

RELACIONES DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

En los capítulos anteriores se ha hecho uso extenso de las tablas de propiedades. Tendemos a dar por sentado las tablas de propiedades, pero sin ellas las leyes y los principios de la termodinámica son de poca utilidad para los ingenieros. En este capítulo enfocamos la atención en cómo se preparan las tablas de propiedades y cómo algunas propiedades desconocidas pueden determinarse a partir de datos disponibles limitados.

No será una sorpresa que propiedades como la temperatura, la presión, el volumen y la masa puedan medirse directamente. Otras propiedades como la densidad y el volumen específico se determinan a partir de éstas mediante algunas relaciones simples. Sin embargo, propiedades como la energía interna, la entalpía y la entropía no son fáciles de determinar, debido a que no es posible medirlas directamente o relacionarlas con propiedades que se calculan fácilmente por medio de algunas relaciones simples. Por consiguiente, es esencial que desarrollemos algunas relaciones fundamentales entre propiedades termodinámicas comunes y expresemos las propiedades que no son factibles de medir de manera directa en términos de propiedades fáciles de medir.

Por la naturaleza del material, este capítulo utiliza de modo considerable las derivadas parciales. En consecuencia, inicia con un repaso de éstas. Luego se analizan las relaciones de Maxwell, que constituyen la base para muchas relaciones termodinámicas. Se prosigue con el análisis de la ecuación de Clapeyron, la cual permite determinar la entalpía de vaporización a partir de las mediciones de P , v y T y desarrollar las relaciones generales para c_v , c_p , du , dh y ds , que son válidas para todas las sustancias puras bajo cualquier tipo de condiciones. Después se analiza el coeficiente de Joule-Thomson, una medida del cambio de la temperatura con la presión durante un proceso de estrangulamiento. Por último, se presenta un método para calcular Δh , Δu y Δs de gases reales con el uso de las cartas generalizadas de desviación de entalpía y de entropía.



OBJETIVOS

En el capítulo 12, los objetivos son:

- Desarrollar las relaciones fundamentales entre las propiedades termodinámicas comúnmente encontradas, y expresar las propiedades que no pueden medirse directamente en términos de propiedades fácilmente medibles.
- Desarrollar relaciones de Maxwell que representan la base de la mayoría de las relaciones termodinámicas.
- Desarrollar la ecuación de Clapeyron y determinar la entalpía de vaporización a partir de las mediciones de P , v y T .
- Desarrollar las relaciones generales para c_v , c_p , du , dh y ds que son válidas para todas las sustancias puras.
- Analizar el coeficiente de Joule-Thomson.
- Desarrollar un método para evaluar Δh , Δu y Δs de gases reales con el uso de cartas generalizadas de desviación de entalpía y de entropía.

12-1 ■ UN POCO DE MATEMÁTICAS: DERIVADAS PARCIALES Y RELACIONES ASOCIADAS

Muchas de las expresiones desarrolladas en este capítulo se basan en el postulado de estado, mismo que indica que el estado de una sustancia simple compresible se especifica por completo mediante cualquiera de las dos propiedades intensivas independientes. Todas las demás propiedades en ese estado pueden expresarse en términos de esas dos propiedades. En términos matemáticos, esto es

$$z = z(x, y)$$

donde x y y son las dos propiedades independientes que fijan el estado, y z representa cualquier otra propiedad. La mayor parte de las relaciones termodinámicas básicas incluyen diferenciales. Por consiguiente, este capítulo empieza con el repaso de las derivadas y algunas relaciones entre ellas, hasta donde sea necesario.

Considere una función f que depende de una sola variable x , es decir, $f = f(x)$. La figura 12-1 muestra una función que empieza plana pero que se vuelve más inclinada a medida que x aumenta. La inclinación de la curva en un punto es una medida del grado de dependencia de f en x . En este caso, la función f depende de x más para valores de x mayores. La inclinación de una curva en un punto se mide por medio de la pendiente de una recta tangente a la curva en ese punto, y es equivalente a la **derivada** de la función en dicho punto definida como

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (12-1)$$

Por lo tanto, la derivada de una función $f(x)$ respecto de x representa la razón de cambio de f con x .

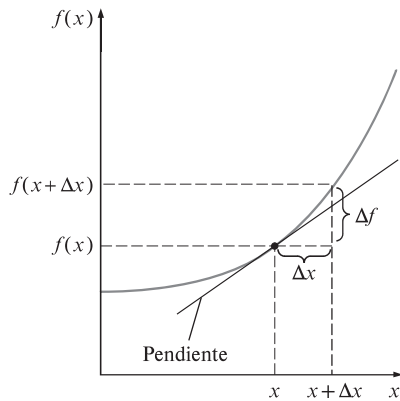


FIGURA 12-1

La derivada de una función en un punto específico representa la pendiente de la función en ese punto.

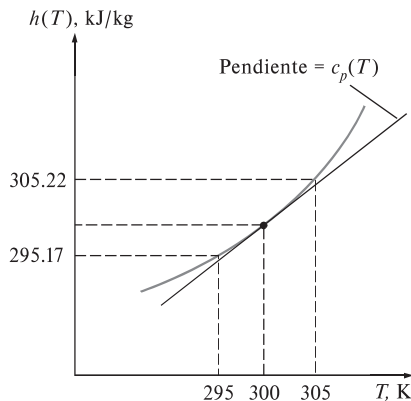


FIGURA 12-2

Esquema para el ejemplo 12-1.

EJEMPLO 12-1 Aproximación de cantidades diferenciales por medio de diferencias

El c_p de gases ideales depende sólo de la temperatura y se expresa como $c_p(T) = dh(T)/dT$. Determine el c_p del aire a 300 K con los datos de entalpía de la tabla A-17 y compare el resultado con el valor indicado en la tabla A-2b).

SOLUCIÓN Se determinará el valor de c_p del aire a una temperatura especificada utilizando los datos de la entalpía.

Análisis El valor c_p del aire a 300 K se indica en la tabla A-2b), y es de 1.005 kJ/kg·K. Este valor también podría determinarse derivando la función $h(T)$ respecto de T y se evalúa el resultado a $T = 300$ K. Sin embargo, no se dispone de la función $h(T)$. Pero aún se puede determinar el valor aproximado de c_p al reemplazar las diferenciales en la relación $c_p(T)$ por las diferencias en la vecindad del punto especificado (Fig. 12-2):

$$\begin{aligned} c_p(300 \text{ K}) &= \left[\frac{dh(T)}{dT} \right]_{T=300 \text{ K}} \cong \left[\frac{\Delta h(T)}{\Delta T} \right]_{T \cong 300 \text{ K}} = \frac{h(305 \text{ K}) - h(295 \text{ K})}{(305 - 295) \text{ K}} \\ &= \frac{(305.22 - 295.17) \text{ kJ/kg}}{(305 - 295) \text{ K}} = 1.005 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Comentario Observe que c_p es idéntico al valor indicado en la lista. Por lo tanto, las cantidades diferenciales pueden verse como diferencias. Incluso pueden ser sustituidas por diferencias, siempre que sea necesario, para obtener resultados aproximados. El método numérico de diferencias finitas que se usa comúnmente se basa en este sencillo principio.

Diferenciales parciales

Considere ahora una función que depende de dos (o más) variables, como $z = z(x, y)$. Esta vez el valor de z depende tanto de x como de y . Algunas veces se desea examinar la dependencia de z respecto de una sola de las variables. Esto se hace dejando que una variable cambie mientras las otras se mantienen constantes y observando el cambio en la función. La variación de $z(x, y)$ con x cuando y se mantiene constante se llama **derivada parcial** de z respecto a x , y se expresa como

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta z}{\Delta x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x} \quad (12-2)$$

Esto se ilustra en la figura 12-3. El símbolo ∂ representa cambios diferenciales, del mismo modo que el símbolo d . Ellos difieren en que el símbolo d representa el cambio diferencial *total* de una función y refleja la influencia de todas las variables, en tanto que ∂ representa el cambio diferencial *parcial* debido a la variación de una sola variable.

Note que los cambios indicados por d y ∂ son idénticos para variables independientes, pero no para variables dependientes. Por ejemplo, $(\partial x)_y = dx$ pero $(\partial z)_y \neq dz$. [En nuestro caso, $dz = (\partial z)_x + (\partial z)_y$.] Observe también que el valor de la derivada parcial $(\partial z/\partial x)_y$, en general, variará con distintos valores de y .

Para obtener una relación del cambio diferencial total en $z(x, y)$ para cambios simultáneos en x y y , considere una pequeña parte de la superficie $z(x, y)$ mostrada en la figura 12-4. Cuando las variables independientes x y y cambian en Δx y Δy , respectivamente, la variable dependiente z cambia en Δz , que puede expresarse como

$$\Delta z = z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$$

Si se suma y resta $z(x, y + \Delta y)$, se obtiene

$$\Delta z = z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y) + z(x, y + \Delta y) - z(x, y)$$

o

$$\Delta z = \frac{z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \Delta x + \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y} \Delta y$$

Tomando en cuenta los límites cuando $\Delta x \rightarrow 0$ y $\Delta y \rightarrow 0$ y utilizando las definiciones de derivadas parciales, se obtiene

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (12-3)$$

La ecuación 12-3 es la relación fundamental para la **diferencial total** de una variable dependiente en términos de sus derivadas parciales respecto de variables independientes. Esta relación puede expresarse fácilmente para incluir más variables independientes.

EJEMPLO 12-2 Diferencial total contra diferencial parcial

Considere aire a 300 K y 0.86 m³/kg. El estado del aire cambia a 302 K y 0.87 m³/kg como resultado de una perturbación. Utilizando la ecuación 12-3, estime el cambio en la presión del aire.

SOLUCIÓN La temperatura y el volumen específico del aire cambian ligeramente durante un proceso. Se debe determinar el cambio resultante en la presión.

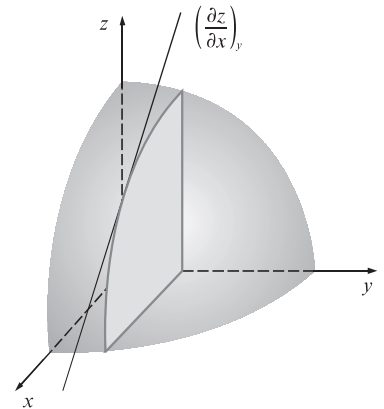


FIGURA 12-3

Representación geométrica de la derivada parcial $(\partial z/\partial x)_y$.

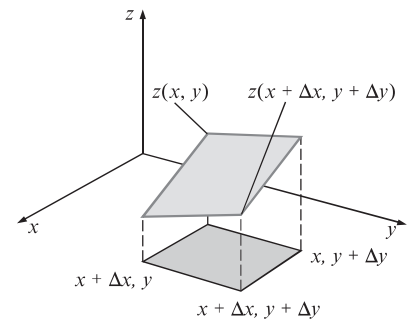


FIGURA 12-4

Representación geométrica de la derivada total dz para una función $z(x, y)$.

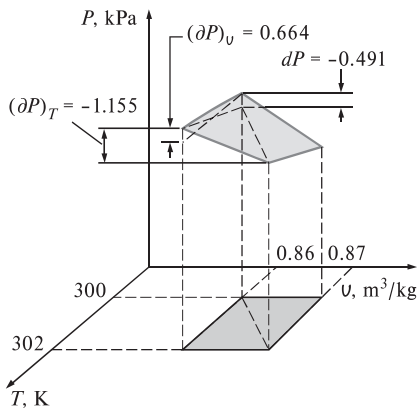


FIGURA 12-5

Representación geométrica de la perturbación analizada en el ejemplo 12-2.

Suposición El aire es un gas ideal.

Análisis En sentido estricto, la ecuación 12-3 es válida para cambios diferenciales en variables. Sin embargo, puede utilizarse con una exactitud razonable si estos cambios son pequeños. Los cambios en T y v , respectivamente, se expresan como

$$dT \cong \Delta T = (302 - 300) \text{ K} = 2 \text{ K}$$

y

$$dv \cong \Delta v = (0.87 - 0.86) \text{ m}^3/\text{kg} = 0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Un gas ideal obedece la relación $Pv = RT$. Resolviendo para P se obtiene

$$P = \frac{RT}{v}$$

Observe que R es la constante y que $P = P(T, v)$. Aplicando la ecuación 12-3 y usando valores promedio para T y v :

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv = \frac{R dT}{v} - \frac{RT dv}{v^2} \\ &= (0.287 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}) \left[\frac{2 \text{ K}}{0.865 \text{ m}^3/\text{kg}} - \frac{(301 \text{ K})(0.01 \text{ m}^3/\text{kg})}{(0.865 \text{ m}^3/\text{kg})^2} \right] \\ &= 0.664 \text{ kPa} - 1.155 \text{ kPa} \\ &= -0.491 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Por consiguiente, la presión disminuirá en 0.491 kPa como resultado de esta perturbación. Observe que si la temperatura se hubiera mantenido constante ($dT = 0$), la presión disminuiría en 1.155 kPa debido al aumento de 0.01 m³/kg en el volumen específico. Sin embargo, si el volumen específico se hubiera mantenido constante ($dv = 0$), la presión aumentaría en 0.664 kPa como resultado del aumento en la temperatura de 2 K (Fig. 12-5). Es decir,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT = (\partial P)_v = 0.664 \text{ kPa}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv = (\partial P)_T = -1.155 \text{ kPa}$$

y

$$dP = (\partial P)_v + (\partial P)_T = 0.664 - 1.155 = -0.491 \text{ kPa}$$

Comentario Desde luego, se podría resolver con facilidad (y exactitud) este problema si se calcula la presión a partir de la relación de gas ideal $P = RT/v$ en el estado final (302 K y 0.87 m³/kg) y en el estado inicial (300 K y 0.86 m³/kg), y tomando su diferencia. Esto produce -0.491 kPa, que es exactamente el valor obtenido antes. De modo que las pequeñas cantidades finitas (2 K, 0.01 m³/kg) pueden aproximarse como cantidades diferenciales con precisión razonable.

Relaciones de derivadas parciales

Ahora se reescribe la ecuación 12-3 como

$$dz = M dx + N dy \quad (12-4)$$

donde

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{y} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

Al tomar la derivada parcial de M respecto a y , y de N con respecto a x , se obtiene

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

El orden de la derivación no tiene importancia para las propiedades, dado que son funciones de punto continuas y tienen derivadas exactas. Por consiguiente, las dos relaciones anteriores son idénticas:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (12-5)$$

Ésta es una relación importante para las derivadas parciales, y se emplea en cálculo para probar si una diferencial dz es exacta o inexacta. En termodinámica, esta relación representa la base para el desarrollo de relaciones de Maxwell, que se estudian en la sección siguiente.

Por último, se desarrollan dos relaciones importantes para las derivadas parciales: relaciones de reciprocidad y cíclica. La función $z = z(x, y)$ también se expresa como $x = x(y, z)$ si y y z se toman como variables independientes. En ese caso, la diferencial total de x se convierte, a partir de la ecuación 12-3, en

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (12-6)$$

Si se elimina dx al combinar las ecuaciones 12-3 y 12-6, se obtiene

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dz$$

Al reacomodar,

$$\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy = \left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \right] dz \quad (12-7)$$

Las variables y y z son independientes entre sí y, en consecuencia, pueden variar de forma independiente. Por ejemplo, y puede mantenerse constante ($dy = 0$), y z puede variar sobre un intervalo de valores ($dz = 0$). Para que esta ecuación siempre sea válida, los términos entre corchetes deben ser iguales a cero, sin que importen los valores de y y z . Al igualar a cero los términos en cada corchete se obtiene

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad (12-8)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (12-9)$$

La primera relación recibe el nombre de **relación de reciprocidad** y muestra que la inversa de una derivada parcial es igual a su recíproco (Fig. 12-6). La segunda relación se denomina **relación cíclica** y se usa con frecuencia en termodinámica.

<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	
	Función: $z + 2xy - 3y^2z = 0$
	1) $z = \frac{2xy}{3y^2 - 1} \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{2y}{3y^2 - 1}$
<input type="radio"/>	
	2) $x = \frac{3y^2z - z}{2y} \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{3y^2 - 1}{2y}$
	Por lo tanto, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$
<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	

FIGURA 12-6

Demostración de la relación de reciprocidad para la función $z + 2xy - 3y^2z = 0$.

EJEMPLO 12-3 Comprobación de relaciones cíclicas y de reciprocidad

Utilizando la ecuación de estado de gas ideal, verifique a) la relación cíclica y b) la relación de reciprocidad a una P constante.

SOLUCIÓN Se deben verificar las relaciones de reciprocidad y cíclica para un gas ideal.

Análisis La ecuación de estado de gas ideal $Pv = RT$ incluye las tres variables P , v y T . Cualesquiera dos pueden tomarse como variables independientes, y la tercera como variable dependiente.

a) Si se sustituye x , y y z en la ecuación 12-9 por P , v y T , respectivamente, la relación cíclica para un gas ideal puede expresarse como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1$$

donde

$$P = P(v, T) = \frac{RT}{v} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$$

$$v = v(P, T) = \frac{RT}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$T = T(P, v) = \frac{Pv}{R} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{v}{R}$$

Al sustituir da

$$\left(-\frac{RT}{v^2}\right) \left(\frac{R}{P}\right) \left(\frac{v}{R}\right) = -\frac{RT}{Pv} = -1$$

que es el resultado deseado.

b) La regla de reciprocidad para un gas ideal a $P = \text{constante}$ se expresa como

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{(\partial T / \partial v)_P}$$

Si se efectúan las derivaciones, al sustituir se obtiene

$$\frac{R}{P} = \frac{1}{P/R} \rightarrow \frac{R}{P} = \frac{R}{P}$$

De este modo, se ha completado la demostración.

12-2 ■ RELACIONES DE MAXWELL

Las ecuaciones que relacionan las derivadas parciales de las propiedades P , v , T y s de un sistema simple compresible entre sí se llaman *relaciones de Maxwell*. Se obtienen a partir de las cuatro ecuaciones de Gibbs, explotando la exactitud de las diferenciales de las propiedades termodinámicas.

Dos de las relaciones de Gibbs que se dedujeron en el capítulo 7 se expresaron como

$$du = T ds - P dv \quad (12-10)$$

$$dh = T ds + v dP \quad (12-11)$$

Las otras relaciones de Gibbs se basan en dos nuevas combinaciones de propiedades: la **función de Helmholtz** a y la **función de Gibbs** g , definidas como:

$$a = u - Ts \quad (12-12)$$

$$g = h - Ts \quad (12-13)$$

Al derivar se obtiene

$$da = du - T ds - s dT$$

$$dg = dh - T ds - s dT$$

Si se simplifican las relaciones anteriores con las ecuaciones 12-10 y 12-11, se obtienen las otras relaciones de Gibbs para sistemas simples compresibles:

$$da = -s dT - P dv \quad (12-14)$$

$$dg = -s dT + v dP \quad (12-15)$$

Un examen cuidadoso de las cuatro relaciones de Gibbs presentadas antes revela que ellas son de la forma

$$dz = M dx + N dy \quad (12-4)$$

con

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (12-5)$$

puesto que u , h , a y g son propiedades y por lo tanto tienen diferenciales exactas. Aplicando la ecuación 12-5 a cada una de ellas se obtiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (12-16)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (12-17)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (12-18)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (12-19)$$

Éstas se denominan **relaciones de Maxwell** (Fig. 12-7). Son de gran valor en la termodinámica porque brindan un medio para determinar el cambio en la entropía, que no es posible medir directamente, a partir de la medición de los cambios en las propiedades P , v y T . Note que las relaciones de Maxwell que acaban de exponerse se limitan a sistemas simples compresibles. Sin embargo, otras relaciones similares se escriben con la misma facilidad para sistemas no simples como los que incluyen efectos eléctricos, magnéticos y de otro tipo.

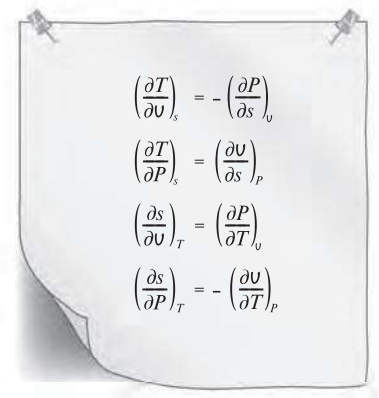


FIGURA 12-7

Las relaciones de Maxwell son extremadamente valiosas en el análisis termodinámico.

EJEMPLO 12-4 Comprobación de relaciones de Maxwell

Compruebe la validez de la última relación de Maxwell (Ec. 12-19) para vapor de agua a 250 °C y 300 kPa.

SOLUCIÓN Se comprobará la validez de la última relación de Maxwell para el estado del vapor especificado.

Análisis La última relación de Maxwell establece que para una sustancia simple compresible, el cambio de la entropía con la presión a temperatura constante es igual al negativo del cambio en el volumen específico con la temperatura a presión constante.

Si hubiera relaciones analíticas explícitas para la entropía y el volumen específico del vapor de agua en términos de otras propiedades, se podría verificar fácilmente lo anterior efectuando las derivadas indicadas. No obstante, lo único que hay para el vapor de agua son las tablas de propiedades indicadas a ciertos intervalos. Por consiguiente, el único curso posible para resolver este problema consiste en sustituir las cantidades diferenciales en la ecuación 12-19

con las cantidades finitas correspondientes, usando los valores de propiedades de las tablas (tabla A-6 en este caso) en el estado especificado o uno cercano.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T &\stackrel{?}{=} -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\Delta s}{\Delta P}\right)_{T=250\text{ }^\circ\text{C}} &\stackrel{?}{=} -\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{P=300\text{ kPa}} \\ \left[\frac{s_{400\text{ kPa}} - s_{200\text{ kPa}}}{(400 - 200)\text{ kPa}}\right]_{T=250\text{ }^\circ\text{C}} &\stackrel{?}{=} -\left[\frac{v_{300\text{ }^\circ\text{C}} - v_{200\text{ }^\circ\text{C}}}{(300 - 200)\text{ }^\circ\text{C}}\right]_{P=300\text{ kPa}} \\ \frac{(7.3804 - 7.7100)\text{ kJ/kg} \cdot \text{K}}{(400 - 200)\text{ kPa}} &\stackrel{?}{=} -\frac{(0.87535 - 0.71643)\text{ m}^3/\text{kg}}{(300 - 200)\text{ }^\circ\text{C}} \\ &= -0.00165\text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{K} \cong -0.00159\text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

puesto que $\text{kJ} = \text{kPa} \cdot \text{m}^3$ y $\text{K} \equiv \text{ }^\circ\text{C}$ para diferencias de temperatura. Los dos valores están dentro de un margen de 4 por ciento uno respecto del otro. Esta diferencia se debe a la sustitución de cantidades diferenciales por finitas relativamente grandes. Con base en una buena coincidencia entre los valores calculados concluimos que, en apariencia, el vapor de agua satisface la ecuación 12-19 en el estado especificado.

Comentario Este ejemplo muestra que el cambio en la entropía de un sistema compresible simple durante un proceso isotérmico se determina a partir del conocimiento de las propiedades fácilmente medibles P , v y T aisladas.

12-3 ■ LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Las relaciones de Maxwell tienen implicaciones de largo alcance para la investigación en la termodinámica y con frecuencia se utilizan para deducir relaciones termodinámicas útiles. La ecuación de Clapeyron es una de esas relaciones, y permite determinar el cambio de entalpía asociado con un cambio de fase (como la entalpía de vaporización h_{fg}) a partir sólo del conocimiento de datos de P , v y T .

Considere la tercera relación de Maxwell, ecuación 12-18:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

Durante un proceso de cambio de fase, la presión es la de saturación, que depende sólo de la temperatura y es independiente del volumen específico. Es decir, $P_{\text{sat}} = f(T_{\text{sat}})$. Por lo tanto, la derivada parcial $(\partial P/\partial T)_v$ puede expresarse como la derivada total $(dP/dT)_{\text{sat}}$, que es la pendiente de la curva de saturación sobre un diagrama P - T en el estado de saturación especificado (Fig. 12-8). Esta pendiente no depende del volumen específico, por lo que puede tratarse como una constante durante la integración de la ecuación 12-18 entre los dos estados de saturación a la misma temperatura. En un proceso isotérmico de cambio de fase líquido-vapor, por ejemplo, la integración produce

$$s_g - s_f = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} (v_g - v_f) \quad (12-20)$$

o bien

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}} \quad (12-21)$$

Durante este proceso, la presión también permanece constante. En consecuencia, a partir de la ecuación 12-11,

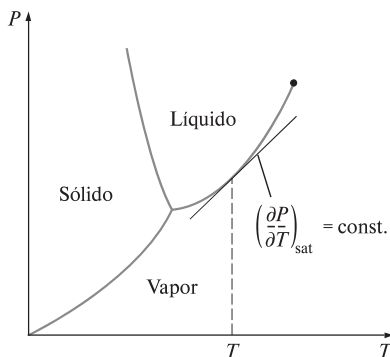


FIGURA 12-8

La pendiente de la curva de saturación en un diagrama P - T es constante a T o P constante.

$$dh = T ds + v dP \xrightarrow{0} \int_f^g dh = \int_f^g T ds \rightarrow h_{fg} = T s_{fg}$$

Si se sustituye este resultado en la ecuación 12-21, se obtiene

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}} \quad (12-22)$$

la cual se define como **ecuación de Clapeyron** en honor al ingeniero y físico francés E. Clapeyron (1799-1864). Ésta es una importante relación termodinámica dado que permite determinar la entalpía de vaporización h_{fg} a una temperatura determinada, midiendo simplemente la pendiente de la curva de saturación en un diagrama P - T y el volumen específico del líquido saturado y del vapor saturado a la temperatura dada.

La ecuación de Clapeyron es aplicable a cualquier proceso de cambio de fase que suceda a temperatura y presión constantes. Se expresa en una forma general como

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{12}}{T v_{12}} \quad (12-23)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican las dos fases.

EJEMPLO 12-5 Estimación de la temperatura de ebullición con la ecuación de Clapeyron

Dos gramos de un líquido saturado se convierten en vapor saturado al ser calentados en un dispositivo de cilindro-émbolo accionado por una pesa dispuesto para mantener la presión a 200 kPa (Fig. 12-9). Durante la conversión de fase, el volumen del sistema aumenta en 1 000 cm³, se requieren 5 kJ de calor y la temperatura de la sustancia se mantiene constante a 80 °C. Estime la temperatura de ebullición de esta sustancia cuando su presión sea de 180 kPa.

SOLUCIÓN Se calienta una sustancia en un dispositivo de cilindro-émbolo hasta que cambia de líquido saturado a vapor saturado a una presión y temperatura constantes. Se determinará la temperatura de ebullición de esta sustancia.

Análisis Según la ecuación de Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}} = \frac{(5 \text{ kJ}) \left(\frac{1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3}{1 \text{ kJ}}\right) / (0.002 \text{ kg})}{[(80 + 273.15) \text{ K}] (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3) / (0.002 \text{ kg})} = 14.16 \text{ kPa/K}$$

Utilizando la aproximación de diferencia finita,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} \approx \left(\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1}\right)_{\text{sat}}$$

Despejando T_2 ,

$$T_2 = T_1 + \frac{P_2 - P_1}{dP/dT} = (80 + 273.15) \text{ K} + \frac{(180 - 200) \text{ kPa}}{14.16 \text{ kPa/K}} = 351.7 \text{ K}$$

Comentario La ecuación de Clapeyron también se puede utilizar para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia a una temperatura dada cuando se dispone de los valores de temperatura y presión de saturación.

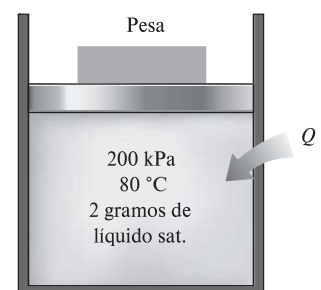


FIGURA 12-9

Esquema para el ejemplo 12-5.

La ecuación de Clapeyron puede simplificarse para cambios de fase líquido-vapor y sólido-vapor con algunas aproximaciones. A bajas presiones, $v_g \gg v_f$, por lo que $v_{fg} \cong v_g$. Si se considera el vapor como un gas ideal, se tiene $v_g = RT/P$. Al sustituir estas aproximaciones en la ecuación 12-22, se encuentra

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{Ph_{fg}}{RT^2}$$

o bien

$$\left(\frac{dP}{P}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{dT}{T^2}\right)_{\text{sat}}$$

En pequeños intervalos de temperatura, h_{fg} puede considerarse como una constante en algún valor promedio. Entonces, al integrar esta ecuación entre los dos estados de saturación se obtiene

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{\text{sat}} \cong \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{\text{sat}} \quad (12-24)$$

Esta ecuación se llama **ecuación de Clapeyron-Clausius**, y puede emplearse para determinar la variación de la presión de saturación con la temperatura. También se utiliza en la región sólido-vapor cuando se sustituye h_{fg} por h_{ig} (la entalpía de sublimación) de la sustancia.

EJEMPLO 12-6 Extrapolación de datos tabulados con la ecuación de Clapeyron

Estime la presión de saturación del refrigerante R-134a a -50°F , con los datos disponibles en las tablas de refrigerante.

SOLUCIÓN Se va a determinar la presión de saturación del refrigerante R-134a usando otros datos tabulados.

Análisis La tabla A-11E incluye datos de saturación a temperaturas de -40°F y valores superiores. Por consiguiente, se debe recurrir a otras fuentes o usar extrapolación para obtener datos de saturación a temperaturas inferiores. La ecuación 12-24 brinda una manera inteligente para extrapolar:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{\text{sat}} \cong \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{\text{sat}}$$

En este caso, $T_1 = -40^\circ\text{F}$ y $T_2 = -50^\circ\text{F}$. Para el refrigerante R-134a, $R = 0.01946 \text{ Btu/lbm} \cdot \text{R}$. También, en la tabla A-11E a -40°F , se lee $h_{fg} = 97.100 \text{ Btu/lbm}$ y $P_1 = P_{\text{sat a } 240^\circ\text{F}} = 7.432 \text{ psia}$. Al sustituir estos valores en la ecuación 12-24 se obtiene

$$\ln\left(\frac{P_2}{7.432 \text{ psia}}\right) \cong \frac{97.100 \text{ Btu/lbm}}{0.01946 \text{ Btu/lbm} \cdot \text{R}} \left(\frac{1}{420 \text{ R}} - \frac{1}{410 \text{ R}}\right)$$

$$P_2 \cong 5.56 \text{ psia}$$

Por lo tanto, según la ecuación 12-24, la presión de saturación del refrigerante R-134a a -50°F es 5.56 psia. El valor real, obtenido de otra fuente, es 5.506 psia. De manera que el valor predicho por la ecuación 12-24 presenta un error de aproximadamente 1 por ciento, que es bastante aceptable para la mayor parte de los propósitos. (Si se hubiera usado una extrapolación lineal se habría obtenido 5.134 psia, lo cual tiene un error de 7 por ciento.)

12-4 ■ RELACIONES GENERALES PARA du, dh, ds, c_v Y c_p

El postulado de estado estableció que el estado de un sistema simple compresible se especifica por completo mediante dos propiedades intensivas independientes. Por consiguiente, al menos en teoría, se debe ser capaz de calcular todas las propiedades de un sistema en cualquier estado una vez que se presenten dos propiedades intensivas independientes. Esto es una buena noticia para las propiedades que no pueden medirse de manera directa como la energía interna, la entalpía y la entropía. Pero el cálculo correcto de estas propiedades a partir de las medibles depende de la disponibilidad de relaciones simples y precisas entre los dos grupos.

En esta sección se desarrollan relaciones generales para cambios en la energía interna, la entalpía y la entropía en términos sólo de presión, volumen específico, temperatura y calores específicos. También se obtendrán algunas relaciones generales que implican calores específicos. Las relaciones obtenidas permitirán determinar los *cambios* en estas propiedades. Los valores de las propiedades en los estados especificados sólo pueden determinarse después de que se elige un estado de referencia, cuya elección es del todo arbitraria.

Cambios en la energía interna

Elija la energía como una función de T y v ; esto es, $u = u(T, v)$ y tome su diferencial total (Ec. 12-3):

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

Con la definición de c_v se tiene

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (12-25)$$

Ahora elija la entropía como una función de T y v ; esto es, $s = s(T, v)$ y tome su diferencial total

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (12-26)$$

Si sustituye en la relación $T ds$, $du = T ds - P dv$ produce

$$du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P \right] dv \quad (12-27)$$

Al igualar los coeficientes de dT y dv en las ecuaciones 12-25 y 12-27, resulta

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_v}{T} \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P \end{aligned} \quad (12-28)$$

Al utilizar la tercera relación de Maxwell (Ec. 12-18), se obtiene

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

Al sustituir esto en la ecuación 12-25 se obtiene la relación deseada para du :

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad (12-29)$$

El cambio en la energía interna de un sistema compresible simple asociado con un cambio de estado de (T_1, ν_1) a (T_2, ν_2) se determina mediante integración:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\nu - P \right] d\nu \quad (12-30)$$

Cambios de entalpía

La relación general para dh se determina exactamente de la misma manera. Esta vez elija la entalpía como una función de T y P , es decir, $h = h(T, P)$, y tome su diferencial total,

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

Con la definición de c_p , se obtiene

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (12-31)$$

Ahora elija la entropía como una función de T y P , esto es, $s = s(T, P)$, y tome su diferencial total,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP \quad (12-32)$$

Sustituyendo esto en la relación de $T ds$, $dh = T ds + \nu dP$ produce

$$dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left[\nu + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (12-33)$$

Al igualar los coeficientes de dT y dP en las ecuaciones 12-31 y 12-33, se obtiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P &= \frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= \nu + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (12-34)$$

Al utilizar la cuarta relación de Maxwell (Ec. 12-19) se obtiene

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = \nu - T \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P$$

Al sustituir en la ecuación 12-31, se llega a la relación deseada para dh :

$$dh = c_p dT + \left[\nu - T \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (12-35)$$

El cambio en la entalpía de un sistema simple compresible asociado con un cambio de estado de (T_1, P_1) a (T_2, P_2) se determina mediante integración:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[\nu - T \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (12-36)$$

En realidad, sólo se necesita determinar ya sea $u_2 - u_1$ de la ecuación 12-30, o bien, $h_2 - h_1$ de la ecuación 12-36, según la que sea más adecuada para los datos de los que se disponga. La otra puede determinarse sin ninguna dificultad mediante la definición de entalpía $h = u + P\nu$:

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + (P_2 \nu_2 - P_1 \nu_1) \quad (12-37)$$

Cambios de entropía

Aquí se desarrollan dos relaciones generales para los cambios de entropía de un sistema simple compresible.

La primera relación se obtiene al sustituir la primera derivada parcial en la diferencial total de ds (Ec. 12-26) por la ecuación 12-28, y la segunda derivada parcial por la tercera relación de Maxwell (Ec. 12-18), lo que produce

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \quad (12-38)$$

y

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \quad (12-39)$$

La segunda relación se obtiene sustituyendo la primera derivada parcial en la diferencial total de ds (Ec. 12-32) por la ecuación 12-34, y la segunda derivada parcial por la cuarta relación de Maxwell (Ec. 12-19), lo que resulta

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (12-40)$$

y

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (12-41)$$

Cualquiera de ellas sirve para determinar el cambio de entropía. La elección adecuada dependerá de los datos disponibles.

Calores específicos c_v y c_p

Recuerde que los calores específicos de un gas ideal dependen sólo de la temperatura. Para una sustancia pura, sin embargo, los calores específicos dependen del volumen específico o la presión, así como de la temperatura. Enseguida se presenta el desarrollo de algunas relaciones generales para relacionar los calores específicos de una sustancia con la presión, el volumen específico y la temperatura.

A bajas presiones, los gases se comportan como gases ideales y sus calores específicos dependen sólo de la temperatura. Dichos calores se conocen como *calores específicos de presión cero* o *de gas ideal* (denotados por c_{v0} y c_{p0}) y son relativamente fáciles de determinar. Por ello, es deseable tener algunas relaciones generales que permitan calcular los calores específicos a presiones más altas (o volúmenes específicos más bajos) a partir del conocimiento de c_{v0} y c_{p0} y del comportamiento P - v - T de la sustancia. Las relaciones se obtienen aplicando la prueba de exactitud (Ec. 12-5) en las ecuaciones 12-38 y 12-40, lo cual produce

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \quad (12-42)$$

y

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P \quad (12-43)$$

La desviación de c_p respecto de c_{p0} con la presión creciente, por ejemplo, se determina integrando la ecuación 12-43 desde una presión igual a cero hasta una presión P a lo largo de una trayectoria isotérmica:

$$(c_p - c_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 \nu}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (12-44)$$

La integración en el lado derecho sólo requiere conocer el comportamiento P - ν - T de la sustancia. La notación indica que ν debe derivarse dos veces respecto de T , mientras P se mantiene constante. La expresión resultante debe integrarse respecto de P , mientras que T se mantiene constante.

Otra relación general deseable que implica calores específicos es la que vincula los dos calores específicos c_p y c_v . La ventaja de esa relación es clara: es necesario determinar sólo un calor específico (casi siempre c_p) y calcular el otro mediante esa relación y los datos P - ν - T de la sustancia. Se inicia el desarrollo de tal relación al igualar las dos relaciones ds (ecuaciones 12-38 y 12-40) y despejando dT :

$$dT = \frac{T(\partial P/\partial T)_\nu}{c_p - c_v} d\nu + \frac{T(\partial \nu/\partial T)_P}{c_p - c_v} dP$$

Al elegir $T = T(\nu, P)$ y derivando, se obtiene

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial \nu} \right)_P d\nu + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_\nu dP$$

La igualación del coeficiente, ya sea de $d\nu$ o dP , de las dos ecuaciones anteriores produce el resultado deseado:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\nu \quad (12-45)$$

Una forma alternativa de esta relación se obtiene con la relación cíclica:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\nu \left(\frac{\partial T}{\partial \nu} \right)_P \left(\frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\nu = - \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_T$$

Al sustituir el resultado en la ecuación 12-45, se obtiene:

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_T \quad (12-46)$$

Esta relación se expresa en términos de otras dos propiedades termodinámicas llamadas **expansividad volumétrica** β y la **compresibilidad isotérmica** α , las cuales se definen como (Fig. 12-10)

$$\beta = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P \quad (12-47)$$

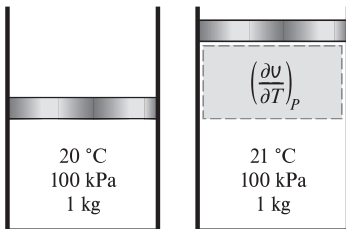
y

$$\alpha = -\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T \quad (12-48)$$

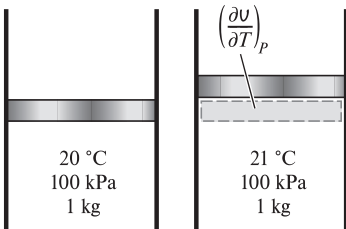
Al sustituir estas dos relaciones en la ecuación 12-46, se obtiene una tercera relación general para $c_p - c_v$:

$$c_p - c_v = \frac{\nu T \beta^2}{\alpha} \quad (12-49)$$

Ésta recibe el nombre de **relación de Mayer** en honor al médico y físico alemán J. R. Mayer (1814-1878). Es posible extraer varias conclusiones de esta ecuación:



a) Una sustancia con una β grande



b) Una sustancia con una β pequeña

FIGURA 12-10

La expansividad volumétrica (llamada también *coeficiente de expansión volumétrica*) es una medida del cambio en el volumen con la temperatura a presión constante.

1. La compresibilidad isotérmica α es una cantidad positiva para todas las sustancias en cualquier fase. La expansividad volumétrica podría ser negativa para algunas sustancias (como el agua líquida por debajo de 4 °C), pero su cuadrado siempre es positivo o cero. La temperatura T en esta relación es la temperatura termodinámica, que también es positiva. Por lo tanto, se puede concluir que, *el calor específico a presión constante siempre es mayor o igual que el calor específico a volumen constante*:

$$c_p \geq c_v \quad (12-50)$$

2. La diferencia entre c_p y c_v se aproxima a cero a medida que la temperatura absoluta se acerca a cero.
3. Los dos calores específicos son idénticos para sustancias realmente incompresibles puesto que $v = \text{constante}$. La diferencia entre los dos calores específicos es muy pequeña y suele ignorarse para sustancias que son *casi* incompresibles, como los líquidos y los sólidos.

EJEMPLO 12-7 Cambio en la energía interna de un gas de Van der Waals

Obtenga una relación para el cambio de la energía interna de un gas que obedece a la ecuación de estado de Van der Waals. Suponga que en el intervalo de interés, c_v varía de acuerdo con la relación $c_v = c_1 + c_2T$, donde c_1 y c_2 son constantes.

SOLUCIÓN Se debe obtener una relación para el cambio en energía interna de un gas de Van der Waals.

Análisis El cambio en la energía interna de cualquier sistema simple compresible en cualquier fase durante cualquier proceso puede determinarse a partir de la ecuación 12-30:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

La ecuación de estado de Van der Waals se expresa como

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

Entonces,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b}$$

Por lo tanto,

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

Al sustituir resulta

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} (c_1 + c_2T) dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv$$

Al integrar se obtiene

$$u_2 - u_1 = c_1(T_2 - T_1) + \frac{c_2}{2}(T_2^2 - T_1^2) + a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

que es la relación deseada.

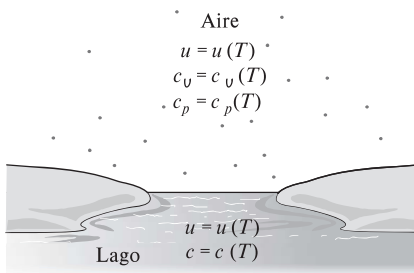


FIGURA 12-11

Las energías internas y los calores específicos de gases ideales y sustancias incompresibles dependen sólo de la temperatura.

EJEMPLO 12-8 Energía interna como una función exclusiva de la temperatura

Demuestre que la energía interna de a) un gas ideal y b) una sustancia incompresible es función exclusiva de la temperatura, $u = u(T)$.

SOLUCIÓN Hay que mostrar que $u = u(T)$ para gases ideales y sustancias incompresibles.

Análisis El cambio diferencial en la energía interna de un sistema general simple compresible está dado por la ecuación 12-29 como

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

a) Para un gas ideal $Pv = RT$. Entonces,

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = T \left(\frac{R}{v} \right) - P = P - P = 0$$

Por lo tanto,

$$du = c_v dT$$

Para completar la prueba, es necesario mostrar que c_v no es una función de v . Esto se hace con la ayuda de la ecuación 12-42:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v$$

Para un gas ideal $P = RT/v$. Entonces

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = \left[\frac{\partial (R/v)}{\partial T} \right]_v = 0$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = 0$$

lo cual establece que c_v no cambia con el volumen específico. Es decir, c_v no es una función del volumen específico. Por consiguiente, la energía interna de un gas ideal es sólo una función de la temperatura (Fig. 12-11).

b) Para una sustancia incompresible, $v = \text{constante}$, por lo tanto $dv = 0$. Además de la ecuación 12-49, $c_p = c_v = c$ ya que $\alpha = \beta = 0$ para sustancias incompresibles. En ese caso, la ecuación 12-29 se reduce a

$$du = c dT$$

De nuevo se necesita demostrar que el calor específico c depende tan sólo de la temperatura, y no de la presión o el volumen específico. Esto resulta fácil con la ayuda de la ecuación 12-43:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = 0$$

puesto que $v = \text{constante}$. Por ende, la energía interna de una sustancia realmente incompresible depende únicamente de la temperatura.

EJEMPLO 12-9 La diferencia de calor específico de un gas ideal

Demuestre que $c_p - c_v = R$ para un gas ideal.

SOLUCIÓN Se debe demostrar que la diferencia de calores específicos para un gas ideal es igual a su constante de gas.

Análisis Esta relación se prueba sin dificultades mostrando que el lado derecho de la ecuación 12-46 es equivalente a la constante de gas R del gas ideal:

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

$$P = \frac{RT}{v} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{RT}{v^2} = -\frac{P}{v}$$

$$v = \frac{RT}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{R}{P} \right)$$

Al sustituir,

$$-T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -T \left(\frac{R}{P} \right)^2 \left(-\frac{P}{v} \right) = R$$

Por consiguiente,

$$c_p - c_v = R$$

12-5 ■ EL COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON

Cuando un fluido pasa por un obstáculo como un tapón poroso, un tubo capilar o una válvula ordinaria, disminuye su presión. Como se mostró en el capítulo 5, la entalpía del fluido permanece aproximadamente constante durante tal proceso de estrangulamiento. Se recordará que un fluido puede experimentar una reducción considerable de su temperatura debido al estrangulamiento, lo que constituye la base de operación en los refrigeradores y en la mayor parte de los acondicionadores de aire. Sin embargo, esto no siempre sucede. La temperatura del fluido puede permanecer invariable o es posible incluso que aumente durante un proceso de estrangulamiento (Fig. 12-12).

El comportamiento de la temperatura de un fluido durante un proceso de estrangulamiento ($h = \text{constante}$) está descrito por el **coeficiente de Joule-Thomson**, definido como

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (12-51)$$

El coeficiente de Joule-Thomson es una medida del cambio en la temperatura con la presión durante un proceso de entalpía constante. Observe que si

$$\mu_{JT} \begin{cases} < 0 & \text{la temperatura aumenta} \\ = 0 & \text{la temperatura permanece constante} \\ > 0 & \text{la temperatura disminuye} \end{cases}$$

durante un proceso de estrangulamiento.

Un examen cuidadoso de la ecuación con la que se define, revela que el coeficiente de Joule-Thomson representa la pendiente de las líneas $h = \text{constante}$ en un diagrama T - P . Dichos diagramas pueden construirse con facilidad a partir de mediciones de temperatura y presión durante los procesos de estrangulamiento. Un fluido a temperatura y presión fijas T_1 y P_1 (en consecuencia, de entalpía fija) es obligado a fluir por un tapón poroso, y se miden las reducciones de su temperatura y presión (T_2 y P_2). El experimento se repite para tapones porosos de diferentes tamaños, cada uno de ellos con un conjunto diferente de T_2 y P_2 . Al graficar las temperaturas con las presiones se obtiene una línea de $h = \text{constante}$ sobre un diagrama T - P , como se muestra en la figura 12-13. Con la re-

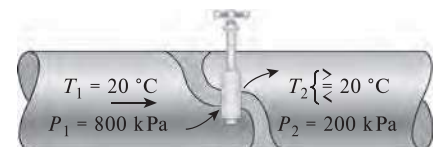


FIGURA 12-12

La temperatura de un fluido puede aumentar, disminuir o permanecer constante durante un proceso de estrangulamiento.

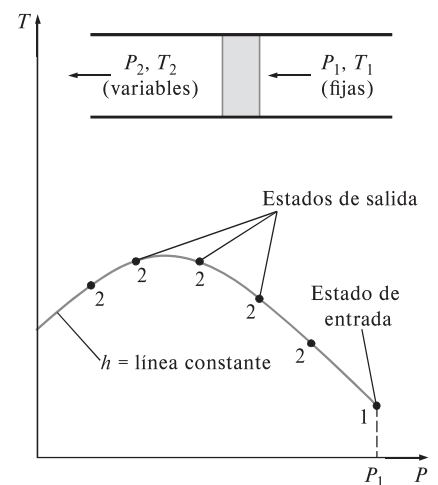


FIGURA 12-13

El desarrollo de una línea de $h = \text{constante}$ en un diagrama P - T .

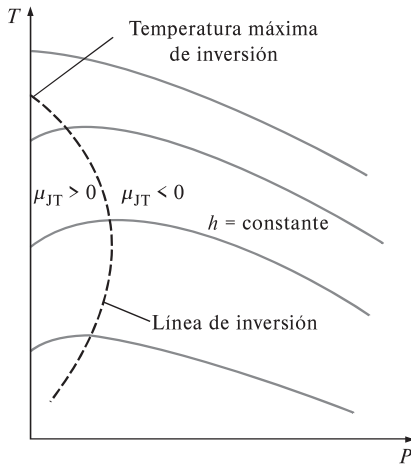


FIGURA 12-14

Líneas de entalpía constante de una sustancia en un diagrama T - P .

petición del experimento para diferentes conjuntos de presión y temperatura de entrada y graficando los resultados, se construye un diagrama T - P para una sustancia con varias líneas de $h = \text{constante}$, tal como se indica en la figura 12-14.

Algunas líneas de entalpía constante en el diagrama T - P contienen un punto de pendiente cero o coeficiente de Joule-Thomson cero. La línea que pasa por estos puntos recibe el nombre de **línea de inversión**, y la temperatura en un punto donde la línea de entalpía constante interseca la línea de inversión se conoce como **temperatura de inversión**. La temperatura es la intersección de la línea $P = 0$ (eje de ordenadas) y la parte superior de la línea de inversión recibe el nombre de **temperatura máxima de inversión**. Observe que la pendiente de las líneas de $h = \text{constante}$ son negativas ($\mu_{JT} < 0$) en estados a la derecha de la línea de inversión, y positivas ($\mu_{JT} > 0$) a la izquierda de ésta.

Un proceso de estrangulamiento se desarrolla a lo largo de una línea de entalpía constante en la dirección de la presión decreciente, es decir, de derecha a izquierda. Por lo tanto, la temperatura de un fluido aumentará durante un proceso de estrangulamiento que sucede al lado derecho de la línea de inversión. Sin embargo, la temperatura del fluido disminuirá durante un proceso de estrangulamiento que se lleva a cabo en el lado izquierdo de la línea de inversión. Es claro, de acuerdo con este diagrama, que un efecto de enfriamiento no puede alcanzarse mediante estrangulamiento a menos que el fluido se encuentre por debajo de su máxima temperatura de inversión. Esto presenta un problema para sustancias cuya máxima temperatura de inversión se encuentre muy por debajo de la temperatura ambiente. En el caso del hidrógeno, por ejemplo, la máxima temperatura de inversión es de -68°C . Por tal razón el hidrógeno debe enfriarse por debajo de esta temperatura si se desea lograr algún enfriamiento adicional mediante estrangulamiento.

A continuación se desarrolla una relación general para el coeficiente de Joule-Thomson en términos de los calores específicos, la presión, el volumen y la temperatura. Esto se logra con facilidad modificando la relación generalizada para el cambio de entalpía (Ec. 12-35)

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP$$

Para un proceso de $h = \text{constante}$ tenemos $dh = 0$. Así, esta ecuación puede acomodarse para dar

$$-\frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu_{JT} \quad (12-52)$$

que es la relación deseada. De este modo, el coeficiente de Joule-Thomson se determina a partir del conocimiento del calor específico a presión constante, y del comportamiento P - v - T de la sustancia. Desde luego, también es posible predecir el calor específico a presión constante de una sustancia utilizando el coeficiente de Joule-Thomson, el cual se determina de una forma relativamente sencilla, con los datos P - v - T de la sustancia.

EJEMPLO 12-10 Coeficiente de Joule-Thomson de un gas ideal

Demuestre que el coeficiente de Joule-Thomson de un gas ideal es cero.

SOLUCIÓN Se debe mostrar que $\mu_{JT} = 0$ para un gas ideal.

Análisis Para un gas ideal, $v = RT/P$, y por ello

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Al sustituir esto en la ecuación 12-52 se produce

$$\mu_{JT} = \frac{-1}{c_p} \left[u - T \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{-1}{c_p} \left[u - T \frac{R}{P} \right] = -\frac{1}{c_p} (u - \nu) = 0$$

Comentario Este resultado no sorprende porque la entalpía de un gas ideal es una función exclusiva de la temperatura, $h = h(T)$, lo cual requiere que la temperatura permanezca constante cuando la entalpía permanece constante. Por lo tanto, un proceso de estrangulamiento no es útil para enfriar un gas ideal (Fig. 12-15).

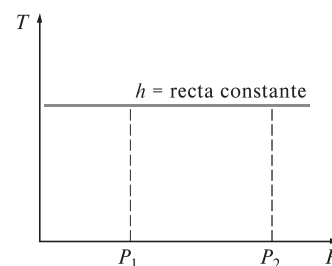


FIGURA 12-15

La temperatura de un gas ideal permanece constante durante un proceso de estrangulamiento puesto que las rectas $h = \text{constante}$ y $T = \text{constante}$ coinciden en un diagrama T - P .

12-6 ■ LAS Δh , Δu Y Δs DE GASES REALES

Se ha mencionado varias veces que los gases a bajas presiones se comportan como gases ideales y que obedecen la relación $Pu = RT$. Las propiedades de los gases ideales son relativamente fáciles de evaluar, pues las propiedades u , h , c_v y c_p dependen sólo de la temperatura. A altas presiones, sin embargo, los gases se desvían de manera considerable del comportamiento de gas ideal y es necesario tomar en cuenta esta desviación. En el capítulo 3 se consideró la desviación en las propiedades P , u y T usando ecuaciones de estado más complejas, o calculando el factor de compresibilidad Z a partir de diagramas de compresibilidad. Ahora se extiende el análisis para calcular los cambios en la entalpía, la energía interna y la entalpía de gases no ideales (reales), utilizando las relaciones generales para du , dh y ds desarrolladas anteriormente.

Cambios en la entalpía de gases reales

La entalpía de un gas real, en general, depende de la presión y de la temperatura. Por ello, el cambio de entalpía de un gas real durante un proceso puede calcularse a partir de la relación general para dh (Ec. 12-36)

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[u - T \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

donde P_1 , T_1 y P_2 , T_2 son las presiones y temperaturas del gas en los estados inicial y final, respectivamente. Para un proceso isotérmico, $dT = 0$ y el primer término se elimina. Para un proceso a presión constante, $dP = 0$ y el segundo término desaparece.

Las propiedades son funciones de punto, de modo que el cambio en una propiedad entre dos estados específicos es el mismo, sin que importe la trayectoria de proceso que se siga. Este hecho puede aprovecharse para simplificar la integración de la ecuación 12-36. Considere, por ejemplo, el proceso mostrado en un diagrama T - s en la figura 12-16. El cambio de entalpía durante este proceso $h_2 - h_1$ se determina efectuando las integraciones en la ecuación 12-36 a lo largo de una trayectoria que se compone de dos líneas isotérmicas ($T_1 = \text{constante}$ y $T_2 = \text{constante}$) y una línea isobárica ($P_0 = \text{constante}$), en lugar de la trayectoria del proceso real, según se observa en la figura 12-16.

Aunque este enfoque aumenta el número de integraciones, también las simplifica, dado que ahora una propiedad permanece constante durante cada parte del proceso. La presión P_0 puede elegirse para que sea muy baja o cero, de manera que el gas se trate como un gas ideal durante el proceso de $P_0 = \text{constante}$.

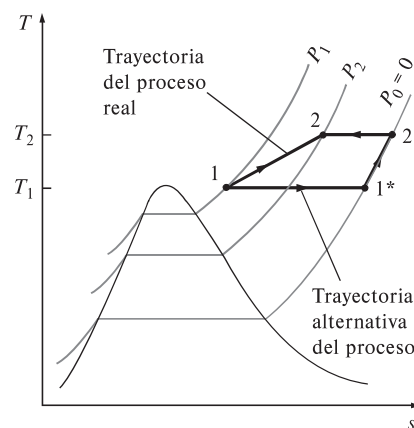


FIGURA 12-16

Una trayectoria alternativa del proceso para calcular los cambios de entalpía de gases reales.

Utilizando un superíndice asterisco (*), para denotar un estado de gas ideal, es posible expresar el cambio de entalpía de un gas real durante el proceso 1-2 como

$$h_2 - h_1 = (h_2 - h_2^*) + (h_2^* - h_1^*) + (h_1^* - h_1) \quad (12-53)$$

donde, a partir de la ecuación 12-36, se tiene

$$h_2 - h_2^* = 0 + \int_{P_2^*}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_2} dP = \int_{P_0}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_2} dP \quad (12-54)$$

$$h_2^* - h_1^* = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + 0 = \int_{T_1}^{T_2} c_{p0}(T) dT \quad (12-55)$$

$$h_1^* - h_1 = 0 + \int_{P_1}^{P_1^*} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_1} dP = - \int_{P_0}^{P_1} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_1} dP \quad (12-56)$$

La diferencia entre h y h^* recibe el nombre de **desviación de entalpía** y representa la variación de la entalpía de un gas con la presión a una temperatura fija. Para calcular la desviación de entalpía es necesario conocer el comportamiento P - v - T del gas. Si se carece de esa información, se debe usar la relación $Pv = ZRT$, donde Z es el factor de compresibilidad. Si se sustituye $v = ZRT/P$ y se simplifica la ecuación 12-56, se puede escribir la desviación de entalpía a cualquier temperatura T y presión P como

$$(h^* - h)_T = -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

La ecuación anterior se generaliza expresándola en términos de las coordenadas reducidas, empleando $T = T_{cr}T_R$ y $P = P_{cr}P_R$. Luego de algunos arreglos, la desviación de entalpía se expresa en una forma adimensional como:

$$Z_h = \frac{(\bar{h}^* - \bar{h})_T}{R_u T_{cr}} = T_R^2 \int_0^{P_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R) \quad (12-57)$$

donde Z_h es el **factor de desviación de entalpía**. La integral en la ecuación anterior se resuelve gráfica o numéricamente con datos de la carta de compresibilidad para diversos valores de P_R y T_R . Los valores de Z_h se representan en forma gráfica como función de P_R y T_R en la figura A-29. Esta última se denomina **carta generalizada de desviación de entalpía**, y se utiliza para determinar la desviación de la entalpía de un gas a unas P y T dadas, a partir de la entalpía de un gas ideal a la misma T . Al reemplazar h^* por h_{ideal} , con fines de claridad, la ecuación 12-53 para el cambio de entalpía de un gas durante un proceso 1-2 se reescribe como

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad (12-58)$$

o

$$h_2 - h_1 = (h_2 - h_1)_{ideal} - RT_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad (12-59)$$

donde los valores de Z_h se determinan de la carta generalizada de desviación de entalpía, y la ecuación $(\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal}$ se determina con base en las tablas de gas ideal. Observe que los últimos términos en el lado derecho son cero para un gas ideal.

Cambios de energía interna de gases ideales

El cambio en la energía interna de un gas real se determina relacionándolo como el cambio de entalpía mediante la definición $\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} = \bar{u} + ZR_u T$:

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) - R_u (Z_2 T_2 - Z_1 T_1) \quad (12-60)$$

Cambios de entropía de gases reales

El cambio en la entropía de un gas real se determina con un enfoque similar al usado antes para el cambio de entalpía. No obstante, existe cierta diferencia en la derivación, debido a la dependencia que mantiene la entropía del gas ideal respecto de la presión, así como de la temperatura.

La relación general para ds se expresó como (Ec. 12-41):

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

donde P_1, T_1 y P_2, T_2 son las presiones y las temperaturas del gas en los estados iniciales y finales, respectivamente. El pensamiento que viene a la mente en este punto conduce a efectuar las integraciones en la ecuación anterior a lo largo, primero, de una línea con $T_1 = \text{constante}$ hasta la presión cero; luego, a lo largo de la línea $P = 0$ hasta T_2 , y por último, a lo largo de la línea con $T_2 = \text{constante}$ hasta P_2 , como se hizo para el caso de la entalpía. Sin embargo, este enfoque no resulta adecuado para los cálculos de cambio de entropía, puesto que incluye el valor de la entropía a presión cero, que es infinito. Es posible evitar esta dificultad si se elige una trayectoria diferente (aunque más compleja) entre los dos estados, como se indica en la figura 12-17. Entonces el cambio de entropía se expresa como

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_b^*) + (s_b^* - s_2^*) + (s_2^* - s_1^*) + (s_1^* - s_a^*) + (s_a^* - s_1) \quad (12-61)$$

Los estados 1 y 1* son idénticos ($T_1 = T_1^*$ y $P_1 = P_1^*$), y lo mismo sucede con los estados 2 y 2*. Se supone que el gas se comporta como uno ideal en los estados imaginarios 1* y 2*, así como en los estados entre los dos. Por lo tanto, el cambio de entropía durante el proceso 1* a 2* se determina a partir de las relaciones de cambio de entropía para gases ideales. Sin embargo, el cálculo del cambio de entropía entre un estado real y el correspondiente estado imaginario de gas ideal es más complejo y requiere el uso de carta generalizada de desviación de entalpía, como se explica a continuación.

Considere un gas a presión P y temperatura T . Para determinar qué tan diferente podría ser la entropía de este gas si fuera un gas ideal a la misma temperatura y presión, considere un proceso isotérmico del estado real P, T hasta la presión cero (o cercana a cero) y de regreso al estado imaginario de gas ideal P^*, T^* (denotado por el superíndice *), como se muestra en la figura 12-17. El cambio de entropía durante este proceso isotérmico puede expresarse como

$$\begin{aligned} (s_P - s_{P^*})_T &= (s_P - s_0^*)_T + (s_0^* - s_{P^*})_T \\ &= - \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP - \int_{P^*}^0 \left(\frac{\partial v^*}{\partial T} \right)_P dP \end{aligned}$$

donde $v = ZRT/P$ y $v^* = v_{\text{ideal}} = RT/P$. Efectuando las derivadas y reacomodando se obtiene

$$(s_P - s_{P^*})_T = \int_0^P \left[\frac{(1-Z)R}{P} - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Si se sustituye $T = T_{cr} T_R$ y $P = P_{cr} P_R$ y reacomodando, la desviación de entropía puede expresarse en una forma adimensional como

$$Z_s = \frac{(\bar{s}^* - \bar{s})_{T,P}}{R_u} = \int_0^{P_R} \left[Z - 1 + T_R \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} \right] d(\ln P_R) \quad (12-62)$$

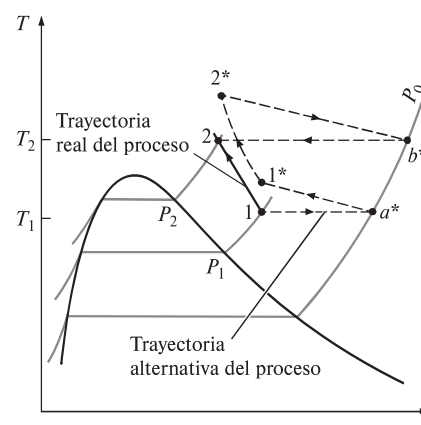


FIGURA 12-17

Una trayectoria alternativa del proceso para evaluar los cambios de entropía de gases reales durante el proceso 1-2.

La diferencia $(\bar{s}^* - \bar{s})_{T,P}$ se denomina **desviación de entropía** y Z_s es el **factor de desviación de entropía**. La integral en la ecuación anterior puede efectuarse con datos de la carta de compresibilidad. Los valores de Z_s se presentan en forma gráfica como una función de P_R y T_R en la figura A-30. Esta gráfica recibe el nombre de **carta generalizada de desviación de entalpía**; se utiliza para determinar la desviación de la entropía de un gas a unas P y T dadas de la entropía de un gas ideal a las mismas P y T . Si se sustituye s^* por s_{ideal} , para mayor claridad, es posible reescribir la ecuación 12-61 para el cambio de entropía de un gas durante un proceso 1-2 como

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{\text{ideal}} - R_u(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad (12-63)$$

o

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_1)_{\text{ideal}} - R(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad (12-64)$$

donde los valores de Z_s se determinan a partir de la carta generalizada de desviación de entalpía, y el cambio de entropía $(s_2 - s_1)_{\text{ideal}}$ se determina a partir de las relaciones de gas ideal para el cambio de entropía. Observe que los últimos términos en el lado derecho son cero en el caso de un gas ideal.

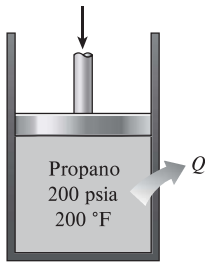


FIGURA 12-18

Esquema para el ejemplo 12-11.

EJEMPLO 12-11 Análisis termodinámico con propiedades de gases no ideales

Se comprime isotérmicamente propano en un dispositivo de cilindro-émbolo de 200 °F y 200 psia a 800 psia (Fig. 12-18). Usando las cartas generalizadas, determine el trabajo realizado y la transferencia de calor por unidad de masa de propano.

SOLUCIÓN Se comprime isotérmicamente propano en un dispositivo de cilindro-émbolo. Se deben determinar el trabajo realizado y la transferencia de calor usando cartas generalizadas.

Suposiciones 1 El proceso de conversión es de cuasiequilibrio. 2 Los cambios en la energía potencial y en la cinética son despreciables.

Análisis La temperatura y la presión críticas del propano son $T_{cr} = 665.9 \text{ R}$ y $P_{cr} = 617 \text{ psia}$ (tabla A-1E), respectivamente. El propano permanece cerca de su temperatura crítica, y se comprime a una presión superior a su valor crítico. Por lo tanto, se espera que el propano se desvíe de su comportamiento de gas ideal, por lo cual debe tratarse como gas real.

Los factores de desviación de entalpía y de compresibilidad del propano en los estados inicial y final se determinan a partir de las cartas generalizadas (Figs. A-29 y A-15), como

$$\left. \begin{aligned} T_{R_1} &= \frac{T_1}{T_{cr}} = \frac{660 \text{ R}}{665.9 \text{ R}} = 0.991 \\ P_{R_1} &= \frac{P_1}{P_{cr}} = \frac{200 \text{ psia}}{617 \text{ psia}} = 0.324 \end{aligned} \right\} \rightarrow Z_{h_1} = 0.37 \text{ y } Z_1 = 0.88$$

y

$$\left. \begin{aligned} T_{R_2} &= \frac{T_2}{T_{cr}} = \frac{660 \text{ R}}{665.9 \text{ R}} = 0.991 \\ P_{R_2} &= \frac{P_2}{P_{cr}} = \frac{800 \text{ psia}}{617 \text{ psia}} = 1.297 \end{aligned} \right\} \rightarrow Z_{h_2} = 4.2 \text{ y } Z_2 = 0.22$$

Como aproximación, tratando el propano como gas real con $Z_{\text{prom}} = (Z_1 + Z_2)/2 = (0.88 + 0.22)/2 = 0.55$ se obtiene

$$Pv = ZRT \cong Z_{\text{prom}}RT = C = \text{constante}$$

Entonces el trabajo en la frontera resulta

$$\begin{aligned} w_{b,\text{ent}} &= -\int_1^2 PdV = -\int_1^2 \frac{C}{V} dV = -C \ln \frac{V_2}{V_1} = -Z_{\text{prom}}RT \ln \frac{Z_2RT/P_2}{Z_1RT/P_1} \\ &= -Z_{\text{prom}}RT \ln \frac{Z_2P_1}{Z_1P_2} \\ &= -(0.55)(0.04504 \text{ Btu/lbm} \cdot \text{R})(660 \text{ R}) \ln \frac{(0.22)(200 \text{ psia})}{(0.88)(800 \text{ psia})} \\ &= 45.3 \text{ Btu/lbm} \end{aligned}$$

Asimismo,

$$\begin{aligned} h_2 - h_1 &= RT_{\text{cr}}(Z_{h_1} - Z_{h_2}) + (h_2 - h_1)_{\text{ideal}} \rightarrow 0 \\ &= (0.04504 \text{ Btu/lbm} \cdot \text{R})(665.9 \text{ R})(0.37 - 4.2) + 0 \\ &= -114.9 \text{ Btu/lbm} \\ u_2 - u_1 &= (h_2 - h_1) - R(Z_2T_2 - Z_1T_1) \\ &= (-114.9 \text{ Btu/lbm}) - (0.04504 \text{ Btu/lbm} \cdot \text{R}) \\ &\quad \times [(0.22)(660 \text{ R}) - (0.88)(660 \text{ R})] \\ &= -95.3 \text{ Btu/lbm} \end{aligned}$$

Entonces la transferencia de calor durante este proceso se determina a partir de la ecuación de balance de energía en sistema cerrado para el dispositivo de cilindro-émbolo como

$$\begin{aligned} E_{\text{ent}} - E_{\text{sal}} &= \Delta E_{\text{sistema}} \\ q_{\text{ent}} + w_{b,\text{ent}} &= \Delta u = u_2 - u_1 \\ q_{\text{ent}} &= (u_2 - u_1) - w_{b,\text{ent}} = -95.3 - 45.3 = -140.6 \text{ Btu/lbm} \end{aligned}$$

El signo negativo indica rechazo de calor. Por lo tanto, la transferencia de calor hacia fuera del sistema durante este proceso es

$$q_{\text{sal}} = 140.6 \text{ Btu/lbm}$$

Comentario Observe que si se hubiera usado la suposición de gas ideal para el propano, las magnitudes del trabajo de frontera y de la transferencia de calor habrían sido los mismos (41.2 Btu/lbm). Por lo tanto, la aproximación de gas ideal subestimaría el trabajo de frontera en 9 por ciento y la transferencia de calor en 71 por ciento.

RESUMEN

Algunas propiedades termodinámicas se miden de modo directo, pero muchas otras no. Por ello, es necesario desarrollar algunas relaciones entre estos dos grupos a manera de que puedan calcularse las propiedades que no sean factibles de medición directa. Las deducciones se basan en el hecho de que las propiedades son funciones de punto, en tanto que el estado de un sistema simple compresible queda especificado por completo por cualquiera de las dos propiedades intensivas independientes.

Las ecuaciones que relacionan entre sí las derivadas parciales de las propiedades P , v , T y s de una sustancia simple compresible, reciben el nombre de *relaciones de Maxwell*. Se obtienen a partir de las *cuatro ecuaciones de Gibbs*, expresadas como

$$du = T ds - P dv$$

$$dh = T ds + v dP$$

$$da = -s dT - P dv$$

$$dg = -s dT + v dP$$

Las *relaciones de Maxwell* son

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

La *ecuación de Clapeyron* permite determinar el cambio de entalpía asociado con un cambio de fase a partir del conocimiento sólo de datos para P , v y T . Se expresa como

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}}$$

En procesos de cambio de fase líquido-vapor y sólido-vapor a presiones bajas, puede aproximarse como

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{\text{sat}} \cong \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{\text{sat}}$$

Los cambios en la energía interna, la entalpía y la entropía de una sustancia simple compresible se expresan en términos únicamente de la presión, el volumen específico, la temperatura y los calores específicos como

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv$$

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

o

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

Para calores específicos, existen las siguientes relaciones generales:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

$$c_{p,T} - c_{p0,T} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP$$

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

$$c_p - c_v = \frac{v T \beta^2}{\alpha}$$

donde β es la *expansividad volumétrica* y α es la *compresibilidad isotérmica*, definidas como

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad \alpha = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

La diferencia $c_p - c_v$ es igual a R para gases ideales y cero para sustancias incompresibles.

El comportamiento de la temperatura de un fluido durante un proceso de estrangulamiento ($h = \text{constante}$) se describe mediante el *coeficiente de Joule-Thomson*, que se define como

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$$

El coeficiente de Joule-Thomson es una medida del cambio en la temperatura de una sustancia con presión durante un proceso a entalpía constante, y puede expresarse también como

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right]$$

Los cambios de entalpía, energía interna y entropía de gases reales pueden ser determinados con precisión utilizando *cartas generalizadas de desviación de entalpía* o *entropía*, para tomar en cuenta la desviación respecto del comportamiento de gas ideal mediante las siguientes relaciones:

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{\text{ideal}} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1})$$

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = (\bar{u}_2 - \bar{u}_1)_{\text{ideal}} - R_u (Z_2 T_2 - Z_1 T_1)$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{\text{ideal}} - R_u (Z_{s_2} - Z_{s_1})$$

donde los valores de Z_h y Z_s se definen a partir de las *cartas generalizadas*.

REFERENCIAS Y LECTURAS RECOMENDADAS

1. A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 3a. ed. Nueva York: Wiley, 2006.
2. K. Wark, Jr. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. Nueva York: McGraw-Hill, 1995.

PROBLEMAS*

Derivadas parciales y relaciones asociadas

12-1C ¿En qué se distinguen las derivadas parciales y las derivadas ordinarias?

12-2C Considere la función $z(x, y)$. Trace una superficie diferencial en el plano de coordenadas x - y - z e indique ∂x , dx , ∂y , dy , $(\partial z)_{x,y}$, $(\partial z)_{y,x}$, y dz .

12-3C Considere una función $z(x, y)$ y su derivada parcial $(\partial z/\partial y)_x$. ¿En qué condiciones esta derivada parcial es igual a la derivada total dz/dy ?

12-4C Considere una función $z(x, y)$ y su derivada parcial $(\partial z/\partial y)_x$. Si esta derivada parcial es igual a cero para todos los valores de x , ¿qué indica esto?

12-5C Considere una función $z(x, y)$ y su derivada parcial $(\partial z/\partial y)_x$. ¿Puede seguir la función de x esta derivada parcial?

12-6C Considere una función $f(x)$ y su derivada df/dx . ¿Se puede determinar esta derivada evaluando dx/df y tomando su valor inverso?

12-7C Considere una función $z(x, y)$ y sus derivadas parciales $(\partial z/\partial x)_y$ y $(\partial z/\partial y)_x$, y su derivada total dz/dx .

a) ¿Cómo se comparan las magnitudes $(\partial x)_y$ y dx ?

b) ¿Cómo se comparan las magnitudes $(\partial z)_y$ y dz ?

c) ¿Existe alguna relación entre dz , $(\partial z)_x$ y $(\partial z)_y$?

12-8 Considere aire a 350 K y 0.75 m³/kg. Usando la ecuación 12-3, determine el cambio en la presión correspondiente a un aumento de a) 1 por ciento en la temperatura a volumen específico constante, b) 1 por ciento en el volumen específico a temperatura constante y c) 1 por ciento tanto en la temperatura como en el volumen específico.

12-9 Repita el problema 12-8 para helio.

12-10E El gas nitrógeno a 800 R y 50 psia se comporta como un gas ideal. Estime el c_p y el c_v del nitrógeno en este estado, usando datos de entalpía y energía interna de la tabla A-18E, y compárelos con los valores listados en la tabla A-2E(b).

Respuestas: 0.250 Btu/lbm·R, 0.179 Btu/lbm·R

12-11 Considere un gas ideal a 400 K y 100 kPa. Como resultado de alguna perturbación, las condiciones del gas cambian a 404 K y 96 kPa. Estime el cambio en el volumen específico del

gas usando a) la ecuación 12-3 y b) la relación de gas ideal en cada estado.


12-12 Usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$, compruebe a) la relación cíclica y b) la relación de reciprocidad a U constante.

12-13 Demuestre para un gas ideal que a) las líneas $P =$ constantes en un diagrama T - U son líneas rectas y b) las líneas de alta presión están más inclinadas que las líneas de baja presión.

Relaciones de Maxwell

12-14 Compruebe la validez de la última relación de Maxwell (ecuación 12-19) para vapor a 800 °F y 400 psia.

12-15 Compruebe la validez de la última relación de Maxwell (ecuación 12-19) para refrigerante R-134a a 50 °C y 0.7 MPa.

12-16  Reconsidere el problema 12-15, y con un software apropiado, compruebe la validez de la relación de Maxwell para refrigerante R-134a en el estado especificado.

12-17 Demuestre cómo evaluaría T , u , u , a , y g a partir de la función termodinámica $h = h(s, P)$.

12-18 Usando las relaciones de Maxwell, determine la relación para $(\partial s/\partial P)_T$ para un gas cuya ecuación de estado es $P(v - b) = RT$. Respuesta: $-R/P$

12-19 Utilizando las relaciones de Maxwell, determine una relación para $(\partial s/\partial U)_T$ para un gas cuya ecuación de estado es $(P - a/v^2)(v - b) = RT$.

12-20 Usando las relaciones de Maxwell y la ecuación de estado de gas ideal, determine la relación para $(\partial s/\partial v)_T$ para un gas ideal. Respuesta: R/v


12-21 Compruebe que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \frac{k}{k-1} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$.


La ecuación de Clapeyron

12-22C ¿Cuál es el valor de la ecuación de Clapeyron en la termodinámica?

12-23C ¿Cuáles aproximaciones están implicadas en la ecuación de Clapeyron-Clausius?

12-24 Mediante la ecuación de Clapeyron, estime la entalpía de vaporización del refrigerante R-134a a 40 °C, y compárela con el valor tabulado.

12-25  Reconsidere el problema 12-24 y con un software apropiado, trace, grafique la entalpía de vaporización del refrigerante R-134a en función de la temperatura dentro del rango de temperaturas de -20 a 80 °C utilizando la ecuación de Clapeyron y los datos del refrigerante R-134a en el software. Discuta sus resultados.

* Los problemas marcados con "C" son preguntas de concepto, y se exhorta a los alumnos a contestarlas todas. Los problemas marcados con una "E" están en unidades inglesas, y quienes utilizan unidades SI pueden ignorarlos. Los problemas con un ícono  son extensos y se recomienda emplear un software apropiado para resolverlos.

12-26 Usando la ecuación de Clapeyron, estime la entalpía de vaporización del agua a 300 kPa y compárela con el valor tabulado.

12-27E Determine la h_{fg} del refrigerante R-134a a 10 °F sobre la base de a) la ecuación de Clapeyron y b) la ecuación de Clapeyron-Clausius. Compare sus resultados con el valor tabulado de h_{fg} .

12-28 Con la ecuación de Clapeyron-Clausius y los datos del punto triple del agua, estime la presión de sublimación del agua a -30 °C y compárela con el valor en la tabla A-8.

12-29 Dos gramos de vapor saturado se convierten en líquido saturado cuando se calientan en un dispositivo de cilindro-émbolo accionado por una pesa dispuesto para mantener la presión a 200 kPa. Durante la conversión de fase, el volumen del sistema se incrementa en 1 000 cm³, se requieren 5 kJ de calor, y la temperatura de la sustancia permanece constante a 80 °C. Estime la presión de saturación P_{sat} de esta sustancia cuando su temperatura es de 100 °C.

12-30 Estime la s_{fg} de la sustancia en el problema 12-29 a 80 °C.
Respuesta: 7.08 kJ/kg·K

12-31 Demuestre que $c_{p,g} - c_{p,f} = T \left(\frac{\partial (h_{fg}/T)}{\partial T} \right)_p + v_{fg} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{sat}$.

12-32 La tabla de saturación para el refrigerante R-134a incluye lo siguiente a -40 °C: $P = 51.25$ kPa, $h_{fg} = 225.86$ kJ/kg, y $v_{fg} = 0.35993$ m³/kg. Estime la presión de saturación del refrigerante R-134a a -50 °C y -30 °C.

Relaciones generales para du , dh , ds , c_v y c_p

12-33C ¿Se puede determinar la variación del calor específico c_p con la presión a una temperatura a partir conocimiento de los datos de P - v - T ?

12-34 Determine el cambio de la energía interna del aire, en kJ/kg, cuando sufre un cambio de estado de 100 kPa y 20 °C a 600 kPa y 300 °C, usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$, donde $a = 0.10$ m³/kg, y compare el resultado con el valor obtenido usando la ecuación de estado para gas ideal.

12-35 Determine el cambio de la entalpía del aire, en kJ/kg, cuando sufre un cambio de estado de 100 kPa y 20 °C a 600 kPa y 300 °C usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$ donde $a = 0.10$ m³/kg, y compare el resultado con el valor obtenido usando la ecuación de estado para gas ideal.

Respuestas: 335 kJ/kg, 285 kJ/kg

12-36 Determine el cambio en la entropía del aire, en kJ/kg·K, cuando sufre un cambio de estado de 100 kPa y 20 °C a 600 kPa y 300 °C, usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$, donde $a = 0.10$ m³/kg, y compare el resultado con el valor obtenido usando la ecuación de estado para gas ideal.

12-37 Determine el cambio en la energía interna del helio, en kJ/kg, cuando sufre un cambio de estado de 100 kPa y 20 °C a 600 kPa y 300 °C, usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$, donde $a = 0.10$ m³/kg, y compare el resultado con el valor obtenido usando la ecuación de estado de gas ideal.

Respuestas: 872 kJ/kg, 872 kJ/kg

12-38 Determine el cambio de la entalpía del helio, en kJ/kg, cuando sufre un cambio de estado de 100 kPa y 20 °C a 600 kPa

y 300 °C, usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$, donde $a = 0.10$ m³/kg, y compare el resultado con el valor obtenido usando la ecuación de estado de gas ideal.

12-39 Determine el cambio de la entropía del helio, en kJ/kg·K, cuando sufre un cambio de estado de 100 kPa y 20 °C a 600 kPa y 300 °C, usando la ecuación de estado $P(v - a) = RT$, donde $a = 0.10$ m³/kg, y compare el resultado con el valor obtenido usando la ecuación de estado de gas ideal.

Respuestas: -0.239 kJ/kg·K, -0.239 kJ/kg·K

12-40 Estime la expansividad volumétrica β y la compresibilidad isotérmica α del refrigerante R-134a a 200 kPa y 30 °C.

12-41E Estime la diferencia de los calores específicos $c_p - c_v$ para agua líquida a 1 000 psia y 300 °F.

Respuesta: 0.183 Btu/lbm·R

12-42 Deduzca expresiones para a) Δu , b) Δh , y c) Δs para un gas cuya ecuación de estado es $P(v - a) = RT$ para un proceso isotérmico. *Respuestas:* a) 0, b) $a(P_2 - P_1)$, c) $-R \ln (P_2/P_1)$

12-43 Deduzca una expresión para la diferencia de los calores específicos ($c_p - c_v$) para a) un gas ideal, b) un gas de Van der Waals, y c) una sustancia incompresible.

12-44 Deduzca una expresión para la diferencia de los calores específicos de una sustancia cuya ecuación de estado es

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)T^{1/2}}$$

donde a y b son constantes empíricas.

12-45 Deduzca una expresión para la compresibilidad isotérmica de una sustancia cuya ecuación de estado es

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

donde a y b son constantes empíricas.

12-46 Deduzca una expresión para la diferencia de los calores específicos de una sustancia cuya ecuación de estado es

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

donde a y b son constantes empíricas.

12-47 Demuestre que $c_p - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$.

12-48 Demuestre que la entalpía de un gas ideal sólo es una función de la temperatura y que para una sustancia incompresible también depende de la presión.

12-49 Una definición alterna de la temperatura es

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v$$

Compruebe que esta definición reduce el cambio neto de entropía de dos sistemas de volumen constante llenos de sustancias compresibles a cero cuando los dos sistemas se aproximan al equilibrio térmico.

12-50 Demuestre que $\beta = \alpha = (\partial P / \partial T)_v$.

12-51 Deduzca expresiones para $(\partial u / \partial P)_T$ y $(\partial h / \partial v)_T$ en función sólo de P , v , y T .

12-52 Demuestre que $k = \frac{c_p}{c_v} = -\frac{v\alpha}{(\partial v/\partial P)_s}$.

12-53 La función de Helmholtz de una sustancia tiene la forma

$$a = -RT \ln \frac{v}{v_0} - cT_0 \left(1 - \frac{T}{T_0} + \frac{T}{T_0} \ln \frac{T}{T_0} \right)$$

donde T_0 y v_0 son la temperatura y el volumen específico en un estado de referencia. Demuestre como se obtienen P , h , s , c_v y c_p de esta expresión.

Coefficiente de Joule-Thomson

12-54C ¿Qué representa el coeficiente de Joule-Thomson?

12-55C Describa la línea de inversión y la temperatura máxima de inversión.

12-56C ¿El coeficiente de Joule-Thomson de una sustancia cambia con la temperatura a presión fija?

12-57C La presión de un fluido siempre disminuye durante un proceso adiabático de estrangulación. ¿Sucede lo mismo con la temperatura?

12-58C ¿Cambiará la temperatura del helio si se estrangula adiabáticamente de 300 K y 600 kPa a 150 kPa?

12-59 Estime el coeficiente de Joule-Thomson del refrigerante R-134a a 200 kPa y 20 °C. *Respuesta:* 0.0235 K/kPa

12-60 Estime el coeficiente de Joule-Thomson del refrigerante R-134a a 7 MPa y 50 °C.

12-61E Estime el coeficiente de Joule-Thomson de refrigerante R-134a a 30 psia y 20 °F.

12-62 Se estrangula vapor levemente de 1 MPa y 300 °C. ¿La temperatura del vapor aumentará, disminuirá o seguirá igual durante este proceso?

12-63 ¿Cuál es la ecuación de estado más general para la cual el coeficiente de Joule-Thomson siempre es cero?

12-64 Demuestre que el coeficiente de Joule-Thomson está dado por

$$\mu = \frac{T^2}{c_p} \left[\frac{\partial (v/T)}{\partial T} \right]_P$$

12-65 Considere un gas cuya ecuación de estado es $P(v - a) = RT$, donde a es una constante positiva. ¿Es posible este gas mediante estrangulación?

12-66 La ecuación de estado de un gas es

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{T} + b$$

donde a y b son constantes. Use esta ecuación de estado para deducir una ecuación para la línea de inversión del coeficiente de Joule-Thomson.

Las dh , du y ds de gases reales

12-67C ¿Qué es la desviación de entalpía?

12-68C En la carta generalizada de desviación de entalpía, los valores normalizados de desviación de entalpía parecen ten-

der a cero cuando la presión reducida P_R tiende a cero. ¿Cómo explica este comportamiento?

12-69C ¿Por qué la carta generalizada de desviación de entalpía se prepara usando P_R y T_R como parámetros en vez de P y T ?

12-70 ¿Cuál es el error implicado en la a) entalpía y b) la energía interna de CO_2 a 350 K y 10 MPa si se supone que es un gas ideal? *Respuestas:* a) 50 por ciento, b) 49 por ciento

12-71E Determine la entalpía del nitrógeno, en Btu/lbm, a 400 R y 2 000 psia utilizando a) datos de la tabla del nitrógeno como gas ideal y b) la carta generalizada de desviación de entalpía. Compare sus resultados con el valor real de 177.8 Btu/lbm.

12-72 Vapor saturado de agua a 300 °C se expande mientras su presión se mantiene, hasta que su temperatura es de 700 °C. Calcule el cambio de la entalpía y entropía específicas usando a) las cartas de desviación y b) las tablas de propiedades.

Respuestas: a) 973 kJ/kg, 1.295 kJ/kg·K b) 1 129 kJ/kg, 1.541 kJ/kg·K

12-73 Determine el cambio de entalpía y el cambio de entropía del oxígeno por mol cuando experimenta un cambio de estado de 220 K y 5 MPa a 300 K y 10 MPa a) suponiendo comportamiento de gas ideal y b) tomando en cuenta la desviación del comportamiento de gas ideal.

12-74 Se comprime metano adiabáticamente en un compresor de flujo estacionario, de 0.8 MPa y -10 °C a 6 MPa y 175 °C, a razón de 0.2 kg/s. Usando las cartas generalizadas, determine la entrada necesaria de potencia al compresor.

Respuesta: 79.9 kW

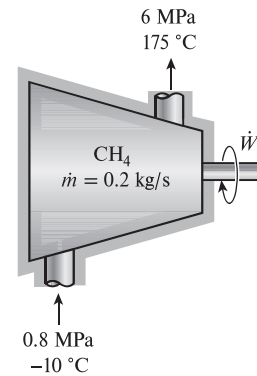



FIGURA P12-74

12-75 A una tobera adiabática entra dióxido de carbono a 8 MPa y 450 K a baja velocidad y sale a 2 MPa y 350 K. Usando la carta generalizada de desviación de entalpía, determine la velocidad de salida del dióxido de carbono. *Respuesta:* 384 m/s

12-76  Reconsidere el problema 12-75 y con un software apropiado, compare la velocidad de salida de la tobera suponiendo comportamiento de gas ideal, los datos de la carta generalizada, y los datos del software para dióxido de carbono.

12-77E Se expande oxígeno en una tobera, de manera adiabática y reversible, de 200 psia y 600 °F a 70 psia. Determine la velocidad a la que sale el oxígeno de la tobera, suponiendo que entra a una velocidad insignificante, tratando el oxígeno como

un gas ideal con calores específicos variables con la temperatura y usando las cartas de desviación.

Respuestas: 1 738 pies/s, 1 740 pies/s

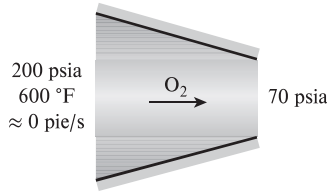



FIGURA P12-77E

12-78 Un tanque rígido bien aislado de 0.05 m^3 contiene oxígeno a 175 K y 6 MPa . Se coloca una rueda de paletas en el tanque y se echa a andar, y la temperatura del oxígeno se eleva a 225 K . Usando las cartas generalizadas, determine *a*) la presión final en el tanque y *b*) el trabajo realizado por la rueda de paletas durante este proceso.

Respuestas: *a*) $9 652 \text{ kPa}$, *b*) 432 kJ

12-79 Se comprime propano isotérmicamente en un dispositivo de cilindro-émbolo, de 100 °C y 1 MPa a 4 MPa . Usando las cartas generalizadas, determine el trabajo realizado y la transferencia de calor por unidad de masa del propano.

12-80  Reconsidere el problema 12-79 y con un software apropiado amplíe el problema para comparar las soluciones basadas en la suposición de gas ideal, los datos de la carga generalizada, y los datos de fluido real. También amplíe la solución a metano.

12-81 Reconsidere el problema 12-79. Determine la destrucción de exergía asociada con el proceso. Suponga $T_0 = 30 \text{ °C}$.

Problemas de repaso

12-82 Desarrolle expresiones para h , u , s° , P_r y v_r para un gas ideal cuyo c_p° es

$$c_p^\circ = \sum a_i T^{i-n} + a_0 e^{\beta/T} \left(\frac{\beta/T}{e^{\beta/T} - 1} \right)$$

donde a_i , a_0 , n y β son constantes empíricas.

12-83 Comenzando con la relación $dh = T ds + v dP$, demuestre que la pendiente de una línea de presión constante en un diagrama $h-s$ *a*) es constante en la región de saturación y *b*) aumenta con la temperatura en la región del vapor sobrecalentado.

12-84 Utilizando la relación cíclica y la primera relación de Maxwell, deduzca las otras tres relaciones de Maxwell.

12-85 Para gases ideales, el desarrollo del calor específico a volumen constante da

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$$

Compruebe lo anterior utilizando las definiciones de presión y temperatura, $T = (\partial u / \partial s)_v$ y $P = -(\partial u / \partial v)_s$.

12-86 Demuestre que

$$c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \text{ y } c_p = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

12-87 La temperatura y presión se pueden definir como

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \text{ y } P = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

con estas definiciones, compruebe que para una sustancia simple compresible

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{P}{T}$$

12-88 Para una sustancia homogénea (única fase), pura y simple, la presión y la temperatura son propiedades independientes, y cualquier propiedad se puede expresar en función de estas dos propiedades. Si $v = v(P, T)$, demuestre que el cambio de volumen específico se puede expresar en términos de la expansividad volumétrica β y la compresibilidad isotérmica α como

$$\frac{dv}{v} = \beta dT = \alpha dP$$

También, suponiendo valores constantes para β y α , obtenga una expresión para la relación de los volúmenes específicos v_2/v_1 cuando un sistema homogéneo experimenta un proceso del estado 1 al estado 2.

12-89 Repita el problema 12.88 para un proceso isobárico.

12-90 Comenzando con $\mu_{JT} = (1/c_p)[T(\partial v/\partial T)_p - v]$ y observando que $Pv = ZRT$, donde $Z = Z(P, T)$ es el factor de compresibilidad, demuestre que la posición de la curva de inversión del coeficiente de Joule-Thomson en el plano T - P está dada por la ecuación $(\partial Z/\partial T)_p = 0$.

12-91 Considere un proceso infinitesimal reversible y adiabático de compresión o expansión. Tomando $s = s(P, v)$ y usando las relaciones de Maxwell, demuestre que para este proceso, $Pv^k = \text{constante}$, donde k es el exponente de expansión isentrópica definido como

$$k = - \frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s$$

También demuestre que el exponente de expansión isentrópica k se reduce a la relación de calores específicos c_p/c_v para un gas ideal.

12-92 Estime el c_p del nitrógeno a 300 kPa y 400 K , usando *a*) la expresión del problema 12-91 y *b*) su definición. Compare sus resultados con el valor listado en la tabla A-2*b*).

12-93 La expansividad volumétrica del agua a 20 °C es $\beta = 0.207 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Considerando este valor como constante, determine el cambio de volumen de 0.5 m^3 de agua a medida que se calienta de 10 °C a 30 °C a presión constante.

12-94 Se estrangula vapor de agua de 4.5 MPa y 300 °C a 2.5 MPa . Estime el cambio de temperatura del vapor durante este proceso, y el coeficiente promedio de Joule-Thomson.

Respuestas: -26.3 °C , 13.1 °C/MPa

12-95E Gas argón ingresa a una turbina a $1 000 \text{ psia}$ y $1 000 \text{ R}$ a una velocidad de 300 pies/s y sale de ella a 150 psia y 500 R a una velocidad de 450 pies/s a razón de 12 lbm/s . El calor se pierde hacia los alrededores que están a 75 °F a razón de 80 Btu/s . Usando las cartas generalizadas, determine *a*) la potencia de salida de la turbina y *b*) la destrucción de exergía asociada con el proceso. Respuestas: *a*) 922 hp , *b*) 122 Btu/s

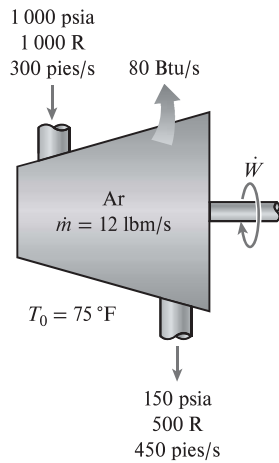


FIGURA P12-95E

12-96 Se va a comprimir metano, de manera adiabática y reversible, de 50 psia y 100 °F a 500 psia. Calcule el trabajo específico necesario para esta compresión, tratando el metano como gas ideal con calores específicos variables y usando las cartas de desviación.

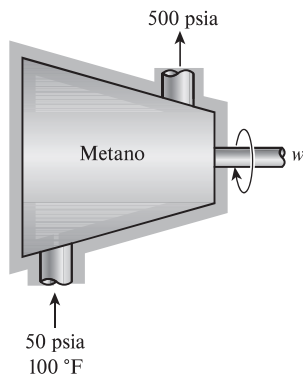


FIGURA P12-96


12-97 Se comprime propano de 500 kPa y 100 °C a 400 kPa y 500 °C en un dispositivo de flujo estacionario. Calcule el cambio en la entropía específica del propano y el trabajo específico necesario para esta compresión *a)* considerando el propano como gas ideal con calores específicos variables con la temperatura y *b)* usando las gráficas de desviación.

Respuestas: *a)* 1 121 kJ/kg, 1.587 kJ/kg·K, *b)* 1 113 kJ/kg, 1.583 kJ/kg·K

12-98 Reconsidere el problema 12-97. Determine la eficiencia de la segunda ley del proceso de compresión. Considere $T_0 = 25\text{ °C}$.

12-99 Un tanque rígido contiene 1.2 m³ de argón a -100 °C y 1 MPa. Ahora se transfiere calor al argón hasta que la temperatura en el tanque asciende a 0 °C. Con ayuda de las cartas generalizadas determine *a)* la masa de argón en el tanque, *b)* la presión final y *c)* la transferencia de calor.

Respuestas: *a)* 35.1 kg, *b)* 1 531 kPa, *c)* 1 251 kJ

12-100  Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene metano, que se calienta, a una presión constante de

5 MPa, de 100 a 250 °C. Determine la transferencia de calor, el trabajo y el cambio de entropía por unidad de masa del metano usando *a)* la suposición de gas ideal, *b)* las cartas generalizadas y *c)* datos de fluido real. Este problema se resuelve con un software apropiado.

12-101 Un tanque de almacenamiento adiabático de 0.2 m³ que inicialmente está vacío, se conecta a una línea de suministro que lleva nitrógeno a 225 K y 10 MPa. Se abre una válvula y el nitrógeno fluye hacia el interior del tanque. La válvula se cierra cuando la presión en el tanque llega a 10 MPa. Determine la temperatura final en el tanque *a)* tratando el nitrógeno como gas ideal y *b)* usando las cartas generalizadas. Compare sus resultados con el valor real de 293 K.

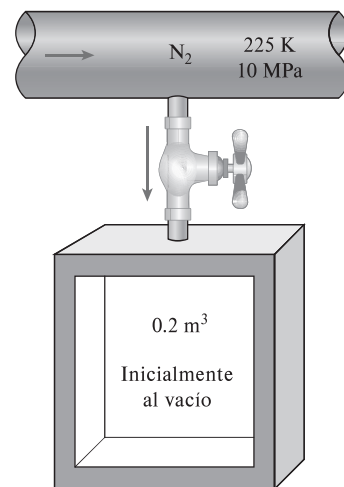


FIGURA P12-101

Problemas para el examen de fundamentos de ingeniería

12-102 Una sustancia cuyo coeficiente de Joule-Thomson es negativo se estrangula a una presión baja. Durante este proceso (*elija la afirmación correcta*)

- a)* la temperatura de la sustancia aumentará.
- b)* la temperatura de la sustancia disminuirá.
- c)* la entropía de la sustancia permanecerá constante.
- d)* la entropía de la sustancia disminuirá.
- e)* la entalpía de la sustancia disminuirá.

12-103 Considere la curva de saturación líquido-vapor de una sustancia pura en el diagrama *P-T*. La magnitud de la pendiente de la línea tangente a esta curva a una temperatura *T* (en Kelvin), es *a)* proporcional a la entalpía de vaporización h_{fg} a esa temperatura.

- b)* proporcional a la temperatura *T*.
- c)* proporcional al cuadrado de la temperatura *T*.
- d)* proporcional al cambio de volumen v_{fg} a esa temperatura.
- e)* inversamente proporcional al cambio de entropía s_{fg} a esa temperatura.

12-104 Para un gas cuya ecuación de estado es $P(u - b) = RT$, la diferencia de calores específicos $c_p - c_v$ es igual a *a)* R *b)* $R - b$ *c)* $R + b$ *d)* 0 *e)* $R(1 + v/b)$

12-105 Con base en las cartas generalizadas, el error que se introduce en la entalpía del CO_2 a 300 K y 5 MPa si se supone que es un gas ideal es

a) 0% b) 9% c) 16% d) 22% e) 27%

12-106 Con base en los datos de las tablas del refrigerante R-134a, el coeficiente de Joule-Thomson del refrigerante R-134a a 0.8 MPa y 60 °C es aproximadamente

a) 0 b) 5 °C/MPa c) 11 °C/MPa d) 16 °C/MPa e) 25 °C/MPa

Problemas de diseño y ensayo

12-107 Ha habido varios intentos de representar geoméricamente las relaciones termodinámicas. El mejor de éstos es el cuadrado termodinámico de Koenig mostrado en la figura P12-107. Hay una forma sistemática de obtener las cuatro relaciones de Maxwell, así como las cuatro relaciones para du , dh , dg y da mediante esta figura. Comparando estas relaciones con el diagrama de Koenig, formule las reglas para obtener estas ocho relaciones termodinámicas mediante este diagrama.

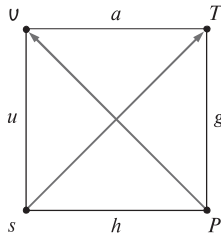


FIGURA P12-107

12-108 Se han hecho varios intentos de expresar las derivadas parciales de las propiedades termodinámicas más comunes de una manera compacta y sistemática en términos de propiedades mensurables. El trabajo de P. W. Bridgman es tal vez el más fructuoso de todos, y dio por resultado la conocida tabla de Bridgman. Los 28 conceptos en dicha tabla son suficientes para expresar las derivadas parciales de las ocho propiedades comunes P , T , v , s , u , h , f y g en función de las seis propiedades P , v , T , c_p , β y α , que se pueden medir en forma directa o indirecta con relativa facilidad. Obtenga una copia de las tablas de Bridgman y explique, con ejemplos, cómo se usa.

12-109 Considere la función $z = z(x, y)$. Escriba un ensayo sobre la interpretación física de la derivada ordinaria dz/dx y la derivada parcial $(\partial z/\partial x)_y$. Explique cómo se relacionan entre sí estas dos derivadas y cuando se vuelven equivalentes.