.7596				
350	0.025816	2725.0	2957.3	6.0380	0.022440	2699.6	2924.0	5.9460	0.016138	2624.9	2826.6	5.7130
400	0.029960	2849.2	3118.8	6.2876	0.026436	2833.1	3097.5	6.2141	0.020030	2789.6	3040.0	6.0433
450	0.033524	2956.3	3258.0	6.4872	0.029782	2944.5	3242.4	6.4219	0.023019	2913.7	3201.5	6.2749
500	0.036793	3056.3	3387.4	6.6603	0.032811	3047.0	3375.1	6.5995	0.025630	3023.2	3343.6	6.4651
550	0.039885	3153.0	3512.0	6.8164	0.035655	3145.4	3502.0	6.7585	0.028033	3126.1	3476.5	6.6317
600	0.042861	3248.4	3634.1	6.9605	0.038378	3242.0	3625.8	6.9045	0.030306	3225.8	3604.6	6.7828
650	0.045755	3343.4	3755.2	7.0954	0.041018	3338.0	3748.1	7.0408	0.032491	3324.1	3730.2	6.9227
700	0.048589	3438.8	3876.1	7.2229	0.043597	3434.0	3870.0	7.1693	0.034612	3422.0	3854.6	7.0540
800	0.054132	3632.0	4119.2	7.4606	0.048629	3628.2	4114.5	7.4085	0.038724	3618.8	4102.8	7.2967
900	0.059562	3829.6	4365.7	7.6802	0.053547	3826.5	4362.0	7.6290	0.042720	3818.9	4352.9	7.5195
1000	0.064919	4032.4	4616.7	7.8855	0.058391	4029.9	4613.8	7.8349	0.046641	4023.5	4606.5	7.7269
1100	0.070224	4240.7	4872.7	8.0791	0.063183	4238.5	4870.3	8.0289	0.050510	4233.1	4864.5	7.9220
1200	0.075492	4454.2	5133.6	8.2625	0.067938	4452.4	5131.7	8.2126	0.054342	4447.7	5127.0	8.1065
1300	0.080733	4672.9	5399.5	8.4371	0.072667	4671.3	5398.0	8.3874	0.058147	4667.3	5394.1	8.2819

Ejercicio (con solución)

Determinar el volumen específico del vapor de agua sobrecalentado a 10 MPa y 400°C, usando la ecuación de gases ideales y la carta de compresibilidad generalizada. Determinar el error cometido en cada caso.

De tablas obtenemos los parámetros del vapor de agua,

$\mathcal{R} = 0.4615$ kPa m^3/(kg K) $P_{cr} = 22.06$ MPa $T_{cr} = 647.1$ K

De la tabla de popiedades del agua saturada obtenemos el volumen específico para la P y T indicadas,

$$\nu_{real} = 0.026436 \text{ m}^3/\text{kg}$$

¿Ahora? Hay que comenzar con la Ley de los Gases Ideales

Ejercicio (con solución)

Determinar el volumen específico del vapor de agua sobrecalentado a 10 MPa y 400°C, usando la ecuación de gases ideales y la carta de compresibilidad generalizada. Determinar el error cometido en cada caso.

De tablas obtenemos los parámetros del vapor de agua,

$\mathcal{R} = 0.4615$ kPa m^3/(kg K) $\quad P_{cr} = 22.06$ MPa $\quad T_{cr} = 647.1$ K

De la tabla de popiedades del agua saturada obtenemos el volumen específico para la P y T indicadas,

$$\nu_{real} = 0.026436 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Usando la ecuación de gases ideales,

$$\nu_{ideal} = \frac{V}{m} = \frac{\mathcal{R}\,T}{P} = 0.03106 \text{ m}^3/\text{kg} \qquad (\text{error} = 17.6\,\%)$$

Ejercicio (con solución)

Ahora hay que usar la carta de comprensibilidad generalizada. Pero para eso necesitamos la presión y la temperatura reducidas

$$P_R = 0.453 \qquad T_R = 1.04$$

Luego buscamos en la carta generalizada

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

$T_R = 2.00$

$T_R = 1.50$

$T_R = 1.30$

$T_R = 1.20$

$T_R = 1.10$

$T_R = 1.00$

$Z = 0{,}84$

Legend:

- × Methane
- ○ Ethylene
- ▲ Ethane
- ○ Propane
- □ *n*-Butane
- ■ Iso-pentane
- ◒ *n*-Heptane
- △ Nitrogen
- ◓ Carbon dioxide
- ● Water

Average curve based on data on hydrocarbons

Reduced pressure P_R

Ejercicio (con solución)

Finalmente calculamos el volumen específico usando el factor de compresibilidad

$$\nu_{carta} = Z\,\nu_{ideal} = 0.02609\ \mathrm{m^3/kg} \qquad (\mathrm{error} = 1.2\,\%)$$

¡Listo!



Si se pregunta por qué “listo", ver https://www.youtube.com/watch?v=TN-XBXh5j5s

Otras Ecuaciones de Estado

Aparte del factor de compresibilidad, existen ecuaciones de estado para gases “no tan ideales”

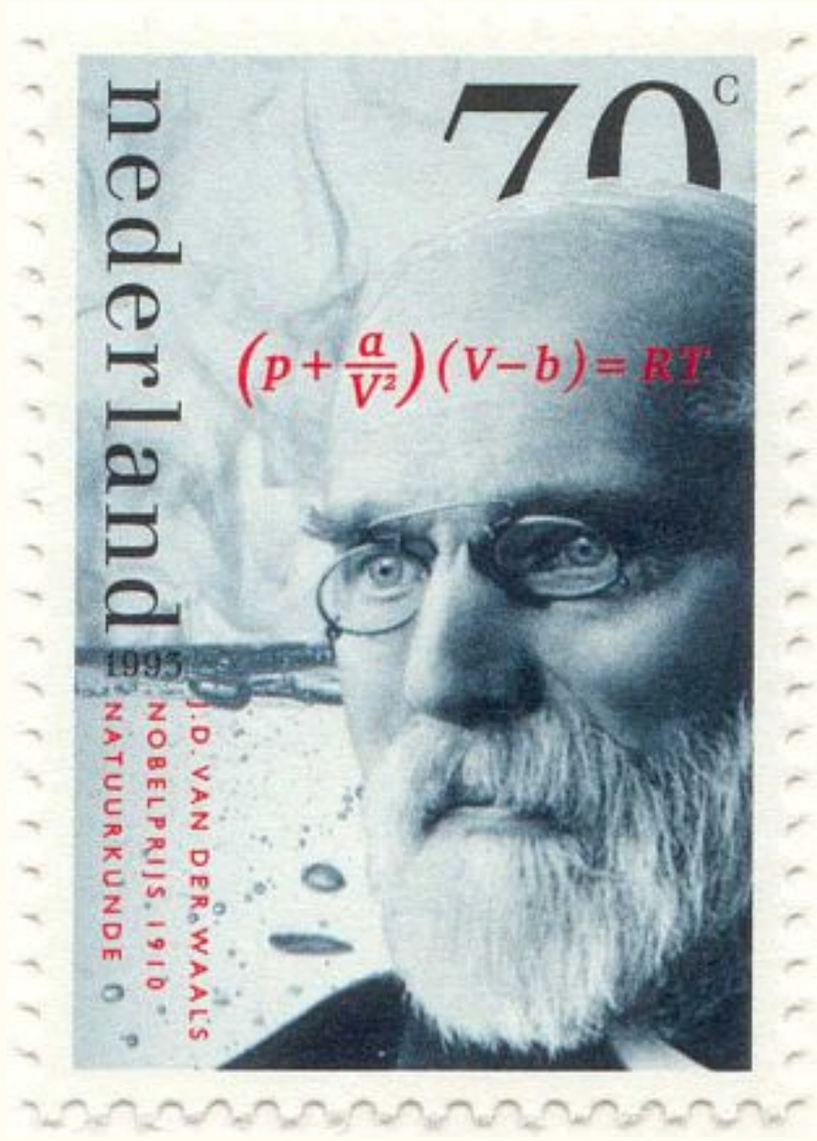
La más famosa es la de **Van der Waals**, que toma en cuenta dos factores ignorados por la ecuación de gases ideales: la atracción/ repulsión molecular, y el volumen de las moléculas mismas

toma en cuenta las fuerzas intermoleculares

el volumen finito de las moléculas

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

(a y b son parámetros que cambian para cada sustancia y que se encuentran en tablas)



Otras Ecuaciones de Estado

Aparte de la ecuación de Van der Waals, hay muchas otras:

Virial

$$P = \frac{\mathcal{R}T}{\nu} + \frac{a(T)}{\nu^2} + \frac{b(T)}{\nu^3} + \frac{c(T)}{\nu^4} + \cdots$$

← Muchos parámetros adicionales (depende del número de términos usados)

Beattie-Bridgeman

$$P = \frac{RT}{\bar{v}^2}\left(1 - \frac{c}{\bar{v}T^3}\right)(\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

← 5 parámetros adicionales

$$\bar{v} = V/N \qquad A = A_o\left(1 - \frac{a}{\bar{v}}\right) \qquad B = B_o\left(1 - \frac{b}{\bar{v}}\right)$$

Benedict-Webb-Rubin

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} + \left(B_oRT - A_o - \frac{C_o}{T^2}\right)\frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{bRT - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3T^2}\left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2}\right)e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

← 8 parámetros adicionales

Sin embargo, **no usaremos ninguna de estas ecuaciones en este curso** (ni siquiera la de Van der Waals). Sólo sepan que existen 😀

¡Terminamos con Sustancias Puras y Tablas Termodinámicas!

A continuación se incluyen algunos problemas extra que no hicimos en clase. Dos de ellos están muy fáciles y son sobre todo de introducción, pero los otros son de buen nivel. Espero les sirvan.



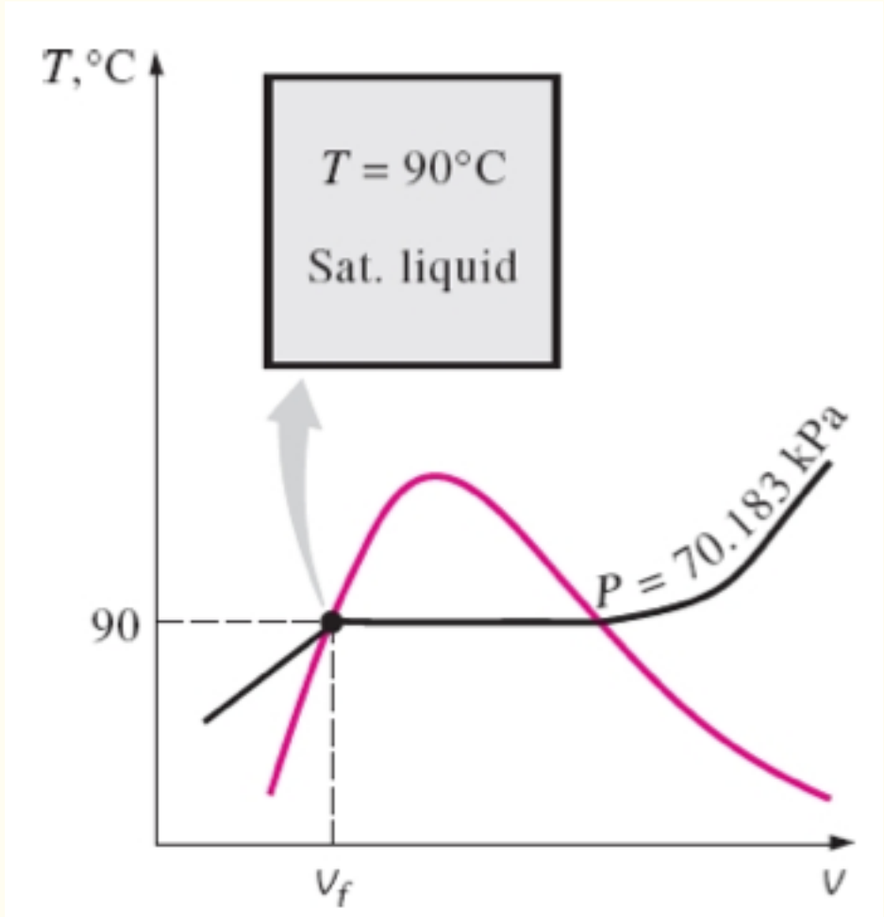
Nota: se le agradece a al Profesora Griselda García por su ayuda en la compilación de estos problemas

Ejercicio #1

Un tanque contiene 50 kg de agua líquida saturada a 90°C. Determinar la presión en el tanque y el volumen del mismo.

Datos de la tabla termodinámica

T (°C)	P_{sat} (kPa)	V_f (m³/kg)	V_g (m³/kg)
90	70.183	0.001036	2.3593



Puesto que se trata de líquido saturado, la presión tiene que ser P_{sat}:

$$P = P_{sat\,@\,90^oC} = 70.183 \text{ kPa}$$

El volumen específico también viene de la tabla:

$$\nu = \nu_{f\,@\,90^oC} = 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg}$$

El volumen total está dado por:

$$V = m_{H_2O}\,\nu_{f\,@\,90^oC} = 0.0518 \text{ m}^3$$

¡super papas!



Ejercicio #2

(3-4 en C&B)

Un tanque rígido contiene 10 kg de agua a 90°C; 8 kg están en estado líquido y 2 kg en estado de vapor. ¿Cuál es la presión del tanque? y ¿cuál es el volumen del tanque?

(Nota: responder la segunda pregunta con y sin usar la calidad)

¡super papas!

Datos de la tabla termodinámica

T (°C)	P_{sat} (kPa)	V_f (m³/kg)	V_g (m³/kg)
90	70.183	0.001036	2.3593

$$P_{sat\,@\,90^oC} = 70.183 \text{ kPa}$$

$$V_{total} = m_{liq}\,\nu_f + m_{vap}\,\nu_g$$

$$V_{total} = 4.73 \text{ m}^3$$



Ejercicio #2

(3-4 en C&B)

Ahora con la calidad:

$$x = \frac{m_g}{m} = \frac{2kg}{10kg} = 0.2$$

Y tenemos que:

$$v = v_f + xv_g$$

$$v = 0.001036 + (0.2)(2.3593 - 0.001036)$$

$$v = 0.473\ \mathrm{m}^3/\mathrm{kg}$$

Y por ende:

$$\mathrm{V} = mv = 4.73\mathrm{m}^3$$

¡super papas!



Ejercicio #3

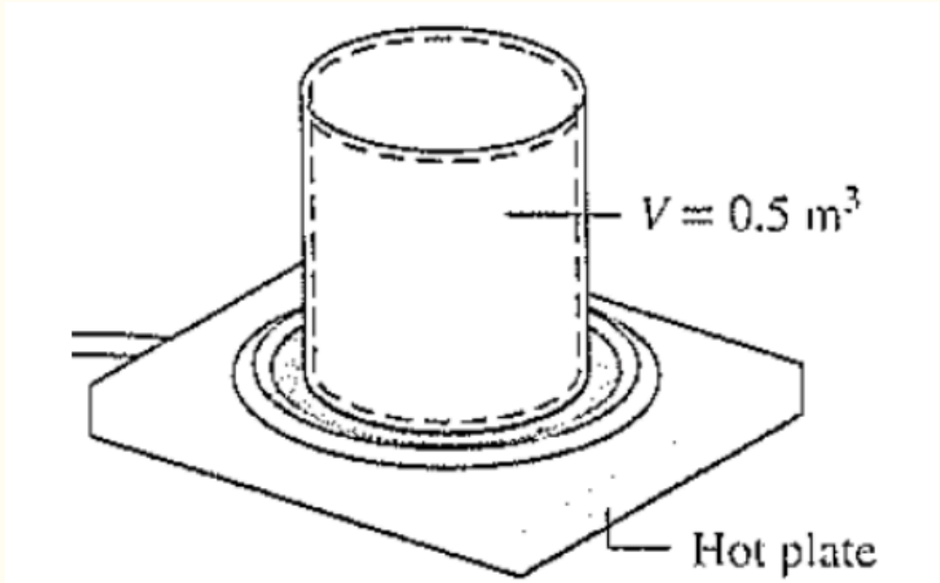
(I1, 2013-2)

Un contenedor rígido y cerrado de 0.5m³ se pone sobre un calentador. Inicialmente (estado 1) el contenedor tiene una mezcla saturada de agua líquida y vapor a 100kPa con una calidad de 0.5. Después de calentarse (estado 2), la presión es 150kPa. Determine:

(a) La temperatura en Celsius de los estados 1 y 2

(b) La masa de vapor en los estados 1 y 2

(c) Si se sigue calentando, calcule la presión cuando el contenedor sólo tiene vapor saturado (estado 3).



Nota: es posible que deba interpolar los datos.

(resolver en pizarra; puede usar las tablas que necesite)

Respuestas: (a) T_1=99.61°C, T_2=111.35°C (b) m_{g1}=0.295kg, m_{g2}=0.431kg (c) P_3=210.3 kPa

Ejercicio #4

Tenemos un tanque de $5m^3$ con Argón a -30^oC y 3MPa. Determine la masa utilizando el factor de compresibilidad. ¿Qué tan diferente es este resultado del que se obtiene utilizando la ecuación de los gases ideales?

argón

$V=5m^3$
$T=30^oC$
$P=3MPa$

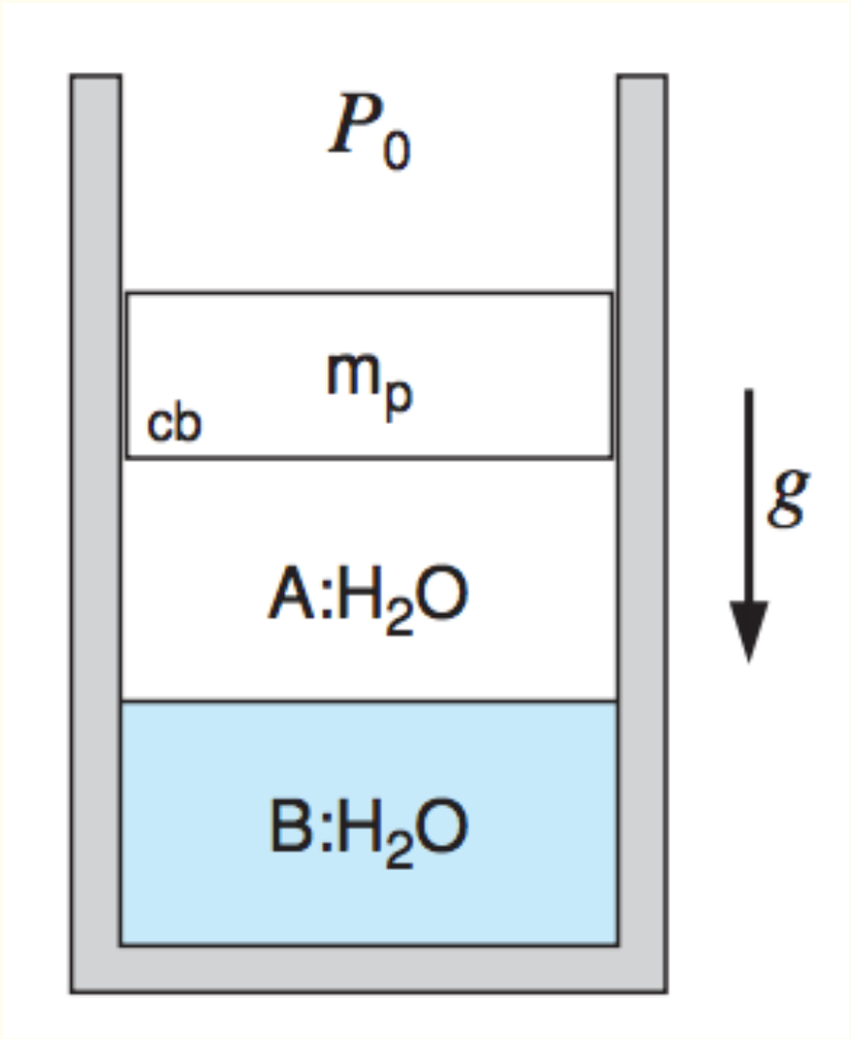
Respuestas:

m=308.8 kg
(diferencia de 4%)

Ejercicio #5

Un cilindro-émbolo tiene un volumen separado en $V_A=0.2m^3$ y $V_B=0.3m^3$ por una membrana rígida. El compartimento A contiene inicialmente agua a 1000 kPa y x=0.75, y el compartimento B contiene agua a 1600 kPa y 250°C. La membrana se rompe y el agua forma un estado uniforme a temperatura de 200°C. ¿Cuál es la presión final? Determine el trabajo y la transferencia de calor en el proceso.

(solución en pizarra)



Respuestas:

P_f = 1000kPa
W=217.6 kJ
Q=745.8 kJ

Próxima clase: más sobre sustancias puras y tablas termodinámicas

