

0. Inicio



fichas guía

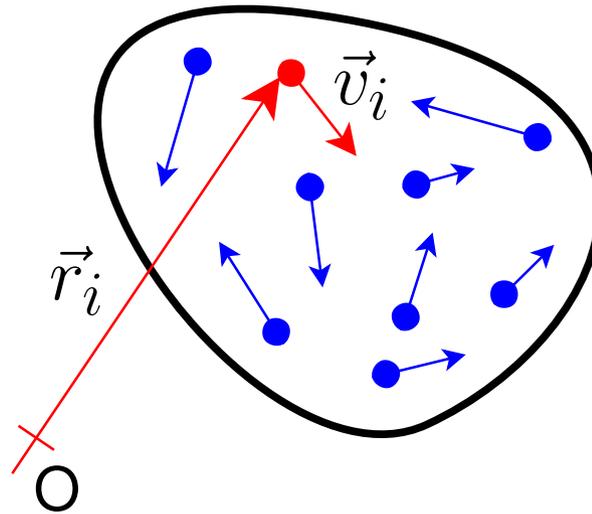
física térmica

I. Conceptos previos

(use los comandos de su visor pdf para navegar las fichas)

1. descripción microscópica

- La descripción de un sistema de N partículas independientes requiere $6N$ coordenadas:



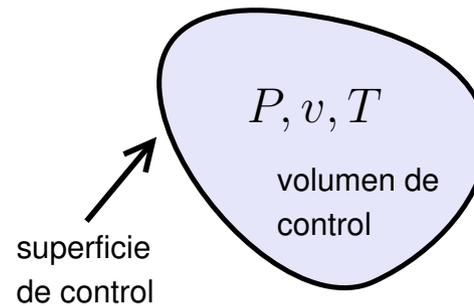
con $i = 1..N$,

las coordenadas describen $3N$ posiciones y $3N$ velocidades

- Para $N \gg 1$, esta descripción puede ser muy compleja...

2. descripción macroscópica

- Un número reducido de variables colectivas describen el estado de **equilibrio termodinámico** del sistema.



- **presión, temperatura,** v , volumen específico ($v = V/N$) son algunas de ellas.
- Existe una correspondencia $(P, v, T, \dots) \longleftrightarrow$ **estado de equilibrio**: las variables se denominan **variables de estado**.
- Estas no son independientes entre sí: se relacionan a través de una **ecuación de estado** (característica de cada sustancia).

3a. sistema termodinámico



Usamos la palabra **sistema** en dos sentidos :

- una **cantidad fija de materia** (masa de control, sistema cerrado)
- la **materia contenida en una porción del espacio** (volumen de control) determinada por una frontera imaginaria (superficie de control). La superficie de control:
 - puede ser fija o móvil.
 - puede permitir o no los intercambios de masa y energía con el entorno.

Al definir el sistema queda automáticamente definido su complemento, el entorno o ambiente.

3b. propiedades termodinámicas



Son variables colectivas que tienen un valor bien definido en un estado de equilibrio. Hay dos tipos de propiedades:

Extensivas:

Su valor, en cierto estado de equilibrio, es **proporcional a la cantidad de masa** en el sistema.

(volumen V , masa m , energía E , entropía S , entalpía H ...)

Intensivas:

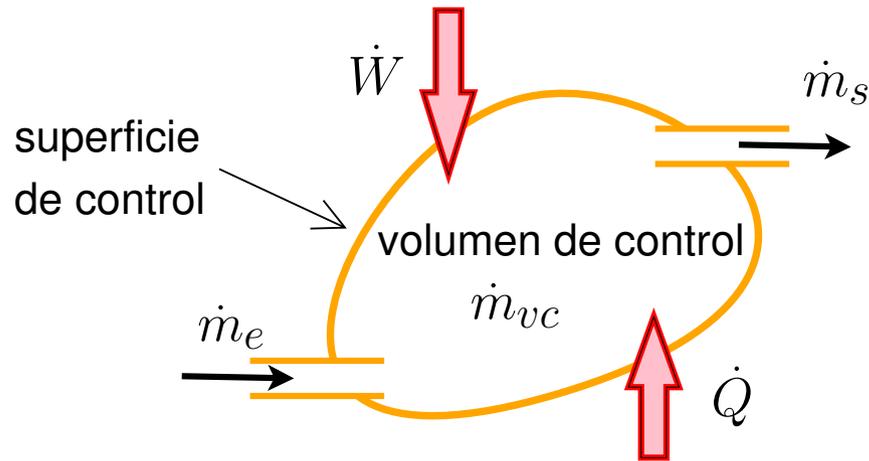
Su valor, en cierto estado de equilibrio, **no depende de la cantidad de masa** en el sistema. (temperatura T , presión P , densidad $\rho = m/V$; volumen específico $v = V/m$ y cualquier otra propiedad extensiva por unidad de masa.)

4. notación básica

Usamos la notación $\dot{x} = dx/dt$ para las derivadas respecto del tiempo.

\dot{Q} : potencia que cruza la superficie de control en forma de **calor** (watt)

\dot{W} : potencia que cruza la superficie de control en forma de **trabajo** (watt)

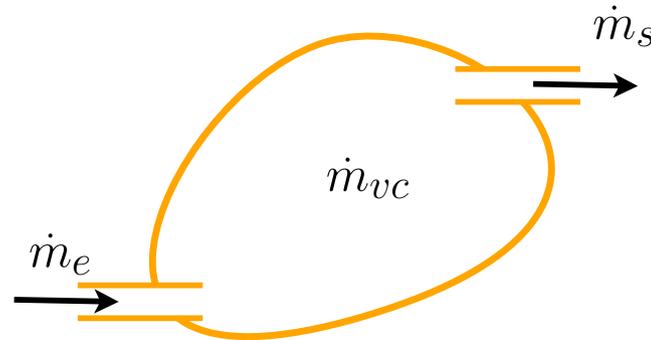


\dot{m}_{vc} : tasa de variación de la masa en el volumen de control (kg/s)

\dot{m}_e : flujo másico entrante (kg/s)

\dot{m}_s : flujo másico saliente (kg/s)

5. balance de masa



La conservación de la masa en el volumen de control implica

$$\dot{m}_{vc} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s$$

las sumas son sobre todas las entradas/salidas de masa. Además,

- Régimen permanente: $\dot{m}_{vc} = 0 \Rightarrow \sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s$
- Sistema cerrado: $\dot{m}_{vc} = \dot{m}_e = \dot{m}_s = 0$

6. equilibrio termodinámico



Implica la existencia de cuatro tipos de equilibrio:

Tipo	Equilibrio
mecánico	fuerza neta nula en todas las fronteras móviles
térmico	temperatura uniforme (salvo a través de fronteras adiabáticas) y constante
de fases	fracción de masa en una fase dada es uniforme y constante
químico	composición química de la mezcla homogénea y constante

Glosario:

uniforme: no varía con la posición

constante o permanente: no varía con el tiempo

7a. equilibrio mecánico

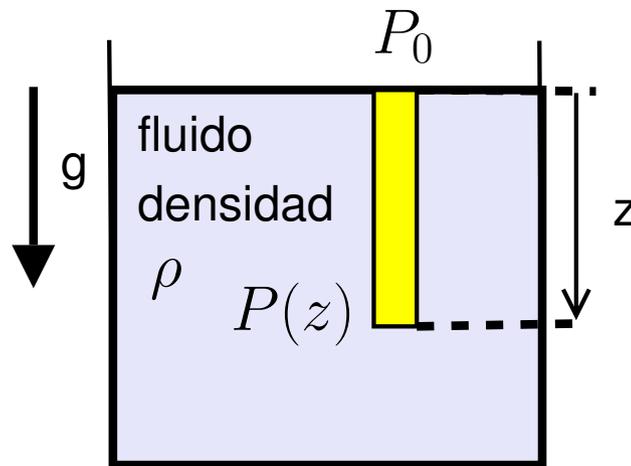


- **equilibrio mecánico:** Presión interna y externa equilibradas en cada punto móvil de la superficie de control.
- **Presión** (fuerza por unidad de área):

$$P = \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\delta A}$$

unidad SI: Pascal = 1 N/m² 1 atmósfera = 101.325 kPa = 760 mm Hg

Presión hidrostática: en un fluido estacionario (de densidad ρ en gravedad g), la presión debida al peso de la columna aumenta con la profundidad z según $P(z) = P_0 + \rho g z$.



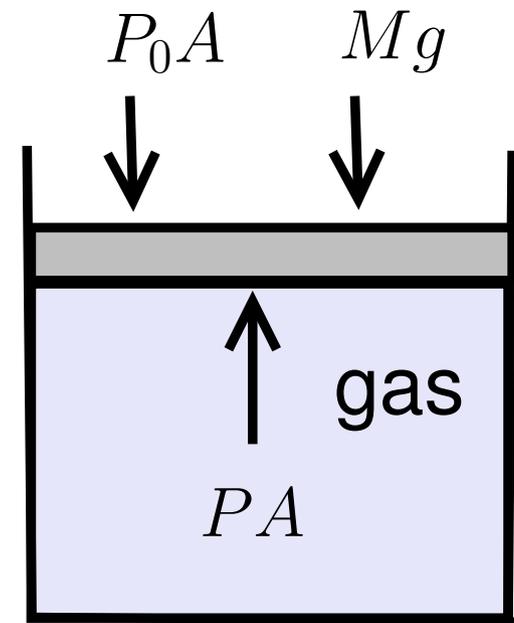
[sigue]

7b. equilibrio mecánico



En equilibrio, la presión P de un gas en un cilindro ajustado por un pistón (masa M , área A) queda determinada* por la presión exterior y el peso del pistón:

$$P = P_0 + Mg/A.$$



(*). Dada la baja densidad de un gas, en recintos a escala de metros, la contribución hidrostática suele ser despreciable.

8a. equilibrio térmico



equilibrio térmico: temperatura uniforme en todas las regiones (del sistema o del ambiente) que estén en contacto térmico entre sí.

- La identificación entre temperatura y grado de “actividad molecular” es vaga (el metal y el agua a la misma temperatura, no tienen la misma actividad molecular). Se puede definir temperatura operacionalmente, diciendo como medirla.
- alternativamente, es posible usar la noción de máquina térmica reversible ([mt-18](#)) para definir la escala termodinámica de temperatura ([mt-19a](#)).
- una definición fundamental del concepto de temperatura ([ent-2a](#)) se apoya en una comprensión microscópica de la entropía. Este punto de vista se desarrolla en el [módulo de Termodinámica Estadística](#).

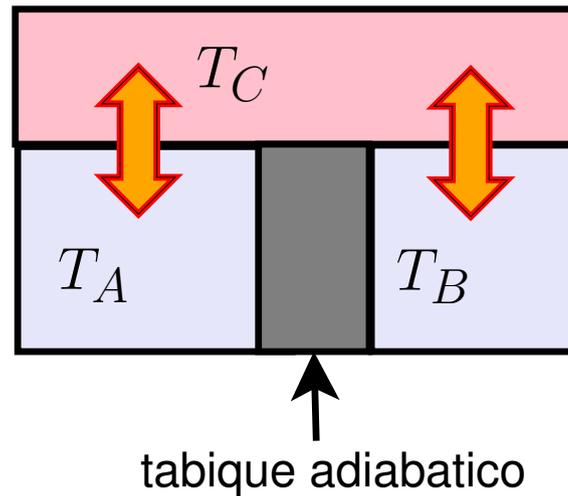
[sigue]

8b. ley cero



Cuando dos objetos en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí.

$$\left. \begin{array}{l} T_A = T_C \\ T_B = T_C \end{array} \right\} \Rightarrow T_A = T_B$$



Esta hipótesis permite dar sentido a la noción de equilibrio térmico entre sistemas que no están en contacto térmico entre sí.

[sigue]

8c. Escalas de temperatura



Escalas de temperatura:

- Se define el grado Celsius como 1/100 del intervalo entre el punto de hielo (0°C) y el punto de vapor (100°C) del agua.
- El grado Kelvin es idéntico al grado Celsius. Las escalas Kelvin (absoluta) y Celsius (relativa) se relacionan por $T_K = T_C + 273,15$. La escala Kelvin se define en (mt-19a).
- La menor temperatura posible es mayor que 0 K ($-273,15^{\circ}\text{C}$).

Glosario:

punto de hielo: temperatura de una mezcla de hielo y agua líquida saturada de aire a una atmósfera.

punto de vapor: temperatura de una mezcla de agua líquida pura en contacto con su vapor a 1 atmósfera.

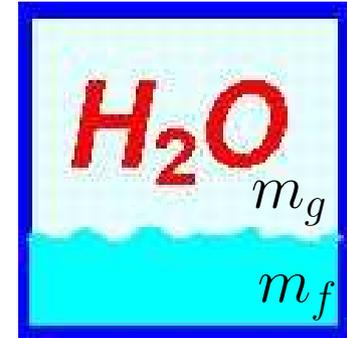
9a. equilibrio de fases



Implica la coexistencia de dos o más fases de una sustancia siendo constante la fracción de masa de cada una.

Se define la **calidad** x como la fracción de masa de la fase menos densa, por ejemplo

$$x = \frac{m_g}{m_f + m_g}$$



en un equilibrio líquido-vapor (f-g), donde m_f es la masa en fase líquida y m_g la masa en fase vapor.

La calidad varía entre 0 (líquido saturado) y 1 (vapor saturado).

[sigue]

9b. equilibrio de fases



- Cualquier **propiedad extensiva** Z puede ser expresada, por unidad de masa, en términos de la calidad y de sus valores específicos en cada fase,

$$Z = mz = m_f z_f + m_g z_g \implies z = (1 - x)z_f + xz_g = z_f + xz_{fg}$$

$$\text{con } z_{fg} \equiv z_g - z_f.$$

- Z puede ser volumen, energía, entalpía, entropía o cualquier otra propiedad extensiva. Las propiedades de cada fase se encuentran tabuladas (por unidad de masa) para diversas sustancias.
- No tiene sentido hablar de calidad en sistemas monofásicos.

10a. sustancia pura



- **Sustancia pura:** composición química homogénea y estable. Propiedades termodinámicas bien definidas.
- **Sustancia compresible:** responde a un aumento de la presión externa reduciendo su volumen específico. Tiene compresibilidad no nula.
- **Sustancia simple:** Sus propiedades termodinámicas no varían en presencia de campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios. No presenta efectos de superficie como la capilaridad. Si es compresible, el trabajo de expansión está dado por $\delta W = PdV$.

[sigue]

10b. sustancia pura



- Las **sustancias puras, compresibles, simples** son las de interés en un curso introductorio de Termodinámica. Mezclas de composición química bien definida y propiedades bien conocidas, como el aire, el agua de mar o el refrigerante R12, se pueden tratar como una sustancia pura.
- Un estado de equilibrio de una sustancia pura, compresible, simple queda determinado por **dos** propiedades independientes.
- En sistemas bifásicos, P y T no son independientes.

11a. gas ideal



modela el comportamiento de una sustancia en fase gaseosa cuando sin tener en cuenta las interacciones moleculares ni el volumen finito ocupado por las moléculas. Sus propiedades de equilibrio (P, v, T) satisfacen la ecuación de estado de gas ideal:

base	extensiva	intensiva	definiciones
molecular	$PV = NkT$	$Pv = kT$	$v = V/N$ volumen/partícula k = cte. de Boltzmann
molar	$PV = nRT$	$Pv = RT$	$v = V/n$ volumen molar R = cte. universal de los gases
masa	$PV = mR_gT$	$Pv = R_gT$	$v = V/m$ volumen específico $R_g = R/w$ cte. del gas

[sigue]

11b. gas ideal: otras propiedades



La energía y entalpía del gas ideal dependen sólo de la temperatura, un resultado que se obtiene usando **relaciones termodinámicas**,

$$du = c_{vo} dT \quad dh = c_{po} dT$$

donde la entalpía es $h \equiv u + Pv$. Por tanto los **calores específicos de gas ideal** a volumen constante, c_{vo} , y a presión constante, c_{po} , son funciones únicamente de la temperatura.

$$u(T) = u_0 + \int_{T_0}^T c_{vo}(T) dT, \quad h(T) = h_0 + \int_{T_0}^T c_{po}(T) dT$$

las integrales de los calores específicos se encuentran tabuladas para diferentes gases.

[sigue]

11c. gas ideal: calores específicos



La dependencia del calor específico con la temperatura suele ser suave para gases no muy densos. Para ciertos gases y en intervalos no muy grandes de temperatura se pueden aproximar por los valores constantes,

$$c_{vo} \approx \frac{3}{2}R \quad c_{po} \approx \frac{5}{2}R \quad (\text{gases monoatómicos})$$

$$c_{vo} \approx \frac{5}{2}R \quad c_{po} \approx \frac{7}{2}R \quad (\text{gases diatómicos})$$

El aire, predominantemente N_2 y O_2 , cuenta como un gas diatómico. En otros casos, como el dióxido de Carbono, CO_2 o el metano, CH_4 , se usan valores tabulados.

Los calores específicos de gas ideal siempre satisfacen

$$c_{po} - c_{vo} = R.$$

13. gases reales



- En un gas real, las interacciones moleculares apartan su comportamiento del de gas ideal.
- Si el gas no es muy denso, el apartamiento no es muy grande y se usan métodos aproximados como **ecuaciones de estado** para gases reales la **expansión del virial** o el **factor de compresibilidad**.
- En casos en los que las propiedades de la sustancia se alejan sustancialmente del modelo de gas ideal, es necesario recurrir a propiedades tabuladas.

14. gas de van der Waals



- Se ajusta a la ecuación de estado de van der Waals,

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

donde a y b son constantes (tabuladas para diversos gases).

- El término $-a/v^2$ representa la reducción de la presión debida a la atracción intermolecular y la reducción $v - b$ representa la reducción en el volumen disponible, debido al volumen de las moléculas del gas. Si $a = b = 0$ se reduce al modelo de gas ideal.
- Existen muchas otras ecuaciones de estado con más o menos constantes ajustadas experimentalmente para ciertos intervalos de temperatura y presión.

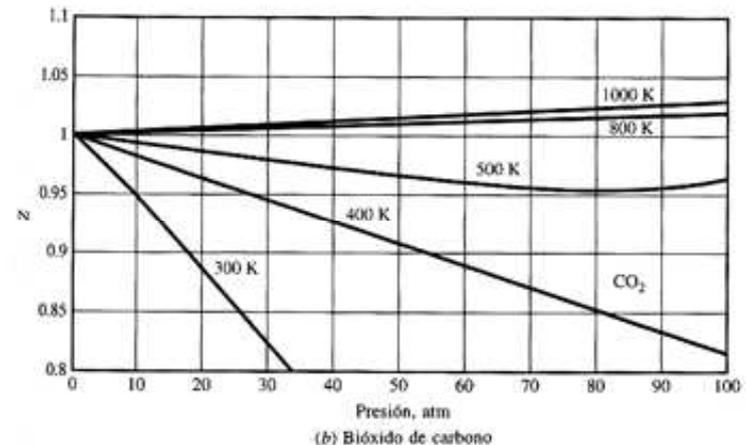
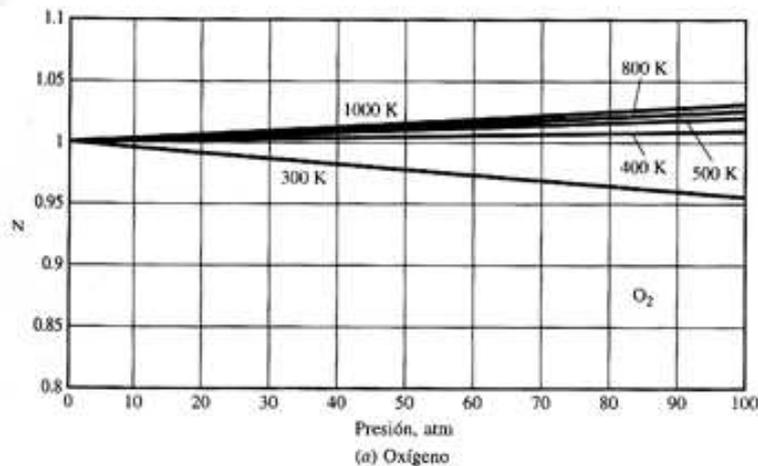
15. factor de compresibilidad



El factor de compresibilidad Z se define por

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

La función $Z(P, T)$ es una medida del apartamiento del gas con respecto al comportamiento de gas ideal. Por ejemplo, para el O_2 y el CO_2



De: Jones y Dugan, Ingeniería Termodinámica, Simon and Schuster

las curvas para Z muestran que, en general, el O_2 presenta un comportamiento más cercano al modelo ideal que el CO_2 . A bajas presiones y altas temperaturas, el gas está enrarecido y se aproxima al comportamiento ideal $Z \approx 1$.

16. factor de compresibilidad

carta de compresibilidad generalizada

Normalizando las propiedades (P, v, T) con las propiedades del punto crítico (P_C, v_C, T_C) , se obtienen la **presión, volumen y temperatura reducidas**,

$$P_R \equiv \frac{P}{P_C} \quad v_R \equiv \frac{v}{v_C} \quad T_R \equiv \frac{T}{T_C}$$

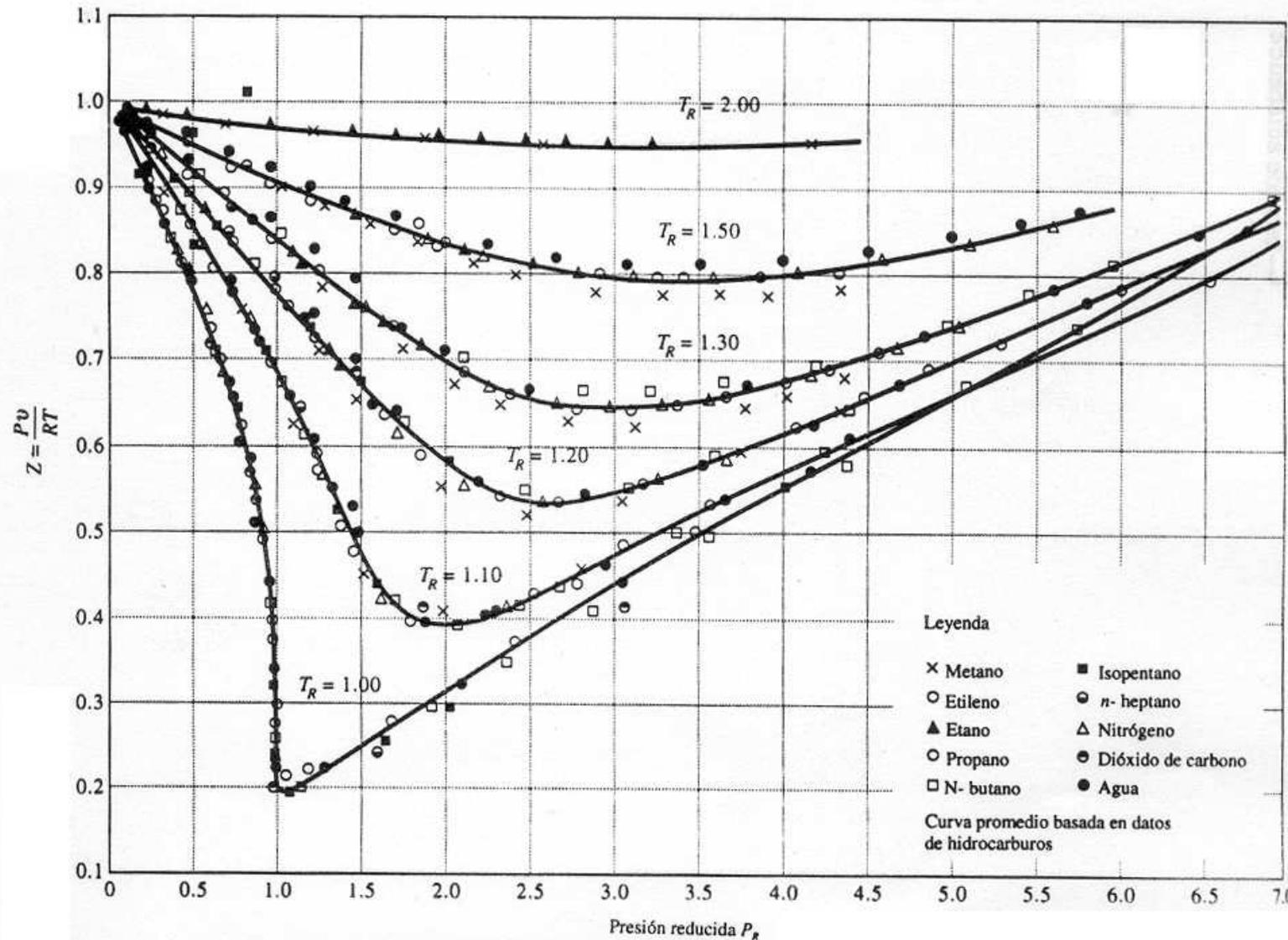
En términos de las propiedades reducidas, el factor de compresibilidad es una función casi universal (es válida para muchas sustancias). Esta información se conoce como la **carta de compresibilidad generalizada**

[sigue]

presión y temperatura críticas: son la presión y temperatura máximas en las que fases distinguibles de líquido y vapor pueden coexistir en equilibrio. Por encima de éstos valores no se distinguen dos fases. Vea **diagrama PT**.

16a. factor de compresibilidad

carta de compresibilidad generalizada



De: Jones y Dugan, Ingeniería Termodinámica, Simon and Schuster

17. expansión del virial



Se considera el cociente $Z = Pv/RT$ como función (P, T) o de (v, T) y se expande en una serie de potencias (en densidad o presión) con coeficientes que dependen de la temperatura.

Usando $Z = Z(P, T)$ se expande

$$Z(P, T) = \frac{Pv}{RT} = A_0 + A_1P + A_2P^2 \dots$$

o, tomando $Z = Z(v, T)$

$$Z(v, T) = \frac{Pv}{RT} = B_0 + B_1v^{-1} + B_2v^{-2} \dots$$

los coeficientes viriales $A_i(T)$ y $B_i(T)$ se encuentran tabulados para diversas sustancias a diferentes temperaturas.

18. sustancia pura, compresible, simple

algunas propiedades

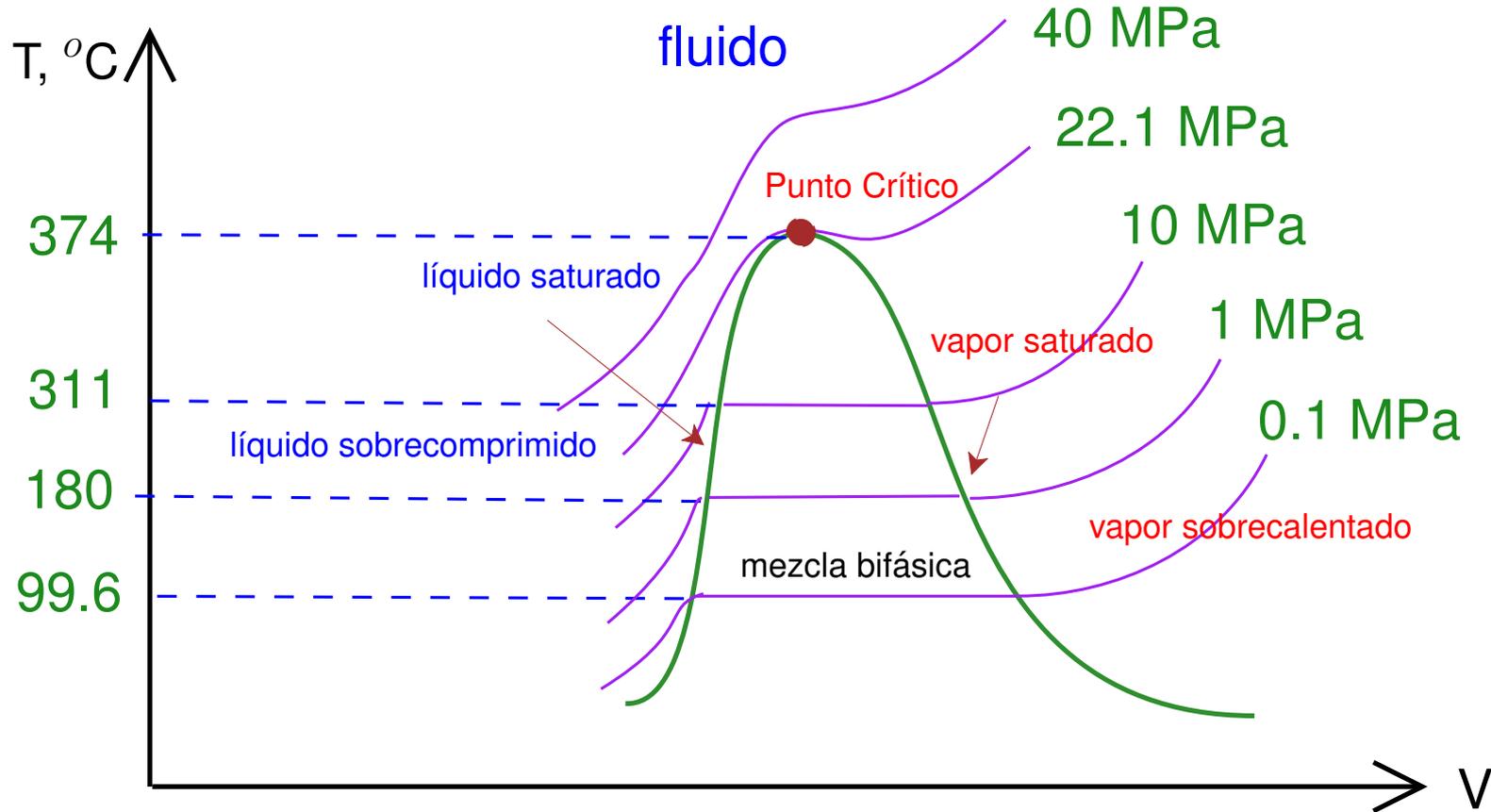
La variación de una propiedad es también una propiedad.

Algunas propiedades comunes:

nombre	definición	comentario
calor específico (V=cte)	$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$	
calor específico (P=cte)	$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$	$c_P > c_V$
compresibilidad isoterma	$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$	$\kappa_T > 0$
compresibilidad adiabática	$\kappa_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S$	$\kappa_S > 0$
coeficiente de dilatación cúbica ó volumétrica	$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	

Para una sustancia incompresible, $\kappa_T = \kappa_S = 0$.

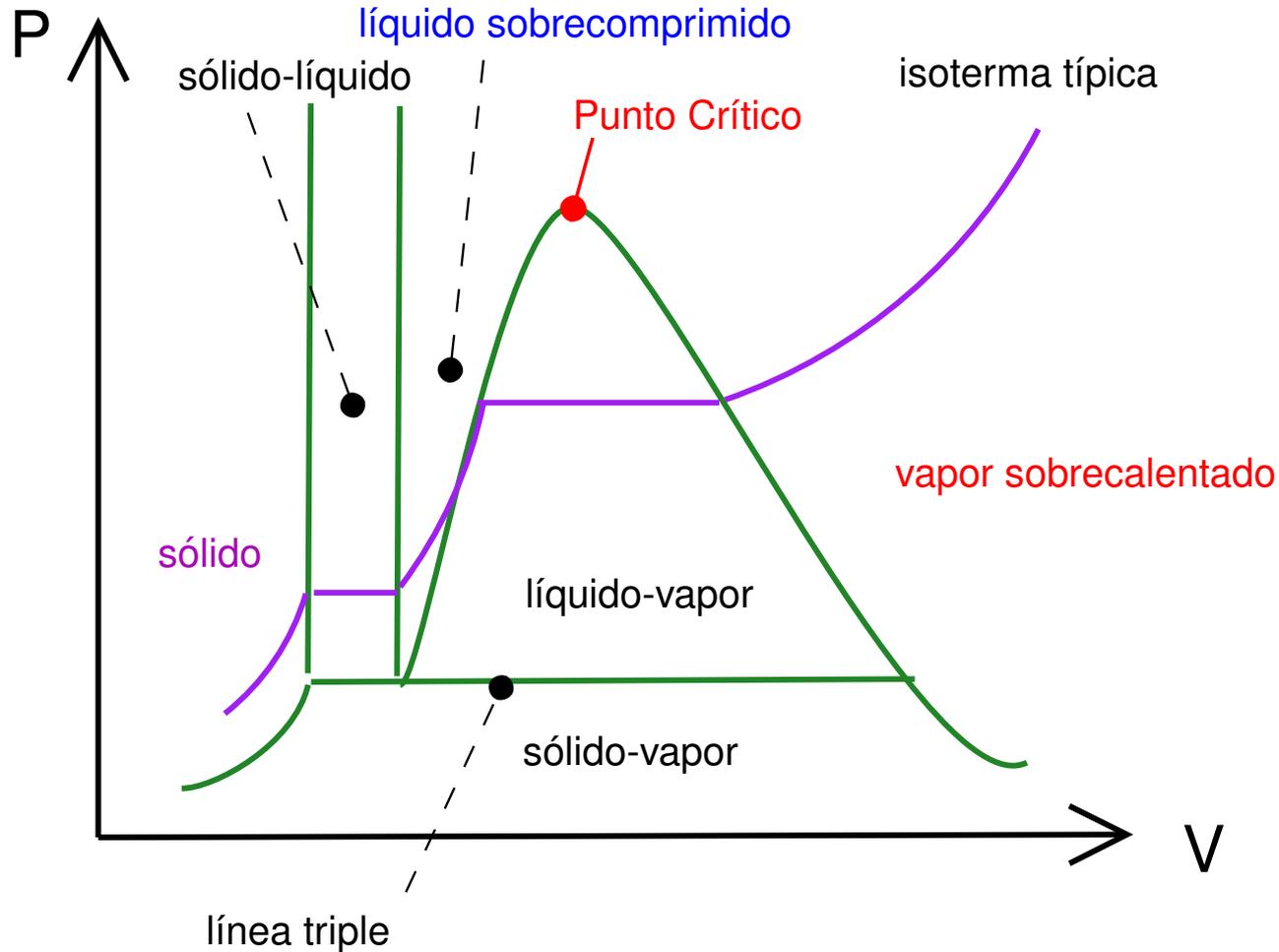
19. diagrama Tv



por encima de la isóbara crítica, no hay distinción entre fase líquida o gaseosa. (Los valores numéricos corresponden al agua)

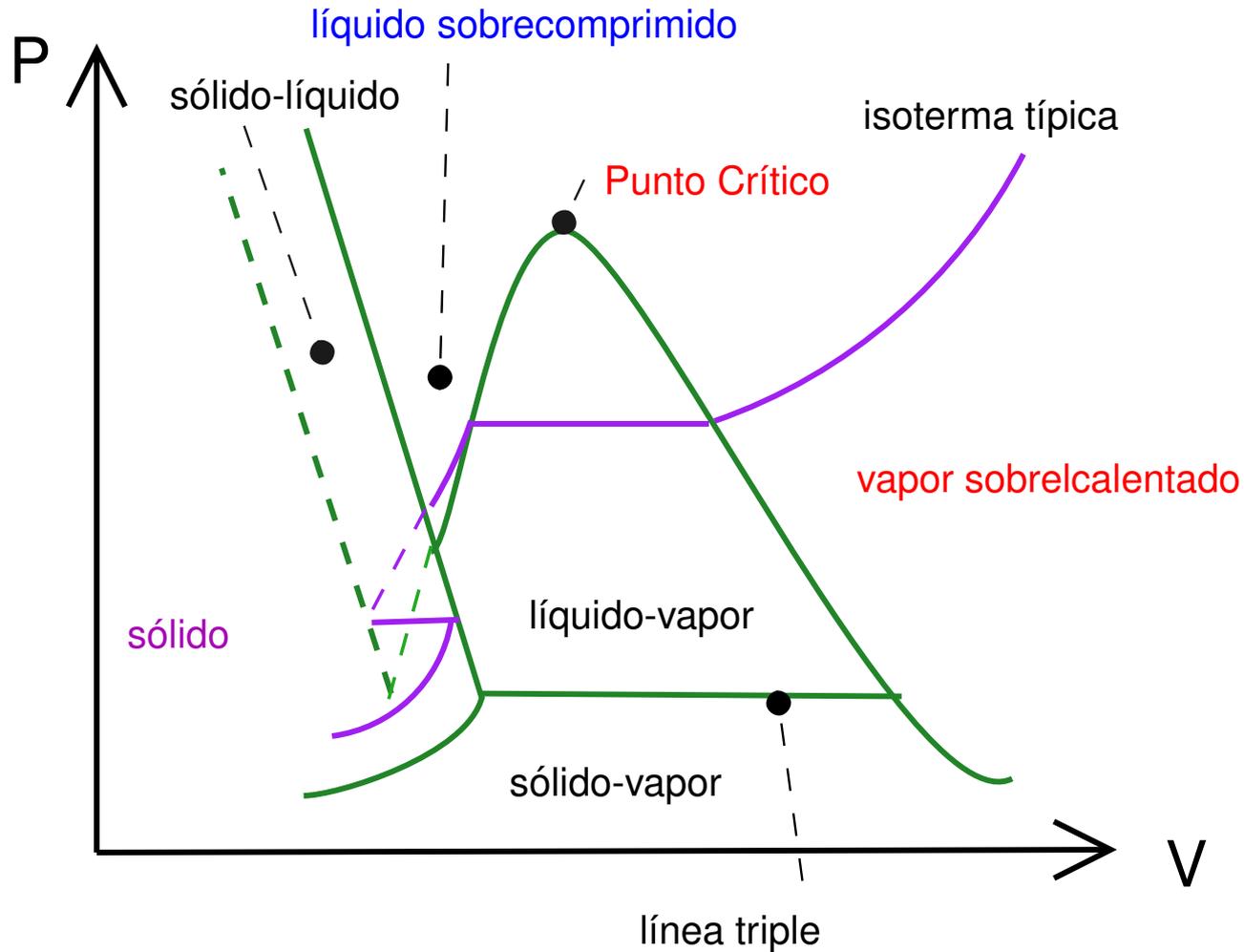
20a. diagrama Pv completo

sustancia que contrae al congelar



la línea triple corresponde estados de equilibrio trifásico (sólido-líquido-vapor)

20b. diagrama Pv completo para una sustancia que expande al congelar

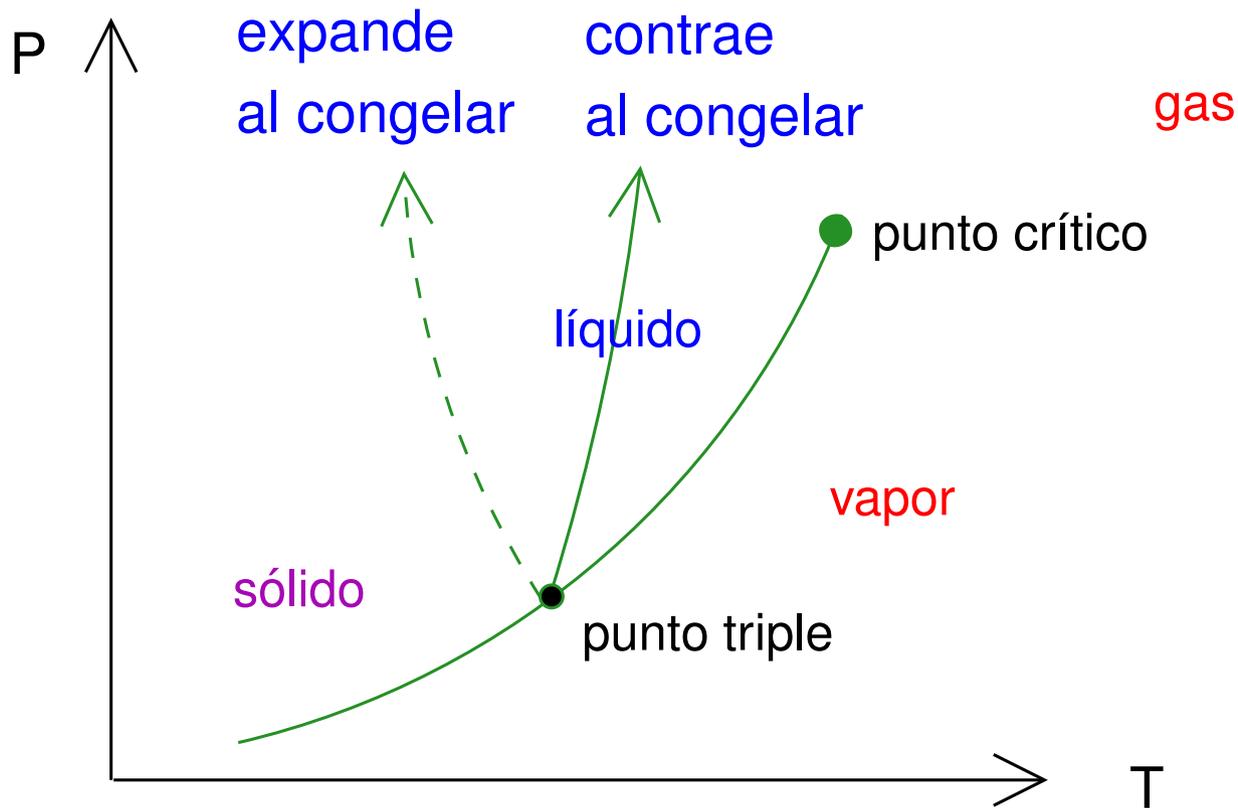


éste tipo de diagrama corresponde a el agua

21. diagrama PT



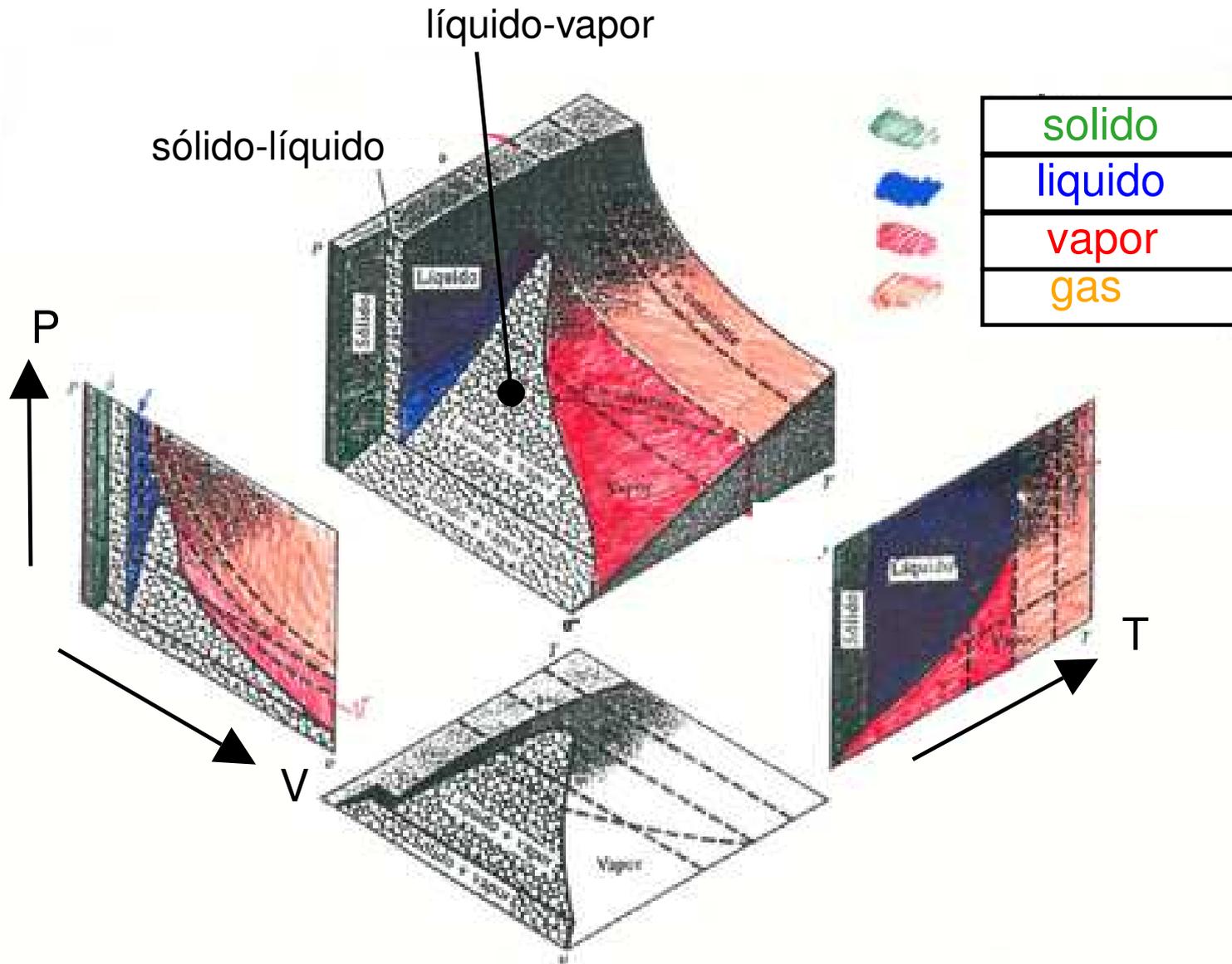
diagrama de fases



el punto triple corresponde a la línea triple de los diagramas TV y PV

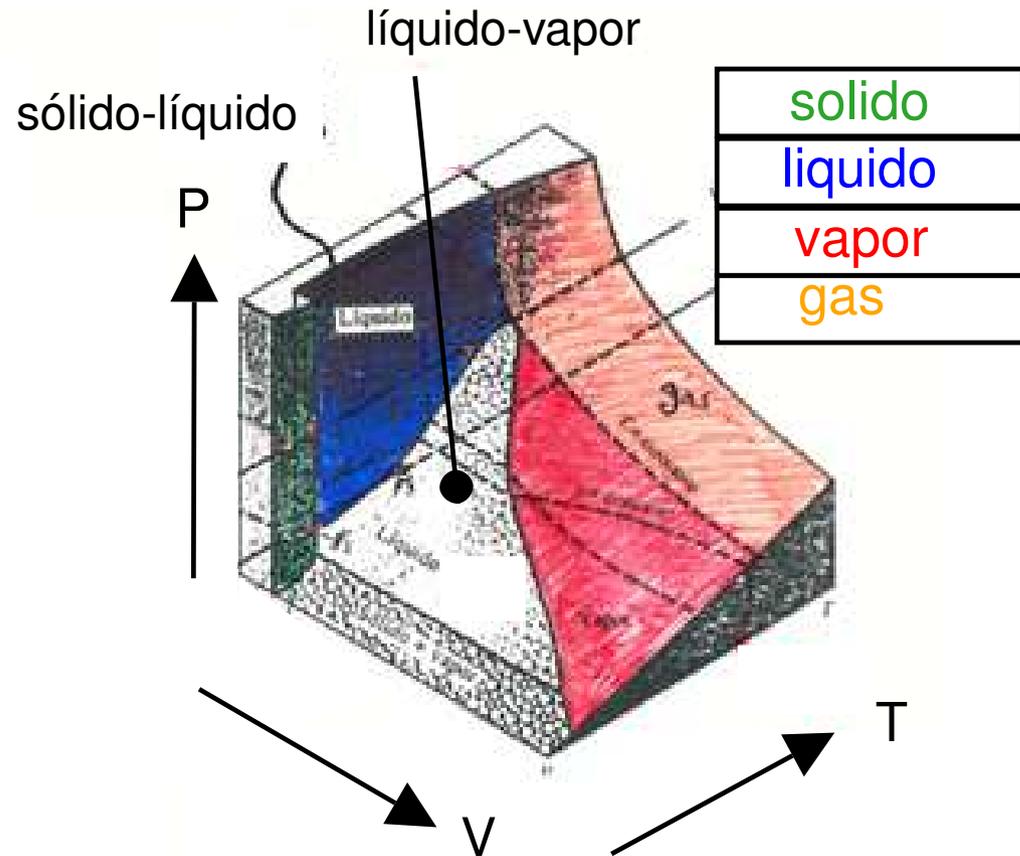
22. superficie PvT

sustancia que contrae al congelar



23. superficie PvT

sustancia que expande al congelar



el agua es de éste tipo