

T 04.- Funciones de estado

Objetivos:

En este tema se exponen las relaciones termodinámicas existentes entre las propiedades de un sistema, así como los diagramas característicos que se utilizan para su representación

- 1.- Gases perfectos con capacidades caloríficas variables
- 2.- Vapor de agua
- 3.- Diagrama T-s
- 4.- Diagrama h-s

1.- Gases perfectos con c variables (I)

Cualquier función de estado relaciona tres propiedades, p.ej: $u = f(v, T)$

Pero no existen expresiones matemáticas sencillas

Para valorarlas se han de integrar sus diferencias; p.ej:

$$du = \left(\frac{du}{dv} \right)_T dv + \left(\frac{du}{dT} \right)_v dT$$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 \left(\frac{du}{dv} \right)_T dv + \int_1^2 \left(\frac{du}{dT} \right)_v dT$$

La Capacidad Calorífica

– En los gases reales

$$c_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v = c_v(v, T) \quad c_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p = c_p(p, T)$$

– En los gases perfectos ($p v = R T$) es $f(T)$ $c_v = \frac{du}{dT} = c_v(T) \quad c_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T)$

[T2] Ley Joule: En los gases perfectos u y h sólo dependen de T

1.- Gases perfectos con c variables (II)

$$[T2] \quad c_p = c_v + R$$

$$c_p / c_v = \gamma$$

$$[T1] \quad R = 8,3143 \text{ kJ/kmol K}$$

$$R = 8,3143 / M \text{ kJ/kg K}$$

$$M_{\text{Aire}} = 28,964 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \quad R_{\text{Aire}} = 0,287 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

La Energía Interna, u en los gases perfectos:

$$u_2 - u_1 = \bar{c}_v \Big|_0^{T_2} T_2 - \bar{c}_v \Big|_0^{T_1} T_1$$

$$c_v = \frac{du}{dT} = c_v(T) \quad du = c_v dT \quad u = \int_1^2 c_v dT \quad u_2 - u_1 = \bar{c}_v \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

La Entalpía, h , en los gases perfectos:

$$h_2 - h_1 = \bar{c}_p \Big|_0^{T_2} T_2 - \bar{c}_p \Big|_0^{T_1} T_1$$

$$c_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T) \quad dh = c_p dT \quad h = \int_1^2 c_p dT \quad h_2 - h_1 = \bar{c}_p \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

1.- Gases perfectos con c variables (III)

La Entropía, s, en los gases perfectos:

$$[T2] \quad \begin{cases} c_v = \left[\frac{du}{dT} \right] \\ c_p = \left[\frac{dh}{dT} \right] \end{cases}$$

Aproximando con valores medios de c_v y c_p en el intervalo de T:

$$\begin{cases} \bar{c}_v \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{u_{2'} - u_{1'}}{T_{2'} - T_{1'}} = \frac{\Delta u}{\Delta T} \\ \bar{c}_p \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{h_{2'} - h_{1'}}{T_{2'} - T_{1'}} = \frac{\Delta h}{\Delta T} \end{cases}$$

$$[T3] \quad \Delta s_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{c_v}{T} dT + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Expresiones aproximadas

En las tablas se dan las propiedades de los fluidos, lo usual es partiendo de las T's obtener las h's y las u's, y con ellas las c_p's

El valor de γ , es f(T)

$$\bar{\gamma} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = \frac{\bar{c}_p \Delta T}{\bar{c}_v \Delta T} = \frac{\Delta h}{\Delta u} = \frac{h_{2'} - h_{1'}}{u_{2'} - u_{1'}}$$

El exponente adiabático medio se puede calcular como en [T1]:

$$\bar{\gamma} = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(v_2/v_1)} = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(p_1 T_2 / p_2 T_1)}$$

1.- Gases perfectos con c variables (IV)

S de un sólido en equilibrio y $T = 0$ K, tiende a cero

3^{er} P Termodinámica

Las tablas ofrecen el valor de s a 1 bar. Para otra presión:

$$s_p = s_{1\text{bar}} - R \ln \left(\frac{p}{p_a} \right)$$

$$T_1 = T_2$$

Al $\uparrow p \Rightarrow \uparrow Ex$, $y \Rightarrow \downarrow s$

Expresión más exacta que las anteriores

$$s_2 - s_1 = \bar{c}_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

$$s_2 - s_1 = \bar{c}_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$[T3] \Delta s_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Situación similar sucede con la exergía:

$$ex_p = ex_{1\text{bar}} + T_a R \ln \left(\frac{p}{p_a} \right)$$

$$[T3] \quad ex = h - h_a - T_a (s - s_a)$$

$$s_p = s_{1\text{bar}} - R \ln \left(\frac{p}{p_a} \right)$$

2.- Vapor de agua (I)

Las turbinas de vapor trabajan con vapor de agua

En el ciclo de trabajo, pasa por diferentes estados

Al disminuir p , T_s de saturación desciende

La capacidad calorífica, c , es la cantidad de calor absorbido por un incremento de temperatura.

La del agua en estado líquido es \cong cte

La vaporización se realiza isoterma e isobáricamente

$Q_{\text{vaporización}}$, r , $f(v_{\text{inicial}}$ y $v_{\text{final}})$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Form. Clapeyron} \quad Q = T \int_1^2 \left(\frac{dp}{dT} \right)_v dv \\ Q \text{ latente vaporiz.} \quad r = T_s \int_{v_1}^{v_2} \frac{dp_s}{dT_s} dv \end{array} \right\}$$

$$r = T_s \frac{dp_s}{dT_s} (v_2 - v_1)$$

$$\frac{dp_s}{dT_s} \quad 6$$

$$T_s = T(p_s) \quad ; \quad p_s = p(T_s)$$

$$p_s = p_k e^{7,4(1-T_k)/T_s} \quad [\text{bar}]$$

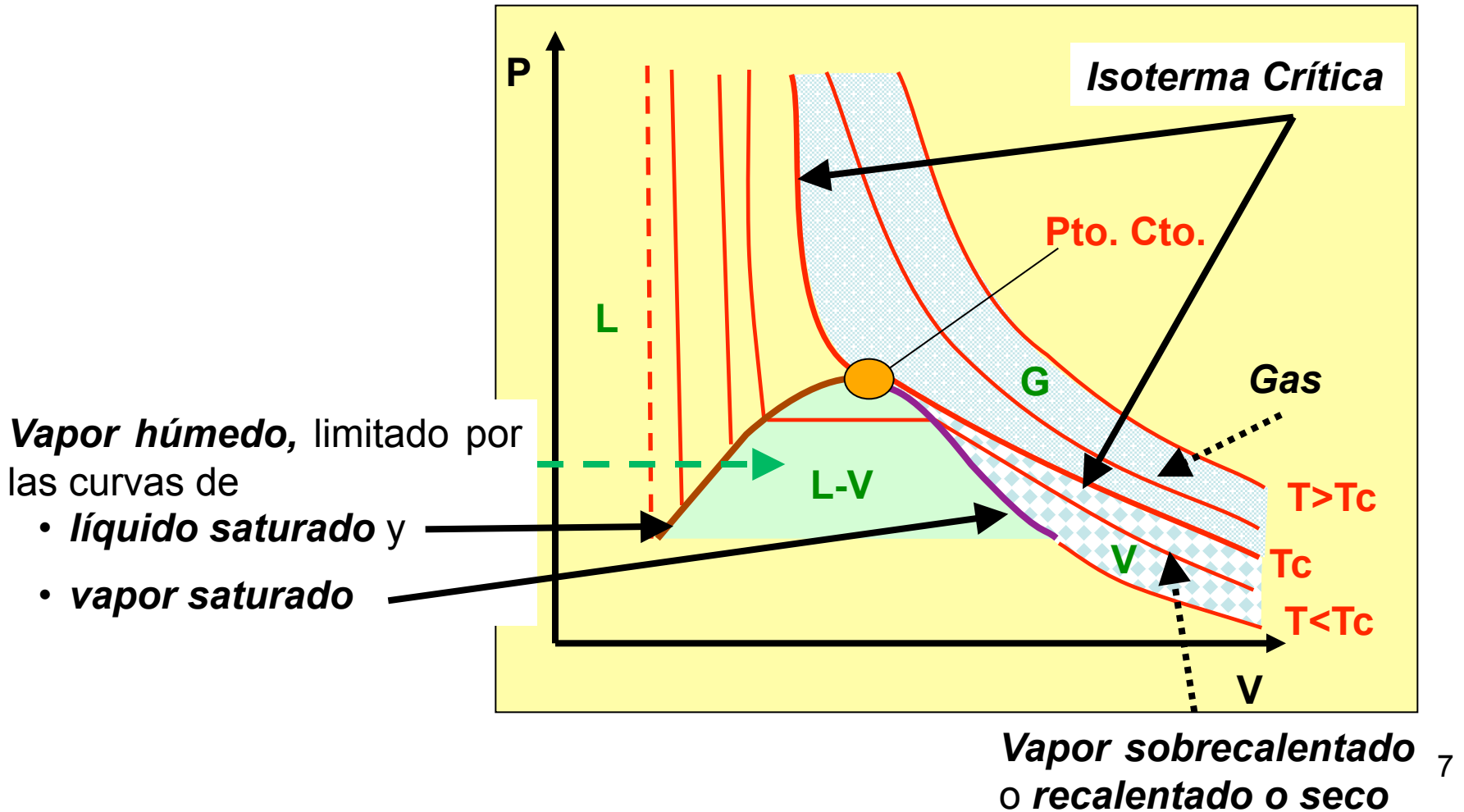
$P_k = 221 \text{ bar}$
 $T_k = 374^\circ\text{C}$

$$p_s = 0,965 \left(\frac{T_s}{100} \right)^4 \quad [\text{bar}]$$

$$q = \int_0^T c \, dT \quad ; \quad q = \bar{c} \, dT$$

$$c = 1 + 0,00004 \, T + 0,0000009 \, T^2 \quad [\text{kcal/kgK}]$$

2.- Vapor de agua (II)

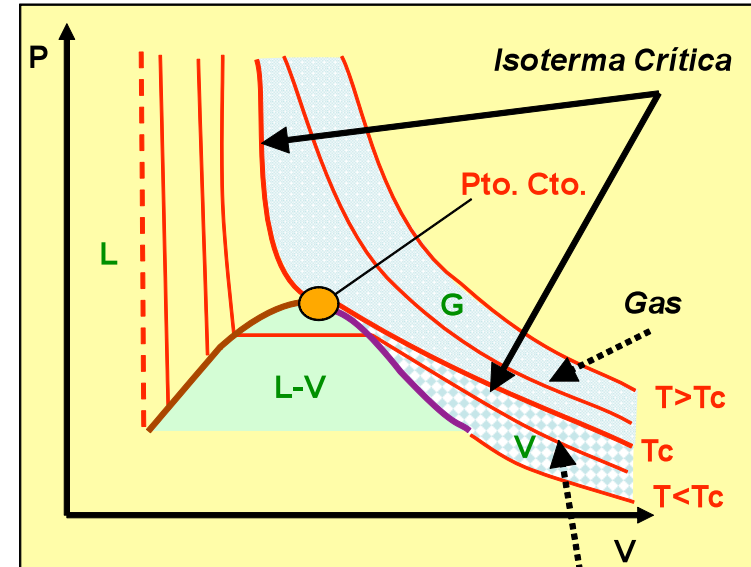


2.- Vapor de agua (III)

Los volúmenes específicos correspondientes a las curvas límite, v' y v'' , se determinan experimentalmente, y están en tablas

' para la curva inferior y '' para la superior son v_1 y v_2 en las expresiones anteriores

Para conocer el volumen en un estado de vapor húmedo (L-V), es preciso conocer el título o el grado de vapor, x



$$m v = m'v' + m''v''$$

$$m = m' + m''$$

$$x \text{ (título vapor)} = \frac{m''}{m} \quad \begin{cases} m'' = m x \\ m' = m - m x = m (1 - x) \end{cases}$$

$$v_x = (1 - x) v' + x v'' \quad ; \quad v_x = v' + x (v'' - v')$$

La entalpía toma un punto de referencia. Se suele considerar:

$$h = 0 \quad (T = 0 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ y } p = 0,0061 \text{ bar})$$

2.- Vapor de agua (IV)

h necesita un pto de referencia, usual: $h = 0$ ($T = 0$ °C y $p = 0,0061$ bar) -----

- En la curva límite inferior: $h' = q + v_0(p - p_0)$ ←-----
- En la curva límite superior: $h'' = h' + r$
- En el vapor húmedo: $h_x = h' + x(h'' - h')$
- En el vapor sobrecalentado: $h = h'' + \bar{c}_p \Big|_{T_s}^T (T - T_s)$

h se puede utilizar para calcular u : $u = h - p v$

s también necesita un pto de ref. usual el mismo que para h

- En la curva límite inferior: $s' = \bar{c} \ln(T_s / 273)$
- En la curva límite superior: $s'' = s' + (r / T_s)$
- En el vapor húmedo: $s_x = s' + x(s'' - s')$
- En el vapor sobrecalentado: $s = s'' + \int_{T_s}^T \frac{c_p dT}{T}$

2.- Vapor de agua (V)

Propiedades del agua líquida

Ojo al 10⁶

Temperatura (°C)	Densidad ρ (kg/m ³)	Calor Específico c_p (J/kg°C)	Conductiv. térmica k (W/m°C)	Visc. dinám. $\eta \cdot 10^6$ (N.seg/m ²)	Visc. cinem. $\nu \cdot 10^6$ (m ² /seg)
0	999,9	4226	0,558	1794	1,789
20	998,2	4182	0,597	1004	1,006
40	992,3	4178	0,633	653,0	0,658
60	983,2	4181	0,658	470,0	0,478
80	971,8	4194	0,673	353,7	0,364
100	958,4	4211	0,682	281,0	0,294
140	926,1	4279	0,687	198,2	0,214
180	887,0	4413	0,678	153,5	0,173
220	840,5	4606	0,656	126,0	0,150
260	784,0	4944	0,614	107,5	0,137
300	712,5	6594	0,543	94,1	0,132

2.- Vapor de agua (VI)

Propiedades del agua saturada (líquido-vapor)

Temp,	Presión	Volumen específico		Energía interna		Entalpía			Entropía	
		m ³ / kg		kJ / kg		kJ / kg			kJ / kg , K	
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Vapor	Líquido	Vapor
°C	bar	sat,	sat,	sat,	sat,	sat,	vaporiz,	sat,	sat,	sat,
		$v_f \times 10^3$	v_g	u_f	U_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_g
,01	0,00611	1,0002	206,136	0,00	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562
10	0,01228	1,0004	106,379	42,00	2389,2	42,01	2477,7	2519,8	0,1510	8,9008
20	0,02339	1,0018	57,791	83,95	2402,9	83,96	2454,1	2538,1	0,2966	8,6672
30	0,04246	1,0043	32,894	125,78	2416,6	125,79	2430,5	2556,3	0,4369	8,4533
50	0,1235	1,0121	12,032	209,32	2443,5	209,33	2382,7	2592,1	0,7038	8,0763
100	1,014	1,0435	1,673	418,94	2506,5	419,04	2257,0	2676,1	1,3069	7,3549
200	15,54	1,1565	0,1274	850,65	2595,3	852,45	1940,7	2793,2	2,3309	6,4323
374,14	220,9	3,155	0,003155	2029,6	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	4,4298

Hay una tabla de T y otra p

2.- Vapor de agua (VII)

Propiedades del vapor seco

T	v	u	h	s
°C	m^3/kg	kJ / kg	kJ / kg	$kJ / kg K$
$p = 1,0 \text{ bar} = 0,10 \text{ MPa}$				
(T _{sat} = 99,63°C)				
Sat	1,694	2506,1	2675,5	7,3594
100	1,696	2506,7	2676,2	7,3614
120	1,793	2537,3	2716,6	7,4668
160	1,984	2597,8	2796,2	7,6597
200	2,172	2658,1	2875,3	7,8343
280	2,546	2779,6	3034,2	8,1445
320	2,732	2841,5	3114,6	8,2849
360	2,917	2904,2	3195,9	8,4175
400	3,103	2967,9	3278,2	8,5435
500	3,565	3131,6	3488,1	8,8342

3.- Diagrama T-s (I)

En el diagrama T-s las transformaciones son:

- Isotermas: $T = cte$
paralelas al eje de abscisas
- Isoentrópicas (adiabáticas): $s = cte$ ($Q = W_r = 0$)
paralelas al eje de ordenadas

El área bajo una transformación es:

$$[T3] \quad dQ + |dW_r| = \int_1^2 T \, ds$$

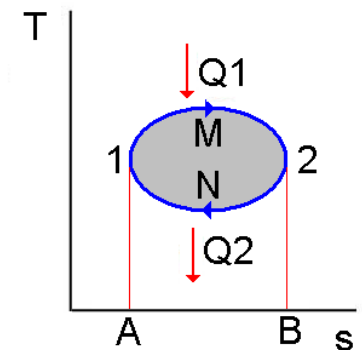
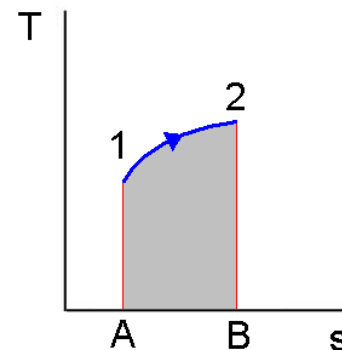
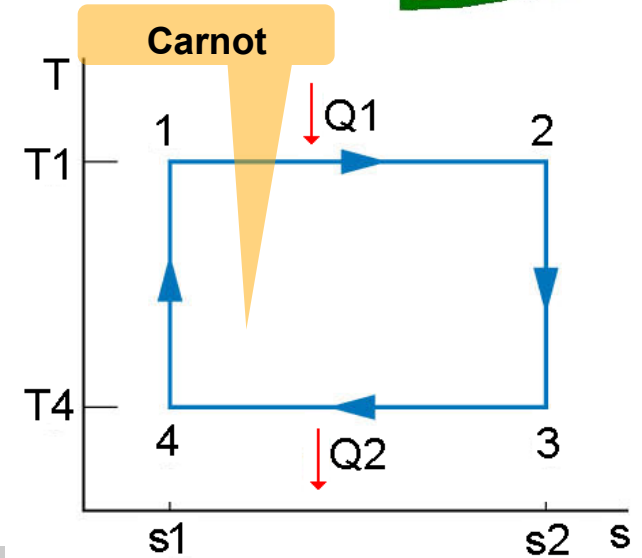
$$\text{Area}_{\text{transf}} = \int_1^2 T \, ds = Q + |W_r|$$

El área, si la transformación es:

- reversible, $W_r = 0$, representa calor
- adiabática, $Q = 0$, representa W_r

El área encerrada en un ciclo reversible representa la suma de calores y también la de trabajos

$$\text{Area}_{\text{transf}} = \sum Q = \sum W$$



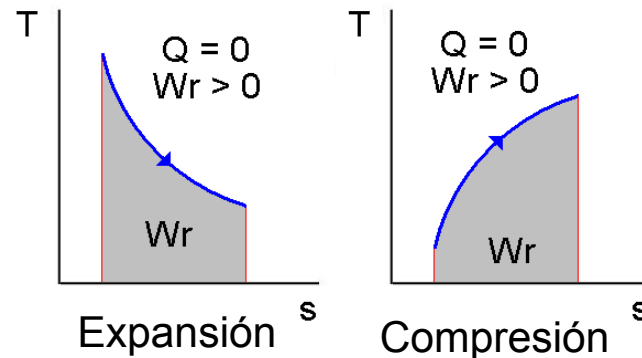
3.- Diagrama T-s (II)

$$[T3] \quad s = \int \frac{dq}{T}$$

En las transf. de izda a dcha la s aumenta: Recibe calor $\Rightarrow Q + |W_r| > 0$

En las transf. de dcha a izda s disminuye: Cede calor $\Rightarrow Q + |W_r| < 0$

En un sistema adiabático ($Q = 0$) **S no puede disminuir** [T3], tanto las compresiones como en las expansiones van de izda a dcha, ya que S aumenta

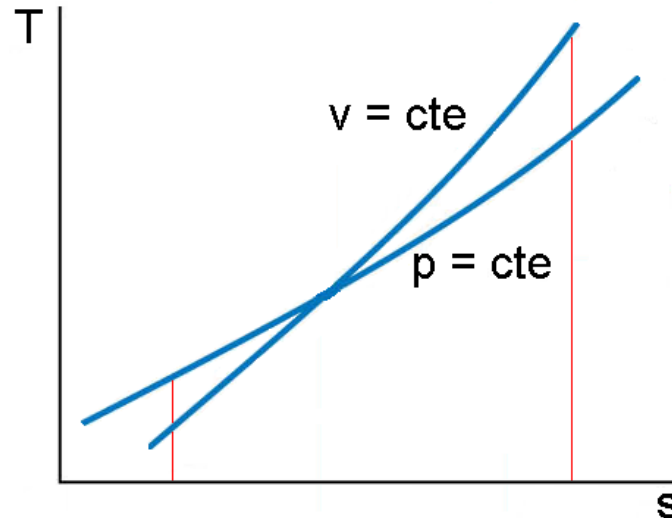


- En un sistema:
- [T3]
- S disminuye si cede calor (traspasa An y ésta disminuye)
 - S aumentar cuando recibe calor (recibe An)
 - S aumenta cuando se produce en su interior una irreversibilidad

3.- Diagrama T-s (III)

Relación entre isócoras ($v = \text{cte}$) e isobaras ($p = \text{cte}$), para el mismo Δs :

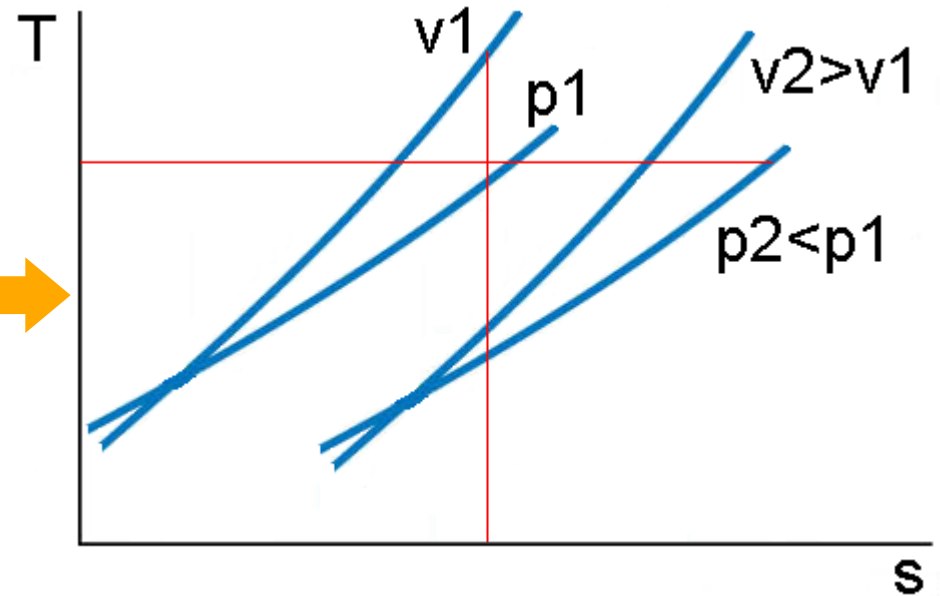
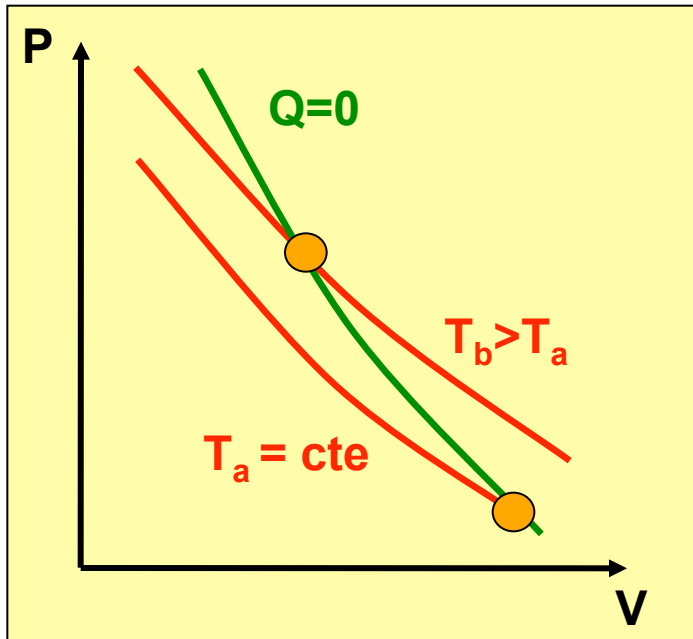
$$\Delta T_{\text{isócora}} > \Delta T_{\text{isobara}}$$



Dado que: $s_p = s_{1\text{bar}} - R \ln \frac{p}{p_a}$, si se mantiene T cte, al $\uparrow p \Rightarrow \downarrow s$

En un gas perfecto, manteniendo T cte, al $\uparrow v \Rightarrow \uparrow s$,
(lógico, al $\uparrow v \Rightarrow \downarrow p$) $s_p = s_{1\text{bar}} - R \ln \frac{R T}{v}$

3.- Diagrama T-s (IV)

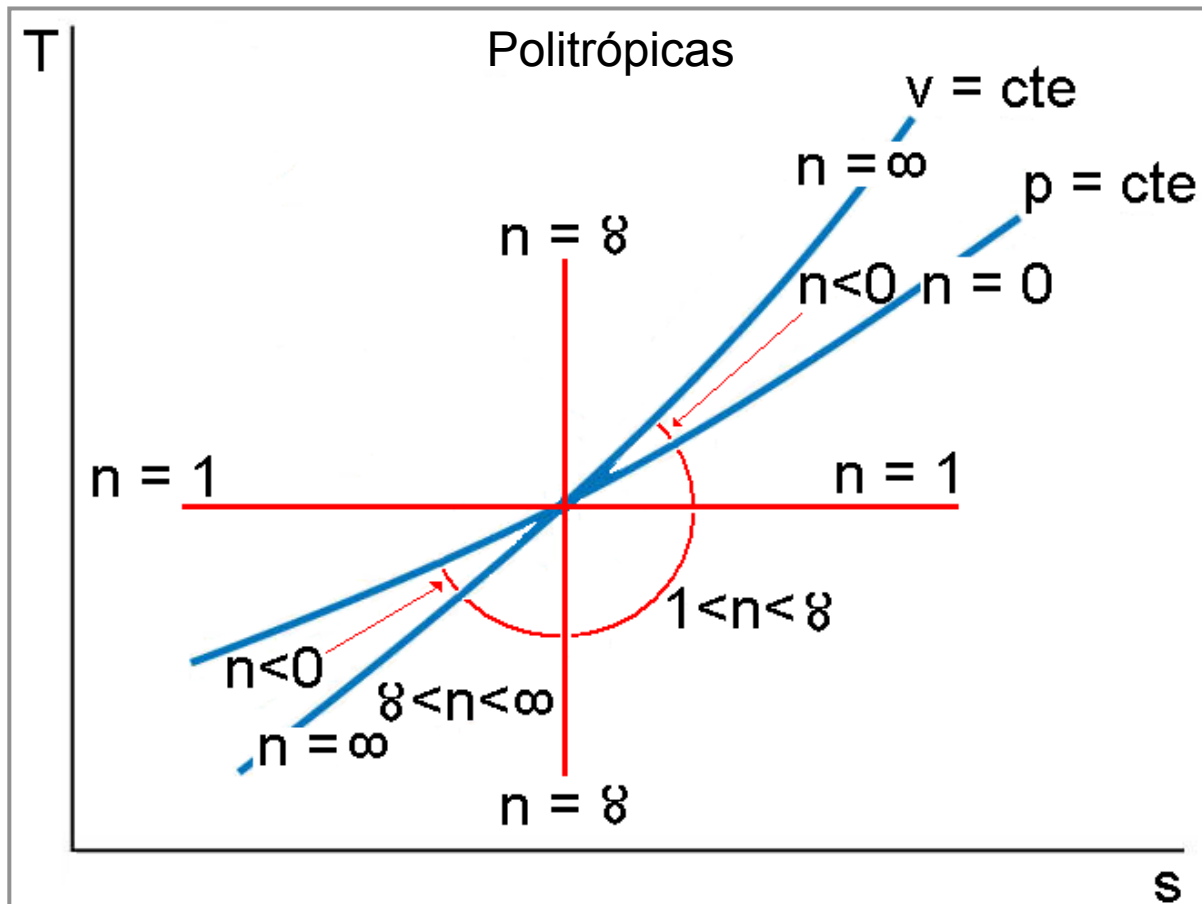


En una transformación a S cte si ($\downarrow T \Rightarrow \downarrow p$ y $\uparrow v$)

$$s_p = s_{1bar} - R \ln \frac{p}{p_a}$$

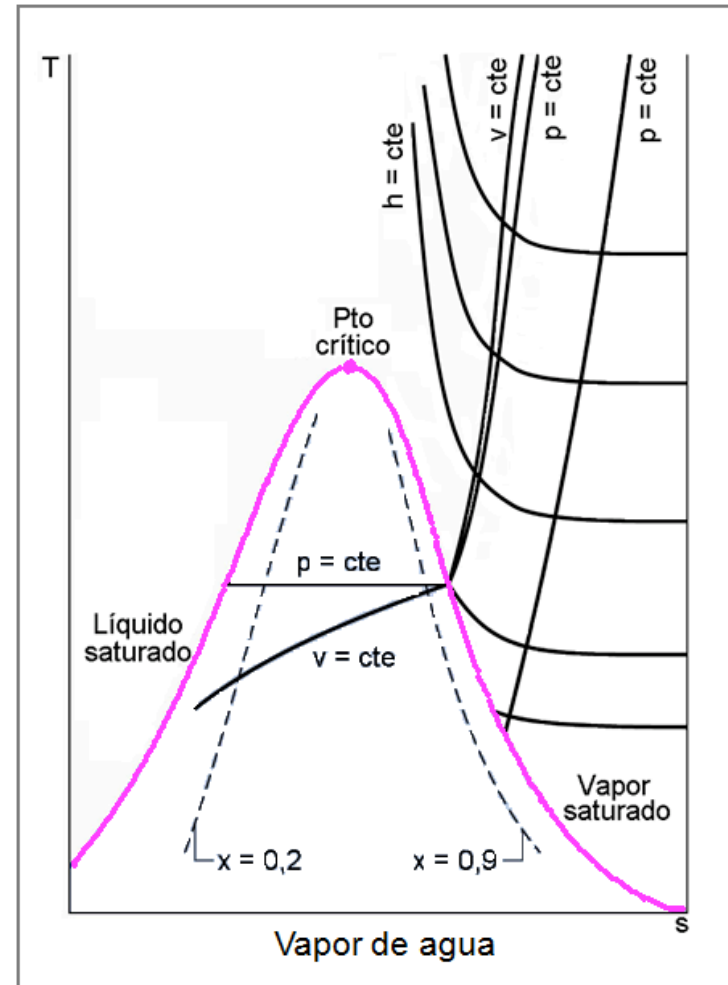
$$s_p = s_{1bar} - R \ln \frac{RT}{v}$$

3.- Diagrama T-s (V)



3.- Diagrama T-s (VI)

El diagrama T-s del vapor de agua incluye una zona de vapor saturado, en la que es preciso conocer el título de vapor



4.- Diagrama h-s

La tg a una isobara en un punto da su temperatura

$$[T3] T ds = dh - v dp$$

$$\text{isobara } p = \text{cte} \Rightarrow dp = 0$$

$$T = \text{tg } \alpha = \left(\frac{\Delta h}{\Delta s} \right)_p$$

En los **gases perfectos** h sólo depende de T
 $h = f(T) \Rightarrow$ isoterma = isoentálpicas

[T2] Ley Joule: En los gases perfectos u y h sólo dependen de T

El diagrama es idéntico al T-s.

Para el vapor de agua aparece:

- zona de vapor húmedo
- los valores ' y '
- el título de vapor, x

