

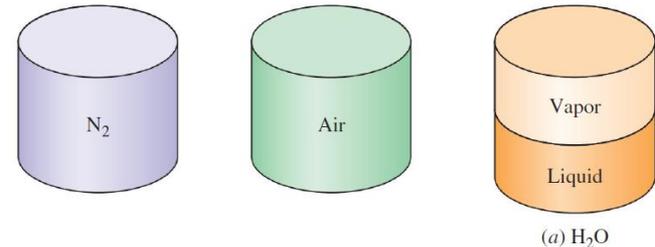
III. Propiedades de una sustancia pura

Objetivos:

1. Introducir el concepto de una sustancia pura.
2. Discutir brevemente la física de los procesos de cambio de fase.
3. Ilustrar los diagramas de fase de las sustancias puras.
4. Demostrar los procedimientos generales para determinar las propiedades termodinámicas de las sustancias puras a partir de las tablas de propiedades.
5. Definir que es un “gas ideal” y definir la ecuación de estado de gas ideal.
6. Introducir el factor de compresibilidad que cuantifica la desviación que tienen los gases reales del comportamiento de gas ideal.
7. Comentar brevemente algunas otras ecuaciones de estado.

1. Sustancia pura.

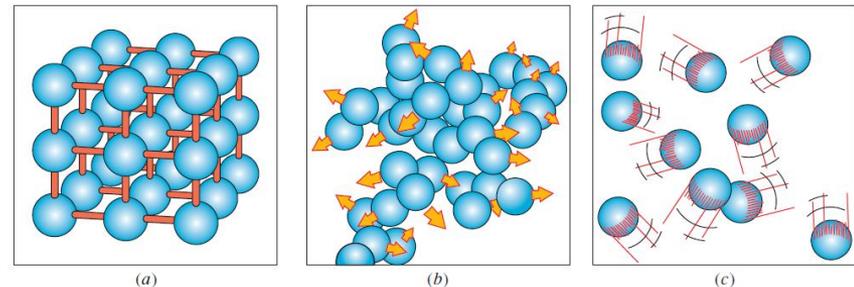
Una *sustancia pura* es aquella que presenta una composición química fija. Una sustancia pura puede estar compuesta de un solo elemento químico o de mezclas homogéneas de varios elementos, en una misma fase o en fases diferentes.



2. Fases de una sustancia pura.

Existen tres fases principales que puede tener una sustancia: sólida, líquida, o gaseosa. Sin embargo dentro de una misma fase la sustancia puede presentar diferentes estructuras moleculares. El carbón, por ejemplo, puede existir como diamante o granito en fase sólida.

Recuerde que las fuerzas de unión entre las moléculas son más fuertes en sólidos y más débiles en los gases.

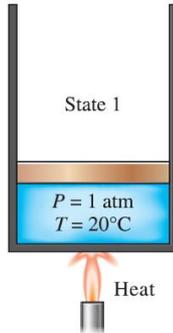


III. Propiedades de una sustancia pura

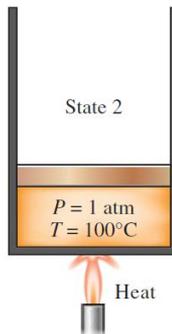
3. Procesos de cambio de fase de sustancias puras.

Líquido comprimido y líquido saturado

El *líquido comprimido* (también llamado subenfriado) es aquel que no está a punto de vaporizarse.

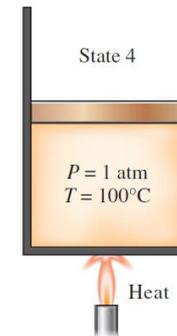


El *líquido saturado* en tanto es aquel que está a punto de vaporizarse. Cualquier adición de calor causará que alguna parte del líquido se vaporice.



Mezcla de líquido-vapor saturado, vapor saturado y vapor sobrecalentado

El *vapor saturado* es aquel vapor que está a punto de condensarse. Es decir cualquier pérdida de calor de este vapor causará que alguna parte se condense.

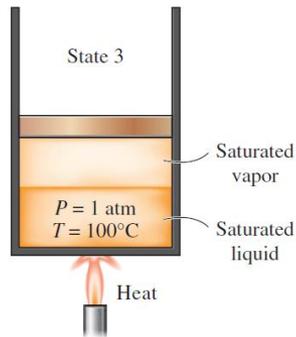


Una *mezcla de líquido-vapor saturado* es aquella mezcla en donde coexiste tanto la fase líquida como la gaseosa. Son estados que se encuentran en medio de los estados de líquido saturado y vapor saturado para una temperatura y presión de saturación de una sustancia pura.

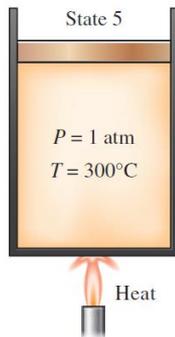
III. Propiedades de una sustancia pura

3. Procesos de cambio de fase de sustancias puras.

Mezcla de líquido-vapor saturado, vapor saturado y vapor sobrecalentado



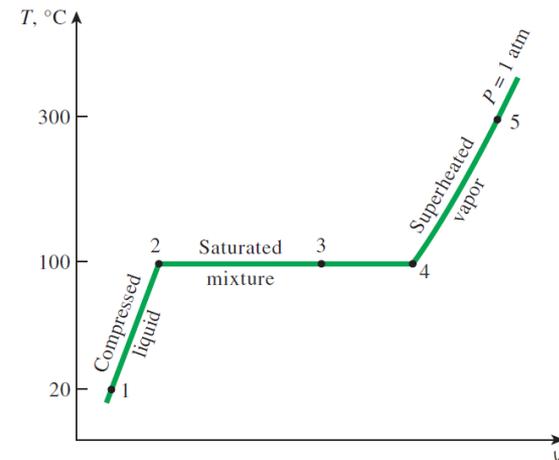
El *vapor sobrecalentado* es aquel vapor que no está a punto de condensarse.



Temperatura y presión de saturación

La *temperatura de saturación*, T_{sat} , es aquella ante la cual una sustancia pura cambia de fase ante una presión dada (a una presión de 101.325 kPa, $T_{sat} = 99.97^\circ\text{C}$ para el agua).

La *presión de saturación*, P_{sat} , por su parte es aquella presión a la cual una sustancia pura cambia de fase ante una determinada temperatura (a una temperatura de 99.97°C , $P_{sat} = 101.325 \text{ kPa}$ para el agua).



III. Propiedades de una sustancia pura

3. Procesos de cambio de fase de sustancias puras.

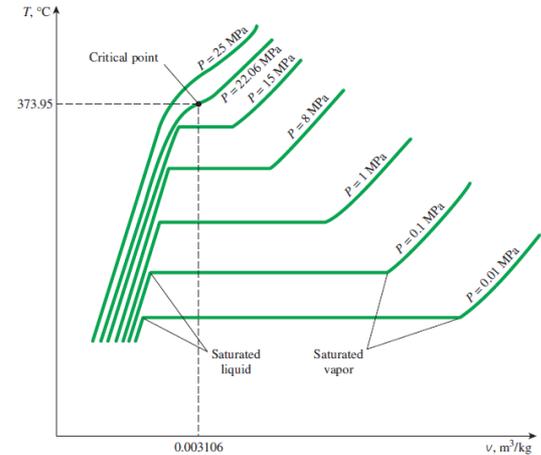
Temperatura y presión de saturación

Saturation (or vapor) pressure of water at various temperatures	
Temperature T , °C	Saturation Pressure P_{sat} , kPa
-10	0.260
-5	0.403
0	0.611
5	0.872
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
40	7.38
50	12.35
100	101.3 (1 atm)
150	475.8
200	1554
250	3973
300	8581

Ha de recordarse que la energía absorbida o liberada durante un proceso de cambio de fase se conoce como calor latente. Específicamente, la cantidad de energía absorbida durante el cambio de sólido a gas se conoce como calor latente de fusión. En tanto que la cantidad de energía liberada durante la condensación (o absorbida durante la vaporización) se conoce como calor latente de vaporización.

4. Diagramas de propiedades para procesos de cambios de fase.

Diagrama $T - v$



En el diagrama anterior para el agua se observan las propiedades en el punto crítico. El punto crítico es aquel punto en donde los estados de líquido y vapor saturado coinciden y se pasa directamente de líquido a gas sin pasar por una mezcla de líquido-vapor saturado.

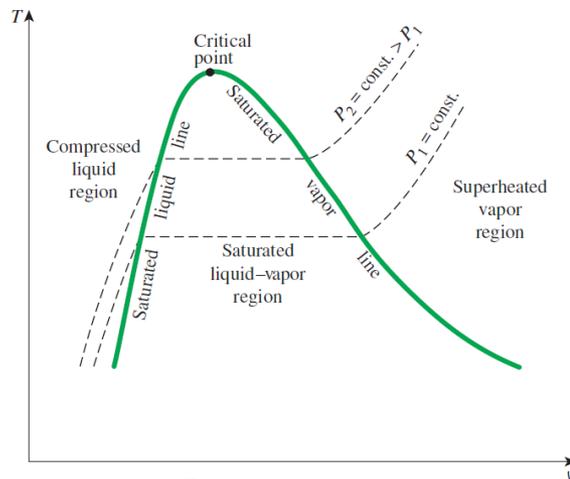
Para aquellos puntos por encima del crítico, no existe un proceso distintivo de cambio de fase y no se puede determinar cuándo ocurrirá dicho cambio de fase.

III. Propiedades de una sustancia pura

4. Diagramas de propiedades para procesos de cambios de fase.

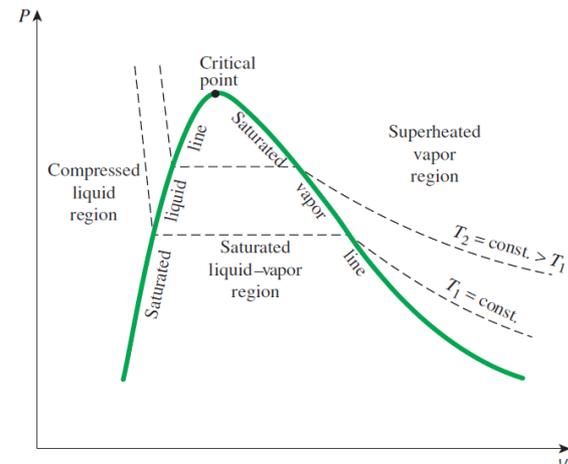
Diagrama $T - v$

Los estados de líquido saturado, en la figura anterior, pueden ser conectados para formar la línea de líquido saturado. De igual forma los de vapor saturado formaran la línea de vapor saturado. Estas líneas que se interceptan en el punto crítico, forman una superficie con tres regiones claramente definidas: región de líquido comprimido o sub enfriado, región de mezcla de líquido-vapor saturado, y una región de vapor sobrecalentado.



Diagramas $P - v$

Los diagramas $P - v$ son similares a los de temperatura-volumen específico sólo que las líneas de temperatura constante están orientadas de forma diferente a las de presión constante de los diagramas $T - v$.



Vea más detalles de los diagramas en la sección 3.4 de su libro de texto.

III. Propiedades de una sustancia pura

5. Tablas de propiedades.

Para la mayoría de las sustancias, las relaciones entre las propiedades termodinámicas son demasiado complejas para ser expresada por ecuaciones simples. Consecuentemente, las propiedades con frecuencia son presentadas en forma de tablas.

Las tablas de propiedades para el agua y el refrigerante R-134a tanto en el sistema internacional como ingles de unidades se encuentran en los apéndices 1 y 2 de su libro de texto.

Entalpia

La entalpía H es una propiedad que constituye la combinación de la energía interna y el trabajo o energía de flujo.

$$H = U + \frac{mP}{\rho} = U + PV \quad [\text{kJ}]$$

En forma de entalpia específica h sería igual a:

$$h = u + Pv \quad [\text{kJ}/\text{kg}]$$

Tablas empleadas para líquido saturado, vapor saturado, y mezclas de líquido-vapor saturado

Para el agua las tablas de propiedades correspondientes en el sistema internacional son la A-4 y A-5 de su libro de texto. La diferencia entre estas tablas es que la propiedad de entrada en la A-4 es la temperatura en tanto que en la A-5 es la presión.

Sat. Temp. °C T	Sat. press. kPa P_{sat}	Specific volume m^3/kg	
		Sat. liquid v_f	Sat. vapor v_g
85	57.868	0.001032	2.8261
90	70.183	0.001036	2.3593
95	84.609	0.001040	1.9808

En estas tablas el suscrito f es usado para denotar propiedades de un estado de líquido saturado, el suscrito g es usado para denotar propiedades de un estado de vapor saturado,

III. Propiedades de una sustancia pura

5. Tablas de propiedades.

Tablas empleadas para líquido saturado, vapor saturado, y mezclas de líquido-vapor saturado

y el suscrito fg es empleado para denotar la diferencia entre los valores de la propiedad en el estado de vapor saturado y en el estado de líquido saturado.

La cantidad h_{fg} , por ejemplo, es llamada la entalpia de vaporización (o el calor latente de vaporización) y representa la diferencia entre la entalpia de vapor saturado y de líquido saturado para una determinada temperatura y presión de saturación.

Con respecto a la *mezcla de líquido-vapor saturado* ha de decirse que es aquella que se presenta cuando parte de la sustancia existe como un líquido y parte como un vapor. Para analizar una mezcla se emplea una nueva propiedad llamada calidad.

La *calidad* x puede ser definida como la razón de la masa de vapor m_{vapor} a la masa total de la mezcla m_{total} .

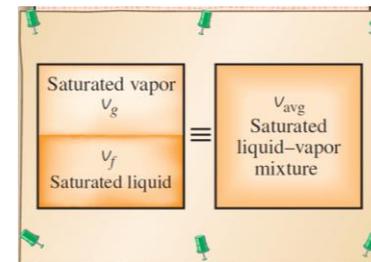
$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{total}}$$

Donde:

$$m_{total} = m_{vapor} + m_{líquido} = m_g + m_f$$

La calidad solo puede ser definida en mezclas y varia en un intervalo que va de 0 a 1. Toma un valor de 0 cuando el sistema está en un estado de líquido saturado ($m_g = 0$) y 1 cuando está en un estado de vapor saturado ($m_f = 0$).

Una mezcla saturada puede ser tratada como una combinación de dos sub sistemas: líquido saturado y vapor saturado. Sin embargo, generalmente la cantidad de masa correspondiente a cada fase es desconocida por lo que generalmente es más conveniente imaginar que las dos fases están mezcladas de forma homogénea.



III. Propiedades de una sustancia pura

5. Tablas de propiedades.

Tablas empleadas para líquido saturado, vapor saturado, y mezclas de líquido-vapor saturado

Bajo esta suposición de mezcla homogénea se puede determinar la calidad a partir de los valores en el estado de líquido saturado y vapor saturado que puede tomar una determinada propiedad específica y .

$$Y = Y_f + Y_g$$

$$Y = my \rightarrow m_{total}y_{prom} = m_f y_f + m_g y_g$$

$$m_{total} = m_f + m_g \rightarrow m_{total}y_{prom} = (m_{total} - m_g)y_f + m_g y_g$$

$$y_{prom} = \left(1 - \frac{m_g}{m_{total}}\right)y_f + \left(\frac{m_g}{m_{total}}\right)y_g$$

$$y_{prom} = (1 - x)y_f + xy_g$$

$$x = \frac{y_{prom} - y_f}{y_g - y_f}$$

$$x = \frac{y_{prom} - y_f}{y_{fg}}$$

Aquí $y_f \leq y_{prom} \leq y_g$. Y y_{prom} sería el valor promedio de la propiedad y en la mezcla homogénea de líquido y vapor.

La propiedad específica y puede ser v, u, h .

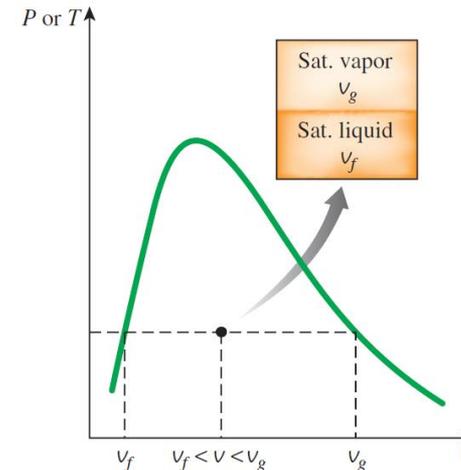


Tabla de vapor sobrecalentado.

En la región hacia la derecha de la línea de vapor saturado y a temperaturas por encima de la temperatura correspondiente al punto crítico; una sustancia existe como vapor sobrecalentado. La tabla A-6 de su libro de texto corresponde a la tabla de vapor sobrecalentado del agua.

III. Propiedades de una sustancia pura

5. Tablas de propiedades.

Tabla de vapor sobrecalentado.

	v	u	h
$T, ^\circ\text{C}$	m^3/kg	kJ/kg	kJ/kg
$P = 0.1 \text{ MPa (} 99.61^\circ\text{C)}$			
Sat.	1.6941	2505.6	2675.0
100	1.6959	2506.2	2675.8
150	1.9367	2582.9	2776.6
⋮	⋮	⋮	⋮
1300	7.2605	4687.2	5413.3
$P = 0.5 \text{ MPa (} 151.83^\circ\text{C)}$			
Sat.	0.37483	2560.7	2748.1
200	0.42503	2643.3	2855.8
250	0.47443	2723.8	2961.0

En comparación al vapor saturado, el vapor sobrecalentado está caracterizado por:

$$P < P_{sat} \text{ a una determinada } T$$

$$T > T_{sat} \text{ a una determinada } P$$

$$v > v_g, u > u_g, h > h_g \text{ a una determinada } P \text{ ó } T$$

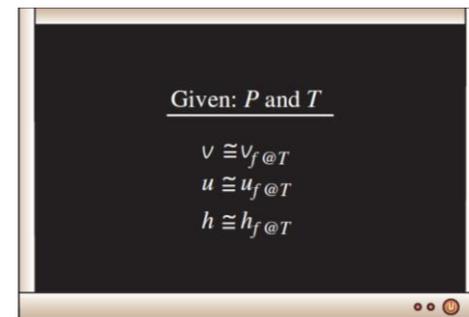
Tabla de líquido comprimido

Estas tablas no se encuentran generalmente disponibles. La tabla A-7 en su texto es para el agua en estado de líquido comprimido.

Ha de comentarse que producto de que los líquidos son sustancias incompresibles las variaciones con la presión son mínimas a una determinada temperatura.

Una aproximación común (en caso de que no cuente con una tabla de líquido comprimido) es que se trata el líquido comprimido como un líquido saturado a la temperatura dada.

$$y \cong y_{f@T}$$



En general, un líquido comprimido se caracteriza por:

$$P > P_{sat} \text{ a una determinada } T$$

$$T < T_{sat} \text{ a una determinada } P$$

$$v < v_f, u < u_f, h < h_f \text{ a una determinada } P \text{ ó } T$$

III. Propiedades de una sustancia pura

6. Ecuación de estado de gas ideal.

Una de las ecuaciones más simples que relaciona las propiedades de un sistema es la ecuación de estado de gas ideal.

Una ecuación de estado es cualquier ecuación que relacione la presión, la temperatura, y el volumen específico de una sustancia.

La ecuación de estado de gas ideal plantea que la presión de un gas varía de forma proporcional con la temperatura e inversamente proporcional con su volumen.

$$Pv = RT \quad [\text{kJ}/\text{kg}]$$

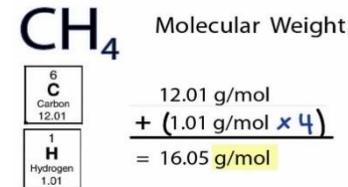
Donde R es una constante de proporcionalidad llamada constante del gas. En la expresión anterior P es la presión absoluta y T es la temperatura en grados Kelvin.

La constante del gas R es diferente para cada gas y es determinada a partir de la siguiente expresión:

$$R = \frac{R_u}{M} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} = \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

Substance	R , kJ/kg·K
Air	0.2870
Helium	2.0769
Argon	0.2081
Nitrogen	0.2968

Donde R_u es la constante universal de los gases y M es la masa molar o el peso molecular de la sustancia (masa por unidad de cantidad de sustancia, vea la tabla A-1 del libro de texto) del gas.



$$R_u = \begin{cases} 8.31447 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \\ 1.98588 \text{ Btu}/(\text{lbmol} \cdot \text{R}) \\ 10.7316 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/(\text{lbmol} \cdot \text{R}) \end{cases}$$

III. Propiedades de una sustancia pura

6. Ecuación de estado de gas ideal.

La masa de un sistema m es igual al producto de su masa molar y el número de mol N (cantidad de sustancia; número de átomos, moléculas, iones, y electrones de una sustancia que equivalente a la cantidad de átomos en 12 gramos de carbono-12).

$$m = MN$$

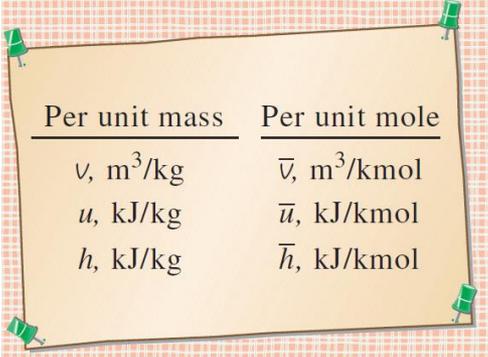
La ecuación de estado de gas ideal entonces podría re escribirse de diferentes maneras:

$$\begin{aligned} V &= mv \rightarrow PV = mRT \\ mR &= (MN)R = NR_u \rightarrow PV = NR_u T \\ V &= N\bar{V} \rightarrow P\bar{V} = R_u T \end{aligned}$$

Donde \bar{V} es el volumen específico molar.

La ecuación de estado de gas ideal para un sistema de masa fija en dos estados diferentes (estado 1 y 2) lleva a la siguiente expresión.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$



Per unit mass	Per unit mole
$v, \text{ m}^3/\text{kg}$	$\bar{v}, \text{ m}^3/\text{kmol}$
$u, \text{ kJ/kg}$	$\bar{u}, \text{ kJ/kmol}$
$h, \text{ kJ/kg}$	$\bar{h}, \text{ kJ/kmol}$

7. Factor de compresibilidad.

¿Cómo se sabe si la aproximación de un gas a gas ideal es apropiada?

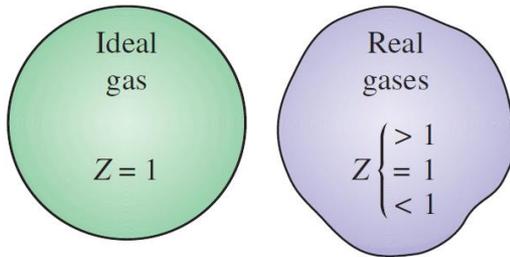
Cuando una sustancia se encuentra a altas temperatura (en comparación con su temperatura crítica) y/o a bajas presiones (en comparación con su presión crítica) se comportamiento se puede aproximar al de un gas ideal.

En términos generales el factor de compresibilidad Z es el factor que permite determinar si una sustancia puede ser considerada como un gas ideal o no.

III. Propiedades de una sustancia pura

7. Factor de compresibilidad.

$$Z = \frac{Pv_{real}}{RT} = \frac{v_{real}}{v_{ideal}}$$

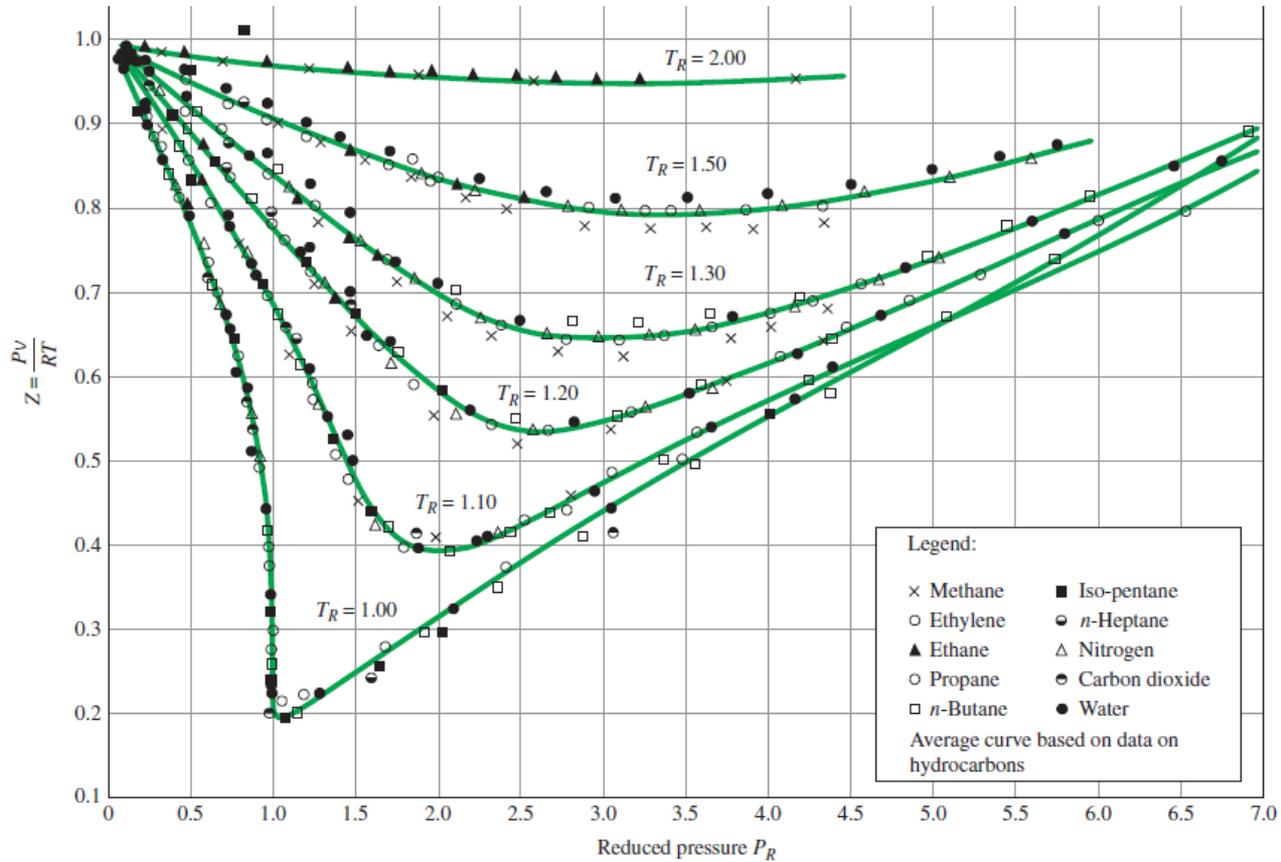


Los gases se comportan de forma diferente a determinadas temperaturas y presiones, sin embargo, su comportamiento es similar a las mismas temperaturas y presiones normalizadas (T_R, P_R) con respecto a sus temperaturas y presiones críticas (T_{cr}, P_{cr}).

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}}, \quad T_R = \frac{T}{T_{cr}}$$

III. Propiedades de una sustancia pura

7. Factor de compresibilidad.



III. Propiedades de una sustancia pura

7. Factor de compresibilidad.

Del gráfico experimental anterior se puede deducir lo siguiente:

-A muy bajas presiones ($P_R \ll 1$), los gases se comportan como gases ideales con independencia de la temperatura.

-A altas temperaturas ($T_R > 2$), un gas se comporta como gas ideal con independencia de la presión a menos de que $P_R \gg 1$.

-La desviación del comportamiento de gas ideal es mayor en la vecindad del punto crítico.

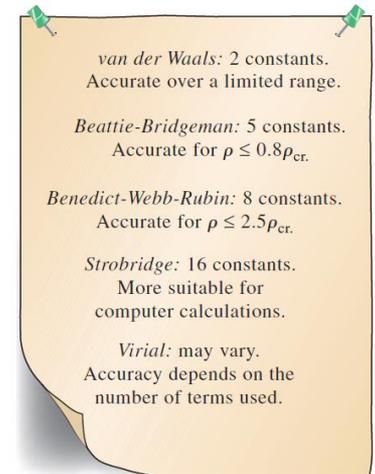
Cuando se da la presión y el volumen específico, o la temperatura y el volumen específico (enés de P y T) se debe definir el volumen específico pseudo reducido, v_R , de manera tal que se eviten tediosas iteraciones.

$$v_R = \frac{v_{real}}{(RT_{cr}/P_{cr})}$$

$$\left. \begin{aligned} P_R &= \frac{P}{P_{cr}} \\ v_R &= \frac{v}{RT_{cr}/P_{cr}} \end{aligned} \right\} Z = \dots \quad (\text{Fig. A-15})$$

8. Otras ecuaciones de estado.

La ecuación de estado de gas ideal presenta la ventaja de ser simple, sin embargo, su rango de aplicación es limitado; y a lo largo del tiempo se han propuesto otras ecuaciones de estado.



Para más detalles vea la sección 3.8 de su libro de texto.