

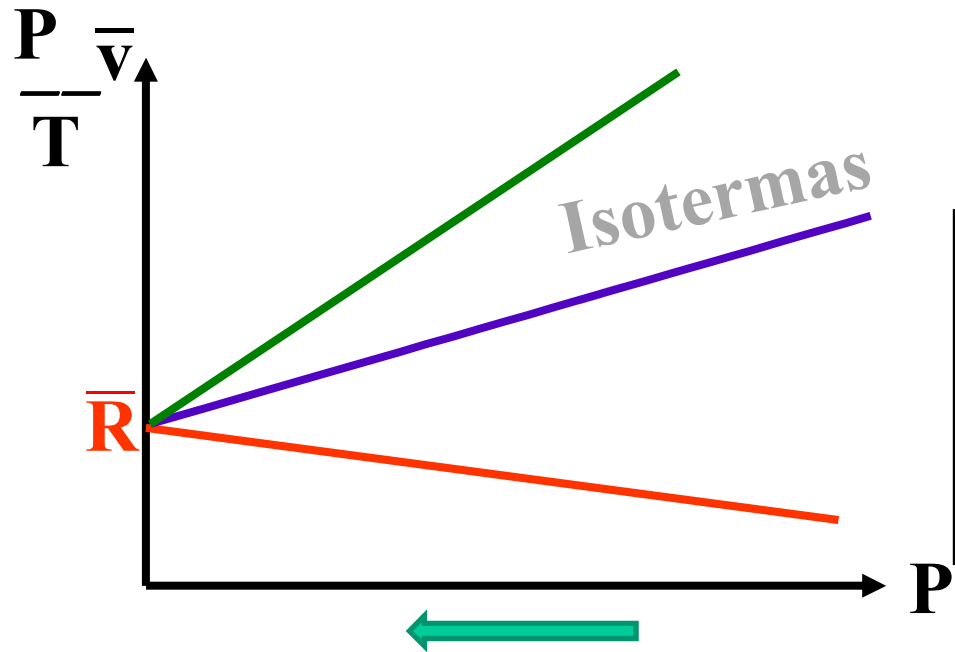
Comportamiento p-v-T en gases

Profesor:

Joaquín Zueco Jordán

Área de Máquinas y Motores Térmicos

Ecuación de estado en gases ideales



$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P \bar{v}}{T} = \bar{R} = 8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol k}}$$

$$\frac{P \bar{v}}{T} = \bar{R}$$

$$\bar{v} = \frac{V}{n}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow PV = \frac{m}{M} \bar{R} T$$

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

$$PV = mR T$$

$$v = \frac{V}{m} = \frac{\dot{V}}{\dot{m}}$$

$$Pv = R T$$

$$P \dot{V} = \dot{m} R T$$

Ecuaciones de estado en gases reales

Factor de compresibilidad Z

$$Z = \frac{P \bar{v}}{RT} = \frac{P v}{R T} \neq 1 \quad \lim_{P \rightarrow 0} Z = 1$$

$$PV = Z n RT$$

$$Pv = Z R T$$

Coeficientes del Virial

$$Z = 1 + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3 + \dots$$

$$PV = Z m R T$$

$$P\dot{V} = Z \dot{m} R T$$

Ecuación de Van der Waals

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

$a, b \Rightarrow$ constantes

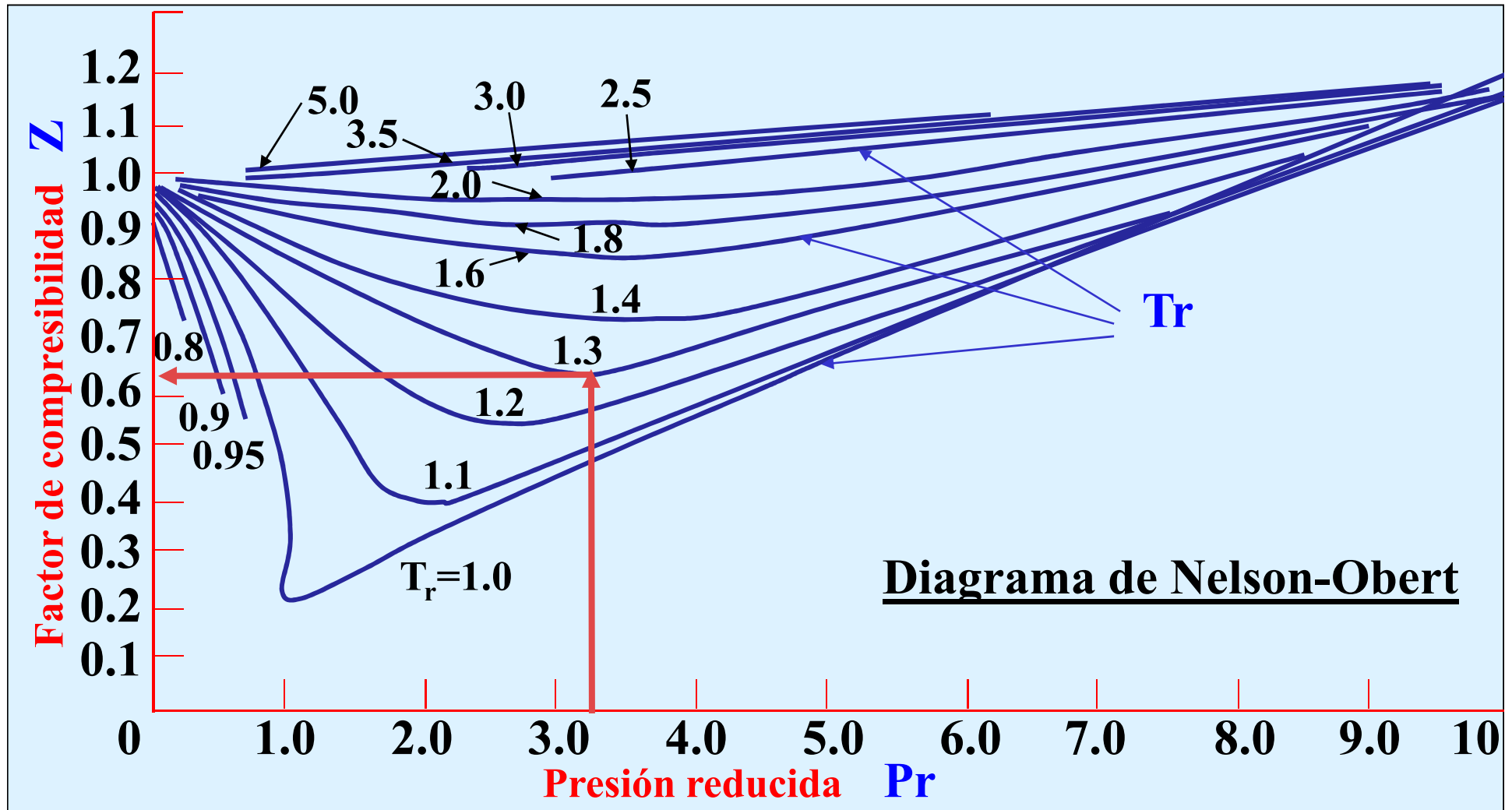
Ley de los estados correspondientes

Conocidas dos variables reducidas
está determinada la tercera.

$$f(P_r, v_r, T_r) = 0$$

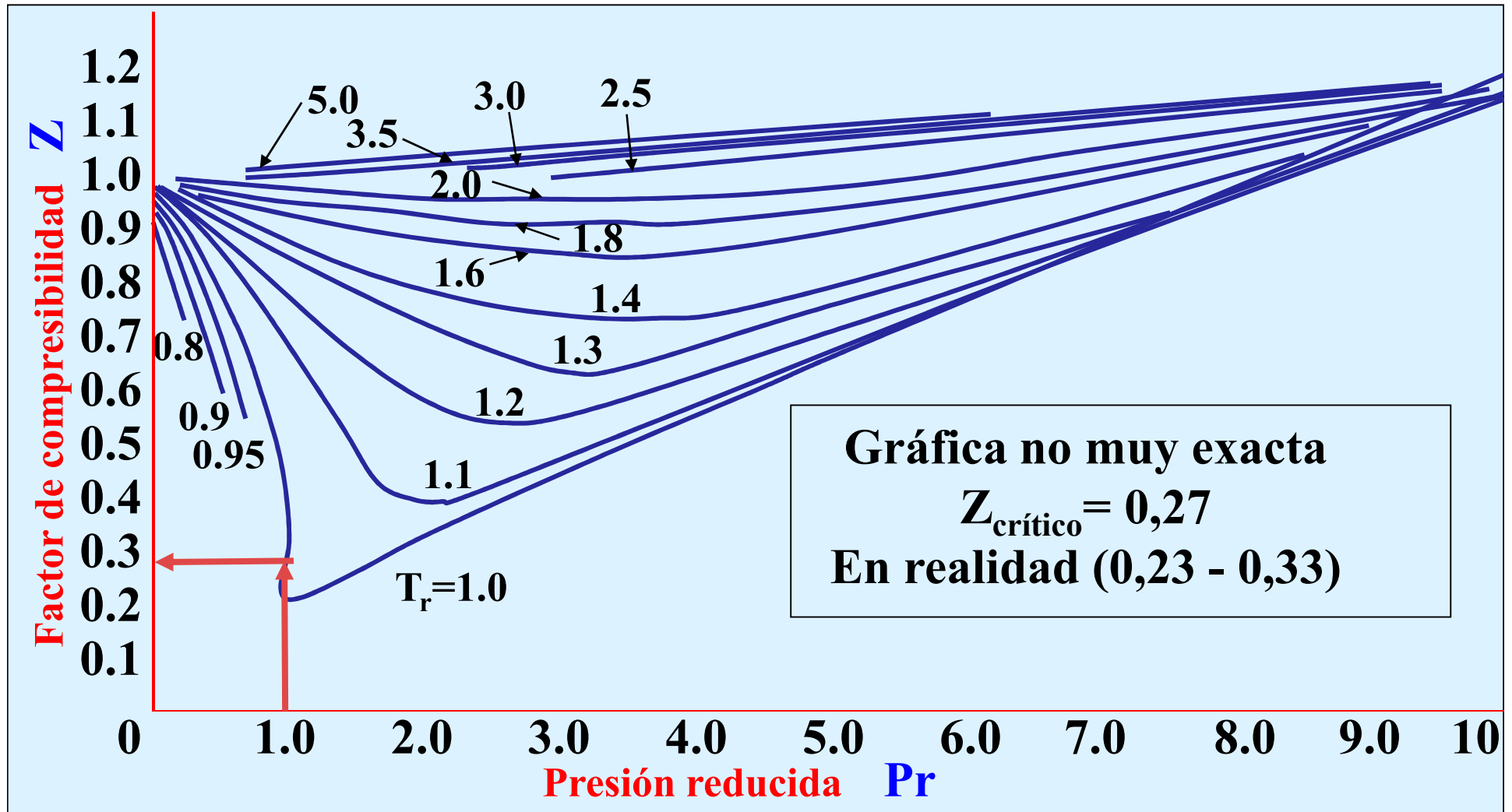
Variables reducidas

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$



Ley de los estados correspondientes

Inexactitud en la cercanía del punto crítico



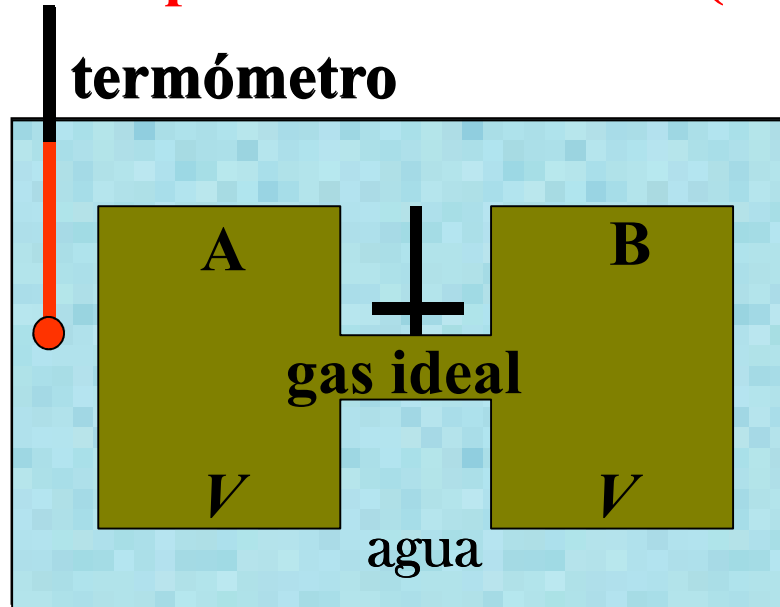
Propiedades críticas

Sustancia	Fórmula química	M	T_c , K	p_c , bar	$z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c}$
Acetileno	C_2H_2	26.04	309	62.8	0.274
Agua	H_2O	18.02	647.3	220.9	0.233
Aire	-	28.97	133	37.7	0.284
Amoníaco	NH_3	17.04	406	112.8	0.242
Argón	Ar	39.94	151	48.6	0.290
Benceno	C_6H_6	78.11	563	49.3	0.274
Butano	C_4H_{10}	58.12	425	38.0	0.274
Carbono	C	12.01	-	-	-
Cobre	Cu	63.54	-	-	-
Dióxido de azufre	SO_2	64.06	431	78.7	0.268
Dióxido de carbono	CO_2	44.01	304	73.9	0.276
Etano	C_2H_6	30.07	305	48.8	0.285
Etanol	C_2H_5OH	46.07	516	63.8	0.249
Etileno	C_2H_4	28.05	283	51.2	0.270
Helio	He	4.003	5.2	2.3	0.300
Hidrógeno	H_2	2.018	33.2	13.0	0.304
Metano	CH_4	16.04	191	46.4	0.290
Metanol	CH_3OH	32.05	513	79.5	0.220
Monóxido de carbono	CO	28.01	133	35.0	0.294
Nitrógeno	N_2	28.01	126	33.9	0.291
Octano	C_8H_{18}	114.22	569	24.9	0.258
Oxígeno	O_2	32.00	154	50.5	0.290
Propano	C_3H_8	44.09	370	42.7	0.276
Propileno	C_3H_6	42.08	365	46.2	0.276
Refrigerante 12	CCl_2F_2	120.92	385	41.2	0.278
Refrigerante 134a	CF_3CH_2F	102.03	374	40.7	0.260

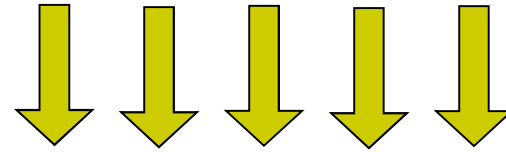
Constantes de van der Waals de algunos gases

Gas	a bar·L²/mol²	b L/mol	Gas	a bar·L²/mol²	b L/mol
Acetato de etilo	20,72	0,1412	Dodecano	69,38	0,3758
Acetileno	4,448	0,05136	1-Dodecanol	75,70	0,3750
Acetona	14,09	0,0994	Etano	5,562	0,0638
Acetonitrilo	17,81	0,1168	Etanol	12,18	0,08407
Ácido acético	17,82	0,1068	Etanotiol	11,39	0,08098
Agua (vapor)	5,536	0,03049	Etilamina	10,74	0,08409
Amoniaco	4,225	0,03713	Etileno	4,612	0,0582
Anhídrido acético	20,16	0,1263	Fenol	22,93	0,1177
Anilina	29,14	0,1486	Flúor	1,171	0,02896
Argón	1,363	0,03219	Fluorobenceno	20,19	0,1286
Benceno	18,24	0,1154	Fluorometano	4,692	0,05264
Bromo	9,75	0,0591	Fluoruro de hidrógeno	9,565	0,0739
Bromobenceno	28,94	0,1539	Fosfina	4,692	0,05156
Bromuro de hidrógeno	4,510	0,04431	Fósforo	53,6	0,157
Butano	14,66	0,1226	Freón	10,78	0,0998
1-Butanol	20,94	0,1326	Furano	12,74	0,0926
Butanona	19,97	0,1326	Germano	5,743	0,06555
Cianógeno	7,769	0,06901	Helio	0,03457	0,0237
Cianuro de hidrógeno	11,29	0,0881	Heptano	31,06	0,2049
Ciclohexano	23,11	0,1424	1-Heptanol	38,17	0,2150
Ciclopropano	8,34	0,0747	Hexafluoruro de azufre	7,857	0,0879
Cloro	6,579	0,05622	Hexano	24,71	0,1735

Experimento de Joule (1843) Modelo de gas ideal



Estado inicial (P, V, T)



Estado final ($P/2, 2V, T$)

Aplicando el primer principio:

$$\cancel{Q_{12}} = \Delta U_{12} + \cancel{W_{12}}$$

$$\Delta U_{12} = 0 \quad U_1 = U_2$$

$$u = u(T)$$

$$U = U(T)$$

$$c_v(T) = \frac{du}{dT} \left. \vphantom{\frac{du}{dT}} \right\} u_2 - u_1 = \int c_v(T) dT$$

$$h = u + P v$$

$$u(T) + RT = h(T)$$

$$c_p(T) = \frac{dh}{dT} \left. \vphantom{\frac{dh}{dT}} \right\} h_2 - h_1 = \int c_p(T) dT$$

Modelo de gas ideal - Ecs. Virial

$$Z = \frac{P \bar{v}}{RT} = 1$$

$$P V = n \bar{R} T$$

$$P v = R T$$

$$P V = m R T$$

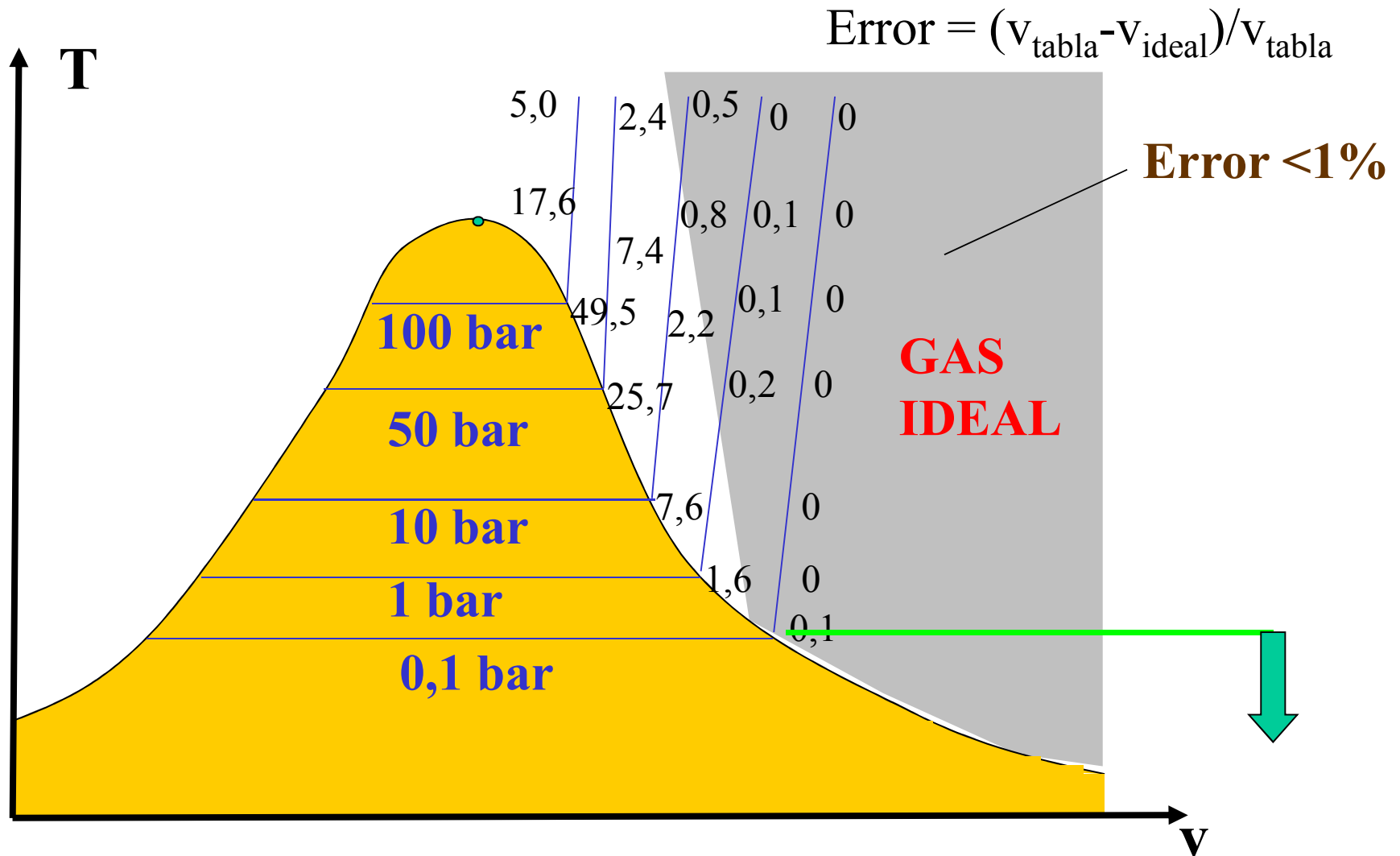
$$P \dot{V} = \dot{m} R T$$

$$Z = 1 + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3 + \dots$$

$$Z = 1 + B'(T)/V + C'(T)/V^2 + D'(T)/V^3 + \dots$$

Cuando $P \rightarrow 0$ o $V \rightarrow \infty$ las fuerzas de interacción entre las moléculas de un gas se debilitan y $Z=1$ en el límite

¿Es el vapor de agua un gas ideal?

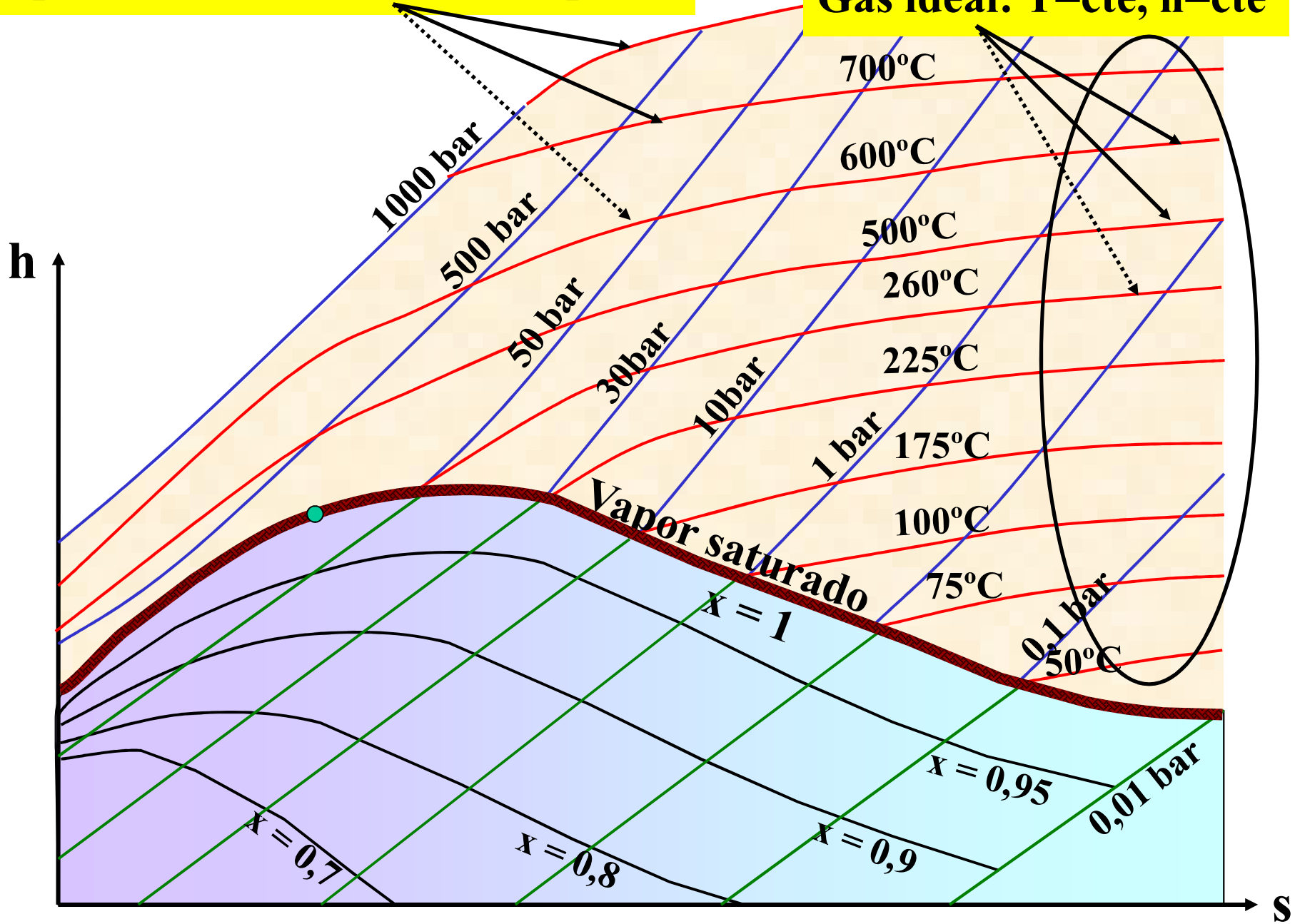


Adecuado: Acondicionamiento de aire, presión es muy baja

No adecuado: Centrales térmicas

Vapor sobrecalentado: $T = \text{cte}$, $p \uparrow$ $h \downarrow$

Gas ideal: $T = \text{cte}$, $h = \text{cte}$

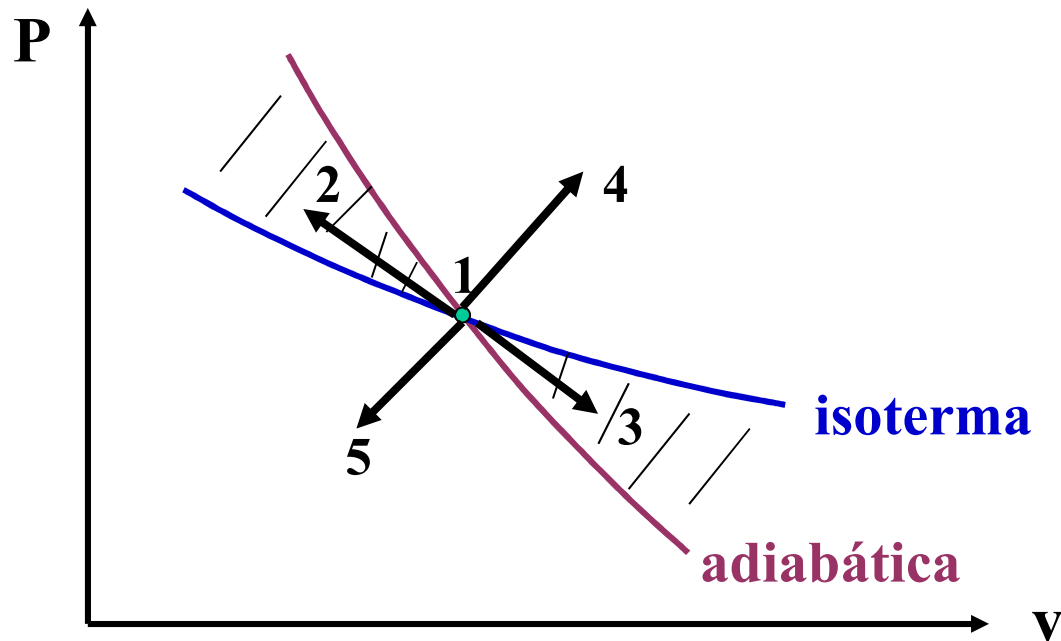


Signo de los calores específicos

Proceso adiabático: $c = 0$

Proceso isoterma: $c = \pm\infty$

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta q}{dT}$$



Calores específicos negativos

Proceso 1-2: -/+ = -

Proceso 1-3: +/- = -

Calores específicos positivos

Proceso 1-4: +/+ = +

Proceso 1-5: -/- = +

Calor específico c_p para algunos gases según la T^a

Temp. K	c_p	c_v	γ	c_p	c_v	γ	c_p	c_v	γ
	Aire			Nitrógeno, N_2			Oxígeno, O_2		
250	1.003	0.716	1.401	1.039	0.742	1.400	0.913	0.653	1.398
300	1.005	0.718	1.400	1.039	0.743	1.400	0.918	0.658	1.395
350	1.008	0.721	1.398	1.041	0.744	1.399	0.928	0.668	1.389
400	1.013	0.726	1.395	1.044	0.747	1.397	0.941	0.681	1.382
450	1.020	0.733	1.391	1.049	0.752	1.395	0.956	0.696	1.373
500	1.029	0.742	1.387	1.056	0.759	1.391	0.972	0.712	1.365
550	1.040	0.753	1.381	1.065	0.768	1.387	0.988	0.728	1.358
600	1.051	0.764	1.376	1.075	0.778	1.382	1.003	0.743	1.350
650	1.063	0.776	1.370	1.086	0.789	1.376	1.017	0.758	1.343
700	1.075	0.788	1.364	1.098	0.801	1.371	1.031	0.771	1.337
750	1.087	0.800	1.359	1.110	0.813	1.365	1.043	0.783	1.332
800	1.099	0.812	1.354	1.121	0.825	1.360	1.054	0.794	1.327
900	1.121	0.834	1.344	1.145	0.849	1.349	1.074	0.814	1.319
1000	1.142	0.855	1.336	1.167	0.870	1.341	1.090	0.830	1.313
Temp. K	Dióxido de carbono, CO_2			Monóxido de carbono, CO			Hidrógeno, H_2		
250	0.791	0.602	1.314	1.039	0.743	1.400	14.051	9.927	1.416
300	0.846	0.657	1.288	1.040	0.744	1.399	14.307	10.183	1.405
350	0.895	0.706	1.268	1.043	0.746	1.398	14.427	10.302	1.400
400	0.939	0.750	1.252	1.047	0.751	1.395	14.476	10.352	1.398
450	0.978	0.790	1.239	1.054	0.757	1.392	14.501	10.377	1.398
500	1.014	0.825	1.229	1.063	0.767	1.387	14.513	10.389	1.397
550	1.046	0.857	1.220	1.075	0.778	1.382	14.530	10.405	1.396
600	1.075	0.886	1.213	1.087	0.790	1.376	14.546	10.422	1.396
650	1.102	0.913	1.207	1.100	0.803	1.370	14.571	10.447	1.395
700	1.126	0.937	1.202	1.113	0.816	1.364	14.604	10.480	1.394
750	1.148	0.959	1.197	1.126	0.829	1.358	14.645	10.521	1.392
800	1.169	0.980	1.193	1.139	0.842	1.353	14.695	10.570	1.390
900	1.204	1.015	1.186	1.163	0.866	1.343	14.822	10.698	1.385
1000	1.234	1.045	1.181	1.185	0.888	1.335	14.983	10.859	1.380

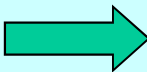
Ecuación polinómica para obtener el calor específico c_p
para algunos gases según la T^a

$$\bar{c}_p = \bar{R} [\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \varepsilon T^4]$$

GAS	α	$\beta 10^3$	$\gamma 10^6$	$\delta 10^9$	$\varepsilon 10^{12}$
O₂	3,626	-1,878	7,055	-6,764	2,156
N₂	3,675	-1,208	2,324	-0,632	-0,226
Aire	3,653	-1,337	3,294	-1,913	0,276
H₂	3,057	2,677	-5,810	5,521	-1,812
CO	3,710	-1,619	3,692	-2,032	0,240

Tabla de gases ideales

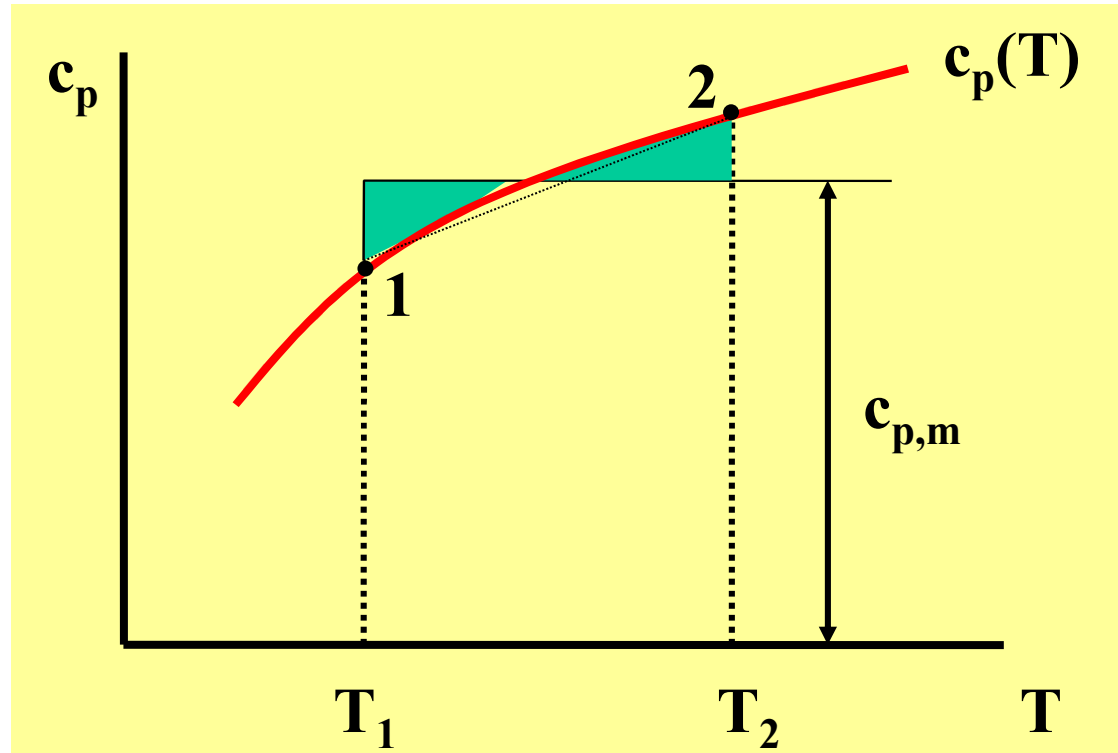
$$h(T) = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p(T) dT$$

Estado de referencia: 0K, h=0  $h(T) = \int_0^T c_p(T) dT$

$$u(T) = h(T) - R T$$

T (K)	h	P _r	u	v _r	s ⁰
0	0		0		
200	199,97		142,56		
300	300,19		214,07		
400	400,98		286,16		
500	503,02		359,49		
600	607,02		434,78		
700	713,27		512,33		
800	821,95		592,30		
900	932,93		674,58		
1000	1046,04		758,94		

Modelo de un gas perfecto



Es un gas ideal con calores específicos constantes (valores medios)

$$c_{p,m} = (c_{p,1} + c_{p,2})/2$$

$$u_2 - u_1 = c_{v,m} (T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = c_{p,m} (T_2 - T_1)$$

Ley de Mayer

$$\begin{array}{l}
 du = c_v(T) dT \\
 dh = c_p(T) dT
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 h = u + P v \\
 P v = R T
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{diferenciando}}
 \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$c_p(T) = c_v(T) + R$

(gases ideales)

$$\gamma(T) = \frac{c_p(T)}{c_v(T)}$$

$\gamma(T) \Rightarrow$ exponente adiabático

En general varía con la T^a ,
disminuyendo al aumentar ésta

Para gases perfectos

$$\begin{array}{l}
 \bar{R} = \bar{c}_p - \bar{c}_v \quad \longrightarrow \quad \frac{\text{J}}{\text{mol k}} \\
 R = c_p - c_v \quad \longrightarrow \quad \frac{\text{J}}{\text{kg k}}
 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l}
 R = c_p - c_v \\
 \gamma = \frac{c_p}{c_v}
 \end{array} \right\}
 \begin{array}{l}
 c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\
 c_v = \frac{R}{\gamma - 1}
 \end{array}$$

Valores de los calores específicos y de γ para el aire

T (K)	c_p (kJ/kgK)	c_v (kJ/kgK)	γ
273	1.004	0.717	1.4
298	1.009	0.722	1.398
300	1.009	0.722	1.398
400	1.028	0.741	1.387
500	1.047	0.760	1.378
700	1.082	0.795	1.361
900	1.115	0.828	1.347
1000	1.130	0.843	1.340

$c_p > c_v$ ya que a $p = \text{cte}$ el gas se dilata realizando cierto trabajo para vencer la presión exterior, y entonces se necesita absorber una cantidad de energía equivalente a ese trabajo

Procesos politrópicos

$$P v^n = K \quad n \Rightarrow (-\infty, +\infty)$$

n = exponente politrópico

$$P v^n = K \quad \Rightarrow \quad P_1 v_1^n = P_2 v_2^n$$

(cualquier sustancia)

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = \int_{v_1}^{v_2} K \frac{dv}{v^n} \quad \Rightarrow \quad w_{12} = \frac{1}{1-n} (P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

(GAS IDEAL)

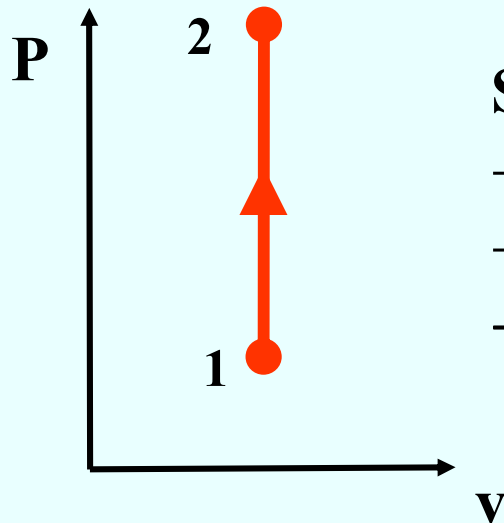
$$\left. \begin{array}{l} P v^n = K \quad \Rightarrow \quad P_1 v_1^n = P_2 v_2^n \\ \frac{P v}{T} = R \quad \Rightarrow \quad \frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} \end{array} \right\}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1}$$

$$w_{12} = \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1)$$

Procesos isócoros e isobáricos

Isócoros



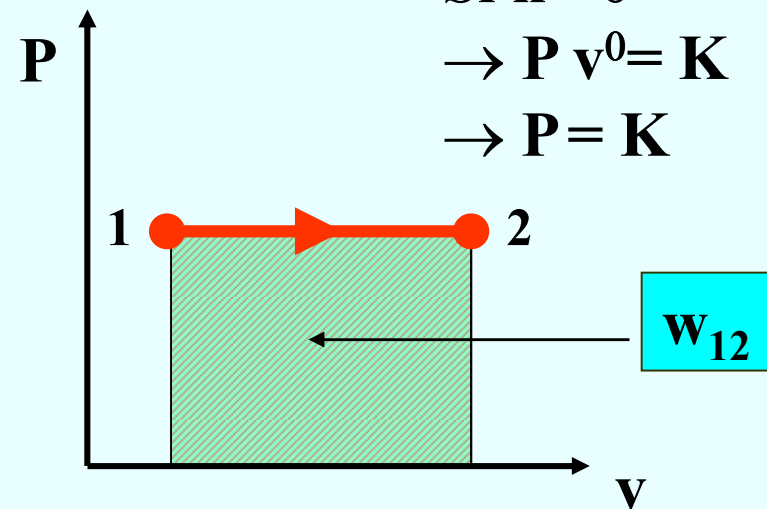
Si $n = \pm \infty$
 $\rightarrow P v^{\pm \infty} = K$
 $\rightarrow P^0 v = K$
 $\rightarrow v = K$

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = 0 \quad w_{12} = 0$$

GAS IDEAL

$$\left. \begin{aligned} v &= K \\ \frac{P_1 v_1}{T_1} &= \frac{P_2 v_2}{T_2} \end{aligned} \right\} \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Isóbaros



Si $n = 0$
 $\rightarrow P v^0 = K$
 $\rightarrow P = K$

$$w_{12} = P (v_2 - v_1)$$

GAS IDEAL

$$\left. \begin{aligned} P &= K \\ \frac{P_1 v_1}{T_1} &= \frac{P_2 v_2}{T_2} \end{aligned} \right\} \frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$$

$$w_{12} = P (v_2 - v_1) = R (T_2 - T_1)$$

Procesos adiabáticos

GAS IDEAL

En un proceso cuasiestático:

$$\delta q = du + Pdv$$

$$\delta q = 0 \quad \text{Adiabático}$$

$$du = c_v dT$$

$$dh = c_p dT$$

$$dh = \underbrace{du + Pdv}_{\delta q = 0} + vdP$$

} Gas perfecto

$$c_v dT = -Pdv \quad (1)$$

$$c_p dT = vdP \quad (2)$$

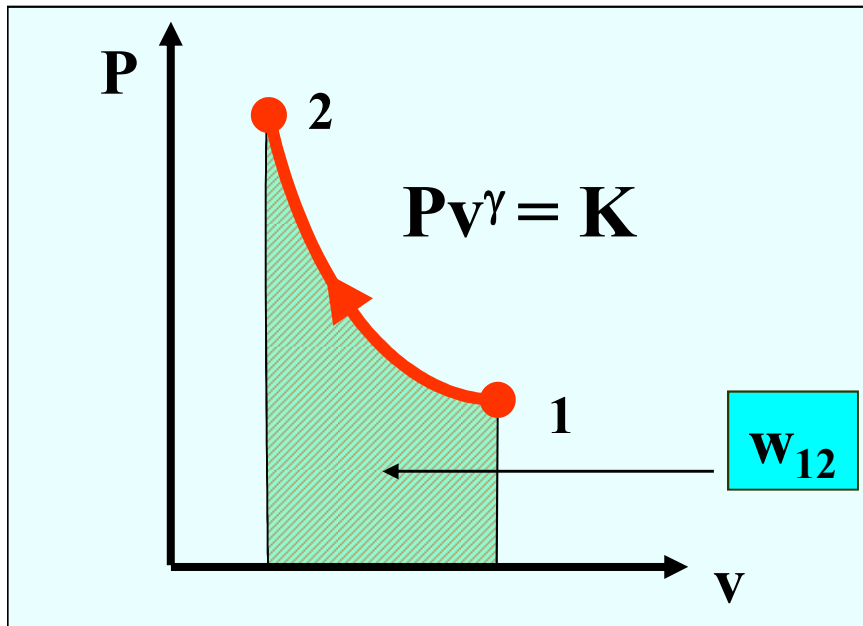
Dividiendo (2) por (1)

$$\frac{c_p dT}{c_v dT} = \frac{vdP}{-Pdv}$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} = 0$$

$$\ln P + \gamma \ln v = C$$

$$Pv^\gamma = K \implies n = \gamma$$

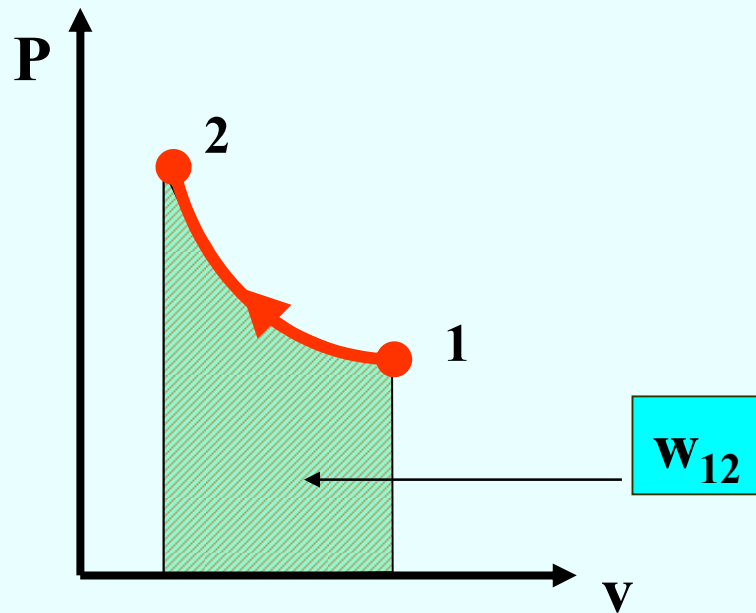


$$\text{Si } n = \gamma \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$w_{12} = \frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1)$$

Procesos isotérmicos

GAS IDEAL



$$\text{Si } n = 1 \quad \Rightarrow \quad P v = K$$

$$P_1 v_1 = P_2 v_2$$

$$\frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2}$$

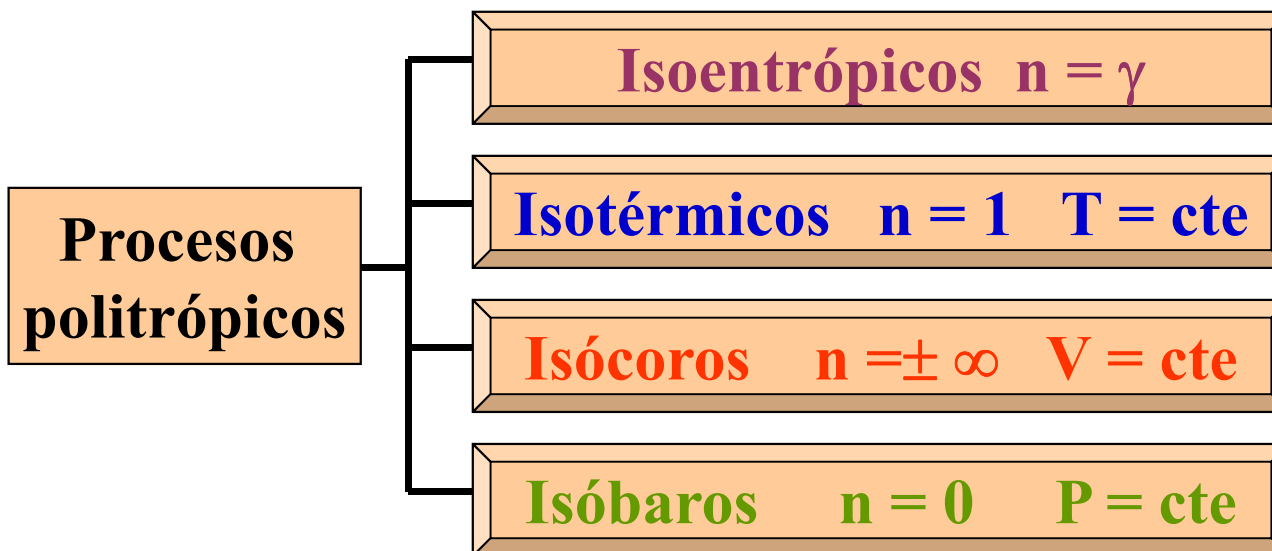
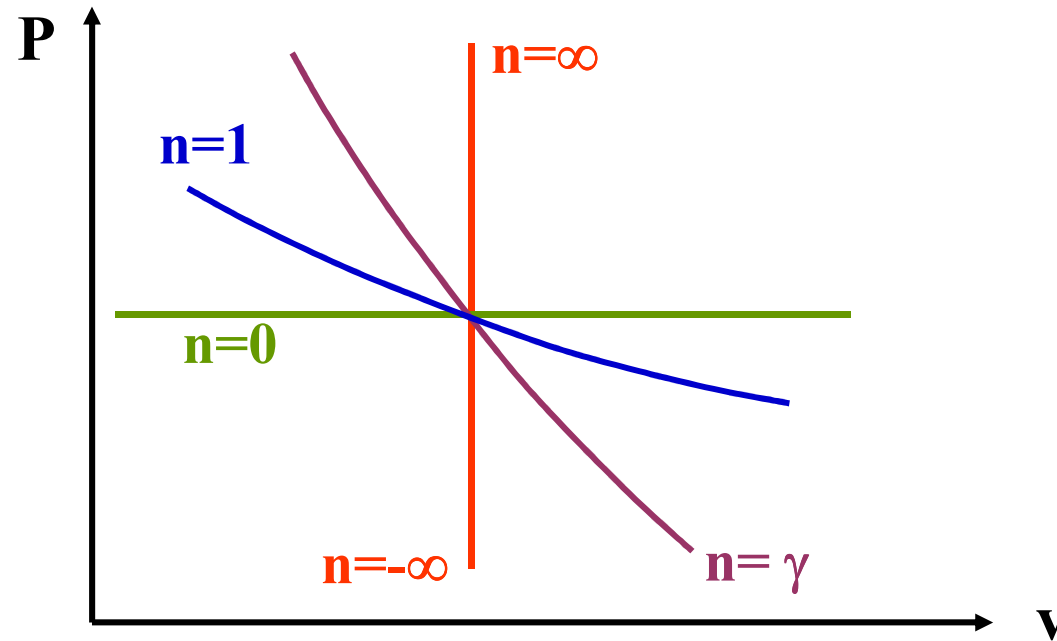
$$T_1 = T_2$$

isotérmico

$$P_1 v_1 = P_2 v_2$$

$$w_{12} = \int_1^2 P dv = \int_{v_1}^{v_2} K \frac{dv}{v} = K \ln \frac{v_2}{v_1} = R T \ln \frac{v_2}{v_1} = R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

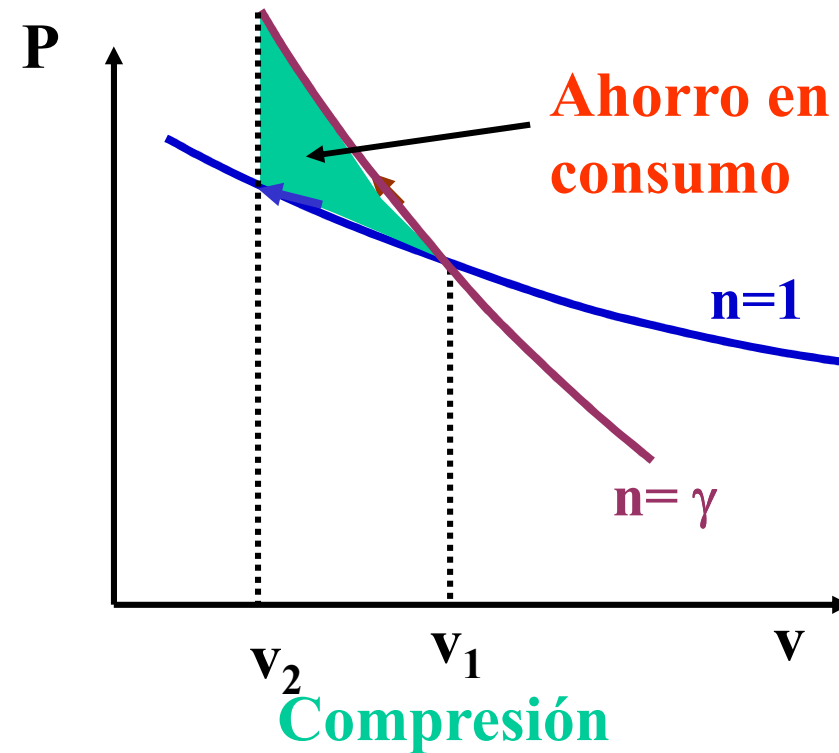
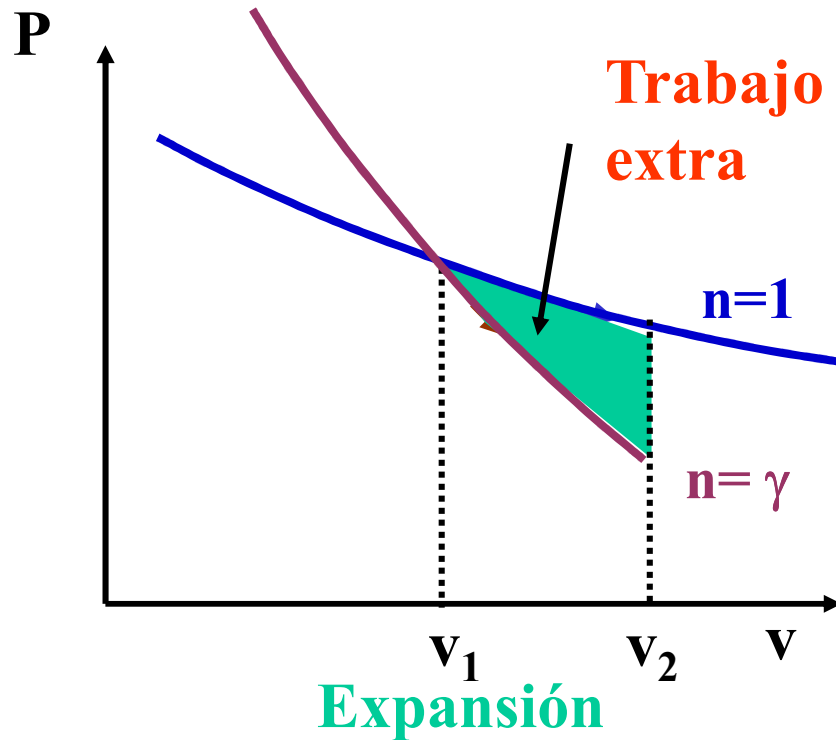
Procesos politrópicos, resumen



Comparación: Trabajo de expansión y compresión

Procesos politrópicos \Rightarrow

$$w_{12} = \frac{1}{1-n} (P_2 v_2 - P_1 v_1)$$



Interesa que ambos procesos se hagan sin variación de T